



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA – CCN**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF**

**Guilherme Severino Mendes de Araújo**

**O tratamento de superfície do ITO por plasma e a sua influência  
na caracterização elétrica AC e DC de PLEDs**

**Teresina – PI**  
**Fevereiro – 2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA – CCN**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF**

**Guilherme Severino Mendes de Araújo**

**O tratamento de superfície do ITO por plasma e a sua influência  
na caracterização elétrica AC e DC de PLEDs**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós – Graduação em Física da  
Universidade Federal do Piauí como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Física da Matéria Condensada

**Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima**

**Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Leticia Vega**

**Teresina – PI**  
**Fevereiro – 2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

A663t Araújo, Guilherme Severino Mendes de.  
O tratamento de superfície do ITO por plasma e a sua influência na caracterização elétrica AC e DC de PLEDS / Guilherme Severino Mendes de Araújo. – Teresina: 2018.  
103 f.: il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2018.  
Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima.  
Coorientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Leticia Vega.

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Polímeros Conjugados. I. Título.

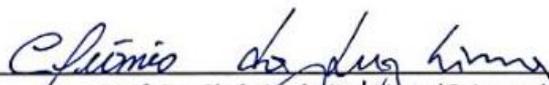
CDD 530.41

# “O tratamento de superfície do ITO por plasma e a sua influência na caracterização elétrica AC e DC de PLEDs”

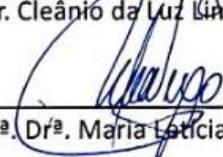
Guilherme Severino Mendes de Araújo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

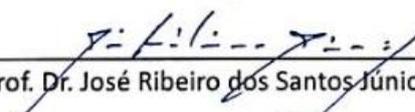
Comissão Julgadora:

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima (Orientador)

  
\_\_\_\_\_

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Leticia Vega/UFPI/

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior/UFPI

  
\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos/UNESP

Aprovada em 27/02/2018

## DEDICATÓRIA

---

*“Amarás o Senhor, teu Deus, de todo o teu coração, de toda a tua alma, de todas as tuas forças e com toda a tua capacidade intelectual” e “Amarás o teu próximo como a ti mesmo”*

***Lucas 10:27***

## AGRADECIMENTOS

---

- A Deus;
- A minha família pelo apoio ao longo destes 7 anos de vida acadêmica. Principalmente aos meus pais Francisco Severino de Araújo e Antônia Soares Mendes e irmãos Francisco Severino de Araújo Júnior e Arcyolly Soares Mendes;
- À Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Letícia Vega pelos ensinamentos ao longo dessa jornada, nos quais nunca poupou esforços para me ajudar e para que os trabalhos prosseguissem.
- Ao Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima, pelos ensinamentos e acompanhamento durante estes 2 anos de Mestrado.
- Grupo de Materiais e Bionanotecnologia e aos Profs. Drs Alexandre Maciel, Angel Hidalgo, Helder Cunha, Edivaldo Queiroz nos quais contribuíram significativamente para o prosseguimento e conclusão do trabalho.
- A todos os professores do Programa de Pós Graduação em Física da UFPI que contribuíram para a minha formação.
- Aos amigos e colegas Adriel, Avelar, Alexandre, Cristino, David, Edmundo, Ferreira Jr, Fred, Gislayllson, Isaías, Janielton, Juliano, Lucas Ramon, Nefe, Orlando e Rosilene.
- Aos órgãos de fomento e instituições pelo apoio financeiro: UFPI, CNPq, CAPES, INEO, FINEP, FAPEPI e Programa de Pós-Graduação em Física/UFPI – PPGF/UFPI.

## RESUMO

---

Na construção de diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs) são usados polímeros como camada ativa e eles são depositados sobre substratos semicondutores e transparentes. O substrato mais comumente usado é o ITO (óxido de Índio e estanho depositado sobre vidro). As propriedades morfológicas e elétricas dele são intensamente estudadas com o fim de melhorá-las para obter um aumento na eficiência destes dispositivos. Neste trabalho estudou-se a influência do tratamento por plasma de argônio, nitrogênio e oxigênio no eletrodo de ITO em dispositivos PLEDs. Para isto foram analisadas as propriedades elétricas (DC e AC) dos dispositivos e as morfológicas (AFM e ângulo de contato) dos eletrodos de ITO. Os filmes que apresentaram uma menor rugosidade e maior uniformidade são os filmes depositados sobre o ITO tratado com plasma de oxigênio. O ângulo de contato mostra que há um aumento na molhabilidade do ITO com o aumento do tempo de plasma deixando a superfície mais hidrofílica. As consequências observadas foram: i) nas medidas  $J \times V$  houve uma redução na tensão de operação de 19,00 V para ITO sem tratamento para 12,02 V para ITO tratado por plasma de Oxigênio; e ii) a impedância mostra que os dispositivos apresentaram relaxação Debye porém, dispositivos com ITO sem tratamento apresentaram uma única frequência de relaxação enquanto que os dispositivos com ITO tratado por plasma apresentaram duas frequências de relaxação. Ao mesmo tempo no decorrer das medidas  $J \times V$ , observou-se o aparecimento de um efeito de corrente anômala na região de 3 V que teve mudança significativa com os dispositivos caracterizados na presença de ar ou vácuo. No mesmo sentido, foi observado que a anomalia na corrente esta estreitamente ligada à presença de ar durante o processo de fabricação, também, há indícios de que o método de medição e o contato na interface ITO/Polímero são parâmetros que podem contribuir para o aparecimento deste fenômeno. Em outras palavras o método de medição e o histórico da amostra são parâmetros importantes no aparecimento do fenômeno.

**Palavras-chave:** Polímeros Conjugados, tratamento de superfície por plasma e PLEDs.

## ABSTRACT

---

In the construction of Polymeric Light Emitting Diodes (PLEDs) polymers are used as the active layer and they are deposited on semiconductive and transparent substrates. The most commonly used substrate is ITO (Indium Oxide and Tin deposited on Glass). Its morphological and electrical properties are intensively studied in order to improve them to obtain an increase in the efficiency of these devices. In this work the effect of argon, nitrogen and oxygen plasma treatment on the ITO electrode in PLED devices was studied. The electrical properties (DC and AC) of the devices and morphological (AFM and contact angle) of the ITO electrodes were studied. The polymer films that presented lower roughness and greater uniformity were those deposited on the ITO treated with oxygen plasma. The contact angle shows that there is an increase in ITO wettability with increasing plasma time leaving the surface more hydrophilic. The observed consequences were: i) in  $J \times V$  measurements there was a reduction in the operating voltage from 19.00 V for ITO without treatment to 12.02 V for ITO treated by Oxygen plasma; and ii) the impedance shows that the devices exhibited Debye relaxation, but untreated ITO devices exhibited a single relaxation frequency while plasma treated ITO devices had two relaxation frequencies. At the same time during  $J \times V$  measurements, the appearance of an anomalous current effect in the region of 3 V was observed that did not have significant change with the devices characterized in the presence of air or vacuum. In the same sense, it was observed that the current anomaly is strictly related to the presence of air during the manufacturing process. Moreover, there are indications that the measurement method and the contact at the ITO / Polymer interface are parameters that may contribute to the appearance of this phenomenon. In other words, the measurement method and sample history are important parameters in the appearance of the phenomenon.

**Keywords:** Conjugated polymers, plasma surface treatment, PLEDs.

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1 - Alguns polímeros a) condutores e b) semicondutores. ....	23
Figura 2 - (a) Hibridização $sp^2$ do carbono e ligação dupla carbono-carbono e (b) Orbital molecular $\pi$ e $\pi^*$ . ....	24
Figura 3 - Estrutura molecular do poliacetileno a) na forma <i>trans</i> e b) na forma <i>cis</i> com um defeito estrutural (sóliton). ....	25
Figura 4 - Ilustração dos níveis de energia do poliacetileno: a) Ilustração dos orbitais moleculares para baixa e alta dopagem e b) Ilustração no regime de bandas de energia com solitons positivamente carregado, neutro e negativo. ....	26
Figura 5 - Configuração de bandas de energia a) sem e b) com instabilidade de Pierls. ....	26
Figura 6 - Estrutura molecular do PPP nas suas formas Benzenoide, Quinoide e produção do estado quinoide mediante retirada de elétrons via dopagem. ....	27
Figura 7 - Ilustração de injeção de cargas no polímero: a) Injeção de buracos, c) injeção de elétrons e c) recombinação do par elétron-buraco (éxciton) na matriz polimérica e emissão de luz. ....	28
Figura 8 - Representação do par elétron-buraco (éxciton) na molécula (alguns monômeros) do PPP. ....	28
Figura 9 - Arquitetura de um PLED com uma camada simples. ....	29
Figura 10 - Curva $I(\text{mA}) \times V(\text{Volt})$ característica de um PLED. ....	30
Figura 11 - Modelo de bandas de energia com o MEH-PPV como camada ativa, ITO como cátodo, metais diferentes (a direita) e alumínio (a esquerda), como cátodo. ....	30
Figura 12 - Representação dos níveis de energia de um metal e um semicondutor tipo “n” a) antes e b) depois do contato. ....	32
Figura 13 - Esquema de bandas de energia com a camada dipolar na interface e o não alinhamento dos níveis de Fermi. ....	32
Figura 14 - b) Estrutura de um dispositivo com o PPV como camada ativa e Al e ITO como eletrodos e a) ilustração dos regime de bandas para o referido dispositivo. ....	34
Figura 15 - Representação da impedância no plano complexo. ....	41
Figura 16 - Circuito com capacitor (C) e resistor (R) em paralelo. ....	42
Figura 17 - Modelos de circuito equivalente a) para volume do polímero e b) levando em consideração a interface. $R_s$ é a resistência Ohmica relativa aos eletrodos, $R_v$ , $R_i$ , $C_v$ e $C_i$ são as resistencias e capacitancias do volume da interface, respectivamente. .	43

Figura 18- Ilustração do funcionamento de um AFM e (b) Imagens: chip (500 $\mu\text{m}$ ), Sistema ponta “cantilever” (50 $\mu\text{m}$ ) e ponta (10 $\mu\text{m}$ )......	48
Figura 19 - Verificação da tensão superficial de um filme líquido deslocado por $dx$ e tamanho $b$ . .....	51
Figura 20 - Gota de água numa superfície e configuração das 3 fases distintas com suas respectivas tensões superficiais, interfaces: sólido-líquido, sólido-ar e líquido-ar. ....	52
Figura 21 - b) Estrutura molecular do PPV e a) o seu derivado, MEH-PPV. ....	53
Figura 22 - Estrutura molecular do polímero condutor PEDOT:PSS. ....	54
Figura 23 - Processo de seleção da faixa de ITO (Decapagem do ITO). ....	56
Figura 24 - a) Plasma Etch modelo PE-50, disponível no DF-CCN-UFPI e b) brilho característico do gás devido a descarga elétrica e formação do plasma.....	58
Figura 25 - Etapas na fabricação de filmes “spin coating”: a) Deposição da solução no substrato, b) Preenchimento total da superfície (Antes da rotação) , c) e d) rotação e evaporação do solvente, respectivamente.....	59
Figura 26 - Fotografia de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al na forma final. ....	60
Figura 27 - a) Eletrometro Keithley 6417 (parte superior), Impedanciômetro Modelo Solatron 1260 (parte inferior) e b) criostato, disponível no DF- CCN - UFPI.....	63
Figura 28 - NT-MDT-NTEGRA Spectra, Microscópio de Força Atômica e Raman com linhas em 473 e 785 nm, disponível no DF- CCN - UFPI. ....	64
Figura 29 - Tensiômetro óptico <i>Theta Life</i> , TF 1000. Disponível no DF- CCN - UFPI.	64
Figura 30 - Perfilômetro Brucker DektakXT Stylus. Disponível no DF- CCN - UFPI.	65
Figura 31 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) a) em escala linear e b) semi-log para o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3, medido no criostato, sob vácuo e no escuro. (MÉTODO DC 1) .....	66
Figura 32 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) a) em escala linear e b) semi-log para o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3, medido no criostato, no ar e no escuro. (MÉTODO DC 1). ....	67
Figura 33 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) em escala linear e semi-log para o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3, medido na câmara a1) e a2) variando o fluxo de argônio, b1) e b2) comparação antes e depois do fluxo (medidos no ar) e c1) e c2) comparação criostato/câmara (medidos no ar). (MÉTODO DC 1).....	69
Figura 34 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) em escala linear e semi-log para o dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG – ponto P3, a1) e a2) comparação ar-vácuo	

