UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

EDIVALDO LEAL QUEIRÓZ

Estudos das propriedades elétricas de diodos poliméricos com eletrodo
injetor à base de óxido de zinco.

São Carlos
2008

EDIVALDO LEAL QUEIRÓZ

Estudos das propriedades elétricas de diodos poliméricos com eletrodo injetor à base de óxido de zinco.

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

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

São Carlos
2008

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

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

Queiroz, Edivaldo Leal.

Estudos das propriedades elétricas de diodos poliméricos com
eletrodo injetor à base de óxido de zinco./Edivaldo Leal Queiroz;
orientador Roberto Mendonça Faria. -- São Carlos, 2008.

145 p.

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

1. OLEDs. 2. Injeção de cargas. 3. Impedanciometria. 4. IZO. I.
Título.

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400
13566-590 - São Carlos, SP

Fone/Fax: (16) 3373. 9777
www.ifsc.usp.br
syposgrad@ifsc.usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Edivaldo Leal Queiroz

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

Aprovado em: 15/01/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira

Instituição: UNICAMP

Assinatura

Profa. Dra. Yara Galvão Gobato

Instituição: UFSCar

Assinatura

Profa. Dra. Elvira Maria Correia Fortunato

Instituição: UNL

Assinatura

Profa. Dra. Ana Margarida da Madeira Viegas de Barros Timmons

Instituição: UA

Assinatura

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha esposa Rosiela e ao meu filho Gabriel, e agradeço o incentivo durante o período de realização deste trabalho, principalmente nos momentos em que a vontade de desistir tomava conta de mim.

AGRADECIMENTOS

- Ao prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela orientação e apoio.
- Aos meus pais Antonia e Faustino e a minha irmã Meire pelo amor e carinho.
- A minha esposa Rosiela e ao meu filho Gabriel pelo amor, carinho e paciência.
- Aos técnicos do grupo de polímeros Níbio, Berto e Ademir e a secretária Rosângela pelos serviços prestados.
- Aos professores e colaboradores do Departamento de Física da UFPI, Angel e Letícia, Helder Nunes, José Pimentel, Célio Borges e João Mariz.
- Aos amigos Woshington, Manoel, Heurison e Dileys, Mauricio e Milene, Rodrigo (Guidoval), Vicente e Deuzuita, Rafael, Felipe Pavinatto, Thiago Cazati, Raquel, Rogério Valaski, Melissa e aos demais colegas de sala pela ótima convivência dentro e fora do ambiente de trabalho.
- Um agradecimento especial aos amigos Giovani, Gregório e Alexandre pelas discussões e pela luta diária e às vezes exaustiva no laboratório, mas que sempre resultavam em intenso aprendizado.
- Ao Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos e ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi pelos ensinamentos e pela ajuda no laboratório de medidas elétricas.
- Agradecimentos especiais a minha orientadora em Portugal, a Prof.a. Dra. Elvira Fortunato da Universidade Nova de Lisboa. Ao doutorando Gonçalo Gonçalves, ao Prof. Dr. Rodrigo Martins e demais colaboradores portugueses pela boa receptividade durante minha estadia em Portugal e pela intensa troca de informações durante o decorrer do trabalho.
- A todos os professores do Grupo de Polímeros.
- A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

RESUMO

A presente tese de doutorado apresenta um estudo comparativo das características elétricas de dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs) confeccionados com óxido de índio dopado com zinco (IZO) como eletrodo transparente alternativamente ao ITO comumente usado em dispositivos poliméricos. As propriedades elétricas de filmes de IZO depositados a frio foram obtidas através da técnica de impedanciometria. Descrevemos detalhadamente todo o processo de fabricação dos dispositivos, com os respectivos eletrodos, em estrutura simples ou contendo uma camada adicional de PEDOT. Dois polímeros luminescentes foram utilizados como camada ativa em nossos dispositivos: MEH-PPV e uma blenda de derivados de Polifluoreno. Nossos resultados mostram que o IZO apresenta todas as características para substituir o ITO enquanto anodo transparente em dispositivos optoeletrônicos poliméricos. Realizamos estudos detalhados das propriedades elétricas de dispositivos fabricados com MEH-PPV e com blends de derivados de polifluorenos, com ITO ou com IZO e com ou sem camada intermediária de PEDOT, e para isso usamos as técnicas de medida estacionária (J-V) e alternada (impedanciometria). Os resultados foram analisados à luz dos modelos de injeção de Arkhipov, para resposta estacionária, e de circuitos equivalentes e de Dyre para espectroscopia em frequência. Ao modelo de Arkhipov, adicionamos um termo de corrente de tunelamento que melhorou o ajuste para região de campos altos. Dos ajustes teórico-experimentais obtivemos importantes parâmetros dos dispositivos.

Palavras-Chave: OLEDs, injeção de cargas, impedanciometria, IZO.

ABSTRACT

In this thesis we presented a detailed study of polymer light-emitting diodes (PLEDs) made with IZO as transparent electrode alternative to ITO. The electrical properties of thin film of IZO were studied by impedance measurements. Measurements with devices containing an additional transport layer of PEDOT were also performed. We used two different thin polymeric films for such studies: the MEH-PPV and a blend made by two polyfluorene derivatives. We also carried out a detailed investigation of several devices, making use of two techniques: by stationary J - V and by impedance measurements. The results were analyzed by the Arkhipov model (for stationary results), and by equivalent circuits and Dyre's model for the spectroscopic results. We introduced an additional term of tunneling effect to the Arkhipov model, which improved the theoretical fitting over the experimental results at high fields. From the fittings we obtained important parameters of the produced devices.

Keywords: OLEDs, charge injection, impedanciometry, IZO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. a) Estruturas degenerada do trans-poliacetileno. As seqüências de ligações A e B possuem a mesma energia; b) Cadeia com um defeito.	22
Figura 2.2. Representação de um sóliton no trans-poliacetileno; S^0 sóliton neutro, S^+ sóliton positivamente carregado e S^- sóliton negativamente carregado.	23
Figura 2.3: Pólaron positivo na estrutura do PPP ¹⁰	23
Figura 2.4. Pólaron, bipólaron e éxciton singlete para polímeros com estado fundamental não-degenerado.....	24
Figura 2.5. Representação dos orbitais p (em lilás) e orbitais σ (em azul) ⁶	24
Figura 2.6. Estrutura típica de um PLED ilustrando a camada polimérica entre o eletrodo metálico e o transparente.	26
Figura 2.7. Princípio básico da eletroluminescência. (1) Injeção de portadores; (2) transporte dos portadores de carga; (3) Recombinação e (4) emissão de luz. ϕ_A e ϕ_c são as funções trabalho do anodo e do catodo, respectivamente. ϕ_h e ϕ_e são as barreiras energéticas para injeção de buracos e elétrons, respectivamente ¹³	27
Figura 2.8. Diagrama de energias (função trabalho, HOMO - highest occupied molecular orbital e LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) entre o ITO, MEH-PPV e alumínio como eletrodo metálico.....	28
Figura 2.9. Diagrama de energias (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o ITO, MEH-PPV, alumínio como eletrodo metálico e PEDOT:PSS utilizado como camada de transporte.	29
Figura 2.10. Diagrama de energias (função trabalho, HOMO - highest occupied molecular orbital e LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) entre o ITO, MEH-PPV, alumínio como eletrodo metálico e o ionômero do copolímero PSS:PMMA utilizado como camada de transporte.....	30
Figura 3.1. Representação esquemática de um sistema de deposição pela técnica sputtering ²⁹	33
Figura 3.2. Gráficos Z'' vs. Z' (a) Antes de iluminar e (b) Após iluminar com luz UV e (c) Após expor a amostra em atmosfera de ozônio ³⁶	34
Figura 3.3. Modelo esquemático da microestrutura e correspondente bandas de energia de um óxido de zinco não dopado ³⁴	35
Figura 3.4. Estrutura química do PEDOT:PSS.	38
Figura 4.1. Etapas do processo de decapagem. (a) Óxido como obtido, (b) Proteção com tinta de impressora. (c) Remoção da área não protegida e (d) Remoção da tinta protetora.....	40
Figura 4.2. Esquema de um dispositivo ilustrando o óxido decapado para delinear a área ativa (região tracejada).	41
Figura 4.3. Estrutura química do MEH-PPV.	44
Figura 4.4. Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil) (a) e poli(9,9-di-hexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (b).	46
Figura 4.5. Máscara mecânica utilizada na evaporação dos eletrodos metálicos.....	48
Figura 4.6. (a) Resultado comparativo de medida de transmitância em substratos compostos por vidro/IZO e vídeo/ITO, (b) Espectro de eletroluminescência	

um derivado de polifluoreno e (c) Espectro de eletroluminescência do MEH-PPV.....	50
Figura 4.7. Resultado das medidas de Microscopia de Força Atômica em substratos de vidro contendo IZO. É mostrado também o perfil de determinadas regiões da amostra.....	53
Figura 4.8. Resultado das medidas de Microscopia de Força Atômica em substratos de vidro contendo ITO. É mostrado também o perfil de determinadas regiões da amostra.	53
Figura 5.1. Representação da distribuição gaussiana de estados localizados.....	61
Figura 5.2. Representação polar da impedância complexa.	65
Figura 5.3. Representação do modelo de circuitos equivalentes e a representação em termos de impedância.	67
Figura 5.4. Circuito equivalente básico utilizado para representar propriedades elétricas do material e do sistema estudado.	68
Figura 5.5. (a) Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência angular (ω). (b) Curva parametrizada na frequência ⁵²	69
Figura 5.6. Representação da variação do parâmetro α . (a) na componente real da impedância (b) na componente imaginária da impedância.	71
Figura 5.7. Representação esquemática das barreiras energéticas em materiais desordenados.	72
Figura 5.8. Comportamento da componente real da condutividade complexa no modelo de barreiras de energias livres aleatórias (RFEB).	75
Figura 6.1. Medidas de Corrente vs tensão com variação da temperatura de dispositivos do tipo ITO/MEH-PPV/Al.	77
Figura 6.2. Medidas de impedância com variação da temperatura de dispositivos do tipo ITO/MEH-PPV/Al: a) componente real $Z'(f)$ e b) componente imaginária $Z''(f)$	78
Figura 6.3. Resultado de medida de corrente e eletroluminescência em função da tensão aplicada de dispositivo ITO/MEH-PPV/Al (6.3a) e a foto de um dispositivo em funcionamento (6.3b).....	80
Figura 6.4. Medidas J - V com variação da temperatura de dispositivos do tipo IZO/MEH-PPV/Al.....	81
Figura 6.5. Medidas de impedância com variação da temperatura de dispositivos do tipo IZO/MEH-PPV/Al. a) componente real $Z'(f)$ e b) componente imaginária $Z''(f)$	82
Figura 6.6. (a) Resultado de medida de corrente e eletroluminescência em função da tensão aplicada de dispositivo IZO/MEH-PPV/Al e (b) Foto de um dispositivo em funcionamento.....	83
Figura 6.7. Resultados obtidos através de medidas J - V de com variação da temperatura de dispositivos do tipo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al.....	84
Figura 6.8. Medidas de impedância com variação da temperatura de dispositivo do tipo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$	85
Figura 6.9. Resultados obtidos através de medidas J - V de dispositivo IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas.....	86
Figura 6.10. Resultados obtidos através de medidas de impedância de dispositivos IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$	87

Figura 6.11. Resultados obtidos através de medidas J-V e L-V em temperatura ambiente e fotos dos dispositivos em operação. (a) IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al e (b) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al..	89
Figura 6.12. Resultados obtidos através de medidas de impedância em dispositivo ITO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.	90
Figura 6.13. Resultados obtidos através de medidas de impedância em dispositivo IZO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.	92
Figura 6.14. Resultados obtidos através de medidas de impedância em dispositivo ITO/PEDOT/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.	94
Figura 7.1. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo ITO/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 150 K (d) 100 K (e) 50 K.	98
Figura 7.2. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo IZO/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 200 K (d) 150 K (e) 100 K (f) 50 K.	101
Figura 7.3. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 200 K (d) 150 K (e) 100 K.	104
Figura 7.4. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 200 K (d) 150 K (e) 100 K.	106
Figura 7.5: Representação do circuito equivalente utilizado para representar o dispositivo. Na figura R e C são a resistência e a capacitância da amostra. RS representa a resistência de contato com o eletrodo transparente.	109
Figura 7.6. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.	110
Figura 7.7. (a) Variação do parâmetro τ com a temperatura obtida do ajuste da curva experimental do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al. (b) tabela com os parâmetros.	111
Figura 7.8. Variação de R com a temperatura para a amostra ITO/MEH-PPV/Al.	111
Figura 7.9. Variação da capacitância com a temperatura para a amostra ITO/MEH-PPV/Al.	112
Figura 7.10. Variação do parâmetro α com a temperatura para a amostra ITO/MEH-PPV/Al.	112
Figura 7.11. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo IZO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.	113
Figura 7.12. Parâmetros obtidos através do ajuste teórico-experimental de uma amostra IZO/MEH-PPV/Al. (a) τ vs T (b) R vs T e (c) C vs T.	114
Figura 7.13. Variação do parâmetro α com a temperatura.	115
Figura 7.14. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.	116
Figura 7.15. Parâmetros obtidos através do ajuste teórico-experimental de uma amostra ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) τ vs T (b) R vs T e (c) C vs T.	117
Figura 7.16. Variação do parâmetro α com a temperatura.	118
Figura 7.17. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.	119

Figura 7.18. Parâmetros obtidos através do ajuste teórico-experimental de uma amostra IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) τ vs T (b) R vs T e (c) C vs T.	120
Figura 7.19. Variação de α com a temperatura.....	121
Figura 7.20. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo ITO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$	121
Figura 7.21. Variação de R e τ com a temperatura obtida do ajuste dos resultados experimentais do dispositivo ITO/B-PF/Al.....	122
Figura 7.22. Variação de C e α com a temperatura para a estrutura ITO/B-PF/Al.	122
Figura 7.23. Resultados dos ajustes das medidas de impedância dos dispositivos ITO/B-PF/Al, IZO/B-PF/Al e ITO/PEDOT/B-PF/Al em diferentes temperaturas.	123
Figura 7.24. Parâmetros obtidos do ajuste para a estrutura IZO/B-PF/Al. (a) τ x T, (b) α x T e (c) C x T.....	124
Figura 7.25. Representação esquemática do ajuste utilizando o modelo RFEB.	125
Figura 7.26. Resultados dos ajustes do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$	126
Figura 7.27. Variação de σ_0 e $\gamma_{\min}$ com a temperatura para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Al.....	127
Figura 7.28. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$	128
Figura 7.29. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) e σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo IZO/MEH-PPV/Al.....	129
Figura 7.30. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$	129
Figura 7.31. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) e σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al.....	130
Figura 7.32. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$	131
Figura 7.33. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) e σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al.....	132
Figura 7.34. Resultados dos ajustes do dispositivo ITO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$	133
Figura 7.35. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo ITO/B-PF/Al.....	134
Figura 7.36. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$	135
Figura 7.37. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo IZO/B-PF/Al.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Resultados obtidos das medidas de transmitância para substratos vidro/IZO e vidro/ITO.....	51
Tabela 4.2. Propriedades elétricas obtidas para o IZO e a comparação com ITO.....	52
Tabela 7.1. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.....	100
Tabela 7.2. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos IZO/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.....	102
Tabela 7.3. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.....	104
Tabela 7.4. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.....	106
Tabela 7.5. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo ITO/MEH-PV/Al.....	126
Tabela 7.6. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo IZO/MEH-PV/Al.....	128
Tabela 7.7. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo ITO/PEDOT/MEH-PV/Al.....	130
Tabela 7.8. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PV/Al.....	131
Tabela 7.9. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo ITO/B-PF/Al. ...	133
Tabela 7.10. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo IZO/B-PF/Al.....	135

LISTA DE ABREVIACÕES

PA	Poliacetileno
PPV	Poli(p-fenilenovinileno)
PLED	Dispositivos Emissores de Luz Poliméricos (Polymer Light-Emitting Diodes)
OLED	Dispositivos Emissores de Luz Orgânicos (Organic Light-Emitting Diodes)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxithiofeno):Poliestireno sulfonado
ITO	Óxido de Estanho e Índio (indium tin oxide)
MEH-PPV	Poli(2-metóxi, 5-(2'-etil-hexilóxi)-1,4-fenilenovinileno)
HTL	Camada transportadora de buracos (Hole Transport Layer)
ETL	Camada transportadora de elétrons (Electron Transport Layer)
IZO	Óxido de Índio Dopado com Zinco
ZnO	Óxido de Zinco (Zinc Oxide)
AFM	Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy)
DC	Corrente Contínua
AC	Corrente Alternada
FN	Fowler-Nordheim
RS	Richardson-Schottky
DOS	Densidade de Estados
SCLC	Corrente Limitada por Carga Espacial
RFEB	Modelo de Barreiras de Energias livres aleatórias (random free energy barrier model)
J-V	Densidade de Corrente vs Tensão
NF	Nível de Fermi

LISTA DE SÍMBOLOS

S^0	Sóliton Neutro
S^+	Sóliton positivamente carregado
S^-	Sóliton negativamente carregado
p^+	Pólaron positivo
p^-	Pólaron negativo
bp^{2-}	Bipólaron negativo
bp^{2+}	Bipólaron positivo
σ	Orbital ligante de uma ligação frontal
π	Orbital ligante de uma ligação dupla
π^*	Orbital anti-ligante de uma ligação dupla
P	Resistividade elétrica
N	Concentração de portadores de carga
μ_H	Mobilidade Hall
$Z^*(f)$	Impedância complexa na frequência
Z'	Componente real da impedância complexa
Z''	Componente imaginária da impedância complexa
L	Espessura da amostra
Σ^*	Condutividade complexa
Σ'	Componente real da condutividade complexa
Σ''	Componente imaginária da condutividade complexa
ϵ	Permissividade elétrica
F	Campo elétrico
I	Corrente elétrica
J	Densidade de corrente elétrica
V	Tensão aplicada
A	Área da amostra
m_{eff}	Massa efetiva
Δ	Altura da barreira de potencial
E	Energia
Ω	Frequência angular

θ	Diferença de fase
R	Resistência
C	Capacitância
τ	Tempo de relaxação
α	Parâmetro de desordem no modelo COLE COLE
γ	Frequência de escape
$\Phi(t)$	Função tempo de residência
$Q_i(t)$	Decaimento

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	18
Capítulo 2 – Polímeros e PLEDs	21
2.1 Polímeros conjugados.....	21
2.1.1 Propriedades eletrônicas de polímeros conjugados	22
2.2 Dispositivos Emissores de Luz Poliméricos.....	26
Capítulo 3 – Filmes Óxidos e Camadas Intermediárias.....	31
3.1 Óxido de Índio dopado com Estanho – ITO.....	31
3.2 Óxido de Zinco.....	32
3.3 PEDOT:PSS	37
Capítulo 4 – Descrição Experimental.....	39
4.1 Preparação dos eletrodos transparentes	39
4.2 Limpeza dos Substratos vidro/óxidos.....	42
4.3 Obtenção dos Filmes Finos	43
4.3.1 Filmes de MEH-PPV	44
4.3.2 Filmes de blendas de Polifluoreno	45
4.3.3 Filmes de PEDOT:PSS.....	47
4.4 Preparação dos eletrodos metálicos.....	47
4.5 Caracterização do IZO.....	49
4.5.1 Propriedades Ópticas	49
4.5.2 Propriedades Elétricas	51
4.5.3 Morfologia da Superfície.....	52
4.6 Caracterização Elétrica dos Dispositivos	54
4.6.1 Medidas dc.....	54
4.6.2 Medidas ac.....	55
4.6.3 Controle da Temperatura.....	55
Capítulo 5 - Modelos.....	56
5.1 Corrente DC.....	56
5.2 Espectroscopia de Impedância	63
5.2.1 Modelo de Circuito Equivalente.....	65
5.3 Modelo de Barreiras Livres de Energia Aleatórias	72
Capítulo 6 - Resultados.....	76
6.1 Resultados com MEH-PPV	77
6.1.1 ITO/MEH/PPV	77
6.1.2 IZO/MEH-PPV/Al.....	81
6.1.3 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.....	84
6.1.4 IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.....	86
6.2 - Resultados com B-PF.....	88
6.2.1 ITO/B-PF/Al.....	90
6.2.2 IZO/B-PF/Al.....	91
6.2.3 ITO/PEDOT:PSS/B-PF/Al	93
Capítulo 7 - Análise dos Resultados	96
7.1 Condução em regime estacionário.....	96
7.1.1 Ajustes com ITO/MEH-PPV/Al.....	97
7.1.2 Ajustes com IZO/MEH-PPV/Al.....	100
7.1.3 Ajustes com IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al.....	103
7.1.4 Ajustes com ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al	105

7.2 Discussão dos Resultados	107
7.3 Condução em regime alternado	107
7.3.1 Análise de medidas a partir do modelo de Circuito Equivalente	108
7.3.1.1 Ajustes com ITO/MEH-PPV/Al	110
7.3.1.2 Ajustes com IZO/MEH-PPV/Al	113
7.3.1.3 Ajustes com ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al	115
7.3.1.4 Ajustes com IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al	118
7.3.1.5 Ajustes com ITO/B-PF/Al	121
7.3.1.6 Ajustes com IZO/B-PF/Al	123
7.3.2 Modelo de barreiras de Energia livres aleatórias.....	125
7.3.2.1 Ajuste com ITO/MEH/PPV	125
7.3.2.2 Ajustes com IZO/MEH-PPV/Al	127
7.3.2.3 Ajustes com ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al	129
7.3.2.4 Ajustes com IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al	131
7.3.2.5 Ajustes com ITO/B-PF/Al	132
7.3.2.6 Ajustes com IZO/B-PF/Al	134
7.4 Discussão dos Resultados	136
Capítulo 8 - CONCLUSÕES	138
REFERÊNCIAS	140

Capítulo 1- Introdução

A busca por dispositivos optoeletrônicos que operem com baixo consumo de energia, com baixo custo de produção e que sejam de alta eficiência, tem incentivado pesquisas na área, sobretudo na identificação de novos materiais eletronicamente semicondutores. Nesse contexto, tem se verificado nos últimos anos o uso cada vez mais crescente de materiais poliméricos como elementos eletronicamente ativos e de fácil processamento. Esse quadro começou a mudar após a descoberta dos polímeros condutores, isto é, polímeros que sob dopagem química exibem alta condutividade elétrica, de origem eletrônica. O batismo de polímeros condutores foi, então, dado aos polímeros de estrutura conjugada, com a propriedade de deslocalização eletrônica ao longo de sua macromolécula. Essas descobertas foram feitas no final da década de 70 e início da década de 80¹. Desde então a área de pesquisa em polímeros conjugados vem se desenvolvido permanentemente e tem alcançando notório destaque dentro da Ciência dos Materiais e da Eletrônica de Dispositivos.

