**ESTUDOS DE PROCESSOS DE TRANSPORTE
EM DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS EMISSORES
DE LUZ**

Lucas Fugikawa Santos

Tese apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Doutor
em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria ✍

USP/IFSC/SBI

8-2-001519

São Carlos
2003

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Santos, Lucas Fugikawa

Estudos de Processos de Transporte em Dispositivos
Poliméricos Emissores de Luz /Lucas Fugikawa Santos.
São Carlos, 2003.

200 p.

Tese (Doutorado) -- Instituto de Física de São Carlos,
2003.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

1. Polímeros Conjugados. 2. Transporte de Carga.
3. Dispositivos Emissores de Luz. I. Título.

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE
DOUTORADO DE LUCAS FUGIKAWA SANTOS,
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17-03-2003.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (Presidente) – IFSC-USP

Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen – IQSC-USP

Prof. Dr. Marcelo Mulato – FFCLRP-USP

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães – IFSC-USP

Profa. Dra. Maria Cristina Terrile – IFSC-USP

AGRADECIMENTOS

Ao final desta tese, que representa a conclusão do trabalho e do esforço de muitos anos, eu gostaria de agradecer sinceramente a certas pessoas que, de uma forma ou outra, tiveram alguma influência sobre mim ou sobre meu trabalho.

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, pela paciência com que me orientou, desde a iniciação científica, sempre me dando a liberdade necessária (e a devida cobrança) para a realização de um trabalho científico. Além disso, a sua postura ética e sua preocupação pessoal são alguns aspectos que eu considero exemplares em sua personalidade.

Agradecimentos especiais eu devo à minha família, pelo fato dela representar o meu vínculo com a realidade. À minha esposa Myrian por sempre estar, incondicionalmente, do meu lado, em todos os sentidos; por tomar as decisões corretas nos momentos nos quais eu, por uma razão outra, me privei de tomá-las, e por me compreender nos momentos mais difíceis. Ao meu filho Matheus, pela paciência e compreensão. À minha mãe, Rosa, por todo o seu empenho e dedicação. Ao meu pai Ary, por sempre ter me apoiado. Aos meus irmãos Harry e Moisés, pela amizade e apoio.

Sinto-me também mais do que na obrigação de agradecer aos funcionários e professores do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross, do qual eu fiz parte desde 1994. À secretária Rosângela M. Marcondes de Oliveira, por sempre ter me ajudado nas mais variadas ocasiões. Aos técnicos Ademir Soares, Níbio J. Mangerona e José Roberto Bertho, não somente pelo apoio técnico, mas pelo apoio pessoal e, principalmente, pela amizade. Ao Dr. Marcelo A. Pereira da Silva, na obtenção e análise das imagens de AFM. À Dra. Débora T. Balogh pela apoio nas mais variadas dúvidas em Química. Aos Professores José A. Giacometti, Débora Gonçalves, Osvaldo Novaes de Oliveira Jr. (Chu), Mariângela T. Figueiredo e Guilherme F. Leal Ferreira pela amizade, colaboração e apoio.

Gostaria de agradecer também aos colaboradores de outros grupos e instituições com quem eu tive o privilégio de trabalhar durante este trabalho. Ao Prof. Francisco E. G. Guimarães (IFSC) que teve uma participação fundamental nas medidas de foto-e eletroluminescência dos dispositivos. À Dra. Luiza Magno de Carvalho que, durante seu trabalho de pós-doutorado em São Carlos, teve uma participação fundamental em meu doutorado. Ao Prof. Carlos F. de Oliveira Graeff e ao George B. Silva, na realização e interpretação das medidas de EDMR. Ao Prof. Reimund Gerhard-Multhaupt e demais colegas da Universidade de Potsdam (Alemanha) pelo auxílio nas medidas de fotocorrente. Ao Prof. Dante Luis Chinaglia (Unesp – Rio Claro), pela amizade, incentivo e apoio.

Aos meus colegas do grupo de Polímeros, gostaria de agradecer, sem exceção, a todos, tanto aos atuais quanto aos que já não fazem mais parte do grupo, pelo apoio e carinho a mim dispensados. Apesar deste número de pessoas ser muito grande e eu correr o risco de deixar de mencionar alguém, gostaria de deixar registrado aqui alguns nomes pertencentes a um passado mais recente. Ao Rodrigo F. Bianchi, por sua colaboração, companhia e amizade desde os tempos de iniciação científica. Ao Walterley A. Moura, pelas discussões científicas e companhia durante as longas noites de insônia. Ao Valtencir Zucolotto (Xuxa) pela particular amizade. Outras pessoas que eu gostaria de mencionar em função do constante apoio e amizade: Alexandre Marletta, David S. dos Santos Jr., Luciana (Luzzi), Karen, Thiago, Ubaldo, Fernando, Patrícia (Patty), Carla, Letícia, Cristina, Patrícia Strak, Marystela, Clarissa, Toni, Josmary, Nara, Maurício, Miguel, Felipe, Renata, Alex, Shirley e Célio.

Por fim, gostaria de agradecer à Fapesp pelo apoio financeiro, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho, assim como ressaltar a importância dos recursos provenientes da reserva técnica. Agradeço também à Capes em função do auxílio que permitiu a minha breve estada na Universidade de Potsdam. Sou grato ainda à Universidade de São Paulo, em particular ao Instituto de Física de São Carlos, por ter me dado plenas condições, enquanto aluno de pós-graduação, para o desenvolvimento deste trabalho.

DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese à minha esposa
Myrian e ao meu filho Matheus, sem
os quais, nada mais teria sentido.*

“Disciplina e organização, embora sejam virtudes que tornam o trabalho muito mais eficiente, não são podem substituir o valor da inteligência e do conhecimento.”

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO1 - Introdução.....	1
Descrição do trabalho.	3
CAPÍTULO2 - Polímeros Conjugados: Propriedades e Aplicações	5
2.1. Polímeros Conjugados. Estrutura e Propriedades Eletrônicas.....	5
2.1.1. Sólitons no trans-poliacetileno.	8
2.1.2. Polímeros com o Estado Fundamental não-degenerado. Pólarons e Bipólarons.....	11
2.1.3. Éxcitons em polímeros conjugados.	13
2.2. Estados excitados. Espectros de absorção e emissão de luz.	15
2.3. Aplicação de Polímeros Conjugados em Dispositivos.	19
2.3.1. Diodos poliméricos emissores de luz – PLEDs.....	19
2.3.2. Células eletroquímicas emissoras de luz – LECs.	23
2.3.3. Células fotovoltaicas e dispositivos fotocondutores.....	25
CAPÍTULO 3 - Síntese, Caracterização Físico-Química e Fabricação de Dispositivos	27
3.1. Materiais Utilizados.	27
3.1.1. Polímeros Conjugados. Síntese Química.....	28
3.1.2. Eletrólitos Poliméricos.	36
3.2. Preparação das Soluções dos Polímeros.	38
3.3. Preparação das Amostras e dos Dispositivos.....	39

3.3.1. Preparação dos Substratos.	40
3.3.2. Processamento dos Filmes Poliméricos.....	41
3.3.3. Evaporação dos Eletrodos Metálicos.....	41
3.4. Caracterização dos Filmes.	43
3.4.1. Análise Térmica dos Polímeros.....	43
3.4.2. Propriedades Morfológicas dos Filmes. Microscopia de Força Atômica....	45
3.4.3. Caracterização Eletroquímica. Potenciais de Oxi-redução.....	50
CAPÍTULO 4 - Caracterização Óptica dos Materiais e dos Dispositivos.....	55
4.1. Procedimentos Experimentais.....	55
4.2. Espectros de Absorção e de Emissão das Soluções e dos Filmes.....	57
4.3. Espectros de Emissão dos Dispositivos.	64
CAPÍTULO 5 - Conceitos das Técnicas de Caracterização dos Dispositivos	71
5.1. Condutividade dc. Medidas de Corrente-Voltagem (I - V).	71
5.1.1. Condutividade dc.....	71
5.1.2. Medidas I - V . Detalhes Experimentais.....	78
5.2. Espectroscopia de impedância em corrente alternada. Condutividade ac.	79
5.2.1. Grandezas Elétricas Complexas no Domínio da Frequência.....	79
5.2.2. Análise dos Resultados Experimentais.....	82
5.2.3. Espectroscopia de Impedância. Detalhes Experimentais.	87
5.3. Espectroscopia de Fotocorrente.....	87
5.3.1. Procedimentos Experimentais nas Medidas dos Espectros de Fotocorrente.....	89
5.4. Ressonância magnética detectada eletricamente.	90
5.4.1. Detalhes Experimentais das Medidas de EDMR.....	93
CAPÍTULO 6 - Propriedades Elétricas: Condutividade ac e dc.	95
6.1. Diodos Poliméricos Emissores de Luz (PLEDs).	96

6.1.1. Curvas I-V. Condutividade dc.	96
6.1.2. Medidas de impedância no domínio da frequência.	107
6.2. Células Eletroquímicas Emissoras de Luz (LECs).	127
6.3. Diodos com transporte misto eletrônico e iônico.	136
CAPÍTULO 7 - Caracterização de PLEDs: Espectros de Fotocorrente e de EDMR.....	143
7.1. Medidas de Fotocorrente e Efeito Fotovoltaico.....	143
7.1.1. Espectros de Fotocorrente.	144
7.1.2. Curvas I-V. Fotocondutividade e Efeito Fotovoltaico.....	149
7.2. Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (EDMR)	151
CAPÍTULO 8 - Considerações Finais e Conclusões.....	161
8.1. Discussão dos Resultados.....	161
8.2. Discussão sobre os Modelos de Análise das Curvas <i>I-V</i>	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama da evolução temporal da eficiência de dispositivos emissores de luz	2
Figura 2.1: Estruturas de alguns dos tipos mais comuns de polímeros conjugados.....	6
Figura 2.2: a) Representação da hibridização sp^2 de um átomo de carbono da cadeia principal de um polímero conjugado; b) Representação da formação dos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes para os elétrons de valência de dois átomos de carbono.	7
Figura 2.3: Poliacetileno. a) estrutura <i>trans</i> não-dimerizada; b) estrutura <i>trans</i> dimerizada devido à instabilidade de Peierls.....	7
Figura 2.4: Estrutura de bandas (a) e densidade de estados (b) para o <i>trans</i> -poli(acetileno). O <i>gap</i> de energia $2\Delta_0$ se “abre” em $k = 2\pi/a$ devido à distorção de Peierls.	8
Figura 2.5: a) Configurações degeneradas A e B do <i>trans</i> -poliacetileno; b) e c) representações de soliton (●) no <i>trans</i> -poliacetileno; c) configurações não-degeneradas A e B do <i>cis</i> -poliacetileno.....	9
Figura 2.6: Diagramas de bandas e respectivas representações de um sóliton dentro da estrutura do <i>trans</i> -poliacetileno. Defeito a) carregado positivamente ($S = 0$), b) eletricamente neutro ($S = \frac{1}{2}$) e c) carregado negativamente ($S = 0$).....	10
Figura 2.7: Desenho esquemático de um pólaron negativo em um polímero com o estado fundamental não-degenerado: a) PPV; b) PPP. Diagramas de bandas representando os níveis eletrônicos intermediários no <i>gap</i> criados pelos defeitos: c) pólaron negativo; d) bipólaron negativo; e) pólaron positivo; f) bipólaron positivo; g) éxciton-pólaron singleto.	12
Figura 2.8: Esquema das transições eletrônicas entre os estados excitados em uma molécula conjugada. Setas verticais retas representam transições ópticas enquanto setas sinuosas representam decaimentos não-radiativos dados por conversão interna de energia. Cruzamentos “inter-sistemas” (ISC) se dão entre estados excitados de diferente mutiplicidade.	16
Figura 2.9: Espectros de absorção e de emissão provenientes das transições entre os três primeiros níveis vibracionais do estado fundamental e do primeiro estado eletrônico excitado de uma molécula.	18
Figura 2.10: Representação esquemática das bandas de energia de um polímero conjugado. a) Fora do equilíbrio, antes do estabelecimento dos contatos. b) Em equilíbrio termodinâmico, no caso específico de uma estrutura ITO/polímero/Ca.....	21
Figura 2.11: Representação esquemática de um dispositivo formado por uma estrutura ITO/polímero/metal operando a) no modo reverso e b) no modo direto.....	22

Figura 2.12: Esquema de funcionamento de uma célula eletroquímica emissora de luz. a) Na ausência de um campo elétrico externo; b) Logo após a aplicação de uma voltagem V ; c) Emissão de luz após o dispositivo entrar no regime estacionário.....	24
Figura 3.1: Representação esquemática da estrutura do precursor sulfônico do PPV (a) que dá origem à forma final do PPV (b) após tratamento térmico. Estrutura de um derivado genérico dialcóxi substituído do PPV (c).	29
Figura 3.2: Primeira etapa da síntese do MEH-PPV: eterificação do <i>p</i> -metóxfenol (I), resultando no 1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi) benzeno (IV).	30
Figura 3.3: Segunda e terceira etapas da síntese do MEH-PPV: a) Bisclorometilação do 1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)benzeno (IV) para obtenção do monômero (V); e b) polimerização do MEH-PPV (VI).	31
Figura 3.4: Estrutura dos dialcoxi-derivados do PPV (MH-PPV e MEH-PPV) estudados.	32
Figura 3.5: 1ª etapa da síntese do monômero do MTEM-PPV: obtenção do metoxi-trietoximetoxi benzeno (B) através de reação de substituição do cloreto de trietilenoglicol monometilado (A).	32
Figura 3.6: a) reação de polimerização do MTEM-PPV (D); b) Reação de polimerização do copolímero estatístico (MEH-MTEM)-PPV (F) em uma proporção de 70:30.	33
Figura 3.7: Espectros de FTIR dos polímeros obtidos.	36
Figura 3.8: Fórmulas estruturais do a) poli(óxido de etileno), PEO, e b) do triflato de lítio.....	37
Figura 3.9: a) Representação esquemática da vista lateral de um dos dispositivos poliméricos emissores de luz fabricados; b) Vista superior.	42
Figura 3.10: Imagens de relevo, obtidas por AFM, no modo contato, de um filme de PEO puro: a) 50x50 μm ; b) 10x10 μm	46
Figura 3.11: Imagens de relevo, obtidas por AFM, no modo contato, de um filme de PEO complexado com $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (1:0,18 m/m): a) 50x50 μm ; b) e c) 10x10 μm	47
Figura 3.12: Imagem de relevo, obtidas por AFM (modo contato), de: a) um filme de MEH-PPV puro; b) uma blenda MEH-PPV:PEO (1:1 m:m).	47
Figura 3.13: Imagens de relevo, obtidas por AFM (modo contato), de uma blenda MEH-PPV:PEO:sal (1:1:0,18 m/m): a) 50x50 μm ; b) 10x10 μm	48
Figura 3.14: Imagens de relevo, obtidas por AFM, no modo contato, de blendas do tipo DPPV:PEO:sal (1:1:0,18 m/m): a) (MEH-co-MTEM)-PPV; b) MTEM-PPV. ...	49
Figura 3.15: Voltamogramas de um filme de MEH-PPV sobre ITO em meio não aquoso.	51

- Figura 3.16: a) Espectros de absorção do MEH-PPV em diferentes estados de oxidação. b) Espectros de absorção durante a efetuação de pequenas rampas de potencial que, ao todo, completam um ciclo fechado entre 0 a 1 V.....52
- Figura 4.1: Montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência....56
- Figura 4.2: Espectros de absorção e de emissão do PPV e do MEH-PPV.....58
- Figura 4.3: Espectros de absorção e de emissão de filmes dos derivados do PPV sintetizados.59
- Figura 4.4: a) Espectros de absorção do MEH-PPV e do MH-PPV em solução e em filme. b) Determinação gráfica do *gap* óptico do MEH-PPV pela derivada da curva de absorção. Os símbolos representam os resultados experimentais enquanto as linhas representam o ajuste para curvas gaussianas.60
- Figura 4.5: a) Espectros de absorção (normalizados) do MEH-PPV, em solução de clorofórmio, a diferentes concentrações. Detalhe: Dependência da absorção relativa (a 500 nm) com a concentração da solução; b) Espectros de emissão a diferentes concentrações.....61
- Figura 4.6: Espectros de absorção (normalizados) do MEH-PPV e suas respectivas blendas (a) e do MH-PPV e suas respectivas blendas (b) em diferentes composições, na forma de filmes.62
- Figura 4.7: Comparação entre a intensidade relativa dos espectros de emissão (PL) dos derivados do PPV sintetizados e suas respectivas blendas em diferentes composições. a) MEH-PPV; b) MH-PPV; c) MTEM-PPV; d) polímeros puros.63
- Figura 4.8: a) Dependência com a temperatura dos espectros de um PLED ITO/MEH-PPV/Al. b) Dependência com a temperatura da intensidade integrada relativa dos espectros de PL.65
- Figura 4.9: a) Espectros de PL em função da temperatura de uma LEC ITO/MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li/Al. b) Dependência da intensidade relativa da luz (I/I_0) emitida com a temperatura.66
- Figura 4.10: a) Dependência com a temperatura do espectro de EL de um PLED (ITO/MEH-PPV/Al) a corrente constante ($I = 1,5$ mA). Quadro interno: intensidade relativa dos espectros integrados de EL em função da temperatura. b) Curvas $I-V$ do dispositivo em função da temperatura. Área do dispositivo: 28 mm². Espessura: 360 nm.67
- Figura 4.11: Espectros de EL de um PLED ITO/MEH-PPV/Al a 36 K. a) Dependência do espectro EL com a voltagem aplicada. b) Espectros de EL para o dispositivo polarizado no modo direto e no modo reverso; Quadro interno: dependência da corrente e da luz emitida em função da voltagem.68
- Figura 4.12: a) Comparação entre os espectros de EL de uma LEC e de um PLED de MEH-PPV. b) Curvas $I-V$ da LEC (ITO/MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li/Al).69

- Figura 5.1: Representação de um experimento para a determinação da condutividade dc, através de uma medida I - V , em um dispositivo composto por um dielétrico de constante dielétrica ϵ e condutividade g entre dois eletrodos metálicos M_1 e M_2 . A escala de espessura do dispositivo se encontra propositalmente exagerada no desenho. A situação real ocorre quando $L \ll d$, sendo d o diâmetro do eletrodo.....73
- Figura 5.2: Representação esquemática do contato metal/polímero em um modelo baseado na injeção de portadores em uma DOS. As curvas tracejadas representam a dispersão em energia dos estados disponíveis no polímero. $U(E,x)$ representa a dependência espacial da energia potencial levando em conta o campo aplicado e o potencial de carga imagem. A Gaussiana dada por uma linha sólida representa a DOS inicialmente populada, definida pela convolução entre a primeira DOS no polímero e o final da distribuição de Fermi no metal.76
- Figura 5.3: Ilustração de uma medida de impedância em uma amostra de um material de constante dielétrica ϵ e condutividade g83
- Figura 5.4: Dependência da componente real da condutividade com a frequência no modelo de barreiras de energia livres aleatórias.....86
- Figura 5.5: Montagem experimental utilizada nas medidas de fotocorrente em dispositivos.89
- Figura 5.6: Espectros de transmitância do eletrodo de ITO/vidro, da resposta do fotodetector (Hamamatsu S1336-BQ) e da lâmpada de Xe (determinado pela corrente no fotodiodo), utilizados na normalização dos espectros de fotocorrente.....90
- Figura 5.7: Representação esquemática do experimento de EDMR.94
- Figura 6.1: a) Curvas I - V características de um LED ITO/MEH-PPV/Al. b) Em escala linear, para melhor visualização das características de retificação.....96
- Figura 6.2: Dependência do fator de retificação das curvas I - V com a temperatura, para diferentes voltagens aplicadas.97
- Figura 6.3: a) Dependência da condutividade dc de um LED do tipo ITO/MEH-PPV/Al, operando no modo direto, para diferentes voltagens aplicadas. b) Determinação gráfica das energias de ativação da condutividade em função da voltagem. As retas tracejadas representam os ajustes obtidos segundo a Eq. 6.1.98
- Figura 6.4: Dependência dos parâmetros obtidos no ajuste $g_{dc} = G_0 \exp(-\Delta/k_B T)$, para o modo direto. As barras de erro indicam o desvio padrão dos resultados experimentais em relação ao ajuste com a Eq. 6.1.99
- Figura 6.5: Comportamento das curvas I - V de um PLED ITO/MEH-PPV/Au com a temperatura. a) Em toda a faixa de corrente/voltagem observada. b) Em escala linear.100
- Figura 6.6: Gráfico de Arrhenius da condutividade de um PLED ITO/MEH-PPV/Au, para diferentes valores de voltagens aplicadas. a) Modo direto. b) Modo reverso. .101

- Figura 6.7: Dependência dos parâmetros obtidos a partir do ajuste com a Eq. 6.1 com a voltagem aplicada em um PLED ITO/MEH-PPV/Au. As barras de erro indicam o desvio padrão dos resultados experimentais em relação ao ajuste. a) Modo direto. b) Modo reverso. 102
- Figura 6.8: Curvas $I-V$ de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Mg em função da temperatura. a) Em todo o intervalo de corrente b) Em escala linear. 103
- Figura 6.9: Dependência do fator de retificação de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Mg com a temperatura. 104
- Figura 6.10: Comparação entre as curvas $I-V$ de três PLEDs (cátodos de Au, Al e Mg) a diferentes temperaturas. Espessura da camada polimérica: 420 nm. 105
- Figura 6.11: Diagramas de bandas representando as configurações dos três tipos de dispositivos estudados. a) No modo direto. b) No modo reverso. c) Injeção através de uma interface metal/isolante/semicondutor (MIS). 106
- Figura 6.12: Componente real (a) e imaginária (b) da impedância complexa de um PLED ITO/MEH-PPV/Al em função da voltagem dc sobreposta à voltagem ac, a 300 K; c) componente real da condutividade e; d) componente real da constante dielétrica. 109
- Figura 6.13: Componente real (a) e imaginária (b) da impedância complexa de um PLED ITO/MEH-PPV/Al em função da voltagem dc sobreposta à voltagem ac, a 100 K; c) componente real da condutividade e; c) componente real da constante dielétrica. 111
- Figura 6.14: Dependência das medidas de impedância com a temperatura para um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Al polarizado no modo direto ($V_{dc} = +30$ V): a) impedância real; b) impedância imaginária; c) condutividade real e d) constante dielétrica real. 112
- Figura 6.15: Comparação entre o comportamento com a temperatura da condutividade dc determinada pela extrapolação da componente real da condutividade para baixas frequências (σ'_0) e a condutividade determinada pelas curvas $I-V$ (g_{dc}). 113
- Figura 6.16: Representação esquemática dos circuitos equivalentes utilizado na interpretação dos resultados das medidas ac. a) circuito RC simples; b) circuito RC cuja a resposta da parte condutiva do sistema é dada por um elemento de circuito Z_B^* cujo comportamento pode ser descrito por uma função-resposta semi-empírica. 114
- Figura 6.17: Comparação entre os resultados dos melhores ajustes obtidos a partir dos dados experimentais ($V_{dc} = +10$ V, $T = 300$ K) usando: i) o circuito RC1 da Figura 6.16; ii) o circuito RC2 com $\gamma = 1$ e iii) o circuito RC2 com $\gamma = 0,89 \pm 0,05$ 116
- Figura 6.18: Apresentação dos ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Al a 300 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' . As componentes complexas da impedância foram ajustadas simultaneamente através de um método de mínimos quadrados. 117

- Figura 6.19: : Apresentação dos ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Al a 100 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' 118
- Figura 6.20: Dependência com V_{dc} e com a temperatura da componente real da condutividade calculada através dos ajustes realizados a partir do circuito equivalente RC2. a) Limite da condutividade em baixas frequências (g_0); b) Limite da condutividade em altas frequências (g_∞). 120
- Figura 6.21: Resultados das medidas ac em um PLED ITO/MEH-PPV/Au a 300 K, para diferentes valores de V_{dc} . Componente real (a) e imaginária (b) da impedância. Componentes reais da condutividade (c) e da constante dielétrica (d). 121
- Figura 6.22: Resultados das medidas ac em um PLED ITO/MEH-PPV/Au em função da temperatura. $V_{dc} = -30$ V, $V_{ac} = 0,5$ V. a) Componente real da impedância; b) componente imaginária da impedância; c) componente real da condutividade; d) componente real da constante dielétrica. 122
- Figura 6.23: Ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Au a 300 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' 123
- Figura 6.24: Ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Au a 100 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' 124
- Figura 6.25: Dependência da componente real da condutividade complexa no regime dc (g_0) com a voltagem aplicada e com a temperatura. da condutividade no regime de altas frequências (g_∞) 126
- Figura 6.26: Comportamento das curvas I - V de uma LEC do tipo ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al com a temperatura. 127
- Figura 6.27: Componentes reais da condutividade e da constante dielétrica complexas de uma LEC do tipo ITO/ ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al para diferentes temperaturas. 128
- Figura 6.28: Componentes reais da condutividade e da constante dielétrica complexas de uma LEC do tipo ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al a 100 K, 250 K e 300 K. 130
- Figura 6.29: Representação do circuito equivalente utilizado nos ajustes dos resultados experimentais provenientes das LECs. 131
- Figura 6.30: Representação complexa das componentes real e imaginária da impedância complexa de uma LEC ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al: a) 100 K e c) 300K. Dependência de R_0 com V_{dc} : b) a 100 K e d) a 300 K. 132
- Figura 6.31: Separação das contribuições eletrônica e iônica no gráfico complexo da impedância de uma LEC com $V_{dc} = +4$ V e $T = 300$ K. 134

Figura 6.32: Dependência com a temperatura das curvas I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li/Au.....	136
Figura 6.33: Dependência da componente real da condutividade (a) e da constante dielétrica (b) de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li/Au. $V_{ac} = 0,5$ V; $V_{dc} = 0$ V.	137
Figura 6.34: Resfriamento de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li/Au polarizado positivamente ($V_p = +20$ V).	138
Figura 6.35: Dependência com a temperatura das curvas I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li/Au com uma polarização positiva permanente.	139
Figura 6.36: Dependência das componentes reais da condutividade e da constante dielétrica com V_{dc} para um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li/Au com uma polarização positiva permanente. $V_{ac} = 0,5$ V. $T = 300$ K.....	140
Figura 6.37: Evolução da corrente em um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li/Au durante o resfriamento sob polarização negativa ($V_p = -5$ V).....	141
Figura 6.38: a) Comparação entre as curvas I - V do dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li com uma polarização positiva permanente (—■—) e com uma polarização negativa permanente (—○—) . b) Dependência com a temperatura das curvas I - V do dispositivo com uma polarização positiva permanente.....	141
Figura 6.39: Condutividade e constante dielétrica real em função da frequência para diferentes valores de nível dc aplicado em um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF ₃ SO ₃ Li/Au. $V_{ac} = 0,5$ V. $T = 300$ K.....	142
Figura 7.1: Espectros de Fotocorrente em um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al. a) Espectros normalizados (valores absolutos). b) Dependência dos espectros de fotocorrente com a voltagem aplicada.....	145
Figura 7.2: a) Espectros de fotocorrente (normalizados) de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Au em comparação com o espectro de absorção do MEH-PPV; b) Curvas da fotocorrente para diferentes voltagens aplicadas.....	146
Figura 7.3: Diagrama das bandas de energia utilizado para explicar as medidas de fotocorrente. A diferença efetiva do potencial de contato é dada por V_B . a) Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al b) Dispositivo ITO/MEH-PPV/Au. c) Representação do perfil de geração de portadores a partir do perfil da intensidade de luz calculada pelo coeficiente de absorção de luz em um filme polimérico.	147
Figura 7.4: Curvas de I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al para diferentes energias de fótons incidentes.....	149
Figura 7.5: Curvas de I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Au para diferentes energias dos fótons incidentes. Quadro interno: Determinação dos valores de V_{CA} e de I_{CC}	150

- Figura 7.6: Sinal de EDMR em um LED de ITO/MEH-PPV/Al a 220 K. O sinal é composto por uma contribuição a uma fase ϕ com a modulação do campo magnético e outra em $\phi + 90^\circ$ 152
- Figura 7.7: a) Componente em fase do sinal de EDMR de um LED de MEH-PPV. O ajuste foi obtido através da composição da derivada de uma curva lorentziana com a derivada de uma gaussiana (linhas tracejadas); b) Componente em quadratura do sinal e o respectivo ajuste feito usando somente a derivada de uma curva gaussiana.153
- Figura 7.8: Diagrama esquemático da fusão de um par de pólarons positivos: a) quando a configuração dos momentos de spin é antiparalela, resultando em um bipolaron positivo; b) quando a configuração dos momentos de spin é paralela, processo não permitido fora da condição de ressonância magnética. A fusão de pares de pólarons negativos pode ser representada de maneira análoga.....155
- Figura 7.9: Sinais de EDMR para três dispositivos ITO/MEH-PPV/Al distintos. Os espectros foram normalizados para melhor visualização.156
- Figura 7.10: Intensidade do sinal de EDMR em função da voltagem aplicada para dois dispositivos diferentes (1 e 2) e a dependência da relação sinal-ruído para o dispositivo 1.....157
- Figura 7.11: Dependência do sinal de EDMR de um LED de MEH-PPV (Al) com a temperatura. As linhas tracejadas representam ajustes às funções potenciais descritas na figura.158
- Figura 8.1: Resultados dos ajustes a partir de alguns modelos utilizados para se explicar a dependência das curvas I - V em função da temperatura. Cada conjunto de curvas (300, 200 e 100 K) para cada modelo foi multiplicado por uma constante arbitrária para facilitar a visualização na escala vertical.165
- Figura 8.2: Ajustes usando o modelo proposto por Arkhipov *et al*⁷⁷ a partir dos resultados experimentais de: a) PLED ITO/MEH-PPV/Al e b) PLED ITO/MEH-PPV/Au.167
- Figura 8.3: Dependência com a temperatura da condutividade calculada a partir dos diferentes modelos de operação de dispositivos poliméricos emissores de luz.168
- Figura 8.4: a) Ajuste do comportamento da condutividade de um PLED ITO/MEH-PPV/Al utilizando a expressão $g = g_{FN} + g_0 F(T)$, com $g_{FN} = 2 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$, $g_0 = 2,5 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, $\Delta = 0,22 \text{ eV}$ e $w = 0,095 \text{ eV}$. b) Comparação entre o comportamento da função $F(T)$ com uma função do tipo $g_0 \exp(-\Delta/k_B T)$170

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Resumo dos resultados das análises das distribuições de massa molecular obtidas por cromatografia de permeação de gel nos polímeros sintetizados.....34

Tabela 3-2: Associação dos picos nos espectros de FTIR dos polímeros obtidos.36

Tabela 3-3: Dados da análise térmica dos polímeros e blendas.45

Tabela 6-1: Parâmetros obtidos dos ajustes dos resultados experimentais de um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Al utilizando o circuito equivalente RC2.....119

Tabela 6-2: Parâmetros obtidos dos ajustes dos resultados experimentais de um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Au utilizando o circuito equivalente RC2.....125

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PPV	poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
MEH-PPV	poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno)
g, σ	Condutividade
g_0, g_{dc}, σ_0	Limite da condutividade em baixas frequências
g_∞, σ_∞	Limite da condutividade em altas frequências
G_0	Condutividade, pré-fator
R	Resistência
R_0	Limite da resistência em baixas frequências
R_∞	Limite da resistência em altas frequências
I	Corrente
J	Densidade de Corrente
V	Voltagem
E	Campo Elétrico
σ^*	Condutividade Complexa
σ'	Componente real da condutividade complexa
σ_0'	Componente real da condutividade complexa em baixas frequências
σ''	Componente imaginária da condutividade complexa
ε	Constante dielétrica
ε^*	Constante dielétrica complexa
ε'	Componente real da constante dielétrica complexa
ε''	Componente imaginária da constante dielétrica complexa
$\tilde{\varepsilon}^*$	Constante dielétrica complexa (capacitância específica)
$\tilde{\varepsilon}'$	Componente real da constante dielétrica complexa (capacitância específica)
$\tilde{\varepsilon}''$	Componente imaginária da constante dielétrica complexa (capacitância específica)
$\tilde{\varepsilon}_0'$	Limite da componente real da constante dielétrica complexa (capacitância específica) em baixas frequências

ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
Z^*	Impedância complexa
Z'	Componente real da Impedância complexa
Z''	Componente imaginária da Impedância complexa
Y^*	Admitância complexa
Y'	Componente real da Admitância complexa
Y''	Componente imaginária da Admitância complexa
α	Coefficiente de absorção
λ	Comprimento de onda
μ	Mobilidade
ω	Frequência angular
τ	Tempo de relaxação característico
τ_0	Tempo de relaxação característico
τ_r	Tempo de relaxação dielétrica
ϵ	Energia
Δ	Energia de Ativação Térmica
T	Temperatura

RESUMO

Esta tese de doutorado é o resultado de um estudo dos mecanismos de operação de dispositivos poliméricos emissores de luz, com um particular enfoque nos processos de injeção e transporte de portadores de carga em polímeros derivados do poli(*p*-fenileno vinileno), PPV. Para tanto, se fez necessário o domínio de todas as etapas de produção e caracterização, desde a síntese química dos polímeros até a fabricação propriamente dita dos dispositivos, as quais são brevemente descritas neste trabalho. Basicamente, dois tipos diferentes de dispositivos foram caracterizados: diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs), nos quais a camada ativa é composta por um filme fino (100-500 nm de espessura) do polímero eletroluminescente puro, e células eletroquímicas emissoras de luz (LECs), compostas por blendas do polímero conjugado com um eletrólito polimérico condutor iônico. As propriedades ópticas dos dispositivos foram analisadas através dos espectros de absorção óptica na região do ultravioleta/visível e de emissão (foto- e eletroluminescência) enquanto as propriedades de injeção e de transporte de carga foram exploradas através de medidas elétricas de corrente-voltagem (*I-V*), espectroscopia de impedância no domínio da frequência (condutividade ac), espectroscopia de fotocorrente e ressonância magnética detectada eletricamente (EDMR). A influência de parâmetros como a estrutura dos dispositivos, os metais utilizados como eletrodos e a temperatura permitiram uma análise mais detalhada de alguns modelos teóricos utilizados na interpretação dos resultados experimentais, fornecendo, dessa forma, um maior conhecimento das propriedades físicas dos materiais estudados.

ABSTRACT

This PhD thesis is an extensive study of the operation mechanisms of polymeric light-emitting devices, with a particular focus on the injection and transport properties of charge-carriers in poly(*p*-phenylene vinylene), PPV, derivatives. Therefore, it was necessary to dominate all the processes of fabrication and characterization of such devices, from the chemical synthesis of the polymers to the device fabrication, which are briefly described along this work. Two different kinds of devices were studied: polymeric light-emitting diodes (PLEDs) composed by a single thin layer (100-500 nm thick) of the pure electroluminescent polymer, and light-emitting electrochemical cells (LECs), which active layers are formed by a blend of the conjugated polymer and an ionic conductive polymeric electrolyte. The optical properties of the devices were analyzed by optical absorption in the ultraviolet-visible range and emission (photo- and electroluminescence) spectra. The charge injection and transport properties were studied by electrical measurements like current-voltage (*I-V*) curves, impedance spectroscopy in the frequency domain (ac conductivity), photocurrent spectroscopy and electrically detected magnetic resonance (EDMR). The influence of parameters like the device structure, the electrodes work function and the temperature allowed a detailed analysis of some theoretical models commonly used in the interpretation of the experimental results, providing more information about the physical properties of the studied conjugated polymers.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A eletroluminescência em materiais orgânicos é um fenômeno conhecido desde o início da década de 60, quando foi observada ¹ a emissão de luz devido à aplicação de campos elétricos em cristais de antraceno. Em função da baixa eficiência externa e da necessidade de voltagens de operação relativamente altas, a possibilidade de se fabricar dispositivos orgânicos emissores de luz deixou de ser considerada viável durante muitos anos. Contudo, em meados da década de 80, a utilização de heteroestruturas ² com camadas ativas orgânicas permitiu a fabricação de dispositivos com valores de eficiência relativamente altos e baixas voltagens de operação, voltando a impulsionar a pesquisa na área. O avanço tecnológico alcançado na década que se sucedeu permitiu a criação de dispositivos orgânicos com desempenhos cada vez melhores, resultando em aplicações que já começam a ser comercializadas nos dias atuais.

Paralelamente ao avanço da pesquisa em sólidos moleculares orgânicos, o interesse no estudo das propriedades eletrônicas de polímeros conjugados data do final da década de 1970, com o advento dos polímeros condutores ³. Nos anos subseqüentes, a descoberta de novos polímeros com propriedades eletrônicas fez com que aumentassem as possibilidades de aplicações destes materiais em dispositivos

opto-eletrônicos. Em 1990, o surgimento do primeiro diodo emissor de luz de camada ativa completamente polimérica⁴ marcou definitivamente o rumo da pesquisa em dispositivos eletrônicos poliméricos. Nos dias atuais, a fabricação de LEDs poliméricos (PLEDs), com valores de eficiência e brilho relativamente altos, faz com que a entrada no mercado de produtos à base de materiais poliméricos seja considerada viável.

A Figura 1.1 é uma representação da evolução temporal do desempenho de LEDs de materiais inorgânicos e orgânicos, em função de suas eficiências externas de eletroluminescência. Como pode ser observado, o desempenho dos LEDs orgânicos (OLEDs) vem crescendo rapidamente na última década, apresentando, atualmente, valores de eficiência próximos aos da luz não filtrada das tradicionais lâmpadas de filamento incandescente. Apesar da eficiência dos OLEDs ser ainda inferior à de alguns materiais inorgânicos, a grande variedade de cores disponível, o baixo custo de produção e a possibilidade de se recobrir grandes áreas faz com que os primeiros tenham um enorme potencial tecnológico.

Figura 1.1: Diagrama da evolução temporal da eficiência de dispositivos emissores de luz⁵.

Sólidos moleculares possuem algumas vantagens sobre os polímeros conjugados, tais como uma estrutura química mais bem definida e um maior controle na deposição das camadas ativas, que permitiram que os mesmos entrassem no mercado mais rapidamente. Por sua vez, materiais poliméricos possuem grandes

vantagens tais como baixo custo de produção, maior facilidade de processamento (podem ser processados em solução), maior flexibilidade mecânica (o que possibilita a produção de displays flexíveis) e um maior controle da variação da cor da luz emitida (possível a partir de pequenas alterações na estrutura química). Em vista das vantagens apresentadas pelos polímeros, inúmeras empresas no mundo inteiro têm investido no desenvolvimento de protótipos de mostradores de produtos como telas de televisores, monitores de vídeo, câmeras digitais, telefones portáteis e outros, indicando um futuro promissor para a aplicação dos polímeros conjugados.

No entanto, apesar dos recentes avanços na área, ainda persiste uma ampla discussão sobre os princípios básicos de funcionamento de dispositivos eletrônicos/fotônicos orgânicos. Processos relacionados com a injeção, transporte, aprisionamento e recombinação de portadores de carga nestes materiais são os principais tópicos estudados no que se refere às suas aplicações em dispositivos emissores de luz. Portanto, um maior estudo das propriedades eletrônicas destes materiais pode resultar não somente em melhorias no desempenho dos tipos já existentes de dispositivos, mas também na possibilidade de se prever as características de novos produtos que venham a ser desenvolvidos.

Descrição do trabalho.

No presente trabalho, foi realizado um estudo das propriedades de injeção e transporte de portadores de carga em dispositivos eletrônicos à base de polímeros conjugados (PPV e derivados) através de medidas elétricas. Para tanto, se fez necessário o cumprimento de todas as etapas de fabricação e a caracterização dos dispositivos. O trabalho descreve brevemente a síntese, a caracterização físico-química dos materiais utilizados, os métodos de processamento, a caracterização dos dispositivos e chega até um estudo mais aprofundado das propriedades de injeção e transporte dos portadores de cargas nestes materiais. Os capítulos subseqüentes desta tese podem ser resumidos da seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta as propriedades eletrônicas de polímeros conjugados em função de sua estrutura físico-química e discute algumas das aplicações destes materiais em dispositivos; o Capítulo 3 descreve os procedimentos de síntese dos materiais e fabricação dos dispositivos propriamente ditos, tão bem como apresenta alguns resultados da caracterização das

propriedades físico-químicas dos filmes obtidos; o Capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização óptica dos materiais, filmes e dispositivos produzidos; o Capítulo 5 descreve as técnicas experimentais, assim como os conceitos a elas relacionados, utilizados em um estudo mais aprofundado das propriedades de injeção e transporte de carga nos materiais e cujos resultados serão apresentados e discutidos nos Capítulos 6 e 7. Por fim, o Capítulo 8 é reservado para a discussão, à luz de alguns modelos teóricos conhecidos, e também para as considerações finais sobre o trabalho.

CAPÍTULO 2

POLÍMEROS CONJUGADOS: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

2.1. Polímeros Conjugados. Estrutura e Propriedades Eletrônicas.

Antes da descoberta das propriedades condutoras de materiais poliméricos há pouco mais de 25 anos^{3,6}, praticamente todo o interesse da pesquisa científica envolvendo materiais poliméricos era voltado para a investigação de suas propriedades mecânicas e/ou isolantes. Nos polímeros comumente designados por isolantes, os carbonos de suas cadeias principais são, de uma forma geral, completamente saturados, isto é, cada carbono está ligado a outros quatro átomos distintos, devido à hibridização sp^3 de seus orbitais moleculares. Isto implica em uma estrutura na qual os carbonos que constituem a cadeia principal fazem unicamente ligações σ com seus vizinhos. Um exemplo típico de tal estrutura é o polietileno $(-CH_2-)_n$, no qual cada carbono faz uma ligação simples com os dois átomos de carbono vizinhos e com mais dois átomos de hidrogênio. Como transições eletrônicas de um orbital σ ligante para um orbital σ^* anti-ligante geralmente

requerem energias superiores a 6 eV, a população de portadores de carga livres nesses níveis é extremamente baixa à temperatura ambiente, resultando nos baixos valores de condutividade observados nestes materiais. Além disso, levando-se em consideração que os elétrons dos orbitais σ ligantes são essenciais para a coesão da cadeia polimérica, a promoção de elétrons (excitados, por exemplo, por radiação ultravioleta) para os orbitais σ^* anti-ligantes, geralmente acontece ao custo da degradação (irreversível) do polímero. Portanto, polímeros “saturados”, de uma forma geral, são materiais poucos visados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Figura 2.1: Estruturas de alguns dos tipos mais comuns de polímeros conjugados.

Polímeros conjugados, por outro lado, são caracterizados por uma alternância de ligações duplas e simples entre os carbonos da cadeia principal (Figura 2.1). Essa configuração decorre da hibridização sp^2 dos átomos de carbono, o que faz com que três dos elétrons de valência ocupem orbitais moleculares ligantes σ que cada átomo forma com seus vizinhos e o quarto elétron de valência ocupe um orbital p_z deslocalizado. Estes orbitais p_z dos carbonos da cadeia se superpõem em um plano perpendicular ao plano da cadeia (Figura 2.2-a), dando origem a bandas π , que podem estar semi-preenchidas (características de um material metálico) ou então completamente preenchidas (características de material semiconductor).

Figura 2.2: a) Representação da hibridização sp^2 de um átomo de carbono da cadeia principal de um polímero conjugado; b) Representação da formação dos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes para os elétrons de valência de dois átomos de carbono.

A origem das propriedades semicondutoras de polímeros conjugados pode ser melhor entendida através do exemplo do polímero conjugado que possui a estrutura mais simples possível: o poliacetileno $(-CH-)_n$ em sua forma estrutural *trans* (Figura 2.3-a e b). Supondo, inicialmente, que não ocorresse a *dimerização* do sistema, *i.e.*, que todas as ligações entre os átomos de carbono fossem iguais e que, conseqüentemente, tivessem o mesmo comprimento, a célula unitária na estrutura do *trans*-poliacetileno seria composta por um único grupo $(-CH-)$.

Figura 2.3: Poliacetileno. a) estrutura *trans* não-dimerizada; b) estrutura *trans* dimerizada devido à instabilidade de Peierls.

Em função disso, cada átomo de carbono da cadeia contribuiria com somente um único elétron para a banda π formada pela superposição dos orbitais p_z de cada carbono, dando origem a uma banda estendida semipreenchida (Figura 2.3-a). Portanto, a cadeia do *trans*-poliacetileno, em sua forma neutra e não-dimerizada, teria propriedades eletrônicas análogas à de um metal. Nessa estrutura idealizada, os elétrons de valência poderiam se mover livremente, mas somente na direção da cadeia polimérica, fazendo com que o mesmo se comportasse como um condutor quase-unidimensional.