medido no criostato, b1) e b2) medido na câmara variando o fluxo de argônio e c1) e c2) comparação antes-depois do fluxo câmara, medido no ar. (MÉTODOS DC 1). .....	70
Figura 35 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) em escala linear e semi-log para a1) e a2) os dispositivos com diferentes tratamentos ITO(ST;PAr;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C8,5) FG e b1) e b2) gráfico $E(\text{u.a})$ x $V(\text{Volts})$ para dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG. (MÉTODOS DC 1).....	72
Figura 36 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) em escala linear para dispositivos dispositivo ITO(ST;PAr;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C8,5) FG , medidos do criostato, no escuro e em vácuo. (MÉTODOS DC 2). .....	73
Figura 37 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) em escala semi-log (modo direto) para dispositivos dispositivo ITO(ST;PAr;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/MEH(C8,5) FG, medidos do criostato, no escuro e em vácuo. (MÉTODOS DC 2). .....	74
Figura 38 - Gráficos $\text{Log}(J)$ x $\text{log}(V)$ , $\text{Ln}(J/V)$ x $V^{1/2}$ e $\text{Ln}(J/V^2)$ x $V^{-1}$ para dispositivos ITO(ST)/MEH(C8,5) FG medidos no criostato, no escuro em vácuo.....	75
Figura 39 - Gráficos $\text{Log}(J)$ x $\text{log}(V)$ , $\text{Ln}(J/V)$ x $V^{1/2}$ e $\text{Ln}(J/V^2)$ x $V^{-1}$ para dispositivos ITO(PAr)/MEH(C8,5) medidos no criostato, no escuro em vácuo. ....	76
Figura 40 - Gráficos $\text{Log}(J)$ x $\text{log}(V)$ , $\text{Ln}(J/V)$ x $V^{1/2}$ e $\text{Ln}(J/V^2)$ x $V^{-1}$ para dispositivos ITO(PN <sub>2</sub> )/MEH(C8,5) medidos no criostato, no escuro em vácuo. ....	77
Figura 41 - Gráficos $\text{Log}(J)$ x $\text{log}(V)$ , $\text{Ln}(J/V)$ x $V^{1/2}$ e $\text{Ln}(J/V^2)$ x $V^{-1}$ para dispositivos ITO(PO <sub>2</sub> )/MEH(C8,5) medidos no criostato, no escuro em vácuo. ....	78
Figura 42 - Normalização das curvas $\text{log}(J)$ x $\text{log}(V)$ dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/MEH(8,5) FG.....	79
Figura 43 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) em escala linear para dispositivos ITO(ST;PAr;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C8,5) FG, medidos no criostato, no escuro e em vácuo. (MÉTODOS DC 2). .....	80
Figura 44 - $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts), em escala linear, do dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG medidos com diferentes polarizações.....	81
Figura 45 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x Tensão(Volts) em a) escala linear e b) semi-log para dispositivos ITO(ST;PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C9) FG, medidos no criostato, no escuro e em vácuo. E gráficos $\text{log}(J)$ x $\text{log}(V)$ para dispositivo c) ITO(ST)/PDT/MEH(C9) FG e d) ITO(PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C9) FG. (MÉTODOS DC 2).....	82
Figura 46 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$ x $V$ (Volt), em escalas linear e semi-log, para dispositivos a1),a2) ITO(ST)/MEH DG, b1),b2) ITO(PAr)/MEH DG, c1),c2) ITO(PN <sub>2</sub> )/MEH DG, d1),d2) ITO(PO <sub>2</sub> )/MEH DG. ....	85

Figura 47 - Gráficos $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V$ (Volt), em escalas a) linear e b) semi-log, para dispositivos ITO(ST;PAr;PN <sub>2</sub> , PO <sub>2</sub> )/MEH(C7) FG. ....	86
Figura 48 - Gráficos das partes real e complexa da impedância dos dispositivos ITO/MEH(8,5) a) ST, b) PAr, c) PN <sub>2</sub> e d) PO <sub>2</sub> . ....	87
Figura 49 - Impedâncias a) Real e b) complexa somente da contribuição do volume dos dispositivos ITO/MEH(8,5) DG com ITO tratados por plasma e comparação com as curvas experimentais do dispositivo sem tratamento. ....	89
Figura 50 - Gráfico das componentes real e imaginária do dispositivo ITO(PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C8,5) FG medidas no ar e em vácuo, com DC bias à 3 V. ....	89
Figura 51 - Figura AFM: Imagens de AFM de uma área de 25 $\mu\text{m}^2$ dos substratos (sem tratamento e submetidos a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio) e dos filmes finos de PEDOT e PEDOT-MEH-PPV sobre o ITO com os respectivos tratamentos de superfície. ....	92
Figura 52 - Distribuição de alturas das imagens de AFM dos substratos (sem tratamento e submetidos a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio) e dos filmes finos de PEDOT e PEDOT-MEH-PPV. ....	94
Figura 53 - Ângulo de contato em função do tempo de exposição do ITO a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio. ....	95

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1 - Parâmetros de deposição do PEDOT:PSS. ....	59
Tabela 2 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 8,5 mg/ml. ....	61
Tabela 3 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 8,5 mg/ml. ....	61
Tabela 4 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 9 mg/ml. ....	61
Tabela 5 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 9 mg/ml. ....	61
Tabela 6 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, construídos dentro da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 7 mg/ml. ....	61
Tabela 7 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PAR;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/MEH(8,5), construídos fora da “Glove Box”. ....	62
Tabela 8 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PO <sub>2</sub> )/MEH(9) construídos fora da “Glove Box”. ....	62
Tabela 9 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PAR;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/PTD/MEH(8,5) construídos fora da “Glove Box”. ....	62
Tabela 10 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PO <sub>2</sub> )/PTD/MEH(9) construídos fora da “Glove Box”. ....	62
Tabela 11 - Valores das tensões de condução para os dispositivos ITO/MEH(C8,5) FG. ....	73
Tabela 12 - Intervalos de tensão para os correspondentes modelos J x V dos dispositivos ITO(ST;PAR;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> ). ....	79
Tabela 13 - Valores das resistências e capacitâncias dos dispositivos ITO(ST;PAR;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/MEH(C8,5) FG extraídos do ajuste da figura 43 da componente real (R <sub>s</sub> =100 Ohm). ....	88
Tabela 14 - Valores das resistências e capacitâncias dos dispositivos ITO(ST;PAR;PN <sub>2</sub> ;PO <sub>2</sub> )/MEH(C8,5) extraídos do ajuste da figura 43 da componente imaginária. ....	88

Tabela 15 - Parâmetros obtidos do análise estatística das imagens de AFM dos substratos (sem tratamento e submetidos a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio) e dos filmes finos de PEDOT e PEDOT-MEH-PPV .....	93
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

$\chi$	Afinidade Eletrônica
Al	Alumínio
AM	Amplitude Modulada
$\phi_b$	Barreira de potencial na interface para injeção de buracos
$\phi_e$	Barreira de potencial na interface para injeção de elétrons
Ca	Cálcio
$F$	Campo Elétrico
$e$	Carga Elétrica
Cu	Cobre
$\sigma_{KU}$	Coefficiente de Kurtosis
$\sigma_{SK}$	Coefficiente de Skewness
$Z''(\omega)$	Componente Imaginária da Impedância
$Z'(\omega)$	Componente Real da Impedância
$k_B$	Constante de Boltzmann
$h$	Constante de Planck
$K$	Constante Dielétrica
AC	Corrente Alternada (“ <i>Alternating Current</i> ”)
DC	Corrente Contínua (“ <i>Direct Current</i> ”)
SCLC	Corrente Limitada por Carga Espacial (“ <i>Space Charge Limited Current</i> ”)
$J$	Densidade de Corrente
$n$	Densidade de portadores de cargas
DG	Dentro da “ <i>Glovebox</i> ”
$V_d$	Diferença de Potencial de Contato
$p(h)$	Distribuição de Alturas
$\eta$	Eficiência de injeção de cargas
$E_t$	Energia de Aprisionamento da Armadilha
$E_F$	Energia de Fermi

$L$	Espessura
$\phi$	Fase
FG	Fora da “ <i>Glovebox</i> ”
FN	<i>Fowler-Northein</i>
$\omega$	Frequência Angular
FM	Frequência Modulada
$h(\vec{r})$	Função Altura
$\Phi$	Função de Trabalho
HOMO	“ <i>Highest Orbital Molecular Orbital</i> ”
HIL	“ <i>Hole Injector Layer</i> ”
In	Índio
$dA$	Infinitesimal de Área
$dW$	Infinitesimal de Trabalho
LUMO	“ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ”
Mg	Mercúrio
AFM	Microscopia de Força Atômica (“ <i>Atomic Force Microscope</i> ”)
$\mu$	Mobilidade dos portadores de cargas
$ Z(\omega) $	Módulo da Impedância
$\sigma_n$	Momento Central
NDR	“ <i>Negative Differential Resistance</i> ”
OLED	“ <i>Organic Light Emitting Diode</i> ”
Au	Ouro
ITO	Óxido de Índio-Estanho (“ <i>Indium Tin-oxide</i> ”)
$\epsilon_0$	Permissividade Elétrica no Vácuo
$\epsilon_r$	Permissividade Elétrica Relativa
PLED	“ <i>Polymeric Light Emitting Diode</i> ”
MEH-PPV	Poli (2–metoxi–5- (2’etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno)
PPP	Poli (P-Fenileno)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato)

P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PPV	Poli(p-fenilenovinileno)
PA	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PCs	Polímeros Condutores
$\zeta$	Potencial de Ionização
R	Resistência Elétrica
RS	<i>“Richrdson-Shottky”</i>
$\sigma_{RMS}$	Rugosidade Média Quadrática
$T$	Temperatura absoluta
$T_t$	Temperatura das Armadilhas
$V$	Tensão Elétrica
$\gamma$	Tensão Superficial
TFL	<i>“Trap Filling Limited”</i>

## SUMÁRIO

---

RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	xiv
SUMÁRIO.....	xvii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....	20
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
2.1. Propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados e aplicações.....	23
2.2. Diodo Emissor de luz polimérico (PLED) .....	29
2.3. Interface Metal/Polímero .....	31
CAPÍTULO 3. MODELOS DE INJEÇÃO E TRANSPORTE DE CARGAS NO REGIME DE CAMPOS ELÉTRICOS ESTACIONÁRIOS – DC .....	35
3.1. Transporte e Cargas em polímeros Conjugados .....	35
3.2. Transporte de buracos em polímeros conjugados – Modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC).....	36
3.3. Transporte de elétrons em polímeros conjugados – Modelo de corrente limitada por cargas armadilhadas (TFL).....	37
3.4. Modelo de injeção termiônica – Modelo de Richardson-Schottky .....	38
3.5. Modelo de transporte de cargas por tunelamento (Emissão de campo) – Tunelamento de Fowler Nordheim.....	39
CAPÍTULO 4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (AC) EM POLÍMEROS CONJUGADOS .....	40
4.1. Impedâncias real e complexa.....	40
4.2. Modelos para $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ em PLEDs .....	42

4.3. Modelo Cole – Cole.....	44
4.4. Modelos Davidson-Cole e Havriliak-Negami .....	45
CAPÍTULO 5. CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE .....	47
5.1. Microscopia por força atômica .....	47
5.1.1. Princípios de Funcionamento .....	47
5.1.2. Estudo da Morfologia da Amostra .....	49
5.1.2.1. Estatística de 1° Ordem .....	49
5.2. Ângulo de Contato.....	50
5.2.1. Tensão Superficial .....	50
5.2.2. Equação de Young e o Ângulo de Contato Estático.....	52
CAPÍTULO 6. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	53
6.1. MEH – PPV .....	53
6.2. PEDOT:PSS .....	54
6.3. Óxido de Índio-Estanho (ITO) .....	55
6.4. Técnicas de Fabricação dos Dispositivos .....	55
6.4.1. Preparação das Soluções.....	56
6.4.2. Decapagem do ITO.....	56
6.4.3. Processo de limpeza do ânodo (ITO) .....	56
6.4.3.1. Limpeza por Plasma .....	57
6.4.4. Deposição dos filmes (“ <i>Spin coating</i> ”) e evaporação dos eletrodos metálicos (Al) .....	58
6.4.4.1. Deposição dos filmes de PEDOT:PSS e MEH-PPV pelo método “ <i>spin coating</i> ” .....	59
6.5. Técnicas de Caracterização dos Dispositivos.....	62
6.5.1. Caracterização elétrica: Densidade de corrente x tensão (DC) e espectroscopia de impedância. ....	62
6.5.2. Microscopia por força atômica, análise por ângulo de contato e perfilometria .....	63

CAPÍTULO 7. RESULTADOS .....	66
7.1. Caracterização elétrica DC .....	66
7.2. Caracterização elétrica AC .....	86
7.3. Caracterizações das superfícies: AFM e Ângulo de Contato .....	90
CONCLUSÕES .....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta de que polímeros e algumas moléculas orgânicas (de baixo peso molecular - BPM) poderiam conduzir eletricidade e que poderiam compor camada ativa em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [1-3], tem-se intensificado os esforços para o melhoramento destes com relação aos dispositivos produzidos a base de semicondutores inorgânicos, como o germânio e o silício. Apesar dos avanços relacionados à eletrônica orgânica os dispositivos construídos a base destes materiais apresentam limitações com relação aos semicondutores inorgânicos, principalmente problemas relativos à sua condutividade elétrica, eficiência, estabilidade no ar e durabilidade. Durante muito tempo a perspectiva no campo de pesquisa em polímeros e moléculas orgânicas condutoras e semicondutoras era a substituição destes pelos semicondutores inorgânicos. Atualmente, a tentativa não é a substituição total, mas sua aplicação em dispositivos de sistemas particulares: relativos à engenharia na construção destes dispositivos. Devido as suas propriedades elétricas, eletroquímicas, ópticas (na região do espectro eletromagnético visível) bem como o seu baixo custo e versatilidade (relativo à arquitetura do dispositivo) na produção, podem ser aplicados em tecnologias de apelo global, tais como fonte de energia renovável: Painéis fotovoltaicos. Os materiais que compõe as camadas ativas em dispositivos optoeletrônicos podem ser classificados em duas classes: Os polímeros e as moléculas orgânicas (de baixo peso molecular). Devido às diferentes características que ambos possuem os métodos de fabricações podem ser distintos [4][5].