Em 1977, uma grande revolução no estudo dos materiais poliméricos ocorreu quando, por acidente no laboratório do Prof. H. Shirakawa, filmes de poliacetileno com um brilho metálico foram produzidos. Tais filmes também apresentavam características bem distintas das até então conhecidas para os materiais poliméricos, como por exemplo, a alta condutividade elétrica¹. O fato chamou atenção do Prof. MacDiarmid que, junto com os Profs. Shirakawa e Heeger investigaram várias propriedades desse novo material polimérico, resultando, em 2000, no Prêmio Nobel de Química aos três pesquisadores. Nos primeiros trabalhos realizados por Heeger, MacDiarmid e Shirakawa, o poliacetileno foi dopado com iodo e filmes dourados com alto valor de condutividade elétrica foram obtidos. A condutividade dos filmes foi bilhões de vezes maior do que a obtida nos filmes que não

foram dopados. Desde então, foi crescente o interesse em polímeros que podiam ser dopados quimicamente para que sua condutividade fosse aumentada^{2,3}.

Em 1990, o leque de aplicações desses materiais se estendeu aos dispositivos emissores de luz com a descoberta da eletroluminescência do poli(p-fenilenovinileno) – PPV⁴. A consolidação dos polímeros conjugados como materiais ativos em eletrônica e optoeletrônica ocorreu com a confecção de diodos poliméricos emissores de luz, do inglês Polymer Light-Emitting Diodes (PLEDs), pelo grupo do Prof. R. H. Friend na universidade de Cambridge – UK, usando PPV como camada emissiva nos dispositivos. Com o avanço das pesquisas na área, os PLED's têm apresentado alta eficiência, baixa tensão de operação e emissão em vários comprimentos de onda do espectro visível (correspondendo ao amarelo, laranja, vermelho, verde, azul e violeta)⁵. Esses fatos colocam os dispositivos poliméricos como fortes candidatos a substituir as tecnologias atuais de semicondutores, telas de projeção de imagens e/ou pequenos sinalizadores.

Estima-se que os dispositivos poliméricos irão movimentar nos próximos anos bilhões no comércio de displays e PLED's sinalizadores. Essa perspectiva tem feito com que grandes companhias como Kodak, Pioneer e Philips iniciassem altos investimentos nesse setor. Os principais desafios para a inserção desses novos materiais como elementos de dispositivos componentes de bens de consumo são o aumento da eficiência e do tempo de vida.

Para tal finalidade, diversos materiais e estruturas têm sido objetos de pesquisa. Entre as diversas estruturas até o momento desenvolvidas, todas partem da estrutura mais básica, ou seja, aquela que consiste de uma fina camada polimérica depositada entre um eletrodo transparente e um eletrodo metálico. A escolha dos materiais que constituem os eletrodos é importante para a confecção dos dispositivos, pois deles depende a injeção de portadores de carga na camada emissiva. Para a injeção de elétrons é necessário depositar

metais com baixa função trabalho como, por exemplo, o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) ou combinações com materiais mais estáveis na presença atmosférica (como por exemplo, o alumínio - Al)⁶. Por outro lado, poucos materiais têm sido explorados como alternativo ao eletrodo transparente, óxido de estanho e índio (ITO), que, entre outras propriedades age como injetor de buracos⁷.

Os objetivos dessa tese estão voltados a estudos de materiais que compõem os fenômenos de injeção na camada ativa dos OLEDs, com destaque à investigação das propriedades do IZO enquanto eletrodo transparente injetor de buracos, e de uma camada intermediária transportadora de buracos, uma mistura de PEDOT com PSS, depositada entre o eletrodo transparente e o polímero luminescente. Além disso, analisaremos mecanismos de injeção eletrônica e de transporte eletrônico nas estruturas PLEDs confeccionadas, a partir de medidas corrente-tensão (J - V) e de impedanciometria, usando modelos teóricos ajustados ao transporte microscópico em sistemas desordenados, como é o caso da estrutura morfológica dos filmes poliméricos.

Capítulo 2– Polímeros e PLEDs

Neste capítulo apresentamos uma breve descrição da origem das propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados. Apresentamos também as principais estruturas dos dispositivos emissores de luz poliméricos, desde a estrutura mais simples até a estrutura com camadas intermediárias.

2.1 Polímeros conjugados

Polímeros são macromoléculas consistindo de um grande número de unidades repetidas que são acopladas umas as outras formando uma longa cadeia, tipo -A-A-A-A-A-A-A-, onde -A- é a unidade monomérica. Por exemplo, a fórmula estrutural do polietileno é $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, onde $-\text{CH}_2-$ é a unidade monomérica e n o grau de polimerização. Tipicamente n se encontra entre 10^3 e 10^5 . Apesar de originalmente serem isolantes, hoje há uma gama de materiais poliméricos semicondutores e até condutores. Eles são os polímeros da família dos conjugados, que apresentam propriedades interessantes para dispositivos optoeletrônicos por serem caracterizados pela alternância de ligações simples e duplas dos átomos de carbono ao longo da cadeia.

2.1.1 Propriedades eletrônicas de polímeros conjugados

No estudo das propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados o poliacetileno $(CH)_n$ vem sendo usado como protótipo por possuir estrutura mais simples. Na sua forma trans o poliacetileno apresenta estrutura degenerada no estado fundamental através da introdução de um defeito. Isto significa que a alternância nas ligações simples e duplas em ambos os lados do defeito possuem a mesma energia. A Figura 2.1 apresenta as estruturas degeneradas do trans-poliacetileno e uma cadeia com um defeito tipo sóliton.

Figura 2.1. a) Estruturas degeneradas do trans-poliacetileno. As seqüências de ligações A e B possuem a mesma energia⁸; b) Cadeia com um defeito.

O defeito mostrado na Figura 2.1 está associado a um nível de energia situado no meio do *gap* eletrônico (ver logo abaixo) e recebe o nome de sóliton por poder transladar ao longo da cadeia polimérica sem perda de energia⁹. O sóliton mostrado na figura é um sóliton neutro (S^0) com spin eletrônico $\frac{1}{2}$, nesta configuração um elétron ocupa um nível energético situado no meio do *gap*. Este defeito, do ponto de vista da ocupação eletrônica, pode ainda existir em dois outros estados. Esses estados estão relacionados à presença de espécies doadoras ou aceitadoras na cadeia do trans-poliacetileno. Quando o elétron é removido, temos um sóliton positivamente carregado (S^+) e quando outro elétron é adicionado resulta num sóliton negativamente carregado (S^-). Ambos os defeitos possuem spin eletrônico

nulo¹⁰. A Figura 2.2 mostra a representação de um sólito no trans-poliacetileno, juntamente com seus estados carregados.

Figura 2.2. Representação de um sólito no trans-poliacetileno; S^0 sólito neutro, S^+ sólito positivamente carregado e S^- sólito negativamente carregado.

O sólito, entretanto, é uma configuração instável para a maioria dos polímeros conjugados, estando presente apenas no trans-poliacetileno¹⁰. Para os demais polímeros conjugados, inclusive o cis-poliacetileno as duas regiões separadas por um defeito não possuem mais degeneração e a presença de um defeito é acompanhada por um anti-defeito. Isso ocorre para que haja minimização da energia, sendo que a região entre os defeitos possui maior energia. Esse par (defeito e anti-defeito) recebe o nome de pólaron e está diretamente ligado à formação de estados ligantes e anti-ligantes simetricamente deslocados em relação ao meio do gap. A Figura 2.3 mostra a representação de um pólaron na cadeia do poli (p-fenileno) (PPP).

Figura 2.3: Pólaron positivo na estrutura do PPP¹⁰.

Dependendo da população desses estados, podem ocorrer diferentes configurações. Quando um elétron ocupa um dos níveis ocorre à formação de um pólaron positivo (p^+),

quando dois elétrons um éxciton pólaron é formado, que pode decair radiativamente emitindo luz, três elétrons formam um pólaron negativo (p^-), e quando quatro elétrons estão ocupando os níveis temos um bipólaron negativo (bp^{2-}) e na situação em que os níveis estão desocupados teremos um bipólaron positivo (bp^{2+}), como ilustrado na Figura 2.4. O defeito neutro gera a espécie excitônica que, por sua configuração energética é instável, e decai emitindo um fóton.

Figura 2.4. Pólaron, bipólaron e éxciton singleto para polímeros com estado fundamental não-degenerado.

As propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados derivam da existência de orbitais π estendidos ao longo da cadeia polimérica principal. As ligações σ são formadas a partir de uma forte interação entre orbitais híbridos sp^2 ao longo do plano da cadeia enquanto que as ligações π são convenientemente descritas pela sobreposição dos orbitais p_z ⁶ como mostrado na Figura 2.5.

Figura 2.5. Representação dos orbitais p (em lilás) e orbitais σ (em azul)⁶.

Estas ligações estão situadas num plano perpendicular ao plano da cadeia. Os elétrons da ligação π , ao contrário dos elétrons da ligação σ , são mais deslocalizados, com mobilidade maior para se mover ao longo da cadeia conjugada. As ligações σ são responsáveis pelas propriedades mecânicas da cadeia polimérica, enquanto as ligações π determinam as propriedades elétricas e ópticas do polímero^{6,9,10}, dando origem aos orbitais moleculares ligantes (π) e antiligantes (π^*).

Em polímeros conjugados a sobreposição dos orbitais p_z na extensão da cadeia polimérica permite que haja mobilidade de cargas. Contudo na cadeia trans-poliacetileno, que é unidimensional, a sobreposição dos desses orbitais levam em consideração a diferença nos comprimentos entre as ligações simples e duplas. Os elétrons π não são, entretanto, totalmente deslocalizados, mas o diagrama que representa sua estrutura eletrônica mostra um *gap* energético (*gap* π - π^*), que determina as propriedades elétricas intrínsecas desses materiais^{9,10}. Podemos comparar essa representação à dos semicondutores cristalinos onde existe um *gap* entre as bandas de valência e condução em semicondutores inorgânicos. Nas moléculas orgânicas essas bandas são “substituídas” pelo HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e pelo LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

2.2 Dispositivos Emissores de Luz Poliméricos

A descoberta da eletroluminescência no poli (p – fenilenovinileno) (PPV) no ano de 1990⁴, intensificou a pesquisa no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz utilizando polímeros conjugados como material ativo, bem como estudos com objetivo de melhor compreender a física e a química envolvidas, tanto na fabricação quanto na operação de tais dispositivos.

A estrutura típica, e mais simples, de um dispositivo Emissor de Luz Polimérico (Polymer Light-Emitting Diode - PLED) consiste de uma fina camada polimérica depositada entre um eletrodo transparente e um eletrodo metálico. A Figura 2.6 mostra visão lateral de uma estrutura mais simples de um PLED.

Figura 2.6. Estrutura típica de um PLED ilustrando a camada polimérica entre o eletrodo metálico e o transparente.

Óxido de estanho e índio (ITO) é o eletrodo transparente comumente utilizado em dispositivos poliméricos por apresentar alta condutividade ($10 \text{ a } 10^3 \text{ S/cm}$)¹¹ e transparência na região visível do espectro. Este eletrodo é utilizado como injetor de portadores de carga positiva, comumente conhecidos como buracos. Para a injeção de portadores de carga negativa, diversos materiais podem ser utilizados e podemos citar como exemplo: o alumínio (Al), o cálcio (Ca) e o magnésio (Mg).

Nestes dispositivos uma voltagem é aplicada entre os eletrodos. O ITO é positivamente polarizado, e através dele ocorre injeção de buracos; o metal polarizado negativamente injeta elétrons¹². Dois portadores de cargas opostas formam na estrutura molecular conjugada uma interação coulombiana, deformando a cadeia e formando um éxciton molecular (estado singlete). Pela sua instabilidade energética, o excito decai radiativamente emitindo luz, dando origem ao fenômeno conhecido como eletroluminescência¹³. Este processo é ilustrado na Figura 2.7.

Figura 2.7. Princípio básico da eletroluminescência. (1) Injeção de portadores; (2) transporte dos portadores de carga; (3) Recombinação e (4) emissão de luz. ϕ_A e ϕ_c são as funções trabalho do anodo e do catodo, respectivamente. ϕ_h e ϕ_e são as barreiras energéticas para injeção de buracos e elétrons, respectivamente^{13,14}.

A Figura 2.8 mostra o diagrama de energias entre o ITO (utilizado como injetor de buracos), o MEH-PPV e o alumínio (Al) que pode ser utilizado como eletrodo responsável pela injeção de elétrons. A diferença entre o valor da função trabalho do material do eletrodo e as energias HOMO e LUMO do polímero controla diretamente a injeção de portadores de carga no interior do material polimérico. Para otimizar tal injeção e obter menor desnível energético possível, é necessário utilizar eletrodos com alto valor da função trabalho para o caso da injeção de buracos e eletrodos com baixo valor de função trabalho para a injeção de elétrons^{6,15}. Para o diagrama apresentado na Figura 2.8 a função trabalho do ITO (Al) deve

estar mais próxima do HOMO (LUMO) do polímero para que haja, preferencialmente, uma boa injeção de buracos (elétrons). Entretanto para a injeção de elétrons, metais como cálcio são mais recomendados por possuírem baixo valor de função trabalhos, estando assim mais próximo do LUMO do polímero.

Figura 2.8. Diagrama de energias (função trabalho, HOMO - highest occupied molecular orbital e LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) entre o ITO, MEH-PPV e alumínio como eletrodo metálico.

Como o cálcio é um metal altamente reativo e por isso tem desvantagens do ponto de vista tecnológico, uma das alternativas é o uso de metais de fácil processamento e da inserção de camadas intermediária que facilitem a injeção de elétrons, diminuindo o desnível energético da interface entre o polímero e o catodo. Semelhante artifício também é usado na interface entre o polímero e o anodo. Entretanto confeccionar dispositivos com várias camadas requer certos cuidados, dependendo da técnica utilizada na obtenção dos filmes finos. Em técnicas como *spin coating* ou *inkjet*, é necessário certificar-se de que o material do filme já obtido não seja solúvel no solvente do filme que será subsequente depositado.

Para a introdução de uma camada intermediária na interface entre o ITO e o polímero emissor é fundamental que se utilize um material com boa transparência na região visível do

espectro e boa condutividade a fim de se obter bom transporte de carga. Nessa função, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS) tem emergido como material promissor nos dispositivos optoeletrônicos. Ele é comumente utilizado e seu papel é o de transporte de buracos e também evitar o contato direto do ITO com a camada polimérica, evitando a difusão do índio (In) para o polímero emissor^{16,17} e, principalmente, contaminação por oxigênio. PEDOT:PSS é um semitransparente polímero condutor com alta condutividade¹⁸. Na Figura 2.9 é mostrado o diagrama dos níveis de energias de um dispositivo com PEDOT:PSS como camada intermediária.

Figura 2.9. Diagrama de energias (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o ITO, MEH-PPV, alumínio como eletrodo metálico e PEDOT:PSS utilizado como camada de transporte.

Pelos valores de função trabalho do ITO e dos metais e dos valores do HOMO e do LUMO dos polímeros eletroluminescentes, a injeção de buracos é naturalmente muito superior à de elétrons. Por esse motivo, as camadas transportadoras têm uma função importante para equilibrar o número de portadores injetados de ambos os sinais, otimizando o balanço entre eles, e assim o processo de recombinação. Um problema adicional que deve ser levado em consideração é a diferença entre as mobilidades dos buracos e dos elétrons. Nos semicondutores orgânicos, em geral a mobilidade dos buracos é superior.

Portanto, com o objetivo de solucionar tal problema e melhorar a injeção de elétrons, uma camada intermediária transportadora de elétrons (ETL – electron transport layers) entre o polímero emissor e o eletrodo metálico tem sido depositada. Além de injetar elétrons esta camada tem por finalidade o bloqueio de buracos. Por apresentar tais propriedades, polímeros iônicos, mais especificamente ionômeros, têm sido bastante utilizados^{19,20,21}. A Figura 2.10 mostra o diagrama de energia de um dispositivo utilizando um polímero iônico como camada de transporte de elétrons.

Figura 2.10. Diagrama de energias (função trabalho, HOMO - highest occupied molecular orbital e LUMO - lowest unoccupied molecular orbital) entre o ITO, MEH-PPV, alumínio como eletrodo metálico e o ionômero do copolímero PSS:PMMA utilizado como camada de transporte.

Ionômeros são polímeros com cadeia principal apolar que contêm uma quantidade relativamente pequena de grupos ionizáveis presos à cadeia principal do polímero²². Um provável mecanismo da injeção de elétrons é atribuído à orientação dos dipolos devido à aplicação de um campo elétrico, o que pode ajudar a injetar elétrons do catodo. Os agregados iônicos que consistem de ânions (SO_3^-) e cátions (Na^+) formam um dipolo local que atraem elétrons do catodo, ou seja, seu momento de dipolo pode se alinhar com o campo aplicado facilitando a injeção de tais portadores²⁰.

Capítulo 3 – Filmes Óxidos e Camadas Intermediárias

No presente capítulo, apresentamos a descrição dos eletrodos transparentes e da camada intermediária utilizada em nosso estudo. Os eletrodos são normalmente constituídos de lâminas de vidro recobertos com óxidos transparentes. Neste trabalho será enfatizado o uso de óxidos condutores a base de zinco, tais como o óxido de índio dopado com zinco (IZO), que apresentamos como alternativos ao óxido de índio dopado com estanho (ITO), comumente utilizado em dispositivos emissores de luz. A camada intermediária utilizada entre o óxido e o polímero foi o PEDOT:PSS. Tal camada foi utilizada na forma de filme fino com a finalidade de melhorar a injeção de portadores de carga nos dispositivos emissores de luz poliméricos.

3.1 Óxido de Índio dopado com Estanho – ITO

O óxido de índio dopado com estanho (comumente conhecido como ITO) é um óxido semicondutor tipo-n utilizado em diversas aplicações opto-eletrônicas tais como células fotovoltaicas²³, dispositivos emissores de luz^{4,24,25} e displays⁵ devido à sua boa condutividade e transparência na região visível do espectro. Além disso, é de fácil processabilidade⁷ e elevado valor na sua função trabalho. Em nosso trabalho o ITO foi obtido comercialmente da empresa Delta Technologies e será utilizado como referência no estudo de outro eletrodo que introduzimos em nossos estudos.