Figura 2.4: Estrutura de bandas (a) e densidade de estados (b) para o *trans*-poli(acetileno). O *gap* de energia $2\Delta_0$ se “abre” em $k = 2\pi/a$ devido à distorção de Peierls.

No entanto, o que ocorre na realidade difere um pouco desta visão de uma cadeia polimérica intrinsecamente condutora. Devido à instabilidade de Peierls⁷, que recai sobre sistemas metálicos 1-d, e efeitos de correlação eletrônica, a estrutura do sistema se distorce, acarretando na sua dimerização (Figura 2.3-b). Isto faz com que a célula unitária do *trans*-poliacetileno passe a ser composta por dois átomos de carbono, correspondendo a unidades $(-\text{CH}=\text{CH}-)$. Isto seria o equivalente a dizer que a estrutura é formada, na realidade, pela alternância de duas ligações C-C de diferentes comprimentos. Conseqüentemente, a extensão da primeira zona de Brillouin se torna metade da correspondente no sistema não-dimerizado, dividindo a banda π semipreenchida em duas novas sub-bandas: uma sub-banda π , ligante, completamente preenchida e uma outra sub-banda π^* , anti-ligante, desocupada.

Em polímeros conjugados, essas bandas são usualmente bastante largas (~ 5 eV) e apresentam uma significativa dispersão. Além disso, outra consequência da distorção de Peierls é a ocorrência, no limite da zona de Brillouin, da “abertura” de um *gap* de energia (igual a $2\Delta_0$, Figura 2.4) entre as bandas π e π^* , fazendo com que o *trans*-poliacetileno seja um semicondutor, cuja energia do *gap* está em torno de 1,5 eV.

2.1.1. Sólitons no *trans*-poliacetileno.

Um aspecto importante nas propriedades do poliacetileno (e dos polímeros conjugados em geral) é a forma como ocorrem os processos de formação e de transporte de espécies carregadas dentro da cadeia polimérica. O interesse inicial nas

propriedades eletrônicas de polímeros conjugados se originou da característica de, sob ação de agentes oxidantes ou redutores como iodo ou sódio^{3,8}, apresentarem altos valores de condutividade elétrica, em um processo denominado *dopagem química*. Estes agentes retiram um elétron da banda π (ou introduzem um elétron extra na banda π^*), fazendo com que a cadeia adquira uma carga eletrônica líquida, compensada pelo contra-íon formado pela espécie doadora/receptora ionizada.

Figura 2.5: a) Configurações degeneradas A e B do *trans*-poliacetileno; b) e c) representações de soliton (•) no *trans*-poliacetileno; c) configurações não-degeneradas A e B do *cis*-poliacetileno.

Portanto, espécies carregadas em polímeros conjugados podem ser geradas através de simples reações de transferência de carga (oxidação ou redução da molécula), que ocorrem devido, principalmente, aos relativamente baixos valores do potencial de ionização (ou altos valores da afinidade eletrônica) destes materiais. Além disso, diferentemente de semicondutores inorgânicos, a formação destas espécies carregadas necessariamente envolve uma relaxação estrutural do sistema, o que leva a uma certa localização da densidade de carga eletrônica. O exemplo mais simples de uma relaxação estrutural no *trans*-poliacetileno é o de um *sóliton* eletricamente neutro.

No *trans*-poliacetileno, um *sóliton*⁹ pode ser definido como um defeito estrutural equivalente a uma “barreira” entre as duas fases energeticamente idênticas (degeneradas) possíveis (A e B na Figura 2.5-a). O resultado da formação de tal defeito pode ser representado pelo esquema da Figura 2.5-b, onde, embora a cadeia permaneça eletricamente neutra, um elétron π do carbono assinalado (•) se encontra desemparelhado. Esse defeito neutro, isolado, com um elétron desemparelhado leva à

formação de um estado não-ligante, degenerado e localizado, no meio do *gap* entre as sub-bandas π e π^* (Figura 2.6-b). Cálculos baseados no modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH) e evidências experimentais^{10, 11} mostram que, embora o esquema da Figura 2.5-b seja bastante ilustrativo, na realidade, essa relaxação estrutural, tão bem como as distribuições de carga e de *spin*, se estendem por uma região que abrange entre 5 e 10 átomos de carbono vizinhos. Dessa forma, a ilustração da Figura 2.5-c representa melhor a visão de um sóliton no *trans*(-CH-)_n.

Figura 2.6: Diagramas de bandas e respectivas representações de um sóliton dentro da estrutura do *trans*-poliacetileno. Defeito a) carregado positivamente ($S = 0$)*, b) eletricamente neutro ($S = 1/2$) e c) carregado negativamente ($S = 0$).

A inserção de cargas eletrônicas extras na cadeia através de reações de oxidação pode dar origem a sólitons eletricamente carregados e com momentos angulares totais de *spin* nulos (Figura 2.6-a e c). A formação desses defeitos carregados, que podem se mover na cadeia, carregando consigo tanto carga elétrica quanto a própria deformação da cadeia, é responsável pelo aumento da condutividade elétrica destes materiais.

Uma outra característica interessante dos sólitons em polímeros condutores, é a existência de defeitos estruturais de natureza contrária aos primeiros, designados por *antisólitons*⁹, com o qual eles podem se recombinar, resultando no aniquilamento mútuo das duas espécies iniciais ou mesmo na criação de uma terceira espécie distinta. A existência de pares sóliton-antisóliton garante a conservação do número total de sólitons em um processo de dopagem, ou mesmo de fotoexcitação, de maneira análoga à que ocorre com pares elétron-buraco em cristais inorgânicos.

* Neste caso, S representa o *spin* total do defeito em questão.

2.1.2. Polímeros com o Estado Fundamental não-degenerado. Pólarons e Bipólarons.

Embora o caso degenerado do *trans*-poliacetileno seja um exemplo bastante instrutivo do ponto de vista teórico, a grande maioria dos polímeros conjugados atualmente estudados possuem duas configurações estruturais estáveis equivalentes, mas que são energeticamente distintas (que é o caso das fases A e B do *cis*-poliacetileno na Figura 2.6-c e da maioria dos polímeros apresentados na Figura 2.1). Nestes materiais, a criação de defeitos estruturais na cadeia dá origem a um estado fundamental eletrônico não-degenerado. A consequência disso é que, para que os estados excitados e os portadores de carga sejam estáveis é necessária a formação de pares sóliton-antisóliton confinados. Estes defeitos estruturais são comumente designados por *pólarons* ou *bipólarons*⁹.

Um pólaron pode ser imaginado como um estado ligado formado por um sóliton carregado e um sóliton neutro cujos estados de energia se hibridizaram para formar dois níveis no meio do *gap*, devido à quebra de degenerescência do estado fundamental. Como foi visto antes, um sóliton neutro (Figura 2.6-b) não contribui com carga ($q = 0$), mas contribui com um *spin* eletrônico ($S = \frac{1}{2}$) ao passo que um sóliton carregado (Figura 2.6-a ou c) contribui com uma carga eletrônica ($q = \pm e$), mas nenhum momento de *spin* ($S = 0$). O resultado disso é a criação de uma quase-partícula, dotada de carga eletrônica ($q = \pm e$) e momento de *spin* ($S = \frac{1}{2}$) que carrega consigo uma relaxação geométrica local do comprimento da ligação C-C. Em outras palavras, um pólaron atua efetivamente como um portador de carga e de *spin* eletrônicos, mas que é acompanhado de uma distorção estrutural da cadeia polimérica.

Figura 2.7: Desenho esquemático de um pólaron negativo em um polímero com o estado fundamental não-degenerado: a) PPV; b) PPP. Diagramas de bandas representando os níveis eletrônicos intermediários no *gap* criados pelos defeitos: c) pólaron negativo; d) bipólaron negativo; e) pólaron positivo; f) bipólaron positivo; g) éxciton-pólaron singleto.

A representação esquemática de um pólaron em um polímero com o estado fundamental não degenerado como o PPV ou o PPP é mostrada nos esquemas das Fig. 2.7-a e 2.7-b. Nestes polímeros, a primeira inversão na alternância entre ligações simples e duplas causada pelo sólito negativo ($-$) é compensada pela nova inversão causada pelo sólito neutro ($\bullet$), tornando o defeito energeticamente estável. A visualização da existência de duas fases energeticamente distintas nestas estruturas pode ser facilitada usando o PPP como exemplo, já que o mesmo pode ser visto como sendo formado por duas cadeias paralelas de *cis*-poliacetileno⁹.

Bipolarons carregados, por outro lado, são estados ligados formados por dois sólitons carregados com carga de mesma natureza (ou por dois polarons de mesma carga cujos sólitons neutros se aniquilaram) devido à superposição da distorção da cadeia causada por cada uma das espécies separadamente. Dessa forma, um bipólaron deve ter a carga correspondente à soma da carga ($q = \pm 2e$) dos dois sólitons (polarons) que o compõe, assim como a soma total de seus momentos de *spin* ($S = 0$).

Os diagramas de bandas de energia com os níveis energéticos intermediários ao *gap* formados pelos tipos mais comuns de excitações em um polímero conjugado com o estado fundamental não degenerado são representados pelos esquemas das Figuras 2.7-c a 2.7-g.

Particularmente, o estado excitado representado pelo diagrama da Figura 2.7-g, usualmente denominado *éxciton-pólaron*, é de fundamental importância no estudo

das propriedades ópticas de polímeros conjugados, já que praticamente todo interesse na utilização destes materiais em dispositivos eletroluminescentes decorre de sua existência. Esta espécie, desprovida de carga líquida e com momento total de *spin* igual a 0 (singlete) ou 1 (triplete) pode ser imaginada como um bipólaron neutro, formado pela fusão de dois sólitons carregados (ou dois pólarons) com cargas de sinais opostos e com a configuração de *spin* apropriada.

Da mesma forma que as outras excitações carregadas discutidas acima, éxcitons-pólarons também podem se mover ao longo da cadeia e transportar tanto a relaxação estrutural quanto a energia associada à sua formação. Como veremos a seguir, a relaxação destes éxcitons para o estado fundamental pode ocorrer de forma radiativa, dando origem à emissão de luz.

2.1.3. Éxcitons em polímeros conjugados.

Em semicondutores inorgânicos, um éxciton é definido como um estado excitado formado por um par elétron-buraco ligado por atração eletrostática. Como os elétrons e buracos que dão origem a esse éxciton são quase-partículas pertencentes ao sistema multi-eletrônico formado pela rede cristalina, essa interação eletrostática pode se estender por várias células unitárias, resultando em uma energia potencial de ligação relativamente baixa¹². A esse tipo de espécie é dado o nome de *éxciton de Wannier*.

Por outro lado, em cristais moleculares, excitações eletrônicas neutras formadas dentro de moléculas isoladas também podem se mover ao longo da rede, devido ao acoplamento intermolecular. Esse tipo de excitação geralmente apresenta energias de ligação comparativamente maiores às de éxcitons de Wannier, devido à maior interação eletrostática (menor raio de deslocalização) e recebe a denominação de *éxciton molecular* ou *éxciton de Frenkel*¹³.

Éxcitons são, portanto, estados eletrônicos deslocalizados. No entanto, na presença de acoplamento elétron-rede, um éxciton pode ser acompanhado por uma relaxação da rede, formando o que se costuma denominar de um *éxciton-pólaron* ou um *éxciton auto-localizado*¹⁴. Embora éxcitons-pólarons sejam ainda, a princípio, móveis, efeitos atribuídos à desordem térmica ou estática fazem com que os mesmos sejam localizados.

A determinação da natureza dos éxcitons em polímeros conjugados não é, entretanto, tão trivial. Se considerarmos o material polimérico como um cristal tridimensional formado por várias cadeias poliméricas, as excitações eletrônicas geradas no interior de cada cadeia podem se mover através do “cristal” devido ao acoplamento intermolecular entre as cadeias, tal como um éxciton de Frenkel. Por outro lado, se olharmos para a estrutura eletrônica de cada cadeia polimérica separadamente, a qual pode ser tratada como um semiconductor unidimensional (como discutido nas seções 2.1.1 e 2.1.2), então um éxciton pode ser descrito como um éxciton de Wannier dentro de cada cadeia.

A discussão sobre a origem das excitações elementares em polímeros conjugados levanta opiniões controversas. Um exemplo disso é a dúvida sobre a natureza da espécie excitada de menor energia: se são portadores de carga móveis (pólarons carregados) injetados através de eletrodos metálicos (ou gerados por foto-excitação) ou se são éxcitons-pólarons neutros ligados criados diretamente, sem o intermédio de pólarons.

Em sistemas nos quais ocorre uma forte interação elétron-elétron, pares polarônicos gerados são fortemente correlacionados (e altamente localizados), o que dá origem a éxcitons. Nestes sistemas, o modelo de Mott-Hubbard, que é usado para descrever estados excitados em oligômeros ¹⁵, é geralmente aplicado para explicar a natureza das espécies excitadas. Sólidos moleculares como o antraceno e outros cristais orgânicos são exemplos onde o caráter molecular domina as propriedades ópticas, resultando em espectros de absorção e emissão com características predominantemente excitônicas ¹⁶.

Tendo em vista que polímeros conjugados detêm características tanto de sólidos moleculares quanto de semicondutores unidimensionais, ambos os modelos têm sido utilizados para se explicar as propriedades eletrônicas destes materiais. Enquanto o caráter molecular dos polímeros conjugados pode ser melhor descrito por um modelo mais realista que o modelo de Hubbard, baseado em cálculos químico-quânticos semi-empíricos, conhecido como modelo de Pariser-Parr-Pople (PPP) ¹⁵, os modelos de Su-Schrieffer-Heeger (SSH) ⁹ para o caso degenerado e de Brazovskii-Kirova ¹⁷ (caso não-degenerado) são usualmente utilizados para descrever as excitações não-lineares elementares em um isolante de Peierls com acoplamento elétron-rede.

2.2. Estados excitados. Espectros de absorção e emissão de luz.

Conforme exposto anteriormente, a dimerização em sistemas conjugados leva à formação de um *gap* entre as bandas formadas pela superposição dos orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante). Como a energia que separa o orbital molecular preenchido mais alto energeticamente (*highest occupied molecular orbital* – *HOMO*) e o orbital molecular vazio mais baixo energeticamente (*lowest unoccupied molecular orbital* – *LUMO*) é cerca de apenas alguns poucos elétron-volts, transições eletrônicas entre estas bandas podem ocorrer devido à excitação óptica na região do espectro visível.

Quando um fóton com energia suficiente para excitar um elétron do estado fundamental (S_0) para um nível eletrônico de maior energia S_n ($n = 1, 2, \dots$) é absorvido, ocorre uma *transição óptica* entre estes estados. Cada um desses níveis eletrônicos é ainda caracterizado por vários níveis vibracionais ($\nu = 0, 1, 2, \dots$) para os quais transições ópticas diretas (representadas por setas verticais retas na Figura 2.8) podem ocorrer. O fóton de menor energia absorvido pelo material tem uma energia igual à diferença de energia entre os níveis S_0 e S_1 da Figura 2.8. No entanto, fótons de maior energia podem ser absorvidos, resultando em transições eletrônicas para níveis de maior energia. Como as transições ocorrem, praticamente em sua totalidade, a partir do nível vibracional mais baixo do estado fundamental (que é o estado mais densamente populado), o espectro de absorção é basicamente definido pelos níveis vibracionais dos estados eletrônicos de maior energia e por seu acoplamento com o estado fundamental. No diagrama da Figura 2.8, a absorção está representada pelo exemplo de transições ópticas entre o estado fundamental e três estados excitados.

Os estados excitados mais energéticos, no entanto, têm um tempo de vida muito curto (de 10^{-14} a 10^{-11} s), e relaxam muito rapidamente para o nível vibracional mais baixo do primeiro nível eletrônico excitado (S_1 , $\nu = 0$), que tem um tempo de vida mais longo (entre 10^{-9} a 10^{-7} s). Este processo de decaimento não-radiativo entre níveis de mesma multiplicidade ($M = 2S+1$) é usualmente conhecido como *conversão interna* (IC). Por sua vez, transições ópticas a partir de S_1 podem ocorrer tanto diretamente para o estado fundamental quanto para um de seus níveis vibracionais, emitindo luz por *fluorescência*. Analogamente à absorção, a forma de

linha do espectro de fluorescência está estreitamente relacionada com os níveis vibracionais dos estados de menor energia.

Figura 2.8: Esquema das transições eletrônicas entre os estados excitados em uma molécula conjugada. Setas verticais retas representam transições ópticas enquanto setas sinuosas representam decaimentos não-radiativos dados por conversão interna de energia. Cruzamentos “inter-sistemas” (ISC) se dão entre estados excitados de diferente multiplicidade.

Uma outra possibilidade após a relaxação de um nível excitado mais energético para o primeiro estado excitado (S_1), é a ocorrência de um “cruzamento inter-sistemas” (ISC) dando origem, após relaxações não-radiativas (IC), a um éxciton em um estado tripleto. “Cruzamento inter-sistemas” é um termo utilizado para designar transições entre níveis de diferente multiplicidade, que é o caso entre singletos ($M = 1$) e tripletos ($M = 3$). Como pode se observar no diagrama da Figura 2.8, o primeiro nível de tripleto está, em geral, situado a uma energia mais baixa que o primeiro nível de singlete. Isto se deve ao não emparelhamento dos elétrons que formam um éxciton tripleto. Como eles se repelem mutuamente pelo princípio de exclusão de Pauli, é de se esperar que os mesmos tenham uma energia de ligação menor que éxcitons singlete.

Como a multiplicidade de um estado tripleto é diferente da do estado fundamental, uma transição óptica direta é dita *proibida* e, conseqüentemente, o tempo de vida de éxcitons tripleto é consideravelmente mais longo do que o de éxcitons singlete. Basicamente, existem dois mecanismos de decaimento do nível de tripleto menos energético: i) ocorrência de um novo cruzamento inter-sistemas para um nível vibracional do estado fundamental de maior energia e posterior relaxação não-radiativa para S_0 ; e ii) decaimento radiativo de T_1 para S_0 , em um processo

usualmente conhecido por *fosforescência*. Como a fosforescência envolve uma transição inicialmente proibida, o tempo de vida de um estado tripleto é, geralmente, bastante longo. Portanto, uma forma de se distinguir a fluorescência da fosforescência é pelo tempo decorrido da excitação (absorção) até a observação da luz emitida. No primeiro caso, o tempo de relaxação é relativamente curto, em torno de 10^{-7} e 10^{-9} s, ao passo que o tempo de decaimento da fosforescência está entre 10 e 10^{-3} s.

No entanto, a partir do primeiro estado de tripleto (T_1), é ainda possível acontecer a absorção de um fóton, criando estados tripleto mais energéticos, ou, ainda, a fusão de dois tripletos de menor energia, dando origem a um estado tripleto mais energético. Estes estados tripleto mais energéticos podem decair novamente para T_1 por conversão interna ou, então, passarem para estados singleto menos energéticos, através de cruzamentos inter-sistemas, e decair radiativamente em um processo conhecido por *fluorescência atrasada*.

Por fim, um terceiro tipo de processo que pode acontecer é a geração/recombinação de espécies excitadas carregadas. Nestes processos, representados na Figura 2.8 como processos de *transferência interna de carga* (ICT), éxcitons foto-excitados podem se dissociar, dando origem a portadores de carga livres (pólarons) assim como, no sentido contrário, pólarons livres de cargas opostas podem se recombinar, formando éxcitons-pólarons. Duas consequências diretas destes processos são a *fotocondutividade* e a *eletroluminescência*.

Portanto, a eficiência da fotoluminescência depende fortemente das probabilidades dos processos acima descritos acontecerem. A fluorescência compete, ao mesmo tempo, com o decaimento não-radiativo por conversão interna e com o cruzamento inter-sistemas para estados tripleto. Os processos de conversão interna dependem da superposição entre as funções de onda dos elétrons nos diferentes níveis vibracionais de cada nível eletrônico, ao passo que os processos de cruzamento inter-sistemas podem ser favorecidos pela presença de espécies paramagnéticas (como, por exemplo, O_2) que facilitam transições inicialmente “proibidas por spin”. A dissociação de éxcitons, tanto pela aplicação de um campo elétrico externo quanto pela presença de impurezas doadoras/aceptoras de carga, também é um processo que contribui para a diminuição da luminescência.

Em relação à forma de linha, os espectros de absorção e de emissão de uma dada molécula dependem, em grande parte, da estrutura eletrônica do estado fundamental e dos primeiros estados excitados. Na absorção, o fóton de mais baixa energia é responsável pela transição entre o primeiro nível vibracional do estado fundamental (S_0) e o do primeiro estado eletrônico excitado (S_1), dando origem à banda situada a maior comprimento de onda ($0 \rightarrow 0$) no espectro representado na Figura 2.9. Pelos diagramas de energia da figura, é fácil de se ver que as transições para o segundo e terceiro níveis vibracionais do estado excitado requerem fótons mais energéticos, dando origem às bandas ($0 \rightarrow 1$) e ($0 \rightarrow 2$). O número de bandas, sua largura e as intensidades relativas entre os picos dependem fortemente da estrutura eletrônica destes níveis e podem variar bastante de material para material. Em particular, a intensidade relativa entre os picos é um reflexo da probabilidade relativa de cada transição ocorrer e está relacionada com o acoplamento entre os níveis vibracionais. Portanto, a banda relacionada com a transição que tem o maior acoplamento entre seus níveis vibracionais deve ser justamente a banda que apresenta a maior intensidade relativa, e assim sucessivamente ¹⁸.

Figura 2.9: Espectros de absorção e de emissão provenientes das transições entre os três primeiros níveis vibracionais do estado fundamental e do primeiro estado eletrônico excitado de uma molécula.

Por outro lado, o espectro de emissão é dado pelo decaimento radiativo a partir do primeiro nível vibracional do primeiro nível eletrônico excitado (S_1^*) para os níveis vibracionais do nível eletrônico fundamental (S_0^*). Portanto, o fóton mais

energético emitido dá origem à banda $(0 \rightarrow 0)^*$ enquanto suas *progressões vibrônicas*, que requerem uma menor energia, dão origem às bandas $(0 \rightarrow 1)^*$ e $(0 \rightarrow 2)^*$ observadas a maiores comprimentos de onda. Se a estrutura vibracional do estado excitado se assemelha à do estado fundamental, espera-se que o espectro de emissão seja a *imagem especular* do espectro de absorção, como pode ser visto pelo esquema da Figura 2.9.

Um outro aspecto a ser notado é a diferença de energia freqüentemente observada entre as bandas atribuídas à transição $(0 \rightarrow 0)$ nos espectros de absorção e emissão, geralmente conhecida por *deslocamento Stokes*. Isto decorre do fato da distribuição das densidades de cargas no estado fundamental e no estado excitado serem diferentes e, portanto, os estados eletrônicos terem posições de equilíbrio diferentes (representadas por r_0 e r_0^* na Figura 2.9). Como, em geral, as transições eletrônicas acontecem em tempos muito mais curtos do que o tempo que o sistema, como um todo, leva para relaxar, a energia do fóton absorvido reflete a configuração do estado fundamental. Antes do decaimento radiativo da espécie excitada, porém, o sistema tem tempo suficiente para assumir a configuração de equilíbrio do estado excitado, de menor energia, definindo o comprimento de onda do fóton emitido.

2.3. Aplicação de Polímeros Conjugados em Dispositivos.

Em função de suas propriedades como semicondutores orgânicos, polímeros conjugados têm sido amplamente estudados devido ao seu grande potencial tecnológico como materiais ativos de dispositivos eletrônicos e/ou fotônicos. Nos últimos anos, inúmeras aplicações em dispositivos têm sido desenvolvidas e aperfeiçoadas, resultando em dispositivos de características e desempenho comparáveis às de dispositivos comerciais de materiais inorgânicos. Dentre estes, destacaremos a seguir alguns dispositivos cujas propriedades fundamentais estão relacionadas com o tema de estudo do presente trabalho.

2.3.1. Diodos poliméricos emissores de luz – PLEDs.

Uma das aplicações mais interessantes de polímeros conjugados como, por exemplo, o poli(*p*-fenileno vinileno), PPV, e seus derivados é a sua utilização em

dispositivos poliméricos emissores de luz. As estruturas básicas utilizadas nestes dispositivos são filmes finos, depositados sobre substratos condutores semitransparentes (geralmente de óxido de estanho e índio, *ITO*), e posteriormente cobertos por um eletrodo metálico evaporado. Nessa simples estrutura do tipo “sanduíche”, a camada polimérica atua, simultaneamente, como transportadora de cargas e emissora de luz. Cargas de sinais opostos são injetadas pelos eletrodos devido à aplicação de uma voltagem externa entre os eletrodos, de modo a gerar, nas interfaces metal/polímero, espécies excitadas carregadas (pólarons) que são transportadas através do filme polimérico em função do campo elétrico aplicado. Em seu caminho em direção ao eletrodo oposto ao qual ele foi gerado, um pólaron pode sofrer processos como aprisionamento em “armadilhas” de cargas “rasas” ou “profundas”, fusão com portadores de mesma carga, choques com centros espalhadores ou mesmo o aniquilamento com centros de recombinação, dentre outras possibilidades. O aniquilamento através da recombinação de dois pólarons de cargas opostas é, particularmente, importante no mecanismo de operação de um PLED, pois dá origem a éxcitons (singleto ou tripleto) que, dentre os vários processos de decaimento discutidos na seção anterior, podem vir a decair radiativamente, emitindo luz. Portanto, a eficiência da eletroluminescência (EL) deve ser, em primeira instância, determinada pela eficiência da fotoluminescência (que define o *limite superior* da EL) e, em seguida, pela probabilidade combinada de dois pólarons de carga oposta darem origem a um éxciton singleto.

Figura 2.10: Representação esquemática das bandas de energia de um polímero conjugado. a) Fora do equilíbrio, antes do estabelecimento dos contatos. b) Em equilíbrio termodinâmico, no caso específico de uma estrutura ITO/polímero/Ca.

A Figura 2.10-a é uma representação esquemática dos diagramas das bandas de energia de um polímero conjugado em comparação com os valores de função trabalho de vários metais comumente utilizados como eletrodos em PLEDs. Uma vez depositados os contatos, o equilíbrio termodinâmico é atingido quando os níveis de Fermi dos metais se equiparam com o nível de Fermi do polímero nas interfaces. O diagrama da Figura 2.10-b ilustra a distorção das bandas de energia, na situação de equilíbrio, de um polímero com uma baixa densidade de portadores intrínsecos, usualmente designada por uma estrutura *metal-isolante-metal* (MIM)¹⁹. Essa visão de “bandas rígidas” não é válida, entretanto, para materiais com altas densidades de portadores intrínsecos ($> 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$), nos quais ocorre a formação de *barreiras Schottky*^{19,20}, em estruturas do tipo *metal-semicondutor-metal* (MSM). Em ambos os casos, no entanto, há formação de uma diferença de potencial de contato entre os eletrodos, dada pela diferença entre as funções-trabalho dos eletrodos ($\Delta V_c = |\Phi_1 - \Phi_2|/e$), casos eles sejam feitos de metais de diferentes funções-trabalho.

Uma idéia da facilidade com que um eletrodo pode ou não injetar um dado tipo de carga no polímero pode ser dada pela diferença de energia entre o seu nível de Fermi e as energias do *HOMO* e do *LUMO*. Como, por exemplo, o nível de Fermi do ITO (Ca) está mais próximo do HOMO (LUMO) do polímero, o mesmo atua, preferencialmente, como um bom eletrodo injetor de buracos (elétrons) e um mal eletrodo injetor de elétrons (buracos). Portanto, uma estrutura do tipo ITO/polímero/Ca deve apresentar uma corrente formada por ambos os tipos de

portadores de carga, quando convenientemente polarizada (ITO polarizado positivamente em relação ao Ca).

Quando um potencial negativo V é aplicado no eletrodo de ITO (em relação ao de Ca), a configuração das bandas é tal que o ITO (Ca) deve atuar como injetor de elétrons (buracos). No entanto, como as barreiras de energia para a injeção de elétrons (buracos) pelo ITO (Ca) são muito acentuadas (Figura 2.11-a), a densidade de corrente total (J_t) através do dispositivo é muito reduzida, em função da baixa densidade de portadores de carga disponíveis. Costuma-se dizer, neste caso, que o dispositivo está polarizado no modo reverso.

Figura 2.11: Representação esquemática de um dispositivo formado por uma estrutura ITO/polímero/metal operando a) no modo reverso e b) no modo direto.

Por outro lado, quando um potencial positivo V é aplicado no ITO (em relação ao Ca), dois regimes de operação distintos podem ser destacados. Primeiramente, quando a voltagem aplicada é menor que a d.d.p. de contato (ΔV_c), a configuração ainda é a mesma de quando o dispositivo está polarizado no modo reverso e, conseqüentemente, a corrente no dispositivo ainda é muito baixa. Quando a voltagem aplicada é maior que ΔV_c , entretanto, a deformação das bandas de energia do polímero se inverte em relação ao modo reverso e a situação para a injeção de buracos (elétrons) a partir do ITO (Ca), passa a ser favorável (Figura 2.11-b). Neste regime, o ITO (Ca) passa a injetar buracos (elétrons) através de barreiras dadas pela diferença entre as funções-trabalho dos eletrodos e as energias do HOMO/LUMO do polímero. Estas barreiras, que são da ordem de 0,1 a 0,6 eV, podem ser vencidas por ativação térmica^{21,22} ou por tunelamento²³⁻²⁵ mais facilmente do que no caso de

polarização reversa, resultando em correntes consideravelmente maiores do que na primeira situação. Costuma-se dizer, neste caso, que o dispositivo está operando no modo direto. Portanto, o gráfico de uma medida de corrente *versus* voltagem (I - V) em um dispositivo deste tipo deve ter a forma de uma curva característica de um diodo convencional: “conduzindo” no modo direto e “retificando” no modo reverso.

Adicionalmente, como ambos os tipos de portadores são injetados pelos eletrodos (e, conseqüentemente, transportados através do volume), correntes mais elevadas fazem com que se tenha uma maior taxa de recombinação destes portadores, resultando em uma maior intensidade de luz emitida. Portanto, a emissão de luz em PLEDs ocorre, preferencialmente, com o dispositivo polarizado no modo direto.

Nos capítulos subseqüentes desta tese, será feita uma apresentação dos detalhes dos processos de fabricação, dos resultados de caracterização elétrica e óptica e de uma discussão mais aprofundada sobre os mecanismos de funcionamento de PLEDs fabricados à base de derivados do PPV. O conhecimento e a compreensão dos mecanismos básicos que envolvem a excitação, o transporte de cargas e efeitos de recombinação e emissão de luz em polímeros permite que se possa projetar e/ou desenvolver estruturas que apresentem resultados de desempenho cada vez maiores.

2.3.2. Células eletroquímicas emissoras de luz – LECs.

Em função de fatores como o desbalanceamento entre as taxas de injeção de buracos e elétrons (devido à utilização de metais com funções-trabalho não apropriadas como eletrodos) e à baixa seção de choque de recombinação entre portadores de carga oposta (devido à menor mobilidade das cargas negativas em relação às cargas positivas), os primeiros PLEDs fabricados eram caracterizados por valores relativamente baixos de eficiência externa ($\eta_e = (n^\circ \text{ de fótons}) / (n^\circ \text{ de elétrons}) < 0,1\%$)^{4,26}. Embora a adoção de procedimentos como o “casamento” adequado das funções-trabalho dos metais utilizados como eletrodos, a utilização de camadas transportadoras/bloqueadoras de um dado tipo de portador e a otimização da geometria dos dispositivos tenham resultado em PLEDs com valores de eficiência externa de até 6%, a fabricação de *células eletroquímicas emissoras de luz (LECs)*²⁷ é ainda considerada como uma boa alternativa para se obter dispositivos que apresentem melhores valores de eficiência externa.

Figura 2.12: Esquema de funcionamento de uma célula eletroquímica emissora de luz. a) Na ausência de um campo elétrico externo; b) Logo após a aplicação de uma tensão V ; c) Emissão de luz após o dispositivo entrar no regime estacionário.

Do ponto de vista da geometria do dispositivo, LECs pouco se diferenciam de PLEDs. A diferença fundamental entre os dois tipos de dispositivos está na composição da camada ativa, formada pela mistura de um polímero conjugado (PPV ou um derivado) com um eletrólito polimérico. Um dos modelos mais aceitos atualmente sobre o mecanismo de funcionamento das LECs parte do princípio de que processos de oxi-redução reversível ocorram no polímero conjugado, dando origem a duas regiões com diferentes tipos de dopagem.

Neste modelo, o transporte iônico através do eletrólito polimérico, devido à aplicação de uma tensão V entre os eletrodos, causa um acúmulo de ânions (cátions) nas proximidades do eletrodo polarizado positivamente (negativamente). Com isso, buracos (elétrons) injetados no polímero conjugado, geram espécies oxidadas (reduzidas) cujas cargas são contrabalanceadas pelos contra-íons correspondentes (Figura 2.12-b). Estas espécies oxidadas (reduzidas) facilitam novamente a injeção de buracos (elétrons) pelos eletrodos e conseqüente formação de novas espécies oxidadas (reduzidas), sempre contrabalanceadas pelos respectivos contra-íons. Portanto, no equilíbrio, a situação obtida é a de duas regiões dopadas eletroquimicamente (uma “*tipo p*” e outro “*tipo n*”) separadas por uma estreita região isolante. Portanto, a dopagem eletroquímica do polímero conjugado faz com que os contatos se tornem praticamente ôhmicos para a injeção de ambos os tipos de portadores, da mesma forma como diminui a resistência elétrica através das regiões dopadas, fazendo com que haja um balanceamento na injeção e no transporte de cargas positivas e negativas até a região central, onde ocorre a recombinação e

conseqüente emissão de luz (Figura 2.12-c). Para completar, com a aplicação de uma voltagem no sentido contrário, os íons se acumulam no sentido oposto ao descrito acima e todo o processo se repete, mas no sentido inverso. Isso quer dizer que o dispositivo deve se comportar da mesma forma, inclusive no que diz respeito à emissão de luz, quando polarizado no sentido reverso.

Em vista disso, as LECs têm as seguintes características:

- i) Indiferença com a função trabalho dos eletrodos utilizados;
- ii) Menor resistência à injeção e ao transporte de cargas;
- iii) Maior eficiência externa, devido ao maior balanceamento de cargas;
- iv) Região de emissão de luz restrita à região central da amostra, evitando mecanismos de decaimento não-radiativo induzidos pelos eletrodos e degradação dos mesmos;
- v) Comportamento bipolar.

Recentemente, foram postos em dúvida os mecanismos envolvidos no funcionamento das LECs descritos acima. Neste modelo²⁸⁻³⁰, ignora-se que exista o efeito de “dopagem” causada por reações eletroquímicas. Em vez disso, considera-se que o acúmulo de cargas nas proximidades dos eletrodos faça com que o campo elétrico fique confinado na região das interfaces metal/polímero, facilitando a injeção de cargas eletrônicas. Após a injeção, os portadores eletrônicos se movem na direção do eletrodo oposto em um processo regido puramente por difusão, já que o campo elétrico no interior da amostra é praticamente nulo.

Portanto, apesar de se ter o domínio dos processos de fabricação deste tipo de dispositivo, ainda existem determinados aspectos relacionados aos seus mecanismos de operação que permanecem pouco esclarecidos até o momento, o que justifica o estudo de suas propriedades físicas.

2.3.3. Células fotovoltaicas e dispositivos fotocondutores.

Um terceiro conjunto de dispositivos cujas propriedades fundamentais estão relacionadas com os tópicos abordados neste trabalho é formado pelas células fotovoltaicas e dispositivos fotocondutores. Estes dispositivos operam no sentido inverso dos PLEDs, *i.e.*, apresentam uma resposta elétrica em função da excitação

com luz. O funcionamento deles é baseado no princípio de que a absorção de luz pode dar origem a pares elétron-buraco que podem ser separados por um campo elétrico (externo ou interno) e coletados como corrente em um circuito externo.

No caso específico de células fotovoltaicas, uma corrente em circuito fechado (I_{CC}), ou uma voltagem em circuito aberto (V_{CA}) é gerada pela incidência de luz. Este efeito fotovoltaico se deve ao campo elétrico intrínseco formado em função das barreiras *Schottky* nas interfaces metal/polímero. A eficiência de conversão de energia luminosa em energia elétrica depende muito da geometria do dispositivo. Para um dispositivo fotovoltaico ser eficiente, é preciso: i) que a absorção de luz seja intensa em uma ampla faixa do espectro visível; ii) que os pares fotogerados não voltem a se recombinar e ii) que, uma vez separados, os portadores sofram pouca resistência elétrica até serem coletados pelo circuito externo. Polímeros conjugados são bons materiais para a fotogeração de pares eletrônicos. No entanto, como a taxa de recombinação é bastante alta nestes materiais, geralmente se faz necessária a utilização de heteroestruturas usando materiais aceitadores/transportadores de cargas para a aumentar a sua eficiência. A utilização de misturas de derivados do PPV com compostos do tipo C_{60} ^{31–33} tem resultado em células fotovoltaicas com eficiências externas de até 5%.

Uma outra possibilidade de aplicação da fotogeração de portadores em polímeros conjugados é em matrizes de fotodiodos, utilizadas na aquisição de imagens. A capacidade de se cobrir largas áreas, a simplicidade das estruturas utilizadas, o baixo custo dos processos de fabricação, a abrangência de praticamente todo o espectro visível, a alta resposta fotocondutiva e o rápido tempo de resposta são aspectos que tornam comercialmente viável a fabricação deste tipo de dispositivo à base de materiais poliméricos.

CAPÍTULO 3

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS

Neste capítulo, é feita uma descrição das etapas realizadas na fabricação dos dispositivos poliméricos emissores de luz, desde a síntese e caracterização químico-estrutural dos polímeros conjugados, até o processamento dos filmes e a fabricação propriamente dita dos dispositivos. Adicionalmente, são ainda apresentados os resultados da caracterização das propriedades térmicas, morfológicas e eletroquímicas dos filmes obtidos.

3.1. Materiais Utilizados.

Nos dispositivos poliméricos emissores de luz estudados, a camada ativa é composta, no caso de PLEDs, por um filme do polímero conjugado puro, ou, no caso das LECs, por uma blenda entre o polímero luminescente e um eletrólito polimérico condutor iônico. De uma forma geral, eletrólitos poliméricos são compostos por uma matriz polimérica, de caráter polar, na qual é dissociado um sal de um metal alcalino, atuando como um meio de transporte de cargas iônicas. Pelo fato de serem meios

eletrolíticos sólidos, estes materiais possuem aplicações em produtos como baterias recarregáveis³⁴.

Serão descritos, nas seções subseqüentes, os procedimentos realizados na síntese e caracterização químico-estrutural dos polímeros conjugados utilizados, tão bem como os métodos de preparação dos eletrólitos poliméricos e das blendas usadas na fabricação de células eletroquímicas emissoras de luz.

3.1.1. Polímeros Conjugados. Síntese Química.

Dentre os polímeros conjugados que apresentam propriedades semicondutoras ideais para a fabricação de dispositivos emissores de luz, o poli(*p*-fenileno vinileno), PPV, e seus derivados constituem uma classe de destacada importância, devido, especialmente, a propriedades físicas bastante favoráveis tais como: boa capacidade de processamento, formação de filmes de excelente qualidade óptica, estabilidade química e alta eficiência da eletroluminescência.

Durante a parte inicial deste trabalho, além do próprio PPV, alguns de seus derivados (num total de quatro) foram sintetizados e testados como camada ativa dos dispositivos fabricados. Dentre os polímeros obtidos, o poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno, MEH-PPV, foi escolhido para a realização de um estudo mais extensivo das características dos dispositivos, em parte pelo maior domínio dos métodos envolvidos em sua síntese, em parte por suas boas propriedades físico-químicas.

No PPV, cuja cadeia principal é composta por anéis benzênicos unidos por ligações vinileno (estrutura **b** da Figura 3.1), o alto grau de conjugação é um fator determinante em suas propriedades como semicondutor orgânico. No entanto, esta estrutura também é responsável por sua baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, acarretando em um empecilho à sua ampla utilização em dispositivos. Uma solução usualmente utilizada para se contornar essa limitação é o uso de uma rota de síntese conhecida por *rota do precursor sulfônico*³⁵, na qual o produto final da síntese não é o PPV propriamente dito, e sim, uma solução aquosa de um polieletrólito, comumente designado por polímero precursor (estrutura **a** na Figura 3.1).

O polímero precursor dá origem ao PPV somente após um processo de *conversão térmica*, no qual os filmes, obtidos a partir do processamento das soluções

do precursor, são aquecidos a temperaturas em torno de 200 °C, em vácuo dinâmico, por um tempo que pode variar entre 1 e 6 horas. Este processo promove a liberação dos grupos sulfônicos ligados à cadeia principal do polímero, ocasionando a formação da ligação dupla vinílica e dando origem à estrutura conjugada do PPV.

Figura 3.1: Representação esquemática da estrutura do precursor sulfônico do PPV (**a**) que dá origem à forma final do PPV (**b**) após tratamento térmico. Estrutura de um derivado genérico dialcóxi substituído do PPV (**c**).

Uma outra forma encontrada para se contornar o problema da baixa solubilidade do PPV em sua forma final é a utilização de derivados que possuem grupos laterais, o que confere um razoável aumento em sua solubilidade. A Figura 3.1-**c** mostra a estrutura genérica de um dialcóxi-PPV, um dos tipos mais comuns de derivados do PPV utilizados. Nesta estrutura, grupos laterais (geralmente alifáticos) são ligados através de um átomo de oxigênio aos anéis benzênicos da cadeia principal do polímero.

A grande vantagem deste tipo de derivados do PPV é que, dependendo da rota de síntese adotada, os mesmos dispensam a necessidade de se utilizar um polímero precursor (e, por conseguinte, também a etapa de conversão térmica) para se chegar à forma final do polímero conjugado. Isso facilita a manipulação do material, possibilitando a determinação precisa da massa de polímero em soluções e, conseqüentemente, a determinação da proporção exata em massa dos constituintes de blendas utilizadas, por exemplo, em LECs.

Figura 3.2: Primeira etapa da síntese do MEH-PPV: eterificação do *p*-metóxi-fenol (**I**), resultando no 1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi) benzeno (**IV**).

A rota de síntese seguida para a obtenção dos derivados do PPV se baseia em uma reação de polimerização de Gilch ³⁶, recentemente modificada por Wudl ⁸ para sintetizar o MEH-PPV. Ela pode ser dividida, basicamente, em três etapas: i) eterificação de Williamson do *p*-metóxi-fenol (**I**) através de uma reação de substituição de um haleto de alquila (**III** na Figura 3.2); ii) Bisclorometilação do 1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)benzeno (**IV**) para dar origem ao monômero do MEH-PPV (**V**) (Figura 3.3-a); e iii) reação de polimerização do MEH-PPV (**VI**), realizada em meio básico não-aquoso (Figura 3.3-b). Entre cada uma dessas etapas, o produto resultante deve ser separado e purificado, o que torna a síntese dos polímeros relativamente trabalhosa e demorada. Após a última etapa de polimerização, na qual se obtém o polímero na forma de um pó avermelhado, ainda são necessárias etapas de purificação, filtragem e secagem do material antes de tê-lo pronto o uso, ou para o armazenamento. Uma descrição mais detalhada dos procedimentos de síntese adotados pode ser encontrada nas referências de 45 a 47, e, de forma mais geral, na referência 8.

Figura 3.3: Segunda e terceira etapas da síntese do MEH-PPV: a) Bisciorometilação do 1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)benzeno (**IV**) para obtenção do monômero (**V**); e b) polimerização do MEH-PPV (**VI**).

Em cada síntese, são obtidos, aproximadamente, 300 a 400 mg de MEH-PPV puro, partindo de 0,2 mol do produto **I** e de 0,22 mol do produto **III**.

As rotas de síntese seguidas para a obtenção de outros derivados do PPV, cujos substituintes também são cadeias alifáticas, tais como o poli(2-metóxi, 5-(2'-hexilóxi)-1,4-fenileno vinileno), MH-PPV (Figura 3.4) em pouco diferem da rota do MEH-PPV descrita acima, substituindo-se somente o reagente **III** na primeira etapa pelo haleto de alquila apropriado. Embora pequenas modificações nos grupos laterais possam ocasionar grandes diferenças em algumas propriedades físicas tais como a solubilidade e a capacidade de formação de filmes, do ponto de vista da estrutura eletrônica, espera-se que os dialcóxi-PPV sintetizados possuam características bastante semelhantes entre si, já que a estrutura conjugada do polímero pouco se altera devido à mudança destes grupos³⁷⁻⁴⁰.