Os materiais orgânicos são compostos formados, basicamente, de carbono (C), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>), possuindo ligações alternadas simples ( $\sigma$ ) e dupla ( $\sigma$  e  $\pi$ ) ao longo da sua cadeia. São as ligações  $\pi$  provenientes da hibridização  $sp^2$  que tornam estes materiais interessantes para aplicação em eletrônica e optoeletrônica. Para cada ligação  $\pi$  ligante existe um par anti-ligante  $\pi^*$ , sendo a primeira preenchida por um par de elétrons e a segunda compõe um nível maior de energia, ausente de elétrons, no estado fundamental. O nível de energia entre os estados  $\pi$  e  $\pi^*$ , geralmente, estão na região do ultravioleta visível. A sequência de ligações simples e duplas (conjugação) destes materiais resultam num conjunto de níveis eletrônicos que dão origem a “bandas” de energia, análoga as observadas nos semicondutores inorgânicos, que são definidas como “*Highest Orbital Molecular Orbital*” (HOMO) e “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” (LUMO), referentes aos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente. Estas características

em conjunto com as propriedades de transporte de cargas (devido à dopagem química ou processos de injeções de cargas via campo elétrico) destes materiais conduziram nos últimos anos a uma vasta aplicação destes em: Diodo Emissor de Luz Orgânico/Diodo Emissor de Luz Polimérico (“*Organic Light Emitting Diode/Polymeric Light Emitting Diode*” – OLEDs/PLEDs), Células fotovoltaicas e transistores [6][7].

Os métodos para a produção de dispositivos é vasto e, como já referido anteriormente, dependerá de qual material será usado e, além disso, qual dispositivo quer-se produzir. Em geral, moléculas orgânicas semicondutoras BPM, geralmente, são insolúveis em água ou solventes orgânicos, enquanto que polímeros são solúveis na maioria dos solventes orgânicos. Essas características estão intimamente ligadas à produção dos dispositivos. Devido à impossibilidade de solubilidade das moléculas orgânicas BPM os métodos de fabricação de filmes finos se dão por evaporação térmica em alto vácuo. Dependendo da finalidade é necessário o processamento destas em solução, para reverter esse quadro são adicionados grupos laterais, na rota de síntese, a sua cadeia principal para torná-los solúveis. Já os polímeros semicondutores podem ser produzidos em larga escala (devido a sua solubilidade), o que os tornam atraentes na produção de painéis fotovoltaicos orgânicos, na grande área de energias renováveis. São vastos os métodos de deposição na produção dos dispositivos: evaporação térmica, “*roll to roll, ink-jet, layer by layer, spin coating, doctor blade, Slot die coating, spray deposition, lamgmuir e lamgmuir-bloget*”. Dentre elas a mais popular está à técnica por “*spin coating*” para compostos poliméricos, esta consiste na deposição de solução (impossibilitando, em geral, o uso de moléculas orgânicas BPM) em um substrato de vidro coberto com um eletrodo semicondutor transparente, geralmente Óxido de Índio-Estanho (“*Indium Tin-Oxide*” - ITO), e posteriormente submetido à rotação, o resultado é um filme fino homogêneo da ordem de nanômetros [8].

Os PLEDs são organizados em multicamadas heteroestruturadas, a arquitetura básica consiste na formação de estrutura do tipo “sanduíche” Anodo/Polímero (Camada ativa)/Cátodo. O funcionamento de um PLED ocorre, basicamente, na injeção de portadores de carga nas interfaces anodo/polímero (injeção de buracos) e Polímero/cátodo (injeção de elétrons), recombinação de cargas (éxciton) na matriz polimérica e emissão de luz. Devido às barreiras de potencial elétrico nas interfaces polímero eletrodo (Ânodo/Polímero ou Cátodo/Polímero, proveniente das funções de trabalho dos eletrodos e dos orbitais HOMO e LUMO) há um desequilíbrio na taxa de injeção de elétrons e buracos tornando o funcionamento de alguns dispositivos

majoritariamente a mobilidade de buracos ou a mobilidade de elétrons. Uma melhor resposta elétrica dos dispositivos PLEDs obtém-se, através da inserção de camadas injetoras de buracos (“*Hole Injection layer*” - HIL) entre o óxido semiconductor transparente e a camada ativa polimérica. Isto permite uma redução na tensão de condução do PLED, devido a um melhor alinhamento entre a função de trabalho do óxido condutor e o nível HOMO do Polímero [9]. Para termos uma melhor interação entre as interfaces dos dispositivos as superfícies devem ser uniformes. No processo de fabricação destes dispositivos vários fatores devem ser levados em consideração, um deles é ter uma boa interação na interface ITO/Camada ativa e Camada ativa/Al. Na relação de interface entre ITO/Camada ativa é necessário ter uma atenção especial na preparação do ITO antes da deposição do filme. O processo de limpeza do ITO é fundamental para encontrarmos um melhor efeito de interface entre ITO/Camada ativa.

Diante disso, neste trabalho foram realizados estudos da influência do tratamento por plasma na caracterização no regime de Corrente Alternada (“*Alternating Current*” – AC) e Corrente Contínua (“*Direct Current*” – DC) do dispositivo com a seguinte estrutura ITO/Camada ativa/Al e ITO/HIL/Camada ativa/Al. Para a camada ativa foi usada o polímero semiconductor MEH – PPV e a HIL é formada por filmes “*spin coating*” do polímero PEDOT:PSS. No decorrer do trabalho foi observado na caracterização no regime de campos elétricos estacionários, mais especificamente, nas medidas Corrente x Tensão, um efeito descrito na literatura descrito como “*Anomalous Current*” (Corrente Anômala) ou “*Negative Differential Resistance*” (NDR) (Diferencial de Resistência Negativa) em baixas tensões. Este por sua vez, também, será discutido neste trabalho. Para as caracterizações DC foram realizados experimentos Corrente x Tensão. As caracterizações AC foram analisadas pela técnica de espectroscopia de impedância.

Esta dissertação será dividida em capítulos como segue: No capítulo 2 será discutido parte dos fundamentos teóricos relacionados aos polímeros condutores, nos capítulos 3, 4 e 5 os fundamentos teóricos com relação as caracterizações elétricas DC, AC e as caracterizações de superfície. No capítulo 6 serão apresentados os materiais e os equipamentos utilizados para a construção dos PLEDs. No capítulo 7 serão apresentados e discutidos os resultados referentes às caracterizações elétrica DC e AC bem como as caracterizações de superfície por Microscopia por Força Atômica e Ângulo de contato.

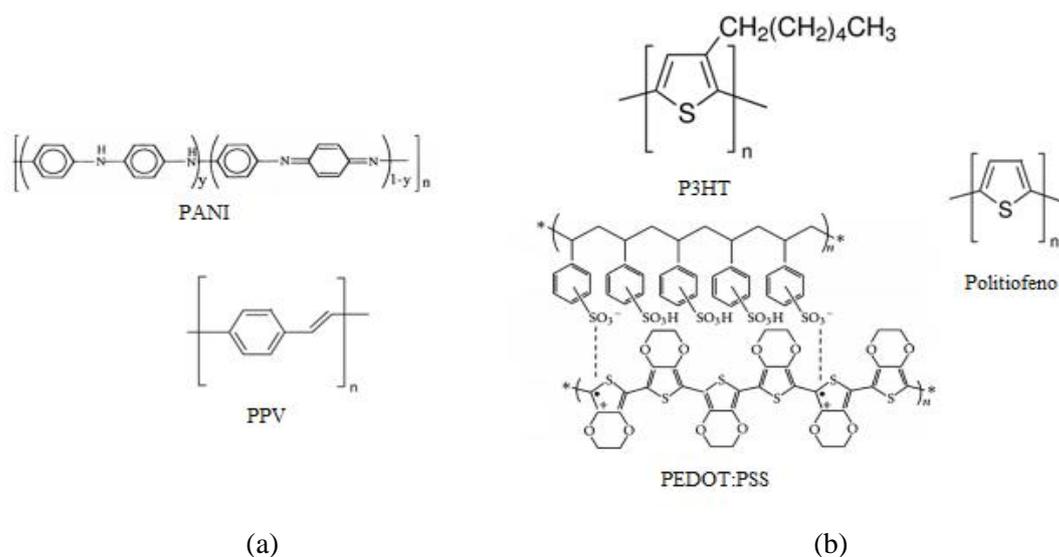
## CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será discutido as considerações teóricas referentes as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados e aplicações, uma delas é o diodo emissor de luz polimérico (PLED). Nesse mesmo sentido será discutido as propriedades eletrônicas na interface metal/polímero, estritamente fundamental para o desenvolvimento do trabalho.

### 2.1. Propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados e aplicações

Os polímeros (Do grego “*poli*” = muitos, “*meros*” = partes) conjugados são macromoléculas orgânicas formadas por unidades mais simples que apresentam baixo peso molecular, os monômeros, cujas ligações são alternadas entre simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ). Estes materiais têm atraído o interesse de pesquisadores, nos últimos anos (principalmente em optoeletrônica), devido às propriedades eletrônicas, eletroquímicas, ópticas, mecânicas, baixo custo de produção, fácil processabilidade, possibilidade de recobrimento de grandes áreas e permitindo a possibilidade de interdisciplinaridade das áreas de pesquisa como Química, Física e Engenharia de Materiais, entre outras. A Figura 1 mostra as estruturas moleculares de alguns dos polímeros condutores e semicondutores que são comumente referenciados na literatura [10-15]:

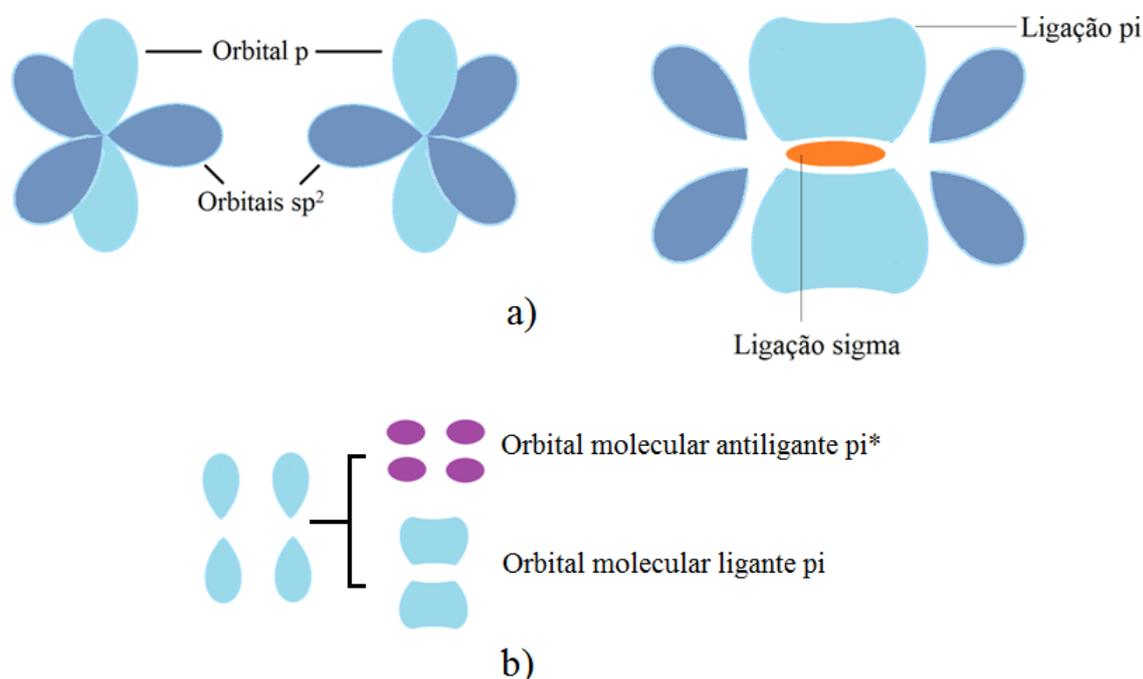
Figura 1 - Alguns polímeros a) condutores e b) semicondutores.



Fonte: Adaptada das referencias [10][11] e [www.sigmaaldrich/materials](http://www.sigmaaldrich/materials).

Dentre as características apresentadas anteriormente uma das mais importantes são suas propriedades eletrônicas, mais especificamente a ligações  $\sigma$  seguidas de uma hibridização  $sp^2$  do carbono, resultando na ligação  $\pi$ . A alternância dos orbitais  $\pi$  ao longo da cadeia dá origem a bandas de energia análoga aos semicondutores inorgânicos. Para cada par ligante  $\pi$ , preenchidas por elétrons, numa ligação existe outro par anti – ligante  $\pi^*$ , ausente de elétrons. A Figura 2 apresenta a hibridização  $sp^2$  do carbono e ligação dupla carbono-carbono. A sobreposição de orbitais ligante e anti – ligante ao longo da cadeia polimérica dão origens aos níveis HOMO, resultante dos pares ligante  $\pi$ , e LUMO, proveniente dos pares anti-ligante  $\pi^*$ , que sugestivamente significam: Orbital Molecular Mais Alto Ocupado e Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado, respectivamente, com um intervalo de energia proibida  $E_g$  (“*Band Gap*”). O caráter condutor, semicondutor e isolante destes materiais são, analogamente aos inorgânicos, estritamente ligados ao intervalo de energia  $E_g$  [16][17].

**Figura 2 - (a) Hibridização  $sp^2$  do carbono e ligação dupla carbono-carbono e (b) Orbital molecular  $\pi$  e  $\pi^*$ .**

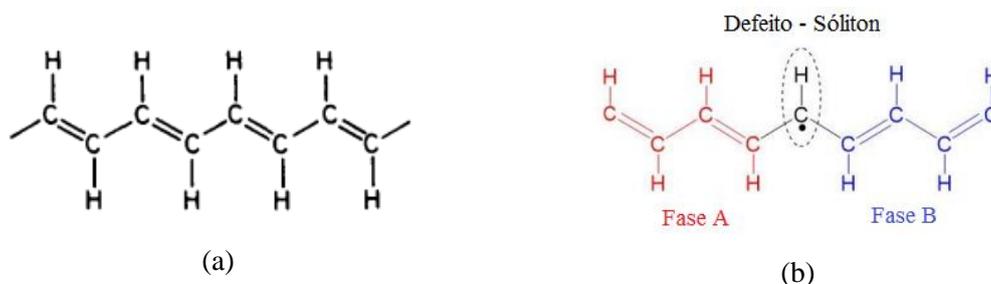


**Fonte: Autoria própria.**

Uma das descobertas mais significativas no campo da eletrônica orgânica foram os trabalhos pioneiros com o poliacetileno (PA) no final da década de 70, quando no

laboratório de Hideki Shirakawa, um aluno teria utilizado, por engano, um valor 1.000 vezes maior do catalisador para sintetizar o poliacetileno. O resultado seria um filme orgânico com características condutoras, brilhoso e prateado [1]. Devido à simplicidade do poliacetileno ele pode ser usado como modelo para apresentarmos as diferenças com relação às estruturas eletrônicas dos PCs (Polímeros condutores). O poliacetileno é um sistema conjugado e pode ser considerado como um sistema quase unidimensional com ligações simples  $\sigma$  no plano xy e ligações  $\pi$  no eixo z. Devido sua cadeia ser bastante longa (n unidades monoméricas repetidas) possui duas estruturas diferentes com a mesma energia [16][18]. Essa configuração pode ficar mais bem compreendida de acordo com a Figura 3 a).