3.2 Óxido de Zinco

Filmes finos produzidos com óxido de zinco (ZnO) têm recentemente emergido como material alternativo em aplicações opto-eletrônicas e atraído considerável atenção devido à sua possível utilização em dispositivos eletrônicos transparentes. Dentre as vantagens da utilização do óxido de zinco em relação aos outros óxidos transparentes comumente utilizados podemos mencionar o baixo custo, ausência de toxicidade, boa estabilidade térmica e química²⁶. Além disso, esse óxido é abundante²⁶, e também apresenta excelente transparência na faixa do visível. Os óxidos de zinco apresentam uma transmitância que varia entre 80 e 90%²⁷ valor compatível com a transmitância obtida para o ITO⁷. Outra grande vantagem para a confecção de dispositivos orgânicos, está no fato de que eles podem ser depositados em temperaturas relativamente baixas ou mesmo em temperatura ambiente, como obtido por P. Nunes et al²⁸. Ele utilizou a técnica de *magneto-sputtering* assistida por rádio frequência (*r.f. magnetron sputtering*). Essa técnica consiste basicamente no bombardeamento de um alvo (uma placa contendo material a ser depositado) a qual pode ser metálico ou cerâmico. Esse bombardeamento ocorre através de íons (os quais possuem elevada energia) oriundos da ionização de espécies gasosas. O argônio é comumente utilizado nesta técnica. As espécies ionizadas arrancam do alvo átomos ou agregados do material que se deseja depositar. A incidência destes átomos arrancados ao substrato ocorre devido à presença de um campo elétrico^{29,30}. Nessa técnica parâmetros como a pressão de deposição e potência da radio frequência podem ser controlados para se obter filmes com as propriedades desejadas. A Figura 3.1 apresenta um esquema ilustrativo do sistema de deposição por *sputtering*.

Figura 3.1. Representação esquemática de um sistema de deposição pela técnica sputtering²⁹.

Na sua forma intrínseca (não dopada), o ZnO é um semicondutor com alto valor de *gap* ($E_{gap} \sim 3,2 \text{ eV}$)³¹. Filmes produzidos com ZnO não dopado têm sido aplicados como detectores devido à interação que eles têm quando em contato com diversos gases. Estudos no sentido de aplicar óxidos como detectores de ozônio, por exemplo, mostram que é necessária operação em temperaturas bastante elevadas (em torno de 500 K). Isto demanda um alto consumo de energia para a utilização deste tipo de sensores³². Entretanto, foi observado que a condutividade de filmes de ZnO não dopados, em temperatura ambiente, pode ser aumentada em até sete ordens de grandeza sob iluminação ultravioleta^{33,34}, sendo que tal efeito pode ser reversível com a exposição do filme em uma atmosfera de ozônio. Nesse processo, condutividades tão altas como $10^{-4} - 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ são obtidas na foto-redução e condutividades tão baixas quanto $10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ podem ser obtidas na subsequente redução³⁵. Com base no estudo realizado por Martins et al³⁴, um estudo do efeito mencionado anteriormente foi realizado utilizando medidas de impedância, onde foi possível observar a variação da condutividade em filmes de óxido de zinco na sua forma não dopada³⁶. Neste estudo medidas de impedância foram realizadas para investigar a influência

da luz ultravioleta (UV) e gás ozônio na condutividade de filmes de ZnO. Foi observado que a exposição dos filmes a luz UV aumenta a condutividade de dos filmes em baixa frequência e que após a exposição a ozônio o valor de condutividade original é recuperado. Entretanto, em altas frequências, a luz UV não altera a condutividade, mas a exposição a ozônio atua no sentido de diminuí-la. Dois distintos mecanismos, relacionados com duas distribuições de tempos de relaxação, foram observados. Tais mecanismos se apresentam superpostos na amostra original (antes da irradiação) e a presença de luz e ozônio permite separá-los. A Figura 3.2 mostra os principais resultados obtidos para o ZnO não dopado³⁶.

Figura 3.2. Gráficos Z'' vs. Z' (a) Antes de iluminar e (b) Após iluminar com luz UV e (c) Após expor a amostra em atmosfera de ozônio³⁶.

Nesta figura foi considerado que a partir da amostra mais condutiva, figura 3.2(b), o semicírculo B, na região de frequências mais altas, foi uma evolução do único que aparece na figura 3.2(a); nessa figura a impedância associada ao A (de frequências mais baixas) é muito superior à do B, o que explica o seu não aparecimento. Já, na figura 3.2(c), a recuperação da impedância total se deu parcialmente o que permitiu observar ainda o semicírculo B. Estes resultados indicam claramente que os dois mecanismos de transporte (relacionados com os semicírculos A e B) estão em competição, em regiões distintas de frequência. Nesse contexto, podemos considerar duas contribuições à condutividade do filme: a devida ao interior dos grãos, e a devida a efeitos de interfaces entre eles, cada uma destas contribuições sendo representadas por um dos mecanismos apresentados anteriormente nos gráficos de impedância. A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática dessa estrutura granular.

Figura 3.3. Modelo esquemático da microestrutura e correspondente bandas de energia de um óxido de zinco não dopado³⁴.

Aplicação em dispositivos opto-eletrônicos, como por exemplo, dispositivos emissores de luz requer principalmente eletrodos transparentes e que apresentem boa condutividade. Óxido de zinco dopado pode ser utilizado com esta finalidade. Para isto, ZnO pode ser dopado com diferentes materiais como Al, In e Ga e o efeito dos diferentes dopantes nas características do ZnO são estudados³⁷. Aplicações destes óxidos transparentes e condutores no papel de eletrodos transparente em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED), já é verificada em alguns trabalhos^{38,39,40} e os resultados obtidos se mostraram bastante similares aos obtidos com dispositivos confeccionados com ITO. Esses estudos servem de motivação para a utilização destes óxidos no presente trabalho. No entanto procuramos nesta tese utilizar tais eletrodos alternativos em dispositivos confeccionados especificamente com materiais poliméricos.

O óxido utilizado neste trabalho denomina-se óxido de índio dopado com zinco (IZO). As condições de deposição de filmes finos de óxido de índio dopado com zinco estão diretamente relacionadas com o seu desempenho enquanto eletrodo condutor transparente. A técnica utilizada para efetuar estas deposições foi a *magneto-sputtering* assistida por rádio frequência (*r.f. magnetron sputtering*) já descrita no item 3.2. Os filmes de IZO foram depositados em um substrato de vidro em temperatura ambiente usando um alvo cerâmico de 3" de In₂O₃-ZnO (89,3:10,7 wt%) obtido comercialmente da SCM Inc com 99,99% de pureza⁴¹. A pressão parcial de oxigênio e a pressão parcial de argônio foram mantidas em $1,5 \times 10^{-3}$ e 2×10^{-1} Pa respectivamente. A pressão total foi mantida em 3×10^{-4} Pa, com a finalidade de assegurar maior reprodutibilidade das propriedades dos filmes. A distância entre o alvo e o substrato foi mantida em 15 cm e a pressão da radio frequência foi de 75 W⁴¹.

Uma das grandes vantagens na utilização destes óxidos está na técnica de processamento. Esta técnica permite obter filmes com excelentes características electro-

ópticas, essenciais ao bom funcionamento dos OLEDs. Além disso, o processo de deposição ocorre praticamente a frio (temperatura ambiente) permitindo assim a deposição em diferentes substratos, principalmente em substratos flexíveis e até mesmo em substratos poliméricos.

Portanto, tendo sempre o ITO como referência, introduzimos em nossos estudos o óxido de índio dopado com zinco (IZO). Estes óxidos foram obtidos por meio de uma colaboração com o Centro de Investigação em Materiais (CeniMat) da Universidade Nova de Lisboa (UNL), junto à equipe da professora Elvira Fortunato.

3.3 PEDOT:PSS

Materiais que apresentam boa transparência na região visível do espectro e boa condutividade, contribuindo para um bom transporte de cargas, têm sido utilizados como camada intermediária na interface entre o eletrodo transparente (ITO ou IZO) e o polímero emissor de luz. Dentro destes aspectos, o *poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)* (PEDOT:PSS) tem emergido como material promissor nos dispositivos optoeletrônicos. Como já mencionado no capítulo anterior, ele é comumente utilizado material transportador de buracos e também evita o contato direto do ITO com a camada polimérica, o que evita a difusão do índio (In) para o polímero emissor¹⁶ e contaminação por oxigênio. PEDOT: PSS é um semitransparente polímero condutor com alta condutividade¹⁸. A Figura 3.4 mostra a estrutura química do PEDOT:PSS.

Figura 3.4. Estrutura química do PEDOT:PSS.

Outra vantagem na utilização do PEDOT em dispositivos, está no fato de apresentar alto valor da sua função trabalho, gerando baixo valor para a barreira de injeção de buracos em dispositivos poliméricos⁴². Entretanto, a função trabalho do PEDOT pode variar devido a diferentes formulações e condições de processamento⁴³.

Capítulo 4– Descrição Experimental

Nesse capítulo, apresentamos os detalhes das etapas da confecção de um dispositivo polimérico (PLED), que vão desde a preparação e limpeza dos eletrodos transparentes, obtenção dos filmes finos poliméricos até a evaporação dos eletrodos metálicos. Em cada etapa da confecção de um dispositivo é essencial que seja realizado uma série de procedimentos para um bom desempenho do dispositivo e reprodutibilidade dos resultados experimentais. Apresentamos também, medidas de caracterização elétricas, ópticas e de microscopias e descrição dos procedimentos experimentais de medidas J - V e de impedanciometria, que serão objetos de pesquisa nesta tese.

4.1 Preparação dos eletrodos transparentes

A primeira etapa na confecção de um dispositivo emissor de luz polimérico é a preparação dos eletrodos transparentes que consiste decapagem e limpeza dos eletrodos. Neste item descrevemos alguns procedimentos adotados no processo de preparação dos eletrodos transparentes (para o presente trabalho utilizamos ITO e IZO como eletrodos transparentes) para facilitar sua utilização nos dispositivos.

A etapa de preparação conhecida como decapagem consiste na remoção de regiões dos óxidos com o objetivo de delinear a área ativa do dispositivo com a geometria desejada e reduzir a incidência de curto circuito nas etapas posteriores de fabricação dos dispositivos. Para proteger as regiões desejadas utilizamos trilhas isolantes obtidas através da impressão a

laser em papel do tipo *transfer* que foram transferidas do papel para a superfície dos óxidos por aquecimento. Essa transferência foi realizada numa chapa aquecida a 150°C durante 45 segundos. Entretanto, a temperatura e o tempo dependem de alguns fatores como, por exemplo, da qualidade da impressão.

Depois de realizada a transferência da tinta protetora para os óxidos, a região da superfície não protegida foi quimicamente atacada. Foi utilizada uma pasta (suspensão) constituída de zinco em pó dissolvido em água. A pasta foi aplicada sobre a superfície desprotegida que em seguida foi imersa em uma solução de ácido clorídrico (HCl) 1M durante 1 minuto. Este processo resulta na reação do zinco com o ácido clorídrico, o que torna a retirada dos óxidos extremamente fácil com o auxílio de um bastão flexível de plástico, com algodões em suas pontas. Em especial para o IZO utilizado em nossos trabalhos este processo é mais simples, pois o IZO é facilmente removido apenas com a imersão da superfície não protegida em uma solução de HCl. Após a remoção completa, os substratos foram enxaguados com água para a retirada de resíduos de HCl ou de zinco que podem aderir na superfície. A tinta protetora foi facilmente removida com acetona. A Figura 4.1 ilustra cada etapa do processo de decapagem.

Figura 4.1. Etapas do processo de decapagem. (a) Óxido como obtido, (b) Proteção com tinta de impressora. (c) Remoção da área não protegida e (d) Remoção da tinta protetora.

Em (a) é apresentada a superfície dos óxidos tal como foram depositadas recobrimdo toda uma lâmina de vidro. Em (b) a área escura representa a tinta protetora que foi transferida para os óxidos pelo processo descrito acima. Na figura (c) a região desprotegida

(onde não havia tinta) foi removida pela reação da pasta de Zn com HCl (no caso do ITO) ou apenas com a imersão em HCl (no caso do IZO) e após isso, a tinta protetora foi removida com acetona (d). A figura abaixo apresenta um esquema de um dispositivo finalizado onde podemos observar o eletrodo transparente após o processo de preparação do eletrodo transparente. A parte vermelha da Figura 4.2 representa ilustrativamente o polímero luminescente e a linha tracejada a área ativa do dispositivo. Para os nossos dispositivos a área ativa foi de 16.10^{-2} cm^2 .

Figura 4.2. Esquema de um dispositivo ilustrando o óxido decapado para delinear a área ativa (região tracejada).

4.2 Limpeza dos Substratos vidro/óxidos

A limpeza dos substratos contendo os óxidos transparentes, utilizados como eletrodos, é uma etapa muito importante do processo de fabricação dos dispositivos, pois dela depende a retirada de impurezas que podem interferir na deposição dos filmes poliméricos e conseqüentemente no desempenho dos dispositivos.

Tendo em mãos os substratos vidro/óxidos devidamente decapado, o processo de limpeza pode ser iniciado. A fase inicial de limpeza foi realizada com o procedimento desenvolvido por Werner Kern em 1965 enquanto trabalhava para a Radio Corporation of America. (RCA). A aplicação deste procedimento em eletrodos transparentes foi detalhadamente descrita por Kim⁴⁴. Este procedimento de limpeza consiste na remoção de impurezas adsorvidas na superfície do óxido utilizando um banho em uma solução básica. A solução é composta de água destilada, hidróxido de amônio (NH_4OH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) numa proporção de 5:1:1 respectivamente. A solução foi aquecida até 75°C durante 15 minutos e então as amostras foram enxaguadas com água destilada. Após essa etapa, os substratos foram aquecidos em acetona e em seguida em álcool isopropílico ambos em ebulição durante 10 minutos e secas com um fluxo de nitrogênio.

4.3 Obtenção dos Filmes Finos

Com os substratos vidro/óxidos devidamente limpos partimos para a próxima etapa na fabricação dos dispositivos que é a obtenção dos filmes finos de polímeros luminescentes ou dos polímeros utilizados como camada intermediária. As técnicas *spincoating* e *casting* são comumente utilizadas na obtenção de filmes finos poliméricos. Essas técnicas são bastante atrativas por serem de fácil implementação e utilização bem como por serem eficientes na formação de filmes finos. Descrevemos a seguir, resumidamente, essas técnicas e as vantagens e desvantagens em sua utilização.

A técnica de deposição de filmes por *casting* consiste em depositar a solução polimérica no substrato desejado e permitir que o solvente utilizado na solução polimérica evapore. O controle da taxa de evaporação do solvente pode ser feito com o auxílio da temperatura, sendo que com o aumento da temperatura o solvente evapora mais rápido até que o filme seja formado. A grande desvantagem na utilização de tal técnica é que os filmes obtidos não apresentam boa uniformidade.

Entretanto, a obtenção de filmes pela técnica *spincoating* resulta em filmes homogêneos e uniformes. Para a produção de filmes finos por essa técnica, é necessário o uso de um aparato experimental giratório (*spinner*) que possui uma frequência de rotação que pode ser controlada. A solução polimérica é depositada no substrato desejado, que se encontra no aparato giratório. Com uma frequência de rotação e um intervalo de tempo pré-determinado, o aparato gira, expelindo o excesso de solução até que o filme fino e homogêneo seja formado. Normalmente o solvente utilizado é bastante volátil permitindo a evaporação simultaneamente à formação do filme. A desvantagem desta técnica é a perda de material durante a produção dos filmes.

Essa foi a técnica mais utilizada para a obtenção dos filmes dos dispositivos usados no trabalho da presente tese. O aparato giratório existente em nosso laboratório – Photo-resister spinner modelo 1-EC101DT-R485 da Headway Reasearch – pode variar a rotação num intervalo entre 200 a 9000 rpm.

4.3.1 Filmes de MEH-PPV

O uso do *poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno)* comumente conhecido como MEH-PPV justifica-se pelo fato deste ser um polímero solúvel em solventes orgânicos comuns^{45,46}, como por exemplo, o clorofórmio. Solução desse polímero em clorofórmio permite fácil processamento pela técnica de *spincoating*. A estrutura química do MEH-PPV é mostrada na Figura 4.3.

Figura 4.3. Estrutura química do MEH-PPV.

O MEH-PPV utilizado neste trabalho foi obtido comercialmente da sigma-Aldrich, e dissolvido em clorofórmio numa concentração de 8 mg/ml. Os filmes foram obtidos pela técnica *spincoating* numa rotação de 1500 rpm durante 30s. A espessura média dos filmes obtidos nessas condições de deposição foi de 200 nm. Após o processo de deposição, os

filmes foram deixados numa estufa a vácuo, numa temperatura de 50°C por 4 horas, para a retirada de resíduos de solvente.

4.3.2 Filmes de blendas de Polifluoreno

Dispositivos emissores de luz poliméricos foram confeccionados utilizando uma blenda (mistura) de derivado de polifluorenos como polímero eletroluminescente. Os polímeros desta mistura foram sintetizados pela equipe de síntese química da professora Leni Akcelrud da Universidade Federal do Paraná. Para a presente tese, a blenda era composta pelos polímeros *poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil)* e o *poli(9,9-di-hexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno)* numa proporção de 1:10⁴⁷. Esta blenda fez parte de uma tese de doutoramento (referência 41) onde o principal objetivo foi o de obter através de misturas de diversos polímeros, um que emitia luz branca. A estrutura química de cada um dos polímeros que compõem a blenda é mostrada na Figura 4.4. Mencionaremos este polímero no decorrer deste trabalho apenas pela sigla B-PF (Blenda-PoliFluoreno).

Figura 4.4. Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil) (a) e poli(9,9-di-n-hexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (b).

Os procedimentos utilizados na confecção destes dispositivos foram basicamente os mesmos utilizados na confecção de dispositivos com MEH-PPV (ver item 4.3.1). A única alteração foi na concentração da solução polimérica que, neste caso, foi de 4 mg/ml e a rotação utilizada na preparação dos filmes foi de 1000 rpm. A espessura média dos filmes obtidos nestas condições de deposição foi de 50 nm.

4.3.3 Filmes de PEDOT:PSS

Filmes de PEDOT:PSS utilizados em nossos dispositivos foram obtidos a partir do produto comercial da Baytron. Tal polímero foi adquirido na forma de solução aquosa e depositado também por *spincoating*. Os parâmetros utilizados na deposição deste polímero foram 8000 rpm durante 60s. A espessura média dos filmes depositados nestas condições foi de 30 nm.

4.4 Preparação dos eletrodos metálicos

Como já mencionado anteriormente no capítulo 2, a preparação dos eletrodos é fundamental para um bom desempenho dos dispositivos, pois deles depende a injeção de portadores de carga na interior da camada polimérico. Por isso a escolha dos eletrodos metálicos bem como um rigoroso cuidado no processo de deposição deve ser levada em conta.

Após a obtenção dos filmes poliméricos (ver item 4.3) eletrodos metálicos são comumente depositados por evaporação a vácuo. Alumínio, cálcio e magnésio são alguns exemplos de materiais que podem ser evaporados nesta técnica. Nesta tese os dispositivos foram fabricados apenas com eletrodo de alumínio (Al), visto que, metais como Ca são extremamente sensíveis a oxigênio e umidade. O alumínio foi evaporado em uma pressão de 10^{-5} mbar e numa taxa de evaporação de 0,5 nm/s. A espessura média dos eletrodos de alumínio foi de 100 nm. A geometria dos eletrodos foi delimitada pelo uso de máscaras

mecânicas durante o processo de evaporação. O uso de tais máscaras permite obter dispositivos distintos num mesmo substrato e ainda delimitar a geometria do dispositivo (ver Figura 4.2). A Figura 4.5 ilustra a estrutura das máscaras mecânicas utilizadas no processo de evaporação do eletrodo metálico (alumínio).

Figura 4.5. Máscara mecânica utilizada na evaporação dos eletrodos metálicos.

4.5 Caracterização do IZO

No presente trabalho, estudamos a utilização do óxido de índio dopado com zinco (IZO) como eletrodo transparente alternativamente ao óxido de estanho índio (ITO), que já vem sendo comumente utilizado. A aquisição deste material vem de uma colaboração com a Universidade Nova de Lisboa. Durante minha estada nesta universidade, acompanhei todo o processo de deposição e caracterização do IZO. Apresentamos abaixo os resultados obtidos da caracterização elétrica e óptica deste óxido.

4.5.1 Propriedades Ópticas

Com o objetivo de investigar a porcentagem de luz que pode atravessar os substratos contendo IZO, medidas de transmitância óptica foram realizadas. Tais medidas são importantes, pois o substrato não pode ser um obstáculo à passagem da luz emitida pelo polímero emissor. Medida de transmitância óptica foi realizada usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-3101. Na Figura 4.6 apresentamos o resultado comparativo obtido entre um substrato vidro/IZO e outro vidro/ITO em um intervalo de comprimento de onda que corresponde à região visível do espectro. Mostramos também nessa figura os espectros de emissão do MEH-PPV e do B-PF.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.6. (a) Resultado comparativo de medida de transmitância em substratos compostos por vidro/IZO e vidro/ITO, (b) Espectro de eletroluminescência um derivado de polifluoreno e (c) Espectro de eletroluminescência do MEH-PPV.