Figura 3.4: Estrutura dos dialcoxi-derivados do PPV (MH-PPV e MEH-PPV) estudados.

Dois dos outros derivados do PPV ainda sintetizados em nosso trabalho têm, no lugar de uma cadeia lateral alifática, uma pequena cadeia de um oligoéter linear como substituinte. Essa substituição tem o objetivo de se obter polímeros conjugados que apresentem uma maior compatibilidade com o poli(óxido de etileno), PEO, (que também é um poliéter) utilizado em LECs ⁴¹⁻⁴⁴.

Um desses polímeros é um homopolímero, o poli(2-metóxi-5-trietoximetoxi-1,4-fenileno vinileno), MTEM-PPV, (composto **D** na Figura 3.6-a) enquanto o segundo é um copolímero estatístico deste primeiro com o MEH-PPV, produzido a partir dos monômeros obtidos durante as primeiras etapas da síntese dos dois homopolímeros, e designado por (MEH-co-MTEM)-PPV (composto **F** na Figura 3.6-b). Procuraremos, a seguir, fazer somente uma descrição resumida dos procedimentos experimentais adotados nos processos de síntese destes materiais, dado que uma descrição mais detalhada ⁴⁵⁻⁴⁸ se encontra aquém do escopo do presente trabalho.

Figura 3.5: 1ª etapa da síntese do monômero do MTEM-PPV: obtenção do metoxi-trietoximetoxi benzeno (**B**) através de reação de substituição do cloreto de trietilenoglicol monometilado (**A**).

A princípio, o processo de obtenção do monômero do MTEM-PPV deve ser semelhante ao do monômero do MEH-PPV. No entanto, algumas dificuldades de caráter prático fazem com que sua síntese seja razoavelmente mais complicada. De início, deve-se sintetizar e purificar o composto **A** da Figura 3.5 em substituição ao

haletos de alquila (**4** na Figura 3.2) usado na primeira etapa da síntese do monômero do MEH-PPV, já que o mesmo não é encontrado comercialmente. Além disso, devido à maior solubilidade dos produtos intermediários e do próprio monômero do MTEM-PPV, a separação e a purificação dos mesmos não podem ser feitas através de procedimentos simples de cristalização, tal como feito durante a síntese do MEH-PPV. Estes produtos intermediários (**A**, **B** e **C**) têm que ser, portanto, destilados, a vácuo, enquanto o monômero (**D**) deve ser separado em coluna cromatográfica, com o auxílio de uma lâmpada de luz na região do ultravioleta. Esses processos tornam a síntese não somente mais complexa, mas também fazem com que a quantidade de material resultante seja bastante reduzida em comparação com a síntese de outros derivados do PPV.

Figura 3.6: a) reação de polimerização do MTEM-PPV (**D**); b) Reação de polimerização do copolímero estatístico (MEH-MTEM)-PPV (**F**) em uma proporção de 70:30.

Uma vez obtido o monômero do MTEM-PPV, a reação de polimerização do homopolímero (Figura 3.6-a) é realizada tendo como meio reacional uma solução concentrada de Na^+OH^- em dimetil formamida (DMF), em contraste à solução de

tert-butóxido de potássio ($t\text{-BuO}^-\text{K}^+$) em tetrahidrofurano (THF) usada na obtenção dos alcóxi-derivados do PPV.

Na síntese do copolímero, por outro lado, o meio reacional é o mesmo usado na polimerização dos outros dialcoxi-PPV ($t\text{-BuO}^-\text{K}^+$ em THF) sendo, no entanto, o processo de adição dos reagentes dividido em duas etapas (Figura 3.6-b). A proporção de alimentação utilizada dos dois monômeros ao meio reacional foi de 70:30 (MEH-PV:MTEM-PV), o que se reflete na composição final do copolímero, confirmada pelo resultado da análise elementar do composto. A síntese deste copolímero é a alternativa encontrada para se obter um polímero conjugado com grupos oligoéter laterais usando uma menor quantidade do monômero do MTEM-PPV, dada a dificuldade em sua obtenção.

Por fim, as propriedades químico-estruturais dos polímeros sintetizados* e de seus respectivos monômeros foram caracterizadas por técnicas de análise tais como distribuição de massa molecular por cromatografia de permeação de gel (GPC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de próton e de carbono e espectroscopia de transmissão no infravermelho (FTIR).

Tabela 3-1: Resumo dos resultados das análises das distribuições de massa molecular obtidas por cromatografia de permeação de gel nos polímeros sintetizados.

Polímero	M_n (g.mol ⁻¹)	DPM	M_0 (g.mol ⁻¹)
MEH-PPV	69.000	8,5	143
MH-PPV	35.000	5	126
MTEM-PPV	15.000	4	173
MEH-co-MTEM-PPV	18.000	7	-

As análises das distribuições de massa molecular indicaram valores médios de massa molecular (M_n) entre 15.000 e 69.000 g.mol⁻¹ e índices de polidispersividade média (DPM) entre 4 e 8,5 (vide Tabela 3-1). Isso significa que o número médio de unidades monoméricas (dada a massa molar M_0 de cada unidade monomérica) por molécula polimérica está entre 86 e 480. Levando em conta que a extensão média de conjugação de oligômeros do PPV dificilmente ultrapassa a 20 unidades monoméricas^{49, 50}, é de se esperar que o comprimento de cadeia dos

* A síntese e a caracterização químico-estrutural destes polímeros foram tema do trabalho de pós-doutorado da Dra. Luisa M. Carvalho no Grupo de Polímeros do IFSC, realizado entre 1998 e 2000.

polímeros obtidos seja suficiente para que os mesmos tenham o grau de conjugação necessário para se apresentar as propriedades semicondutoras desejadas.

Os resultados provenientes da análise elementar e dos espectros de FTIR e de RMN dos polímeros e de seus respectivos monômeros serviram para comprovar que os compostos sintetizados apresentavam a composição e as propriedades estruturais esperadas. O gráfico da Figura 3.7 mostra, a título de ilustração, os espectros de transmissão no infravermelho dos polímeros sintetizados (MH-PPV, MEH-PPV, MTEM-PPV e MEH-co-MTEM-PPV) na região das “impressões digitais”. A Tabela 3-2 apresenta a relação dos principais picos de absorção nesta região, tão bem como a associação a suas respectivas origens.

O que se observa é que os espectros do MH-PPV e do MEH-PPV (dada a grande semelhança entre suas estruturas químicas) são praticamente idênticos. Já o espectro do MTEM-PPV também se assemelha ao do MEH-PPV (devido à semelhança na estrutura da cadeia principal de ambos os polímeros), sendo a principal diferença o pico a 1108 cm^{-1} , relacionado com o modo de vibração da deformação axial assimétrica do grupo oligoéter lateral, ausente no MEH-PPV. O espectro do copolímero, por outro lado, apresenta características dos espectros de ambos os homopolímeros, como já era de se esperar. Um outro modo de vibração bastante importante presente em todos os polímeros sintetizados aparece em torno de 968 cm^{-1} (MEH-PPV), relacionado com o movimento de flexão de um grupo trans-vinileno*, que é justamente o grupo que determina o grau de conjugação dos derivados do PPV.

Os resultados de RMN dos monômeros obtidos servem para atestar o grau de pureza, superior a 95%, informação confirmada também por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC), que resultou em índices que vão desde 97% até 99,5%.

* o pico relacionado com o modo de estiramento deste grupo, a 3061 cm^{-1} , também foi observado nos espectros de FTIR em uma escala mais ampla.

Figura 3.7: Espectros de FTIR dos polímeros obtidos.

Tabela 3-2: Associação dos picos nos espectros de FTIR dos polímeros obtidos.

	Número de onda (cm ⁻¹)			Assinalamento
	MTEM-PPV	(MEH-co-MTEM)-PPV	MEH-PPV	
(a)	1602	1601	1607	*Deformação axial C-C do anel fenílico 1 ^{51, 52}
(b)	1502	1504	1504	Deformação axial C-C do anel fenílico 2
(c)	1461	1463	1463	Deform. angular assimétrica C-H do CH ₃
(d)	1412	1413	1413	Deform. axial C-C do anel fenílico 3
(e)	1350	1350	1353	Deform. angular C-H fora do plano CH ₂
(f)	1243	1258	1256	Deform.angular no plano C-H do anel fenílico
(g)	1206	1206	1205	Deform.axial assim. C-O-C alquil aril éter ^{51 52}
(h)	1108	1098	1112	*Deform. axial assim. C-O-C alquil aril éter ⁵³
(i)	1055	1038	1040	Deform. axial simétr. C-O-C alifático
(j)	972	970	968	*Deform. ang. fora plano C-H trans-vinilen. ⁵³
(k)	851	861	860	Deform. ang. C-H fora do plano do anel fenílico
(l)	802	800	800	*Origem desconhecida
(m)	757	757	757	Deform. angular assimétrica C-H no plano CH ₂

3.1.2. Eletrólitos Poliméricos.

Eletrólitos poliméricos representam uma boa opção quando se deseja obter um meio sólido que combine condutividade iônica e as propriedades mecânicas características de materiais poliméricos. De uma forma geral, pode-se dizer que

existem dois tipos básicos de eletrólitos poliméricos: i) polímeros que possuem cátions ou ânions ligados à cadeia polimérica, *i.e.*, polieletrólitos e ii) misturas provenientes da solvatação de sais iônicos, de baixa energia de dissociação, em polímeros que possuem grupos fortemente polares. Devido à baixa mobilidade dos íons em polieletrólitos, os mesmos resultam em baixos valores de condutividade e, por esta razão, seu uso se mostra bastante restrito. Por outro lado, no segundo grupo, cátions e ânions do sal não estão ligados através de ligações covalentes à matriz polimérica. Esta interação se dá através de reações do tipo ácido-base de Lewis entre cátions (ânions) e sítios doadores (receptores) de elétrons da matriz polimérica. Isso faz com que os íons possuam uma maior liberdade para se mover sob a ação de um campo elétrico externo aplicado, resultando em uma maior mobilidade iônica e, conseqüentemente, em maiores valores de condutividade.

O eletrólito polimérico escolhido para ser usado nas células eletroquímicas emissoras de luz (LECs) fabricadas foi o poli(óxido de etileno), PEO, de alta massa molecular ($M_w = 5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$), complexado com um sal de lítio. O PEO é um dos materiais mais utilizados como matriz polimérica de sais alcalinos, devido à sua alta condutividade iônica e suas relativamente boas propriedades mecânicas. Neste material, os átomos de oxigênio atuam como doadores de elétrons (bases de Lewis), atraindo para perto de si, cátions do sal dissociado. Cada cátion fica, na realidade, solvatado por vários átomos de oxigênio da cadeia polimérica, o que resulta em uma interação relativamente fraca deste com a cadeia.

Figura 3.8: Fórmulas estruturais do a) poli(óxido de etileno), PEO, e b) do triflato de lítio.

Embora uma variedade de sais alcalinos possa ser usada em combinação com o PEO, sais de lítio são particularmente interessantes pelo fato do lítio, em função de seu pequeno número atômico, possuir uma alta mobilidade em uma matriz polimérica sólida, resultando em altos valores de condutividade iônica. O sal escolhido em nosso trabalho foi o trifluormetilsulfonato de lítio (triflato de lítio - $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$), no lugar do tradicionalmente utilizado o perclorato de lítio (ClO_4Li). Uma das vantagens da utilização deste sal é que a carga negativa do ânion se encontra mais uniformemente distribuída, o que dá origem a uma menor energia de

dissociação e, conseqüentemente, a valores mais altos de condutividade iônica do complexo.

Apesar da condutividade iônica do PEO estar estreitamente relacionada com sua fase amorfa, a fase cristalina também pode contribuir significativamente para a condutividade iônica entre a temperatura de transição vítrea ($T_g \approx -50\text{ }^\circ\text{C}$) da fase amorfa e a temperatura de fusão ($T_m \approx 75\text{ }^\circ\text{C}$) da fase cristalina, que é justamente a faixa de temperatura que abrange a temperatura ambiente.

Diferentemente dos polímeros conjugados em questão, tanto a matriz polimérica (PEO) quanto o sal ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) utilizados nas LECs fabricadas puderam ser obtidos comercialmente (Aldrich), se fazendo, portanto, desnecessária a síntese química destes materiais.

3.2. Preparação das Soluções dos Polímeros.

Conforme visto antes, uma grande vantagem dos derivados substituídos do PPV em relação ao PPV e a outros polímeros conjugados é a sua boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos comumente encontrados em laboratório (clorofórmio, diclorometano, THF, xileno, tolueno, benzeno, etc.). Isso possibilita não somente que os mesmos sejam processados diretamente na forma de filmes, sem a necessidade de uma pré-etapa de conversão térmica (como é o caso do PPV), mas também que seja possível o estudo das propriedades ópticas, tais como absorção e a emissão, destes materiais na forma de soluções.

A preparação de soluções dos derivados do PPV é feita a partir da simples dissolução de uma massa conhecida do polímero em volumes conhecidos do solvente desejado. As concentrações das soluções tipicamente utilizadas na preparação de filmes dos polímeros variam em torno de 5 a 10 mg.mL^{-1} , dependendo da viscosidade apresentada pela solução. Para a realização das medidas ópticas, soluções mais diluídas (abaixo de 1 mg.mL^{-1}) têm de ser utilizadas, dado o alto coeficiente de absorção destes materiais (em torno de $2 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$ na região do máximo de absorção).

O solvente que apresentou os melhores resultados (boa solubilidade, boa qualidade óptica dos filmes, formação de filmes homogêneos) na preparação dos

filmes dos derivados do PPV estudados foi o clorofórmio, sendo este, por conseguinte, adotado como o solvente “padrão” em nosso trabalho.

As blendas usadas nas LECs produzidas foram obtidas através da mistura simples entre soluções, previamente preparadas, dos polímeros conjugados e dos eletrólitos poliméricos, em uma mistura compatível de solventes. Como o PEO também apresenta uma boa solubilidade em clorofórmio, foram utilizadas soluções em concentrações variando entre 6 e 8 mg.mL⁻¹. Por outro lado, soluções de CF₃SO₃Li tiveram que ser preparadas, usando acetonitrila como solvente, dada sua baixa solubilidade em clorofórmio. As soluções do eletrólito foram, portanto, preparadas pela mistura entre soluções de PEO e de CF₃SO₃Li. Para que o uso de acetonitrila como solvente tivesse uma influência mínima na preparação dos filmes, usou-se uma proporção de 10:1, em volume, entre a solução de PEO e a solução de CF₃SO₃Li. A proporção padrão O:Li⁺ usada nos eletrólitos foi de 20:1 (*i.e.*, 20 átomos de oxigênio solvatando um cátion Li⁺), o que equivale a uma proporção em massa de 1:0,18 (PEO:CF₃SO₃Li). Por fim, as soluções das blendas poliméricas utilizadas foram preparadas através da mistura entre a solução do polímero conjugado e a solução do eletrólito, cuja proporção básica utilizada, na maior parte dos experimentos realizados, foi de 1:1 (m:m).

Antes de sua utilização na preparação de filmes, as soluções dos polímeros utilizados devem ser filtradas (com o auxílio de uma seringa de vidro) em filtros Durapor® (Millipore), com poros de 0,45 µm, para evitar que impurezas, ou mesmo aglomerados formados pela gelificação do polímero, possam prejudicar a qualidade dos filmes obtidos.

3.3. Preparação das Amostras e dos Dispositivos.

Os métodos utilizados na deposição da camada polimérica e no tratamento da superfície dos substratos utilizados são determinantes nas propriedades físicas de um dispositivo polimérico. Para se obter características mínimas desejáveis tais como alta reprodutibilidade, longo tempo de vida e longa estabilidade, é preciso que o filme polimérico seja homogêneo, de espessura uniforme e praticamente livre de defeitos em toda extensão de sua área útil. Além disso, é necessário que as interfaces polímero/metal sejam as mais limpas, regulares e isentas de quaisquer defeitos

IFRR - 082 - 11/03/2014 - 14:11:11

possíveis, o que não é uma condição fácil de se obter. Tendo em vista esses aspectos, cuidados especiais, que vão desde a limpeza e preparação dos substratos utilizados até as técnicas de processamento dos filmes e deposição dos eletrodos metálicos, devem ser tomados durante a fabricação dos dispositivos poliméricos propriamente ditos. Descreveremos, portanto, nesta seção, alguns procedimentos experimentais adotados na fabricação dos filmes e dispositivos poliméricos estudados.

3.3.1. *Preparação dos Substratos.*

A limpeza e o tratamento da superfície do substrato sobre o qual o filme polimérico é depositado é de fundamental importância para a obtenção de uma amostra de boa qualidade. Impurezas provenientes de resíduos de origem orgânica ou inorgânica podem não somente gerar defeitos durante a formação dos filmes, mas também atuar como agentes contaminantes, mudando as propriedades químicas e/ou físicas do polímero em seu contato. Além disso, é conveniente que os substratos sejam preparados de modo a possuírem características que facilitem a montagem dos dispositivos e a realização das medidas de caracterização dos mesmos.

Foram utilizadas placas de vidro, de 1,1 mm de espessura, recobertas por uma fina camada (150 nm) de ITO, com resistência laminar entre 8 e 12 $\Omega/\square$ (Delta Technologies), cortadas em lâminas de dimensões 12x14 mm. Após o corte dos substratos nas dimensões desejadas, uma estreita faixa da camada de ITO (de 12x4 mm) é removida através de um ataque ácido seletivo, a partir de uma suspensão aquosa de pó de zinco e uma solução diluída de HCl (1 M), para se evitar possíveis curtos-circuitos nas etapas posteriores de deposição dos contatos metálicos superiores.

Em seguida, os substratos são limpos em isopropanol e passam por tratamentos químicos que têm o objetivo de melhorar as propriedades de contato, ou mesmo, aumentar a função trabalho⁵⁴ do ITO. Nessa segunda etapa, basicamente dois procedimentos diferentes de tratamento da superfície dos substratos foram utilizados. O primeiro deles, comumente denominado de *hidrofilização RCA em meio básico*, se baseia em aquecer os substratos entre 75 e 85 °C, imersos em uma solução básica (H₂O:H₂O₂:NH₄OH a 5:1:1 em volume), por 10 a 20 minutos. O segundo, se limita a agitar os substratos, por cerca de 10 minutos, usando um agitador ultra-sônico, em uma solução ácida diluída de água-régia (H₂O:HCl:HNO₃ a

20:1:1 em volume)⁵⁵. Resultados provenientes de medidas de espectroscopia fotoeletrônica na região do ultravioleta-vísivel (UPS) e de diferença de potencial de contato (*Kelvin probe*) de eletrodos de ITO tratados por água régia⁵⁶ mostram que estes tratamentos podem aumentar significativamente a função-trabalho do ITO, o que representa em uma grande vantagem para dispositivos emissores de luz.

Por fim, os substratos são lavados abundantemente com água destilada e secos em fluxo de nitrogênio seco, ficando, então, prontos para a deposição dos filmes poliméricos.

3.3.2. *Processamento dos Filmes Poliméricos.*

Tendo em mãos as soluções dos polímeros estudados e os substratos limpos e tratados, a etapa seguinte na produção dos dispositivos é a deposição dos filmes poliméricos. Dentre as técnicas de processamento de filmes finos disponíveis em nosso laboratório (*casting*, automontagem, Langmuir-Blodgett e *spin coating*), a técnica de *spin coating* é a que se mostrou mais conveniente para a aplicação em dispositivos. Essa técnica, além de ser muito simples de ser implementada, resulta na obtenção de filmes bastante homogêneos e uniformes. A espessura dos filmes obtidos pode variar, aproximadamente, entre 50 e 2000 nm, dependendo, basicamente, da concentração e viscosidade da solução polimérica e da velocidade de rotação dos substratos. Algumas desvantagens, entretanto, apresentadas por esta técnica são o relativamente alto desperdício de material e a dificuldade para se cobrir superfícies muito pequenas. Após a obtenção dos filmes, os mesmos são secos em vácuo (~ 1 mbar), a temperaturas entre 60 e 100 °C, por no mínimo 2 horas, para liberação de quaisquer resquícios de solventes.

3.3.3. *Evaporação dos Eletrodos Metálicos.*

Após a deposição e secagem dos filmes sobre os substratos de ITO, eletrodos metálicos são evaporados termicamente, em alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar), sobre a camada polimérica, usando máscaras mecânicas que dão origem a padrões tais como os ilustrados na Figura 3.9-b. Os eletrodos possuem uma área útil de aproximadamente 16 mm² (8 x 2 mm) e espessura entre 30 e 100 nm. Com essas dimensões, é possível

se obter, em um mesmo filme polimérico, até três dispositivos distintos (Figura 3.9-b), mas com características geométricas semelhantes.

Nesta etapa, diferentes metais (Al, Au, Mg) podem ser usados, com o objetivo de se investigar a influência da função trabalho do cátodo na operação dos dispositivos. Embora metais alcalinos, como o cálcio ($\phi_{Ca} \approx 2.8$ eV), sejam ideais para se obter dispositivos de maior eficiência⁵⁷, a alta reatividade desses metais também os torna muito sensíveis ao oxigênio e à água presentes no ar. Em vista disso, se fazem necessárias a manipulação e a realização de todas as outras etapas de fabricação dos dispositivos em atmosfera inerte. A necessidade de se adotar estes cuidados especiais, além de outros problemas tais como a possibilidade de contaminação do sistema de metalização, faz com que a utilização destes metais seja bastante restrita. Por esta razão, o metal de mais baixa função-trabalho que utilizamos foi o magnésio ($\phi_{Mg} \approx 3.7$ eV), que, além de ser relativamente estável na atmosfera ambiente, resultou em uma considerável melhora no desempenho dos dispositivos fabricados, em comparação com dispositivos com cátodos de alumínio.

Figura 3.9: a) Representação esquemática da vista lateral de um dos dispositivos poliméricos emissores de luz fabricados; b) Vista superior.

Após a evaporação dos eletrodos, conexões com o circuito externo são feitas através de fios finos de prata colados com tinta prata. Na representação esquemática da vista lateral de um destes dispositivos (Figura 3.9-a) pode-se observar a razão da remoção da faixa de ITO descrita na seção 3.3.1. Este procedimento tem por objetivo evitar que uma eventual difusão da tinta prata, através do filme polimérico, dê origem a um curto-circuito entre o eletrodo superior metálico e o eletrodo inferior de ITO.

Durante as etapas de fabricação e caracterização dos dispositivos procura-se também expor ao mínimo possível os dispositivos à atmosfera ambiente e à luz,

evitando, dessa forma, a degradação dos contatos e do próprio filme polimérico. Para tanto, as amostras são armazenadas em dessecadores de vidro, com sílica gel e a vácuo, até o momento das medidas de caracterização, sempre realizadas em sistemas com atmosfera controlada (vácuo ou gás inerte). Uma outra forma de se prevenir a degradação dos dispositivos é o encapsulamento dos mesmos em atmosfera inerte.

3.4. Caracterização dos Filmes.

Nesta seção, são apresentados os resultados da caracterização físico-química dos filmes obtidos através de resultados de análise térmica, imagens de microscopia de força atômica (AFM) e medidas de voltametria cíclica.

3.4.1. *Análise Térmica dos Polímeros.*

A análise das propriedades térmicas dos polímeros e blendas preparadas pode ser utilizada para se determinar a faixa de estabilidade e a existência de possíveis transições de fase dos materiais estudados dentro do intervalo de temperatura no qual os dispositivos operam. Para tanto, duas técnicas foram utilizadas: calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

A análise por DSC se baseia em determinar temperaturas de transição através da comparação da temperatura de uma amostra do polímero que se deseja caracterizar com a de uma referência inerte no intervalo de temperatura de teste. Qualquer variação na diferença de temperatura entre as amostras durante o aquecimento, que é realizado a uma taxa constante, é representada por um pico (endotérmico ou exotérmico) na curva da quantidade de calor *versus* temperatura e pode indicar uma transição térmica do polímero ou blenda investigado⁵⁸. A forma do pico e a quantidade de calor envolvida permitem analisar e identificar a transição em questão.

Nos ensaios realizados, foi utilizado um sistema de análise térmica, modelo 7 Series, da Perkin Elmer. Para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros estudados, a amostra é primeiramente resfriada rapidamente (a uma taxa de 200 °C/min) desde a temperatura ambiente até -90 °C sendo, em seguida, aquecida lentamente até 280 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio.

Por outro lado, a análise termogravimétrica, geralmente empregada para avaliar a estabilidade térmica de um material polimérico, se baseia na medida da variação percentual de massa de uma amostra em função da temperatura. Fenômenos como absorção, desorção, sublimação e decomposição do material podem ser observados por TGA. Nas medidas, utilizou-se um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA-50, operando no intervalo de temperatura de 20 a 500 °C. Os ensaios são realizados com as amostras em recipientes de platina, sob fluxo de nitrogênio e a uma taxa de aquecimento constante (10 °C/min).

A Tabela 3-3 apresenta um resumo dos resultados, cada um proveniente do valor médio de três análises, da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de fusão (T_m), ambas determinadas por DSC, assim como a temperatura na qual os polímeros começam a sofrer degradação (T_d), detectada por TGA através da perda percentual em massa, dos polímeros puros e de algumas de suas blendas.

Estes resultados mostram que os materiais estudados apresentam uma boa faixa de estabilidade térmica, registrando perdas significativas de massa somente a temperaturas superiores a 240 °C, sendo que os derivados do PPV, quando puros, são estáveis até temperaturas superiores a 280 °C. Além disso, pode-se observar que ocorre alguma interação entre os componentes das blendas, já que as temperaturas de transição vítrea e de fusão apresentam diferenças dos resultados obtidos para os materiais puros.

No que diz respeito à fase amorfa do PEO, observa-se um aumento da T_g (de -50 °C para -42 °C) quando se adiciona o sal de lítio, efeito também observado na blenda MEH-PPV:PEO:sal. Um outro aspecto, também relacionado com a interação entre os componentes das blendas, é a diminuição da temperatura de fusão da blenda MEH-PPV:PEO:sal em comparação com a mistura PEO:sal. Neste caso, a adição do MEH-PPV age no sentido de reduzir o tamanho dos cristalitos formados pela fase cristalina do complexo PEO:sal, alterando, portanto, a estrutura da fase cristalina da blenda.

Tabela 3-3: Dados da análise térmica dos polímeros e blendas.

Amostra	DSC		TGA	
	T _g (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)	Perda de massa (%)
MTEM-PPV	-	-	293	6
(MEH-co-MTEM)-PPV	-	-	296	6
MH-PPV	222	-	317	6
MEH-PPV	220	-	320	6
MEH-PPV:PEO:Sal (1:1:0,18)	-43	70	270	6
PEO	-50	76	270	4
PEO:Sal (1:0,18)	-42	75	240	6

Embora a determinação das temperaturas de transição das blendas dos polímeros conjugados com o eletrólito polimérico seja uma boa forma de se avaliar o grau de miscibilidade entre os seus constituintes, não foi possível realizar os ensaios de DSC com os derivados do PPV com grupos oligoéter laterais (MTEM-PPV e [MEH-co-MTEM]-PPV), devido à reduzida quantidade sintetizada destes polímeros.

3.4.2. *Propriedades Morfológicas dos Filmes. Microscopia de Força Atômica.*

As propriedades morfológicas da superfície dos filmes poliméricos fabricados foram analisadas através de imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM)⁵⁹. Esta análise tem por objetivo se observar, em primeiro lugar, a qualidade da superfície dos filmes depositados sobre os substratos e, em segundo lugar, a influência das características dos constituintes na separação de fases que ocorre nas blendas poliméricas.

Figura 3.10: Imagens de relevo, obtidas por AFM, no modo contato, de um filme de PEO puro: a) 50x50 μm ; b) 10x10 μm .

A técnica de AFM se baseia em se construir imagens a partir de informações provenientes da deflexão de uma ponta de contato presa a uma haste metálica flexível, de constante de mola inferior à constante de mola das ligações interatômicas, sob a qual a amostra executa um movimento de varredura. Diferentemente de outras técnicas de microscopia de alta resolução, a microscopia de força atômica é uma poderosa ferramenta na análise não-destrutiva de superfícies de materiais tanto condutores quanto isolantes, tendo uma particular aplicação em materiais orgânicos e biológicos⁶⁰. As imagens de AFM foram obtidas em um sistema AFM/STM Nanoscope III (Digital Instruments) operando no *modo contato*.

A Figura 3.10 mostra as imagens de AFM, em duas escalas diferentes, do relevo de um filme de PEO puro, depositado por *spin coating*, sobre um substrato de vidro hidrofiliado conforme descrito na seção 3.3.1. Observa-se que o PEO apresenta uma estrutura fibrilar (Figura 3.10-b) que, em uma maior escala, se ordena em esferulitos (Figura 3.10-a). Esta observação está de acordo com a expectativa de que o PEO apresente um alto grau de cristalinidade à temperatura ambiente.

Figura 3.11: Imagens de relevo, obtidas por AFM, no modo contato, de um filme de PEO complexado com $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (1:0,18 m/m): a) 50x50 μm ; b) e c) 10x10 μm .

Analisando as imagens obtidas de um filme de PEO complexado com o sal de lítio (em uma proporção 1:0,18 em massa) observa-se que o polímero ainda apresenta uma estrutura fibrilar (Figura 3.11-c), no entanto, não se pode mais perceber a formação de esferulitos como nas imagens do PEO puro. Além disso, observa-se o aparecimento de regiões (Figura 3.11-b) em que não se percebe, dentro da escala utilizada, nenhum padrão claro de ordenamento, o que pode estar relacionado com a formação de aglomerados da fase amorfa do polímero ou, pelo menos, de regiões cristalinas nas quais houve uma redução significativa do tamanho dos cristalitos formados. Estas observações indicam que a adição do sal efetivamente age no sentido de alterar a estrutura da fase cristalina do polímero.

Figura 3.12: Imagem de relevo, obtidas por AFM (modo contato), de: a) um filme de MEH-PPV puro; b) uma blenda MEH-PPV:PEO (1:1 m:m).

A imagem de um filme de MEH-PPV puro, sobre um substrato de ITO, (Figura 3.12-a) mostra a formação de um filme bastante homogêneo, uniforme e de boa qualidade, apresentando uma pequena variação no relevo (o que pode ser notado pela escala vertical indicada ao lado da imagem) na escala utilizada e, conseqüentemente, um valor de rugosidade média da superfície relativamente baixo (em torno de 8 nm). Este resultado explica, em parte, as boas propriedades elétricas e ópticas geralmente observadas em filmes destes materiais puros.

Em uma blenda MEH-PPV:PEO (1:1 m/m), por outro lado, obtém-se uma morfologia completamente distinta das observadas em filmes dos polímeros puros. A imagem da Figura 3.12-b mostra a formação de uma estrutura que se assemelha à de uma “rede” irregular. Nessa estrutura, que aparenta possuir uma característica tridimensional, a idéia é que um “esqueleto”, composto predominantemente por um dos constituintes da blenda, seja envolvido pelo segundo componente^{61,62}. Esse efeito ocorre basicamente devido à diferença do caráter polar dos dois polímeros, que promove uma separação de fases entre o MEH-PPV e o PEO.

Figura 3.13: Imagens de relevo, obtidas por AFM (modo contato), de uma blenda MEH-PPV:PEO:sal (1:1:0,18 m/m): a) 50x50 μm ; b) 10x10 μm .

A formação de uma rede interpenetrante tridimensional^{63,64} pode ser mais evidenciada em uma blenda MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li (1:1:0,18 m/m), cujas imagens são mostradas na Figura 3.13. Com a adição do triflato de lítio à blenda, observa-se um considerável aumento no tamanho relativo dos domínios formados. Isso se deve provavelmente à maior separação de fase entre o polímero conjugado e o eletrólito polimérico, dado que o complexo PEO:sal tem, a princípio, uma natureza mais polar que o PEO puro.

Para identificação das fases observadas nestas blendas, os filmes são imersos em água (que é solvente do PEO e do sal, mas não do MEH-PPV) por cerca de 24 horas e, ao final desse tempo, agitadas, em um agitador ultra-sônico, por 5 minutos para a remoção seletiva da fase formada pelo PEO:sal. Após este tratamento, novas imagens de AFM do filme foram obtidas, nas quais observou-se que a estrutura remanescente era ainda bastante parecida com o arranjo formado pelas regiões mais altas (vide escala vertical) da imagem da Figura 3.13-b. A partir disso, concluiu-se que a estrutura com a forma de “rede” seja composta basicamente pelo MEH-PPV, ao passo que a fase formada pelo complexo PEO:sal deve preencher os espaços intersticiais. Esta estrutura satisfaz perfeitamente as condições para que haja, ao mesmo tempo, transporte iônico (pelo eletrólito polimérico) e transporte eletrônico (pelo polímero conjugado) através de toda a extensão do filme, já que mantém a continuidade de ambas as fases na direção da passagem da corrente elétrica.

Figura 3.14: Imagens de relevo, obtidas por AFM, no modo contato, de blendas do tipo DPPV:PEO:sal (1:1:0,18 m/m): a) (MEH-co-MTEM)-PPV; b) MTEM-PPV.

No entanto, quando a separação entre as fases é muito pronunciada, aglomerados muito grandes de uma determinada fase podem ser formados, o que pode prejudicar o funcionamento do dispositivo devido a efeitos indesejáveis tais como não-uniformidade da densidade de corrente (que pode levar a uma mais rápida deterioração do dispositivo) e elevada capacitância da amostra (que implica em longos tempos de resposta elétrica).

A solução para estes problemas é aumentar a interação entre os constituintes da blenda, diminuindo a separação entre as fases, mas ainda mantendo a estrutura de uma rede interpenetrante. Esse aumento da interação entre os componentes da blenda

pode ser obtido através da utilização de aditivos que têm efeito surfactante⁶⁵ ou então através da síntese de polímeros que possuem um caráter anfifílico⁶⁶. Esta segunda condição pode ser obtida através da síntese de derivados do PPV com grupos oligoéter laterais. Esses grupos laterais são fortemente polares possuem uma boa afinidade com as cadeias de PEO, podendo, inclusive, se complexar com o sal de lítio usado nas blendas,. A cadeia principal, por outro lado, possui um caráter apolar, característico do PPV e seus derivados alcoxi-substituídos. Portanto, a utilização de misturas do copolímero (MEH-co-MTEM)-PPV e do homopolímero MTEM-PPV com PEO:sal dá origem a filmes com uma morfologia mais “fina” (Figura 3.14) que os filmes obtidos com blendas MEH-PPV:PEO:sal. Além da formação de domínios de menor tamanho, os filmes das misturas destes derivados com o eletrólito polimérico apresentam valores de rugosidade da superfície relativamente inferiores aos observados em blendas do tipo MEH-PPV:PEO:sal, o que é um ponto favorável no que diz respeito à morfologia dos filmes fabricados.

3.4.3. Caracterização Eletroquímica. Potenciais de Oxi-redução.

A caracterização eletroquímica de polímeros conjugados pode ser utilizada para a determinação dos potenciais de oxi-redução destes materiais em estados não-neutros. Segundo o modelo de operação de LECs baseado no efeito de dopagem eletroquímica^{27, 65}, o transporte eletrônico se dá através de regiões do polímero conjugado dopado eletroquimicamente. Portanto, medidas eletroquímicas podem dar informações sobre a formação e a estabilidade das espécies dopadas criadas durante a operação das LECs.

Nos experimentos, utilizou-se uma célula eletrolítica de vidro com um eletrodo de Ag como referência, Pt como contra-eletrodo e um eletrodo de ITO recoberto com um filme do material a ser estudado como eletrodo de trabalho. A célula é preenchida por uma solução eletrolítica (no caso, uma solução de perclorato de tetrabutyl-amônio, TBAP, a 0,01 M, em acetonitrila) usada como meio de transporte iônico. Um potenciostato PAR (modelo 283) foi utilizado para controlar os parâmetros de medida, tão bem como para medir a corrente através da célula. Para a determinação dos potenciais eletroquímicos, usou-se a técnica de voltametria cíclica, a qual consiste, basicamente, em se aplicar ciclos de voltagem entre o

eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência enquanto a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é monitorada.

Figura 3.15: Voltamogramas de um filme de MEH-PPV sobre ITO em meio não aquoso.

A Figura 3.15 apresenta dois intervalos dos voltamogramas obtidos de um filme de MEH-PPV depositado por *spin-coating* sobre um eletrodo de ITO. No primeiro deles, foram registrados 5 ciclos entre 0 e 1 V, nos quais pode-se observar claramente o aparecimento de 1 par redox com picos em torno de 965 (oxidação) e 755 mV (redução). As setas indicam o sentido de varredura de potencial. Este par redox está ligado à remoção de um elétron do HOMO do polímero⁶⁵, determinando, portanto, a posição da energia do potencial de ionização. O segundo intervalo do voltamograma é o resultado de 3 ciclos realizados entre -0,4 e -2,1 V, onde se observa o aparecimento de um novo par redox. Analogamente ao par redox na região catódica, este par, que está relacionado à remoção de um elétron do LUMO do polímero, pode ser utilizado para definir a afinidade eletrônica do material.

O potencial de ionização do polímero pode ser determinado através da relação: $I_p = 4,4 + eV_p$ onde V_p é o potencial para o qual a corrente começa a subir no intervalo catódico enquanto a constante igual a 4,4 eV está relacionada com os tipos de eletrodos utilizados durante a medida⁶⁶. De forma similar, a afinidade eletrônica é determinada por: $\chi = 4,4 + eV_n$ onde V_n é o potencial para o qual o valor absoluto da corrente começa a subir no intervalo anódico. A partir dos valores obtidos da Figura 3.15, obtém-se $I_p = 5,04$ eV e $\chi = 2,71$ eV. Estes valores implicam em um *gap* igual

a 2,33 eV, em concordância com o valor do *gap* óptico do MEH-PPV obtido através do espectro de absorção, igual a 2,24 eV.

Durante as medidas de voltametria, observou-se que o filme de MEH-PPV mudava de cor na região catódica dos voltamogramas. O filme, que, inicialmente, possui uma coloração laranja-avermelhado, assume uma cor verde-amarronzada à medida que a amostra é oxidada pela aplicação de potenciais positivos no eletrodo de trabalho. Quando a amostra retorna ao estado neutro, o filme volta a apresentar a sua coloração original.

Figura 3.16: a) Espectros de absorção do MEH-PPV em diferentes estados de oxidação. b) Espectros de absorção durante a efetuação de pequenas rampas de potencial que, ao todo, completam um ciclo fechado entre 0 a 1 V.

Este efeito eletrocromico está relacionado com a dopagem decorrente da oxidação do polímero. Como reações de oxidação fazem com que o polímero fique com um excesso de portadores de carga positiva, estes passam a ser os portadores majoritários no material, dando origem a equivalente a um material dopado “*tipo p*”. Uma forma de se avaliar, portanto, o grau de dopagem do MEH-PPV é através da observação de mudanças no espectro de absorção em função do potencial aplicado durante as medidas de voltametria. Estas medidas de espectroeletroquímica foram feitas usando a mesma montagem usada nos voltamogramas cíclicos, mas com a célula montada dentro de um espectrômetro Hitachi U-2001, para a obtenção dos espectros de absorção simultaneamente à varredura de potencial no eletrodo de trabalho.

A Figura 3.16-a mostra o espectro de absorção de um filme de MEH-PPV antes do início das medidas (—○—), quando se aplica uma rampa linear de potencial

no eletrodo de trabalho de 0 a 1 V (—□—) e quando o potencial do eletrodo de trabalho volta a zero, após realizar três ciclos completos entre 0 e 1 V (—■—). Nota-se que o espectro na forma oxidada (—□—) é bastante parecido com o espectro de uma amostra dopada em vapor de iodo (—▲—), onde se observa uma diminuição considerável na banda em 500 nm e o aparecimento de uma banda larga, com um máximo em torno de 750 nm, que serve para constatar a diminuição do *gap* do polímero. Quando o polímero volta à sua forma neutra, após a redução das espécies oxidadas criadas na rampa ascendente de potencial, o espectro de absorção praticamente volta à sua forma normal. Esta é uma prova de que, tal como na dopagem por vapor de iodo, a dopagem eletroquímica “*tipo p*” é um processo reversível.

A Figura 3.15-b mostra a dependência do espectro de absorção com o potencial aplicado no eletrodo de trabalho. Os espectros de absorção foram obtidos em diferentes valores de potencial durante um ciclo completo entre 0 e 1 V. Durante a subida de potencial, praticamente nenhuma mudança no espectro pode ser percebida até 700 mV. A partir de 700 mV, o espectro de absorção passa a mudar drasticamente, apresentando o máximo grau de dopagem em torno de 1 V. Quando o sentido de varredura de potencial se inverte, indo de 1 V para 0 V, o espectro volta a adquirir, gradativamente, a forma do espectro da forma neutra, voltando completamente ao normal para potenciais abaixo de 600 mV. Apesar de ocorrer uma pequena variação na intensidade do espectro após o primeiro ciclo, provavelmente devido a uma relaxação mecânica do filme, os espectros obtidos nos ciclos subsequentes são praticamente idênticos, ressaltando novamente o caráter reversível do processo. Um outro aspecto que chama atenção nos espectros da Figura 3.16-b é a presença de um ponto isosbético em torno de 570 nm, coincidente com a energia do *gap* óptico do MEH-PPV em sua forma neutra.

Portanto, as medidas eletroquímicas nos filmes de MEH-PPV serviram para se determinar as energias do HOMO, do LUMO e do *gap* do polímero, condizentes com valores relatados na literatura⁶⁷ além de poder constatar a existência de uma forma oxidada dopada, estável e reversível, o que vai de encontro com a hipótese de que o mecanismo de funcionamento das LECs está relacionado com reações de oxirredução do polímero conjugado. No entanto, a forma dopada “*tipo n*” (relacionada com o par redox observado em potenciais anódicos) se mostrou mais difícil de ser observada, em parte de não ter sido anotado nenhum efeito eletrocromico visível, em

parte pela menor estabilidade dos voltamogramas na região anódica onde aparece o par redox. Uma menor estabilidade/reversibilidade do polímero em sua forma reduzida pode afetar a injeção/transporte dos portadores de cargas negativas na camada polimérica, o que já representa uma limitação, mesmo em dispositivos cuja operação não é baseada na formação de espécies dopadas não-neutras.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS MATERIAIS E DOS DISPOSITIVOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados da caracterização óptica, através dos espectros de absorção e de emissão (PL), dos polímeros conjugados sintetizados conforme descrito no capítulo anterior, tanto em soluções como na forma de filmes e blendas. Este estudo permite a análise da influência dos grupos laterais, da concentração das soluções e da composição dos filmes e blendas nas propriedades ópticas dos derivados substituídos do PPV. Na sequência, são apresentados os primeiros resultados provenientes da caracterização dos PLEDs e LECs de MEH-PPV fabricados, através das propriedades de seus espectros de emissão (PL e EL) e de suas características de operação.

4.1. Procedimentos Experimentais.

Os espectros de absorção dos filmes e soluções apresentados neste capítulo foram obtidos por um espectrofotômetro Hitachi U-2001, operando em condições ambientes. Para a obtenção dos espectros dos polímeros em solução, foram utilizadas

cubetas de quartzo de 10 mm de espessura, ao passo que substratos (quartzo, vidro, ITO) de 1,1 mm de espessura foram utilizados nas medidas dos materiais na forma de filmes. Os espectros de emissão, por sua vez, foram obtidos em um sistema de PL, representado esquematicamente na Figura 4.1. Neste sistema, um laser de Ar^+ (Coherent) é usado para excitar a amostra, situada em um criostato de circuito fechado de hélio. A luz emitida pela amostra é colimada e, em seguida, focalizada, por um conjunto de lentes, na abertura de entrada de um monocromador (Spex) com $f = \frac{1}{2}$ m. Uma fotomultiplicadora (Hamamatsu), refrigerada a água, detecta cada componente espectral da luz emitida, sendo o seu sinal medido por um amplificador *Lock-in* sincronizado com um *chopper* usado na modulação da intensidade do laser. Em todas as medidas realizadas, utilizou-se a linha a 457.8 nm do Ar^+ para excitar a amostra e uma potência máxima de 5 mW/cm².

Figura 4.1: Montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência.

Os experimentos de EL foram realizados utilizando a mesma montagem utilizada nas medidas de PL, somente com a diferença de que a emissão de luz era proveniente da polarização dos dispositivos através de conexões elétricas externas com uma fonte de tensão, sendo desnecessária a utilização do laser de Ar^+ . Um analisador de parâmetros elétricos (Tektronix, modelo 370A) foi utilizado tanto para medir a corrente e como para polarizar o dispositivo. Para obtenção de cada espectro, era aplicada uma voltagem suficiente para que a emissão de luz fosse perceptível a olho nu, o que possibilitava o alinhamento óptico do sistema de detecção.