**Figura 3 - Estrutura molecular do poliacetileno a) na forma *trans* e b) na forma *cis* com um defeito estrutural (sóliton).**

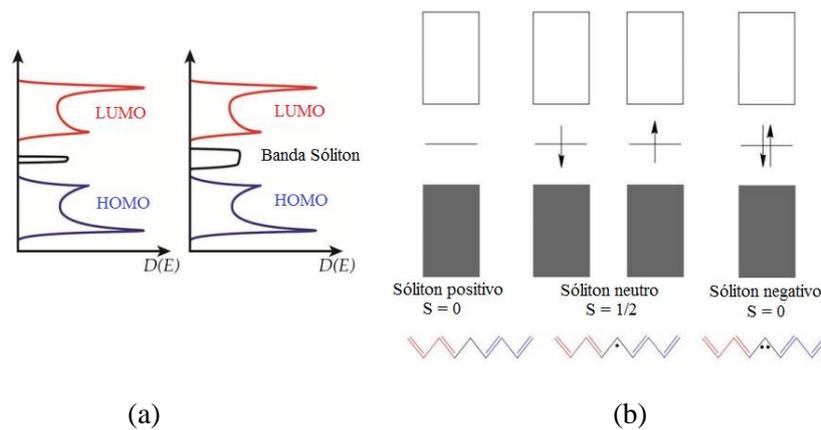


Fonte: Adaptada da referência [1][16].

A Figura 3 b) apresenta uma cadeia de poliacetileno com um defeito na sua estrutura (sóliton – “Quase-Partícula” neutra de spin 1/2) representado pelo ponto escuro, produzindo duas fases A e B com estruturas diferentes, entretanto como referido anteriormente, possuem a mesma energia (estado degenerado). Quando uma dessas partículas se move ao longo da cadeia polimérica, eles eventualmente podem interagir com outro sóliton podendo se aniquilar e formar uma ligação dupla [16]. A estabilidade do sóliton pode ser configurada adicionando ou removendo um elétron na cadeia, através de um processo de óxido-redução. Esse processo resultará no carregamento da cadeia acompanhada de um momento de spin nulo. Para o caso do processo de oxidação o resultado é uma dopagem do tipo p (Migração do elétron do nível HOMO para o composto dopante) enquanto que no processo de redução resultará numa dopagem do tipo n (transferência de um elétron do composto dopante para o nível LUMO). Sólitons são conhecidos como portadores de cargas em sistemas degenerados como o PA. Por outro lado, polarons/bipolarons são portadores de cargas tanto em sistemas degenerados (como o PA) quanto para sistemas não-degenerados (como o PPP, que será discutido

mais adiante). O processo de dopagem gera polarons/bipolarons positivos ou negativos. Esses portadores de cargas são deslocalizados sobre a cadeia polimérica isso facilita o transporte de cargas [16]. A Figura 4 mostra os orbitais moleculares com as respectivas dopagens.

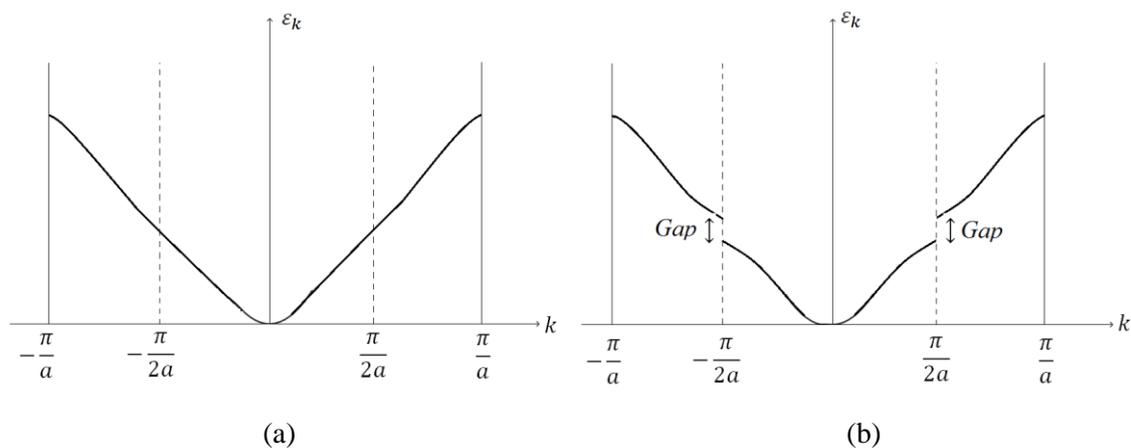
**Figura 4 - Ilustração dos níveis de energia do poliacetileno: a) Ilustração dos orbitais moleculares para baixa e alta dopagem e b) Ilustração no regime de bandas de energia com solitons positivamente carregado, neutro e negativo.**



Fonte: Adaptada das referências [16].

Além da unidimensionalidade das cadeias do Poliacetileno os sistemas  $\pi$  do poliacetileno podem ser considerados como bandas de valência semi-preenchidas e a dimerização encontrada no estado fundamental como resultado da instabilidade de Peierls [17][18]. Isso possibilita uma abertura de um *band gap*  $2\Delta$  em  $k = \pi/2a$  (Limite da Zona de Brillouin), onde  $2a$  é o comprimento do dímero (Figura 5).

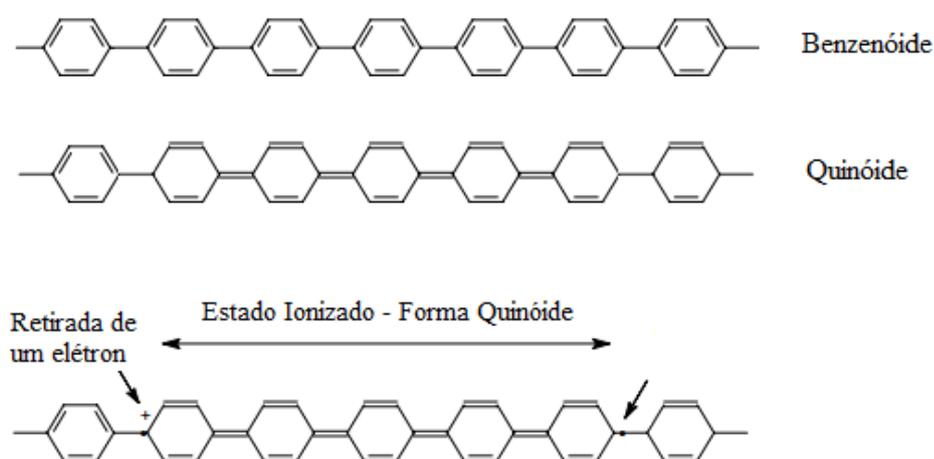
**Figura 5 - Configuração de bandas de energia a) sem e b) com instabilidade de Pierls.**



Fonte: Autoria própria.

O caso do poliacetileno é referente a um polímero que apresenta degenerescência quando muda de conformação estrutural. Entretanto os polímeros cujo monômero são aromáticos possuem estados não-degenerados quando mudados de conformação no estado fundamental. Um exemplo destes é o polímero PPP que possui duas configurações estruturais diferentes com estados não-degenerados. A Figura 6 apresenta as formas benzenóide e quinóide para o PPP.

**Figura 6 - Estrutura molecular do PPP nas suas formas Benzenoide, Quinoide e produção do estado quinoide mediante retirada de elétrons via dopagem.**



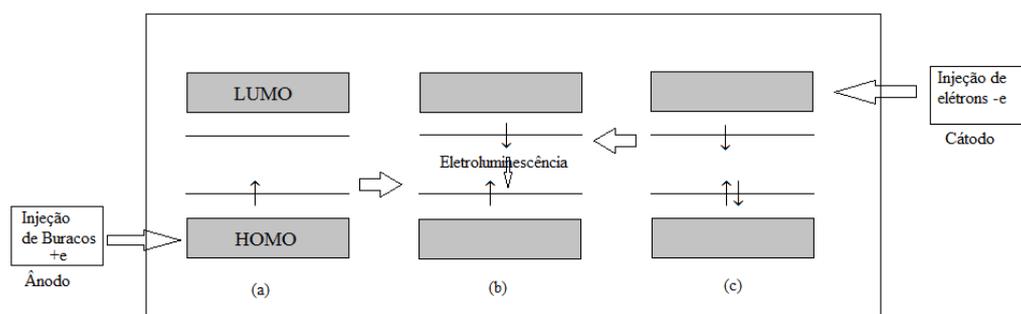
Fonte: Adaptada da referencia [17].

O PPP quando no estado fundamental possui sua forma benzenóide, uma vez que este possui menor energia, entretanto uma reorganização local produzida pelo elétron (adicionado ou retirado) conduz a forma quinóide, de mais alta energia [17]. A apresentação do PA e PPP foram levadas em consideração apenas alguns poucos monômeros, entretanto foi obtida uma visualização de como pode ocorrer algumas propriedades de transporte de cargas na matriz polimérica.

Até agora foi discutido, apenas, transporte de cargas em materiais poliméricos via dopagem química. Entretanto, há um método alternativo para a remoção de elétrons no nível HOMO e injeção de elétrons no nível LUMO. Aproveitando o fato dos polímeros condutores apresentarem níveis de energia HOMO e LUMO “bem definidos” utilizasse como anodo e cátodo (para injeção de buracos e elétrons, respectivamente) materiais que tenham a função de trabalho nos mesmos níveis de energia para HOMO e LUMO do polímero, e através de um campo elétrico produzir uma dupla injeção de

cargas. A Figura 7 (a), (b) e (c) apresenta a configuração das bandas de energia mediante injeção de cargas pelo cátodo e ânodo. Como resultado da aplicação do campo elétrico os pólarons positivo (injetado no HOMO) e negativo (Injetado no LUMO) formam um estado excitado no qual é chamado polaron-exciton singleto [17]. Ainda sob aplicação do campo elétrico o par polarônico pode recombinar-se na matriz polimérica formando um éxciton (também chamado de recombinação do par elétron-buraco) que pode decair radiativamente ou não-radiativamente.

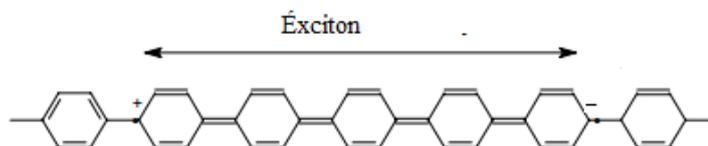
**Figura 7 - Ilustração de injeção de cargas no polímero: a) Injeção de buracos, c) injeção de elétrons e c) recombinação do par elétron-buraco (éxciton) na matriz polimérica e emissão de luz.**



**Fonte: Autoria própria.**

Usando, novamente, o PPP como modelo temos o seguinte processo descrito pela Figura 8 que apresenta a geração de um polaron-exciton na cadeia polimérica seguida de uma recombinação excitônica. Nesta configuração existe um forte acoplamento entre elétron e os modos vibracionais da rede que provocam uma distorção na cadeia conduzindo a uma estrutura quinóide [17].

**Figura 8 - Representação do par elétron-buraco (éxciton) na molécula (alguns monômeros) do PPP.**



**Fonte: Adaptada da referência [17].**

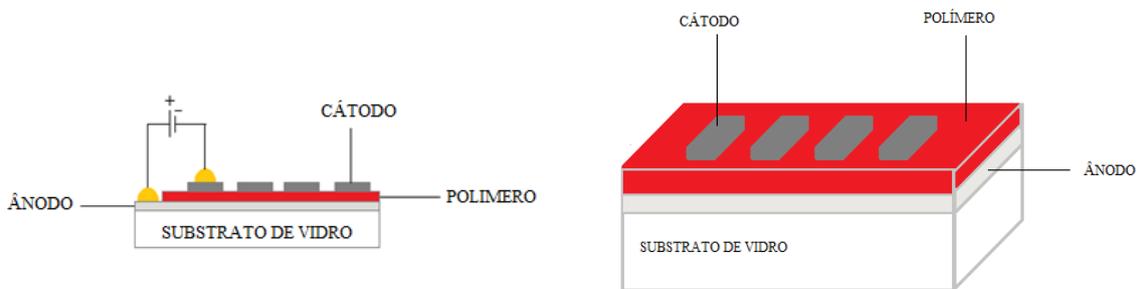
Até o momento, com relação ao tratamento da injeção de cargas via campo elétrico, a descrição está restrita a interações intra-cadeias. Entretanto, dependendo do

material o estado excitado do par elétron buraco pode estar localizado na mesma cadeia ou em cadeias diferentes [17].