Valores altos de transmissão são importantes em tais eletrodos para que não haja nenhum obstáculo à passagem da luz emitida pelos polímeros emissores. A Tabela 4.1 abaixo apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.1. Resultados obtidos das medidas de transmitância para substratos vidro/IZO e vidro/ITO.

Substrato	Transmissão (%)	
	MEH-PPV	B-PF
Vidro/ITO	86,13	88,85
Vidro/IZO	83,83	78,05

Os resultados obtidos mostram que a transmissão da luz próximo ao máximo de emissão do MEH-PPV em 594 nm, foi superior a 80%, para ambos os substratos. Para filme de B-PF o máximo de emissão ocorre em 491 nm e a transmissão para o substrato vidro/ITO foi de 88,85% e para o substrato vidro/IZO foi de 78,05%. Tais resultados indicam que ambos os substratos (vidro/ITO e vidro/IZO) podem transmitir luz UV – visível e opticamente o IZO não oferece nenhum empecilho em sua função de anodo em dispositivos emissores de luz poliméricos.

4.5.2 Propriedades Elétricas

A resistividade elétrica (ρ), a concentração de portadores de carga livre (n) e a mobilidade Hall (μ_H) do filme de IZO foram determinadas de medidas de Efeito Hall usando o método Van der Pauw (Biorad HL 5500) em um campo magnético constante de 0,5 T. A resistividade obtida para os filmes foi de 19,5 Ω/cm . A mobilidade Hall foi de 33 cm^2/Vs e para a concentração de portadores livres encontramos $3,88 \times 10^{22} / \text{cm}^3$. Os valores da função trabalho dos óxidos foram estimados utilizando um equipamento Kelvin Probe da KP Technology. Os dados são resumidamente apresentados na Tabela 4.2 abaixo que também mostra, com finalidade de comparação, os parâmetros obtidos com ITO.

Tabela 4.2. Propriedades elétricas obtidas para o IZO e a comparação com ITO.

	IZO	ITO
Concentração de portadores (n)	$4,46 \times 10^{20} / \text{cm}^3$	$6,97 \times 10^{20} / \text{cm}^3$
Mobilidade Hall (μ_H)	$33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$36,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Resistividade (ρ)	$3,49 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$	$2,48 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$
Função Trabalho	4,79 eV	5,00 eV

4.5.3 Morfologia da Superfície

Foram observados, pelas primeiras medidas elétricas dos dispositivos, efeitos deletérios sobre os eletrodos metálicos (Al) durante a realização das medidas nos dispositivos contendo IZO como eletrodos transparentes. Essa degradação pode ser devido ao aumento de rugosidade da superfície do IZO, pois em amostras com anodo de ITO não foi observada qualquer degradação do alumínio evaporado. Provavelmente, o aumento de rugosidade implica que o filme depositado tem picos mais pronunciados. A concentração de cargas nesses picos (poder das pontas) faz com que a distribuição de cargas sobre a superfície seja mais irregular e, como consequência, há concentração de linhas de campo elétrico nessas pontas. Esses pontos de campo intenso provocam rupturas dielétricas e, portanto, a degradação dos eletrodos e também do filme polimérico depositado. A morfologia da superfície foi estudada através das imagens de Microscopia de Força atômica (AFM) obtidas com o microscópio de varredura de prova comercial Nanoscope IIIa Multimode TM da Digital Instruments, equipamento existente no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). O modo de operação escolhido para a obtenção das imagens foi o modo *tapping* e, dessas imagens, pôde-se determinar a rugosidade média dos substratos contendo IZO e ITO. O resultado pode ser observado na Figura 4.7 e Figura 4.8.

Figura 4.7. Resultado das medidas de Microscopia de Força Atômica em substratos de vidro contendo IZO. É mostrado também o perfil de determinadas regiões da amostra.

Figura 4.8. Resultado das medidas de Microscopia de Força Atômica em substratos de vidro contendo ITO. É mostrado também o perfil de determinadas regiões da amostra.

As imagens de AFM, por outro lado, revelaram que as rugosidades médias das duas amostras são bem semelhantes e estão em torno de 2 nm o que, em princípio, descarta a possibilidade de o IZO ser mais rugoso que o ITO. Entretanto, a imagem de AFM do IZO mostrou que sua superfície é muito irregular, apresentando vales e picos com variações médias em z da ordem de 3 nm, e com rugosidade relativamente baixa. Nas imagens das figuras 4.6 e 4.7 podemos ver que os filmes de ITO são mais uniformes que os de IZO; nesse são perceptíveis determinadas zonas mais escuras, que são os buracos na textura do filme e uma grande quantidade de pontos claros que são os picos na superfície.

4.6 Caracterização Elétrica dos Dispositivos

Para a caracterização elétrica de dispositivos emissores de luz poliméricos utilizamos as técnicas de medida dc e ac; isto é, medidas de corrente por tensão estacionária e medidas de impedanciometria.

4.6.1 Medidas dc

As medidas de corrente-voltagem (J - V) foram realizadas utilizando uma fonte de tensão/medidor de corrente Keithley modelo 238 usado para a caracterização da condutividade dc dos dispositivos poliméricos. Este equipamento permite a variação de

tensão de -110V a 110V . Essa técnica consiste em aplicar uma tensão contínua entre os eletrodos e medir a resposta em corrente, ou seja, medir a corrente que passa através do material.

4.6.2 Medidas ac

Para a realização destas medidas de impedância complexa no domínio da frequência – $Z^*(f) = Z'(f) + iZ''(f)$ – foi utilizado um Impedanciômetro Solartron modelo 1260 Impedance/Gain phase Analyser, que permite a aplicação de uma amplitude de tensão de 0 a 3V num intervalo de frequência de 10^{-4} Hz a 32 Mhz e tensão de polarização externa de -49 V a 49 V.

4.6.3 Controle da Temperatura

A caracterização elétrica apresentada na presente tese se baseou em medidas de corrente contínua ou alternada realizadas com a variação da temperatura da amostra. Para a realização desse tipo de medida contamos com o auxílio de um criostato APD, modelo DE-202. O intervalo de temperatura que pode ser varrido pelo equipamento é de 10K a 340K

Capítulo 5- Modelos

Neste capítulo serão apresentados os modelos utilizados no estudo das propriedades elétricas dos dispositivos PLEDs, que tratam dos mecanismos de injeção de portadores, portanto fenômenos de interfaces, e dos mecanismos de transporte ao longo da estrutura do filme polimérico eletroluminescente. Serão analisadas as medidas de corrente-voltagem (J - V) e de impedância complexa. Os modelos se baseiam em processos microscópicos, ou seja, aqueles que utilizam parâmetros físicos envolvendo fenômenos ligados a um único portador, o qual está inserido num sistema eletrônico desordenado em que muitos outros portadores concomitantemente participam da dinâmica que gera o sinal de corrente elétrica. Por outro lado, as respostas de excitação alternada serão também analisadas por meio do modelo de circuitos equivalentes levando-se em consideração uma distribuição empírica de processos de relaxação.

5.1 Corrente DC

A técnica utilizada em nossos trabalhos para a caracterização dc é representada pelas medidas de corrente (J) em função da tensão aplicada (V). Os resultados serão apresentados como densidade de corrente em função da tensão aplicada, que já estamos denominando de medidas J - V , onde J é a densidade de corrente, dada pela divisão da corrente medida pela área A do dispositivo. A análise das curvas J - V nos permite determinar os mecanismos que

regem os processos de injeção de carga nas interfaces, assim como os processos de transporte dos portadores no interior do material polimérico.

Consideremos um dispositivo confeccionado com uma fina camada polimérica de espessura L entre dois eletrodos cuja área seja A (representada pela superposição dos eletrodos). Quando uma diferença de potencial V é aplicada em diferentes materiais ou dispositivos, o dispositivo responde com uma corrente elétrica de condução. A análise dessa curva pode revelar muitas das propriedades elétricas do material. De um modo geral, as propriedades elétricas de um material ou dispositivo eletrônico podem ser estudadas a partir da sua condutividade, $\sigma(F)$, e da sua permissividade elétrica, $\varepsilon(F)$, que com frequência dependem do campo elétrico aplicado (F).

Com isso, a condutividade elétrica pode ser definida como a variação da densidade de corrente associada à variação de campo elétrico e representada matematicamente pela equação abaixo:

$$\sigma(F) = \frac{dJ(F)}{dF} \quad 5.1$$

Entretanto, quando realizamos as medidas elétricas, as grandezas que podem ser determinadas diretamente pelo uso de um aparato experimental convencional são: a tensão aplicada, V , e corrente elétrica I . Entretanto, tais grandezas apresentam relações com o campo elétrico F e com a densidade de corrente J , respectivamente, como pode ser observado nas equações 5.2 e 5.3:

$$\int_0^L F(x) dx = V \quad 5.2$$

$$I = \int_A \vec{J} \cdot \hat{n} da \quad 5.3$$

Onde A e L são, respectivamente, a área ativa do dispositivo e a espessura da amostra. Se considerarmos que o campo elétrico não varia ao longo da espessura da amostra, assim como a densidade de corrente de condução é constante e perpendicular a superfície da mesma, as equações 5.2 e 5.3 se reduzem as equações 5.4 e 5.5, respectivamente.

$$F = \frac{V}{L} \quad 5.4$$

$$J = \frac{I}{A} \quad 5.5$$

Para o caso ôhmico (σ é uma constante) a relação 5.1 pode ser reescrita como mostrada na equação 5.6.

$$J = \sigma F \quad 5.6$$

Como evidenciado, para caracterizar eletricamente um material ou dispositivo eletrônico devemos avaliar os diferentes comportamentos da condutividade, σ , e a permissividade elétrica, ϵ . As diferentes relações destas propriedades com o campo elétrico e temperatura, por exemplo, estão relacionadas com as características físicas do material ou dispositivo estudado. Isto significa que, sob certas circunstâncias, o comportamento ôhmico descrito acima deixa de valer e a condutividade σ do dispositivo dependerá tanto das propriedades de volume do material quanto dos efeitos de interface com os eletrodos.

A seguir apresentamos uma breve discussão sobre os modelos mais utilizados na caracterização de diversos materiais e sistemas.

A estrutura morfológica desordenada dos materiais poliméricos torna difícil a elaboração de modelos com caráter estritamente realístico. No entanto, diversos modelos^{48,49} têm sido propostos com o objetivo de estudar os fenômenos relacionados com a injeção e o transporte de portadores de carga.

No caso específico da injeção de carga que ocorre nas interfaces entre o material utilizado como eletrodo e o material polimérico, os modelos usados têm sido o de tunelamento assistido por campo, Fowler-Nordheim⁴⁵ (FN) para campos elevados, e/ou o de injeção termiônica segundo Richardson-Schottky⁵⁰ (RS). O modelo FN que procura explicar a injeção de carga em dispositivos por meio do tunelamento através de uma barreira de potencial triangular, desprezando efeitos de carga imagem, obedece a seguinte expressão:

$$J_{FN}(E) = BF^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m_{eff}}\Delta^{\frac{3}{2}}}{3\hbar eF}\right) \quad 5.7$$

Nesta expressão m_{eff} é a massa do portador de carga no interior do material, Δ é a altura da barreira triangular e B uma constante. A densidade de corrente no modelo FN, ao contrário de outros modelos que apresentaremos, não apresenta dependência com a temperatura.

O modelo de emissão termiônica RS é baseado na hipótese de o portador possuir energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial proveniente da superposição do potencial de carga imagem e do potencial definido pela voltagem externa aplicada. A descrição da densidade de corrente através desse modelo se dá pela equação:

$$J_{RS}(E,T) = AT^2 \exp \left[- \frac{\left(\Delta - \left(\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right)}{kT} \right] \quad 5.8$$

Onde A é a constante de Richardson, e para emissão termiônica no vácuo vale 120 A/cm².K.

Esses modelos são muito importantes por formarem a base conceitual de processos de injeção. São excelentes modelos em análises quantitativas de sistemas cristalinos, mas encontram dificuldades quando aplicados a sistemas desordenados. Modelos mais realistas para o estudo de respostas *J-V* em PLEDs têm sido desenvolvidos, levando-se em conta os conceitos desses dois mecanismos de injeção, mas adicionando distribuições de estados localizados (níveis eletrônicos aceitadores de elétrons e/ou buracos) na superfície polimérica na interface com o eletrodo injetor. Além disso, são considerados o efeito de carga imagem e o de efeito de campo sobre os níveis energéticos próximos à interface. Um modelo bem elaborado é o desenvolvido por Arkhipov et al⁴⁹. Esse modelo baseia-se na probabilidade de injeção de um portador de carga, a partir do nível de Fermi do eletrodo, para um dos estados da distribuição de estados localizados (DOS) do polímero, levando-se em consideração a possibilidade de haver retorno desse portador devido ao efeito da carga imagem.

Figura 5.1. Representação da distribuição gaussiana de estados localizados.

Esse modelo considera uma distribuição gaussiana ($g(E)$) de estados localizados, os quais compõem um conjunto de “primeira residência” dos portadores injetados, sendo x_o a distância do salto entre a interface (nível de Fermi onde se encontrava o portador) e o primeiro estado que ele ocupa dentro do polímero; a é o menor valor possível de x_o . A equação 5.9 dá a distribuição de estados (DOS) estabelecida com sua variância σ . Essa distribuição é centrada em torno de $E = 0$ como ilustrado na Figura 5.1, e N é a densidade total de estados localizados. Da figura 5.1 vê-se que Δ é dado pela diferença energética entre o valor máximo da distribuição (tomado como de energia zero) e o nível de Fermi do eletrodo.

$$g(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(E)^2}{2\sigma^2}\right) \quad 5.9$$

O potencial eletrostático $U(x)$ a ser vencido por um portador em relação ao nível de Fermi do eletrodo é descrito pela equação 5.10, e corrige Δ com os seguintes termos: o efeito da carga imagem, o efeito de campo na interface e o valor da energia do estado a ser ocupado em relação ao máximo da distribuição:

$$U(x, E) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} - eFx + E \quad 5.10$$

Nessa expressão F é o campo externo aplicado, e a carga elementar, ε a constante dielétrica do material, ε_0 a permissividade dielétrica do vácuo, e a coordenada x é medida a partir da interface. O processo de condução se dá por mecanismos *hopping* e tendo por base a expressão desenvolvida por Miller-Abrahams⁵¹;

$$\nu = \nu_o \exp\left(-2\frac{1}{\xi} x_o\right) \exp(-\Delta E / kT) \quad 5.11$$

Onde ν é a probabilidade de salto do portador, x_o é a distância entre dois estados localizados, ΔE a diferença de energia entre eles, e ξ o raio de localização eletrônico. Uma vez injetado no material, ocupando um estado localizado de energia E_i , o portador “escolhe” então outro estado para ocupá-lo na seqüência, de energia E_f , sempre sob a ação de um campo local, e uma vez nesse estado repete o processo, e assim por diante. Com isso estabelece-se um transporte ao longo do filme polimérico. O salto entre os dois estados de energias E_i e E_f obedece ao “peso” dado por $\exp[-(E_f - E_i)/kT]$, quando $E_i < E_f$, e vale 1 quando $E_i > E_f$. Isto também é válido para o primeiro salto do portador do eletrodo para o estado localizado do polímero. Para barreiras suficientemente altas, o primeiro salto é o mais difícil, sendo assim o fator limitante da injeção. O subsequente arraste e difusão de portadores, é considerado um processo de equilíbrio determinando a probabilidade de o portador migrar dentro do material. Dessa forma a corrente de injeção pode ser escrita como:

$$J_{inj} = e \nu_o \int_a^\infty dx_o \exp\left(-2\frac{1}{\xi} x_o\right) w_{esc}(x_o) \times \int_{-\infty}^\infty dE' Bol(E') g[U_0(x_o) - E'] \quad 5.12$$

Onde w_{esc} é a probabilidade de escape (de um portador evitar recombinação na interface), a é a distância do eletrodo para o primeiro estado localizado no material, v_0 é a frequência de saltos. $U_0(x_0)$ é a energia potencial eletrostática a uma distância x_0 do eletrodo, e a função Bol é então definida como:

$$Bol = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), & E > 0 \\ 1, & E < 0 \end{cases} \quad 5.13$$

A probabilidade de escape é calculada a partir da equação de Fokker-Planck unidimensional⁴⁹. Finalmente, o modelo de Arkhipov fornece uma expressão analítica para a densidade de corrente que é dada por:

$$J_{inj} = ev_0 \left\{ \int_a^\infty dx \exp \left[-\frac{e}{kT} \left(F_0 x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} \right) \right] \right\}^{-1} \times \\ \times \int_a^\infty dx_0 \exp \left(-2\frac{1}{\xi} x_0 \right) \int_a^{x_0} dx \exp \left[-\frac{e}{kT} \left(F_0 x + \frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} \right) \right] \int_{-\infty}^\infty dE' Bol(E') g[U(x_0)] \quad 5.14$$

5.2 Espectroscopia de Impedância

A técnica de espectroscopia de impedância em corrente alternada (ac) é muito utilizada no estudo das propriedades elétricas de materiais dielétricos tanto em meio líquido quanto em meio sólido⁵² e também utilizada no estudo de sistemas poliméricos^{53,54}. A técnica baseia-se em medir a resposta elétrica de um dado meio à aplicação de uma

diferença de potencial $V(t)$ que varia no tempo harmonicamente com uma frequência definida ω e amplitude V_0 conforme a equação 5.15.

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad 5.15$$

Uma corrente, também oscilatória, será gerada no interior do material, entretanto esta corrente apresentará uma diferença de fase θ ($0 \leq \theta < 2\pi$) em relação ao potencial aplicado relacionada com a dificuldade de os portadores acompanharem o movimento oscilatório do campo aplicado. A corrente $I(t)$ e a defasagem podem ser expressas da forma:

$$I(t) = I_0 e^{i(\omega t - \theta(\omega))} \quad 5.16$$

A impedância complexa (Z^*) pode ser calculada através das relações do campo aplicado $V(t)$ e da corrente $I(t)$. Desta forma obtemos

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0(\omega) e^{i(\omega t - \theta(\omega))}} = Z_0(\omega) e^{i\theta(\omega)} \quad 5.17$$

Nesta equação $Z_0(\omega)$ é o módulo e $\theta(\omega)$ é a fase representados na Figura 5.2. Podemos representar a impedância complexa separando suas componentes real $Z'(\omega)$ e imaginária $Z''(\omega)$, através da equação 5.18:

$$Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad 5.18$$

Figura 5.2. Representação polar da impedância complexa.

5.2.1 Modelo de Circuito Equivalente

A resposta à excitação de um campo elétrico alternado vem dos portadores de carga livres (corrente de condução) e do movimento dos dipolos (corrente de deslocamento). Entretanto, podem ocorrer outros efeitos que contribuem para a resposta, como os de polarização de interfaces que são comuns nos dispositivos. Levando-se em consideração as contribuições de condução dos portadores de carga livres e de polarização devido à resposta dipolar, a expressão de corrente é dada por:

$$\vec{J} = \sigma^* \vec{E} + \epsilon^* \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad 5.19$$

Onde σ^* é a corrente de condução ($\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$) e ϵ^* é a constante dielétrica complexa ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$). Com um campo elétrico oscilando harmonicamente com o tempo da forma:

$$\vec{E}(t) = \vec{E} e^{i\omega t} \quad 5.20$$

E substituindo na equação para a densidade de corrente, temos:

$$\vec{J} = (\sigma^* + i\omega\epsilon^*)\vec{E} \quad 5.21$$

Usando as componentes de σ^* e ϵ^* e separando-se as partes real e imaginária a nova expressão para a densidade de corrente será:

$$\vec{J} = [(\sigma' + \omega\epsilon'') + i(\sigma'' + \omega\epsilon')] \vec{E} \quad 5.22$$

A expressão acima é a forma mais geral de se expressar a densidade de corrente de um material. O termo entre colchetes pode ser considerado uma condutividade total (σ_{total}^*) por apresentar tanto a contribuição da corrente de condução quanto a da corrente de deslocamento. É interessante notar que tanto a componente real quanto a componente imaginária dessa condutividade total 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 das cargas livres da proveniente do movimento dos dipolos elétricos. Entretanto, quando se conhece o material com o qual se trabalha, é possível fazer uma aproximação em virtude de um caráter mais condutivo ou dielétrico do material.

O comportamento da impedância complexa de materiais amorfos e de dispositivos tem sido bastante estudado por circuitos equivalentes que são baseados na associação de elementos de circuito, como, por exemplo, resistores e capacitores. Resistores são usados para representar a resistividade dos materiais e de interfaces entre materiais distintos,

enquanto capacitores podem ser utilizados para representar o armazenamento de cargas que ocorre em interfaces de distintos materiais, ou mesmo, em interfaces no interior de materiais tipo granulares. A Figura 5.3 apresenta um conjunto de configurações de diferentes formas de associar resistores e capacitores, e as respostas $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$, assim como o diagrama Cole-Cole $Z''(Z')$.