4.2. Espectros de Absorção e de Emissão das Soluções e dos Filmes.

A Figura 4.2 mostra os espectros de absorção e de emissão do PPV e do MEH-PPV, na forma de filmes. Observa-se que ambos os espectros são bastante largos e apresentam deslocamentos Stokes relativamente grandes, característicos em espectros de materiais orgânicos ¹⁶.

O espectro de absorção do PPV apresenta, basicamente, duas bandas de absorção: uma bastante larga, com um máximo em 439 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ entre estados deslocalizados ⁶⁸ e uma segunda, bem menos intensa, com máximo em torno de 243 nm, atribuída a transições entre estados localizados e estados deslocalizados dos orbitais moleculares do sistema π -conjugado. A presença do “ombro” na banda $\pi-\pi^*$ em torno de 484 nm é usualmente atribuída à transição excitônica. A energia do *gap* óptico dos polímeros foi determinada graficamente pelo máximo local (na região de mais baixa energia) da derivada da curva de absorção. Para o filme de PPV em questão, obteve-se $E_g \approx 2,48$ eV, valor que está de acordo com valores relatados na literatura ⁶⁹. Já o espectro de emissão, obtido em um comprimento de onda de excitação de 458 nm, apresenta uma estrutura vibracional um pouco mais definida que o espectro de absorção. O “ombro” do espectro de emissão a mais alta energia, em 524 nm está relacionado com o decaimento excitônico $S_{0 \rightarrow 0}$, sendo os demais picos geralmente atribuídos a progressões vibrônicas desta transição.

Figura 4.2: Espectros de absorção e de emissão do PPV e do MEH-PPV.

No MEH-PPV, tanto o espectro de absorção quanto o de emissão estão deslocados para o vermelho, em comparação com os espectros do PPV. Este deslocamento está relacionado, em parte, com a mudança na distribuição da densidade de carga na estrutura conjugada da cadeia principal causada pela introdução dos substituintes na cadeia. Além disso, os grupos laterais podem atuar no sentido de modificar a interação entre os segmentos conjugados, tanto da mesma cadeia quanto entre cadeias vizinhas, alterando a conformação molecular do polímero, o que também causa mudanças na extensão de conjugação da cadeia principal.

Na banda de absorção relacionada com a transição $\pi-\pi^*$ do MEH-PPV, não se pode discernir tão claramente a estrutura vibracional, como no caso do PPV. Além disso, esta banda apresenta uma inclinação bem menos acentuada a menores energias, resultando, portanto, em uma maior dispersão na energia do *gap* óptico ($E_g \approx 2,24$ eV). O aparecimento da banda em torno de 332 nm (ausente nos espectros do PPV) é atribuído à quebra de simetria causada pela introdução dos substituintes. Tal como observado para o PPV, o espectro de emissão do MEH-PPV é mais bem definido que o de absorção, apresentando um pico excitônico em torno de 584 nm e pelo menos dois outros picos (626 e 672 nm) também atribuídos ao desdobramento vibrônico da transição $S_0 \rightarrow 0$.

A Figura 4.3 mostra os espectros de absorção e de emissão dos diferentes derivados do PPV sintetizados. No que diz respeito aos espectros de absorção, observa-se um deslocamento dos espectros para o azul com o aumento dos grupos oligoéter laterais. Este efeito pode estar relacionado com o aumento da constante dielétrica do material, devido ao maior número de grupos oligoéter laterais.

Figura 4.3: Espectros de absorção e de emissão de filmes dos derivados do PPV sintetizados.

Apesar da relativa variação entre os espectros de absorção dos filmes, os espectros de emissão apresentam, praticamente, nenhuma variação na posição do pico a mais alta energia, o que resulta em um deslocamento *Stokes* diferente para cada polímero. Nota-se ainda que a proporção entre o pico relacionado com a transição $(0 \rightarrow 0)^*$ e $(0 \rightarrow 1)^*$ é menor para o MEH-PPV e o MH-PPV, indicando um maior acoplamento vibracional em relação aos polímeros com grupos oligoéter.

Figura 4.4: a) Espectros de absorção do MEH-PPV e do MH-PPV em solução e em filme. b) Determinação gráfica do *gap* óptico do MEH-PPV pela derivada da curva de absorção. Os símbolos representam os resultados experimentais enquanto as linhas representam o ajuste para curvas gaussianas.

Uma outra característica observada nos espectros de absorção foi um efeito solvatocrômico quando comparamos os espectros em filme e em solução (clorofórmio, a $0,004 \text{ mg.mL}^{-1}$), principalmente no MEH-PPV e no MH-PPV. Os espectros em solução são mais estreitos e ligeiramente deslocados para o azul, como pode se observar na Figura 4.4-a. Este deslocamento se reflete em uma variação no *gap* óptico, dado pelo máximo da derivada da curva de absorção (Figura 4.4-b). Em geral, para soluções diluídas, observa-se que a derivada da curva de absorção apresenta somente um único máximo a mais baixa energia. Já soluções mais concentradas e filmes apresentam um pico predominante, que determina a energia do *gap*, e um segundo pico menos intenso deslocado para o azul. Na Figura 4.4, mostra-se o ajuste da derivada da curva de absorção do MEH-PPV em solução a uma curva gaussiana enquanto que, para filmes, duas distribuições gaussianas foram utilizadas.

O aparecimento deste segundo pico pode estar relacionado com a formação de agregados, que podem também dar origem a bandas características no espectro de emissão^{69, 70}. Para uma melhor compreensão dos aspectos relacionados com a formação de agregados, faz-se necessária a utilização de outras técnicas tais como espectroscopia de excitação óptica ou de fotoluminescência resolvida no tempo. No entanto, tal estudo está aquém dos objetivos iniciais propostos neste trabalho.

Figura 4.5: a) Espectros de absorção (normalizados) do MEH-PPV, em solução de clorofórmio, a diferentes concentrações. Detalhe: Dependência da absorção relativa (a 500 nm) com a concentração da solução; b) Espectros de emissão a diferentes concentrações.

O efeito da concentração nos espectros de absorção e de emissão de soluções de MEH-PPV também foi observado. Para concentrações entre $0,001 \text{ mg.mL}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg.mL}^{-1}$, os espectros de absorção não apresentam praticamente nenhuma alteração. Para maiores concentrações, não foi possível se medir a absorbância, dado que a densidade óptica da solução se torna muito alta acima de $0,04 \text{ mg.mL}^{-1}$. Já os espectros de PL puderam ser medidos até concentrações de $0,33 \text{ mg.mL}^{-1}$ ou mesmo para filmes espessos cuja absorbância não podia ser determinada na região do máximo de absorção. O que se observa é um razoável deslocamento para o vermelho do espectro da solução mais diluída ($0,001 \text{ mg.mL}^{-1}$) até um filme depositado por *spin coating*. Este deslocamento pode ter várias origens. Uma possibilidade está relacionada com o aumento da interação entre cadeias ou segmentos conjugados adjacentes, aumentando a deslocalização dos elétrons no sistema π conjugado e dando origem a estados agregados. Um segundo fator que aparenta ter um peso considerável é o efeito de *auto-absorção*. Em soluções diluídas, as moléculas estão bastante afastadas umas das outras, o que faz com que a luz emitida em comprimentos de onda próximos à região onde a curva de absorção e a curva de emissão se superpõem seja fracamente reabsorvida pelo material. À medida que se aumenta a concentração, a reabsorção da luz emitida aumenta, causando a diminuição na emissão na região próxima à curva de absorção.

Figura 4.6: Espectros de absorção (normalizados) do MEH-PPV e suas respectivas blendas (a) e do MH-PPV e suas respectivas blendas (b) em diferentes composições, na forma de filmes.

Como uma das razões pelas quais foram sintetizados derivados do PPV com diferentes grupos laterais é a melhora das propriedades de mistura entre os diferentes componentes das camadas ativas de LECs, foi realizado um estudo da influência da composição nas propriedades ópticas das blendas. A Figura 4.6 mostra os espectros de absorção de blendas de MEH-PPV e MH-PPV em diferentes composições. Apesar da grande semelhança entre os espectros, um ligeiro deslocamento para o vermelho (em relação ao espectro do polímero puro) é observado para as blendas, sendo que as misturas MEH-PPV (MH-PPV): $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ apresentaram o maior deslocamento em energia. Este comportamento pode estar relacionado tanto a mudanças na morfologia dos filmes causadas pela mistura com o eletrólito polimérico (conforme observado nas imagens de AFM) como a possíveis interações entre o polímero conjugado e os íons do sal de Lítio.

Figura 4.7: Comparação entre a intensidade relativa dos espectros de emissão (PL) dos derivados do PPV sintetizados e suas respectivas blendas em diferentes composições. a) MEH-PPV; b) MH-PPV; c) MTEM-PPV; d) polímeros puros.

A influência da composição nas propriedades ópticas das blendas pode ser mais bem destacada pelos espectros de PL, conforme mostra a Figura 4.7. Nestes espectros, a intensidade relativa da PL foi dividida pela absorbância da amostra (no comprimento de onda do laser usado na excitação das amostras, 458 nm), possibilitando, desta forma a comparação entre as intensidades obtidas para cada composição. De uma forma geral, os espectros dos filmes dos polímeros puros são os que apresentam a maior intensidade de emissão. No entanto, os espectros das blendas com o PEO, na ausência do sal de lítio (Figuras 4.7-a e -b) também apresentam intensidades bastante próximas às observadas para o polímero puro. Apesar do pequeno efeito na intensidade do espectro, as blendas com PEO apresentam formas de linha bastante diferentes em comparação com o polímero puro, especialmente a blenda MH-PPV:PEO. Esta mudança parece estar ligada à mudança na morfologia dos filmes, conforme observado na seção 3.4.2. Com a adição do sal de lítio nas blendas, uma visível diminuição na intensidade da PL é observada para todos os polímeros, em particular para os polímeros com grupos oligoéter laterais (Figura 4.7-c). Esta tendência de extinção da PL continua com o aumento da concentração de sal

de lítio nas blendas, sendo maior ainda quando se adiciona o $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ao polímero conjugado puro, sem a presença do PEO. Vale observar que os polímeros com grupos oligoéter laterais são os que se mostraram mais sensíveis à adição de sal, praticamente deixando de emitir luz para altas concentrações de sal.

Estes resultados mostram novamente que os espectros de emissão são consideravelmente mais sensíveis, dado o seu caráter mais seletivo, que os espectros de absorção, na observação da influência de parâmetros diversos nas propriedades ópticas de polímeros conjugados. Além disso, é possível se notar que, em detrimento de suas melhores propriedades morfológicas e ópticas quando puros (apresentam uma maior emissão, conforme mostra a Figura 4.7-d), os polímeros com grupos oligoéter se mostraram muito mais sensíveis à extinção da PL causada pela adição do sal de lítio nas blendas. Uma hipótese para essa diminuição observada na emissão é que a proximidade dos íons Li^+ (que se complexam com os átomos de oxigênio das cadeias laterais) com a cadeia principal atue no sentido de favorecer o decaimento não-radiativo de espécies excitadas nestes materiais.

4.3. Espectros de Emissão dos Dispositivos.

As comparações feitas na seção anterior entre os derivados do PPV mostram que, embora os polímeros com grupos oligoéter possuam algumas vantagens para a utilização em LECs, os polímeros com cadeias laterais alifáticas (MEH-PPV e MH-PPV) são menos sensíveis a pequenas variações na composição dos filmes e blendas utilizados nos dispositivos fabricados. Como o MEH-PPV geralmente apresenta melhores propriedades de processamento e resulta em filmes de melhor qualidade que o MH-PPV, ele foi escolhido para ser o material básico na fabricação dos dispositivos emissores de luz estudados neste trabalho.

Nesta seção, são apresentados os resultados da caracterização de PLEDs e LECs de MEH-PPV através de medidas de foto- e eletroluminescência (PL e EL). A dependência com a temperatura dos espectros de emissão auxilia a compreensão de mecanismos envolvendo a competição entre processos de decaimento radiativo e não-radiativo das espécies excitadas em polímeros conjugados. Além disso, como os espectros de PL e de EL destes materiais são usualmente bem correlacionados, considera-se que os processos que dão origem aos espectros de PL são basicamente

os mesmos que dão origem aos espectros de EL. Portanto, os mecanismos que limitam a eficiência da PL atuam como o limite superior que a eficiência da EL pode alcançar, sendo quaisquer outros efeitos observados atribuídos à injeção e ao transporte dos portadores de carga através da camada polimérica.

Figura 4.8: a) Dependência com a temperatura dos espectros de um PLED ITO/MEH-PPV/Al. b) Dependência com a temperatura da intensidade integrada relativa dos espectros de PL.

A dependência com a temperatura do espectro de PL de um PLED ITO/MEH-PPV/Al é apresentada na Figura 4.8-a. Dentro da faixa de temperatura considerada, a intensidade da PL é mínima em 300 K e máxima em 30 K. Para temperaturas entre 300 e 180 K, a forma do espectro de emissão praticamente permanece inalterada, exceto na intensidade. A partir de 180 K, no entanto, observa-se uma mudança gradativa na forma de linha do espectro, o que denota uma mudança nos processos de recombinação radiativa das espécies excitadas. Para temperaturas abaixo de 120 K, os espectros pouco mudam com a temperatura, tanto em relação à intensidade quanto à forma de linha. O gráfico da Figura 4.8-b mostra a dependência da intensidade integrada relativa da PL (I/I_0 , onde I_0 é a intensidade integrada da PL obtida a mais baixa temperatura) em função da temperatura. Ele mostra que a PL é um processo relativamente eficiente a baixas temperaturas (a intensidade total do espectro é cerca de 5 vezes maior que à temperatura ambiente), mas que apresenta uma forte diminuição para temperaturas acima de 180 K. O comportamento observado indica a existência de um processo de ativação térmica dos mecanismos de decaimento não-radiativo, que resulta na diminuição na eficiência da emissão em temperaturas próximas à ambiente.

Figura 4.9: a) Espectros de PL em função da temperatura de uma LEC ITO/MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li/Al. b) Dependência da intensidade relativa da luz (I/I_0) emitida com a temperatura.

Uma análise similar deste efeito com a temperatura foi feita para uma LEC de MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li (1:1:0,18 m:m). Neste dispositivo, a forma de linha da PL é praticamente a mesma de 300 a 220 K, com a intensidade, no entanto, aumentando com a diminuição da temperatura. Para temperaturas abaixo de 220 K, nota-se uma leve variação na forma de linha do espectro e, abaixo de 150 K, uma segunda mudança mais sensível. A primeira variação deve estar relacionada com a temperatura de transição vítrea do PEO, em torno de 230 K, enquanto que a segunda deve estar relacionada à mesma transição observada em torno de 150 e 180 K nos espectros do polímero puro. O que se observa é que a extinção da PL para o filme do polímero puro é mais fortemente afetada pela temperatura. No entanto, conforme observado na seção anterior, a intensidade relativa da PL de um filme de MEH-PPV puro é, em geral maior do que a intensidade para a mistura PEO:sal. Isto significa que, embora a extinção relativa da PL no PLED seja mais rápida do que na LEC, a intensidade absoluta da emissão para a qual ambos os dispositivos tendem, à temperatura ambiente, está relativamente próxima.

Figura 4.10: a) Dependência com a temperatura do espectro de EL de um PLED (ITO/MEH-PPV/Al) a corrente constante ($I = 1,5 \text{ mA}$). Quadro interno: intensidade relativa dos espectros integrados de EL em função da temperatura. b) Curvas $I-V$ do dispositivo em função da temperatura. Área do dispositivo: 28 mm^2 . Espessura: 360 nm .

Os espectros de EL do PLED cujos espectros de PL constam na Figura 4.8-a são apresentados na Figura 4.10-a. Como todos os espectros foram obtidos para o mesmo valor de corrente ($I = 1,5 \text{ mA}$, no modo direto), é de se esperar que as variações nos espectros com a temperatura estejam relacionados a variações na eficiência da EL do dispositivo. Novamente, uma forte dependência dos espectros com a temperatura é observada, principalmente entre 180 e 300 K. A sensível mudança na forma de linha dos espectros também é observada para temperaturas abaixo de 180 K. A curva de I/I_0 vs $1/T$ também apresenta uma certa saturação para temperaturas abaixo de 150 K, denotando novamente a ativação térmica dos mecanismos de decaimento não-radiativo acima desta temperatura. A Figura 4.10-b mostra o comportamento das curvas $I-V$ do dispositivo com a temperatura. Nestas curvas, observa-se que a voltagem de operação do dispositivo no modo direto é fortemente dependente da temperatura, ao passo que a voltagem de operação no modo reverso é praticamente independente da temperatura. Em 300 K, o dispositivo começa a emitir luz o suficiente para se obter um espectro de EL em aproximadamente 20 V, no modo direto, ao passo que, em baixas temperaturas ($T = 33 \text{ K}$) a luz emitida pode ser medida somente a voltagens consideravelmente maiores (em de 40 V). Em temperaturas próximas à ambiente, a corrente no modo direto (I_F) é relativamente maior (aproximadamente 85 vezes para $V = 10 \text{ V}$) em comparação com a corrente no modo reverso (I_R). Por outro lado, a baixas

temperaturas, a razão I_F/I_R é aproximadamente igual a 1 ($V = 10\text{ V}$). Uma análise mais detalhada das propriedades das curvas I - V destes dispositivos é deixada para o Capítulo 6.

A dependência dos espectros de EL com a voltagem aplicada em um PLED pode ser observada na Figura 4.11. Para se ter uma melhor estabilidade na resposta do PLED, as medidas foram realizadas em 36 K, onde a eficiência da EL é aproximadamente 5 vezes maior que na temperatura ambiente (vide Figura 4.10-a). Dentro do intervalo de voltagem aplicada na qual o dispositivo opera (entre 40 e 51 V) tanto a intensidade de luz emitida quanto a corrente aumentam em mais de 1 ordem de grandeza. A forma de linha do espectro, no entanto, permanece praticamente inalterada, indicando que os processos de recombinação radiativa dos portadores permanecem praticamente os mesmos.

Figura 4.11: Espectros de EL de um PLED ITO/MEH-PPV/Al a 36 K. a) Dependência do espectro EL com a voltagem aplicada. b) Espectros de EL para o dispositivo polarizado no modo direto e no modo reverso; Quadro interno: dependência da corrente e da luz emitida em função da voltagem.

A dependência da intensidade de luz emitida com a voltagem é essencialmente a mesma que a da corrente, conforme pode ser visto no quadro interno da Figura 4.11-b. É interessante se notar ainda que, a 36 K, como a eficiência da EL é relativamente alta, é possível se observar a emissão de luz quando o dispositivo é polarizado no modo reverso ($V = -50\text{ V}$, $I = 0,2\text{ mA}$). A intensidade da luz emitida neste caso, no entanto, é apenas aproximadamente apenas 34% da intensidade de luz obtida com o dispositivo operando no modo direto, para o mesmo valor de corrente injetada ($I = 0,2\text{ mA}$, $V = +44\text{ V}$). Este comportamento mostra que

a configuração das interfaces ITO(Al)/polímero é quem controla a injeção de cargas no dispositivo, evidenciando o maior desbalanço entre a densidade de portadores de cargas negativas e positivas no modo reverso em comparação com o modo direto.

Os espectros de EL da LEC cujos espectros de PL aparecem na Figura 4.9-a são apresentados na Figura 4.12-a, em duas temperaturas diferentes (300 e 35 K) e comparados ao espectros do PLED de MEH-PPV estudado acima. Embora os espectros tenham sido normalizados, a configuração do sistema de medidas pouco mudou de um dispositivo para o outro, o que indica que ambos apresentam brilhos de intensidades relativamente próximas. Como a LEC, a temperatura ambiente, opera a voltagens ($V_d \approx 4$ V) relativamente mais baixas que o PLED ($V_d \approx 20$ V), pode-se concluir que as barreiras de energia para a injeção de cargas de ambos os sinais nas LECs sofrem uma redução dramática em relação aos PLEDs. Além disso o dispositivo apresenta a emissão de luz também quando o eletrodo de ITO é polarizado negativamente, a voltagens aproximadamente iguais às utilizadas no modo direto, como sugere a simetria das curvas I - V apresentadas na Figura 4.12-b.

Figura 4.12: a) Comparação entre os espectros de EL de uma LEC e de um PLED de MEH-PPV. b) Curvas I - V da LEC (ITO/MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li/Al).

Cabe ressaltar que as formas de linha dos espectros de EL das LECs, assim como observado nos espectros de PL, em pouco diferem dos espectros de EL dos PLEDs, mostrando que o processo de emissão de luz provém, basicamente, do decaimento das mesmas espécies excitadas em ambos os tipos de dispositivos.

Portanto, à primeira vista, a utilização de blendas MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li na forma de LECs realmente apresenta vantagens no que diz respeito à diminuição da voltagem de operação dos dispositivos emissores de luz, em comparação aos PLEDs

convencionais. No entanto, como ficará mais evidente pelos resultados apresentados no Capítulo 6, as LECs se mostraram bem menos estáveis que os PLEDs, o que é um fator bastante preocupante para aplicações em dispositivos. As curvas I - V , devido aos tempos de relaxação consideravelmente longos das espécies iônicas, tendem a apresentar um certo comportamento de “memória” da voltagem de polarização, acima de certos valores de voltagem. Além disso, as blendas constituídas de misturas do polímero conjugado com o complexo PEO:sal, por si só, são mais sensíveis à degradação com a exposição ao ar e à água, como pode ser observado pela extinção da fotoluminescência com o tempo. Para finalizar, efeitos de degradação dos eletrodos metálicos (Al, em geral) em contato com a blenda polimérica também resultam em dispositivos com tempos de vida útil consideravelmente inferiores aos observados para PLEDs nas mesmas condições. Tal efeito de degradação dos eletrodos somente pode ser observado em PLEDs quando metais de funções-trabalho relativamente baixas (como é o caso do Mg) são utilizados sendo, no entanto, um fator secundário na degradação do dispositivo.

CAPÍTULO 5

CONCEITOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Neste capítulo, são apresentados os conceitos básicos para a interpretação dos resultados obtidos nas medidas de corrente-voltagem (I - V), espectroscopia de impedância no domínio da frequência, espectroscopia de fotocorrente e ressonância magnética detectada eletricamente (EDMR). Essas técnicas, cujos resultados são apresentados e discutidos nos dois capítulos subsequentes, são utilizadas para estudar os processos envolvidos na geração/injeção, transporte e recombinação de portadores de cargas em dispositivos poliméricos emissores de luz. É feita ainda uma breve descrição dos procedimentos experimentais adotados em cada uma destas técnicas.

5.1. Condutividade dc. Medidas de Corrente-Voltagem (I - V).

5.1.1. Condutividade dc.

O comportamento da corrente (I) no estado estacionário em função da voltagem aplicada (V) é uma das características elétricas mais importantes a serem

determinadas em um dispositivo. O levantamento da curva de corrente vs voltagem (I - V) permite não somente a determinação dos intervalos de operação, mas também a investigação sobre os mecanismos que regem os processos de injeção e transporte de carga do dispositivo. A Figura 5.1 representa esquematicamente um dispositivo composto por uma fina camada, de espessura L , de um material de constante dielétrica ε e condutividade g , entre dois eletrodos M_1 e M_2 (que podem ser ou não do mesmo material) de área A , durante uma medida I - V . A densidade de corrente que atravessa o dispositivo é dada por:

$$J = gE \quad (5.1)$$

onde $J = \frac{I}{A}$ e, para o caso do campo elétrico uniforme ao longo de toda a amostra, pode-se considerar que $E = \frac{V}{L}$ *.

Quando os eletrodos formam *contatos neutros*⁷¹, $g = g_0 = en_0\mu_0$, onde n_0 e μ_0 são, respectivamente, a densidade espacial e a mobilidade dos portadores de cargas livres, em equilíbrio termodinâmico, no volume do material. Se, em primeira aproximação, a mobilidade dos portadores for independente do campo aplicado, g_0 é uma constante e a corrente é diretamente proporcional à voltagem aplicada. Por conseguinte, a corrente apresenta uma dependência linear com a voltagem, e diz-se que o dispositivo possui um comportamento *ôhmico*.

No entanto, se os contatos são injetores⁷¹, parte dos portadores que contribuem para a corrente são portadores de carga “em excesso”, *i.e.*, não gerados no volume da amostra. A condutividade pode ser expressa, portanto, de uma forma mais geral:

$$g = g_0 + g_e = e \sum_{i=0}^N \mu_i n_i \quad (5.2)$$

* Na realidade, o campo elétrico se relaciona com a voltagem aplicada, no caso geral, através da expressão: $\int_0^L E(x) dx = V$.

onde μ_i e n_i são, respectivamente, a mobilidade e a densidade do i -ésimo tipo de portador livre presente no volume do material. Quando o segundo termo da Eq. 5.2, g_e , é predominante, a dependência da corrente com o campo aplicado pode se tornar bem mais complexa, dado que μ_i pode depender da temperatura e do campo elétrico aplicado⁷², assim como n_i pode depender, além da temperatura e do campo aplicado, da função trabalho dos metais usados como eletrodos e da presença de impurezas que atuem como armadilhas, rasas ou profundas⁷³⁻⁷⁵, para portadores livres, dentre outros fatores.

Figura 5.1: Representação de um experimento para a determinação da condutividade dc, através de uma medida I - V , em um dispositivo composto por um dielétrico de constante dielétrica ϵ e condutividade g entre dois eletrodos metálicos M_1 e M_2 . A escala de espessura do dispositivo se encontra propositalmente exagerada no desenho. A situação real ocorre quando $L \ll d$, sendo d o diâmetro do eletrodo.

A Eq. 5.1, no entanto, é geral e continua a ser válida qualquer que seja o regime de operação. A dependência de g com μ e n faz com que a corrente deixe de ter, sob certas condições, o comportamento ôhmico descrito acima. Portanto, embora se tenha consciência de que a curva I - V seja uma característica do dispositivo como um todo, e não uma propriedade intrínseca do material, a condutividade dc é definida para cada valor de tensão aplicada através do coeficiente angular da curva J - E . Isto significa que a condutividade do dispositivo depende tanto das propriedades de volume do material quanto de efeitos provenientes das interfaces com os eletrodos.

Com o objetivo de se determinar a relação funcional corrente-tensão a partir das curvas I - V experimentais, inúmeros modelos teóricos têm sido propostos⁷⁶⁻⁸⁰. De uma forma geral, estes modelos são baseados em situações nas quais a corrente é limitada pelo transporte através do volume, pela injeção através dos contatos, ou por ambos simultaneamente.

Na presença de *contatos ôhmicos*, i.e., que atuam como um reservatório de cargas⁷¹, a resistência dos contatos, em comparação ao volume, é muito pequena, fazendo com que características elétricas do dispositivo sejam determinadas basicamente apenas pelo volume. No caso ideal de um material isento de armadilhas de cargas e transportando somente um tipo de portador, a corrente segue a dependência característica de *correntes limitadas por cargas espaciais*⁷⁵⁻⁸¹ (*space charge limited currents – SCLC*):

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (5.3)$$

No entanto, a primeira correção com o intuito de dar um caráter mais realista à Eq. 5.3 deve levar em conta fatores como a dependência da mobilidade com o campo elétrico (“*tipo*” Poole-Frenkel⁸²):

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp(\sqrt{\alpha E}) \exp(-\epsilon_i / kT) \quad (5.4)$$

onde ϵ_i é uma energia de ativação térmica, α um pré-fator empírico e μ_0 , a mobilidade independente do campo.

Além disso, a presença de armadilhas de cargas pode tornar a dependência do regime SCLC muito mais complexa. Assumindo uma distribuição exponencial de armadilhas, a corrente devido a um único tipo de portador pode ser dada por⁷¹:

$$J = N_0 e \mu \left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{e N_t} \right)^r \frac{V^{r+1}}{L^{2r+1}} C(r) \quad (5.5)$$

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

onde $r = T_c / T$, sendo T_c uma constante característica dada pela distribuição em energia das armadilhas; $N_t = N_0 \exp(\epsilon_i / k_B T)$, é a densidade de portadores armadilhados, sendo ϵ_i a energia característica da distribuição de armadilhas; N_0 é a densidade de estados desocupados disponíveis no material.

Embora exista um grande número de trabalhos nos quais os resultados provenientes de curvas I - V de OLEDs⁸³ e PLEDs são interpretados segundo o regime SCLC, as equações apresentadas acima são válidas somente quando a corrente de injeção através dos eletrodos consegue suprir a demanda de portadores

pelo volume. Isto ocorre somente quando as barreiras de energia nas interfaces metal/polímero são pequenas, geralmente, abaixo de 0,2 eV⁷⁷. Portanto, para a maioria dos metais usados como eletrodos, o fator limitante da corrente total através do dispositivo é a corrente de injeção, que deve atuar como um “gargalo” para a corrente limitada pelo transporte no volume do material.

Os mecanismos mais comumente utilizados nos modelos⁸⁴⁻⁸⁷ que consideram as correntes como sendo limitadas pela injeção⁸⁸⁻⁹¹ são o tunelamento Fowler-Nordheim (FN)⁹² e a emissão termoiônica de Richardson-Schottky (RS)⁹³. Parker, baseado em resultados experimentais minuciosos⁷⁶, utilizou o modelo FN para explicar a injeção de carga em PLEDs de MEH-PPV considerando o tunelamento de portadores através de barreiras triangulares para um contínuo de estados não-ligados, ignorando efeitos de carga-imagem. Este modelo prevê uma dependência da corrente de injeção com o campo da seguinte forma:

$$J_{FN}(E) = BE^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m_{eff}}\Delta^{3/2}}{3\hbar eE}\right), \quad (5.6)$$

a qual independe da temperatura. A massa efetiva de um portador de carga no interior do dielétrico é representada por m_{eff} , enquanto Δ é a altura da barreira triangular de energia e B , uma constante empírica. Por outro lado, o modelo RS é baseado na premissa de que um elétron no metal é injetado no material quando ele possui energia térmica suficiente para sobrepor a barreira de potencial proveniente da superposição do potencial de carga imagem e do potencial definido pela voltagem externa aplicada. A corrente característica, neste modelo, que despreza efeitos de tunelamento ou de espalhamento inelástico pela barreira, é dada por:

$$J_{RS}(E, T) = AT^2 \exp\left[-\frac{\left(\Delta - \left(e^3 E / 4\pi\epsilon\epsilon_0\right)^{1/2}\right)}{kT}\right] \quad (5.7)$$

Como o modelo FN implica em uma independência da corrente com a temperatura e o modelo RS não prevê corretamente a dependência com o campo aplicado, alguns modelos utilizam-se de uma combinação de ambos os modelos para calcular a corrente de injeção⁹⁴:

$$J_{inj} = J_{FN} + J_{RS} - J_{BF} \quad (5.8)$$

onde J_{BF} é uma corrente de *refluxo* (“*backflow*”) atribuída a efeitos de espalhamento inelástico, recaptura ou recombinação superficial, que são considerados em função da discrepância entre os valores calculados e os valores experimentais, a despeito da razoável concordância qualitativa.

No entanto, estes dois modelos possuem certas deficiências difíceis de serem aceitas. A imposição de uma barreira triangular e do tunelamento para um contínuo de estados não-ligados no modelo FN e a negligência do efeito de tunelamento através da interface a campos suficientemente intensos no modelo RS são aspectos pouco realistas à imagem de uma interface entre um metal e um sólido desordenado.

Em vista disso, modelos que consideram o transporte de carga como sendo dado através de estados localizados, levando em conta a desordem energética do meio, possuem um caráter bem mais próximo à realidade. Modelos como o de Abkowitz *et al.*⁹⁵ baseado em um mecanismo de tunelamento assistido termicamente, ou o de Garstein e Conwell⁹⁶, utilizando simulação de Monte Carlo, dão uma descrição bastante apropriada dos processos de saltos (“*hopping*”) entre sítios localizados.

Recentemente, um modelo analítico, baseado na probabilidade de injeção, a partir do nível de Fermi do metal de contato para uma distribuição de estados localizados (DOS) no polímero foi proposto por Arkhipov *et al.*⁷⁹.

Figura 5.2: Representação esquemática do contato metal/polímero em um modelo baseado na injeção de portadores em uma DOS. As curvas tracejadas representam a dispersão em energia dos estados disponíveis no polímero. $U(E,x)$ representa a dependência espacial da energia potencial levando em conta o campo aplicado e o potencial de carga imagem. A Gaussiana dada por uma linha sólida representa a DOS inicialmente populada, definida pela convolução entre a primeira DOS no polímero e o final da distribuição de Fermi no metal.

Neste modelo, o evento inicial no processo de injeção é o salto de um portador a partir do nível de Fermi do metal, que está a uma energia Δ abaixo do centro de uma DOS, para um estado localizado situado a uma distância $x_0 \geq a$ da interface, onde a é a mínima distância entre dois estados vizinhos. A uma distância arbitrária x o potencial eletrostático de um portador em relação ao nível de Fermi do metal é dado pela superposição do potencial de carga imagem, pelo potencial externo e a energia ϵ do estado,

$$U(x, \epsilon) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} - eEx + \epsilon \quad (5.9)$$

Uma vez injetado no material, em um estado de energia E_{in} , o mesmo “escolhe” o salto subsequente mais fácil para um estado-alvo vizinho de energia E_f . Para saltos “para cima” em energia, E_f é determinada pela temperatura, pela concentração de estados ocupáveis e pela distribuição em energia destes estados, mas é independente de E_{in} . Isto também é válido para o primeiro salto do eletrodo para o material. Portanto, o equilíbrio termodinâmico é estabelecido na distribuição de portadores após o primeiro salto. Para barreiras suficientemente altas, o primeiro salto é o mais difícil de todos e, portanto, o que limita a taxa de injeção. O subsequente processo de arraste e difusão dos portadores dentro do polímero é considerado um processo de equilíbrio que determina a probabilidade dos mesmos migrarem para o volume do material. Em condições de equilíbrio, esta probabilidade não depende da energia E_{in} do estado localizado para o qual o portador realizou o primeiro salto. Dessa forma, a corrente de injeção pode ser expressa por:

$$J_{inj} = e\nu_0 \int_a^\infty dx_0 \exp(-2\gamma x_0) w_{esc}(x_0) \times \int_{-\infty}^\infty d\epsilon \text{'Bol}(\epsilon') g[U_0(x_0) - \epsilon'] \quad (5.10)$$

onde w_{esc} é a probabilidade de um portador evitar recombinação na interface, a , a distância do eletrodo ao primeiro estado localizado no material, ν_0 , a frequência de saltos, γ , o inverso do raio de localização e a função $\text{Bol}(\epsilon)$ é definida por

$$\text{Bol}(\epsilon) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right), & \epsilon > 0 \\ 1, & \epsilon < 0 \end{cases} \quad (5.11)$$

onde U_0 descreve a energia potencial eletrostática a uma distância x do eletrodo,

$$U_0(x) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} - eEx \quad (5.12)$$

A probabilidade de escape pode ser calculada resolvendo a equação de Fokker-Planck unidimensional, dada a distribuição de energia da equação 5.12:

$$w_{esc} = \frac{\int_a^{x_0} dx \exp\left[-\frac{e}{kT}\left(E_0x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x}\right)\right]}{\int_a^{\infty} dx \exp\left[-\frac{e}{kT}\left(E_0x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x}\right)\right]} \quad (5.13)$$

Com isso, chega-se a uma expressão analítica para a corrente de injeção em uma interface metal/polímero dada por:

$$J_{inj} = e\nu_0 \left\{ \int_a^{\infty} dx \exp\left[-\frac{e}{kT}\left(E_0x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x}\right)\right] \right\}^{-1} \times \\ \times \int_a^{\infty} dx \exp(-2\gamma x_0) \int_a^{x_0} dx \exp\left[-\frac{e}{kT}\left(E_0x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x}\right)\right] \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon' Bol(\epsilon') g[U(x_0 - \epsilon')]. \quad (5.14)$$

Esta corrente de injeção prevê, além da necessária dependência com a temperatura, a dependência com outros parâmetros como a dispersão em energia causada pela desordem do sistema e a distância mínima entre os sítios vizinhos. Portanto, ela fornece uma descrição semi-quantitativa bastante razoável para o mecanismo de correntes limitadas por injeção.

5.1.2. Medidas I-V. Detalhes Experimentais.

As medidas I - V foram realizadas com os dispositivos dentro de um porta-amostras, em vácuo, de um criostato de circuito fechado de hélio, cuja temperatura pode variar desde 10 até 340 K. Janelas de quartzo permitem a visualização/detecção da luz emitida. O acoplamento térmico entre o *dedo-frio* do criostato e o substrato do dispositivo é feito através de uma pasta condutora térmica apropriada. As conexões com o circuito externo, para polarização dos eletrodos e medidas de corrente, são feitas através de fios de prata e extensões de cabos coaxiais, com conectores *BNC*,

até os instrumentos de medida. Uma fonte de tensão/corrente Keithley (modelo 238), controlada por uma interface GPIB com um computador pessoal, é utilizada tanto na aplicação da voltagem quanto na medida da corrente através das amostras.

5.2. Espectroscopia de impedância em corrente alternada. Condutividade ac.

5.2.1. Grandezas Elétricas Complexas no Domínio da Frequência.

Espectroscopia de impedância em corrente alternada (ac) é uma técnica amplamente utilizada no estudo das propriedades elétricas de materiais dielétricos, tanto em meio líquido quanto em meio sólido. Ela se baseia em se medir a resposta elétrica de um dado meio devido à aplicação de um campo elétrico oscilante no tempo. De um modo geral, quando uma voltagem alternada é aplicada em um dielétrico, o deslocamento elétrico responde na mesma frequência de oscilação, mas com uma certa defasagem, o que faz necessário o uso de uma expressão mais geral do deslocamento elétrico ⁹⁷:

$$D^* = \varepsilon^*(\omega)\varepsilon_v E^* \quad (5.15)$$

onde ε_v é a permissividade elétrica do vácuo enquanto D^* , E^* e $\varepsilon^*(\omega)$ são as representações complexas do deslocamento elétrico, do campo elétrico e da constante dielétrica do meio. Convenientemente, se define a constante dielétrica complexa como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (5.16)$$

onde $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são, respectivamente, as componentes real e imaginária da constante dielétrica. Não é difícil de se demonstrar que, quando $\omega \rightarrow 0$, $E^*(0) \rightarrow E_0$ (caso estático) e, conseqüentemente, $\varepsilon^*(0) \rightarrow \varepsilon'(0) = \varepsilon_0$. Isso significa que, no regime de baixas frequências, a constante dielétrica complexa assume o valor da constante dielétrica no caso estático.

As componentes real e imaginária da constante dielétrica complexa são correlacionadas pelas conhecidas relações de Kramers-Kronig ⁹⁷. A componente real,

pelo fato de estar ligada à componente de D que responde em fase com E , representa a contribuição ao deslocamento elétrico proveniente da parte orientacional do sistema e é a generalização da constante dielétrica em campos alternados, sendo denominada *constante dielétrica dependente da frequência*. A componente imaginária, ligada à componente de D em quadratura com E , está associada à dissipação de energia devido à resistência que o meio apresenta à orientação dos dipolos elétricos e, por esta razão, é conhecida por *fator de perda dielétrica*.

Por outro lado, a condutividade também pode apresentar uma dependência com a frequência no regime ac. A condutividade em um sistema desordenado é usualmente associada a saltos dos portadores de carga entre sítios localizados. A baixas frequências de oscilação do campo elétrico, o transporte de portadores através do material é limitado pelas barreiras de energia de maior altura, que estão associadas um maior tempo de espera de salto. À medida que se aumenta a frequência de oscilação, o tempo de espera em frente às barreiras mais altas diminui, causando um aumento na mobilidade dos portadores e, conseqüentemente, na condutividade. Isto significa que, quanto maior a frequência de oscilação, menor é a altura das barreiras que limitam o transporte de cargas no volume.

A dependência da condutividade com a frequência também dá origem a uma defasagem entre a corrente proveniente da parte condutiva do sistema e o campo aplicado. Isso torna necessário o uso da representação complexa da condutividade. Portanto, a corrente de condução através do material pode ser dada por:

$$J_c^* = g^* E^* = (g' + ig'') E^* \quad (5.17)$$

Ao passo que a corrente de deslocamento pode ser representada por:

$$J_d^* = \frac{dD^*}{dt} = \epsilon^* \epsilon_v \frac{dE^*}{dt} = (\epsilon' - i\epsilon'') \epsilon_v \frac{dE^*}{dt} \quad (5.18)$$

Ambas as correntes possuem, portanto, uma componente que responde em fase e outra que responde em quadratura com o campo elétrico. No caso limite em que tanto a constante dielétrica quanto a condutividade são independentes da frequência, as componentes imaginárias de ambas são nulas e a corrente de condução

é composta somente pela componente em fase, enquanto a corrente de deslocamento, somente pela componente em quadratura.

A densidade de corrente generalizada em um dielétrico, devido à aplicação de um campo elétrico alternado pode ser expressa, na representação complexa, por:

$$J^* = J_c^* + J_d^* = g^* E^* + \varepsilon^* \varepsilon_v \frac{dE^*}{dt} \quad (5.19)$$

onde g^* é a representação complexa da condutividade (proveniente somente dos portadores livres) do material e ε^* é a constante dielétrica levando em conta somente a resposta relacionada com o movimento de dipolos elétricos. Considerando um campo harmônico, a Eq. 5.19 resulta em:

$$J^* = [g^* + i\omega\varepsilon^*\varepsilon_v]E^* = \sigma^* E^* = [\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)]E^* \quad (5.20)$$

dando origem a:

$$\sigma'(\omega) = g' + \omega\varepsilon''(\omega)\varepsilon_v \quad (5.21)$$

$$\sigma''(\omega) = g'' + \omega\varepsilon'(\omega)\varepsilon_v \quad (5.22)$$

Como se pode ver, σ^* é a forma mais geral de se expressar a condutividade de um material. No entanto, essa “condutividade” não é definida somente pela resposta condutiva (proveniente do movimento de portadores livres) do material (que chamamos inicialmente de g^*). Tanto σ' quanto σ'' possuem uma componente ligada à resposta dielétrica do material que, em alguns casos, não pode ser completamente desprezada. Isso decorre do fato de não poder se separar, experimentalmente, a corrente proveniente da parte condutiva da proveniente da parte dielétrica. Contudo, em determinados regimes, pode-se fazer uma aproximação para a predominância de uma dada resposta, em vista do maior caráter condutivo/dielétrico do material estudado. Para o caso particular em que se aproxima para o regime quase-estáticos, $\omega \rightarrow 0$, a componente real da condutividade reflete somente a parte condutiva do sistema, $\sigma'(0) \rightarrow g'(0) = g_{dc}$. Neste caso, a condutividade obtida pode ser comparada com a condutividade obtida diretamente através de medidas $I-V$.

De forma análoga à Eq. 5.19, a corrente total no regime ac pode também ser expressa da seguinte forma:

$$J^* = g^* E^* + \frac{dD^*}{dt} = \left[\frac{g^*}{i\omega} + \varepsilon^* \varepsilon_v \right] \frac{dE^*}{dt} = \tilde{\varepsilon}^* \varepsilon_v \frac{dE^*}{dt} \quad (5.23)$$

De onde se tira:

$$\tilde{\varepsilon}'(\omega) = \varepsilon'(\omega) + \frac{g''(\omega)}{\omega \varepsilon_v} \quad \text{e} \quad \tilde{\varepsilon}''(\omega) = \varepsilon''(\omega) + \frac{g'(\omega)}{\omega \varepsilon_v} \quad (5.24)$$

onde nota-se que tanto a componente real quanto a imaginária de $\tilde{\varepsilon}^*$ também possuem uma contribuição da parte condutiva do sistema. Portanto, $\tilde{\varepsilon}^*$ é a forma mais geral de se representar a constante dielétrica complexa de um dado sistema.

A condutividade e a constante dielétrica complexas podem ser, portanto, facilmente relacionadas, resultando:

$$\sigma^*(\omega) = i\omega \tilde{\varepsilon}^* \varepsilon_v(\omega) \quad (5.25)$$

A vantagem primordial de se representar a condutividade e a constante dielétrica em termos de $\sigma^*(\omega)$ e $\tilde{\varepsilon}^*(\omega)$, no lugar de $g^*(\omega)$ e $\varepsilon^*(\omega)$, é que, em detrimento da impossibilidade de se separar a contribuição da parte condutiva da contribuição da parte dielétrica, ambas podem ser obtidas diretamente a partir dos resultados experimentais para qualquer frequência considerada, sem a necessidade de se fazer nenhuma premissa sobre qual o intervalo de frequência considerado e do caráter do material.