## 2.2. Diodo Emissor de luz polimérico (PLED)

Na década de 90 foi descoberta a eletroluminescência do polímero semiconductor PPV e seu derivado MEH – PPV, com características de um diodo *schottky* [2][3]. A partir disso, estes materiais são candidatos promissores a uma gama de aplicações, como LEDs e painéis fotovoltaicos, devido a suas características semicondutoras, fácil e versátil processabilidade e flexibilidade e possibilidade do recobrimento de grandes áreas. Um PLED com uma camada simples (somente uma camada) é formado de uma fina camada de um polímero não-dopado, ou fracamente dopado, inserido entre dois eletrodos metálicos, conhecido como sistema “sanduíche”[19]. Todas as camadas, desde os eletrodos até a camada ativa são da ordem de algumas centenas de nanômetros ou menores. Nessa configuração os eletrodos utilizados, cátodo e ânodo, devem ter como pré-requisito inicial baixa e alta funções de trabalho, respectivamente. Além disso, o material utilizado como cátodo deve ser transparente no espectro eletromagnético visível. A Figura 9 ilustra a estrutura de um PLED com apenas uma camada.

Figura 9 - Arquitetura de um PLED com uma camada simples.

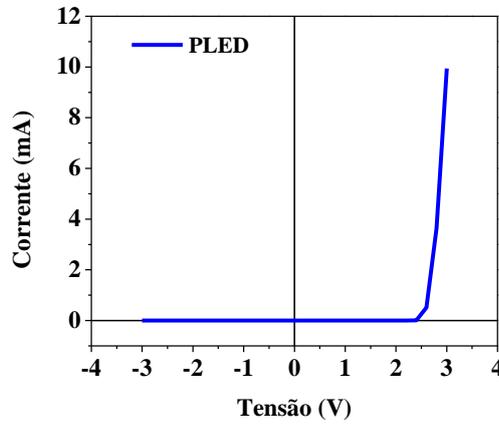


Fonte: Autoria própria.

Uma das características mais importantes destes dispositivos é a análise em regime de corrente contínua (DC), da curva Densidade de Corrente  $\times$  Tensão (Figura 10), pois a partir desta pode-se obter um maior entendimento em relação ao transporte de cargas. Analogamente a um diodo *shottky*, sob tensão DC direta (polarização positiva no ânodo e negativa no cátodo ( $V > 0$ )) há um aumento exponencial somente na tensão de condução enquanto que no regime de tensão DC reversa (polarização

negativa no ânodo e positiva no cátodo ( $V < 0$ ) a condução é relativamente baixa (Figura 10).

Figura 10 - Curva I(mA) x V(Volt) característica de um PLED.

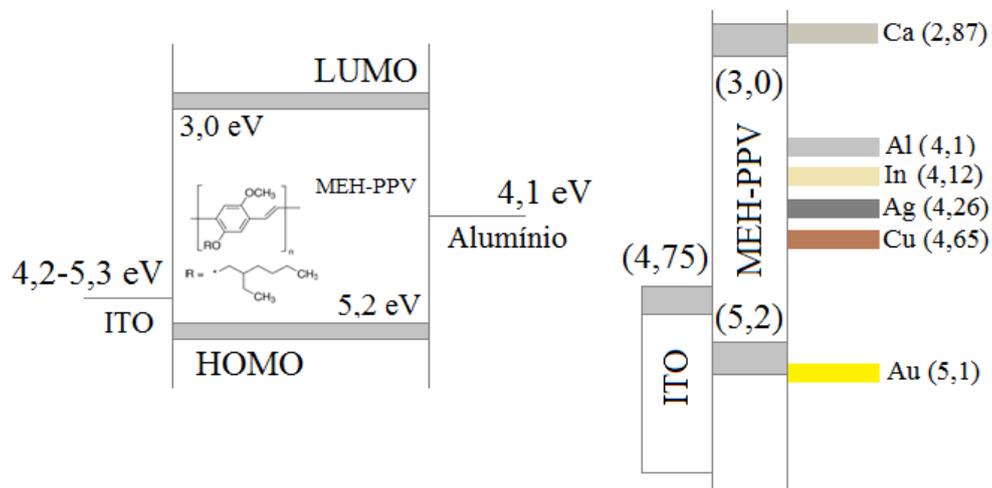


Fonte: Autoria própria.

A condução de corrente elétrica está intimamente ligada à estrutura eletrônica do polímero, mais especificamente, das funções de trabalho dos eletrodos relativo aos níveis HOMO e LUMO.

A Figura 11 apresenta como ilustração, a configuração do regime de bandas de um dispositivo, onde a camada ativa é um filme fino de MEH-PPV:ITO como ânodo e diferentes metais como cátodo.

Figura 11 - Modelo de bandas de energia com o MEH-PPV como camada ativa, ITO como cátodo, metais diferentes (a direita) e alumínio (a esquerda), como cátodo.



Fonte: Autoria própria.

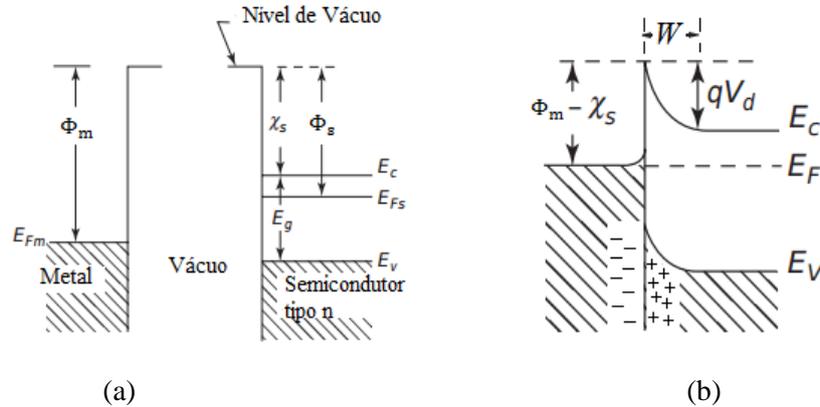
O cálcio é descrito como um bom eletrodo para a injeção de elétrons por causa da sua baixa função de trabalho, o que permite um melhor alinhamento com o nível LUMO do polímero, entretanto devido à alta reatividade com o oxigênio é facilmente oxidado em atmosfera ambiente. Para reverter este quadro, geralmente utilizasse o alumínio como cátodo devido a sua maior estabilidade, em contrapartida este possui uma maior função de trabalho diminuindo drasticamente a injeção de elétrons. Quanto maior a barreira de energia entre as interfaces maior será a energia dos portadores nos níveis HOMO e LUMO [20]. O funcionamento de um PLED ocorre, basicamente, na injeção de portadores de carga nas interfaces anodo/polímero (injeção de buracos) e polímero/cátodo (injeção de elétrons), recombinação de cargas (éxciton) na matriz polimérica e emissão de luz.

### 2.3. Interface Metal/Polímero

Um contato elétrico é geralmente referido como um contato entre um metal e em não-metal, que pode ser um isolante ou um semicondutor. Sua função é permitir ou bloquear a injeção de portadores de cargas. São considerados, também, contatos elétricos comuns: metal-eletrólito, eletrólito-isolante ou eletrólito-semicondutor. Os contatos elétricos são heterojunções, mas normalmente excluem contatos entre dois semicondutores diferentes, entre dois metais diferentes, ou entre um semicondutor e um isolante [21].

Quando um material semicondutor e um metal são postos em contato há um fluxo de portadores de cargas de um para o outro até que o equilíbrio seja atingido. Este fluxo é devido a diferenças do nível de Fermi (que são inicialmente diferentes) de ambos os materiais, seu equilíbrio é satisfeito quando há a igualdade das energias de Fermi. Por consequência há a migração de elétrons do semicondutor para o metal se,  $\phi_m > \phi_s$  ou, no caso inverso, de elétrons do metal para o semicondutor se,  $\phi_s > \phi_m$ . Assim, é formada na interface uma barreira de energia chamada de barreira de potencial ou potencial de contato, devido aos acúmulos de cargas negativos e positivos produzidos pelo contato [21]. A Figura 12 apresenta a configuração dos níveis de energia de um metal e um semicondutor do tipo “n” antes e depois do contato.

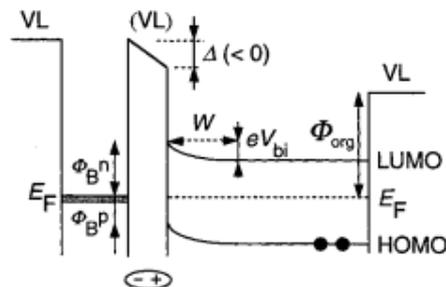
Figura 12 - Representação dos níveis de energia de um metal e um semiconductor tipo “n” a) antes e b) depois do contato.



Fonte: Adaptada da referência [21].

A largura da barreira  $W$  gerada pela transferência de carga é a largura da barreira gerada pela carga espacial acumulada. As barreiras potenciais deste tipo, que são formadas por uma camada dupla de carga espacial e cuja largura e altura dependem da tensão aplicada, são geralmente referidas como barreiras *Schottky* [21]. No entanto, o caso discutido anteriormente é relativo ao caso negligenciado, de uma situação realista onde deve ser considerada uma fina barreira proveniente do possível acúmulo de cargas na interface, antes do contato [21][22]. Levando em consideração uma formação dipolar na superfície do metal deve ser acrescida, também, uma barreira  $\Delta$  na interface metal/semicondutor orgânico, onde nessa configuração não há o alinhamento dos níveis de Fermi [22](Figura 13).

Figura 13 - Esquema de bandas de energia com a camada dipolar na interface e o não alinhamento dos níveis de Fermi.



Fonte: Retirada da referência [22].

Um contato ôhmico é fundamental no processo de injeção de cargas na matriz polimérica. A injeção de cargas no polímero, em geral, é representada por um fluxo de

corrente limitado. Pode-se mensurar a eficiência do processo de injeção da seguinte relação [23].

$$\eta = \frac{J_{Ije.}}{J_v} \quad (1)$$

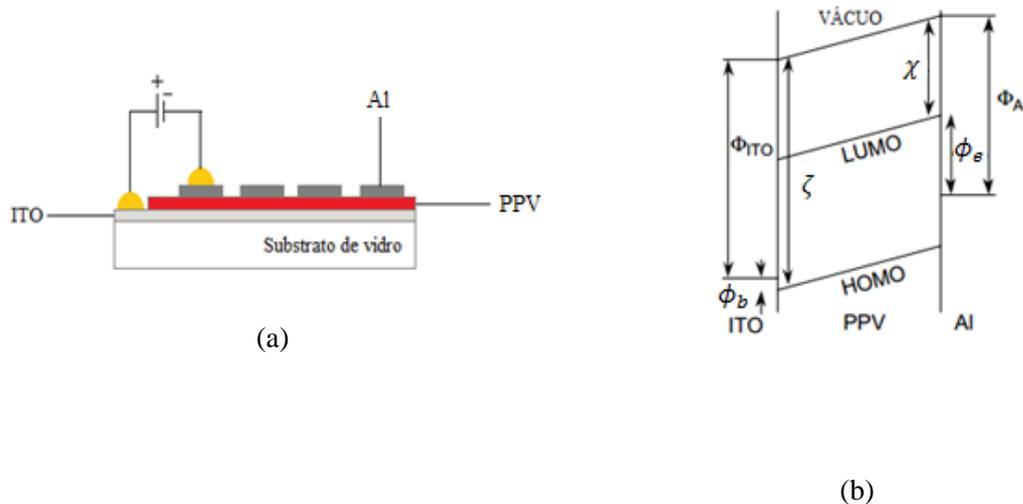
onde,  $J_{Ije.}$  é a densidade de corrente injetada e  $J_v$  é a densidade de corrente total gerada pela fonte. A eficiência na injeção mede o quão ôhmico é o contato. Das definições anteriores contato ôhmico como sendo uma resistência relativamente pequena com relação ao *Bulk*, então para obter-se um contato ôhmico é ter uma eficiência de injeção próxima a 1. Portanto, de acordo com a equação (1) para termos um contato ôhmico basta aumentar as distâncias entre os eletrodos [23].

$$\eta = \frac{R_v}{R_i + R_v} \quad (2)$$

onde  $R_v$  é a resistência do volume (“*Bulk*”) o polímero e  $R_i$  é a resistência de contato. É fácil observar que  $R_i \ll R_v$  conduz a uma eficiência de injeção  $\eta \approx 1$  [23]. Além do aspecto geométrico do dispositivo como critério para melhoramento do contato ôhmico, há também, a dopagem da camada ativa e a redução das barreiras de energia entre os eletrodos o que possibilita um aumento no contato ôhmico na interface [23].

Apesar das evidências generalizadas que refuta a validade do limite de *Schottky* nas interfaces semicondutoras inorgânicas, o alinhamento do nível de vácuo foi originalmente aceito para filmes orgânicos, devido ao pressuposto de que suas superfícies consistem em entidades moleculares que não sofrerão interações significativas com a superfície de metal [24]. A natureza da relação de interface entre o polímero semicondutor e os eletrodos são parâmetros importantes na eficiência do PLED. Para obter-se uma melhor interação entre superfícies é necessário diminuir o efeito de possíveis contaminantes que possa haver entre as mesmas. Os efeitos descritos na Figura 12 quando há o contato entre metal e semicondutor se dá por um modelo idealizado, mas num sistema mais realista devem-se inserir efeitos químicos, como “*dangling bonds*”, por exemplo [20][21][25]. A Figura 14 apresenta a estrutura do dispositivo bem como a configuração das bandas de energia do PPV após os contatos dos eletrodos.

Figura 14 - a) Estrutura de um dispositivo com o PPV como camada ativa e Al e ITO como eletrodos e b) ilustração dos regimes de bandas para o referido dispositivo.