Figura 5.3. Representação do modelo de circuitos equivalentes e a representação em termos de impedância.

A representação das cargas livres e ligadas é, portanto, feita através do modelo de circuitos equivalentes mais simples, onde o resistor representa a corrente de condução e o capacitor a corrente de deslocamento. Devido à simultaneidade da polarização dos dipolos (ou de polarização devido a interfaces) e a passagem da corrente no material, esses

elementos são associados através de um circuito onde cada elemento básico de condução é representado por um resistor em paralelo com o capacitor, como mostrado na Figura 5.4.

Figura 5.4. Circuito equivalente básico utilizado para representar propriedades elétricas do material e do sistema estudado.

Nesse elemento padrão de circuito equivalente, a expressão para a impedância equivalente pode ser escrita como:

$$Z_{eq}^* = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad 5.23$$

A equação acima é uma forma representativa da equação de Debye⁵², que considera só um processo de relaxação representado por $\tau = RC$. Separando-se as componentes real e imaginária, obtemos:

$$Z_{eq}^* = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad 5.24$$

Da expressão para a impedância complexa (5.18) e comparando coma equação 5.24, encontramos as expressões para, respectivamente, as componentes real e imaginária:

$$Z'(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad 5.25$$

$$Z''(\omega) = \frac{-\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad 5.26$$

Eliminando-se a frequência nas duas equações acima obtém-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad 5.27$$

Na figura abaixo (Fig. 5.5) são representadas as funções $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ do circuito equivalente da Fig. 5.4, assim como o semicírculo no diagrama Cole-Cole.

Figura 5.5. (a) Componentes real e imaginária da impedância em função da frequência angular (ω). (b) Curva parametrizada na frequência⁵².

Um ponto interessante na Figura 5.5(a) é a intersecção das componentes real e imaginária conhecido como frequência crítica (ω_0). Neste ponto $|Z'| = |Z''|$ e ω_0 pode ser

escrito como $\omega_0 = 1/RC$ e usando a relação $\omega_0 = 2\pi f_0$ podemos determinar uma grandeza muito importante no estudo elétrico dos materiais. Essa grandeza é conhecida como tempo de relaxação e é definida como segue:

$$\tau_0 = 2\pi RC \quad 5.28$$

O modelo proposto pelo circuito da Figura 5.4 contabiliza um só tempo de relaxação, seguindo um modelo de Debye. Entretanto, nesta tese levamos em conta um modelo mais realista o qual deve levar em consideração uma distribuição de tempos de relaxação tal como o de Cole-Cole⁵⁵.

O modelo de Cole-Cole é baseado no princípio de dispersão e considera uma distribuição gaussiana de tempos de relaxação, pode ser representado pela expressão abaixo em que o parâmetro α está relacionado com a largura da distribuição de tempos de relaxação. A equação 5.29 descreve a impedância complexa segundo este modelo.

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (i\omega RC)^{1-\alpha}} \quad 5.29$$

O efeito da variação do parâmetro α nas componentes real e imaginária da impedância é ilustrado na figura abaixo:

Figura 5.6. Representação da variação do parâmetro α . (a) na componente real da impedância (b) na componente imaginária da impedância.

5.3 Modelo de Barreiras Livres de Energia Aleatórias

Alternativamente ao modelo de circuitos equivalentes, recentemente alguns modelos microscópicos têm sido desenvolvidos. Para meios desordenados, nos quais se incluem os materiais poliméricos, um modelo que se mostra adequado é o de barreiras de energias livres aleatórias (*random free energy barrier model* – RFEB)^{56,57}, que, baseado na estrutura morfológica desordenada do sistema, constrói um relevo de barreiras de potencial distribuídas aleatoriamente em altura, entre um valor mínimo (E_{min}) e um valor máximo ($E_{máx}$) como ilustrado na Figura 5.7.

Figura 5.7. Representação esquemática das barreiras energéticas em materiais desordenados.

Nesse modelo, um portador leva um tempo τ (denominado tempo de espera) para transpor uma determinada barreira, e a frequência de escape é dada por $\gamma = \tau^{-1}$. Consideramos que esse processo é termicamente ativado, e que obedece a relação de Arrhenius dada por $\gamma = \gamma_0 e^{-E/kT}$, onde $E_{min} \leq E \leq E_{máx}$. Em um meio desordenado onde existe uma distribuição de energia de estados localizados (sítios de residência para os portadores) a função tempo de residência $\Phi(t)$ é obtida pela média de todos os processos possíveis de decaimento $Q_i(t)$, ou seja:

$$\Phi(t) = \langle Q_i(t) \rangle \quad 5.30$$

Cada processo de decaimento é considerado exponencial com o tempo, num processo estocástico, e $\Phi(t)$ fica estabelecido por:

$$\Phi(t) = \langle e^{-\gamma_i t} \rangle \quad 5.31$$

Considerando que haja uma distribuição contínua das barreiras entre os valores E_{min} e E_{max} , a função $\Phi(t)$ pode ser calculada por:

$$\Phi(t) = \frac{1}{E_{max} - E_{min}} \int_{E_{min}}^{E_{max}} e^{-(\gamma_0 e^{-E/KT})t} dE \quad 5.32$$

Mudando os extremos de integração usando as relações $\gamma_{max} = \gamma_0 e^{-\frac{E_{min}}{KT}}$ e $\gamma_{min} = \gamma_0 e^{-\frac{E_{max}}{KT}}$, a integral fica:

$$\Phi(t) = \frac{1}{\ln \gamma_{max} / \gamma_{min}} \int_{\gamma_{min}}^{\gamma_{max}} e^{-\gamma t} d\gamma / \gamma \quad 5.33$$

Aplicando a transformada de Laplace à função $\Phi(t)$, obtemos

$$\Phi^*(u) = (1/u \ln \lambda) \ln[(1 + u/\gamma_{min}) / (1 + u/\gamma_{max})] \quad 5.34$$

com $\lambda = \gamma_{max}/\gamma_{min}$.

Através da equação do transporte estocástico aplicado a uma rede de pontos⁵⁸, obtém-se,

$$\sigma^*(\omega) = C[1/\Phi^*(i\omega) - i\omega] \quad 5.35$$

sendo $\Phi^*(i\omega)$ a transformada de Laplace de $\Phi(t)$, obtemos, a partir das equações 5.34 e 5.35, a equação para a condutividade de um meio sólido desordenado:

$$\sigma^*(\omega) = C \left[\frac{i\omega \ln \lambda}{\ln \left(\frac{1+i\omega/\gamma_{\min}}{1+i\omega/\gamma_{\max}} \right)} - i\omega \right] \quad 5.36$$

Sendo C um parâmetro que depende da densidade de portadores do material. Para $\omega \rightarrow 0$, tem-se $\sigma_0 = C\gamma_{\min} \ln(\gamma_{\max}/\gamma_{\min})$, obtemos a equação 5.36 em termos de σ_0 :

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0 i}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max}}} \right)} - \frac{\omega \sigma_0 i}{\gamma_{\min} \ln \left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}} \right)} \quad 5.37$$

Da equação 5.37, os parâmetros σ_0 , $\gamma_{\min}$ e $\gamma_{\max}$ são obtidos diretamente das curvas experimentais $\sigma'(\omega)$ e $\sigma''(\omega)$. A Figura 5.8 apresenta ilustrações de curvas $\sigma'(\omega)$ típicas de sistemas sólidos desordenados.

Figura 5.8. Comportamento da componente real da condutividade complexa no modelo de barreiras de energias livres aleatórias (RFEB).

Nesta figura observamos o comportamento de $\sigma'(\omega)$ apresentando dois patamares, um em frequências mais altas definindo a partir da frequência de escape máxima $\gamma_{\max}$ ($\omega_{\max} = 2\pi\gamma_{\max}$) e outro em frequência mais baixa definindo a frequência de escape mínima $\gamma_{\min}$ ($\omega_{\min} = 2\pi\gamma_{\min}$) e ainda o valor de σ_0 que representa a condutividade em regime dc. O valor da frequência $\gamma_{\max}$, em geral, é maior que o valor alcançado pelos equipamentos de medidas, assim a equação 5.37 pode ser reescrita como:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\ln \left(1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \right)} \quad 5.38$$

Esta equação representa a expressão para a condutividade de um sistema, onde o patamar apresentado em altas frequências não pode ser obtido pelos equipamentos de medidas. A função $\sigma^*(\omega)$ é convertida facilmente em $Z^*(f)$, e nossas medidas a serem apresentadas no próximo capítulo serão feitas em termos das componentes real e imaginária da impedância complexa.

Capítulo 6 - Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos pelas técnicas de medidas de corrente (dc) e de impedância complexa em dispositivos emissores de luz à base de polímeros conjugados, utilizando óxido de índio dopado com zinco (IZO) e óxido de estanho índio (ITO) como eletrodos transparentes e alumínio (Al) como eletrodo metálico. Em complemento, serão apresentadas algumas medidas de luminescência e fotos dos dispositivos em operação, que têm por objetivo ilustrar os resultados positivos dos OLEDs estudados. Alguns resultados serão obtidos com dispositivos com camadas adicionais que são denominadas de transportadoras de portadores. O objetivo principal é o de investigar o desempenho dos dispositivos feito com IZO, enquanto eletrodo alternativo ao ITO. Dispositivos usando IZO são ainda muito pouco explorados e o presente estudo traz uma efetiva contribuição para avaliar sua aplicabilidade em dispositivos emissores de luz poliméricos. Ao longo do capítulo, para facilitar a comparação entre os dispositivos feitos com ITO ou com IZO, apresentaremos em seqüência estudos com estruturas iguais a menos do eletrodo óxido.

6.1 Resultados com MEH-PPV

Nesta seção apresentamos os resultados referentes à caracterização elétrica de dispositivos produzidos com eletrodos de ITO e IZO e *poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno)-MEH-PPV* como polímero emissor.

6.1.1 ITO/MEH/PPV

A Figura 6.1 apresenta resultados de medidas de densidade de corrente vs tensão (J - V) em diversas temperaturas (entre 50 K a 300 K) para uma estrutura ITO/MEH-PPV/Al com espessura do filme polimérico igual a 200 nm.

Figura 6.1. Medidas de Corrente vs tensão com variação da temperatura de dispositivos do tipo ITO/MEH-PPV/Al.

Na figura observamos um comportamento de retificação tipo diodo em todo o intervalo de temperatura explorado. A tensão limiar (*threshold*) V_L no modo direto, aumenta

com a diminuição da temperatura de 19 V em 300 K para 25 V em 50 K. A variação da tensão limiar com a temperatura, no modo direto, indica que o processo de injeção de portadores tem contribuição Schottky, enquanto que a baixa corrente medida no modo reverso mostra, para qualquer temperatura, que se houver injeção ela é bem inferior àquela do modo direto.

Medidas de impedância complexa em diferentes temperaturas também foram realizadas. A Figura 6.2 mostra os resultados obtidos. O intervalo de frequência utilizado em nossos experimentos está entre 0,1 Hz e 10^6 Hz e uma tensão ac de 0,1 V.

(a)

(b)

Figura 6.2. Medidas de impedância com variação da temperatura de dispositivos do tipo ITO/MEH-PPV/Al: a) componente real $Z'(f)$ e b) componente imaginária $Z''(f)$.

As figuras acima apresentam as componentes reais e imaginárias das medidas de impedância. Nesta figura observamos dois patamares na curva de $Z'(f)$; um na região de baixas frequências e outro na região de altas frequências. Um dos patamares ocorre para frequências abaixo de 10^3 Hz em 300 K e abaixo de 10 Hz em temperatura mais baixa (100 K), e outro é observado em frequências superiores a 10^5 Hz, o qual se mostra independente da temperatura, e tem efetiva contribuição quantitativa da resistência do ITO. Já na componente imaginária podemos observar que o valor do máximo se desloca de 360 Hz em 300 K para 5,9 Hz em 100 K, acompanhando a transição do patamar de baixa frequência.

A Figura 6.3 apresenta, num mesmo gráfico, uma curva de corrente vs tensão e eletroluminescência vs tensão em um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al. Como se pode observar a intensidade de emissão dos dispositivos é linearmente proporcional à corrente que o atravessa, mostrando assim, uma relação direta entre a taxa de injeção de portadores com a recombinação responsável pela emissão de luz. Na figura 6.3b é mostrada uma foto de um dispositivo em funcionamento em nossos laboratórios no qual é possível observar a emissão de luz.

(a)

(b)

Figura 6.3. Resultado de medida de corrente e eletroluminescência em função da tensão aplicada de dispositivo ITO/MEH-PPV/Al (6.3a) e a foto de um dispositivo em funcionamento (6.3b).

6.1.2 IZO/MEH-PPV/Al

Como mencionamos no capítulo 3, o óxido de índio dopado com zinco (IZO) foi obtido através de uma colaboração com a Universidade Nova de Lisboa e foi utilizado na presente tese como eletrodo transparente alternativo ao ITO. Nesta seção apresentamos os resultados obtidos através da caracterização elétrica de dispositivos confeccionados com eletrodos transparentes de IZO e MEH-PPV como polímero emissor. A espessura do filme polimérico foi igual a 200 nm, muito semelhante ao do dispositivo do item anterior.

O resultado obtido através de medida J - V em diferentes temperaturas para dispositivo utilizando IZO é apresentado na Figura 6.4.

Figura 6.4. Medidas J - V com variação da temperatura de dispositivos do tipo IZO/MEH-PPV/Al.

Observamos na figura, curvas retificadoras muito similares às aquelas obtidas com a estrutura ITO. A tensão limiar V_L no modo direto, aumenta com a diminuição da temperatura de 18,5 V em 300 K para 24 V em 50 K. Em primeira análise, podemos concluir que para esse polímero, MEH-PPV, o IZO é um perfeito substituto do ITO

enquanto eletrodo injetor de buracos. Muito semelhantes foram também as medidas de impedanciometria, componentes real e imaginária, no intervalo de temperatura entre 50 e 300 K.

(a)

(a)

Figura 6.5. Medidas de impedância com variação da temperatura de dispositivos do tipo IZO/MEH-PPV/Al. a) componente real $Z'(f)$ e b) componente imaginária $Z''(f)$.

Nesta figura os dois patamares na curva de $Z'(f)$ (representando mecanismos de relaxação distintos) são observados. Um dos patamares ocorre para frequências abaixo de 10^3 Hz em 300 K e abaixo de 5 Hz em temperatura mais baixa (100 K), e outro pode ser

observado em frequências superiores a 10^5 Hz (e independente da temperatura) que, como dito anteriormente, tem uma efetiva contribuição da resistência do eletrodo transparente (IZO neste caso). O valor de máximo observado no espectro da componente imaginária se desloca de 500 Hz em 300 K para 4,0 Hz em 100 K.

Da mesma forma como para o dispositivo confeccionado com ITO, apresentamos num mesmo gráfico, mostrado na Figura 6.6, o resultado obtido através de uma medida de corrente vs tensão e eletroluminescência vs tensão em temperatura ambiente. Também ilustramos o funcionamento de um dispositivo confeccionado com eletrodo IZO, por meio de uma foto, mostrada na figura 6.6b.

(a)

(b)

Figura 6.6. (a) Resultado de medida de corrente e eletroluminescência em função da tensão aplicada de dispositivo IZO/MEH-PPV/Al e (b) Foto de um dispositivo em funcionamento.

6.1.3 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

Neste item apresentamos os resultados obtidos através da caracterização elétrica de dispositivos com a adição um filme de PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos (TB) localizada entre o ITO e o polímero luminescente. Como já mencionado no capítulo 3, o PEDOT tem papel fundamental de melhorar a performance elétrica dos dispositivos, proporcionando maior injeção de portadoras de carga e evitando a contaminação por oxigênio do MEH-PPV oriundo do ITO. Figura 6.7 apresenta o resultado de uma medida J - V em um dispositivo com estrutura ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. Podemos observar que a introdução da camada TB aumentou a corrente e diminuiu a tensão limiar do dispositivo.

Figura 6.7. Resultados obtidos através de medidas J - V de com variação da temperatura de dispositivos do tipo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al.

A Figura 6.8 apresenta medidas de impedância dos novos dispositivos, no intervalo de temperatura entre 50 e 300 K. Os resultados obtidos com esse dispositivo mostram características semelhantes, ou seja, mantêm os patamares de alta e de baixa frequência.

(a)

(b)

Figura 6.8. Medidas de impedância com variação da temperatura de dispositivo do tipo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.

No entanto, observamos que a impedância dc diminui para temperaturas mais elevadas (300 K, por exemplo), mas aumenta no domínio de baixas temperaturas. Isso pode ser explicado levando-se em consideração de que a introdução de uma camada adicional deve aumentar a resistência elétrica do dispositivo, portanto, sua impedância real, mas o efeito da temperatura, que se faz notar a 300 K, auxilia no processo de injeção Schottky, fazendo com que a resistência adicional da camada de PEDOT seja anulada pelo aumento da

injeção no filme luminescente. Observamos, também, que a extensão do patamar de baixa frequência é maior para temperaturas mais elevadas e menor para as mais baixas. Por outro lado, pouca mudança ocorreu no patamar de alta frequência (figura 6.2). É preciso registrar que a curva de 50 K não apresentou patamar definido. Além disso, devemos registrar que para todas as medidas, com exceção da de 300 K, surgiu um leve ombro em torno de 1 KHz, mas não perceptíveis na curva de $Z''(f)$. As curvas de $Z''(f)$ mostraram picos coincidentes com a “inflexão” dos patamares de baixa frequência.

6.1.4 IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

Fabricamos dispositivos com IZO e PEDOT, na estrutura IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, e os resultados J - V em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 6.9.

Figura 6.9. Resultados obtidos através de medidas J - V de dispositivo IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas.

A corrente aumentou mais de uma ordem de grandeza e a tensão limiar diminuiu ligeiramente. Isso confirma que a introdução do PEDOT vem no sentido de melhorar o desempenho do dispositivo. Os resultados obtidos através de medidas de impedância realizadas em um dispositivo com estrutura similar são apresentados na Figura 6.10. As medidas de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ praticamente não se alteraram quando realizadas em temperaturas de 150 K ou mais. Já as medidas feitas em temperaturas de 50 e 100 K apresentaram mudanças significativas, sobretudo na região de baixa frequência.

Figura 6.10. Resultados obtidos através de medidas de impedância de dispositivos IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.

6.2 - Resultados com B-PF

Depois de dominar os processos para confecção dos dispositivos com MEH-PPV, para diferentes eletrodos e com camada transportadora de buracos, avançamos no estudo de PLEDs substituindo o MEH-PPV por polifluorenos, que emitem em cores de energia mais elevada, inclusive no azul.

Os primeiros resultados de medidas J - V foram prejudicados pela degradação do eletrodo de alumínio ao aplicar-se uma tensão relativa elevada no dispositivo, sobretudo em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, através de medidas de impedância conseguimos bons resultados de análise elétrica para diversas temperaturas tanto para dispositivo com ITO como com IZO.

A Figura 6.11 mostra curvas J - V e suas respectivas intensidades de eletroluminescência em função da voltagem aplicada para dispositivos usando B-PF nas estruturas IZO/PEDOT:PSS/B-PF/Al e ITO/PEDOT:PSS/B-PF/Al, realizadas a temperatura ambiente e em vácuo. Ambos os resultados mostraram bom valor de corrente elétrica e os resultados de intensidade eletroluminescente bastante promissor. A curva J - V com o dispositivo com IZO apresentou pequenas ondulações, mas não comprometeram sua atividade eletroluminescente.

(a)

(b)

Figura 6.11. Resultados obtidos através de medidas J-V e L-V em temperatura ambiente e fotos dos dispositivos em operação. (a) IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al e (b) ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al..

6.2.1 ITO/B-PF/Al

As primeiras medidas de impedância, componentes real e imaginária, foram feitas com um dispositivo de estrutura simples, ou seja, ITO/B-PF/Al. A Figura 6.12 mostra uma série de medidas das componentes real e imaginária da impedância complexa obtidas com esta estrutura, para diferentes temperaturas. O intervalo de frequência utilizado foi o mesmo que nos dispositivos com MEH-PPV, isto é, entre 0,1 Hz e 10^6 Hz e uma tensão ac de 0,1 V.

(a)

(b)

Figura 6.12. Resultados obtidos através de medidas de impedância em dispositivo ITO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.

Os resultados obtidos são muito semelhantes aos apresentados anteriormente para os dispositivos com MEH-PPV. Nesta figura também podemos observar um patamar de $Z'(f)$ na região de baixas frequências e outro na região de altas frequências. Aqui também, o valor de $Z'(f)$ observado no patamar de baixa frequência aumenta com o aumento da temperatura, bem como sua extensão: alcança 35 Hz para temperatura de 300 K e não passa de poucas unidades de Hz para temperatura de 100 K. Já o patamar de alta frequência pouco varia com a temperatura, sendo próximo de 20 Ω para todas as temperaturas e sua extensão varia pouco: inicia-se em 2 kHz a 100 K e aproximadamente a 10 kHz a temperatura de 300 K. Também nessas curvas a região de transição é linear no gráfico log-log e sua inclinação independe da temperatura.