5.2.2. Análise dos Resultados Experimentais.

Experimentalmente, a técnica de espectroscopia de impedância consiste na detecção das componentes da corrente em uma amostra que estão em fase e em quadratura com uma dada voltagem alternada, ao mesmo tempo em que é feita uma varredura na frequência de oscilação. A partir da amplitude da corrente e de sua defasagem com a voltagem aplicada, pode-se calcular a *impedância complexa* da amostra, que pode ser expressa da seguinte forma:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (5.26)$$

onde $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são, respectivamente, a componente real e imaginária da impedância complexa $Z^*(\omega)$.

Figura 5.3: Ilustração de uma medida de impedância em uma amostra de um material de constante dielétrica ϵ e condutividade g .

Uma forma particularmente interessante de expressar os resultados obtidos de uma medida de impedância é através da *admitância* complexa, definida como:

$$Y^*(\omega) = Y'(\omega) + iY''(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (5.27)$$

que, por sua vez, difere da condutividade complexa (σ^*) unicamente por fatores geométricos:

$$\sigma^*(\omega) = Y^*(\omega) \frac{L}{A} \Rightarrow \sigma'(\omega) = Y'(\omega) \frac{L}{A} \quad \text{e} \quad \sigma''(\omega) = Y''(\omega) \frac{L}{A} \quad (5.28)$$

Em vista do exposto acima, fica claro compreender como as medidas de impedância podem fornecer grandezas tais como a condutividade e a constante dielétrica complexas, que são fundamentais na caracterização elétrica de um dispositivo. Nos casos em que a condutividade dc não é constante em relação ao campo aplicado, a aplicação de uma tensão dc (V_{dc} na Figura 5.3), superposta à tensão ac aplicada permite que se obtenha $\sigma'(0)$ para diferentes valores de V_{dc} , equivalentemente ao levantamento da curva I - V para o caso estático.

A) *Análise Empírica. Funções Resposta Elétrica.*

O primeiro tipo de análise empregada para se analisar os resultados experimentais provenientes das medidas de impedância ac é baseada em modelos macroscópicos empíricos utilizando o conceito de um circuito equivalente à amostra. No entanto, como nem sempre é possível se encontrar um circuito equivalente baseado unicamente em elementos de circuito discretos e lineares que apresente o mesmo comportamento elétrico que a amostra, torna-se bastante comum o uso de distribuições de tempos de relaxação dielétrica para descrever o comportamento elétrico com a frequência. Estas distribuições de tempos de relaxação podem ser relacionadas a um conjunto de *funções resposta* empíricas (para uma melhor descrição, consultar a ref. 97) que podem ser aplicadas ao circuito equivalente à amostra.

Uma função resposta bastante utilizada é dada pela descrição de Havrilliak e Negami (HN) ⁹⁷, baseada em uma distribuição assimétrica de tempos de relaxação, e que pode ser encarada como uma fórmula geral que abrange um conjunto de funções resposta com diferentes distribuições de tempos de relaxação. Embora a descrição HN tenha sido inicialmente proposta em função da resposta dielétrica de um sistema, ela pode ser expressa em função da resposta condutiva da seguinte forma ⁹⁸:

$$Y_{HN}(\omega) = G_0 \left[1 + (i\omega\tau_0)^\gamma \right]^\beta \quad (5.29)$$

onde $0 \leq \gamma \leq 1$ e $0 \leq \beta \leq 1$ são condições necessárias e G_0 é a condutância da amostra no regime dc.

Como discutido nas seções anteriores, um material pode exibir, simultaneamente, dispersões tanto na parte dielétrica quanto na parte condutiva, que podem ser associadas a funções-resposta $I_D(\omega)$ e $I_C(\omega)$, respectivamente. Estas funções-resposta são normalizadas de modo a tenderem para zero no regime de altas frequências e para 1 no regime de baixas frequências ⁹⁹. Em vista disso, a admitância pode ser expressa da seguinte forma:

$$Y(\omega) = (R_\infty + \Delta R I_C)^{-1} + i\omega(C_\infty + \Delta C I_D) \quad (5.30)$$

onde $\Delta R = R_0 - R_\infty$; $\Delta C = C_0 - C_\infty$; R_0 e C_0 são os valores a baixas frequências enquanto R_∞ e $C_\infty (\equiv \varepsilon_\infty C_C)$ são os valores a altas frequências da resistência de volume e da capacitância geométrica do sistema.

Portanto, a Eq. 5.30 representa uma forma geral de descrever os processos de relaxação em um sistema dielétrico/conduutivo. Quando o sistema apresenta uma dispersão muito pequena na constante dielétrica, a aproximação $I_D = 1$ pode ser feita, e o sistema pode ser descrito como tendo somente uma resposta condutiva dependente da frequência.

Embora a descrição feita acima seja rigorosa e possa ser perfeitamente usada para se ajustar os resultados experimentais obtidos, ela é baseada em um modelo puramente macroscópico e em funções resposta empíricas. No sentido de dar uma descrição da condutividade ac de um ponto de vista microscópico, modelos recentes têm surgido tratando o problema do transporte eletrônico em um meio desordenado como um processo estocástico de saltos entre sítios localizados. A seguir, descreveremos brevemente um destes modelos.

B) *Modelo de Barreiras Livres de Energia Aleatórias.*

Conforme observado anteriormente, devido à estrutura desordenada dos materiais poliméricos, o processo de condução eletrônica nestes materiais pode ser descrito através de um mecanismo de saltos (*hopping*) entre estados localizados em vez de se utilizar um modelo de bandas de energia. Dentre os inúmeros modelos baseados em saltos existentes, o de barreiras de energia livres aleatórias (*random free energy barrier model* – RFEB)^{100, 101}, é particularmente interessante pelo fato de levar em conta a desordem do meio através de uma distribuição aleatória de barreiras de energia. Neste modelo, um portador, ao atravessar uma determinada região no volume do material, deve enfrentar barreiras de alturas variáveis situadas entre um valor mínimo (E_{min}) e um valor máximo (E_{max}) de altura. Assume-se que, para transpô-las, o portador despenda um tempo τ que apresenta uma energia de ativação térmica, $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$, onde τ é um tempo característico (denominado tempo de espera).

Dentro deste quadro, pode-se derivar a dependência da condutividade complexa $\sigma^*(\omega)$ com a frequência de uma maneira relativamente simples¹⁰⁰:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{min}} \sigma_{dc} i}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{min}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{max}}} \right)} - \frac{\omega \sigma_{dc} i}{\gamma_{min} \ln \left(\frac{\gamma_{max}}{\gamma_{min}} \right)} \quad (5.31)$$

Os parâmetros, σ_{dc} , γ_{min} e γ_{max} podem ser obtidos diretamente das curvas experimentais $\sigma'(\omega)$ e $\sigma''(\omega)$ vs. ω . A Figura 5.4 ilustra o comportamento da componente real da condutividade com a frequência.

Figura 5.4: Dependência da componente real da condutividade com a frequência no modelo de barreiras de energia livres aleatórias.

Nessa figura, os dois patamares da componente real definem os parâmetros γ_{min} (ou frequência crítica) e γ_{max} , onde o primeiro ainda define o valor de σ_{dc} , que é o valor da condutividade em regime dc.

De um modo geral, o valor de γ_{max} é muito maior do que o máximo valor de frequência alcançado pelos equipamentos de medida. Desse modo, a equação pode ser reescrita como:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma_{min}} \sigma_0}{\ln \left(1 + \frac{\omega i}{\gamma_{min}} \right)} \quad (5.32)$$

que representa a expressão para a condutividade complexa quando $\gamma_{\max} \gg \gamma_{\min}$. Esta é uma expressão bastante simples que pode ser utilizada para descrever o comportamento da parte condutiva de um dado sistema a partir de um modelo que leva em conta a dependência da condutividade com a frequência.

5.2.3. Espectroscopia de Impedância. Detalhes Experimentais.

O sistema experimental utilizado nas medidas ac é composto, basicamente, por um analisador de impedância/fase Solartron (modelo SI1260), operando em frequências desde 10^{-1} (quase estático) até 10^7 Hz. Voltagens alternadas (V_{ac}), de 0 a 3 V de amplitude, podem ser aplicadas sobre níveis dc (V_{dc}) entre -41 e 41 V, fornecidas pelo próprio equipamento, para a análise da impedância da amostra. As medidas da influência da temperatura na condutividade foram realizadas com as amostras colocadas no mesmo criostato utilizado nas medidas I - V e aproveitando as mesmas conexões para o circuito externo.

5.3. Espectroscopia de Fotocorrente.

A utilização de espectroscopia de fotocorrente é uma poderosa técnica de caracterização que pode dar indícios sobre a natureza das espécies fotoexcitadas e os mecanismos de difusão/condução de portadores de carga fotogerados, assim como fornecer informações sobre o perfil da densidade de cargas/campo elétrico no volume do dispositivo. Em dispositivos nos quais a diferença entre as funções-trabalho dos eletrodos é pronunciada, o espectro de fotocorrente do dispositivo em curto circuito, ou para voltagens de polarização inferiores à diferença de potencial de contato do dispositivo, é determinado pelo efeito fotovoltaico devido à formação de barreiras Schottky nas interfaces metal/polímero. No entanto, quando eletrodos idênticos são utilizados e/ou altas voltagens externas são aplicadas, os espectros de fotocorrente são predominantemente caracterizados pelo caráter fotocondutivo dos polímeros conjugados, no qual as propriedades de volume devem ser dominantes.

Um aspecto que influencia fortemente a forma do espectro de fotocorrente é a geometria do dispositivo. Em PLEDs, que utilizam uma geometria plano-paralela, a taxa de geração das espécies excitadas deve, a princípio, seguir o perfil dado pela

penetração da luz no material, a partir da face de incidência. Neste caso, a intensidade luminosa em uma dada posição x ao longo da espessura da amostra é dada pela lei de Beer-Lambert:

$$I(x) = I(0)(1 - R(\lambda))e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (5.33)$$

onde $\alpha(\lambda)$ e $R(\lambda)$ são o coeficiente de absorção e a refletividade do material, respectivamente. Esta dependência espacial na taxa de geração de portadores permite, a princípio, a estimativa da densidade de espécies excitadas no volume e, portanto, uma idéia da eficiência do processo de fotogeração de cargas. No entanto, a presença de gradientes de campo elétrico (interno ou externo) e de impurezas doadoras/aceitadoras de cargas pode causar um desequilíbrio nas taxas de geração e/ou recombinação de portadores, dando origem a espectros cuja derivação deixa de ser tão trivial.

Modelos teóricos desenvolvidos para se explicar o comportamento dos espectros de fotocorrente são geralmente baseados na resolução de equações de difusão e/ou transporte de espécies fotoexcitadas geradas no volume do material, respeitando as condições de contorno específicas. Em todos estes modelos, a forma do espectro de fotocorrente está fortemente correlacionada com o espectro de absorção do material, assumindo um decaimento exponencial da intensidade de luz com a profundidade de penetração. No entanto, eles diferem essencialmente no que diz respeito à natureza das espécies excitadas e nos mecanismos envolvidos de separação e de transporte dos portadores de carga, refletidas nas condições de contorno assumidas.

Dentro do conjunto de modelos mais utilizados neste tipo de análise, costuma-se destacar duas categorias distintas. Na primeira delas, estão os modelos de Ghosh *et al*¹⁰² e de Tang e Albrecht¹⁰³, que consideram a geração dos portadores inicialmente limitada a uma estreita região fotoativa, próxima a um dos eletrodos, usualmente designada por região da barreira. No que diz respeito à natureza dessa barreira, na maioria dos casos, ela não se trata de uma barreira Schottky “verdadeira”, mas de uma fina região de maior resistividade, caracterizada por defeitos estruturais e impurezas, sobre a qual se concentra a diferença de potencial de contato ou mesmo a voltagem externa aplicada, resultando em altos valores de campo elétrico que podem vir a assistir a dissociação excitônica.

Na segunda categoria destes modelos, estão aqueles usados por DeVore, Gosh e Feng¹⁰⁴ e Désormeaux *et al*¹⁰⁵, baseados na resolução explícita de equações de difusão, tanto para éxcitons quanto para portadores de carga livres, sob diferentes condições de contorno. Embora, quantitativamente, nenhum deles aparentemente ajuste bem os resultados experimentais de espectros de fotocorrente obtidos em polímeros conjugados¹⁰⁶, os mesmos representam uma descrição qualitativa razoável deste fenômeno.

5.3.1. Procedimentos Experimentais nas Medidas dos Espectros de Fotocorrente.

O sistema experimental utilizado nas medidas de fotocorrente está ilustrado no esquema da Figura 5.5. As componentes espectrais ($\Delta\lambda \approx 4$ nm) de uma lâmpada de Xenônio de 450 W são selecionadas por um monocromador ($f = \frac{1}{4}$ m) antes de atingir a amostra. O comprimento de onda da luz incidente pode ser variado continuamente dentro de todo espectro visível e parte do ultravioleta (300 a 800 nm), a velocidades que podem variar entre 24 e 240 nm/min.

Figura 5.5: Montagem experimental utilizada nas medidas de fotocorrente em dispositivos.

Com a amostra localizada em um criostato de fluxo de nitrogênio (utilizado tanto para proteger a amostra da atmosfera ambiente como para se variar a temperatura), a corrente no circuito é registrada para cada comprimento de onda da luz incidente por um eletrômetro de alta precisão Keithley 6517A (Figura 5.5-b). Uma fração da luz, desviada por um separador de feixe ("beam splitter") de quartzo para um fotodetector, permite que se registre o espectro da lâmpada simultaneamente ao espectro de fotocorrente, para fins de normalização. A aplicação de uma voltagem

(fornecida pelo próprio eletrômetro) entre os eletrodos da amostra permite ainda que a observação da dependência dos espectros de fotocorrente com a voltagem aplicada.

Como a intensidade da luz que efetivamente atinge o filme polimérico não é constante com a energia dos fótons incidentes, os valores de fotocorrente obtidos diretamente para cada comprimento de onda tiveram que ser normalizados em função do fluxo luminoso incidente. Com o fotodiodo localizado na posição da amostra, é determinada a intensidade absoluta da luz incidente (em torno de $0,6 \text{ mW/cm}^2$ a 400 nm) e, com isso, se determina o espectro da luz que efetivamente atinge a amostra, a partir da corrente do fotodiodo posicionado na saída do monocromador (2, na Figura 5.5-a), do espectro de transmissão do substrato de vidro/ITO (medido em um espectrofotômetro Hitachi U-2001) e da curva de resposta do fotodiodo (fornecida pelo fabricante, Hamamatsu, modelo S1336-BQ). O gráfico da Figura 5.6 apresenta os espectros utilizados na normalização dos espectros de fotocorrente.

Figura 5.6: Espectros de transmitância do eletrodo de ITO/vidro, da resposta do fotodetector (Hamamatsu S1336-BQ) e da lâmpada de Xe (determinado pela corrente no fotodiodo), utilizados na normalização dos espectros de fotocorrente.

5.4. Ressonância magnética detectada eletricamente.

Espectroscopia de ressonância magnética de *spin* eletrônico (ESR) é uma técnica amplamente utilizada para estudar processos relacionados com transições eletrônicas dependentes de *spin* nos mais variados campos de pesquisa. Devido à possibilidade de se poder quantificar a densidade de espécies paramagnéticas em

materiais no estado sólido, ela pode ser utilizada em investigações dos mecanismos de funcionamento de dispositivos poliméricos emissores de luz e das propriedades eletrônicas dos materiais utilizados na fabricação dos mesmos¹²⁴. De um modo geral, uma medida convencional de ESR detecta a variação na absorção de fluxo monoenergético de microondas por uma amostra durante a varredura de um campo magnético de próximo à condição de ressonância. Em um experimento deste tipo, o campo magnético B causa a quebra de degenerescência dos níveis energéticos de partículas paramagnéticas que possuem momento angular total de *spin* igual a $S\hbar$, onde S é o número quântico de *spin* da partícula. Para um elétron livre ($S = 1/2$) o nível energético original se degenera, com a aplicação do campo magnético, em 2 níveis separados por uma energia igual a $\mu_B g_s B$, onde $\mu_B = e\hbar/2m$ e g_s é o fator g de *spin*. Quando a energia $h\nu$ das microondas coincide com a energia que separa estes dois níveis, observa-se um máximo na absorção das mesmas, e uma conseqüente equiparação entre a população dos dois níveis. A partir deste princípio, existe um grande número de variantes experimentais desta técnica^{109, 124}, as quais diferem, basicamente, no método de medida utilizado na detecção da condição de ressonância.

Em particular, a técnica de ressonância magnética detectada eletricamente (EDMR), se baseia na medida da variação da condutividade em um dispositivo nas proximidades da ressonância magnética. Ela é especialmente interessante no estudo de dispositivos poliméricos, já que o sinal observado se dá justamente pela parcela de portadores que efetivamente participam do transporte de carga no material, ao passo que a ESR detecta o sinal proveniente de todos os portadores e/ou impurezas intrínsecas ao material. Portanto, esse caráter seletivo da EDMR a torna, na maioria dos casos, várias ordens de grandeza mais sensível do que a ESR.

Como visto no Capítulo 2, as espécies excitadas em polímeros conjugados, podem ser descritas por pólarons (p^+ e p^-), bipólarons (bp^{++} e bp^{--}) ou mesmo por éxcitons no estado singleto (S_I) ou tripleto (T_I). Em PLEDs, o processo de eletroluminescência está associado à recombinação de pólarons, representada por:

onde S_0 é o estado fundamental. No entanto, o decaimento não-radiativo de singletos para estados tripletos de mais baixa energia,

$$S_1 \Rightarrow T_1 + \text{fônons} \quad (5.35)$$

ou o decaimento não-radiativo de éxcitons singletos,

$$S_1 \Rightarrow S_0^* + \text{fônons} \quad (5.36)$$

são também outros possíveis modos de decaimento. Se a energia do mais baixo nível de tripleto é menor que metade da energia de S_1 , então a fusão deste último em dois estados tripleto também deve ser considerada:

$$S_1 \Rightarrow T_1 + T_1 + \text{fônons} \quad (5.37)$$

Se, ainda, os níveis de pólarons estão próximos aos níveis de singleto, então a fissão de um singleto em dois pólarons de carga oposta,

$$S_1 \Rightarrow p^+ + p^- + \text{fônons} \quad (5.38)$$

deve também ser levada em consideração. Vale ressaltar que as reações 5.35 a 5.38 claramente competem com o decaimento radiativo.

Um outro processo bastante importante é também a fusão dos pólarons em éxcitons cuja configuração dos momentos de *spin* é paralela, formando tripletos:

$$p^+ + p^- \Rightarrow T_1 \quad (5.39)$$

que não podem decair diretamente por fluorescência.

No entanto, existem ainda outros mecanismos de fusão/recombinação dependentes de *spin*. Se o transporte de carga em polímeros como o PPV e seus derivados se dá predominantemente através de pólarons⁹ e a mobilidade dos mesmos é significativamente maior que a de bipólarons^{107,108}, a fusão de pólarons em bipólarons,

$$p^+ + p^+ \Rightarrow bp^{++} \quad (5.40)$$

$$p^- + p^- \Rightarrow bp^{--} \quad (5.41)$$

são processos que também devem contribuir para a diminuição da EL e/ou da condutividade.

Excitações carregadas também podem ser responsáveis pelo decaimento não-radiativo de éxcitons singleto:

Uma outra possibilidade, de particular interesse, é dada pela fusão entre estados tripleto, gerando estados singleto:

A fluorescência atrasada em cristais orgânicos (como, por exemplo, o antraceno) é atribuída ao processo descrito pela Eq. 5.43, que ainda deve ser o responsável pela geração certos padrões observados em polímeros conjugados¹⁰⁹⁻¹¹¹.

Portanto, medidas de EDMR podem ser particularmente interessantes no estudo da dinâmica de operação de PLEDs. Resultados experimentais¹¹² são consistentes com a visão de que cargas injetadas pelos eletrodos são transportadas na forma de pólarons e se recombinam na forma éxcitons, dos quais somente singletos podem decair radiativamente (5.34). No entanto, a fusão de pólarons de mesma carga em bipólarons (Eq. 5.40 e 5.41) se mostra também um processo bastante provável que compete com o decaimento radiativo, fixando, assim, um limite superior na eficiência dos PLEDs.

5.4.1. Detalhes Experimentais das Medidas de EDMR.

A montagem experimental utilizada se encontra no laboratório do Prof. Carlos F. O. Graeff, da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP-USP). Os experimentos são realizados em um espectrômetro de ESR de banda X (em torno de 9.1 GHz) no qual foram feitas as devidas modificações para viabilizar as medidas de EDMR. Nos experimentos realizados, o campo magnético central de varredura é em torno de 3250 G, com uma amplitude de modulação de 6,3 G e frequências de modulação variando entre 33 Hz e 100 kHz. A variação da condutividade na condição de ressonância é detectada pela variação na queda de

potencial sobre um resistor de carga, medida por um amplificador Lock-in sincronizado na frequência de modulação do campo magnético.

Figura 5.7: Representação esquemática do experimento de EDMR.

Um criostato de fluxo de nitrogênio possibilita a variação da temperatura da amostra desde a ambiente até temperaturas em torno de 140 K, assim como mantém os dispositivos operando em uma atmosfera de gás inerte. Para estes experimentos, os dispositivos são fabricados de forma similar à descrita no Capítulo 3, devendo ter, no entanto, dimensões máximas de 12×4 mm para caber dentro da cavidade do espectrômetro.

CAPÍTULO 6

PROPRIEDADES ELÉTRICAS: CONDUTIVIDADE AC E DC.

Neste capítulo, é feita uma análise da influência da temperatura, da voltagem aplicada e da estrutura dos dispositivos nos processos de injeção e transporte de cargas através de medidas de condutividade dc e ac nos dispositivos poliméricos emissores de luz fabricados. Os resultados experimentais apresentados provêm, basicamente, de três tipos de dispositivos: i) PLEDs “convencionais”, formados por estruturas do tipo ITO/MEH-PPV/Metal (Al, Au ou Mg) ; ii) LECs em estruturas ITO/MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li/Al ; e iii) PLEDs cuja camada ativa é composta por uma mistura física MEH-PPV:CF₃SO₃Li. Vale a pena adiantar que, neste último tipo de dispositivo, foram observadas evidências de transporte iônico através do polímero conjugado, e que o seu comportamento elétrico combina características dos dois primeiros (PLEDs e LECs).

Os valores de condutividade dc e ac são determinados através de medidas $I-V$ e de impedância elétrica no domínio da frequência, cujos conceitos teóricos e detalhes experimentais foram descritos no Capítulo 5.

6.1. Diodos Poliméricos Emissores de Luz (PLEDs).

6.1.1. Curvas I - V . Condutividade dc.

Nas seções subseqüentes, são apresentados os resultados das medidas de condutividade dc, obtidos através das curvas I - V , de PLEDs em três estruturas do tipo ITO/MEH-PPV/metal diferentes.

A) Dispositivos ITO/MEH-PPV/Al.

O gráfico da Figura 6.1-a mostra o comportamento das curvas I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. A espessura da camada polimérica é de 410 nm, determinada por AFM. Na Figura 6.1-b, são apresentadas as mesmas curvas, mas em escala linear, para melhor visualização das características de retificação da corrente e da dependência da voltagem de operação, no modo direto, com a temperatura.

Figura 6.1: a) Curvas I - V características de um LED ITO/MEH-PPV/Al. b) Em escala linear, para melhor visualização das características de retificação.

Nestas curvas, um forte efeito de retificação é observado devido ao fato da configuração das barreiras de potencial nas interfaces ITO(Al)/MEH-PPV ser favorável à injeção de buracos (elétrons) no modo direto, e contrária no modo reverso. É interessante notar ainda que a corrente no dispositivo operando no modo reverso, e também no modo direto entre 50 e 100 K, praticamente independe da temperatura pelo menos para voltagens inferiores a 30 V. Este comportamento é condizente com a hipótese de que uma parcela da corrente nestes dispositivos seja

proveniente do tunelamento Fowler-Nordheim¹¹³ de portadores através das barreiras de energia formadas nas interfaces. Por outro lado, o fator de retificação, definido como a razão entre as correntes no modo direto (I_F) e reverso (I_R), a uma dada voltagem aplicada, sofre uma forte influência da temperatura, conforme pode ser observado na Figura 6.2.

Figura 6.2: Dependência do fator de retificação das curvas I - V com a temperatura, para diferentes voltagens aplicadas.

O fator de retificação (I_F/I_R), que é aproximadamente igual a 1 em baixas temperaturas, começa a aumentar gradativamente a partir de 100 K, apresentando um rápido crescimento para temperaturas acima de 200 K, e atingindo um valor próximo a 600 em 300 K. Tal comportamento é uma clara evidência de que o processo de injeção predomina sobre o transporte de carga no volume neste tipo de dispositivo. Entretanto, para voltagens mais elevadas (a partir de 30 V), observa-se uma ligeira variação no fator de retificação, o que pode ser atribuído a um aumento da mobilidade dos portadores em função do campo elétrico.

O gráfico da Figura 6.3-a mostra, a partir de resultados extraídos da Figura 6.1, a dependência da condutividade (obtida pela derivada das curvas I - V) com a temperatura. Como se pode ver, a condutividade do dispositivo, quer seja no modo direto, quer seja no modo reverso, aumenta com a voltagem aplicada. Entretanto, no modo reverso, não há, praticamente, nenhuma variação da condutividade com a temperatura. Em baixas temperaturas (até 100 K), a condutividade no modo direto também apresenta um valor constante, próximo ao da condutividade observada no modo reverso. Para temperaturas mais elevadas, no entanto, a condutividade passa a ser ativada termicamente.

Sendo a condutividade dependente da temperatura, podemos tentar exprimi-la através da seguinte relação:

$$g_{dc} = G_0 \exp(-\Delta/k_B T)$$

(6.1)

onde G_0 e Δ são dependentes do campo externo, mas independem, ou dependem fracamente, da temperatura. A Figura 6.3-a mostra o gráfico de g_{dc} vs T^{-1} . (Figura 6.3-b). No modo reverso (e no modo direto, em baixas temperaturas), g_{dc} praticamente independe da temperatura em todo o intervalo observado. Percebe-se, entretanto, que, no modo direto e acima de 150 K, um comportamento do tipo *Arrhenius* passa a predominar. O valor de g_{dc} em uma dada isoterma, por outro lado, é fortemente dependente da voltagem aplicada.

Figura 6.3: a) Dependência da condutividade dc de um LED do tipo ITO/MEH-PPV/Al, operando no modo direto, para diferentes voltagens aplicadas. b) Determinação gráfica das energias de ativação da condutividade em função da voltagem. As retas tracejadas representam os ajustes obtidos segundo a Eq. 6.1.

Usando a Eq. 6.1, é possível se determinar a energia de ativação (Δ) e o pré-fator independente da temperatura (G_0) para cada curva da Figura 6.3-b. Os resultados destes ajustes estão resumidos na Figura 6.4, onde se observa que a energia de ativação aumenta inicialmente com a voltagem aplicada até por volta de 6 V, atinge um máximo (de cerca de 0,17 eV), quando então passa a diminuir continuamente com a voltagem aplicada. O pré-fator G_0 , por sua vez, apresenta um rápido aumento inicial até, aproximadamente, 10 V, quando então atinge um valor de saturação.

Sendo a condutividade basicamente dominada pela limitação da injeção pelos eletrodos, a energia de ativação obtida deve ser considerada como a barreira que precisa ser superada para que um portador, inicialmente localizado em um dos eletrodos, seja injetado no polímero. Além disso, como somente uma única energia de ativação pôde ser observada, é de se esperar que a injeção seja determinada por um único tipo de processo. Levando-se em conta que a interface ITO/MEH-PPV apresenta uma barreira de energia entre 0,2 e 0,4 eV ($E_{HOMO} - \phi_{ITO}$), ao passo que a barreira na interface Al/MEH-PPV é superior a 1 eV, a corrente deve ser dominada, muito provavelmente, pela injeção de buracos pelo eletrodo de ITO. A diminuição da energia de ativação (Δ) com a voltagem aplicada se assemelha ao efeito de abaixamento da barreira de energia em uma junção Schottky $(\phi - aE^{1/2})^{21}$, representado pela linha tracejada na Figura 6.4, onde se utilizou $\phi = 0.29$ eV.

Figura 6.4: Dependência dos parâmetros obtidos no ajuste $g_{dc} = G_0 \exp(-\Delta/k_B T)$, para o modo direto. As barras de erro indicam o desvio padrão dos resultados experimentais em relação ao ajuste com a Eq. 6.1.

Portanto, a partir da simples análise dos resultados experimentais das curvas I - V , puderam ser obtidos indicativos sobre os processos dominantes nos mecanismos de condução de um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Al, sem lançar a mão de um modelo previamente concebido para explicar a dependência funcional da corrente com a voltagem aplicada no dispositivo.

B) Dispositivos ITO/MEH-PPV/Au.

Para se comparar o efeito causado pela função trabalho do metal usado como cátodo na condutividade dc dos PLEDs fabricados, uma análise similar àquela da

seção anterior é feita com PLEDs utilizando Au como cátodo. Esses resultados permitem verificar a influência dos mecanismos de injeção de carga em uma interface metal/polímero com diferentes alturas de barreira.

A Figura 6.5 mostra o comportamento das curvas I - V de um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Au, de 250 nm de espessura. Embora uma certa retificação, contrária à observada no dispositivo ITO/MEH-PPV/Al seja observada, a diferença entre a corrente no modo direto e no modo reverso é menos dramática do que no primeiro tipo de dispositivo. Vale a pena ressaltar, no entanto, que as correntes no modo reverso (eletrodo de Au polarizado positivamente) apresentam valores ligeiramente superiores aos observados no modo direto devido, muito provavelmente, à função-trabalho do Au ($\phi_{Au} \approx 5,0$ - $5,1$ eV), que é mais próxima da energia do HOMO do MEH-PPV do que a do ITO.

Figura 6.5: Comportamento das curvas I - V de um PLED ITO/MEH-PPV/Au com a temperatura. a) Em toda a faixa de corrente/voltagem observada. b) Em escala linear.

Como o dispositivo apresenta uma dependência na corrente (e, conseqüentemente, da condutividade) tanto no modo direto quanto no reverso, uma análise similar à da Figura 6.3-b pode ser feita com a condutividade do dispositivo em ambas as polarizações, como pode ser visto nas Figuras 6.6-a e -b.

Novamente, uma energia de ativação da condutividade, dependente da voltagem aplicada, pode ser observada em temperaturas entre 180 e 300 K. No entanto, bons ajustes segundo a Eq. 6.1 podem ser obtidos apenas para voltagens superiores a 4 V, tanto no modo direto quanto no modo reverso. Os resultados da dependência de Δ e G_0 com a voltagem aplicada são apresentados na Figura 6.7. O efeito de abaixamento da barreira Schottky ($\phi - aE^{1/2}$) pode novamente ser observado, com $\phi \approx 0,40$ eV para o modo direto e $\phi \approx 0,23$ eV para o modo reverso.

Figura 6.6: Gráfico de Arrhenius da condutividade de um PLED ITO/MEH-PPV/Au, para diferentes valores de voltagens aplicadas. a) Modo direto. b) Modo reverso.

Neste tipo de dispositivo, é de se esperar que a corrente seja dominada, predominantemente, pela injeção de buracos tanto pelo eletrodo de ITO (modo direto) quanto pelo eletrodo de Au (modo reverso). Como ambos os eletrodos injetam elétrons somente a campos relativamente intensos, pode-se, em primeira aproximação, desprezar a contribuição para a corrente proveniente de portadores de cargas negativas. A diferença, entretanto, da altura inicial da barreira Schottky (ϕ) do anodo em comparação com o dispositivo de Al (considerando ambos os dispositivos operando no modo direto) deve estar associada a variações das propriedades na superfície do ITO. A função-trabalho do ITO pode variar, dependendo de fatores diversos como procedência e tratamento da superfície, em até 0,4 eV¹¹⁴. Além disso, qualquer fator que possa, durante o processo de deposição da camada polimérica, influenciar a aderência do polímero no substrato pode ser responsável por tais variações. Por outro lado, o menor valor de ϕ obtido para o dispositivo operando no modo reverso está de acordo com a expectativa do eletrodo de Au ser melhor injetor de buracos que o ITO.

O comportamento de G_0 com V mostra novamente uma tendência de se estabilizar em um valor constante acima de uma determinada voltagem (5 V no modo direto). No entanto, para o dispositivo operando no modo reverso, G_0 apresenta uma maior dependência com a voltagem. Este comportamento pode estar associado à influência do campo na mobilidade, mais perceptível quando o transporte de cargas

no volume passa a influenciar a corrente do dispositivo, dada a menor limitação na corrente de injeção pelo eletrodo de Au.

Figura 6.7: Dependência dos parâmetros obtidos a partir do ajuste com a Eq. 6.1 com a voltagem aplicada em um PLED ITO/MEH-PPV/Au. As barras de erro indicam o desvio padrão dos resultados experimentais em relação ao ajuste. a) Modo direto. b) Modo reverso.

C) Dispositivos ITO/MEH-PPV/Mg.

Como discutido no Capítulo 2, a injeção de elétrons através do cátodo de um PLED é um dos fatores limitantes de sua eficiência externa. A utilização de metais de baixas funções-trabalho é, portanto, a forma mais comumente proposta para se resolver este problema. Embora cátodos de metais alcalinos como Ca sejam ideais para a obtenção de dispositivos com altos valores de brilho e de eficiência externa, a utilização de cátodos de Mg ($\phi_{Mg} \approx 3,7$ eV) nos PLEDs fabricados deve ser satisfatória para a observação desse provável aumento na injeção de cargas negativas. Portanto, dispositivos deste tipo devem apresentar características I - V diferentes dos dispositivos estudados acima, onde a altura da barreira para a injeção de elétrons é relativamente maior.

As Figuras 6.8-a e -b mostram a dependência das curvas I - V de um dispositivo tipo ITO/MEH-PPV/Mg ($L = 420$ nm) com a temperatura. Tal como nos dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, é observado um alto fator de retificação, com o dispositivo conduzindo mais no modo direto que no reverso. Em ambos os sentidos de polarização, nota-se uma dependência na corrente com a temperatura, a partir de 100 K, mais sensível, no entanto, no modo direto. Quando o dispositivo é polarizado no modo reverso, a injeção não se dá puramente por um processo de tunelamento,

como observado no dispositivo ITO/MEH-PPV/Al, sendo também ativado termicamente. Estes efeitos causam uma dependência do fator de retificação com a temperatura diferente da observada no dispositivo ITO/MEH-PPV/Al, como mostra a Figura 6.9.

Figura 6.8: Curvas *I-V* de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Mg em função da temperatura. a) Em todo o intervalo de corrente b) Em escala linear.

O fator de retificação em baixas temperaturas (abaixo de 150 K) e para $V = 5$ -10 V, é aproximadamente igual 1, sendo o mecanismo de tunelamento o fator predominante na corrente de injeção. Com o aumento da temperatura, o fator de retificação passa a aumentar, devido ao favorecimento da injeção de buracos pelo ITO, dada a energia de ativação térmica em torno de 0,2-0,3 eV encontrada nos resultados apresentados nas seções 6.1.1-A e -B. No entanto, para voltagens mais elevadas, observa-se que a dependência de I_F/I_R com a temperatura diminui gradativamente, variando pouco com a temperatura para $V = 40$ V. Isto mostra que o abaixamento das barreiras nas interfaces com o campo aplicado, neste caso, é quem determina o mecanismo de injeção de cargas pelos eletrodos em ambos os sentidos de polarização do dispositivo, sobrepondo os efeitos de tunelamento.

Figura 6.9: Dependência do fator de retificação de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Mg com a temperatura.

Apesar da menor função trabalho do Mg em comparação com o Al e com o Au, não foi observada, entretanto, nenhuma diminuição perceptível na voltagem de operação dos dispositivos fabricados. Contudo, percebeu-se que os PLEDs com Mg começam a emitir luz a correntes, no modo direto, consideravelmente menores (a partir de 50 μ A) que PLEDs equivalentes com Al (em torno de 150-200 μ A). Isto é um indicativo que a contribuição de portadores de carga negativa para a corrente seja maior, reforçando a hipótese de que o Mg atue como melhor injetor de elétrons que o Al. Por outro lado, o Mg é mais susceptível à degradação quando em contato com a atmosfera, resultando num tempo de vida mais curto do dispositivo.

D) *Discussão dos resultados*

A influência do metal utilizado como cátodo em um PLED de MEH-PPV pode ser resumida pelos gráficos da Figura 6.10, onde são apresentadas as curvas I - V de três dispositivos de mesma espessura (420 nm) usando Au, Al e Mg, em diferentes temperaturas.

O PLED de Au é o que apresenta os maiores valores de corrente no modo reverso (I_R), independentemente da temperatura, coerente com o valor de sua função trabalho (Figura 6.11-b). Em acordo com esse raciocínio, o PLED de Mg é o que tem menor valor de I_R , apesar deste apresentar um razoável aumento com a temperatura, diferentemente do PLED de Al, cujo valor de I_R permanece praticamente constante. A influência da injeção de elétrons pelo ITO deve afetar muito pouco o comportamento de I_R pois, além da alta barreira para a injeção de elétrons, esta

interface é, para todos os efeitos, a mesma para os três dispositivos, causando variações desprezíveis de um dispositivo para outro.

O fato de não se observar praticamente nenhuma ativação térmica em I_R no PLED de Al pode ser explicado pela maior contribuição da corrente de tunelamento (j_{tun}) na interface em comparação com a corrente proveniente da ativação térmica (j_{th}). Pode ocorrer, adicionalmente, o efeito de formação de uma fina camada isolante entre o metal e o polímero. Nesse último caso, ocorre a formação de uma interface do tipo metal/isolante/semicondutor (MIS - Figura 6.11-c), o que pode resultar em uma redução na contribuição proveniente da corrente de injeção termiônica ¹¹⁵.

Figura 6.10: Comparação entre as curvas I - V de três PLEDs (cátodos de Au, Al e Mg) a diferentes temperaturas. Espessura da camada polimérica: 420 nm.

O comportamento da corrente dos dispositivos operando no modo direto (I_F) é um pouco mais complexo do que no modo reverso, dado que envolve a injeção e o transporte de ambos os tipos de portadores (exceto para o PLED de Au, no qual a injeção de elétrons pode ser desprezada na maioria dos casos). No entanto, a corrente deve ser predominada, a princípio, pela injeção de buracos pelo ITO, cuja contribuição para os três tipos de dispositivos deve ser praticamente a mesma. Contudo, como a injeção de elétrons pelo cátodo deve atuar no sentido de aumentar I_F , é esperado que dispositivos bipolares, *i.e.*, que transportam ambos os tipos de portadores (Al e Mg) apresentem valores de I_F superiores a dispositivos unipolares

(Au), mesmo que a contribuição dos elétrons para a corrente total seja pequena^{116, 117}.

Apesar disso, essa expectativa é somente constatada, ainda que parcialmente, a 300 K (Figura 6.10-a), quando o PLED de Al apresenta um valor de I_F superior ao do PLED de Au. À medida que se abaixa a temperatura, o valor de I_F em PLEDs bipolares diminui mais ainda em comparação com o PLED de Au, apesar das correntes até cerca de 200 K serem bastante próximas entre si para os três tipos de dispositivos. Para temperaturas mais baixas, no entanto, as diferenças entre os valores de I_F para os três tipos de dispositivos se tornam bastante marcantes (Figura 6.10-d), indo, de certa forma, contra as expectativas inicialmente assumidas.

Figura 6.11: Diagramas de bandas representando as configurações dos três tipos de dispositivos estudados. a) No modo direto. b) No modo reverso. c) Injeção através de uma interface metal/isolante/semicondutor (MIS).

As constatações feitas acima mostram que o metal utilizado como cátodo influencia fortemente as características elétricas dos dispositivos como um todo, e que os mecanismos de injeção e de transporte de portadores não podem ser completamente explicados considerando a função-trabalho do metal utilizado como o único fator determinante das propriedades dos PLEDs. Estados de superfície, defeitos, impurezas, a rugosidade e a formação de “ilhas” são outros fatores que devem ter uma forte influência na formação dos contatos metal/polímero. Estas observações servem para confirmar a preocupação de se estudar, cada vez mais, as propriedades fundamentais destes materiais, o que deve levar a uma melhor

compreensão dos aspectos relacionados com a formação de interfaces em dispositivos poliméricos emissores de luz.

6.1.2. Medidas de impedância no domínio da frequência.

As medidas de impedância em corrente alternada (ac) foram realizadas nos PLEDs simultaneamente à caracterização através das medidas I - V . Os resultados apresentados a seguir, obtidos a partir de PLEDs do tipo ITO/MEH-PPV/Al(Au), podem ser, em primeira instância, utilizados para se comprovar os resultados de condutividade dc observados pelas curvas I - V . No entanto, o nosso interesse nesse tipo de caracterização vai um pouco além da mera comprovação dos resultados obtidos na seção 6.1.1. A técnica de espectroscopia de impedância, como destacado no Capítulo 5, se mostra bastante útil na determinação de processos de relaxação tanto da parte dielétrica quanto condutiva de um sistema desordenado, tornando possível a separação das contribuições para a condutividade no domínio da frequência. A análise dos resultados, baseada em funções-resposta de circuitos equivalentes à amostra, permite a determinação dos diferentes processos envolvidos nos mecanismos de condução dos dispositivos estudados.

A) Dispositivos ITO/MEH-PPV/Al.

Os gráficos da Figura 6.12 mostram o comportamento de um PLED ITO/MEH-PPV/Al ($L = 420$ nm), a 300 K, para diferentes valores da voltagem dc (V_{dc}) superposta à voltagem ac (V_{ac}). Nos experimentos, o valor de V_{ac} é geralmente convenientemente escolhido (0,5 V) de forma a interferir pouco na injeção de portadores no dispositivo, sendo este papel atribuído a V_{dc} . O intervalo de frequência utilizado nos experimentos está entre 10^0 e 10^6 Hz o qual é, na maioria dos casos, suficiente para a determinação dos processos de relaxação nos dispositivos estudados.

No espectro da componente real da impedância, Z' vs f , (Figura 6.12-a), se observa a presença de um patamar em altas frequências ($> 10^5$ Hz) em torno de 20-30 Ω , para o qual praticamente todas as curvas convergem. Este patamar é usualmente atribuído à resistência em série que os eletrodos (os de ITO em particular) impõem à amostra. Com a diminuição da frequência, Z' aumenta

gradativamente, tendo como limite superior (para $\omega \rightarrow 0$) o valor da resistência dc (R_0) da amostra. Para este dispositivo em particular, não é possível determinar precisamente o valor de R_0 quando $V_{dc} = 0$ V, dado que o limite de Z' deve ocorrer somente a uma frequência abaixo do intervalo de frequência observado. À medida que V_{dc} aumenta, passa a ser possível a determinação de R_0 através do aparecimento de um segundo patamar na curva Z' vs f abaixo de uma dada *frequência de relaxação* (f_0).

A altura deste patamar em baixas frequências e a posição de f_c na curva Z' vs f estão fortemente relacionados com a amplitude de V_{dc} . Em um dielétrico ideal, que não apresenta nenhuma dispersão na resposta condutiva ou dielétrica, a frequência crítica determina o *tempo de relaxação dielétrica* dado por: $\tau_r = \frac{\epsilon\epsilon_0}{g}$,

onde $\tau_r^{-1} = \omega_c/2\pi = f_0$. Portanto, mantida a constante dielétrica do meio, a frequência crítica deve ocorrer a frequências cada vez maiores (menores tempos de relaxação) à medida que o material se torna mais condutor.

No caso específico de PLEDs, a aplicação de uma voltagem dc superposta à voltagem ac diminui a resistência do dispositivo pois: i) causa um abaixamento da altura das barreiras de energia nas interfaces com os contatos, facilitando, portanto, a injeção de portadores e; ii) o aumento da corrente de injeção ocasiona um aumento da densidade de portadores livres no volume, aumentando a condutividade do material.

Os espectros de impedância imaginária (Figura 6.12-b) permitem a observação da dependência de f_0 (determinada pelo máximo em Z'') com a voltagem dc aplicada.

Figura 6.12: Componente real (a) e imaginária (b) da impedância complexa de um PLED ITO/MEH-PPV/Al em função da voltagem dc sobreposta à voltagem ac, a 300 K; c) componente real da condutividade e; d) componente real da constante dielétrica.