Fonte: Figura 14 b) adaptada da referencia [20]

Para injeção de cargas é necessário que os elétrons ultrapassem a barreira da interface. Em geral são vários os processos que ocorrem na injeção e transporte de cargas na matriz polimérica. O modelo que descreve a injeção através de uma barreira triangular é o tunelamento de “*Fowler-Northein*”. Entretanto, para a condução de cargas em polímeros somente um modelo de injeção e transporte  $J \times V$  não é suficiente para a descrição completa para toda faixa de tensão e variações de temperatura, não havendo uma equação fundamental, os processos de condução de corrente que podem haver nestes dispositivos são: Ôhmico, Corrente limitada por carga espacial (“*Space Charge Limited Current*” - SCLC), Injeção termoiônica e “*holpping*”. Estes modelos serão apresentados e discutidos no capítulo 3.

## **CAPÍTULO 3. MODELOS DE INJEÇÃO E TRANSPORTE DE CARGAS NO REGIME DE CAMPOS ELÉTRICOS ESTACIONÁRIOS – DC**

No capítulo anterior foi descrito os modelos de estrutura eletrônica para polímeros semicondutores bem como as aplicações que estes materiais são utilizados. Como descrito anteriormente não há uma equação fundamental para o comportamento da injeção e transporte de cargas em polímeros condutores. Neste capítulo serão apresentados e discutidos alguns deles.

### **3.1. Transporte e Cargas em polímeros Conjugados**

As descrições estruturais dos polímeros ficaram, em boa parte da discussão, voltadas para alguns poucos monômeros. Entretanto, numa situação real as características desordenadas dos polímeros devem ser levadas em consideração, isso leva a uma redução na mobilidade de cargas em comparação aos semicondutores inorgânicos, uma vez que estes apresentam uma maior cristalinidade. Além disso, há vários fenômenos que podem tornar o sistema mais complexo, desde defeitos estruturais devido à síntese química quanto aos defeitos provenientes de causas externas, como umidade e oxigênio na fabricação do dispositivo. A condutividade de polímeros conjugados pode ser explicada pelo modelo “*hopping*”, modelo de Arkipov [26] [27] (Com exceção do poliacetileno com dopagem do tipo “n”, onde possui características metálicas). Nesse modelo os elétrons são transportados por tunelamento quântico assistidos por fônons, onde a condutividade depende da temperatura e é descrita pela seguinte equação [26].

$$\mu \propto \mu_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma} \quad (3)$$

onde o parâmetro  $\gamma$  é dependente da dimensionalidade  $d$  do espaço,

$$\gamma = \frac{1}{1+d} \quad (4)$$

Em 3 dimensões ( $\gamma = 1/4$ ) a mobilidade resulta em

$$\mu \propto \mu_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (5)$$

Nessa configuração existem estados localizados na lacuna, distribuídos aleatoriamente tanto no espaço quanto na energia. O transporte de cargas ocorre entre sítios localizados de uma distribuição gaussiana  $g(E)$  de estados (DOS) de variância  $\sigma$

e energia  $E = 0$  [26][27]. A probabilidade de saldo entre um estado ocupado ( $i$ ) para outro estado desocupado ( $j$ ) depende da energia entre os dois  $\Delta_{ij}$  e a sua distância relativa  $R_{ij}$ . A probabilidade de transição é descrita pela equação [26].

$$v_{hop} \propto e^{-\gamma a \frac{R_{ij}}{a}} \quad (6)$$

### **3.2. Transporte de buracos em polímeros conjugados – Modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC)**

Um contato ôhmico entre um metal e um semicondutor (seja ele inorgânico ou orgânico) apresenta uma impedância insignificamente pequena em comparação com a impedância em série do volume do semicondutor, ou com o volume do dispositivo apresentando-se como um reservatório infinito de cargas. Claramente, o resultado disso é que a densidade de portadores livre próximo a interface (no metal) é muito maior que no semicondutor. Um contato ôhmico entre um metal e um semicondutor pode ser definido, também, como a extensão do metal na interface para dentro do semicondutor [21]. Quando este sistema é submetido a um potencial elétrico, a baixas intensidades, o comportamento  $J \times V$  é descrito pela lei de Ohm, isto é

$$J = qn\mu V \quad (7)$$

Devido à diferença de energia entre o metal e o polímero como é descrito pela Figura 14, há um acúmulo de portadores de cargas na interface. À medida que se aumenta o potencial observam-se desvios da lei de Ohm. Paul W. M. *et al* observou que dispositivos transportadores de buracos, com estrutura ITO/PPV/Au (ou seja, uma camada polimérica entre dois eletrodos com alta função de trabalho), a densidade de corrente era proporcional ao quadrado da tensão e inversamente proporcional ao cubo da espessura  $J \propto \frac{V^2}{L^3}$ . Neste estudo o Au é usado como contato bloqueador de elétrons. A densidade de corrente neste dispositivo (Não eletroluminescente) é caracterizada pelo modelo de carga espacial (SCLC), Mott-Gurney [19][28][29].

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

onde,  $\epsilon_r$  é a permissividade do material,  $L$  é a espessura do filme,  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de cargas. Este modelo considera que o sistema polimérico livre de armadilhas e que a mobilidade  $\mu$  é independente do campo e temperatura [28],

entretanto grande parte dos polímeros possui defeitos estruturais o que pode levar a discordâncias no modelo proposto.

### **3.3. Transporte de elétrons em polímeros conjugados – Modelo de corrente limitada por cargas armadilhadas (TFL)**

Na subseção anterior foi descrito modelo de transporte de cargas (buracos) em polímeros conjugados. Para o caso de transporte de elétrons a abordagem é diferente. Observou-se que em dispositivos formados por uma camada de PPV depositado entre dois eletrodos de Cálcio (Ca/PPV/Ca) apresentavam uma forte dependência da densidade de corrente com o potencial elétrico aplicado e com a espessura da amostra, ainda mais, apresentou uma redução significativa quando comparada a densidade de corrente em dispositivos ITO/PPV/Au [19]. Esse comportamento é característico de conduções limitadas por cargas armadilhadas, onde os portadores de cargas são armadilhados em estados localizados dentro da “*band gap*” do polímero. Uma descrição analítica da condução limitada por armadilha na presença em um nível de armadilha discreta foi obtida por Lampert e Mark [19]. A equação 9 mostra a dependência da corrente com a tensão, onde o modelo descreve a condução limitada por cargas fracamente armadilhadas de forma análoga ao modelo SCLC, no entanto para este há um acréscimo por um fator  $\theta$  por levar em consideração que a densidade de elétrons presos é maior do que a densidade de elétrons livres [19][28][29].

$$J = \frac{9}{8} \mu_{eff} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{L^3} \quad (9)$$

onde,

$$\mu_{eff} = \mu \theta = \mu \frac{N_L}{N_t} e^{-\left(\frac{E_t}{k_B T}\right)} \quad (10)$$

onde  $\mu_{eff}$  é a mobilidade efetiva,  $N_L$  é a densidade efetiva dos estados na banda LUMO,  $N_t$  é a densidade da armadilha e  $E_t$  é a energia de aprisionamento da armadilha. Este modelo é válido somente se as armadilhas não estiverem totalmente preenchidas. Entretanto, a maioria do polímero possuem os estados das armadilhas  $N_t$  escritas na forma de uma distribuição exponencial abaixo do nível LUMO do polímero, dentro do intervalo de energia proibida (“*band gap*”). A distribuição exponencial por armadilhas é dada pela expressão [19][28][29] (equação (11)).

$$n_t(E) = \frac{N_t}{k_B T_t} e^{\frac{E-E_L}{k_B T_t}} \quad (11)$$

onde  $N_t$  é a densidade de armadilhas dos estados de energia  $E$ ,  $E_L$  é a energia da banda LUMO.  $n_t(E)$  é a densidade total de armadilhas,  $k_B T_t$  é a energia que caracteriza a distribuição de energia das armadilhas.  $E - E_L$  é a energia abaixo do nível LUMO do polímero. A distribuição de  $n_t(E)$  implica para as curvas característica densidade de corrente x tensão um limite preenchido por armadilhas (TFL) que é escrito na seguinte expressão [19][28][29].

$$J = q^{1-l} \mu N_v \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left( \frac{l}{l+1} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{H_b} \right)^l \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (12)$$

onde,  $N_v$  é densidade efetiva de estados no orbital LUMO e  $H_b$  é densidade total de estados.

### 3.4. Modelo de injeção termiônica – Modelo de Richardson-Schottky

A característica da curva  $J$  x  $V$  de uma interface metal-vácuo é descrita por a equação Richardson-Schottky [30]. Esse modelo descreve a ejeção de portadores de cargas mediante absorção de energia térmica, onde a barreira de potencial assume uma forma triangular, na interface metal-vácuo. A densidade de corrente pela tensão para este modelo é dada pela seguinte equação

$$J_{RS}(F) = \left( \frac{4em(k_B T)^2}{h^3} \right) e^{\left( -\frac{\phi}{k_B T} + \beta \sqrt{F} \right)} \quad (13)$$

onde,  $\beta = \left( \frac{e}{k_B T} \right) \left( \frac{e}{\pi \epsilon_0 K} \right)^{1/2}$ ,  $e$  é a carga elétrica elementar,  $m$  é a massa do elétron,  $h$  é a constante de plank,  $k_B T$  é a energia térmica,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $K$  é a constante dielétrica e  $F$  é o campo elétrico na interface. Entretanto, esse modelo é descrito para uma interface metal-polímero onde a mobilidade de elétrons é muita alta. Quando a interface é da forma Metal/Isolante a mobilidade diminui drasticamente, portanto deve levar-se em consideração que o transporte de cargas no “*bulk*” do isolante não é uniforme [30]. Com isso a equação da densidade de corrente para este sistema é dada pela seguinte equação

$$J(F) = 2e \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^3} \right)^{3/2} F \mu e^{\left( -\frac{\phi}{k_B T} + \beta \sqrt{F} \right)} \quad (14)$$

### **3.5. Modelo de transporte de cargas por tunelamento (Emissão de campo) – Tunelamento de Fowler Nordheim**

A emissão de campo é definida como o tunelamento quântico de elétrons através de uma barreira de energia ( $\phi$ ) entre um metal e um semiconductor mediante um campo elétrico intenso ( $\phi \gg k_B T$ ) [21]. Na seção anterior descrevemos o efeito da injeção termiônica numa interface metal/isolante, nessa abordagem a densidade de corrente é independente da temperatura. A análise do sistema é descrita como o tunelamento de um elétron mediante uma barreira triangular na interface metal/semiconductor. Para esta configuração e para baixas temperaturas ( $\phi \gg k_B T$ ) [21] a densidade de corrente x tensão é escrita da forma,

$$J(F) = \frac{A^*}{\phi_B} \left( \frac{qF}{\alpha k_B} \right)^2 e^{\left( \frac{2\alpha \phi_B^{3/2}}{3qF} \right)} \quad (15)$$

$A^*$  é a constante de Rirchadson-Schottky e  $\alpha = \frac{4\pi(2m)^{1/2}}{h}$ . Apesar da equação (15) representar a relação J x F para interfaces metal/semiconductor, em interfaces Metal/Polímero, sob altos campos elétricos, o comportamento da densidade de corrente x tensão pode ser caracterizado utilizando o modelo de tunelamento FN.

## **CAPÍTULO 4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (AC) EM POLÍMEROS CONJUGADOS**

A espectroscopia de impedância é um instrumento poderoso para a análise de materiais tanto em estado sólido quanto em líquidos. A partir desta técnica podem-se obter informações com relação à amostra quando estas são submetidas a campos elétricos alternados e, portanto, realizar sua análise no regime das frequências. Informações relativas a dispositivos OLED e PLED tais como transporte de cargas e mecanismos de injeção de cargas em corrente contínua ou a frequências baixas requer um tipo de rede de percolação, em que os links mais fracos (conexão intra-cadeia) determinam a condutividade. No regime de altas frequências, os portadores de cargas se localizam em regiões de barreiras de baixa energia [31]. Quando um material do tipo ITO/Polímero/Metal é submetido a uma tensão oscilante a impedância do dispositivo será descrita por duas componentes, real e imaginária, da impedância que dependerão da frequência, este comportamento está relacionado à própria natureza capacitiva do dispositivo. Este dispositivo pode ser descrito como um dielétrico inserido entre dois contatos elétricos. As partes reais e imaginárias das curvas de impedância destes tipos de dispositivos podem ser analisadas segundo o modelo de circuito equivalente.

### **4.1. Impedâncias real e complexa**

O objetivo em um experimento de espectroscopia de impedância é excitar a amostra através de um estímulo elétrico externo, mais especificamente uma tensão oscilante senoidal ou cosenoidal  $V(t)$ , e a partir dessa obter uma resposta do material proveniente da corrente elétrica  $I(t)$ . Para isso um potencial elétrico da forma

$$\hat{V}(t) = \bar{V}e^{i\omega t} \quad (16)$$

É aplicado na amostra. Onde,  $\bar{V}$  é a amplitude complexa ( $\bar{V} = V_0e^{i\theta}$ ) de  $\hat{V}(t)$  e  $\omega$  é a frequência angular. Quando se aplica esta tensão num dielétrico à corrente obtida é dada pela seguinte expressão:

$$\hat{I}(t) = \bar{I}e^{i(\omega t - \phi)} \quad (17)$$

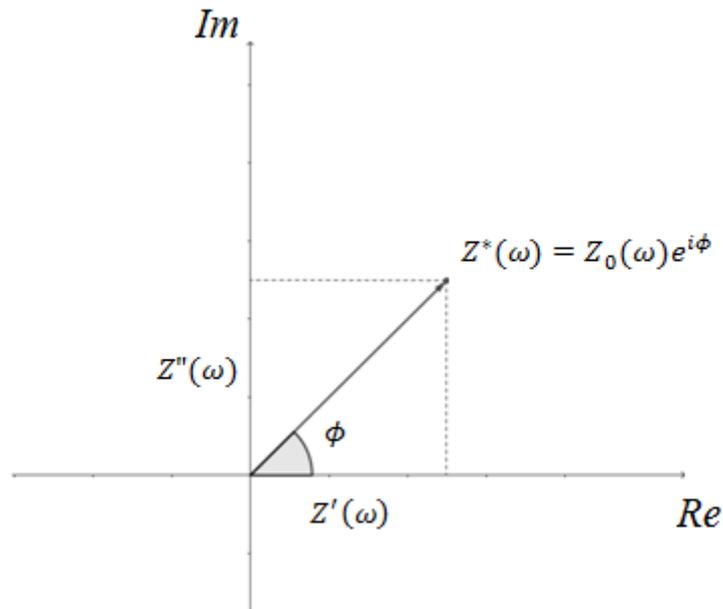
A amplitude complexa de  $\hat{I}(t)$  é dada por  $\bar{I} = I_0e^{i\theta}$  e  $\phi$  é a defasagem da corrente em relação ao potencial elétrico aplicado. A impedância de um sistema pode ser definida de forma análoga a lei de Ohm (equação (18)):

$$Z^*(\omega) = \frac{\hat{V}(t)}{\hat{I}(t)} = \frac{V_0 e^{i\theta} e^{i\omega t}}{I_0 e^{i\theta} e^{i(\omega t - \phi)}} = \left(\frac{V_0}{I_0}\right) e^{i\phi} = Z_0(\omega) e^{i\phi} \quad (18)$$

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (19)$$

Partindo da definição de impedância dada pela equação (18), esta também pode ser representada no plano complexo com módulo  $Z_0(\omega)$  e fase  $\phi$  (Figura 15).