Cada curva de $Z''(f)$ também mostra só um pico, o qual se desloca para frequências mais altas, e diminui de intensidade à medida que a temperatura aumenta e o decaimento observado após o pico é também linear no gráfico log-log valendo como curva mestra para todas as temperaturas.

6.2.2 IZO/B-PF/Al

Mantendo a estrutura simples do dispositivo, substituímos o eletrodo de ITO pelo eletrodo de IZO, ou seja, confeccionamos dispositivos com a estrutura IZO/B-PF/Al. A figura 6.13 mostra os resultados obtidos para as componentes real e imaginária da impedância numa série de temperaturas que variam de 50 a 300 K. O intervalo de frequência e também a tensão aplicada ac foram mantidas as mesmas das medidas com os dispositivos com ITO (figura 6.12).

Figura 6.13. Resultados obtidos através de medidas de impedância em dispositivo IZO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.

Os resultados obtidos para a componente $Z'(f)$ da impedância, foram bastante similares àqueles mostrados no item anterior, no qual a componente real apresentou dois patamares. No caso do dispositivo com IZO, a extensão do patamar de baixa frequência é um pouco menor comparado ao do dispositivo com ITO, alcançando 12 Hz em temperatura de 300 K e para temperaturas abaixo de 100 K este patamar provavelmente ocorra para

freqüências abaixo de 10^{-1} Hz, ou seja, abaixo do valor mínimo de freqüência estudado em nossos experimentos e por esta razão não pôde ser observado. O valor de $Z'(f)$ observado no patamar de baixa freqüência se mostrou aproximadamente uma ordem de grandeza maior. No dispositivo com ITO, o patamar de alta freqüência pouco variou com a temperatura, no entanto, aqui parece haver uma pequena dispersão deste patamar com a temperatura, e o valor de $Z'(f)$ se mostrou quase uma ordem de grandeza maior. A curva de $Z''(f)$ também se mostrou bastante similar àquelas apresentadas para o dispositivo com ITO. Um só pico pôde ser observado o qual apresenta similar dependência com temperatura, isto é, o pico se desloca para freqüências mais altas com o aumento da temperatura.

6.2.3 ITO/PEDOT:PSS/B-PF/Al

Dispositivos contendo um filme fino de PEDOT:PSS localizado entre o ITO e o polímero B-PF foram também produzidos e os resultados obtidos através das medidas de impedância com variação da temperatura são mostrados na figura abaixo.

(a)

(b)

Figura 6.14. Resultados obtidos através de medidas de impedância em dispositivo ITO/PEDOT/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) componente real $Z'(f)$ e (b) componente imaginária $Z''(f)$.

Na figura, observamos que, com a camada de PEDOT, a impedância dc em temperatura ambiente foi maior que o observado na estrutura sem esta camada intermediária. Em temperaturas mais baixas como 50 e 100K o valor da impedância dc diminuiu. É importante ressaltar que a variação da impedância dc com a temperatura foi cerca de uma ordem de grandeza menor que a observada no dispositivo sem PEDOT. A deformação registrada anteriormente nas curvas de $Z'(f)$ em dispositivos com PEDOT pôde

também ser observada (exceto na curva de 300K) no presente resultado. Esta deformação está localizada num intervalo de frequência em torno de 10^3 Hz a 10^5 Hz.

Capítulo 7 - Análise dos Resultados

Este capítulo apresenta os ajustes feitos para alguns dos resultados experimentais, para todas as configurações de dispositivos usando tanto o MEH-PPV quanto o B-PF. Aqui lançamos mão dos modelos apresentados anteriormente no capítulo 5. As medidas J - V foram ajustadas pelo modelo descrito por Arkhipov e colaboradores⁴⁹, e para as medidas de impedância usamos os modelos de circuitos equivalentes e de barreira de energias livres aleatórias^{56,57} (RFEB).

7.1 Condução em regime estacionário

Os resultados experimentais que usamos para os ajustes são, como veremos abaixo, os exibidos no capítulo 6. É bem conhecido que nas interfaces dos polímeros eletrônicos com outros sistemas (filmes metálicos, óxidos e mesmo com outros filmes poliméricos) existe uma grande concentração de defeitos que se tornam estados localizados para portadores eletrônicos. Portanto, modelos clássicos de injeção através de uma barreira de potencial, tipo Schottky ou ainda por tunelamento, não são suficientes para quantificar a intensidade de corrente, e sua dependência, em função da tensão aplicada. Nesse sentido, o modelo de Arkhipov dá uma contribuição considerável a curvas J - V em dispositivos orgânicos, mesmo que tenha que assumir que a distribuição de estados localizados obedece a uma função Gaussiana, como discutido no capítulo 5. Por outro lado, apesar de ser um modelo bem elaborado, ele falha nos ajustes para campos altos. Aqui apresentaremos uma série de ajustes baseados no modelo de Arkhipov, colocando, no entanto, um termo adicional de tunelamento, que corrige a equação em campos altos⁵⁹. Nesse caso, a equação geral que descreve a densidade de corrente injetada no dispositivo é:

$$J(F, T) = J_{Ark}(F, T) + J_T(F) \quad 7.1$$

Onde $J_{Ark}(F, T)$ é a densidade de corrente descrita pelo modelo de Arkhipov e $J_T(F)$ é a densidade de corrente de tunelamento através de uma distribuição gaussiana de barreiras de potencial, que é dada por:

$$J_T(F) = \int_0^\infty dx w_{esc}(x, F) \int_{-\infty}^\infty dE G(E) * J_{FN}(F, E) \quad 7.2$$

Nessa equação, $w_{esc}(x, F)$ é da probabilidade de escape que, como discutido no capítulo 5, esta relacionada com a probabilidade de o portador evitar a recombinação com sua carga-imagem deixada no eletrodo devido ao processo de injeção⁴⁹. $G(E)$ é a distribuição energética, considerada aqui como uma distribuição gaussiana (ver equação 5-9). O termo designado por J_{FN} , representa a corrente de tunelamento considerando apenas uma única barreira de potencial na forma triangular⁶⁰ e é dado pela equação 7.3 com β e α constantes que independem do campo.

$$J_{FN}(F, E) = \frac{\beta}{E} F^2 \exp\left(-\alpha \frac{E^{\frac{3}{2}}}{F}\right) \quad 7.3$$

7.1.1 Ajustes com ITO/MEH-PPV/Al

Os gráficos da figura 7.2 mostram os ajustes com a equação 7.1 sobre as curvas J - V mostradas na Fig. 6.1. A dificuldade de se obter uma curva experimental sem ruído na região de baixas voltagens, isto é, em baixas correntes, prejudica o trabalho de ajuste.

Mesmo assim, podemos observar que as curvas teóricas ajustam-se muito bem aos resultados experimentais, inclusive para campos altos, onde o ajuste pela equação de Arkhipov geralmente falha.

Figura 7.1. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo ITO/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 150 K (d) 100 K (e) 50 K.

As curvas de temperaturas 300, 250 e 150 K mostraram ajustes muito bons, devido, principalmente, à estabilidade do resultado experimental, isto é, ruído de corrente muito baixo. Os resultados experimentais das curvas de 50 e 100 K, entretanto, apresentaram

oscilações e ruídos, sobretudo para correntes menores, o que dificultou o trabalho de ajuste. Os valores dos parâmetros deste ajuste são apresentados na Tabela 7.1. Podemos observar que todos os parâmetros (Δ , σ , a , ξ e N) não variaram significativamente com a temperatura, o que era de se esperar. Os resultados dos ajustes mostram que existe uma concentração relativamente alta de estados localizados próximo à interface, da ordem de 10^{20} m^{-3} , mas ainda é uma incógnita o porquê de sua variação de uma ordem de grandeza no intervalo de temperatura usado. O valor da barreira Δ se manteve em torno de 0,36 eV e sua largura média σ não muito superior a 0,05 eV. Em considerando-se que o valor do HOMO do MEH-PPV é próximo de 5,2 eV e do LUMO 2,7 eV, e a função trabalho do ITO próximo de 5,0 eV, o pico em energia da distribuição Gaussiana dos estados localizados estaria em torno de 4,65 eV, numa distribuição relativamente estreita ($\sigma/\Delta \cong 0,12$) e bem mais próxima ao HOMO do que ao LUMO. O modelo de Arkhipov contempla a probabilidade 1 (não estimulada termicamente) quando a diferença de energia E entre a energia do estado localizado e do nível de Fermi do ITO for negativa. Com os valores de Δ e σ essa injeção praticamente inexistente. Portanto, todos os portadores devem sofrer o peso $\exp(-E/kT)$. O valor obtido de a , que dá a menor distância entre um estado localizado e a interface (tomada como zero na abscissa x), é 0,6 nm, o que está em excelente concordância com valores encontrados na literatura. Os valores de a de ξ indicam a injeção por hopping devido ao termo $\exp(-2\frac{1}{\xi}a)$ não é desprezível.

Tabela 7.1. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.

ITO/MEH/Al	Δ (eV)	σ (eV)	a (nm)	ξ (nm)	N (m ⁻³)
300 K	0,35	0,056	0,6	2,0	$4,52 \times 10^{19}$
250 K	0,37	0,056	0,6	2,0	$2,25 \times 10^{19}$
150 K	0,37	0,051	0,6	2,0	$6,75 \times 10^{20}$
100 K	0,35	0,051	0,6	2,0	$4,52 \times 10^{20}$
50 K	0,36	0,05	0,6	2,0	$8,71 \times 10^{20}$

7.1.2 Ajustes com IZO/MEH-PPV/Al

Os ajustes para os dispositivos com estrutura IZO/MEH-PPV/Al também foram muito bons e apresentaram as mesmas dificuldades que os com o eletrodo ITO, ou seja, ruído na região de baixas voltagens - baixas correntes. Isso indica que ruído na região de baixa voltagem não é gerado pelo eletrodo óxido. A figura 7.2 mostra num só gráfico os ajustes e os dados experimentais obtidos das medidas J - V (símbolos).

Figura 7.2. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo IZO/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 200 K (d) 150 K (e) 100 K (f) 50 K.

Semelhante ao observado com o ITO, as curvas de temperaturas mais altas (300, 250 e 150 K) foram bem ajustadas. A curva experimental obtida a 250K apresentou uma pequena anomalia em torno de 10 V, mas isso não trouxe maiores problemas ao ajuste. Os parâmetros obtidos dos ajustes são apresentados na tabela 7.2.

Tabela 7.2. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos IZO/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.

IZO/MEH/Al	Δ (eV)	σ (eV)	a (nm)	ξ (nm)	N (m ⁻³)
300 K	0,37	0,055	0,6	2,0	4,5 x 10 ¹⁹
250 K	0,34	0,056	0,6	2,0	6,7 x 10 ¹⁹
200 K	0,35	0,055	0,6	2,0	9,0 x 10 ¹⁹
150 K	0,37	0,058	0,6	2,0	9,0 x 10 ²⁰
100 K	0,36	0,053	0,6	2,0	4,5 x 10 ²⁰
50 K	0,38	0,055	0,6	2,0	7,8 x 10 ²⁰

Os parâmetros Δ , σ , a , ξ e N além de não variarem significativamente com a temperatura, como no caso com a estrutura com ITO, mantiveram praticamente os mesmos valores, mostrando que independem do tipo de eletrodo óxido. A concentração de estados localizados próximo à interface permaneceu da ordem de 10²⁰ m⁻³. O valor da barreira Δ se manteve em torno de 0,36 eV para esse dispositivo e sua largura média σ não muito superior a 0,055 eV. Esses valores são extremamente similares aos valores obtidos com o dispositivo com ITO. De modo geral, considerando-se que o valor do HOMO do MEH-PPV é próximo de 5,2 eV e do LUMO 2,7 eV e a função trabalho do IZO tem valor próximo à do ITO, considerações semelhantes acerca da distribuição Gaussiana são válidas aqui. A largura da distribuição Gaussiana manteve-se praticamente inalterada no intervalo de temperatura estudado. O valor obtido de a , também foi de 0,6 nm, o que está novamente em concordância com valores encontrados na literatura.

7.1.3 Ajustes com IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al

As curvas referentes à caracterização de dispositivos com estrutura mais complexa utilizando uma fina camada de PEDOT:PSS (30 nm) também foram ajustadas fazendo-se uso do mesmo modelo. Nesses ajustes podemos verificar as alterações nos parâmetros obtidos, principalmente a altura da barreira de potencial, com a presença do PEDOT nos dispositivos. A figura 7.3 mostra os resultados dos ajustes para o intervalo de temperatura de 100 a 300 K em um dispositivo com estrutura IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 7.3. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 200 K (d) 150 K (e) 100 K.

De forma geral, esses resultados mostram um bom ajuste no intervalo de campo com exceção da curva de 100 K. Para essa temperatura o ajuste não foi possível para valores inferiores a 10 V. Apresentamos os parâmetros desses ajustes na tabela 7.3.. A variação de N e da largura da distribuição σ fortalece a hipótese de que a interação na interface do polímero com o material do ânodo tem influencia na formação dos estados localizados.

Tabela 7.3. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos IZO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.

IZO/PEDOT/MEH/Al	Δ (eV)	σ (eV)	a (nm)	ξ (nm)	N (m ⁻³)
300 K	0,20	0,034	0,6	2,0	$6,8 \times 10^{20}$
250 K	0,20	0,033	0,6	2,0	$9,0 \times 10^{20}$
200 K	0,21	0,034	0,6	2,0	$2,3 \times 10^{20}$
150 K	0,21	0,034	0,6	2,0	$2,3 \times 10^{20}$
100 K	0,24	0,036	0,6	2,0	$4,5 \times 10^{20}$

7.1.4 Ajustes com ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

Na figura 7.4 apresentamos o ajuste obtido para a estrutura ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. Nas curvas entre 150 e 300 K observamos um bom ajuste dos resultados experimentais. Entretanto, a curva de 100 K foi ajustada somente no intervalo de tensão maior que 8 V. Abaixo desse valor, assim como no caso anterior, não foi possível o ajuste. Na tabela 7.4 apresentamos os parâmetros desses ajustes

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 7.4. Resultado dos ajustes obtidos das curvas J-V em dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al para diferentes temperaturas (a) 300 K (b) 250 K (c) 200 K (d) 150 K (e) 100 K.

Tabela 7.4. Parâmetros utilizados no ajuste teórico experimental das curvas J-V para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al. Δ é a altura da barreira de potencial, σ representa a largura da distribuição de estados localizados, N a densidade total de estados, a é a menor distancia de salto e ξ é o comprimento de correlação eletrônica.

ITO/PEDOT/MEH/Al	Δ (eV)	σ (eV)	a (nm)	ξ (nm)	N (m ⁻³)
300 K	0,22	0,037	0,6	2,0	$7,2 \cdot 10^{20}$
250 K	0,23	0,039	0,6	2,0	$7,4 \cdot 10^{20}$
200 K	0,25	0,04	0,6	2,0	$7,8 \cdot 10^{20}$
150 K	0,26	0,039	0,6	2,0	$8,3 \cdot 10^{20}$
100 K	0,26	0,039	0,6	2,0	$8,7 \cdot 10^{20}$

7.2 Discussão dos Resultados

Nos itens anteriores apresentamos os parâmetros obtidos através do ajuste teórico-experimental das medidas J-V para as diferentes estruturas, utilizando o MEH-PPV como camada ativa, eletrodos transparentes de ITO e IZO e PEDOT:PSS como camada intermediária e transportadora de buracos.

Dos resultados obtidos com os ajustes podemos observar que a adição de um termo de tunelamento permitiu o ajuste dos resultados nos intervalos de tensão onde o modelo de Arkhipov falha sistematicamente, ou seja, no intervalo de alta tensão. Além disso, os parâmetros obtidos revelaram a similaridade existente entre os dispositivos confeccionados com eletrodos transparentes de ITO e IZO.

Numa comparação com os valores dos parâmetros do dispositivo simples (sem PEDOT) e dos dispositivos com camada intermediária, percebemos que o efeito da deposição de uma fina camada de PEDOT:PSS se fez perceber principalmente na diminuição no valor da barreira Δ , o que é de se esperar por comparação com muitos resultados encontrados na literatura. Corroborando a idéia de o PEDOT:PSS atuar no sentido de melhorar a injeção de buracos e conseqüentemente melhorar a performance elétrica do dispositivo.

7.3 Condução em regime alternado

A técnica de impedanciometria tem se mostrado muito útil na análise das propriedades elétricas de dispositivos eletrônicos, principalmente pelo seu caráter espectroscópico que permite separar os efeitos de contatos dos de volume. Nesse item

vamos analisar e comparar os resultados de dispositivos feitos com ITO e com IZO, com PEDOT e sem PEDOT, e complementar as informações obtidas das medidas J-V.

7.3.1 Análise de medidas a partir do modelo de Circuito Equivalente

O comportamento das curvas de impedância vs frequência é freqüentemente interpretado através da análise da resposta de um circuito equivalente atribuído ao dispositivo. No capítulo anterior, foram apresentados modelos fenomenológicos de circuitos equivalentes, como o esboçado na Figura 7.5. A equação 7.4 não condiz exatamente com o circuito, uma vez que o fator α , quando diferente de zero, representa uma distribuição de tempos de relaxação em torno do valor $\tau = RC$, que incluem os processos internos do polímero eletrônico e o efeito de injeção na interface Al/polímero. Essa expressão é denominada de equação Cole-Cole^{55, 61}, e torna-se o fenômeno de relaxação Debye⁶¹ para $\alpha = 0$. A resistência em série R_s é aqui considerada a resistência da interface óxido/polímero, uma vez que a função trabalho do óxido (ITO ou IZO) é sempre próxima ao do HOMO do polímero. Consideramos também, que em altas frequências a impedância do filme polimérico é desprezível (MEH-PPV ou B-PF). Portanto, a análise dos resultados, baseada em funções-resposta de circuitos equivalentes, permite a determinação dos diferentes processos envolvidos nos mecanismos de condução dos dispositivos estudados.

Figura 7.5: Representação do circuito equivalente utilizado para representar o dispositivo. Na figura R e C são a resistência e a capacitância da amostra. R_s representa a resistência de contato com o eletrodo transparente.

$$z^*(f) = R_s + \frac{R}{1 + (i2\pi f \tau)^{1-\alpha}} \quad 7.4$$

Considerando que a barreira de potencial na interface óxido/polímero é bem menor que a de polímero/Al, e que a mobilidade dos buracos nos polímeros eletrônicos é superior à dos elétrons, o processo de condução deve ser unipolar e dominado pelos buracos. O fato de que a amplitude da tensão aplicada ser relativamente baixa, 0,1 V, reforça ainda mais essa hipótese.

O ajuste dos dados experimentais foi realizado utilizando o programa computacional conhecido como *Zview*. Este programa permite a modelagem e análise dos dados experimentais obtidos das medidas de impedanciometria, por modelos de circuito equivalente, permitindo associar os elementos de circuito da maneira mais adequada ao sistema com o qual se trabalha. Com o auxílio desse programa construímos nosso circuito equivalente baseado na figura 7.5. Entretanto, como o programa nos permitia, nosso circuito era composto de uma distribuição dos elementos (do inglês - *distributed elements* - DE). O DE escolhido para o presente ajuste se baseia na equação 7.4 e nesse caso usa parâmetros de ajuste que representam o tempo de relaxação ($\tau = RC$) e o expoente α da equação 7.4.

7.3.1.1 Ajustes com ITO/MEH-PPV/Al

Na Figura 7.6 apresentamos num mesmo gráfico os dados experimentais das medidas de impedância, real e imaginária, para uma amostra ITO/MEH-PPV/Al, já mostrados no capítulo anterior, e o ajuste através do modelo, que são representados aqui pela linha contínua. É importante destacar na figura, que o ajuste obtido com o modelo está em boa concordância com o resultado experimental em todo intervalo de frequência e acompanhando de forma sistemática a dependência de $Z'(f)$ e $Z''(f)$ com a temperatura. A resistência de contato R_s é obtida diretamente do resultado experimental, isto é, o valor para altas frequências da curva de $Z'(f)$, tendo em vista o modelo assumido de circuito equivalente. Da Figura 7.6(a) esse valor é igual a 30Ω .