As Figuras 6.12-c e -d mostram o comportamento das componentes reais da condutividade (σ') e da constante dielétrica ($\tilde{\epsilon}'$). Essas grandezas são determinadas pela supressão dos fatores geométricos da componente real da admitância ($\sigma' = Y' \cdot \frac{L}{A}$) e da capacitância ($\tilde{\epsilon}' = C \cdot \frac{A}{L} = \frac{Y''}{\omega} \cdot \frac{A}{L}$) da amostra, considerando o dispositivo como uma fina camada de um dielétrico entre dois eletrodos planos e paralelos de área A e espessura L . Portanto, $\tilde{\epsilon}'$ não é, rigorosamente, a constante dielétrica do meio (a qual optamos designar por ϵ no capítulo 5) e sim, mais precisamente, uma “capacitância específica” do dispositivo. No entanto, como, em muitos casos, $\tilde{\epsilon}'$ e ϵ não podem ser distinguidas, iremos utilizar, indiscriminadamente, o termo constante dielétrica para ambas.

O comportamento das curvas σ' vs f confirma as informações contida nas curvas Z' vs f e Z'' vs f . No regime de baixas frequências, σ' , geralmente, apresenta um valor próximo ao determinado pelas medidas de condutividade dc. Acima da

frequência crítica, σ' passa a aumentar seguindo, aparentemente, um comportamento do tipo ω^γ , com $0 < \gamma < 1$. No regime de altas frequências, σ' tende a assumir um valor limite, o que seria evidenciado pelo aparecimento de um segundo patamar, não observado dentro do intervalo de frequência das medidas. Além disso, nota-se que a condutividade real no regime dc (σ'_0) para o dispositivo polarizado positivamente é mais de duas ordens de grandeza maior do que a observada com o dispositivo polarizado negativamente, o que corrobora os altos fatores de retificação obtidos através das medidas I - V .

A constante dielétrica, por sua vez, não apresenta nenhuma relaxação perceptível dentro do intervalo de frequência medido, variando entre 3,6 e 3,8 (Figura 6.12-d). Uma certa dispersão ($\Delta\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_\infty - \tilde{\epsilon}_0$), no entanto, é observada a baixas frequências, com a variação de V_{dc} . Esta dispersão está relacionada, muito provavelmente, com a variação da capacitância total da amostra ocasionada pelo acúmulo/injeção de cargas nas interfaces metal/polímero. Portanto, para o caso particular dos PLEDs estudados, iremos considerar que a dispersão na constante dielétrica relacionada com a resposta puramente dielétrica do sistema (ϵ) seja muito pequena e que possa se considerar que $\epsilon = \epsilon_0 = \epsilon_\infty$.

Figura 6.13: Componente real (a) e imaginária (b) da impedância complexa de um PLED ITO/MEH-PPV/Al em função da voltagem dc sobreposta à voltagem ac, a 100 K; c) componente real da condutividade e; c) componente real da constante dielétrica.

A Figura 6.13 mostra os resultados das medidas de impedância do mesmo PLED da Figura 6.12, a uma temperatura de 100 K. Conforme o esperado, o dispositivo apresenta valores de condutividade bastante inferiores aos observados com o dispositivo a 300 K, devido à já observada dependência da condutividade dc com a temperatura (Figura 6.4). Observa-se que, para $V_{dc} < +10$ V e $T < 100$ K, os resultados das medidas de impedância se tornam praticamente independentes da voltagem aplicada, assemelhando-se às curvas obtidas para $V_{dc} = 0$ V.

A dependência das medidas de impedância com a temperatura pode ser observada através dos gráficos da Figura 6.14, onde são apresentados os resultados do dispositivo polarizado com 30 V, no modo direto, a temperaturas entre 12 e 300 K. De uma forma geral, os resultados refletem a dependência com a temperatura obtida na condutividade dc determinada através das curvas I - V (g_{dc}). Para temperaturas abaixo de 100 K, σ_0' apresenta uma fraca dependência com a temperatura. No entanto, acima de 100 K, σ_0' passa a apresentar uma dependência mais acentuada com a temperatura, assim como o observado para g_{dc} .

Figura 6.14: Dependência das medidas de impedância com a temperatura para um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Al polarizado no modo direto ($V_{dc} = +30$ V): a) impedância real; b) impedância imaginária; c) condutividade real e d) constante dielétrica real.

A Figura 6.15 apresenta a comparação entre o comportamento de σ_0' (determinada a 10 Hz) e de g_{dc} com a temperatura. O resultado mostra que, para voltagens dc suficientemente altas, *i.e.*, para as quais a frequência crítica ocorre dentro do intervalo de frequência observado, o valor da componente real da condutividade extraído diretamente da curva σ' vs f em baixas frequências (10 Hz, no caso) se aproxima ao valor de g_{dc} , conforme o esperado.

Figura 6.15: Comparação entre o comportamento com a temperatura da condutividade dc determinada pela extrapolação da componente real da condutividade para baixas frequências (σ'_0) e a condutividade determinada pelas curvas I - V (g_{dc}).

Conforme visto acima, as medidas de impedância no domínio da frequência são bastante úteis na determinação de características importantes dos dispositivos como o valor da condutividade no regime dc e a constante dielétrica do material (ambas obtidas através respectivas extrapolações para $\omega \rightarrow 0$). Contudo, o estudo do comportamento condutividade complexa em função da frequência também nos permite a investigação de mecanismos microscópicos de transporte que não podem ser estudados através de técnicas de medida dc.

Muito freqüentemente, o comportamento das curvas de impedância/condutividade vs frequência é interpretado através da análise da resposta de um circuito equivalente atribuído à amostra. A primeira aproximação, mais simples possível, é feita considerando a constante dielétrica e condutividade independentes da frequência, o que pode ser representada através do circuito equivalente RC1 da Figura 6.16-a. Neste circuito, em que R_E representa a pequena resistência em série dada pelos eletrodos, R_B , a resistência total e C_B , a capacitância total da amostra, somente dois tempos de relaxação característicos são observados. O primeiro tempo de relaxação, que ocorre a frequências mais baixas, é dado pela associação em paralelo entre R_B e C_B ($\tau_1 = R_B C_B$). A associação em série entre R_E e C_B resulta em um tempo de relaxação ($\tau_2 = R_E C_B$) observável somente a frequências mais altas, devido ao pequeno valor de R_E em comparação com R_B podendo, para todos os efeitos, ser desprezado.

Figura 6.16: Representação esquemática dos circuitos equivalentes utilizado na interpretação dos resultados das medidas ac. a) circuito RC simples; b) circuito RC cuja a resposta da parte condutiva do sistema é dada por um elemento de circuito Z_B^* cujo comportamento pode ser descrito por uma função-resposta semi-empírica.

Apesar do circuito equivalente RC1 ser uma boa primeira aproximação da resposta elétrica de um PLED, principalmente no regime de baixas frequências, este modelo falha em altas frequências pelo fato de levar em consideração dois aspectos pouco realistas: i) a independência da condutividade com a frequência e ii) a existência de tempos de relaxação discretos.

A necessidade de se atribuir uma dependência da condutividade com a frequência decorre do fato das medidas de condutividade no regime dc serem dominadas pelo transporte de cargas através de regiões consideravelmente maiores que a extensão de conjugação das cadeias poliméricas, ou mesmo que a das distâncias intermoleculares. Em altas frequências, porém, a contribuição para a corrente passa a ser dominada pelo transporte de portadores situados em domínios eletrônicos de menor dimensão, isto é, em estados eletrônicos mais localizados. Neles a mobilidade dos portadores é maior e, conseqüentemente, a condutividade apresenta valores mais altos do que os observados em baixas frequências. Uma boa descrição microscópica deste fenômeno pode ser dada pelo modelo RFEB, discutido no Capítulo 5.

Além disso, a impossibilidade de se utilizar circuitos equivalentes com tempos de relaxação discretos está relacionada com a desordem usualmente atribuída a sistemas poliméricos. Como os valores de condutividade determinados através de medidas macroscópicas representam a média da condutividade nas diferentes regiões do material, é razoável se admitir que a condutividade apresente uma certa dispersão Δg . Portanto, isso acarreta em uma dispersão no tempo de relaxação da resposta

condutiva do sistema, que pode ser representada através de uma função-resposta associada a uma distribuição de tempos de relaxação.

Portanto, para representar o comportamento dos PLEDs estudados, foi utilizado o circuito equivalente RC2 representado na Figura 6.16, o qual apresenta uma dispersão na resposta puramente condutiva do sistema. Neste circuito, a impedância do elemento Z_B^* é dada por:

$$Z_B^* = \frac{R_0}{1 + (i\omega\tau_0)^\gamma} \quad (6.2)$$

onde R_0 é a resistência que o elemento assume no limite $\omega \rightarrow 0$, τ_0 é um tempo característico e γ é uma constante entre 0 e 1. A Eq. 6.2 se assemelha à função resposta dada pela equação de Cole-Cole¹¹⁸, relacionada com uma distribuição simétrica de tempos de relaxação, centrada em τ_0 . Quanto menor o valor do expoente γ , mais larga é a função distribuição. Para o caso limite em que $\gamma = 1$, a função distribuição se equivale a uma função delta, o que resulta em um único tempo de relaxação, igual a τ_0 . Para frequências muito acima de τ_0^{-1} , a resistência do elemento R_B^* tende a zero. Como o ramo condutivo do circuito equivalente é representado pela associação em série do elemento R_B^* e uma resistência ideal R_∞ , a resistência do circuito em altas frequências tende para o valor dado por R_∞ . Portanto, segundo este modelo, o limite da condutividade da amostra no regime dc é dada por $g_0 = \frac{L}{A} R_0^{-1}$ enquanto que o limite da condutividade em altas frequências é dado por $g_\infty = \frac{L}{A} R_\infty^{-1}$. O papel do fator γ é o de fornecer o fator de desordem no sistema condutivo enquanto que τ_0 representa o inverso da frequência crítica em que ocorre a transição de g_0 para g_∞ . É importante notar que, neste caso, τ_0 não coincide necessariamente com o tempo de relaxação dielétrica do sistema, dado por $\tau_C = R_0 C_B$.

Os melhores ajustes possíveis obtidos para uma medida de impedância de um PLED a 300 K e com $V_{dc} = +10$ V, considerando os circuitos equivalentes da Figura 6.16, são apresentados na Figura 6.17. Os ajustes foram realizados ajustando, simultaneamente, as componentes real e imaginária obtidas das medidas, através de

um método de mínimos quadrados no qual os parâmetros de ajustes são convenientemente fixados ou não para resultar em uma melhor concordância com as curvas experimentais. São apresentados os resultados de três ajustes: i) o do circuito RC1 usando valores de R_B e C_B consistentes com a condutividade e a constante dielétrica no regime estacionário; ii) o do circuito RC2 com $\gamma = 1$, *i.e.*, com um único tempo de relaxação τ_0 da resposta condutivo, o qual atua como parâmetro livre e iii) o do circuito RC2 com uma distribuição de tempos de relaxação dada por $\gamma = 0,93 \pm 0,05$, tendo τ_0 e R_∞ atuando como parâmetros livres.

Figura 6.17: Comparação entre os resultados dos melhores ajustes obtidos a partir dos dados experimentais ($V_{dc} = +10$ V, $T = 300$ K) usando: i) o circuito RC1 da Figura 6.16; ii) o circuito RC2 com $\gamma = 1$ e iii) o circuito RC2 com $\gamma = 0,89 \pm 0,05$.

A observação entre os ajustes mostra que o circuito RC1 apresenta uma boa concordância com as curvas Z' vs f e σ' vs f somente no regime de baixas frequências, até cerca de 10^3 Hz. Acima desta frequência, justamente quando a contribuição da condutividade no regime ac passa a ser importante, o ajuste com o circuito RC1 deixa de coincidir com os resultados experimentais. Na representação dos resultados no plano complexo das componentes da impedância (Z'' vs Z'),

observa-se uma pequena diferença entre os três ajustes e o resultado experimental, dado que as características deste gráfico são dominadas pelo regime de baixas frequências (o ápice do semicírculo ocorre em uma frequência dada por $\omega\tau_C = 2\pi$). No entanto, a representação das componentes da impedância no plano complexo se mostra bastante útil pois indica graficamente o limite da condutividade dc (dado pelo ponto em que o semicírculo cruza com o eixo real, $Z' = R_0$) e dá uma idéia da existência de mais de um tempo de relaxação ocorrendo no intervalo de frequência estudado.

Figura 6.18: Apresentação dos ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Al a 300 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' . As componentes complexas da impedância foram ajustadas simultaneamente através de um método de mínimos quadrados.

Como era de se esperar, o circuito RC2 com uma leve dispersão na distribuição de tempos de relaxação já é suficiente para resultar em um ajuste bastante razoável dos resultados experimentais. Embora a utilização do circuito RC2 com $\gamma = 1$ resulte em um ajuste também bastante próximo ao resultado experimental, ele não pode dar conta da dispersão observada em $\tilde{\epsilon}$ como acontece com o caso em que se utilizou $\gamma = 0,89 \pm 0,05$ (Figura 6.17-d).

Portanto, a utilização do circuito RC2 com $\gamma \neq 1$ resulta em uma solução, a partir de um circuito equivalente ainda bastante simples, para os ajustes dos resultados experimentais levando em conta a dependência da resposta condutiva do sistema polimérico com a frequência.

Os gráficos das Figuras 6.18 e 6.19 mostram os ajustes dos resultados experimentais do PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Al para, respectivamente, 300 e

100 K, para diferentes valores de V_{dc} , no modo direto. Conforme dito anteriormente, embora sejam apresentados somente os ajustes das curvas de Y' vs f e de Z'' vs Z' , os cálculos foram realizados levando em conta ambas as componentes complexas da impedância evitando, portanto, a possibilidade de se ajustar somente “visualmente” a grandeza complexa pela qual se opte por apresentar os resultados experimentais.

Figura 6.19: : Apresentação dos ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Al a 100 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' .

Um breve resumo dos resultados de alguns dos ajustes dos resultados experimentais obtidos para o PLED de Al estudado é apresentado na Tabela 6-1. O valor ideal para γ encontrado nos ajustes foi de $0,91 \pm 0,05$, ao passo que a resistência dos eletrodos foi considerada constante e igual a 35Ω . A constante dielétrica independente da frequência, dada por C_B varia muito pouco com a temperatura e com V_{dc} , como já era de se esperar. Os valores de R_0 , R_∞ e τ_0 , que são os parâmetros livres dos cálculos, apresentam desvios-padrão de até 20% que, podem ser considerados relativamente baixos, dada a variação em várias ordens de grandeza da impedância em função da frequência. Observa-se ainda que R_0 , R_∞ e τ_0 apresentam os mais altos valores a 50 K, diminuindo consideravelmente com a temperatura. Além disso, verifica-se que R_∞ e τ_0 apresentam uma dependência muito maior com V_{dc} do que R_0 . Um outro aspecto interessante é que o tempo característico de relaxação da parte condutiva do sistema (τ_0) difere do tempo de relaxação dielétrica (τ_C) dada pelo produto $R_0 C_B$.

A partir dos resultados obtidos dos ajustes com o circuito equivalente RC2, calculou-se o limite da condutividade no regime dc (g_0) tomando o valor de R_0 e o limite da condutividade em alta frequência (g_∞), a partir do valor de R_∞ . As dependências de g_0 e de g_∞ com V_{dc} e com a temperatura são mostradas nos gráficos da Figura 6.20; podemos observar a boa concordância com os resultados das curvas I - V .

Tabela 6-1: Parâmetros obtidos dos ajustes dos resultados experimentais de um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Al utilizando o circuito equivalente RC2.

V_{dc} (V)	T (K)	R_∞ (Ω) (± 11 -20%)	R_0 (Ω) (± 2 -5%)	τ_0 (s) (± 7 -18%)	C_B (nF)	R_E (Ω)	γ (± 0.05)
+30	300	$7,52 \times 10^4$	$3,92 \times 10^5$	$7,17 \times 10^{-6}$	1,236	35	0,89
+25	300	$6,05 \times 10^4$	$4,70 \times 10^5$	$2,86 \times 10^{-5}$	1,236	35	0,89
+20	300	$8,59 \times 10^4$	$1,20 \times 10^6$	$4,62 \times 10^{-5}$	1,236	35	0,89
+15	300	$8,27 \times 10^4$	$3,30 \times 10^6$	$1,33 \times 10^{-4}$	1,216	35	0,89
+10	300	$8,27 \times 10^4$	$9,59 \times 10^6$	$4,3 \times 10^{-4}$	1,216	35	0,89
+30	200	$5,48 \times 10^4$	$6,95 \times 10^5$	$7,79 \times 10^{-6}$	1,20	35	0,89
+20	200	$2,85 \times 10^4$	$2,49 \times 10^6$	$5,94 \times 10^{-5}$	1,20	35	0,89
+15	200	$2,98 \times 10^4$	$4,55 \times 10^6$	$3,08 \times 10^{-3}$	1,20	35	0,89
+10	200	$5,56 \times 10^4$	$2,41 \times 10^6$	$2,18 \times 10^{-2}$	1,20	35	0,89
+30	100	$4,19 \times 10^5$	$5,09 \times 10^6$	$9,75 \times 10^{-5}$	1,18	35	0,90
+25	100	$4,64 \times 10^5$	$2,87 \times 10^7$	$6,36 \times 10^{-4}$	1,18	35	0,90
+20	100	$5,12 \times 10^5$	$1,24 \times 10^8$	$3,37 \times 10^{-3}$	1,18	35	0,90
+15	100	$5,76 \times 10^5$	$4,98 \times 10^8$	$1,65 \times 10^{-2}$	1,18	35	0,90
+10	100	$7,74 \times 10^5$	$2,99 \times 10^9$	$1,21 \times 10^{-1}$	1,18	35	0,90
+30	50	$1,48 \times 10^6$	$1,32 \times 10^7$	$1,72 \times 10^{-4}$	1,18	35	0,90
+25	50	$2,16 \times 10^6$	$4,44 \times 10^7$	$6,55 \times 10^{-4}$	1,18	35	0,90
+20	50	$3,45 \times 10^6$	$1,39 \times 10^8$	$2,52 \times 10^{-3}$	1,18	35	0,90
+15	50	$4,31 \times 10^6$	$3,31 \times 10^8$	$6,99 \times 10^{-3}$	1,18	35	0,90

Nestes gráficos, observa-se que g_0 possui uma dependência muito parecida com a temperatura e com o campo aplicado que a observada anteriormente para g_{dc} e

σ_0' , como já era de se esperar. Em baixas temperaturas (abaixo de 100 K), g_0 praticamente independe da temperatura. No entanto, uma dependência exponencial com a voltagem é observada para todas as temperaturas. Por outro lado, g_∞ , que apresenta sempre um valor maior que g_0 apresenta, aparentemente, também uma certa ativação térmica. Apesar disso, sua dependência com a voltagem é bem mais fraca, sendo aproximadamente linear em baixas temperaturas (abaixo de 100 K) e praticamente constante para temperaturas mais altas. Estas observações estão de acordo com o que se espera de um sistema em que as propriedades no regime dc sejam dominadas pelas barreiras dadas pela injeção pelas interfaces enquanto que as propriedades em altas frequências sejam determinadas, predominantemente, pela mobilidade dos portadores no volume. No entanto, vale lembrar que a mobilidade no volume determinada por g_∞ difere conceitualmente da mobilidade encontrada no regime dc, onde os portadores devem atravessar distâncias consideravelmente maiores, e cuja determinação através de g_0 não pode ser feita de maneira trivial.

Figura 6.20: Dependência com V_{dc} e com a temperatura da componente real da condutividade calculada através dos ajustes realizados a partir do circuito equivalente RC2. a) Limite da condutividade em baixas frequências (g_0); b) Limite da condutividade em altas frequências (g_∞).

B) Dispositivos ITO/MEH-PPV/Au.

São apresentados a seguir, os resultados das medidas de impedância ac de PLEDs de Au obtidos de forma análoga à realizada para PLEDs de Al na seção anterior. Os gráficos da Figura 6.21 mostram a dependência das componentes real (a)

e imaginária (b) da impedância e das componentes reais da condutividade (c) e da constante dielétrica (d), em função de V_{dc} , a 300 K. Ao contrário do observado nos dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, o valor de σ_0' pode ser determinada tanto no modo direto quanto no modo reverso. Este comportamento está de acordo com os baixos fatores de retificação observados nas curvas I - V de dispositivos ITO/MEH-PPV/Au.

Figura 6.21: Resultados das medidas ac em um PLED ITO/MEH-PPV/Au a 300 K, para diferentes valores de V_{dc} . Componente real (a) e imaginária (b) da impedância. Componentes reais da condutividade (c) e da constante dielétrica (d).

Para voltagens mais elevadas, no entanto, o valor de σ_0' no modo reverso é ligeiramente superior ao no modo direto, novamente em acordo com os resultados observados pelas curvas I - V . A componente real da constante dielétrica, no entanto, apresenta uma dispersão maior em comparação ao PLED de Al, variando entre 3,2 e 4, para $V_{dc} < 10$ V. Para maiores valores de V_{dc} , observa-se um valor mais alto de $\tilde{\epsilon}'$ em baixas frequências o qual deve estar relacionado com a injeção de cargas no volume.

A dependência das medidas de impedância com a temperatura pode ser observada nos gráficos da Figura 6.22 onde são apresentados os resultados em temperaturas entre 20 e 300 K, com $V_{dc} = -30$ V. Verifica-se que, para $\omega \rightarrow 0$, o valor de Z' (σ') diminui (aumenta) mais de duas ordens de grandeza no intervalo de temperatura observado. Isto se deve, muito provavelmente, à dependência com a temperatura no abaixamento da barreira Schottky na interface Au/MEH-PPV para a injeção de buracos. Um efeito similar foi observado para a injeção de buracos através da interface ITO/MEH-PPV, para $V_{dc} = +30$ V. A constante dielétrica também apresenta um leve aumento com a temperatura, como pode se notar na Figura 6.22-d. O valor de $\tilde{\epsilon}'$, a 100 Hz, varia de 3,2 (20 K) até 4,0 (300 K). Esse aumento não pode ser, no entanto atribuído à maior injeção de portadores no volume (o que deve causar um aumento na capacitância total da amostra) a mais altas temperaturas dado que, a 100 Hz, $\tilde{\epsilon}'$ é praticamente independente da V_{dc} (Figura 6.21-d), ou seja, o aumento em $\tilde{\epsilon}'$, nesse caso, não parece estar diretamente ligado com um aumento em σ_0' .

Figura 6.22: Resultados das medidas ac em um PLED ITO/MEH-PPV/Au em função da temperatura. $V_{dc} = -30$ V, $V_{ac} = 0,5$ V. a) Componente real da impedância; b) componente imaginária da impedância; c) componente real da condutividade; d) componente real da constante dielétrica.

Os resultados deste tipo de dispositivo puderam ser novamente analisados utilizando o mesmo circuito equivalente RC2 utilizado para o PLED ITO/MEH-PPV/AI. As Figuras 6.23 e 6.24 mostram os ajustes obtidos para temperaturas de 300 e 100 K, respectivamente, para diferentes valores de V_{dc} . Novamente, se fez necessária a utilização de um valor de $\gamma \neq 1$, em torno de $0,88 \pm 0,05$ para a obtenção de bons ajustes em ambas as componentes complexas das grandezas analisadas. O valor de γ próximo a 1 e o fato dele ser ter uma forte influência em somente um ramo do circuito RC2 faz com que os resultados no plano complexo (Fig. 6.23-b e 6.24-b) apresentem um comportamento bastante próximo ao de um arco de circunferência cujo centro está localizado no eixo real, característico de um único tempo de relaxação (Debye). Como veremos mais à frente, quando a distribuição de tempos de relaxação fornece uma contribuição maior à resposta do sistema, o gráfico no plano complexo pode tomar a forma de um arco de circunferência cujo centro não se encontra mais no eixo real, ou mesmo, com um raio que depende da frequência de oscilação (distribuições assimétricas) ¹¹⁸.

Figura 6.23: Ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Au a 300 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' .

As curvas Y' vs f ajustadas a 100 K (Figura 6.24-a) apresentam uma menor dependência com a voltagem aplicada do que para 300 K (Figura 6.23-a). Como a impedância da amostra é relativamente alta a baixas temperaturas, não se pode determinar o valor de R_0 diretamente pela interseção de Z'' com Z' , em baixas frequências, no plano complexo dado que o arco de circunferência deve se “fechar”

somente a frequências bastante baixas. No entanto, os ajustes permitem que se obtenha uma boa estimativa do valor de R_0 no limite de $\omega \rightarrow 0$.

Alguns dos valores obtidos dos ajustes com o circuito RC2 para este dispositivo são apresentados na Tabela 6-2, para diferentes valores de V_{dc} e de temperatura. Novamente, os valores de R_∞ são consideravelmente menores que R_0 , mostrando que a condutividade no regime ac é muito superior à condutividade no regime dc. Em particular, valores muito pequenos de R_∞ são encontrados para $T = 300\text{ K}$, sendo necessário se considerar $R_\infty = 1\ \Omega$ para evitar valores infinitos de condutividade. Este valor tão baixo de R_0 significa que a amostra passa a se comportar como um curto-circuito no regime de altas frequências, ou seja, os portadores adquirem uma mobilidade bastante elevada dentro do regime ac.

Figura 6.24: Ajustes realizados a partir dos resultados das medidas de impedância em um PLED ITO/MEH-PPV/Au a 100 K: a) Admitância real (Y'); b) plano complexo Z'' vs Z' .

Os gráficos da Figura 6.25 mostram os resultados da componente em baixa frequência da condutividade no modo direto (a) e no modo reverso (b), obtida a partir do valor de R_0 encontrado nos cálculos. Assim como observado no dispositivo ITO/MEH-PPV/Al operando no modo direto, g_0 apresenta uma dependência aproximadamente exponencial com a voltagem aplicada e uma certa ativação térmica para temperaturas acima de 100 K. Por outro lado, a componente em alta frequência da condutividade (g_∞) apresenta uma dependência muito fraca com a voltagem aplicada e com a temperatura, pelo menos para temperaturas abaixo de 200 K. Acima

desta temperatura, g_{∞} aumenta rapidamente com a temperatura até atingir, em 300K, o valor limite imposto pela condição $R_{\infty} = 1 \, \Omega$.

Tabela 6-2: Parâmetros obtidos dos ajustes dos resultados experimentais de um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Au utilizando o circuito equivalente RC2.

V_{dc} (V)	T (K)	$R_{\infty} (\Omega)^*$ (± 4 -6%)	$R_0 (\Omega)$ (± 2 -5%)	τ_0 (s) (± 4 -12%)	C_B (nF)	$R_E (\Omega)$	γ (± 0.05)
+30	300	1	$3,16 \times 10^5$	$7,74 \times 10^{-5}$	0,952	8	0,90
+10	300	1	$4,04 \times 10^7$	$1,31 \times 10^{-2}$	0,952	8	0,90
-30	300	1	$4,82 \times 10^4$	$7,52 \times 10^{-6}$	0,952	8	0,90
-10	300	1	$4,65 \times 10^4$	$1,56 \times 10^{-2}$	0,952	8	0,90
+30	200	$6,54 \times 10^4$	$9,45 \times 10^5$	$6,37 \times 10^{-5}$	1,025	9	0,89
+10	200	$7,65 \times 10^4$	$2,98 \times 10^8$	$4,10 \times 10^{-2}$	1,025	9	0,89
-30	200	$6,08 \times 10^4$	$3,59 \times 10^5$	$2,43 \times 10^{-5}$	1,025	9	0,89
-10	200	$7,65 \times 10^4$	$3,30 \times 10^8$	$4,60 \times 10^{-2}$	1,025	9	0,89
+30	150	$6,89 \times 10^4$	$2,00 \times 10^6$	$1,45 \times 10^{-4}$	1,025	9	0,89
+10	150	$9,71 \times 10^4$	$3,79 \times 10^8$	$4,72 \times 10^{-2}$	1,025	9	0,89
-30	150	$7,91 \times 10^4$	$1,37 \times 10^6$	$8,89 \times 10^{-5}$	1,025	9	0,89
-10	150	$9,83 \times 10^4$	$6,00 \times 10^8$	$7,88 \times 10^{-2}$	1,025	9	0,89
+30	100	$7,18 \times 10^4$	$4,87 \times 10^6$	$3,70 \times 10^{-4}$	1,025	12	0,86
+10	100	$8,62 \times 10^4$	$6,44 \times 10^8$	$1,01 \times 10^{-1}$	1,025	12	0,86
-30	100	$6,89 \times 10^4$	$4,92 \times 10^6$	$3,74 \times 10^{-4}$	1,025	12	0,86
-10	100	$1,42 \times 10^5$	$1,03 \times 10^9$	$1,55 \times 10^{-1}$	1,025	12	0,86
+30	50	$9,84 \times 10^4$	$1,08 \times 10^7$	$7,14 \times 10^{-4}$	1,025	12	0,86
+10	50	$1,09 \times 10^5$	$8,48 \times 10^8$	$1,06 \times 10^{-1}$	1,025	12	0,86
-30	50	$9,78 \times 10^4$	$1,21 \times 10^7$	$8,12 \times 10^{-4}$	1,025	12	0,86
-10	50	$1,20 \times 10^5$	$9,55 \times 10^8$	$1,27 \times 10^{-2}$	1,025	12	0,86

* Quando o valor de R_0 é muito pequeno a ponto de poder ser desprezado, utiliza-se $R_0 = 1 \, \Omega$, para simplificação dos cálculos.

Figura 6.25: Dependência da componente real da condutividade complexa no regime dc (g_0) com a voltagem aplicada e com a temperatura. da condutividade no regime de altas frequências (g_∞)

Os resultados apresentados acima mostram novamente que a condutividade em altas frequências (dc) apresenta uma dependência completamente diferente com a voltagem aplicada que a condutividade em baixas frequências (ac). Uma forma de se interpretar tais resultados é se atribuindo as propriedades de volume a g_∞ e as de interface a g_0 . Portanto, segundo este ponto de vista, g_0 é dominada pela injeção enquanto g_∞ é basicamente dominada pela mobilidade dos portadores. Com o aumento de V_{dc} , ocorre uma diminuição da altura das barreiras nas interfaces, diminuindo a resistência dos contatos e, conseqüentemente, causando um aumento em g_0 . Esse abaixamento das barreiras também causa um aumento na densidade de portadores injetados no volume (n_i), que deve ser proporcional ao aumento observado em g_0 . Portanto, como g_0 é sempre muito menor que g_∞ dentro do intervalo de V_{dc} estudado, é razoável que g_∞ possa ser considerado praticamente constante com V_{dc} , dada a pequena contribuição relativa de n_i em g_∞ .

6.2. Células Eletroquímicas Emissoras de Luz (LECs).

Na seção 6.1, foi realizado um estudo extensivo das características elétricas de PLEDs de MEH-PPV em diferentes estruturas com o objetivo de se determinar os mecanismos de operação destes dispositivos. Nesta seção, são apresentados os resultados da caracterização elétrica de LECs de MEH-PPV, tomando por base o comportamento observado previamente nos PLEDs. Os objetivos deste estudo são a determinação da influência do transporte iônico nos mecanismos de funcionamento e a avaliação das vantagens provenientes da utilização deste tipo de estrutura.

A Figura 6.26 mostra o comportamento das curvas I - V com a temperatura de uma LEC do tipo ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al ($L = 350$ nm). A curva $I \times V$ a 300 K mostra que esse dispositivo apresenta uma condutividade relativamente superior ($g_{dc} \approx 2,5 \times 10^{-8}$ S.cm⁻¹, a 5 V) a PLEDs similares de MEH-PPV puro. Adicionalmente, observa-se que o fator de retificação é aproximadamente igual a 1, em praticamente todo intervalo de voltagem e de temperatura observado. Isso indica que os processos de injeção de portadores pelos contatos não são mais predominantemente determinados pela função-trabalho dos eletrodos, que é o caso de um PLED com eletrodos de ITO/Al. A vantagem decorrente disso é que, conforme já comentado anteriormente, o dispositivo emite luz em ambos os sentidos de polarização, tanto no modo direto quanto no modo reverso.

Figura 6.26: Comportamento das curvas I - V de uma LEC do tipo ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al com a temperatura.

Apesar da simetria das curvas I - V dar a impressão de um mecanismo de operação relativamente simples, na realidade, os processos que determinam as características elétricas das LECs devem ser ainda mais complexos que os presentes nos PLEDs estudados. Sabe-se que deve haver um transporte eletrônico tão bem quanto um transporte iônico através da camada ativa do dispositivo. O transporte iônico, no entanto, não pode ocorrer indefinidamente para o regime estático, já que a hipótese inicial é que, obviamente, os eletrodos sejam bloqueantes para íons. O transporte eletrônico, portanto, deve dominar no regime estático. No entanto, os íons devem apresentar uma mobilidade consideravelmente inferior aos portadores de cargas eletrônicas, o que deve resultar em tempos de relaxação observáveis em baixas frequências. A melhor forma de se encarar o transporte iônico, portanto, é a que ele dê origem a uma relaxação na parte dielétrica do sistema, ou seja, o transporte iônico dê origem a uma separação macroscópica de cargas que resulte em um valor de capacitância (constante dielétrica) para $\omega \rightarrow 0$ sem, necessariamente, dar origem a um alto valor de condutividade no regime dc. Por outro lado, o transporte de portadores eletrônicos pode sofrer uma influência no sentido de, em função da separação de cargas causada pelo transporte iônico, haver uma diminuição nas barreiras para a injeção de elétrons/buracos através das interfaces metal/polímero conjugado.

Figura 6.27: Componentes reais da condutividade e da constante dielétrica complexas de uma LEC do tipo ITO/ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al para diferentes temperaturas.

Em vista destes aspectos, processos relacionados a diferentes tempos de relaxação devem ser observados fazendo com que a técnica de espectroscopia de

impedância seja uma técnica particularmente apropriada para se estudar as propriedades elétricas deste meio.

Na Figura 6.27 são apresentadas as componentes reais da condutividade e da constante dielétrica complexas da mesma LEC da Figura 6.26, em diferentes temperaturas. Com $V_{dc} = 0$ V, observa-se praticamente nenhuma dependência em σ' ou em $\tilde{\epsilon}'$ até aproximadamente 250 K, quando, a partir de então (e particularmente para temperaturas acima de 300 K), σ' e $\tilde{\epsilon}'$ passam a variar rapidamente com a temperatura. O valor de σ_0' , inicialmente em torno de 3×10^{-13} S.cm⁻¹ a 200 K, aumenta para aproximadamente 2×10^{-7} S.cm⁻¹ a 340 K enquanto $\tilde{\epsilon}_0'$ varia de 6,6 para 87 no mesmo intervalo de temperatura. Esta grande variação se deve, muito provavelmente, ao fato da temperatura de transição vítrea do PEO estar situada em torno de 230 K, o que significa que a condutividade iônica, a partir desta temperatura deve aumentar significativamente. Uma comprovação de que uma parcela da condutividade seja oriunda do transporte iônico através da camada polimérica provém do aumento observado em $\tilde{\epsilon}_0'$, principalmente a temperaturas acima de 300 K. Como o valor de $\tilde{\epsilon}_0'$ ainda não atinge um valor constante para os valores mais baixos de frequência medidos (entre 0,5 e 1 Hz), é de se esperar que ainda ocorra transporte iônico em torno destas frequências.

Os gráficos da Figura 6.28 mostram a dependência de σ' e de $\tilde{\epsilon}'$ com V_{dc} para diferentes temperaturas. Assim como observado nos PLEDs, há um aumento σ_0' com V_{dc} . Para $T = 100$ K (Figura 6.28-a e -b), $\tilde{\epsilon}'$ é praticamente independente da frequência, o que indica que não há praticamente nenhuma contribuição para σ' proveniente o transporte iônico neste caso, como já era de se esperar. Portanto, o aumento em σ_0' com V_{dc} deve ser proveniente unicamente do aumento na injeção de portadores eletrônicos no polímero conjugado. No entanto, é interessante ressaltar que, embora possa se considerar que não haja nenhuma contribuição iônica para a condutividade, o dispositivo não se comporta como um PLED “convencional” a 100 K. Esta afirmação decorre do fato do dispositivo apresentar praticamente o mesmo valor de σ_0' independentemente da polaridade de V_{dc} . Portanto, de alguma forma, a blenda MEH-PPV:PEO:sal ainda possui propriedades diferentes de um filme puro de MEH-PPV, mesmo quando a condutividade iônica é consideravelmente baixa.

Com o aumento da temperatura, nota-se o aumento tanto em σ_0' quanto em $\tilde{\epsilon}_0'$ com $V_{dc} = 0$ V. Uma ligeira tendência de aumento em $\tilde{\epsilon}_0'$ com V_{dc} pode ser notada, proveniente da maior dissociação iônica causada por V_{dc} . Como já observado nas curvas I - V a condutividade dc (tomada por g_{dc} ou por σ_0') das LECs, em condições semelhantes, supera em, pelo menos, duas ordens de grandeza a condutividade de um PLED equivalente. Caso esse aumento na condutividade possa ser atribuído predominantemente à condução eletrônica no polímero conjugado, que é o que se espera, a utilização de uma blenda MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li realmente cumpre o seu papel de diminuir a limitação da corrente de injeção nestes dispositivos em comparação com os PLEDs.

Figura 6.28: Componentes reais da condutividade e da constante dielétrica complexas de uma LEC do tipo ITO/MEH-PPV:PEO:CF₃SO₃Li/Al a 100 K, 250 K e 300 K.

No entanto, como $\tilde{\epsilon}_0'$ ainda apresenta uma tendência de aumento em baixas frequências a 300 K (Figura 6.28-f), é possível que parte da contribuição para σ_0' seja proveniente do movimento de cargas iônicas. Com o objetivo de se poder separar a contribuição de cada parte, iremos analisar a amostra segundo um circuito equivalente de forma análoga à feita na seção 6.3. No entanto, uma adaptação do circuito equivalente da Figura 6.16-b se faz necessária para dar conta da contribuição iônica do meio. Como a condutividade iônica pode ser vista como um processo que deve apresentar um tempo de relaxação observável dentro do intervalo de frequência observado e resultar em uma dispersão na capacitância/constante dielétrica do sistema, é razoável a utilização de um elemento de circuito cuja resposta em frequência seja dada também por uma distribuição de tempos de relaxação. Portanto, é introduzido um elemento Z_C^* no circuito da Figura 6.29 cuja resposta pode ser expressa por:

$$\begin{aligned} Z_C^* &= \Delta C [1 + (i\omega\tau_0')^{\gamma_2}] \\ \Delta C &= C_0 - C_\infty \end{aligned} \quad (6.3)$$

onde C_0 e C_∞ são os limites da capacitância da amostra em alta e em baixa frequência.

Figura 6.29: Representação do circuito equivalente utilizado nos ajustes dos resultados experimentais provenientes das LECs.

A Figura 6.30 mostra alguns dos ajustes dos resultados experimentais obtidos para as LECs realizados utilizando a resposta de um circuito equivalente. O que se observa é que, em baixas temperaturas, abaixo da T_g do PEO, os resultados das medidas ac se comportam de forma bastante parecida com a de um PLED de MEH-PPV puro, exceto em relação à polaridade de V_{dc} , conforme já observado acima.

Portanto, nestes casos, é possível a utilização do circuito equivalente RC2 nos ajustes, com um valor de γ muito próximo de 1. A Figura 6.30-a mostra um destes ajustes para uma LEC a 100 K, com $V_{dc} = +12$ V. Para este ajuste, onde se utilizou $\gamma = 0,99$, observa-se, no gráfico do plano complexo da impedância (Figura 6.30-a), que o comportamento é bastante parecido com o caso em que se tem um único tempo de relaxação dielétrica, igual a $R_0 C_B$ (Debye). O gráfico da Figura 6.30-b mostra os valores de R_0 obtidos a partir dos ajustes em função de V_{dc} . Tal como observado nos PLEDs, a dependência de R_0 (e, conseqüentemente, de g_0) com V_{dc} é aproximadamente exponencial.

Figura 6.30: Representação complexa das componentes real e imaginária da impedância complexa de uma LEC ITO/MEH-PPV:POE:CF₃SO₃Li/Al: a) 100 K e c) 300K. Dependência de R_0 com V_{dc} : b) a 100 K e d) a 300 K.

Para $T = 300$ K, no entanto, a utilização do circuito RC3 realmente se faz necessária, em função da alta dispersão observada em $\tilde{\epsilon}'$. Apesar da assimetria da curva Z'' vs Z' (Figura 6.30-c), um razoável ajuste pode ser obtido usando o circuito equivalente RC3. No entanto, para isso, é preciso se utilizar $\gamma_1 = 0,96$ e $\gamma_2 = 0,61$, ou seja, uma distribuição de tempos de relaxação consideravelmente larga para a parte dielétrica do sistema é observada. A Figura 6.30-d mostra a dependência de R_0 com V_{dc} para os ajustes realizados. Observa-se que R_0 diminui inicialmente com V_{dc} atingindo um valor praticamente constante para maiores valores de V_{dc} . Este

comportamento com V_{dc} indica que, acima de uma dada voltagem aplicada, o dispositivo se torna praticamente ôhmico, o que é condizente com as idéias usualmente atribuídas ao mecanismo de funcionamento das LECs^{119, 120, 121}.

Para $V_{dc} = +4$ V, observa-se, no entanto, que o gráfico complexo passa a apresentar, mais claramente, um comportamento que aparentar ser proveniente de duas contribuições distintas para a condutividade, uma a altas frequências e outra a baixas frequências. Tal comportamento pode ser analisado pela separação de duas distribuições distintas de tempos de relaxação, dadas por dois arcos de circunferência cujos centros se encontram deslocados em relação ao eixo real (Figura 6.31). A distribuição que se encontra mais à esquerda no plano complexo deve dar a contribuição à condutividade em altas frequências, ao passo que a distribuição à direita dá origem à parte da condutividade que responde mais lentamente com o campo elétrico. As intersecções com o eixo real das distribuições obtidas são interpretadas como as contribuições resistivas de cada um dos processos (eletrônico ou iônico) para a condutividade. Portanto, se considerarmos que o transporte iônico deve apresentar uma resposta mais lenta com o campo elétrico, pode-se atribuir a distribuição em baixas frequências ao transporte iônico no PEO e a distribuição em altas frequências ao transporte eletrônico no polímero conjugado.

Pelo gráfico da Figura 6.31, pode-se ver que a condutividade iônica (relacionada a R_{ion}) deve dar uma maior contribuição para a condutividade que a parte eletrônica no regime de baixas frequências. Para mais altas frequências, a distribuição dada por R_{ion} vai praticamente para zero, predominando, portanto a contribuição da parte eletrônica (R_{ele}). É interessante notar ainda que, para o valor de V_{dc} aplicado, a parcela da contribuição iônica ($R_{ion} \approx 98$ k Ω) é ligeiramente maior que a contribuição eletrônica ($R_{ele} \approx 86$ k Ω) do sistema. Além disso, conforme discutido acima, os ápices destas distribuições se encontram em diferentes regiões de frequência, o que faz com cada processo seja dominante de acordo com o intervalo de frequência levado em consideração.

Figura 6.31: Separação das contribuições eletrônica e iônica no gráfico complexo da impedância de uma LEC com $V_{dc} = +4$ V e $T = 300$ K.

Um outro indicativo de que o processo para o qual o sistema tende a baixas frequências está relacionado com a condutividade iônica do material pode ser obtido pela análise do gráfico de σ' vs f , a 300 K (Figura 6.28-e). Neste gráfico, observa-se que o “patamar” em baixas frequências para σ' não atinge um valor realmente constante com a frequência, como pôde ser observado nas curvas σ' vs f dos PLEDs analisados na seção 6.3, ou mesmo de LECs em baixas temperaturas (Figura 6.28-a). Essa variação lenta na condutividade mostra que, aparentemente, um valor constante é atingido somente em um regime de frequências muito mais baixas, o qual não pôde ser alcançado pelos presentes resultados. Este comportamento está de acordo a parcela mais lenta e mais resistiva da condutividade para a qual a condutividade iônica tende a frequências muito baixas.

Em suma, apesar das LECs representarem uma boa alternativa para a fabricação de dispositivos emissores de luz que podem operar a voltagens consideravelmente mais baixas que PLEDs fabricados de forma similar, a inclusão do PEO e do sal de lítio na camada ativa fazem com o dispositivo se torne muito mais sensível à degradação por fatores como a umidade e o oxigênio presentes no ar, dado o caráter higroscópico e a capacidade de complexação destes materiais. Além disso, muito frequentemente, é observado um certo efeito de “memória” com o histórico de polarização destes dispositivos. Estes efeitos são geralmente caracterizados por mudanças na resposta do dispositivo de acordo com a forma com que as medidas são realizadas. Em alguns casos, devido à resposta iônica ser consideravelmente lenta, é preciso se aguardar várias horas com a amostra em curto-

circuito, ou mesmo com um dado campo contrário aplicado para se obter novamente a mesma resposta inicial do dispositivo. Portanto, apesar de algumas vantagens que podem ser obtidas pela utilização de LECs no lugar de PLEDs, as desvantagens inerentes a este tipo de dispositivo fazem com que outras alternativas tais como, por exemplo, a utilização de heteroestruturas, sejam consideradas mais viáveis para a obtenção de PLEDs que apresentem baixas voltagens de operação.