**Figura 15 - Representação da impedância no plano complexo.**



**Fonte: Autoria própria.**

Com módulo e fase,

$$|Z^*(\omega)| = \sqrt{(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2} \quad (20)$$

e

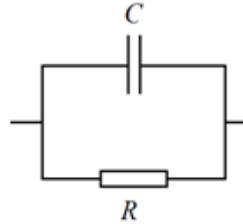
$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}\right) \quad (21)$$

respectivamente.

## 4.2. Modelos para $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ em PLEDs

As curvas das partes real e imaginária da impedância podem ser analisadas segundo modelos de circuitos equivalentes. O modelo mais simples para descrição das curvas é o Modelo Debye [32][33], onde a impedância complexa do sistema é análoga a um circuito com um resistor e um capacitor em paralelo (Figura 16).

Figura 16 - Circuito com capacitor (C) e resistor (R) em paralelo.



Fonte: Autoria própria.

A impedância deste sistema pode ser descrita pela equação:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{(1 + iRC\omega)} \quad (22)$$

$R$  é a resistência elétrica  $C$  é a capacitância e  $\omega$  é a frequência angular. Para extrair as componentes real e imaginária de  $Z^*(\omega)$  deve-se multiplicar e dividir a equação (22) pelo complexo conjugado do denominador. Assim,

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{(1 + (RC\omega)^2)} - i \frac{R^2 C \omega}{(1 + (RC\omega)^2)} \quad (23)$$

Onde,

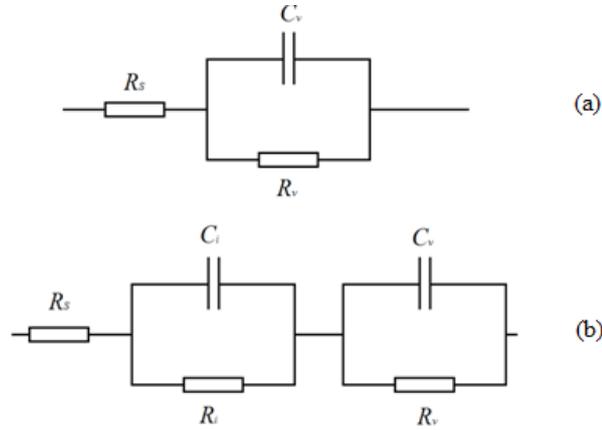
$$Z'(\omega) = \frac{R}{(1 + (RC\omega)^2)} \quad (24)$$

$$Z''(\omega) = - \frac{R^2 C \omega}{(1 + (RC\omega)^2)} \quad (25)$$

Para fazer o “linking” entre um circuito equivalente descrito acima e um PLED é necessário realizar alguns ajustes na equação (22). Para este modelo é necessário ter uma resistência ôhmica devido aos eletrodos metálicos, assim  $Z'(\omega)$  será escrita da forma

$$Z'(\omega) = R_s + \frac{R_v}{(1 + (R_v C_v \omega)^2)} \quad (26)$$

**Figura 17 - Modelos de circuito equivalente a) para volume do polímero e b) levando em consideração a interface.  $R_s$  é a resistência Ôhmica relativa aos eletrodos,  $R_v$ ,  $R_i$ ,  $C_v$  e  $C_i$  são as resistências e capacitâncias do volume da interface, respectivamente.**



**Fonte: Autoria própria.**

Onde,  $R_s$  é a resistência dos eletrodos  $R_v$  é a resistência do volume do polímero e  $C_v$  é a capacitância relacionada ao volume do polímero. Quando a interface é levada em consideração (agora é necessário acrescentar  $R_i$  e  $C_i$ , resistência de interface e capacitância relacionada a interface, respectivamente), temos

$$Z'(\omega) = R_s + \frac{R_i}{(1 + (R_i C_i \omega)^2)} + \frac{R_v}{(1 + (R_v C_v \omega)^2)} \quad (27)$$

Para  $Z''(\omega)$ , temos:

$$Z''(\omega) = \frac{R_i^2 C_i \omega}{(1 + (R_i C_i \omega)^2)} + \frac{R_v^2 C_v \omega}{(1 + (R_v C_v \omega)^2)} \quad (28)$$

A partir dessas equações é útil fazer uma análise prévia do comportamento de  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$  (Análise feita desconsiderando a contribuição da interface para  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$ ). Para  $Z'(\omega)$  podemos observar que,

i) Quando  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\rightarrow Z'(\omega) = R_s + R_v$ ;

ii) Quando  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $Z'(\omega) \rightarrow R_s$ .

Para  $Z''(\omega)$  podemos observar que,

i) Quando  $\omega \rightarrow 0$ ,  $Z''(\omega) \rightarrow 0$ ;

ii) Quando  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $Z''(\omega) \rightarrow 0$ .

Destas duas condições na componente imaginária é intuitivo perceber que esta função possui um ponto de máximo entres os regimes de frequências baixas e altas. Para isso,

$$ii) \frac{dZ''(\omega)}{d\omega} = 0$$
$$\omega = (R_p C_p)^{-1} \quad (29)$$

Observa-se que o produto  $R_p C_p$  possui dimensões de tempo e, portanto, ele é definido como tempo de relaxação ( $\tau_r = R_p C_p$ ) e a frequência nessa condição é definida como frequência de relaxação ( $\omega_r$ ).

Ainda mais, podem-se analisar os espectros de impedância na forma complexa. Para isso é necessário escrever  $Z''(\omega)$  em função de  $Z'(\omega)$ , manipulando as equações (27) e (28) encontra-se a seguinte relação semicircular, definido como diagrama Cole-Cole

$$\left(Z'(\omega) - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z''(\omega))^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (30)$$

Na frequência de relaxação, isto é  $RC\omega = 1$ , temos que  $Z'(\omega) = \frac{R}{2}$  e  $Z''(\omega) = \frac{R}{2}$ . Se as curvas de  $Z''(\omega)$  em função de  $Z'(\omega)$  possuem uma forma semicircular então o dispositivo exibe uma relaxação Debye. Um diagrama Cole-Cole pode, ainda, fornecer o valor de resistência  $R$ . Entretanto, alguns poucos materiais assumem a forma de relaxação Debye, isso é atribuído ao fato de que os materiais possuem, não somente uma frequência de relaxação, mas uma distribuição de frequências de relaxação [33]. A teoria de Debye para dielétricos assume que as moléculas assumem uma forma esférica, assim seu eixo de rotação não é influenciado devido ao campo elétrico externo. No entanto, isso pode ser considerado mais como uma exceção do que uma regra, uma vez que as moléculas podem assumir diferentes formas, diferindo substancialmente em polímeros uma vez que possuem uma configuração linear com cadeias longas [33].

### 4.3. Modelo Cole – Cole

Dielétricos polares geralmente possuem mais de um tempo de relaxação e, portanto, não satisfaz a equação Debye. Com isso, o gráfico  $Z''(\omega) \times Z'(\omega)$  apresentarão uma forma diferente do diagrama Cole-Cole para um material Debye. Kenneth S. Cole e Robert H. Cole propuseram um modelo empírico alternativo que é descrito da forma [32][33]:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1 + (RC\omega)^{1-\alpha}} \quad (31)$$

Onde  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Para  $\alpha = 0$  conduz  $Z^*(\omega)$  para o modelo Debye. Podemos extrair as partes real e complexa fazendo  $1 - \alpha = n$ . Resultando em,

$$Z'(\omega) = \frac{R\{1 + (RC\omega)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)\}}{1 + 2(RC\omega)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + (RC\omega)^{2n}} \quad (32)$$

e

$$Z''(\omega) = -\frac{R(RC\omega)^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{1 + 2(RC\omega)^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + (RC\omega)^{2n}} \quad (33)$$

As expressões das (32) e (33) podem ser escritas como

$$Z'(\omega) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\sinh^n(nx)}{\cosh(nx) + \sin^n(\alpha\pi/2)} \right) \quad (34)$$

e

$$Z''(\omega) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^n(\alpha\pi/2)}{\cosh(nx) + \sin^n(\alpha\pi/2)} \right) \quad (35)$$

Onde,  $x = \ln^n(\omega\tau)$ .

A partir desses resultados podemos obter o diagrama Cole-Cole, escrevendo  $Z''(\omega)$  em função de  $Z'(\omega)$  de forma tal a eliminar  $\omega\tau$ . Com isso,

$$\left( Z'(\omega) - \frac{R}{2} \right)^2 + \left( Z''(\omega) + \frac{R}{2} \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2 = \left( \frac{R}{2} \csc\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right)^2 \quad (36)$$

#### 4.4. Modelos Davidson-Cole e Havriliak-Negami

Davidson e Cole estudando a relaxação dielétrica de glicerol e propileno glicol desenvolveram um modelo para sua descrição, uma vez que os resultados diferiam dos modelos Debye e Cole-Cole [34]. A impedância para este pode ser escrita da forma [33]:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{(1 + RC\omega)^\beta} \quad (37)$$

As partes real e imaginária são escritas da forma:

$$Z'(\omega) = \frac{R}{2} (\cos \varphi)^\beta \cos \beta \varphi \quad (38)$$

e

$$Z''(\omega) = \frac{R}{2} (\cos \varphi)^\beta \sin \beta \varphi \quad (39)$$

onde,  $\tan \varphi = \omega\tau$ . Analogamente ao modelo Cole-Cole, quando  $\beta = 1$  o modelo modificado por Davidson-Cole convergirá para um modelo Debye. Escrevendo as equações (38) e (39) em coordenadas esféricas, temos

$$r = \sqrt{(Z''(\omega))^2 + (Z'(\omega))^2} \quad (40)$$

onde,  $\tan \theta = \tan \beta \varphi$  ou  $\omega\tau = \tan\left(\frac{\theta}{\beta}\right)$ . Assim, substituindo as partes real e imaginária em  $r$ , tem-se

$$r = \frac{R}{2} \left(\cos \frac{\theta}{\beta}\right)^\beta \quad (41)$$

Outro modelo alternativo para descrever o comportamento da impedância em dispositivos é o modelo de Havriliak-Negami, no qual entende o tratamento pra sistemas mais complexos, onde é proposto como a combinação dos modelos Cole-Cole e Davidson-Cole, assim [33].

$$Z^*(\omega) = (1 + (RC\omega)^{1-\alpha})^{-\beta} \quad (42)$$

É fácil observar que os casos especiais, onde:

- ✓  $\alpha = 0 : \beta \neq 1$  Davidson-Cole,
- ✓  $\alpha \neq 0 : \beta = 1$  Cole-Cole
- ✓  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$  : Modelo Debye.

## CAPÍTULO 5. CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE

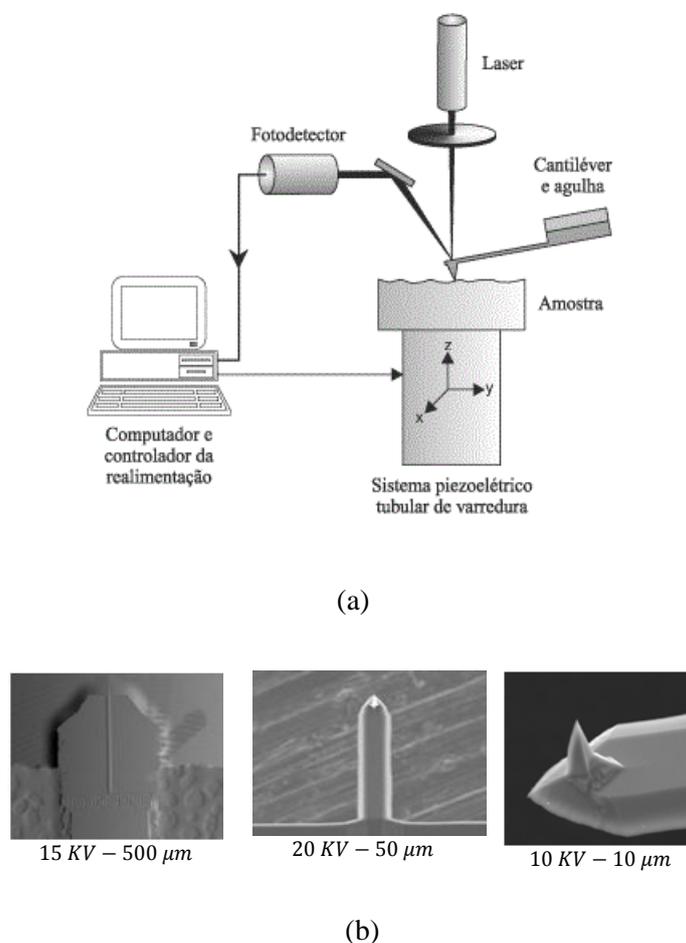
### 5.1. Microscopia por força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) pertence à família de microscopia de varredura por sonda e é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de superfícies. Há três modos de operação no AFM: Contato, não contato (ou modo por frequência modulada) e contato intermitente (“*tapping mode*” ou modo por amplitude modulada). A partir dos modos de operação o AFM fornece imagens em 2 ou 3 dimensões da topologia da amostra, em escala nanométrica, parâmetros relativo à distribuição de alturas e rugosidade, pelos quais podemos extrair parâmetros estatísticos de interesse físico, como: rugosidade média, rugosidade média quadrática, superfície de “*skewness*” e “coeficiente de *kurtosis*”, e com isso, através dessas informações, podemos estudar a morfologia da amostra.