Figura 7.6. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

No regime de baixas frequências, o capacitor é considerado em aberto (impedância muito elevada), e o valor de $Z'(f)$ tende a $(R + R_s)$. Como em geral $R_s \ll R$, o valor obtido é o de R com aproximação muito boa. Portanto, duas grandezas do modelo são determinadas

experimentalmente. Observamos também que, enquanto R_s praticamente não varia com a temperatura, R varia significativamente com a temperatura, sobretudo abaixo de 200 K (Figura 7.8). Do ajuste do modelo aos resultados experimentais podemos obter τ e α . A Figura 7.7 mostra a variação de τ com a temperatura. Observa-se que τ diminui com o aumento da temperatura. Na Figura 7.7(b) apresentamos uma tabela para melhor visualização dos parâmetros do gráfico, principalmente abaixo de 200 K.

(a)

T (K)	τ (ms)
300	0,2
250	2,268
200	3,99
150	19,32
100	30

(b)

Figura 7.7. (a) Variação do parâmetro τ com a temperatura obtida do ajuste da curva experimental do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al. (b) tabela com os parâmetros.

(a)

T (K)	R (MΩ)
300	0,1
250	1,08
200	1,9
150	9,2
100	15

(b)

Figura 7.8. Variação de R com a temperatura para a amostra ITO/MEH-PPV/Al.

As curvas 7.7 e 7.8 mostram que R e τ obedecem à dependência semelhante com a temperatura. Essa semelhança se reflete no valor da capacitância, mostrada na Figura 7.9, em que C praticamente não varia com a temperatura, flutuando em torno de 2,0 nF.

Figura 7.9. Variação da capacitância com a temperatura para a amostra ITO/MEH-PPV/Al.

O parâmetro α , por outro lado, aumenta com a temperatura como mostra a Fig. 7.10.

Figura 7.10. Variação do parâmetro α com a temperatura para a amostra ITO/MEH-PPV/Al.

7.3.1.2 Ajustes com IZO/MEH-PPV/Al

Na Figura 7.11, apresentamos o gráfico com os dados experimentais das medidas de impedância, real e imaginária, para uma amostra similar à anterior, numa estrutura IZO/MEH-PPV/Al, juntamente com o ajuste através do modelo, representado pela linha contínua. Esses resultados também foram apresentados no capítulo anterior. O ajuste obtido com o modelo apresentou também para essas medidas, boa concordância com o resultado experimental em todo intervalo de frequência, tanto para $Z'(f)$ como para $Z''(f)$, para todas as temperaturas. Da Figura 7.11(a) o valor da resistência de contato é igual a 36Ω .

Figura 7.11. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo IZO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

As figuras 7.12a e 7.12b mostram R e τ variando significativamente com a temperatura. Assim como foi feito no item anterior, obtivemos τ e α do ajuste do modelo aos resultados experimentais e podemos verificar que a evolução dos parâmetros obtidos dos ajustes com a temperatura foi bastante semelhante à observada nos dispositivos com ITO.

Figura 7.12. Parâmetros obtidos através do ajuste teórico-experimental de uma amostra IZO/MEH-PPV/Al. (a) τ vs T (b) R vs T e (c) C vs T.

A figura 7.12a é extremamente similar à figura 7.7 tanto em relação à dependência com a temperatura quanto nos valores. Aqui novamente extraímos os valores R (figura 7.12b) diretamente dos dados experimentais e podemos obter o valor da capacitância que mostramos na figura 7.12c. Nesse caso, a dependência da capacitância com a temperatura, foi também bastante similar à estrutura ITO/MEH-PPV/Al, ou seja, também houve pouca variação no intervalo de temperatura estudado. Entretanto, ao contrário do que foi observado para aquele dispositivo, podemos observar uma pequena variação não superior a 25% no valor da capacitância no intervalo entre 100 e 300K. O aumento de α com a temperatura

nesse dispositivo, no entanto, se mostrou menor do que o observado para o dispositivo com ITO, o que pode ser percebido numa avaliação da figura abaixo.

Figura 7.13. Variação do parâmetro α com a temperatura.

7.3.1.3 Ajustes com ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al

Na Figura 7.14, mostramos os ajustes dos dispositivos com PEDOT como camada intermediária. Podemos perceber uma sensível modificação nos resultados com a camada adicional de PEDOT, que se reflete numa maior dispersão dos valores da impedância de quando comparada ao dispositivo sem PEDOT. Além disso, para temperatura abaixo de 300K e em torno de 10^3 Hz, observamos um pequeno “ombro” no decaimento da impedância real (figura 7.14a) com a frequência. Entretanto, é intrigante o fato desse efeito não ser observado na curva correspondente à impedância imaginária (figura 7.14b) a qual mostra apenas um pico que acompanha a transição do patamar de baixa frequência em $Z'(f)$. Também na figura observamos um bom ajuste dos resultados experimentais através do modelo de circuito equivalente no intervalo de frequência e temperatura estudado.

Figura 7.14. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

Os parâmetros de ajuste são mostrados na Figura 7.15 na qual podemos, comparando com as figuras 7.7 – 7.10, verificar o efeito da camada de PEDOT nesses parâmetros. Inicialmente podemos verificar na figura 7.15a, que tempo de relaxação diminui com a temperatura, assim como no dispositivo sem PEDOT. Entretanto, nesse caso, apresentando maior valor em todo o intervalo de temperatura. A variação de R é mostrada na figura 7.15(b). Em ambos os gráficos, podemos verificar que em 50K ocorre uma dispersão dos valores. Isso ocorre devido a esse valor ser apenas estimado, uma vez que o patamar de baixa frequência nessa temperatura ocorre num intervalo de frequência inferior ao estudado nessas medidas. Para melhor visualização dos valores, nos gráficos 7.15a e 7.15b apresentamos ao lado das curvas uma tabela com os respectivos valores.

T (K)	τ (s)
300	0,00011
200	0,0066
150	0,14
100	0,33
50	3,4

(a)

T (K)	R (Ω)
300	35600
200	2,2E6
150	3,5E7
100	1E8
50	1E9

(b)

(c)

Figura 7.15. Parâmetros obtidos através do ajuste teórico-experimental de uma amostra ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) τ vs T (b) R vs T e (c) C vs T.

O gráfico C vs T foi obtido, novamente da mesma forma que anteriormente. A capacitância do sistema segue o comportamento anteriormente observado na figura 7.9, variando muito pouco com a temperatura. Entretanto a presença de uma fina camada de

PEDOT (30 nm) fez com que o valor da capacitância do sistema aumentasse. Passando de 2 nF para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Al para valores que flutuam em torno de 3,5 nF no presente dispositivo.

Figura 7.16. Variação do parâmetro α com a temperatura.

Também maiores são os valores do parâmetro de distribuição de tempos de relaxação nesses dispositivos em relação àqueles do dispositivo sem PEDOT (figura 7.10).

7.3.1.4 Ajustes com IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al

Observações semelhantes às aquelas feitas em relação ao dispositivo com ITO podem também ser feitas no caso do IZO. A curva de impedância real apresenta uma deformação semelhante à do dispositivo com ITO como podemos ver na figura abaixo, que mostra também o resultado dos ajustes (linha contínua). No patamar de alta frequência observamos que a curva de 150K apresenta uma descontinuidade em 10^4 Hz, fazendo com que este patamar se distinguisse dos demais no valor de impedância.

Figura 7.17. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

Novamente com o intuito de comparar os parâmetros apresentados nas figuras 7.12 e 7.13, referentes ao dispositivo sem PEDOT, com os parâmetros obtidos do ajuste do dispositivo com PEDOT mostrado anteriormente, ambos com eletrodo de IZO, apresentamos os gráficos da figura 7.18.

T (K)	τ (s)
300	$5,8 \cdot 10^{-4}$
250	0,0126
200	0,035
150	0,225
100	4,158
50	5,12

(a)

(b)

(c)

Figura 7.18. Parâmetros obtidos através do ajuste teórico-experimental de uma amostra IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al. (a) τ vs T (b) R vs T e (c) C vs T.

Nessa comparação vemos que os valores da impedância dc são bastante semelhantes num intervalo de 200 a 300 K. Em mais baixa temperatura (50 e 100 K), como o patamar não pôde ser observado, seus valores puderam apenas ser estimados. Como nos casos anteriores, a capacitância quase não se altera com a temperatura como pode ser visto também na figura 7.18c. Entretanto com a presença do PEDOT o valor da capacitância sofreu um aumento. O aumento de α com a temperatura foi intrigante, pois podemos ver um crescimento abrupto em torno de 200 K (figura 7.19). O efeito da camada de PEDOT nesses dispositivos foi o de aumentar o valor da distribuição de tempos de relaxação, indicando que nesses dispositivos essa dispersão é mais larga que nos dispositivos sem PEDOT.

Figura 7.19. Variação de α com a temperatura.

7.3.1.5 Ajustes com ITO/B-PF/Al

A figura 7.20 mostra os resultados apresentados no capítulo anterior, dos dispositivos com um polímero emissor derivado de um polifluoreno, que chamamos no decorrer desse trabalho de B-PF. Na figura 7.20 também mostramos os ajustes segundo o modelo de circuito equivalente. Nesse item o ajuste se refere ao dispositivo ITO/B-PF/Al. O ajuste é simbolizado pela linha contínua. A resistência de contato nesse caso manteve-se em 23Ω .

Figura 7.20. Resultados dos ajustes das medidas de impedância do dispositivo ITO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

A variação de τ e R com a temperatura é mostrada na Figura 7.21. Nessa figura observa-se sua diminuição com o aumento da temperatura seguindo o comportamento observado anteriormente com os dispositivos com MEH-PPV.

Figura 7.21. Variação de R e τ com a temperatura obtida do ajuste dos resultados experimentais do dispositivo ITO/B-PF/Al.

A variação de α com a temperatura é mostrada na 7.22a. Na figura 7.22b o gráfico de C vs T mostra que em todo o intervalo de temperatura a capacitância praticamente não varia com a temperatura seguindo o que foi obtido nos resultados apresentados anteriormente. Seu valor não varia muito de 1,5 nF nas diferentes temperaturas

Figura 7.22. Variação de C e α com a temperatura para a estrutura ITO/B-PF/Al.

7.3.1.6 Ajustes com IZO/B-PF/Al

Na figura 7.23 apresentamos o gráfico dos dados experimentais das medidas de impedância, real e imaginária, para a amostra confeccionada com a estrutura IZO/B-PFV/Al, e o ajuste através do modelo, na linha contínua. Podemos verificar diretamente do resultado experimental, que no caso específico desse dispositivo, a resistência de contato R_s apresenta um valor maior que os demais dispositivos apresentados nesse trabalho. Da Figura 7.23(a) podemos ver que seu valor está em torno de $100\ \Omega$.

Figura 7.23. Resultados dos ajustes das medidas de impedância dos dispositivos ITO/B-PF/Al, IZO/B-PF/Al e ITO/PEDOT/B-PF/Al em diferentes temperaturas.

Do ajuste do modelo aos resultados experimentais desse dispositivo, obtemos a variação de τ 7.24a e α 7.24b com a temperatura. Na mesma figura 7.24c mostramos também a variação da capacitância com a temperatura.

Figura 7.24. Parâmetros obtidos do ajuste para a estrutura IZO/B-PF/Al. (a) $\tau \times T$, (b) $\alpha \times T$ e (c) $C \times T$.

Nessas curvas τ e α seguem a tendência mostrada no dispositivo com ITO. Além disso, os parâmetros foram também bem parecidos como podemos observar numa comparação com a figura 7.22. O valor da capacitância em ambas as estruturas não variou muito de 1,5 nF nas temperaturas estudadas. A similaridade nos valores dos parâmetros obtidos aqui revela que o dispositivo com IZO mostrou-se bastante similar ao dispositivo com eletrodo de ITO, o que corrobora com os resultados apresentados no decorrer dos nossos trabalhos.

7.3.2 Modelo de barreiras de Energia livres aleatórias

Alternativamente aos ajustes realizados pelo modelo de circuitos equivalentes, realizamos ajustes dos mesmos resultados usando o modelo de barreiras de energias livres aleatórias (random free energy barrier model – RFEB)^{56,57}, que foi descrito no capítulo 5. Para meios desordenados, nos quais se incluem os materiais poliméricos, esse modelo tem se mostrado adequado por levar em conta a estrutura morfológica desordenada do sistema. Para esse ajuste, a estrutura de um circuito mostrada na figura 7.5, foi mantida, mas substituímos a resistência do modelo de circuito equivalente por um mecanismo de condução convenientemente descrito pelo modelo de Dyre (ver equação 5.38). A figura 7.25 mostra então a nova representação esquemática.

Figura 7.25. Representação esquemática do ajuste utilizando o modelo RFEB.

7.3.2.1 Ajuste com ITO/MEH/PPV

O ajuste das componentes real e imaginária da impedância complexa, obtidas do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al são mostrados na figura 7.26, onde as linhas cheias são os resultados do modelo teórico. Todos os ajustes foram muito bons, a despeito dos ruídos nas medidas da componente imaginária que aparecem em baixas frequências para as medidas feitas em temperaturas mais elevadas. Nesses ajustes a resistência de contato R_s foi, como no caso de circuito equivalente, obtido diretamente do valor experimental valendo 30 Ω .

Figura 7.26. Resultados dos ajustes do dispositivo ITO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

A tabela 7.5 apresenta os valores dos parâmetros $\gamma_{\min}$, σ_0 e C para ajustes feitos para diferentes temperaturas. O valor da capacitância se manteve constante, como esperado, e dela tiramos que o valor da constante dielétrica está próximo de 3, o que está de acordo com a do MEH-PPV.

Tabela 7.5. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo ITO/MEH-PV/Al.

ITO/MEH-PPV/Al	T (K)	R_s (Ω)	$\gamma_{\min}$ (Hz)	$\sigma_0(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	C (nF)
	300K	30	470,0	$8,3 \cdot 10^{-10}$	2,2
	250K	30	80,0	$1,2 \cdot 10^{-10}$	2,2
	200K	30	35,0	$6,5 \cdot 10^{-11}$	2,2
	150K	30	10,0	$1,4 \cdot 10^{-11}$	2,2
	100K	30	5,0	$8,1 \cdot 10^{-12}$	2,2

Os resultados apresentados na tabela 7.5, mostram que apenas os valores $\gamma_{\min}$ e σ_0 variam com a temperatura. Levando-se em conta os fatores geométricos da amostra (L/A), onde L é a espessura do filme polimérico e A é a área ativa do dispositivo (ver item 4.1), os valores de σ_0 são facilmente convertidos em impedância e coincidem com os valores da impedância dc obtida da curva experimental. L/A no caso dos nossos dispositivos foi mantido em torno de 10^{-4} cm^{-1} . Além disso, os valores de $\gamma_{\min}$ obtidos estão em torno da

freqüência crítica das curvas experimentais, e o valor desse parâmetro aumenta à medida que a temperatura da amostra aumenta. Por último, a capacitância se manteve constante com a temperatura e seu valor obtido foi de 2,2 nF. Os valores obtidos na tabela acima podem ser expressos na forma de gráficos para melhor visualização da variação de cada parâmetro com a temperatura. A figura mostra a variação de σ_0 (figura 7.27a), $\gamma_{\min}$ (figura 7.27b) como função da temperatura.

Figura 7.27. Variação de σ_0 e $\gamma_{\min}$ com a temperatura para o dispositivo ITO/MEH-PPV/Al.

7.3.2.2 Ajustes com IZO/MEH-PPV/Al

Nesse item apresentamos o ajuste das componentes real e imaginária da impedância complexa, obtidos para o dispositivo IZO/MEH-PPV/Al. Os ajustes são mostrados na figura 7.28, em que mostra, da mesma forma que para o dispositivo com ITO, que foi possível obter um bom ajuste dos resultados experimentais com o modelo utilizado em todo o espectro de freqüência e para as diferentes temperaturas estudadas. Nesse ajuste a resistência de contato R_s foi mantida em 36Ω .

Figura 7.28. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

Os valores obtidos do ajuste desse dispositivo são apresentados na tabela 7.6.

Tabela 7.6. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo IZO/MEH-PV/Al.

	T (K)	R_s (Ω)	$\gamma_{\min}$ (Hz)	$\sigma_0(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	C (nF)
IZO/MEH-PPV/Al	300K	36	580,0	$9,6 \cdot 10^{-10}$	2,6
	250K	36	70,0	$1,1 \cdot 10^{-10}$	2,6
	200K	36	16,0	$3,6 \cdot 10^{-11}$	2,6
	150K	36	14,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	2,6
	100K	36	12,0	$1,8 \cdot 10^{-11}$	2,6
	50K	36	9,6	$9,6 \cdot 10^{-12}$	2,6

Os resultados apresentados na tabela 7.6, mostram a variação dos valores dos parâmetros $\gamma_{\min}$ e σ_0 com a temperatura. Essa variação, e até mesmo os valores dos parâmetros obtidos foram similares àqueles do ajuste com o dispositivo com ITO. Além disso, considerações similares acerca dos valores de $\gamma_{\min}$ e σ_0 podem ser feitas nesse momento. Inicialmente podemos ver que os valores obtidos estão próximos aos da frequência crítica das curvas experimentais, seguindo a mesma dependência do dispositivo com ITO, ou seja, o valor desse parâmetro aumenta à medida que a temperatura da amostra aumenta. Da mesma forma que o item anterior, a capacitância se manteve constante com a temperatura e seu valor obtido foi de 2,6 nF. Aqui apresentamos em gráficos as dependências dos parâmetros obtidos com a temperatura (figura 7.29).

Figura 7.29. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) e σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo IZO/MEH-PPV/Al.

7.3.2.3 Ajustes com ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al

As curvas $Z'(f)$ e $Z''(f)$ da impedância complexa e os ajustes obtidos para o dispositivo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al são mostrados na figura 7.30, onde é possível observarmos, através das linhas cheias, um bom ajuste dos resultados experimentais com o modelo utilizado em todo o espectro de frequência e nas diferentes temperaturas estudadas.

Figura 7.30. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

Aqui também a resistência de contato R_s foi, como no caso de circuito equivalente, obtido diretamente do valor experimental valendo 25Ω . A tabela 7.7 apresenta os valores dos parâmetros $\gamma_{\min}$, σ_0 e C .

Tabela 7.7. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo ITO/PEDOT/MEH-PV/Al.

ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al	T (K)	R_s (Ω)	$\gamma_{\min}$ (Hz)	σ_0 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	C (nF)
	300K	26	$2,7 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	2,6
	200K	26	45,0	$5,7 \cdot 10^{-11}$	2,6
	150K	26	4,0	$3,9 \cdot 10^{-11}$	2,6
	100K	26	1,0	$1,7 \cdot 10^{-11}$	2,6
	50K	26	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	2,6

Como esperado, o valor da capacitância se manteve constante, num valor de 2,6 nF. O valor de σ_0 está também em concordância com o da resistência mostrado na figura 7.15b, e o valor de $\gamma_{\min}$ muito próximo ao da frequência da inflexão de menor frequência na curva da componente real, como esperado. É importante ressaltar alguns pontos a respeito desses parâmetros. Primeiro, observamos na tabela, que o valor da condutividade de baixa frequência σ_0 , apresenta valor maior em temperatura ambiente, em relação ao dispositivo sem PEDOT (ver tabela 7.5). Por outro lado, nas demais temperaturas, além de mais dispersos, os valores da condutividade são mais baixos. Por último, devemos ressaltar que, não foi possível extrair o valor de σ_0 diretamente do resultado experimental para a temperatura de 50K, e que esse é um valor tirado do parâmetro de ajuste. Isso se deve ao fato de que na curva experimental, correspondente a essa temperatura, nem a frequência de transição para o patamar de baixa frequência, nem mesmo o valor desse patamar puderam ser observados na região de frequências mais baixas. Na figura 7.31 podemos ver na forma de gráficos a variação dos parâmetros com a temperatura.

Figura 7.31. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) e σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo ITO/PEDOT/MEH-PPV/Al.

7.3.2.4 Ajustes com IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al

A figura 7.31 mostra os ajustes das curvas $Z'(f)$ e $Z''(f)$, para o dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al. A resistência de contato R_s , nesse dispositivo foi de $100\ \Omega$ e como pode ser verificado diretamente nas curvas experimentais, valor bastante elevado em relação à maioria dos dispositivos apresentados em nossos estudos.

Figura 7.32. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

A tabela 7.8 apresenta os valores dos parâmetros obtidos.

Tabela 7.8. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PV/Al.

	T (K)	R_s (Ω)	$\gamma_{\min}$ (Hz)	σ_0 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	C (nF)
IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al	300K	100	470,0	$6,3 \cdot 10^{-10}$	2,6
	250K	100	26,0	$3,5 \cdot 10^{-10}$	2,6
	200K	100	9,5	$1,2 \cdot 10^{-11}$	2,6
	150K	100	3,5	$1,7 \cdot 10^{-12}$	2,6
	100K	100	0,2	$1,1 \cdot 10^{-13}$	2,6
	50K	100	0,1	$1,1 \cdot 10^{-13}$	2,6

No caso desse dispositivo, o resumo dos parâmetros obtidos e apresentados na tabela revela que, em relação ao dispositivo sem PEDOT, houve uma pequena diminuição no valor

da condutividade em temperatura ambiente, diferentemente do que foi visto no item anterior. Já em mais baixas temperaturas, ocorre efeito semelhante, ou seja, os valores são menores e mais dispersos. Aqui vale também ressaltar que os parâmetros de 50 e 100K são apenas do ajuste e não puderam ser comprovados pelas curvas experimentais, uma vez que a transição para o patamar de frequência também deve ocorrer em frequências que estão abaixo daqueles em que realizamos a medida. A variação desses parâmetros com a temperatura é mostrada na figura 7.32.