6.5. Diodos com transporte misto eletrônico e iônico.

Durante a comparação entre as propriedades elétricas de LEDs e de LECs, surgiu a idéia de se utilizar como camada ativa dos dispositivos, uma mistura física entre o polímero conjugado puro e o sal de lítio utilizado nas blends poliméricas MEH-PPV:POE. O que se observou, é que o polímero conjugado pode, ao que tudo indica, atuar como meio condutor iônico, mesmo sem a presença do POE. A seguir, são apresentados os resultados que mostram que este transporte iônico contribui para a formação de polarização interna, que depende da história térmica do dispositivo.

Foram preparados, para esse fim, estruturas do tipo ITO/polímero/metál de maneira análoga à utilizada nos dispositivos anteriormente estudados, com a única diferença sendo na composição da camada polimérica, composta por uma mistura MEH-PPV:(CF₃SO₃)⁻ Li⁺ a 1:0,18 (m:m).

Figura 6.32: Dependência com a temperatura das curvas *I-V* de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au.

Na Figura 6.32, é apresentada a dependência das curvas *I-V* de um dispositivo do tipo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au. Apesar do dispositivo apresentar um comportamento aproximadamente ôhmico até 300 K, uma ligeira assimetria na curva é observada, principalmente a altas temperaturas. Conforme já destacado anteriormente em dispositivos com eletrodos ITO/Au, o dispositivo apresenta uma condutividade ligeiramente maior no modo reverso do que no modo direto.

Figura 6.33: Dependência da componente real da condutividade (a) e da constante dielétrica (b) de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au. $V_{ac} = 0,5$ V; $V_{dc} = 0$ V.

As curvas σ' vs f mostram que σ'_0 apresenta uma forte dependência com a temperatura, mesmo para $V_{dc} = 0$ V. O valor de σ'_0 , à temperatura ambiente ($\sim 10^{-9}$ S.cm⁻¹), é cerca de 3 ordens de grandeza superior ao valor observado em um PLED ITO/MEH-PPV/Au nas mesmas condições. No entanto, a baixas temperaturas (abaixo de 210 K), σ'_0 apresenta praticamente o mesmo valor que o de um PLED equivalente ($\sim 10^{-13}$ S.cm⁻¹). As curvas de $\tilde{\epsilon}'$ vs f mostram que o dispositivo, diferentemente dos PLEDs, apresenta uma razoável dispersão na constante dielétrica complexa acima de 250 K (ativada entre 100 e 1000 Hz), característica comum de sistemas que apresentam transporte iônico. A constante dielétrica dada por $\tilde{\epsilon}'$, em altas frequências, é cerca de 3,8, tendendo a um valor em torno a 11 a baixas frequências, para 300 K.

Embora este tipo de dispositivo apresente uma resposta elétrica bem mais estável e reproduzível que as LECs estudadas até temperaturas próximas à ambiente, acima de 320 K, o comportamento do dispositivo deixa de ser tão reproduzível. A 340 K, observou-se que a corrente passa a depender fortemente com o tempo de polarização da amostra e que as características I - V , de forma similar às LECs, passam a depender do histórico de polarização da amostra.

Com o objetivo de se observar como essa dependência com a polarização afeta as características do dispositivo, foi realizado um tratamento térmico como mostra a Figura 6.34. O dispositivo foi primeiramente aquecido a 340 K por cerca de 1 hora sendo, em seguida, aplicada uma voltagem dc de +20 V. A corrente no

dispositivo, após o transiente inicial, começa a aumentar lentamente no tempo. Este aumento na corrente pode ser compreendido se considerarmos que a separação de cargas iônicas, tal como em uma LEC, faz com que diminuam as barreiras para a injeção pelos eletrodos, aumentando, portanto, a condutividade do dispositivo. Antes da corrente se estabilizar, no entanto, iniciou-se o resfriamento da amostra (a uma taxa em torno de -7 K/min). Com a diminuição da temperatura, a corrente começa a diminuir rapidamente, atingindo, em 210 K, um valor mais de 2 ordens de grandeza inferior ao observado à temperatura ambiente.

Figura 6.34: Resfriamento de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au polarizado positivamente ($V_p = +20$ V).

Após este tratamento, o comportamento elétrico do dispositivo passou a ter um comportamento completamente diferente, aparentando manter uma memória da polarização aplicada durante o resfriamento. Para o dispositivo resfriado com uma tensão dc no modo direto (ITO +), o dispositivo passa a conduzir no modo direto e a retificar a corrente no modo reverso, apresentando uma excelente estabilidade com a temperatura. O comportamento, portanto, passa a se assemelhar ao de um diodo, apresentando um fator de retificação igual a 78, a 10 V e 300 K, apesar do cátodo utilizado ser de Au.

Figura 6.35: Dependência com a temperatura das curvas I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au com uma polarização positiva permanente.

É importante ressaltar que, diferentemente do efeito de memória observado nas LECs, neste tipo de dispositivo, a polarização obtida durante o resfriamento permanece inalterada por longos intervalos de tempo. Isto significa que, mesmo após permanecer durante um dia inteiro em curto-circuito, ou mesmo sob o efeito de voltagens reversas relativamente altas, a amostra continua a manter a resposta inalterada, exceto quando um tratamento térmico similar ao da Figura 6.34 é novamente aplicado à amostra.

O dispositivo também apresenta um comportamento similar ao de um PLED do tipo ITO/MEH-PPV/Al no que diz respeito às medidas de impedância ac. Na Figura 6.36, observa-se que σ'_0 no modo direto é consideravelmente maior no modo reverso, espelhando os resultados das curvas I - V . Além disso, observa-se uma diminuição razoável na dispersão da componente real da constante dielétrica, em comparação com o resultado da Figura 6.33, novamente, uma característica mais relacionada a um sistema cuja a condução eletrônica predomina sobre a condução iônica.

Figura 6.36: Dependência das componentes reais da condutividade e da constante dielétrica com V_{dc} para um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au com uma polarização positiva permanente. $V_{ac} = 0,5$ V. T = 300 K.

Em todo o intervalo de voltagem aplicada (-25 a +25 V) e de temperatura (210 a 300 K) observado, o dispositivo manteve praticamente constantes estas características de polarização, mostrando que o mecanismo que dá origem a este efeito é somente ativado a temperaturas acima da ambiente, sendo a despolarização, nas condições em que foram realizadas as medidas das Figuras 6.35 e 6.36, praticamente desprezível.

Aplicando ao dispositivo um tratamento similar ao da Figura 6.34, mas no modo reverso, foi observado que o dispositivo também pode adquirir uma polarização permanente no modo reverso. A Figura 6.37 mostra a evolução da corrente do dispositivo durante o tratamento térmico com o dispositivo polarizado negativamente ($V_p = -5$ V). Neste tratamento, o dispositivo foi mantido, de forma análoga ao tratamento no modo direto, a 340 K por uma hora antes da aplicação da voltagem de polarização (V_p). A amplitude da corrente, após o transiente inicial, novamente volta a aumentar com o tempo, dando indícios do aumento da condutividade do dispositivo no sentido de polarização aplicado. Com o resfriamento do criostato, de 340 para 210 K, a corrente, como já era de se esperar passa a diminuir, até atingir o valor constante característico de baixas temperaturas. Ao término deste tratamento, o dispositivo também passa a operar tal como um diodo, mas de forma inversa ao observado na Figura 6.35, *i.e.* conduzindo no modo reverso e retificando no modo direto.

Figura 6.37: Evolução da corrente em um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au durante o resfriamento sob polarização negativa ($V_p = -5\text{ V}$).

O efeito da mudança no fator de retificação com o tratamento térmico dado à amostra pode ser observado na Figura 6.38-a, onde são apresentadas as curvas I - V do dispositivo tratado com uma polarização positiva ($V_p = +20\text{ V}$) e com uma polarização negativa ($V_p = -5\text{ V}$). O fator de retificação do dispositivo polarizado negativamente é aproximadamente igual a 10, a uma voltagem de 10 V e 300 K, em comparação com o fator de retificação de aproximadamente 78, obtido para o dispositivo polarizado positivamente. O uso de uma maior voltagem de polarização negativa não foi utilizada devido à alta condutividade do dispositivo no modo reverso a 340 K, onde se evitou a aplicação de maiores valores de voltagem para se preservar a vida do dispositivo.

Figura 6.38: a) Comparação entre as curvas I - V do dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li com uma polarização positiva permanente (—■—) e com uma polarização negativa permanente (—○—). b) Dependência com a temperatura das curvas I - V do dispositivo com uma polarização positiva permanente.

A Figura 6.38-b mostra a dependência das curvas I - V com a temperatura do dispositivo com uma polarização permanente negativa. Novamente, o comportamento do dispositivo se assemelha ao de um PLED convencional. No entanto o fator de retificação apresenta uma maior diminuição, sendo aproximadamente igual a 1 em 210 K.

A Figura 6.39 mostra o comportamento das curvas σ' vs f e $\tilde{\epsilon}'$ vs f para o dispositivo com uma polarização permanente negativa, a 300 K. Nota-se, novamente, que o comportamento das curvas se assemelha ao de um PLED convencional, mas no sentido contrário. Uma pequena dispersão em $\tilde{\epsilon}'$ é ainda observada, no entanto, muito provavelmente relacionada a uma parcela residual do transporte iônico através do MEH-PPV. Para mais altas tensões no modo reverso (sentido da polarização permanente), observa-se uma dispersão em $\tilde{\epsilon}'$ muito parecida com a observada nos PLEDs convencionais acima da voltagem de operação.

Figura 6.39: Condutividade e constante dielétrica real em função da frequência para diferentes valores de nível dc aplicado em um dispositivo ITO/MEH-PPV:CF₃SO₃Li/Au. $V_{ac} = 0,5$ V. $T = 300$ K.

Os resultados apresentados dos dispositivos com MEH-PPV:CF₃SO₃Li como camada ativa mostram que é possível se obter uma polarização permanente do dispositivo através do “congelamento” das cargas iônicas devido à aplicação de uma voltagem dc durante o resfriamento da amostra. Esta polarização permanente causa uma diminuição nas barreiras de injeção de portadores no sentido da polarização e um aumento no sentido contrário, dando origem a características de retificação da corrente, tal como em um PLED convencional.

CAPÍTULO 7

CARACTERIZAÇÃO DE PLEDs: ESPECTROS DE FOTOCORRENTE E DE EDMR

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados provenientes de medidas de fotocorrente e de EDMR realizadas nos PLEDs de MEH-PPV fabricados. Como será visto a seguir, estas técnicas se mostraram particularmente interessantes na análise dos processos de geração, recombinação e/ou aniquilamento de portadores de cargas em polímeros conjugados.

7.1. Medidas de Fotocorrente e Efeito Fotovoltaico.

Os espectros de fotocorrente foram obtidos utilizando o sistema experimental descrito na seção 5.3.1. Estruturas do tipo “sanduíche”, com eletrodos de Al e Au dispostos lado a lado, foram utilizadas para se observar a influência da função-trabalho do metal utilizado como cátodo na resposta da fotocorrente.

A relação entre a resposta da fotocondutividade e a curva de absorção de um semicondutor orgânico é usualmente classificada como de dois tipos possíveis: se o espectro de fotocorrente segue, aproximadamente, o comportamento da curva de

absorção óptica do material de tal forma que, em comprimentos de onda bem absorvidos, a foto-corrente é bastante intensa, a resposta é dita *simbática*. Se, no entanto, os espectros não coincidem, se mostrando, em determinadas regiões, quase que complementares, a resposta é dita *antibática* ¹⁰⁶.

7.1.1. Espectros de Fotocorrente.

Os espectros de fotocorrente (normalizados) de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al são apresentados na Figura 7.1-a, juntamente com a curva de absorção do MEH-PPV. Estes espectros são compostos somente pela contribuição para a corrente proveniente da iluminação dos dispositivos, *i.e.*, descontando-se as correntes de escuro dos dispositivos. Neste gráfico, vê-se claramente uma resposta antibática do dispositivo quando em curto-circuito ou polarizado negativamente ($V = -1,5$ V), caracterizada basicamente por um pico bastante pronunciado e estreito em torno de 2,2 eV, e uma fotocorrente praticamente nula entre 2,3 e 2,9 eV, região na qual o MEH-PPV absorve intensamente. Por outro lado, uma resposta simbática é observada (para energias abaixo de 3,0 eV) com o dispositivo polarizado positivamente ($V_{ITO} = +1,5$ V). Para o dispositivo polarizado negativamente, ou em curto-circuito, nota-se ainda o aparecimento de uma pequena banda, mais larga, em torno de 1,7 eV, a qual é menos pronunciada em polarizações positivas. Para energias superiores a 3,0 eV, a fotocorrente aumenta continuamente até o limiar de energia que a técnica permite resolver ($\sim 4,1$ eV), independentemente da polaridade da voltagem aplicada ao dispositivo.

A Figura 7.1-b mostra a dependência das curvas de fotocorrente com a voltagem aplicada do dispositivo ITO/Al. Para polarização negativa, a curva de fotocorrente, que sempre apresenta um valor negativo, aumenta em amplitude com a voltagem aplicada. Para voltagens positivas, as curvas de fotocorrente ainda apresentam valores negativos, com a amplitude das curvas diminuindo em relação ao espectro de $V = 0$ V, até $V \approx +0,6$ V. Acima desta voltagem, as curvas de fotocorrente mudam de polaridade, passando a ser positivas e a apresentar o comportamento simbático observado na Figura 7.1-a. Nota-se ainda que energia para a qual a fotocorrente passa a aumentar continuamente para maiores energias é relativamente maior no modo direto ($\sim 3,5$ eV) do que no modo reverso (3,1 eV).

Para energias acima de 3,5 eV, uma possível explicação para o aumento contínuo da fotocorrente seria a ocorrência da fotogeração de portadores de carga devido à quebra irreversível de ligações covalentes do polímero conjugado. No entanto, dada a reprodutibilidade dos espectros de fotocorrente se mostraram bastante reprodutíveis .

Figura 7.1: Espectros de Fotocorrente em um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al. a) Espectros normalizados (valores absolutos). b) Dependência dos espectros de fotocorrente com a voltagem aplicada.

Os espectros de fotocorrente de um dispositivo do tipo ITO/MEH-PPV/Au são apresentados na Figura 7.2. A Figura 7.2-a mostra os espectros (tomados os valores absolutos e normalizados em relação ao pico em torno de 2 eV) para o dispositivo polarizado positivamente (+1,5 V), negativamente (-1,5 V) e em curto-circuito. Neste dispositivo, as correntes de curto-circuito, no escuro, são da ordem de 10^{-14} A. Com a incidência de luz, mesmo em comprimentos de onda pouco absorvidos (800 nm $\approx$ 1.55 eV), fotocorrentes da ordem de 10^{-12} A passam a ser observadas. No modo direto ($V = +1,5$ V), à medida que se aumenta a energia, se observa uma diminuição no valor absoluto da fotocorrente, resultando em um mínimo em torno de 2 eV. A partir de 2,2 eV, a fotocorrente volta a aumentar, dando

origem a um comportamento simbático. No entanto, quando energias na região do UV são atingidas (~ 3.5 eV) a fotocorrente começa a aumentar continuamente com a energia, semelhante ao que ocorre na estrutura ITO/MEH-PPV/Al. Para o dispositivo no modo reverso, ($V = -1.5$ V), a resposta do dispositivo é antibática em todo o intervalo de energia observado, apresentando um pico em torno de 2,0 eV e altos valores de corrente para energias acima de 3,5 eV.

Figura 7.2: a) Espectros de fotocorrente (normalizados) de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Au em comparação com o espectro de absorção do MEH-PPV; b) Curvas da fotocorrente para diferentes voltagens aplicadas.

O comportamento do dispositivo polarizado positivamente é bastante parecido ao observado em curto-circuito, com a diferença de que o valor da fotocorrente aumenta com a voltagem. Quando o dispositivo é polarizado no modo reverso, vê-se que, até $V \approx -0.4$ V, a fotocorrente ainda é positiva e apresenta um comportamento análogo ao observado com o dispositivo em curto ou no modo direto. Para maiores voltagens, observa-se a persistência do mínimo na fotocorrente, em torno de 2 eV, e a inversão da polaridade da fotocorrente para energias acima de 3,5 eV.

Os resultados descritos acima, tanto para o dispositivo ITO/Al quanto para o dispositivo ITO/Au, indicam a existência de dois processos competitivos: um

primeiro, predominante em baixos valores de voltagem, que apresenta uma fotocorrente contrária à voltagem aplicada; e um segundo, bem mais evidente em energias mais altas, caracterizado por uma fotocorrente de mesmo sentido que o campo elétrico externo aplicado.

Uma explicação plausível para o comportamento da fotocorrente em dispositivos do tipo PLED se baseia na formação de uma diferença de potencial de contato entre os eletrodos de ITO e Al (Au), separados pela fina camada de MEH-PPV que compõe o dispositivo estudado. Independentemente de como as bandas de energia podem se distorcer nas proximidades das interfaces polímero/eletrodos, a *d.d.p.* de contato formada, em relação ao ITO, deve ser dada por: $V_B = (\phi_{ITO} - \phi_{Al(Au)}) / e$. Portanto, tomando os valores conhecidos das funções-trabalho destes dispositivos, $\phi_{ITO} \approx 4,8$ eV, $\phi_{Al} \approx 4,3$ eV e $\phi_{Au} \approx 5,0$ eV, espera-se que $V_B \approx +0,5$ V para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Al e $V_B \approx -0,2$ V para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Au. Isso implica em se dizer que há um campo elétrico intrínseco ao longo de toda a amostra, cuja integral na espessura deve ser igual a V_B . Como a fotogeração de portadores dá origem a portadores livres fora do equilíbrio térmico, os mesmos devem se mover na direção do campo elétrico, no sentido de acordo com a polaridade determinada pela voltagem efetiva entre os eletrodos ($V_{ef} = V + V_B$). Quando $V = 0$, a voltagem efetiva é determinada simplesmente por V_B .

Figura 7.3: Diagrama das bandas de energia utilizado para explicar as medidas de fotocorrente. A diferença efetiva do potencial de contato é dada por V_B . a) Dispositivo ITO/MEH-PPV/Al b) Dispositivo ITO/MEH-PPV/Au. c) Representação do perfil de geração de portadores a partir do perfil da intensidade de luz calculada pelo coeficiente de absorção de luz em um filme polimérico.

Os diagramas da Figura 7.3-a e -b mostram a formação dos potenciais de contato para os dois dispositivos em questão, onde pode-se observar a inversão do sinal de V_B entre os dispositivos ITO/Al e ITO/Au. A origem do comportamento dos espectros de fotocorrente pode ser explicada, pelo menos qualitativamente, se considerarmos o esquema da Figura 7.3-c, onde são apresentados os perfis de intensidade de luz em dois comprimentos de onda diferentes absorvidos pelo material. Foram considerados dois valores diferentes de coeficiente de absorção ($\alpha_1 = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $\alpha_2 = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) e uma espessura de 550 nm (confirmada usando um perfilômetro), para exemplificar como seria o perfil de fotogeração dos portadores para cada situação. Se considerarmos que o perfil de geração segue, aproximadamente, o perfil dado pela intensidade de luz no polímero e que, em primeira aproximação, os únicos portadores móveis são as cargas positivas, as observações feitas dos espectros das Figuras 7.1 e 7.2 se fazem consistentes.

Para o dispositivo ITO/Al, com $V = 0 \text{ V}$, o eletrodo de ITO está polarizado negativamente em relação ao Al, devido ao sinal de V_B . Portanto, quando fótons pouco absorvidos incidem no dispositivo, a taxa de geração é baixa e praticamente nenhuma corrente é observada. À medida que a energia dos fótons se aproxima da curva de absorção, no entanto, portadores são gerados no volume. Com isso, as cargas positivas geradas no volume vão em direção ao eletrodo de ITO, dando origem a um valor negativo de corrente. Esta é a situação onde começa a curva de absorção, em baixas energias ($\alpha_1 = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, na Figura 7.3). Com o aumento da energia, porém, o material passa a absorver fortemente a luz e a geração de portadores se restringe às proximidades do eletrodo de ITO ($\alpha_2 = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, na Figura 7.3). Como os portadores de cargas positivas se movem muito pouco através do polímero antes de serem recolhidos pelo eletrodo de ITO, valores baixos de corrente são observados. Quando começa a se sair da região onde o polímero absorve fortemente a luz ($E > 2,9 \text{ eV}$) o perfil de geração volta a se alargar, dando origem a um certo valor de fotocorrente. Para energias maiores que 3,5 eV, onde efeitos irreversíveis devem tomar lugar, a fotogeração deixa de coincidir com a curva de absorção, o que deve dar origem aos altos valores de fotocorrente observados. Com a aplicação de uma voltagem externa, este efeito pode ser mais ou menos evidenciado, dependendo do sinal e do valor da voltagem efetiva aplicada. Quando $V_{ef} < 0 \text{ V}$, segundo o raciocínio exposto, deve-se destacar cada vez mais o comportamento

descrito acima, o que está de acordo com os resultados experimentais observados. Para $V_{ef} > 0$ V, os portadores de carga positiva são atraídos no sentido do eletrodo de Al. Como a intensidade de luz no eletrodo de ITO é sempre alta, a fotogeração sempre ocorre nesta interface. Portanto, independentemente do perfil de geração as cargas positivas fotogeradas sempre se movem na direção do eletrodo de Al, desde que a luz seja suficientemente absorvida. Esse efeito explica perfeitamente a resposta simbática observada no dispositivo ITO/Al apresentado acima.

Para o dispositivo ITO/Au, uma explicação similar dos resultados obtidos pode ser dada através da visão acima, levando em conta que, para estes dispositivos, V_B tem um sinal oposto. No entanto, como a amplitude de V_B também deve ser menor em relação ao dispositivo ITO/Al, os valores de fotocorrente observados são também consideravelmente menores.

7.1.2. Curvas I - V . Fotocondutividade e Efeito Fotovoltaico.

Como observado na seção anterior, as características dos espectros de fotocorrente podem associadas à composição tanto de um efeito fotovoltaico determinado pelas interfaces dos eletrodos quanto pelo efeito da fotocondutividade do dispositivo no volume. Para se estudar a natureza destes efeitos em um dispositivo, geralmente, lança-se mão da análise das curvas I - V dentro do intervalo de comprimento da luz incidente. Estas curvas para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Al são apresentadas na Figura 7.4.

Figura 7.4: Curvas de I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al para diferentes energias de fótons incidentes.

A curva I - V obtida no escuro apresenta uma certa característica de retificação, dado que a estrutura utilizada é a mesma dos PLEDs de Al utilizados no capítulo 6. Para comprimentos de onda menos energéticos (800 nm e 716 nm) vê-se um ligeiro aumento na fotocondutividade do material, já que a corrente aumenta tanto no modo direto quanto no modo reverso. Para $\lambda = 620$ nm (2 eV), no entanto, observa-se o aparecimento de um efeito fotovoltaico, com $V_{CA} \approx +0.3$ V e $I_{CC} \approx -50$ pA. Para comprimentos de onda mais energéticos, se observa um aumento de mais de uma ordem de grandeza na corrente do dispositivo, como se pode observar na Figura 7.4-a. Deve-se ressaltar que o maior efeito fotovoltaico observado se dá para $\lambda = 356$ nm (~ 3.49 eV), onde se obtém $V_{CA} \approx +0.6$ e $I_{CC} \approx -4$ nA. Por outro lado, para $\lambda = 490$ nm (~ 2.54 eV), praticamente nenhum efeito fotovoltaico é percebido.

Figura 7.5: Curvas de I - V de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Au para diferentes energias dos fótons incidentes. Quadro interno: Determinação dos valores de V_{CA} e de I_{CC} .

No dispositivo ITO/Au, conforme já era de se esperar devido aos baixos valores de fotocorrente observados, o efeito fotovoltaico é bem menos evidente que no dispositivo ITO/Al. Para a curva obtida no escuro, observa-se que o dispositivo, a baixos campos, apresenta baixos valores de corrente e que a curva é praticamente simétrica em relação à origem. Para comprimentos de onda menos energéticos, entre 800 e 620 nm ($\sim 1,5$ e 2,0 eV), observa-se somente um pequeno aumento da condutividade no modo direto. No modo reverso, praticamente variação alguma ocorre na corrente do dispositivo. Para comprimentos de onda mais energéticos, observa-se um aumento na fotocondutividade (praticamente o mesmo valor para todos os comprimentos de onda utilizados), somente no modo direto. No detalhe da

Figura 7.5, pode-se notar, no entanto, o aparecimento de pequeno efeito fotovoltaico, com $V_{CA} \approx -0.2$ V e $I_{CC} \approx +1$ pA, para energias acima de 2,5 eV.

Portanto, pode-se concluir que, para os PLEDs estudados acima, tanto o efeito fotovoltaico quanto a fotocondutividade são destacados em comprimentos de onda mais energéticos, próximo à região do UV. Levando em conta que, nesta região, a absorção do MEH-PPV é relativamente baixa e que, conseqüentemente, a geração de portadores também, é de se esperar que a origem deste efeito esteja mais relacionada com a formação de defeitos e devido a impurezas presentes nas interfaces polímero/metal. Essa hipótese está de acordo o fato conhecido de que interfaces polímero/Al são usualmente mais sensíveis à formação de defeitos¹²² e também com os altos valores das correntes de escuro observadas ($\sim 10^{-12}$ A) nos PLEDs de Al.

7.2. Ressonância Magnética Detectada Eletricamente (EDMR)

Nesta seção, são apresentados os resultados das medidas de ressonância magnética detectada eletricamente (EDMR) em PLEDs do tipo ITO/MEH-PPV/Al, cujos princípios e detalhes experimentais são descritos no capítulo 5. Os resultados obtidos são analisados através do comportamento destes dispositivos tanto em função da voltagem aplicada quanto da temperatura.

A Figura 7.6, apresenta um típico sinal de EDMR de um PLED de Al, a 220 K. São apresentadas, separadamente, as componentes detectadas a uma diferença de fase ϕ e a uma diferença de fase $\phi + 90^\circ$ da modulação do campo magnético. Observa-se que o sinal apresenta uma forma de linha similar à de um sinal de EPR convencional, sendo este proporcional à derivada, em relação ao campo magnético, da variação da condutividade ($\Delta\sigma/\sigma$) do dispositivo.

Figura 7.6: Sinal de EDMR em um LED de ITO/MEH-PPV/Al a 220 K. O sinal é composto por uma contribuição a uma fase ϕ com a modulação do campo magnético e outra em $\phi + 90^\circ$.

No caso particular do sinal da Figura 7.6, foi possível se observar duas componentes que, claramente, diferem não somente na intensidade, mas também na forma de linha. Este sinal foi obtido a 220 K, com $V = +18$ V. À temperatura ambiente, devido à baixa relação sinal-ruído, a detecção de um sinal nítido de EDMR é bastante difícil, o que é melhorado significativamente com a diminuição da temperatura. Além disso, para o caso particular dos dispositivos do tipo ITO/MEH-PPV/Al, somente foram obtidos sinais nítidos com os dispositivos operando no modo direto e voltagens superiores a 10 V. O fator g obtido é o praticamente o mesmo para as duas componentes, igual a 2.0022 ± 0.0002 ($g = 2.0023$ para um elétron livre) enquanto a largura observada entre os picos é de cerca de 7 Gauss para a componente em fase e de 22 Gauss para a componente em quadratura.

Em relação à forma das linhas obtidas, a componente em fase apresenta, predominantemente, a forma da derivada de uma curva lorentziana somada à derivada de uma curva gaussiana de menor amplitude, porém mais larga (Figura 7.7-a), ao passo que a componente em quadratura pode ser ajustada simplesmente pela derivada de uma gaussiana (Figura 7.7-b).

Figura 7.7: a) Componente em fase do sinal de EDMR de um LED de MEH-PPV. O ajuste foi obtido através da composição da derivada de uma curva lorentziana com a derivada de uma gaussiana (linhas tracejadas); b) Componente em quadratura do sinal e o respectivo ajuste feito usando somente a derivada de uma curva gaussiana.

Esse comportamento geral se mostrou reprodutível para vários dispositivos estudados, apesar da relação entre a amplitude da componente gaussiana e da componente lorentziana variar de um dispositivo para outro. Adicionalmente, percebeu-se que os dispositivos que apresentavam uma componente em quadratura menos intensa eram justamente aqueles que apresentavam uma menor intensidade de luz emitida¹²³.

Pelo fato de haver uma diferença de fase arbitrária ϕ entre o sinal de referência e a modulação do campo magnético, não é possível, diretamente, afirmar se o sinal de EDMR em questão representa um aumento ou uma diminuição na condutividade do dispositivo na condição de ressonância*. Para se contornar esse problema, é feita uma comparação da dependência da fase com a frequência de modulação com a resposta de um dispositivo padrão. O resultado desta análise mostrou que os sinais obtidos correspondem a uma diminuição da condutividade na condição de ressonância.

Tendo conhecimento disto, o trabalho se volta para descobrir a origem destes sinais. A diminuição observada na condutividade significa que espécies paramagnéticas carregadas que, fora da ressonância, contribuíam para a

* Essa dificuldade não existe em um experimento de ESR, pois, neste caso, o sinal é sempre originário de um aumento na absorção das microondas na condição de ressonância.

condutividade do material deixam, na condição de ressonância, de contribuir significativamente para a corrente.

Este fenômeno, está, muito provavelmente, relacionado com o favorecimento (devido à equiparação do número de espécies entre estados com diferentes níveis de população ¹²⁴) de processos de fusão/recombinação de espécies carregadas de *spin* 1/2 (pólarons) em espécies desprovidas de carga (que é o caso de éxcitons) ou em espécies que possuem uma menor mobilidade (como bipólarons).

No entanto, a fusão de pólarons em éxcitons não deve, a princípio, contribuir para o sinal de EDMR. Embora possa haver um aumento da população de éxcitons singlete relativamente à população de éxcitons tripleto na condição de ressonância, como ambos não possuem carga líquida, não se observa nenhuma variação direta na condutividade devido a esse processo, em comparação com a condutividade medida fora da ressonância. Isso é o equivalente a dizer que a condição de ressonância magnética não ocasiona nenhuma mudança no número total de pares polarônicos que são aniquilados para dar origem a éxcitons (independentemente de serem singlete ou tripleto).

Por outro lado, a fusão de pólarons de mesma carga em bipólarons é um processo dependente do momento de *spin* que pode causar, efetivamente, uma variação na condutividade. Fora da ressonância magnética, somente pólarons que tenham momentos de *spin* antiparalelos podem se fundir em bipólarons (Figura 7.8-a). Além disso, como resultado da possibilidade de recombinação direta em bipólarons, o estado dado por um par de pólarons de mesma carga com momentos de *spin* antiparalelos deve possuir um menor tempo de vida e, conseqüentemente, ser menos populado que o estado cuja configuração dos momentos de *spin* é paralela (Figura 7.8-b).

Figura 7.8: Diagrama esquemático da fusão de um par de pólarons positivos: a) quando a configuração dos momentos de spin é antiparalela, resultando em um bipolaron positivo; b) quando a configuração dos momentos de spin é paralela, processo não permitido fora da condição de ressonância magnética. A fusão de pares de pólarons negativos pode ser representada de maneira análoga.

Na condição de ressonância, a absorção das microondas promove a transição eletrônica entre os dois níveis criados pelo desdobramento Zeeman, juntamente com a “inversão” do momento de spin ($\Delta m_j = 1$) do elétron envolvido na transição. Portanto, a absorção de um fóton de microondas pode ocasionar o emparelhamento dos momentos de *spin* de um par de pólarons que não poderia se recombinar, inicialmente, para a geração de um bipolaron. Isto faz com que a população do estado dado por pares de pólarons de mesma carga que tenham o mesmo momento de *spin* se iguale à população do estado com momentos de *spin* antiparalelos, causando, deste modo, um aumento na probabilidade do processo de fusão de um par de pólarons em um bipolaron ocorrer.

Portanto, em vista do exposto acima, conclui-se que a fusão de um par de pólarons de mesma carga (tanto negativa quanto positiva) em bipolarons deva ser, muito provavelmente, o processo responsável pela diminuição da condutividade nos experimentos de EDMR realizados.

Em relação à forma de linha dos sinais de EDMR, foi levantada a hipótese¹²³ de que a componente lorentziana, mais intensa e mais estreita, estaria relacionada à fusão de pares de pólarons positivos em bipolarons, ao passo que a componente gaussiana estaria relacionada com a fusão de pares de pólarons negativos. A

diferença de fase observada entre essas duas componentes estaria ligada a diferentes tempos de resposta para cada um destes processos, fato já observado e estudado em outros sistemas ¹²⁵. Essa diferença nos tempos de resposta observados faz sentido se considerarmos que, nestes materiais, pólarons negativos são fortemente aprisionados ¹²⁶ tendo, como decorrência disso, uma mobilidade modulada bastante inferior à de pólarons positivos.

Adicionalmente, a associação da componente lorentziana do sinal com pólarons positivos (e da gaussiana com pólarons negativos) é consistente com o quadro de que o eletrodo de ITO atua como um bom injetor de buracos (dando origem a pólarons positivos) enquanto o eletrodo de alumínio não é, propriamente, um bom injetor de elétrons, injetando elétrons em quantidade suficiente para que ocorra a eletroluminescência somente a campos consideravelmente altos (em torno de 10^7 V/m). Portanto, essa diferença de intensidade entre as duas componentes teria origem no desbalanceamento das cargas injetadas pelos eletrodos, que está diretamente relacionado com a eficiência do dispositivo ⁸⁰.

Figura 7.9: Sinais de EDMR para três dispositivos ITO/MEH-PPV/Al distintos. Os espectros foram normalizados para melhor visualização.

Em vista disso, foram analisados os sinais de EDMR (Figura 7.9) de três dispositivos que apresentaram diferentes intensidades de luz emitida para o mesmo valor de corrente no dispositivo (proporcional à eficiência). Durante os experimentos, observou-se que o dispositivo que apresentou um maior brilho (1) era justamente o que possuía a maior relação gaussiana/lorentziana enquanto que o dispositivo 3, cuja luz emitida mal podia ser vista a olho nu, apresentou um sinal de

EDMR que pode ser ajustado simplesmente por uma lorentziana. O dispositivo (2) apresentou uma emissão de luz e uma relação gaussiana/lorentziana intermediários aos outros dois PLEDs.

Na Figura 7.10, observa-se a dependência da amplitude do sinal de EDMR de dois dispositivos (símbolos cheios na figura) com a voltagem aplicada, tão bem como a variação da relação sinal-ruído de um dos dispositivos. O que se observa é que, inicialmente, o sinal de EDMR aumenta com a voltagem, atingindo um máximo por volta de 17 V, varia pouco até por volta de 27 V quando então volta a cair abruptamente. A relação sinal-ruído, apesar de apresentar maiores variações de um dispositivo para outro, apresenta um comportamento similar ao apresentado pelo sinal de EDMR.

Figura 7.10: Intensidade do sinal de EDMR em função da voltagem aplicada para dois dispositivos diferentes (1 e 2) e a dependência da relação sinal-ruído para o dispositivo 1.

O comportamento do sinal de EDMR em função da voltagem aplicada (ou da corrente) ainda não foi completamente esclarecido até o momento. No entanto, a não-uniformidade da corrente de condução por toda a área da amostra a baixas voltagens é um fator que pode ter uma forte influência neste comportamento. Visualmente, observava-se que, quando os dispositivos começavam a emitir luz (por volta de 10 V), a emissão de luz não se dava uniformemente por toda a região da amostra, estando restrita a alguns pontos isolados, de maior densidade de corrente. Com o aumento da voltagem aplicada, a emissão de luz passava a ser mais homogênea em toda a área do dispositivo e o sinal de EDMR se estabilizava.

A dependência do sinal com a densidade de corrente no dispositivo estaria ligada à possibilidade de dois processos estarem ocorrendo a altas densidades de corrente: i) a diminuição da probabilidade de fusão de pólarons em bipólarons, devido ao aumento da seção de choque de espalhamento de pólarons livres de mesma carga; e, ii) a saturação da taxa de geração de bipólarons, caso ela ocorra preferencialmente em sítios específicos no polímero. Este último processo estaria de acordo com resultados que indicam que a formação de bipólarons em polímeros conjugados seja induzida por certos tipos de defeitos conformacionais na cadeia polimérica¹²⁷.

Portanto, estes processos podem explicar o comportamento inicial da amplitude do sinal de EDMR com a voltagem aplicada, dada a observação quanto à uniformidade de corrente no dispositivo exposta acima. No entanto, a diminuição abrupta do sinal para voltagens mais altas deve decorrer de um fator adicional, que é o aumento da temperatura do dispositivo devido ao aumento da potência dissipada na forma de calor, que também pode causar uma diminuição no sinal de EDMR.

Figura 7.11: Dependência do sinal de EDMR de um LED de MEH-PPV (Al) com a temperatura. As linhas tracejadas representam ajustes às funções potenciais descritas na figura.

Como se pode ser visto no gráfico da Figura 7.11, a amplitude do sinal de EDMR diminui, dentro do intervalo entre 140 e 280 K, com a temperatura. A relação sinal/ruído, como dito antes, melhora significativamente a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Observou-se ainda que, para dispositivos com uma elevada razão entre a componente gaussiana e a lorentziana (—■— na Figura 7.11), dois

comportamentos distintos parecem estar presentes, apresentando, primeiramente, uma dependência do tipo αT^{-n} (com $n \approx 2$) até por volta de 220 K, assumindo, acima desta temperatura, um rápido decaimento. Já dispositivos cujos sinais de EDMR podem ser ajustados por curvas puramente lorentzianas (—○—) uma dependência mais complexa com a temperatura foi observada.

O modelo proposto por Lepine¹²⁸, baseado na dependência do momento de *spin* de portadores e de centros superficiais de recombinação em silício cristalino na taxa de recombinação dos mesmos, prevê uma dependência, a baixas temperaturas, do tipo αT^{-2} . No entanto, embora existam modelos mais recentes que explicam o comportamento do sinal de EDMR de diodos de silício até temperaturas bem próximas à ambiente^{129, 130}, a extensão destes modelos para PLEDs, em vista do caráter desordenado da camada ativa, não é uma tarefa trivial. Portanto, ainda inexistente, até o presente momento, um modelo que correlacione processos de recombinação dependentes de *spin* com processos ativados termicamente, levando em conta a natureza molecular de polímeros conjugados utilizados na fabricação de PLEDs.

Portanto, as conclusões provenientes das medidas de EDMR podem ser resumidos da seguinte forma:

- i) O sinal de EDMR em PLEDs de MEH-PPV é dominado por uma linha estreita, de fator *g* em torno de 2.002 e de largura entre 5 e 7 G, dada pela derivada de uma curva lorentziana ou gaussiana, e que representa uma diminuição na condutividade na condição de ressonância, muito provavelmente, devido à fusão de dois pólarons positivos em um bipólaron;
- ii) Dependendo da amplitude e da polaridade da voltagem aplicada, em dispositivos do tipo ITO/MEH-PPV/Al, uma segunda componente, de largura entre 22 e 25 G, surge para se sobrepor à primeira componente. Os resultados obtidos levam a crer que esta componente esteja relacionada à fusão de dois pólarons negativos em um bipólaron;
- iii) A amplitude do sinal aumenta com a corrente (ou com a voltagem aplicada) no dispositivo até um dado valor quando, a partir de então, passa a diminuir. Esta diminuição está ligada, aparentemente, à potência dissipada na forma de calor pelo dispositivo;

iv) A amplitude do sinal decai rapidamente com a temperatura, mas a dependência que rege esse comportamento na faixa de temperatura estudada difere, em uma escala mais ampla de temperatura, da dependência prevista pelo modelo de Lepine¹²⁸ ($\propto T^{-2}$). A utilização de um modelo que leve em conta a ativação térmica da mobilidade dos portadores, como é comum em polímeros conjugados, pode fazer com que se chegue a uma dependência funcional do sinal de EDMR com a temperatura que ajuste melhor os resultados experimentais.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.

8.1. Discussão dos Resultados.

Os resultados provenientes da análise mais detalhada dos dispositivos emissores de luz fabricados, realizada nos Capítulos 6 e 7, mostraram que os processos determinantes das características de operação destes dispositivos são fortemente dependentes das propriedades de injeção de portadores pelos eletrodos. Apesar disso, efeitos da mobilidade dos portadores no volume do material não podem ser inteiramente desprezados, sobretudo para campos elétricos altos, para se obter uma descrição mais completa dos fenômenos observados. Esses efeitos podem ser considerados secundários em primeira aproximação, assim como a condição de correntes limitadas por carga espacial. Devido à estrutura desordenada dos sistemas poliméricos, o transporte no volume é usualmente tratado por meio de processos estocásticos em que os portadores se deslocam por saltos entre sítios localizados. Nesse contexto, muitos modelos têm sido utilizados para explicar a condução elétrica nos dispositivos ITO/polímero luminescente/metal. Entretanto, até o momento, não há um modelo satisfatório que explique, em toda sua extensão, as dependências da

corrente elétrica em função da voltagem aplicada e da temperatura. Esta tese, usando as medidas de impedância, fotocorrente e ressonância magnética detectada eletricamente, em complemento às medidas I - V , procurou identificar os mecanismos de transporte dominantes em determinadas faixas de voltagem aplicada externamente e de temperatura.

Medidas de Condutividade.

A análise das curvas I - V e dos espectros de impedância dos PLEDs estudados mostrou que a condutividade dos dispositivos no regime dc pode, em uma razoável faixa de temperatura, ser expressa por uma função do tipo $g_{dc} = G_0 \exp(-\Delta/k_B T)$, onde G_0 e Δ são funções dependentes da voltagem aplicada. A dependência obtida de Δ com o campo em muito se assemelha à do efeito de abaixamento de uma barreira Schottky em uma interface metal/semicondutor. Por outro lado, os resultados experimentais também mostram que o pré-fator G_0 é dependente do campo no regime de baixos campos, atingindo um valor de saturação em altos campos (acima de 10^7 V/m). É importante ressaltar ainda que as medidas de condutividade alternada na região de baixas frequências estão em boa concordância com os resultados obtidos das medidas I - V , conforme o esperado. Uma discussão um pouco mais detalhada sobre os resultados provenientes das medidas de condutividade em PLEDs é feita na seção 8.2.

Adicionalmente, as medidas de condutividade através de técnicas dc e ac de LECs e PLEDs a base de MEH-PPV:CF₃SO₃Li mostraram que o transporte iônico pode alterar drasticamente as propriedades elétricas destes dispositivos. A separação de portadores de cargas iônicas ocasiona o acúmulo de cargas (iônicas) “em excesso” nas proximidades dos eletrodos auxiliando, com isso, a injeção de portadores de carga eletrônica diminuindo, portanto, as barreiras de injeção que usualmente são formadas nas interfaces. Além disso, o caráter transitório da separação de cargas iônicas faz com que esse efeito de “abaixamento” das barreiras de energia nos contatos seja reversível, possibilitando a obtenção de dispositivo com comportamento bipolar.

Medidas de Fotocorrente.

As medidas dos espectros de fotocorrente de PLEDs em estruturas ITO/MEH-PPV/Al(Au) permitiram a análise da influência das interfaces polímero/cátodo com relação à função-trabalho do metal utilizado como cátodo. A origem das diferenças entre os espectros sob diferentes polarizações dos dispositivos pode ser interpretada pela superposição de dois efeitos: o da fotogeração de portadores de cargas seguir um perfil aproximadamente similar ao perfil da intensidade de luz determinado pelo espectro de absorção da luz e o da mobilidade dos portadores de cargas positivas ser consideravelmente maior que a mobilidade dos portadores de cargas negativas nestes materiais, o que corrobora resultados provenientes da literatura. Além disso, é possível se comprovar que o potencial de contato responsável pelo efeito fotovoltaico observado, dado por $V_B = (\phi_{ITO} - \phi_{Metal})/e$, possui um sinal oposto no dispositivo ITO/Al em relação aos dispositivos ITO/Au. A observação deste efeito mostra que eletrodos de Au propiciam um contato mais favorável à injeção de buracos ($\phi_{ITO} - \phi_{Au} \approx -0,2$ eV) do que eletrodos de Al ($\phi_{ITO} - \phi_{Au} \approx +0,6$ eV).

Medidas de EDMR.