Figura 7.33. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) e σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo IZO/PEDOT/MEH-PPV/Al.

7.3.2.5 Ajustes com ITO/B-PF/Al

Também para a blenda de polifluorenos foi usada a análise pelo modelo de Dyre. Os resultados são mostrados na figura 7.32 são os obtidos com a estrutura ITO/B-PF/Al. A pequena anomalia observada nas curvas $Z'(f)$ para temperaturas 100 e 150K não prejudicaram o bom ajuste aos resultados experimentais. A resistência de contato R_s para essa estrutura foi igual a 25 Ω .

Figura 7.34. Resultados dos ajustes do dispositivo ITO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

Tabela 7.9. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo ITO/B-PF/Al.

ITO/B-PF/Al	T (K)	R_s (Ω)	$\gamma_{\min}$ (Hz)	σ_0 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	C(nF)
	300K	25	200,0	$3,1 \cdot 10^{-10}$	2,6
	250K	25	40,0	$8,7 \cdot 10^{-11}$	2,6
	200K	25	30,0	$3,7 \cdot 10^{-11}$	2,6
	150K	25	8,0	$8,7 \cdot 10^{-12}$	2,6
	100K	25	3,0	$3,7 \cdot 10^{-12}$	2,6

A variação dos valores de $\gamma_{\min}$ e σ_0 com a temperatura são apresentados na tabela 7.9. Essa variação, assim como a dos outros parâmetros, foi similar aos do ajuste com o dispositivo com ITO e MEH-PPV. Aqui também podemos ver que os valores obtidos estão próximos aos da frequência crítica das curvas experimentais, seguindo a mesma dependência do dispositivo com MEH-PPV, ou seja, o valor desse parâmetro aumenta à medida que a temperatura da amostra aumenta. Da mesma forma que observado anteriormente no decorrer desse trabalho, a capacitância manteve-se constante com a temperatura e seu valor situado em torno de 2,6 nF. Aqui apresentamos em gráficos as dependências dos parâmetros obtidos com a temperatura (figura 7.29).

Figura 7.35. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo ITO/B-PF/Al.

7.3.2.6 Ajustes com IZO/B-PF/Al

Os resultados do ajuste para o dispositivo IZO/B-PF/Al são mostrados na figura 7.35. As curvas experimentais, no intervalo de frequências mais baixas na curva de $Z''(f)$ e em torno de 10^2 Hz em $Z'(f)$, apresentaram com alguns ruídos, o que dificultou o ajuste nesses intervalos de frequência. No entanto, de um modo geral, os ajustes obtidos foram considerados bons. Aqui a resistência de contato R_s tem um valor bastante elevado, como já mencionado no ajuste com circuito equivalente, próximo de 100Ω . Os valores dos parâmetros obtidos na tabela 7.10.

Figura 7.36. Resultados dos ajustes do dispositivo IZO/B-PF/Al em diferentes temperaturas. (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$.

Da tabela podemos notar que os valores de σ_0 e $\gamma_{\min}$ obtidos desse ajuste são próximos (embora inferiores) àqueles obtidos para o dispositivo com ITO como mostrado na tabela 7.9. Devemos destacar aqui que, como as curvas de 50 e 100K praticamente se sobrepõem e o patamar de baixa frequência não foi registrado, os valores de σ_0 e $\gamma_{\min}$ não puderam ser obtidos diretamente do resultado de $Z'(f)$.

Tabela 7.10. Parâmetros dos ajustes da curva experimental do dispositivo IZO/B-PF/Al.

	T (K)	R_s (Ω)	$\gamma_{\min}$ (Hz)	$\sigma_0(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	C (nF)
IZO/B-PF/Al	300K	100	160,0	$3,75 \cdot 10^{-11}$	2,0
	250K	100	50,0	$1,5 \cdot 10^{-11}$	2,0
	200K	100	10,0	$2,2 \cdot 10^{-12}$	2,0
	150K	100	3,0	$6,2 \cdot 10^{-12}$	2,0
	100K	100	0,5	$2,1 \cdot 10^{-13}$	2,0
	50K	100	0,5	$1,8 \cdot 10^{-13}$	2,0

Figura 7.37. Variação de $\gamma_{\min}$ (a) σ_0 (b) com a temperatura para o dispositivo IZO/B-PF/Al

Os parâmetros mostrados na tabela 7.10 mostram que eles seguem a variação com a temperatura semelhante à das estruturas. Observamos que tanto $\gamma_{\min}$ quanto σ_0 variam duas ordens de grandeza com o aumento de temperatura.

7.4 Discussão dos Resultados

No item 7.3 apresentamos o ajuste dos resultados experimentais de medidas de impedanciometria por meio do modelo de circuito equivalente que se baseia na associação de elementos de circuitos como resistores e capacitores. Para este ajuste utilizamos um resistor associado em paralelo com um capacitor. Uma resistência série foi incluída para representar a resistência de contato. Mantendo a estrutura de circuito, substituímos o mecanismo de condução do modelo de circuito equivalente pelo modelo de barreiras de energias aleatórias (RFEB), como descrito no capítulo 5.

Os parâmetros obtidos pelo modelo de circuito equivalente se mostraram consistentes com as propriedades dos materiais e dos dispositivos poliméricos. Observamos que o valor da capacitância obtido nas diferentes estruturas foi independente da temperatura e manteve-se entre 2 e 3. Com este valor podemos obter o valor da constante dielétrica (ϵ) do material (MEH-PPV) em torno de 3, que esta em excelente concordância com o que é reportado na literatura⁶². Além disso, observamos que o parâmetro de distribuição de tempos de relaxação apresentou valores relativamente baixos, mostrando que a dispersão de uma possível função distribuição de tempos de relaxação deve ser estreita; essa dispersão, no entanto, aumenta com a temperatura. O valor deste parâmetro para o dispositivo com camada intermediária de PEDOT aumentou, indicando que a presença da camada de PEDOT modificou a distribuição de tempos de relaxação na interface entre o eletrodo transparente e a camada polimérica, mesmo este valor sendo ainda muito pequeno.

Para o ajuste com o modelo RFEB, primeiramente observamos que os parâmetros obtidos são consistentes com os obtidos através do modelo de circuitos equivalentes o que dá maior credibilidade aos ajustes. Podemos notar que o valor de σ_0 está também em excelente concordância com o da resistência mostrado na figura 7.8, enquanto que o valor de

$\gamma_{\min}$ é muito próximo ao da frequência da inflexão que corresponde à transição ao patamar de menor frequência na curva da componente real, como esperado. É importante enfatizar que, apesar de usar quatro parâmetros de ajuste, chamamos a atenção de que os valores de R_s , $\gamma_{\min}$ e σ_o ou são extraídos diretamente das curvas experimentais, ou são a elas confrontados para estimar a validade do valor ajustado. Além disso, a combinação dos modelos de Dyre com o de circuito equivalente – um corroborando os valores obtidos pelo outro – dão maior credibilidade aos modelos e aos parâmetros obtidos. O valor da capacitância também se manteve entre 2 e 3 como no modelo de circuito equivalente. O valor dos parâmetros $\gamma_{\min}$ e σ_o foram bastante similares entre as estruturas com eletrodos transparentes distintos (ITO ou IZO), mostrando que a performance elétrica dos dispositivos foram muito semelhantes. O efeito da camada de PEDOT se fez perceber principalmente na dispersão dos valores dos parâmetros obtidos, principalmente em temperaturas mais baixas. Isso pode ser explicado levando-se em consideração de que a introdução de uma camada adicional deve aumentar a resistência elétrica do dispositivo, portanto, sua impedância real, mas o efeito da temperatura, que se faz notar a 300 K, auxilia no processo de injeção Schottky, fazendo com que a resistência adicional da camada de PEDOT seja anulada pelo aumento da injeção no filme luminescente.

Capítulo 8 - CONCLUSÕES

Essa tese teve como objetivo principal mostrar que o óxido IZO depositado pela técnica de *magneto-sputtering* assistida por rádio frequência (*r.f. magnetron sputtering*), sobre substrato de vidro é um excelente substituto enquanto eletrodo transparente injetor de buracos para dispositivos eletroluminescentes poliméricos (PLEDs). Para isso foi feito um trabalho minucioso sobre as medidas elétricas de dispositivos PLEDs, através de medidas estacionárias *J-V* e alternadas (impedanciometria) feitas em diversas temperaturas. Usamos os polímeros MEH-PPV - *poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno)*, que emite no vermelho-laranja e uma blenda de derivados de polifluoreno, o *poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil)* e o *poli(9,9-di-hexilfluoreno-diilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno)*, que emite na região do azul. Esses dois polímeros foram escolhidos, justamente por terem estruturas eletrônicas bem distintas. Realizamos medidas com estruturas simples, ou seja, feita somente com o filme polimérico “sanduichado” entre o óxido (ITO ou IZO) e o eletrodo metálico (alumínio), e medidas com estruturas mais complexas, ou seja, com uma camada de *poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)* PEDOT:PSS adicional entre o óxido e o polímero. O PEDOT é conhecido por facilitar a injeção de buracos, o que foi comprovado pelos ajustes de nossos resultados com o modelo de Arkhipov, e também por proteger o polímero da contaminação por oxigênio, oriundo do óxido. As medidas de *J-V* para todos os dispositivos, e realizadas em diferentes temperaturas, foram ajustadas pelo modelo de Arkhipov modificado por adição de um termo de tunelamento. A adição desse termo permitiu um melhor ajuste dos resultados na região de campos elevados. Os ajustes foram auto-consistentes, sempre dando valores de parâmetros coerentes com o esperado, sobretudo no que diz respeito sobre sua variação com a temperatura. Da mesma forma os

resultados das medidas alternadas foram coerentes com as de medidas estacionárias, e se complementaram na análise das propriedades elétricas dos dispositivos. Os ajustes para as medidas de impedanciometria foram obtidos por dois modelos diferentes. Um mais empírico e macroscópico, que é o de circuitos equivalentes, e usando uma distribuição de tempos de relaxação, denominado Cole-Cole. O outro modelo, mais elaborado teoricamente, e baseado numa estrutura microscópica do material, denominado “*random free energy barrier model*”. Os parâmetros obtidos por ambos os modelos foram consistentes entre si, e consistentes com as propriedades dos materiais e do dispositivo. Além disso, essa tese proporcionou um trabalho completo que envolveu desde a preparação do material, da deposição do óxido IZO, da caracterização dos polímeros, dos óxidos e dos dispositivos. Foi adquirida também a tecnologia de processamento dos diodos emissores de luz e um estudo detalhado das características elétricas de cada dispositivo. Por fim, a grande contribuição foi a de mostrar que há materiais alternativos a cada parte do dispositivo e que funciona bem para diodos que emitem tanto numa extremidade do espectro visível (vermelho) quanto na outra (azul).

Para trabalhos futuros, propomos a construção de dispositivos PLEDs com IZO usando uma tecnologia mais avançada que permita o estudo do tempo de vida e da eficiência dos dispositivos.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ CHIANG, C.K.; et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letter**, v. 39, p. 1098-1101, 1977.
 - ² SKOTHEIN, T.A. **Handbook of conducting polymers** New York: Marcel Dekker, 1986, Vol 1.
 - ³ NALWA, H.S. **Organic conductive molecules and polymers**. Chichester: John Wiley, 1997.
 - ⁴ BURROUGHES, J. H.; et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539-541, 1990.
 - ⁵ FRIEND, R.; BURROUGHES, J.; SHIMODA, T. Polymer diodes. **Physics World**, v. 12, n. 6, p. 35-40, 1999.
 - ⁶ FAHLMAN, M.; SALANECK, W. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics, **Surface Science**, v. 500, p. 904-922, 2002.
 - ⁷ VACCA, P.; et al. The Relation between the Electrical, Chemical, and Morphological Properties of Indium-Tin Oxide Layers and Double-Layer Light-Emitting Diode Performance. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111 n. 46, p. 17404-17408, 2007.
 - ⁸ HEEGER, A. J. et al. Sólitos in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n. 3, p. 781-850, 1988.
 - ⁹ FRIEND, R. H., Electronic properties of conjugated polymers, **Phys. Chem. Elec. Ions in Cond. Mat.**, 625, 1984.
 - ¹⁰ GREENHAM, N.C.; FRIEND R.H., Semiconductor devices physics of conjugated polymers, **Solid State Physics** v. 49, p. 1-149, 1995.
 - ¹¹ OSADA, T. et al; Polymer-based light emitting devices: investigations on the role of the indium-tin oxide (ITO) electrode, **Synthetic Metals**, v. 96, p. 77-80, 1998.
 - ¹² GREENHAM, N.C.; FRIEND R.H., Light-emitting diodes based on poly(p-phenylenevinilene) and Its derivatives. In: Shinar J., **Organic Light-Emitting Devices – A Survey**, p. 127-153, 2002.
 - ¹³ BRUTTING, W.; BERLEB S.; MUCKL A.G. Devices physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. **Organic Eletronics**, v. 2, p. 1-36, 2001.
 - ¹⁴ BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 140 p. Tese (Doutorado em Ciências – Física Aplicada) Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2002.

-
- ¹⁵ SANTOS, L. F. **Estudo de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz**. 200 p. Tese (Doutorado em Ciências – Física Aplicada) Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2003.
 - ¹⁶ WONG, K. W.; et al. Blocking reactions between indium-tin oxide and poly (3,4-ethylene dioxythiophene): poly (styrene sulphonate) with a selfassembly monolayer. **Applied Physics Letter**, v. 80, n. 15, p. 2788-2790, 2002.
 - ¹⁷ JONG, M. P. et al. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes **Applied Physics Letter** v. 77, 2255-2257, 2000.
 - ¹⁸ CAO, Y. et al. Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. **Synthetic Metals**, v. 87, p. 171-174, 1997.
 - ¹⁹ LEE, HM, et al., Use of ionomer as an electron injecting and blocking material for polymer light-emitting diode. **Applied Physics Letter**, v. 72, p. 2382-2384, 1998.
 - ²⁰ LEE, TW; et al. Polymer light-emitting devices using ionomers as an electron injecting and hole blocking layer. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2128-2134, 2001.
 - ²¹ OLIVATI, C.A. et al. Effect of ion concentration of ionomer in electron injection layer of polymer light-emitting diodes, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 1686-1690, 2006.
 - ²² EISENBERG, A. Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach. **Macromolecules**, v. 3, p. 147-154, 1970.
 - ²³ MA, W.; et al. Thermally stable efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, **Advanced Functional Materials**, v. 15 p. 1617-1622, 2005.
 - ²⁴ TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A., Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letter**, v. 51, n. 12, p. 913-915, 1987.
 - ²⁵ BRAUN, D. HEEGER, A.J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes **Applied Physics Letter**, v. 58, p. 1982-1984, 1987.
 - ²⁶ ELLMER, K. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. **Journal of Physics D. Applied Physics**, v. 34, p. 3097-3108, 2001.
 - ²⁷ FORTUNATO, E. et al; High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature. **Thin Solid Films**, v. 451, p. 443-447, 2004.
 - ²⁸ NUNES, P.; et al. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by r.f. magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 64, p. 293-297, 2002.
 - ²⁹ JEAGER, R.C. **Introduction to microelectronic fabrication**. Reading: Addison-wesley, 1993. v. 5, p. 13.
 - ³⁰ VOSSEN, J.L. CUOMO, J.J. Glow discharge sputter deposition. In: Vossen J. L.; Kern W. **Thin film processes**, New York: Academic Press, 1978, p 12.

-
- ³¹ LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and Physics**, Florida: CRC PRESS, p. 4-163, 1992.
- ³² TAKADA, T.; SUZUKI, K.; NAKANE, M. Highly sensitive ozone sensor. **Sensors and actuators B** v. 13 p. 404-407, 1993.
- ³³ BENDER, M. et al. Highly sensitive ZnO ozone detectors at room temperature. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 42, p. L435-L437, 2003.
- ³⁴ MARTINS, R. et al. Zinc oxide as an ozone sensor. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n 3, p. 1398-1408, 2004.
- ³⁵ PIMENTEL, A.; et al. Role of the thickness on the electrical and optical performances of undoped polycrystalline zinc oxide films used as UV detectors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 1448-1452, 2006.
- ³⁶ GONÇALVES, G.; et al., UV and ozone influence on the conductivity of ZnO thin films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p.1444-1447, 2006.
- ³⁷ NUNES, P.; et al. Effect of dopants on properties of ZnO thin films. **International Journal of Inorganic Material**, v. 3, n. 8, p. 1211-1213, 2001.
- ³⁸ LEE, W.J.; et al. Organic light-emitting diode on indium zinc oxide film prepared by ion assisted deposition dc sputtering system. **Solid-State Electronics**, v. 46, n. 4, p. 477-480, 2002.
- ³⁹ ZUGANG, L.; et al. Organic thin film electroluminescent devices with ZnO:Al as the anode, **Journal of Physics: Condensated Matter**, v. 8, p. 3221-3228, 1996.
- ⁴⁰ XU, D.; et al. An anode with aluminum doped on zinc oxide thin films for organic light emitting devices. **Physics Letters A**, v. 346, p. 148-152, 2005.
- ⁴¹ BARQUINHA P.; et al. Effect of annealing temperature on the properties of IZO films and IZO based transparent TFTs. **Thin Solid Films** v. 515, p. 8450-8454, 2007.
- ⁴² KOCH, N.; et al. Influence of water on the function of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate). **Applied Physics Letter**, v. 90, p. 043512, 2007.
- ⁴³ HUANG, J.; et al. Investigation of the effects of doping and post-deposition treatments on the conductivity, morphology, and work function of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) films. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 290-296, 2005.
- ⁴⁴ KIM, J. S.; et al. Indium-Tin Oxide treatments for single and double layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical and morphological properties and devices performances. **Journal of Applied Physics**, v.84, n. 12, p. 6859-6870, 1998.
- ⁴⁵ 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.

-
- ⁴⁶ YANG, Y., HEEGER, A.J. Polianiline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. **Applied Physics Letter**, v. 64, n. 10, p. 1245-1247, 1994.
- ⁴⁷ DEUS, J., JEFERSON. **Dispositivos orgânicos emissores de luz branca** - Instituto de Química – Universidade Federal do Paraná, Outubro de 2008.
- ⁴⁸ CONWELL, E.M., WU, W. Current-voltage characteristics of polymer light-emitting diodes, **Applied Physics Letter**, v. 70, p. 1867-1869, 1977.
- ⁴⁹ ARKHIPOV, V.I.; et al. Charge injection into light-emitting diodes: theory and experiment, **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 2, p. 848-856, 1998.
- ⁵⁰ 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.
- ⁵¹ MILLER, A.; ABRAHAMS. E. Impurity Conduction at Low Concentrations. **Physical Review** v. 120, n. 3, p. 745 – 755, 1960.
- ⁵² MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy emphasizing solid material and systems**. New York: Wiley Interscience, 1987.
- ⁵³ MEYER, M., KARG, S, RIESS, W. light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 2, p. 1961-1966, 1997.
- ⁵⁴ YONGFANG, L.; at al. Ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: a comparative study. **Chemical Physics Letters**, v. 287, p. 83-88, 1998.
- ⁵⁵ COLE, K. S. COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.
- ⁵⁶ DYRE, J. C. The random free-energy barrier for ac conduction in disordered solids, **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1988.
- ⁵⁷ BIANCHI, R.F.; et al. Alternating electrical conductivity of polyaniline, **Journal of Chemical Physics** v. 110, n. 9, p. 4602-4607, 1999.
- ⁵⁸ ODAGAKI, T.; LAX, M. Coherent-medium approximation in the stochastic transport theory of random media, **Physical Review B**, v. 24, p. 5284-5294, 1981.
- ⁵⁹ GOZZI, G. **Fabricação e caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz com camada ativa de poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno) (MEH-PPV)**. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física Aplicada) Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2008.
- ⁶⁰ BRAUN, D. Electronic injections and conducting process for polymer devices, **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v. 41, p. 2622-2629, 2003.
- ⁶¹ BÖTTCHER C.J.F, BORDEWIJK, **Theory of electric polarization**. Amsterdam: Elsevier, 1978. v. 1 e 2.

⁶² DAVIDS P.S., CAMPBELL I.H., SMITH D.L., **Device model for single carrier organic diodes**, Journal of Applied Physics v. 82, p. 6319-6325, 1997.