Os resultados provenientes das medidas de EDMR possibilitam a identificação da contribuição dos portadores de cargas que são responsáveis pelo transporte de cargas no volume dos dispositivos. A conclusão que se chega a partir da análise dos sinais de EDMR é que a origem do sinal seja, muito provavelmente, proveniente da fusão de pólarons de mesma carga em bipólarons, em um processo competitivo à eletroluminescência. No entanto, como a influência deste processo no transporte de cargas é relativamente pequeno ($\Delta\sigma/\sigma \approx 10^{-5}$), é de se esperar que o mesmo tenha uma pequena influência na diminuição da eficiência da eletroluminescência. O resultado de interesse, portanto, proveniente das medidas de EDMR foi a observação de duas contribuições distintas para o sinal, uma mais estreita ($w_{pp} \approx 7$ G) e mais intensa com a forma de uma lorentziana e uma mais larga ($w_{pp} \approx 20$ G) e menos intensa com a forma de uma gaussiana. A primeira contribuição é atribuída ao transporte de pólarons positivos, cuja contribuição à

corrente deve ser muito mais efetiva devido à sua maior mobilidade e maior taxa de injeção através do eletrodo. A segunda componente do sinal, por outro lado, é atribuída ao transporte de pólarons negativos no volume, dada a sua menor contribuição à corrente (menor mobilidade e menor taxa de injeção pelos eletrodos).

8.2. Discussão sobre os Modelos de Análise das Curvas I - V .

Nesta seção, são discutidos os modelos usualmente aplicados na interpretação dos resultados experimentais das medidas de caracterização elétrica de dispositivos poliméricos emissores de luz. Os resultados experimentais das curvas I - V e das medidas de impedância ac de PLEDs mostram que a condutividade é ativada termicamente 300 e 200 K e praticamente independente com a temperatura abaixo de 100 K. Não existe, entretanto, nenhum modelo teórico, até o momento, que possa abranger simultaneamente este comportamento em toda a faixa de voltagem aplicada e de temperatura.

Um dos primeiros modelos propostos para explicar os resultados das curvas I - V de PLEDs derivados do PPV é baseado no tunelamento Fowler-Nordheim (FN) através das barreiras de potencial formadas nas interfaces metal/polímero. Este modelo, que apresenta uma boa concordância com os resultados experimentais no regime de altos campos (vide Figura abaixo) e para descrever a dependência da corrente com a espessura dos dispositivos²⁴ falha ao prever a independência da corrente com a temperatura. Portanto, ele se torna um modelo bastante razoável, com o dispositivo operando no modo direto, apenas em baixas temperaturas (abaixo de 100 K) onde os portadores de carga, inicialmente localizados nos eletrodos metálicos, não possuem energia térmica suficiente para contribuir significativamente para a corrente de injeção, tomados os valores da altura das barreiras de energia comumente observadas nestes dispositivos.

Figura 8.1: Resultados dos ajustes a partir de alguns modelos utilizados para se explicar a dependência das curvas I - V em função da temperatura. Cada conjunto de curvas (300, 200 e 100 K) para cada modelo foi multiplicado por uma constante arbitrária para facilitar a visualização na escala vertical.

Além disso, o modelo FN pode descrever corretamente o comportamento das curvas I - V dos dispositivos ITO/MEH-PPV/Al operando no modo reverso, onde o dispositivo começa a conduzir somente a campos razoavelmente intensos (acima de 10^7 V/m). Na Figura 8.1, utilizou-se o modelo FN considerando uma altura de barreira triangular de 0,11 eV e uma massa efetiva do elétron dentro do polímero igual à massa de repouso do elétron livre.

A utilização do modelo de Richardson-Schottky (RS) de emissão termiônica, em vista de seu sucesso em dispositivos à base de semicondutores inorgânicos cristalinos, pode ser considerada uma boa primeira tentativa para se explicar a dependência das curvas I - V de PLEDs com a temperatura. No entanto, o comportamento da corrente previsto por este modelo não se pode ser bem utilizado para descrever os resultados experimentais, conforme pode se observar na Figura 8.1, onde se utilizou uma barreira de energia igual a 0,20 eV na interface ITO/MEH-PPV.

Um modelo que apresenta uma boa concordância da dependência funcional da corrente com a voltagem aplicada e com a temperatura, é o modelo baseado em corrente limitadas por cargas espaciais (SCLC), cujos ajustes também são apresentados na Figura 8.1. No entanto, para que este modelo seja válido, é preciso que a corrente não seja limitada pela injeção, ou melhor: que a resistência do dispositivo seja proveniente, majoritariamente, do volume, desprezando-se os efeitos

de interfaces. Portanto, para se utilizar os resultados do modelo SCLC quantitativamente, é preciso lançar mão de valores muito baixos de mobilidade dos portadores e da suposição de que os contatos sejam praticamente ôhmicos. Apesar disso, Blom *et al*⁸⁰ descrevem quantitativamente o comportamento das características I - V destes dispositivos a partir de uma adaptação do regime SCLC segundo a resolução de equações de balanço e de transporte de carga considerando, inclusive, os efeitos de recombinação dos portadores em dispositivos bipolares (transportadores de buracos e de elétrons). Nos ajustes da Figura 8.1, para o modelo SCLC, utilizou-se uma mobilidade igual a $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e uma energia de ativação térmica da mobilidade igual a 0,14 eV, considerando o eletrodo de ITO ôhmico.

Recentemente, Scott e Malliaras⁷⁸ propuseram um modelo no qual o comportamento das curvas I - V é limitado pela injeção de cargas através dos eletrodos, mas que esse processo é dependente das propriedades de volume, mais precisamente da mobilidade dos portadores dentro do material. Este modelo considera que a corrente líquida de injeção seja dada pela diferença entre o fluxo de entrada e a taxa de recombinação superficial dos portadores. Como a recombinação superficial depende da taxa de difusão/arraste de portadores para longe da região onde o potencial de carga imagem tem uma forte influência sobre os portadores injetados, é razoável se considerar que este processo seja dependente da mobilidade dos portadores dentro do polímero. Neste modelo, a corrente de injeção é dada por:

$$J_{inj} = 4\psi^2 N_0 e \mu E \exp(-\phi/k_B T) \exp(f^{1/2}) \quad (8.1)$$

onde ψ é uma função que varia suavemente com o campo elétrico¹³¹, N_0 é a densidade de estados ocupáveis no polímero e ϕ é a altura da barreira Schottky na interface. O efeito de abaixamento da barreira Schottky com o campo elétrico é dada pelo fator f na exponencial, dado por $f = e^3 E / [4 \pi \epsilon \epsilon_0 (k_B T)^2]$. Este modelo é baseado na premissa de que a mobilidade é independente do campo elétrico, ou que a sua dependência esteja implícita em ψ . A vantagem deste modelo é a de que ele prevê uma dependência da corrente de injeção com a mobilidade, sem necessariamente entrar no regime de corrente limitadas por cargas especiais. Portanto, ajustes razoáveis podem ser obtidos utilizando valores de mobilidade mais próximos aos

valores reais, obtidos diretamente através de técnicas de tempo de voo¹³². As previsões deste modelo (SM) para 300, 200 e 100 K também aparecem na Figura 8.1, onde se utilizou uma mobilidade de $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, uma densidade de estados ocupáveis igual a $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e $\phi = 0,12 \text{ eV}$. Apesar deste modelo apresentar, em baixas temperaturas, uma menor concordância com os resultados experimentais que o modelo SCLC, não foi considerada nenhuma dependência da mobilidade com o campo ou com a temperatura. Caso esses efeitos sejam considerados, como é feito explicitamente no modelo SCLC, os ajustes devem apresentar uma maior concordância com os resultados experimentais. Além disso, com o valor de mobilidade utilizado no modelo SM, o modelo SCLC prevê correntes no mínimo duas ordens de grandeza superiores, o que estaria, quantitativamente, em desacordo com os resultados experimentais.

Um modelo também considerado para se explicar o comportamento das curvas I - V é baseado no formalismo proposto por Arkhipov *et al*⁷⁹. Este modelo, apesar de possuir um caráter menos quantitativo que os modelos SM e SCLC, propõe que o comportamento da corrente de injeção na interface metal/polímero possa ser descrito por uma expressão analítica contendo parâmetros relacionados com a desordem comumente atribuída a sistemas poliméricos.

Figura 8.2: Ajustes usando o modelo proposto por Arkhipov *et al*⁷⁷ a partir dos resultados experimentais de: a) PLED ITO/MEH-PPV/Al e b) PLED ITO/MEH-PPV/Au.

Figura 8.3: Dependência com a temperatura da condutividade calculada a partir dos diferentes modelos de operação de dispositivos poliméricos emissores de luz.

Como pode ser visto na Figura 8.3, a condutividade calculada a partir dos modelos discutidos sempre apresentam um comportamento do tipo *Arrhenius*. Embora tenha se utilizado uma mesma altura de barreira de energia (0,3 eV) entre o nível de Fermi do metal e a HOMO do polímero para cada modelo (cuja exceção é o modelo SCLC, onde se utilizou a energia de ativação térmica da mobilidade), a energia de ativação da condutividade encontrada pode diferir bastante entre um modelo e outro. Neste gráfico, observa-se que todos os modelos prevêem uma dependência muito forte da condutividade com a temperatura, com exceção do modelo de Arkhipov, que apresenta uma dependência mais suave diferindo, ainda assim, do comportamento observado experimentalmente (vide Figuras 6.3 e 6.6). Deste modo, é fácil de se compreender a dificuldade de qualquer um dos modelos discutidos fornecer uma correta descrição do comportamento *I-V* dos dispositivos em todo intervalo de temperatura. Como visto nos resultados experimentais apresentados, a condutividade dos PLEDs apresenta um comportamento do tipo Arrhenius somente entre 300 e 200 K.

A hipótese que levantamos é que a condutividade seja composta por duas componentes, uma que apresenta uma ativação térmica e outra independente da temperatura. A primeira pode estar associada à injeção termiônica ou a um modelo mais elaborado como o de Arkhipov *et al* enquanto a segunda componente está associada, muito provavelmente ao tunelamento, cuja contribuição deve ser predominante a baixas temperaturas. Portanto, a condutividade no regime dc pode ser

expressa como: $g_{dc} = g(T) + g_{FN}$, onde g_{FN} é a componente independente da temperatura, que apresenta uma dependência com o campo do tipo Fowler-Nordheim. A componente $g(T)$ pode ser descrita por uma função do tipo $G_0 \exp(-\Delta/k_B T)$.

No entanto, segundo esta visão, a condutividade apresentaria uma transição abrupta entre o regime ativado termicamente e o regime independente da temperatura, o que não se observa experimentalmente. Se considerarmos, a existência de várias energias de ativação térmica a condutividade poderia ser expressa da seguinte forma:

$$g = G_0 [a_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + a_2 e^{-\epsilon_2/k_B T} + a_3 e^{-\epsilon_3/k_B T} + \dots] = G_0 \sum_i^N a_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (8.2)$$

onde a_i é o peso estatístico de cada energia de ativação. Tomando variáveis contínuas:

$$g = G_0 \int_0^\infty f_D(\epsilon) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon \quad (8.3)$$

onde $f_D(\epsilon)$ é uma função normalizada que representa uma distribuição estatística de energias de ativação. Se tomarmos a função $f_D(\epsilon)$ como sendo uma função delta:

$$f_D(\epsilon) = \delta(\epsilon - \Delta) \quad (8.4)$$

têm-se:

$$g = G_0 \int_0^\infty \delta(\epsilon - \Delta) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon = G_0 \exp(-\Delta/k_B T) \quad (8.5)$$

que é justamente o caso de uma única energia de ativação.

Figura 8.4: a) Ajuste do comportamento da condutividade de um PLED ITO/MEH-PPV/Al utilizando a expressão $g = g_{FN} + g_0 F(T)$, com $g_{FN} = 2 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$, $g_0 = 2,5 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, $\Delta = 0,22 \text{ eV}$ e $w = 0,095 \text{ eV}$. b) Comparação entre o comportamento da função $F(T)$ com uma função do tipo $g_0 \exp(-\Delta/k_B T)$.

Se, no entanto, considerarmos que a interface metal polímero não seja perfeita, é bastante razoável considerarmos a existência de uma certa variação na altura da barreira que um portador deve sobrepor para ser injetado no polímero. Esta variação em energia pode ser dada por uma distribuição gaussiana, o que faz com que a condutividade possa ser expressa como:

$$g = G_0 F(T) = G_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi/2}} \frac{1}{w} e^{-2(\epsilon - \Delta)^2/w^2} e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon \quad (8.6)$$

onde Δ é o centro da distribuição gaussiana e w , a largura da distribuição.

Portanto, a Eq. 8.6 expressa a condutividade proveniente da corrente de injeção dependente da temperatura a partir de uma distribuição em energia da altura da barreira na interface metal/polímero. A Figura 8.4-a apresenta o ajuste do comportamento da condutividade dc com a temperatura de um PLED ITO/MEH-PPV/Al operando com 20 V, no modo direto, considerando $g = g_{FN} + G_0 F(T)$. Para este ajuste, utilizou-se $g_{FN} = 2 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$, $G_0 = 2,5 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, $\Delta = 0,22 \text{ eV}$ e $w = 0,095 \text{ eV}$. A Figura 8.4-b mostra a diferença entre o comportamento com a temperatura da condutividade calculada utilizando a função $F(T)$ e calculada usando somente uma única energia de ativação térmica. Observa-se que $F(T)$ faz com que a

transição entre a dominância da condutividade dependente da temperatura e a proveniente da injeção por tunelamento seja bem mais suave.

A dependência da corrente de injeção com o campo pode ser dada por uma função de abaixamento de barreira similar à dada pelo modelo RS, conforme observado experimentalmente nas Figuras 8.1-a e -b. Portanto, chegamos, a partir de nossas observações experimentais, a uma fórmula para descrever a corrente de injeção em PLEDs:

$$j_{inj} = g_{FN} E + G_0 \left(\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\pi/2}} \frac{1}{w} e^{-2(\epsilon - \Delta + \sqrt{f})^2 / w^2} e^{-\epsilon / k_B T} d\epsilon \right) E \quad (8.7)$$

onde f é o mesmo fator de abaixamento da barreira Schottky utilizado na Eq. 8.1.

Portanto, na Eq. 8.7 encontramos uma expressão para calcular a corrente de injeção em um PLED que apresenta uma melhor concordância com os resultados experimentais do que os modelos propostos pela literatura discutidos acima.

REFERÊNCIAS

- ¹ POPE, M.; MAGNANTE, P.; KALLMANN, H. P. Electroluminescence in Organic Crystals. *Journal of Chemical Physics*, v.38, n.8, p.2042-&, 1963.
- ² TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, v.51, n.12, p.913-915, 1987.
- ³ CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters*, v.39, n.17, p.1098-1101, 1977.
- ⁴ BURROUGHS, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, v.347, n.6293, p.539-541, 1990.
- ⁵ SHEATS, J. R.; ANTONIADIS, H.; HUESCHEN, M.; LEONARD, W.; MILLER, J.; MOON, R.; ROITMAN, D.; STOCKING, A. Organic electroluminescent devices. *Science*, v.273, n.5277, p.884-888, 1996.
- ⁶ CHIANG, C. K.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G. Conducting Polymers - Halogen Doped Polyacetylene. *Journal of Chemical Physics*, v.69, n.11, p.5098-5104, 1978.
- ⁷ PEIERLS, R. E. *Quantum theory of solids*. Oxford, Clarendon Press, 1955.
- ⁸ WUDL, F.; SRDANOV, G. *Conducting Polymer Formed of Poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene)*. US 5,189,136. February 23, 1993.
- ⁹ HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in Conducting Polymers. *Reviews of Modern Physics*, v.60, n.3, p.781-850, 1988.
- ¹⁰ SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton Excitations in Polyacetylene. *Physical Review B*, v.22, n.4, p.2099-2111, 1980.
- ¹¹ SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. *Physical Review Letters*, v.42, n.25, p.1698-1701, 1979.
- ¹² KNOX, R. S. *Theory of excitons*. New York ; London : Academic Press, 1964
- ¹³ DAVYDOV, A. S. *Theory of molecular excitons*. New York, Plenum Pr
- ¹⁴ UETA, M. *Excitonic processes in solids*. Berlin, Springer-Verlag, 1986.
- ¹⁵ HUDSON, B. S.; KOHLER, B. R.; SCHULTEN, K. *Excited States*. Vol. 6. New York, Academic Press, 1982.
- ¹⁶ POPE, M.; SWENBERG, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford, Oxford, 1999.
- ¹⁷ KIROVA, N.; BRAZOVSKII, S.; BISHOP, A. R.; MCBRANCH, D.; KLIMOV, V. Excitations and optical properties of phenylene based polymers. *Synthetic Metals*, v.101, n.1-3, p.188-191, 1999.
- ¹⁸ HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and spectroscopy an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. New York, Dover Publications, 1989.
- ¹⁹ KANICKI, J. Polymeric Semiconductor Contacts and Photovoltaic Applications. In: *Handbook of Conducting Polymers*. Editor: Skotheim, T. Dekker, 1986.
- ²⁰ PILKUHN, M. H.; SCHAIRER, W. Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors. In: *Handbook of Semiconductors*. Editor:
- ²¹ CAMPBELL, I. H.; SMITH, D. L. Schottky energy barriers and charge injection in metal/Alq/metal structures. *Applied Physics Letters*, v.74, n.4, p.561-563, 1999.
- ²² CAMPBELL, I. H.; DAVIDS, P. S.; SMITH, D. L.; BARASHKOV, N. N.; FERRARIS, J. P. The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.72, n.15, p.1863-1865, 1998.
- ²³ DAVIDS, P. S.; KOGAN, S. M.; PARKER, I. D.; SMITH, D. L. Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials. *Applied Physics Letters*, v.69, n.15, p.2270-2272, 1996.

-
- ²⁴ PARKER, I. D. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting-Diodes. *Journal of Applied Physics*, v.75, n.3, p.1656-1666, 1994.
- ²⁵ HEEGER, A. J.; PARKER, I. D.; YANG, Y. Carrier Injection Into Semiconducting Polymers - Fowler-Nordheim Field-Emission Tunneling. *Synthetic Metals*, v.67, n.1-3, p.23-29, 1994.
- ²⁶ GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G. M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A. J. Flexible Light-Emitting-Diodes Made from Soluble Conducting Polymers. *Nature*, v.357, n.6378, p.477-479, 1992.
- ²⁷ PEI, Q. B.; YU, G.; ZHANG, C.; YANG, Y.; HEEGER, A. J. Polymer Light-Emitting Electrochemical-Cells. *Science*, v.269, n.5227, p.1086-1088, 1995.
- ²⁸ DEMELLO, J. C.; HALLS, J. J. M.; GRAHAM, S. C.; TESSLER, N.; FRIEND, R. H. Electric field distribution in polymer light-emitting electrochemical cells. *Physical Review Letters*, v.85, n.2, p.421-424, 2000.
- ²⁹ DEMELLO, J. C.; TESSLER, N.; GRAHAM, S. C.; FRIEND, R. H. Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. *Physical Review B*, v.57, n.20, p.12951-12963, 1998.
- ³⁰ DEMELLO, J. C.; TESSLER, N.; GRAHAM, S. C.; LI, X.; HOLMES, A. B.; FRIEND, R. H. Ionic space-charge assisted current injection in organic light emitting diodes. *Synthetic Metals*, v.85, n.1-3, p.1277-1278, 1997.
- ³¹ MUNTERTS, T.; MARTENS, T.; GORIS, L.; VRINDTS, V.; MANCA, J.; LUTSEN, L.; DE CEUNINCK, W.; VANDERZANDE, D.; DE SCHEPPER, L.; GELAN, J.; SARICIFTCI, N. S.; BRABEC, C. J. A comparison between state-of-the-art 'gilch' and 'sulphinyl' synthesised MDMO-PPV/PCBM bulk hetero-junction solar cells. *Thin Solid Films*, v.403, p.247-251, 2002.
- ³² LIU, J.; SHI, Y. J.; YANG, Y. Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices. *Advanced Functional Materials*, v.11, n.6, p.420-424, 2001.
- ³³ LEE, C. H.; YU, G.; MOSES, D.; PAKBAZ, K.; ZHANG, C.; SARICIFTCI, N. S.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Sensitization of the Photoconductivity of Conducting Polymers by C-60 - Photoinduced Electron-Transfer. *Physical Review B*, v.48, n.20, p.15425-15433, 1993.
- ³⁴ CROCE, F.; APPETECCHI, G. B.; PERSI, L.; SCROSATI, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, v.394, n.6692, p.456-458, 1998.
- ³⁵ BURN, P. L.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. Studies on the Efficient Synthesis of Poly(Phenylenevinylene) (Ppv) and Poly(Dimethoxy Phenylenevinylene) (Dimethoxy-PPV). *Synthetic Metals*, v.41, n.1-2, p.261-264, 1991.
- ³⁶ GILCH, H. G.; WHEELWRIGHT, W. L. Polymerization of Alpha-Halogenated *p*-Xylenes with Base. *Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry*, v.4, n.6PA1, p.1337, 1966.
- ³⁷ SOHN, B. H.; KIM, K.; CHOI, D. S.; KIM, Y. K.; JEOUNG, S. C.; JIN, J. I. Synthesis and luminescence properties of poly[2-(9,9-dihexylfluorene-2-yl)-1,4-phenylenevinylene] and its copolymers containing 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene units. *Macromolecules*, v.35, n.8, p.2876-2881, 2002.
- ³⁸ KIM, K.; HONG, Y. R.; LEE, S. W.; JIN, J. I.; PARK, Y.; SOHN, B. H.; KIM, W. H.; PARK, J. K. Synthesis and luminescence properties of poly(p-phenylenevinylene) derivatives carrying directly attached carbazole pendants. *Journal of Materials Chemistry*, v.11, n.12, p.3023-3030, 2001.
- ³⁹ HONG, Z. Y.; LU, S.; WANG, D. K.; MA, D. G.; ZHAO, X. J.; WANG, L. X.; MINAMI, N.; TAKADA, N.; ICHINO, Y.; YASE, K.; JING, X. B.; WANG, F. S. Synthesis and enhancement of quantum efficiency of a series of novel PPV derivative copolymers. *Synthetic Metals*, v.102, n.1-3, p.1134-1135, 1999.

-
- ⁴⁰ BROWN, A. R.; GREENHAM, N. C.; BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; BURN, P. L.; KRAFT, A.; HOLMES, A. B. Electroluminescence from Multilayer Conjugated Polymer Devices - Spatial Control of Exciton Formation and Emission. *Chemical Physics Letters*, v.200, n.1-2, p.46-54, 1992.
- ⁴¹ HOLZER, L.; WINKLER, B.; WENZL, F. P.; TASCH, S.; DAI, L.; MAU, A. W. H.; LEISING, G. Light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes based on ionic conductive poly(phenylene vinylene): a new chemical sensor system. *Synthetic Metals*, v.100, n.1, p.71-77, 1999.
- ⁴² HOLZER, L.; WENZL, F. P.; TASCH, S.; LEISING, G.; WINKLER, B.; DAI, L.; MAU, A. W. H. Ionochromism in a light-emitting electrochemical cell with low response time based on an ionic conductive poly-phenylene vinylene. *Applied Physics Letters*, v.75, n.14, p.2014-2016, 1999.
- ⁴³ CARVALHO, L. M.; SANTOS, L. F.; GUIMARÃES, F. E. G.; GOMES, A. S.; FARIA, R. M. Optical properties of poly(p-phenylene vinylene) derivatives with ion-coordinating side groups. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v.374, p.403-408, 2002.
- ⁴⁴ CARVALHO, L. M.; SANTOS, L. F.; GUIMARÃES, F. E. G.; GONÇALVES, D.; GOMES, A. S.; FARIA, R. M. Morphology of 2,5-substituted poly(p-phenylene vinylene) with oligo(ethylene oxide) side chains/PEO-salt blends. *Synthetic Metals*, v.119, n.1-3, p.361-362, 2001.
- ⁴⁵ CARVALHO, L. M. Preparação de Materiais Poliméricos para Fabricação de Dispositivos Eletroluminescentes, São Carlos, IFSC, 2000. (Relatório Científico de Atividades/ Pós-doutoramento Fapesp, processo nro. 98/10900-7, 2).
- ⁴⁶ SANTOS, L. F. Fabricação e Caracterização de Células Eletroquímicas Emissoras de Luz à Base de Polímeros Conjugados, São Carlos, IFSC, 1999. (Relatório Científico de Atividades/ Doutorado Fapesp, processo nro. 98/06811-9, 1).
- ⁴⁷ CARVALHO, L. M.; SANTOS, L. F.; FARIA, R. M. Synthesis of 2,5-substituted poly(p-phenylene vinylene) with oligo(ethylene oxide) side chains, não publicado.
- ⁴⁸ CACIALLI, F.; KIM, J. S.; BROWN, T. M.; MORGADO, J.; GRANSTROM, M.; FRIEND, R. H.; GIGLI, G.; CINGOLANI, R.; FAVARETTO, L.; BARBARELLA, G.; DAIK, R.; FEAST, W. J. Surface and bulk phenomena in conjugated polymers devices. *Synthetic Metals*, v.109, n.1-3, p.7-11, 2000.
- ⁴⁹ LAGOWSKI, J. B. Ab initio investigation of conformational and excitation energies of phenylene vinylene oligomers. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, v.589, p.125-137, 2002.
- ⁵⁰ BARFORD, W.; BURSILL, R. J. Theory of molecular excitons in the phenyl-based organic semiconductors. *Chemical Physics Letters*, v.268, n.5-6, p.535-540, 1997.
- ⁵¹ SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J.; GOITIA, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v.79, n.5, p.2745-2751, 1996.
- ⁵² SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; SALEM, J.; GOITIA, J. A.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R. MEH-PPV light-emitting diodes: Mechanisms of failure. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A-Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v.283, p.57-62, 1996.
- ⁵³ WENDSJO, A.; LINDGREN, J.; PALUSZKIEWICZ, C. Structure, Dynamics and Morphology in the System $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ Peon for $M=\text{Zn}$ and Pb . *Electrochimica Acta*, v.37, n.9, p.1689-1693, 1992.
- ⁵⁴ KIM, J. H.; LEE, H. Synthesis, Electrochemistry, and Electroluminescence of Novel Red-emitting poly(p-phenylenevinylene) Derivative with 2-pyran-4-ylidene-malononitrile obtained by the Heck Reaction. *Chemistry of Materials*, v.14, n.5, p.2270-2275, 2002.
- ⁵⁵ KIM, J. S.; FRIEND, R. H.; CACIALLI, F. Improved operational stability of polyfluorene-based organic light-emitting diodes with plasma-treated indium-tin-oxide anodes. *Applied Physics Letters*, v.74, n.21, p.3084-3086, 1999.

-
- ⁵⁶ KIM, J. S.; LAGEL, B.; MOONS, E.; JOHANSSON, N.; BAIKIE, I. D.; SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; CACIALLI, F. Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison. *Synthetic Metals*, v.111, p.311-314, 2000.
- ⁵⁷ GREENHAM, N. C.; MORATTI, S. C.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. Efficient Light-Emitting-Diodes Based on Polymers with High Electron-Affinities. *Nature*, v.365, n.6447, p.628-630, 1993
- ⁵⁸ HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2 ed. Chichester, Wiley, 1999.
- ⁵⁹ MARTI, O.; RIBI, H. O.; DRAKE, B.; ALBRECHT, T. R.; QUATE, C. F.; HANSMA, P. K. Atomic Force Microscopy of An Organic Monolayer. *Science*, v.239, n.4835, p.50-52, 1988.
- ⁶⁰ HANSMA, P. K.; ELINGS, V. B.; MARTI, O.; BRACKER, C. E. Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy - Application to Biology and Technology. *Science*, v.242, n.4876, p.209-216, 1988.
- ⁶¹ SANTOS, L. F.; CARVALHO, L. M.; GUIMARÃES, F. E. G.; GONÇALVES, D.; FARIA, R. M. Electrical and Optical Properties of Light Emitting Electrochemical Cells using MEH-PPV/PEO : Lithium-Salt Blends. *Synthetic Metals*, v.121, n.1-3, p.1697-1698, 2001.
- ⁶² NEHER, D.; GRUNER, J.; CIMROVA, V.; SCHMIDT, W.; RULKENS, R.; LAUTER, U. Light-emitting devices based on solid electrolytes and polyelectrolytes. *Polymers for Advanced Technologies*, v.9, n.7, p.461-475, 1998.
- ⁶³ CAO, Y.; YU, G.; HEEGER, A. J.; YANG, C. Y. 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.
- ⁶⁴ HOLZER, L.; WENZL, F. P.; TASCH, S.; LEISING, G.; WINKLER, B.; DAI, L.; MAU, A. W. H. Ionochromism in a light-emitting electrochemical cell with low response time based on an ionic conductive poly-phenylene vinylene. *Applied Physics Letters*, v.75, n.14, p.2014-2016, 1999.
- ⁶⁵ YU, G.; YANG, Y.; CAO, Y.; PEI, Q.; ZHANG, C.; HEEGER, A. J. Measurement of the energy gap in semiconducting polymers using the light-emitting electrochemical cell. *Chemical Physics Letters*, v.259, n.3-4, p.465-468, 1996.
- ⁶⁶ LI, Y. F.; CAO, Y.; GAO, J.; WANG, D. L.; YU, G.; HEEGER, A. J. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals*, v.99, n.3, p.243-248, 1999.
- ⁶⁷ KANICKI, J. Polymeric Semiconductor Contacts and Photovoltaic Applications. In: *Handbook of Conducting Polymers*. Editor: Skotheim, T. Dekker, 1986.
- ⁶⁸ MARTIN, S. J.; MELLOR, H.; BRADLEY, D. D. C.; BURN, P. L. Electroabsorption studies of PPV and MEH-PPV. *Optical Materials*, v.9, n.1-4, p.88-93, 1998.
- ⁶⁹ NGUYEN, T. Q.; MARTINI, I. B.; LIU, J.; SCHWARTZ, B. J. Controlling interchain interactions in conjugated polymers: The effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films. *Journal of Physical Chemistry B*, v.104, n.2, p.237-255, 2000.
- ⁷⁰ SANTOS, L. F.; MARCONI, F. M.; BIANCHI, R. F.; MARLETTA A.; NUNES, L. A. O.; FARIA, R. M.; BALOGH, D.T. Line Shape Analysis of Photoluminescence Spectra on Solutions of MD-PPV. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.708, pp. BB3.34.1-6, Boston, 2001.
- ⁷¹ KAO, K. C.; HWANG, W. Electrical transport in solids with particular reference to organic semiconductors. Oxford, Pergamon Press, 1981
- ⁷² PAI, D. M. Transient Photoconductivity in Poly(N-Vinylcarbazole). *Journal of Chemical Physics*, v.52, n.5, p.2285-&, 1970.

- ⁷³ SMITH, R. W.; ROSE, A. Space-Charge-Limited Currents in Single Crystals of Cadmium Sulfide. *Physical Review*, v.97, n.6, p.1531-1537, 1955.
- ⁷⁴ ROSE, A. Space-Charge-Limited Currents in Solids. *Physical Review*, v.97, n.6, p.1538-1544, 1955.
- ⁷⁵ LAMPERT, M. A.; MARK, P. Current injection in solids. New York, Academic Press, 1970.
- ⁷⁶ PARKER, I. D. Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting-Diodes. *Journal of Applied Physics*, v.75, n.3, p.1656-1666, 1994.
- ⁷⁷ BOZANO, L.; CARTER, S. A.; SCOTT, J. C.; MALLIARAS, G. G.; BROCK, P. J. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.74, n.8, p.1132-1134, 1999.
- ⁷⁸ SCOTT, J. C.; MALLIARAS, G. G. Charge injection and recombination at the metal-organic interface. *Chemical Physics Letters*, v.299, n.2, p.115-119, 1999.
- ⁷⁹ ARKHIPOV, V. I.; EMELIANOVA, E. V.; TAK, Y. H.; BASSLER, H. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, v.84, n.2, p.848-856, 1998.
- ⁸⁰ BLOM, P. W. M.; DE JONG, M. J. M. Electrical characterization of polymer light-emitting diodes. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v.4, n.1, p.105-112, 1998.
- ⁸¹ LAMPERT, M. A.; ROSE, A.; SMITH, R. W. Space-Charge-Limited Currents As A Technique for the Study of Imperfections in Pure Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.8, p.464-466, 1959.
- ⁸² RAKHMANOVA, S. V.; CONWELL, E. M. Mobility variation with field in conducting polymer films. *Synthetic Metals*, v.116, n.1-3, p.389-391, 2001.
- ⁸³ BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A. G. Device Physics of Organic Light-Emitting Diodes Based on Molecular Materials. *Organic Electronics*, v.2, n.1, p.1-36, 2001.
- ⁸⁴ MALLIARAS, G. G.; SCOTT, J. C. The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v.83, n.10, p.5399-5403, 1998.
- ⁸⁵ BRUTTING, W.; BERLEB, S.; MUCKL, A. G. Space-charge limited conduction with a field and temperature dependent mobility in Alq light-emitting devices. *Synthetic Metals*, v.122, n.1, p.99-104, 2001.
- ⁸⁶ BURROWS, P. E.; SHEN, Z.; BULOVIC, V.; MCCARTY, D. M.; FORREST, S. R.; CRONIN, J. A.; THOMPSON, M. E. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, v.79, n.10, p.7991-8006, 1996.
- ⁸⁷ BLOM, P. W. M.; DE JONG, M. J. M. Electrical characterization of polymer light-emitting diodes. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v.4, n.1, p.105-112, 1998.
- ⁸⁸ WOLF, U.; ARKHIPOV, V. I.; BASSLER, H. Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation. *Physical Review B*, v.59, n.11, p.7507-7513, 1999.
- ⁸⁹ DAVIDS, P. S.; CAMPBELL, I. H.; SMITH, D. L. Device model for single carrier organic diodes. *Journal of Applied Physics*, v.82, n.12, p.6319-6325, 1997.
- ⁹⁰ ARKHIPOV, V. I.; EMELIANOVA, E. V.; TAK, Y. H.; BASSLER, H. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, v.84, n.2, p.848-856, 1998.
- ⁹¹ CAMPBELL, I. H.; DAVIDS, P. S.; SMITH, D. L.; BARASHKOV, N. N.; FERRARIS, J. P. The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.72, n.15, p.1863-1865, 1998.
- ⁹² HEEGER, A. J.; PARKER, I. D.; YANG, Y. Carrier Injection Into Semiconducting Polymers - Fowler-Nordheim Field-Emission Tunneling. *Synthetic Metals*, v.67, n.1-3, p.23-29, 1994.

- ⁹³ CAMPBELL, I. H.; SMITH, D. L. Schottky energy barriers and charge injection in metal/Alq/metal structures. *Applied Physics Letters*, v.74, n.4, p.561-563, 1999.
- ⁹⁴ SCOTT, J. C.; KARG, S.; CARTER, S. A. Bipolar charge and current distributions in organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v.82, n.3, p.1454-1460, 1997.
- ⁹⁵ ABKOWITZ, M. A.; MIZES, H. A. Emission Limited Injection by Thermally Assisted Tunneling Into A Trap-Free Transport Polymer. *Applied Physics Letters*, v.66, n.10, p.1288-1290, 1995
- ⁹⁶ GARTSTEIN, Y. N.; CONWELL, E. M. Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator. *Chemical Physics Letters*, v.255, n.1-3, p.93-98, 1996.
- ⁹⁷ BÖTTCHER CARL, J. F.; BORDEWIJK, P. Dielectrics in time-dependent fields. 2d completely rev. ed. Amsterdam ; New York : Elsevier Scientific Pub. Co., 1978.
- ⁹⁸ MACDONALD, J. R.; WANG, J. C. The Response of Systems with Exponential-Distributions of Activation-Energies for 2 Classes of Material Temperature Behavior. *Solid State Ionics*, v.60, n.4, p.319-333, 1993.
- ⁹⁹ MACDONALD, J. R. Frequency-Response of Unified Dielectric and Conductive Systems Involving An Exponential-Distribution of Activation-Energies. *Journal of Applied Physics*, v.58, n.5, p.1955-1970, 1985.
- ¹⁰⁰ DYRE, J. C. Universal Ac Conductivity of Nonmetallic Disordered Solids at Low-Temperatures. *Physical Review B*, v.47, n.14, p.9128-9131, 1993.
- ¹⁰¹ DYRE, J. C. The Random Free-Energy Barrier Model for Ac Conduction in Disordered Solids. *Journal of Applied Physics*, v.64, n.5, p.2456-2468, 1988.
- ¹⁰² GHOSH, A. K.; MOREL, D. L.; FENG, T.; SHAW, R. F.; ROWE, C. A. Photovoltaic and Rectification Properties of Al-Mg Phthalocyanine-Ag Schottky-Barrier Cells. *Journal of Applied Physics*, v.45, n.1, p.230-236, 1974.
- ¹⁰³ TANG, C. W.; ALBRECHT, A. C. Photovoltaic Effects of Metal-Chlorophyll-A-Metal Sandwich Cells. *Journal of Chemical Physics*, v.62, n.6, p.2139-2149, 1975.
- ¹⁰⁴ GHOSH, A. K.; FISHMAN, C.; FENG, T. Sno2-Si Solar-Cells - Heterostructure Or Schottky-Barrier Or Mis-Type Device. *Journal of Applied Physics*, v.49, n.6, p.3490-3498, 1978.
- ¹⁰⁵ DESORMEAUX, A.; MAX, J. J.; LEBLANC, R. M. Photovoltaic and Electrical-Properties of Al/Langmuir-Blodgett Films/Ag Sandwich Cells Incorporating Either Chlorophyll-A, Chlorophyll-B, Or Zinc Porphyrin Derivative. *Journal of Physical Chemistry*, v.97, n.25, p.6670-6678, 1993.
- ¹⁰⁶ HARRISON, M. G.; GRUNER, J.; SPENCER, G. C. W. Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes. *Physical Review B*, v.55, n.12, p.7831-7849, 1997.
- ¹⁰⁷ FRIEND, R. H.; BRADLEY, D. D. C.; TOWNSEND, P. D. Photoexcitation in Conjugated Polymers. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v.20, n.11, p.1367-1384, 1987.
- ¹⁰⁸ COLANERI, N. F.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; BURN, P. L.; HOLMES, A. B.; SPANGLER, C. W. Photoexcited States in Poly(Para-Phenylene Vinylene) - Comparison with Trans,Trans-Distyrylbenzene, A Model Oligomer. *Physical Review B*, v.42, n.18, p.11670-11681, 1990.
- ¹⁰⁹ SHINAR, J.; SWANSON, L. S. Optically Detected Magnetic-Resonance (ODMR) Studies of Conducting Polymers - An Overview. *Synthetic Metals*, v.50, n.1-3, p.621-630, 1992.
- ¹¹⁰ SWANSON, L. S.; SHINAR, J.; LANE, P. A.; HESS, B. C.; WUDL, F. Optically Detected Magnetic-Resonance (Odmr) of Polarons and Charge-Conjugation Symmetry in Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, v.50, n.1-3, p.481-489, 1992.
- ¹¹¹ SWANSON, L. S.; LANE, P. A.; SHINAR, J.; YOSHINO, K.; WUDL, F. Triplet Polaronic Excitons in Conducting Polymers - An X-Band Optically Detected Magnetic-Resonance (Odmr) Study. *Synthetic Metals*, v.50, n.1-3, p.473-480, 1992.

-
- ¹¹² SWANSON, L. S.; SHINAR, J.; BROWN, A. R.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; BURN, P. L.; KRAFT, A.; HOLMES, A. B. Electroluminescence-Detected Magnetic-Resonance Study of Polyparaphenylenevinylene (Ppv)-Based Light-Emitting-Diodes. *Physical Review B*, v.46, n.23, p.15072-15077, 1992.
- ¹¹³ HEEGER, A. J.; PARKER, I. D.; YANG, Y. Carrier Injection Into Semiconducting Polymers - Fowler-Nordheim Field-Emission Tunneling. *Synthetic Metals*, v.67, n.1-3, p.23-29, 1994
- ¹¹⁴ KIM, J. S.; GRANSTROM, M.; FRIEND, R. H.; JOHANSSON, N.; SALANECK, W. R.; DAIK, R.; FEAST, W. J.; CACIALLI, F. Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *Journal of Applied Physics*, v.84, n.12, p.6859-6870, 1998.
- ¹¹⁵ SZE, S. M. *Physics of semiconductor devices*. New York, Wiley-Interscience, 1969.
- ¹¹⁶ BLOM, P. W. M.; DEJONG, M. J. M.; BREEDIJK, S. Temperature dependent electron-hole recombination in polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v.71, n.7, p.930-932, 1997.
- ¹¹⁷ SCOTT, J. C.; KARG, S.; CARTER, S. A. Bipolar charge and current distributions in organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v.82, n.3, p.1454-1460, 1997.
- ¹¹⁸ BÖTTCHER CARL, J. F.; BORDEWIJK, P. *Dielectrics in time-dependent fields*. 2d completely rev. ed ed. Amsterdam ; New York : Elsevier Scientific Pub. Co., 1978.
- ¹¹⁹ DEMELLO, J. C.; HALLS, J. J. M.; GRAHAM, S. C.; TESSLER, N.; FRIEND, R. H. Electric field distribution in polymer light-emitting electrochemical cells. *Physical Review Letters*, v.85, n.2, p.421-424, 2000.
- ¹²⁰ TASCH, S.; HOLZER, L.; WENZL, F. P.; GAO, J.; WINKLER, B.; DAI, L.; MAU, A. W. H.; SOTGIU, R.; SAMPIETRO, M.; SCHERF, U.; MULLEN, K.; HEEGER, A. J.; LEISING, G. 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.
- ¹²¹ PEI, Q. B.; YU, G.; ZHANG, C.; YANG, Y.; HEEGER, A. J. Polymer Light-Emitting Electrochemical-Cells. *Science*, v.269, n.5227, p.1086-1088, 1995.
- ¹²² KONSTADINIDIS, K.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F.; GALVIN, M.; OPILA, R. L. In-Situ X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Study of Aluminum/poly (p-phenylenevinylene) Interfaces. *Journal of Applied Physics*, v.77, n.11, p.5642-5646, 1995.
- ¹²³ SILVA, G. B.; SANTOS, L. F.; FARIA, R. M.; GRAEFF, C. F. O. EDMR of PPV LEDs. *Physica B*, v.308, p.1078-1080, 2001.
- ¹²⁴ SHINAR, J. Optically Detected Magnetic Resonance on Conjugated Polymers. In: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. 3 ed. Editor: Nalwa, H. S. Chichester, John Wiley & Sons, 1997. Cap.7 , p.319-366
- ¹²⁵ DERSCH, H.; SCHWEITZER, L.; STUKE, J. Recombination Processes in A-Si-H - Spin-Dependent Photoconductivity. *Physical Review B*, v.28, n.8, p.4678-4684, 1983.
- ¹²⁶ ANTONIADIS, H.; ABKOWITZ, M. A.; HSIEH, B. R. Carrier Deep-Trapping Mobility-Lifetime Products in Poly(P-Phenylene Vinylene). *Applied Physics Letters*, v.65, n.16, p.2030-2032, 1994.
- ¹²⁷ PICHLER, K.; HALLIDAY, D. A.; BRADLEY, D. D. C.; BURN, P. L.; FRIEND, R. H.; HOLMES, A. B. Optical Spectroscopy of Highly Ordered Poly(P-Phenylene Vinylene). *Journal of Physics-Condensed Matter*, v.5, n.38, p.7155-7172, 1993.
- ¹²⁸ LEPINE, D. J. Spin-Dependent Recombination on Silicon Surface. *Physical Review B*, v.6, n.2, p.436-&, 1972.
- ¹²⁹ CHRISTMANN, P.; STADLER, W.; MEYER, B. K. Temperature-Dependent Electrically Detected Magnetic-Resonance Studies on Silicon PN Diodes. *Applied Physics Letters*, v.66, n.12, p.1521-1523, 1995.

REFERÊNCIAS

-
- ¹³⁰ VUILLAUME, D.; DERESMES, D.; STIEVENARD, D. Temperature-Dependent Study of Spin-Dependent Recombination at Silicon Dangling Bonds. *Applied Physics Letters*, v.64, n.13, p.1690-1692, 1994.
- ¹³¹ SHEN, Y. L.; KLEIN, M. W.; JACOBS, D. B.; SCOTT, J. C.; MALLIARAS, G. G. Mobility-dependent charge injection into an organic semiconductor. *Physical Review Letters*, v.86, n.17, p.3867-3870, 2001.
- ¹³² MERGULHAO, S.; FARIA, R. M.; FERREIRA, G. F. L.; SWORAKOWSKI, J. Transport of holes in uniformly and non-uniformly protonated poly(o-methoxyaniline). *Chemical Physics Letters*, v.269, n.5-6, p.489-493, 1997.