#### 5.1.1. Princípios de Funcionamento

O AFM opera medindo forças entre a ponta do AFM e a amostra, as deflexões provenientes do contato, variação de frequência ou amplitude (dependendo do modo de operação) entre ponta e amostra são monitoradas através de um laser que incidente na parte superior do “*cantilever*”, a reflexão deste é captado por um fotodetector e transformado em imagem Figura 18. O modo de operação do AFM esta estritamente ligada ao tipo de amostra a ser analisada. O AFM opera nos modos contato, não contato e contato intermitente. No modo contato a ponta fica em contato permanente com a amostra. Quando a ponta esta próxima de uma protuberância ou depressão um sistema piezoelétrico (cristal que apresenta uma resposta elétrica quando submetidos a pressão) emite um sinal ao equipamento que faz o sistema ponta “*cantilever*” se movimente na direção  $\pm z$ , estas deflexões causadas pela rugosidade da amostra são captadas e transformadas em uma imagem [35].

Figura 18- Ilustração do funcionamento de um AFM e (b) Imagens: chip (500  $\mu\text{m}$ ), Sistema ponta “cantilever” (50  $\mu\text{m}$ ) e ponta (10  $\mu\text{m}$ ).



Fonte: Adaptada da referencia, Paulo S. P. Herrmann *et. al.* Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1997. Portal da Microscopia – Departamento de Física Aplicada USP (<http://fap.if.usp.br/~nandast/spm.html>).

No modo não contato a ponta não toca a amostra, o “cantilever” é posto a vibrar mecanicamente próxima a sua frequência de ressonância, mantendo a amplitude de oscilação constante, alterando-se a frequência, por isso o modo não contato é frequentemente descrito na literatura como modo por FM. O modo contato intermitente foi um método criado a fim de diminuir a danificação de amostras moles (Polímeros, materiais biológicos e outros) devido à deformação permanente causadas pelo contato direto entre ponta e amostra. Analogamente ao modo não contato, no modo por contato intermitente o “cantilever” é posto a vibrar perto da sua frequência de ressonância e eventualmente toca a amostra, mantendo a frequência constante e variando a amplitude, por isso este método é frequentemente descrito na literatura como modo AM, os modos AM e FM podem ser classificados em síntese, como método dinâmico [35].

### 5.1.2. Estudo da Morfologia da Amostra

O estudo da morfologia da amostra pode ser realizado através de um *software* que analisa as imagens de AFM permitindo extrair parâmetros estatísticos tais como: rugosidade média, rugosidade média quadrática, superfície de *skewness* e coeficiente de *kurtosis* [36].

#### 5.1.2.1. Estatística de 1º Ordem

A princípio a distribuição de alturas  $p(h)$  numa superfície é descrita por variáveis estocásticas (variáveis aleatórias)  $h(\vec{r})$  (função altura). Onde  $\vec{r} = \vec{r}(x, y)$  é o vetor posição de um determinado pico na superfície. A distribuição de alturas dá a probabilidade de encontrar uma altura entre  $h$  e  $h + dh$ , como trata-se de uma probabilidade, ela deve ser normalizável, ou seja [36].

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(h)dh = 1 \quad (43)$$

Se o processo for puramente aleatório a distribuição de alturas respeita uma curva gaussiana e é descrita como:

$$p(h) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\text{RMS}}}} e^{-\frac{(h-\langle h \rangle)^2}{2\sigma_{\text{RMS}}^2}}; \sigma_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2} \quad (44)$$

Onde  $\sigma_{\text{RMS}}$  é chamado de rugosidade média quadrática. Para que possamos caracterizar uma superfície de acordo com seu perfil planar ou rugoso, através das variáveis estocásticas, introduzimos uma quantidade estatística conhecida como momento central

$$\sigma_n = \int_{-\infty}^{\infty} (h - \langle h \rangle)^n p(h)dh \quad (45)$$

Partindo dessa definição podemos extrair outras quantidades físicas de interesse, o primeiro momento nos fornece a média das alturas ( $\sigma_1 = \langle h \rangle$ ), o segundo momento, um dos parâmetros mais importantes, nos fornece a rugosidade média quadrática[36]:

$$\sigma_{\text{RMS}}^2 = \sigma_2 = \int_{-\infty}^{\infty} (h - \langle h \rangle)^2 p(h)dh \quad (46)$$

O valor de  $\sigma_{\text{RMS}}$  nos fornece as flutuações dos valores de  $h$  em torno do valor médio. Contudo, não podemos caracterizar uma superfície somente com a  $\sigma_{\text{RMS}}$ , uma

vez que duas superfícies diferentes podem apresentar o mesmo valor  $\sigma_{RMS}$ , mas possuir distribuições de alturas diferentes [37][9]. Para isso exploramos os momentos de ordem superior, com eles podemos obter mais informações e melhor detalhamento da amostra com relação à distribuição de alturas da superfície. Através do momento de terceira ordem definimos o coeficiente de *skewness* [36]:

$$\sigma_{SK} = \frac{\sigma_3}{\sigma_{RMS}^3} = \frac{1}{\sigma_{RMS}^3} \int_{-\infty}^{\infty} (h - \langle h \rangle)^3 p(h) dh \quad (47)$$

A partir dessa quantidade podemos extrair características da superfície com relação a sua assimetria, ou seja, este parâmetro nos indica o quanto protuberante (ou “esburacada”) é uma amostra com relação à média de alturas [37][9]. Quando  $\sigma_{SK} = 0$ , temos uma distribuição da forma gaussiana tendo picos e vales igualmente distribuídos, para uma distribuição com  $\sigma_{SK} < 0$ , temos uma superfície com maior número de vales do que picos e, finalmente, quando  $\sigma_{SK} > 0$  temos uma superfície com maior número de picos do que vales [9]. Explorando ainda mais os momentos de mais alta ordem definimos a superfície de kurtosis [36]:

$$\sigma_{KU} = \frac{\sigma_4}{\sigma_{RMS}^4} = \sigma_4 \int_{-\infty}^{\infty} (h - \langle h \rangle)^4 p(h) dh \quad (48)$$

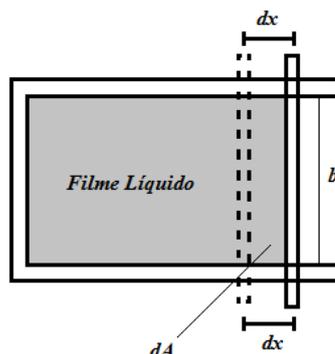
Este um parâmetro de que está diretamente relacionado à forma da função de distribuição de alturas. Nesse mesmo sentido a superfície de *kurtosis* é um parâmetro que toma como referência a forma de uma distribuição gaussiana ( $\sigma_{KU} = 3$ ). Quando  $\sigma_{KU} < 3$  a distribuição é *Platykurtic* (Curva suave) e para  $\sigma_{KU} > 3$  a distribuição é *Mesokurtic* (Curva estreita - Pico estreito) [37][9].

## 5.2. Ângulo de Contato

### 5.2.1. Tensão Superficial

Antes da apresentação e discussão da técnica de ângulo de contato será definida (breve discussão) uma grandeza que é uma quantidade fundamental na ciência de superfícies: A tensão superficial. A Figura 19 apresenta a ilustração de um uma película fina (da ordem de  $1 \mu m$ ) sobre um quadro de área  $A$  e largura  $b$ , que pode ser deslocada ao longo do eixo  $x$ . Se a barra é movida ao longo do eixo  $x$ , deslocada por  $dx$ , então o trabalho é definido por [38]:

Figura 19 - Verificação da tensão superficial de um filme líquido deslocado por  $dx$  e tamanho  $b$ .



Fonte: Autoria própria.

$$dW = \gamma dA \quad (49)$$

Onde,  $\gamma$  é a tensão superficial ( $J/m^2$  ou  $N/m$ ) definida como a energia necessária para variar a área superficial, podendo depender da composição da película temperatura, pressão, mas é independente da área  $A$ . O deslocamento  $dA = 2b dx$ , porque os dois lados da película contribuem para o aumento do trabalho. Esta relação é válida, também, para grandes deslocamentos  $\Delta W = \gamma \Delta A$ . A força para manter a película esticada pode ser extraída da equação (49).

$$dW = \gamma dA = 2\gamma b dx = F dx \quad (50)$$

Assim,

$$|F| = 2\gamma b \quad (51)$$

Com isso, podemos escrever a força como

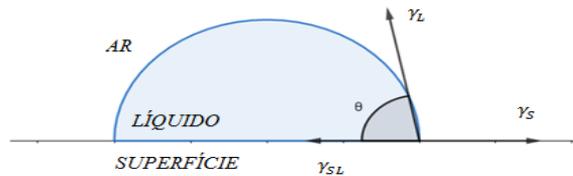
$$F = -\frac{dW}{dx} = -2\gamma b \quad (52)$$

Do ponto de vista microscópico quando se considera dois materiais, um líquido e um gás, por exemplo, eles são postos em contato as moléculas da interface (limite entre os dois materiais) se comportam de maneiras diferentes que no interior do líquido, isso se deve ao fato de que as ligações no interior do líquido são menores que na interface. Em outras palavras as ligações das moléculas na interface gás-líquido são mais fracas (devido ao comportamento caótico do gás) que as moléculas no interior do líquido. Na interface as moléculas do líquido são parcialmente cercadas por outras moléculas, com menor número, esta configuração é energeticamente desfavorável. Assim  $\gamma$  é definido como a energia para levar as moléculas do interior para a superfície [38].

### 5.2.2. Equação de Young e o Ângulo de Contato Estático

O ângulo de contato pode ser dividido em estático e dinâmico. Enquanto que no ângulo de contato estático o sistema é descrito, tanto em equilíbrio mecânico quanto em equilíbrio termodinâmico, na técnica de ângulo de contato dinâmico o sistema é descrito no equilíbrio termodinâmico, mas fora do equilíbrio mecânico. Nessa dissertação será discutida somente a técnica por ângulo de contato estático. A equação de Young é a base para uma descrição quantitativa dos fenômenos de molhabilidade. Se uma gota de um líquido é colocada sobre uma superfície sólida, há duas possibilidades: o líquido se espalha completamente na superfície (ângulo de contato  $\theta = 0^\circ$ ) ou um ângulo de contato finito é estabelecido [38]. No segundo caso há a formação de 3 fases distintas no sistema: Sólido, líquido e vapor (Figura 20).

**Figura 20 - Gota de água numa superfície e configuração das 3 fases distintas com suas respectivas tensões superficiais, interfaces: sólido-líquido, sólido-ar e líquido-ar.**



**Fonte: Autoria própria.**

Assim, a equação de Young é escrita na forma:

$$\begin{aligned} \gamma_L \cos \theta &= \gamma_S - \gamma_{SL} & (53) \\ \cos \theta &= \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \end{aligned}$$

Partindo da apresentação e discussão da equação de Young é definida como angulo de contato o ângulo  $\theta$  descrito na equação (53). Quando o ângulo  $\theta$  é menor que  $90^\circ$  ( $\theta < 90^\circ$ ), diz-se que a superfície esta molhada, para  $\theta = 0^\circ$  diz-se que a superfície esta completamente molhada. Quando  $\theta > 90^\circ$  diz que a superfície não possui uma boa molhabilidade [38].

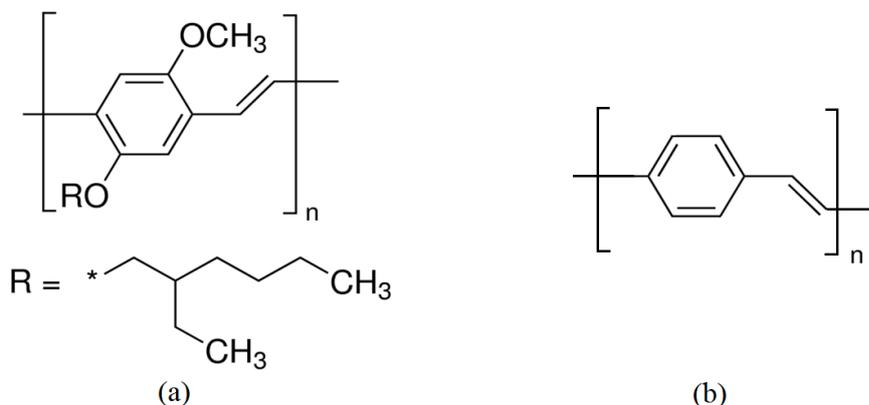
## CAPÍTULO 6. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, métodos de preparação dos eletrodos e deposição dos filmes para a confecção dos dispositivos utilizados neste trabalho e os equipamentos utilizados para a caracterização. Foram selecionados os polímeros MEH – PPV como camada ativa e como camada injetora de buracos o PEDOT:PSS.

## 6.1. MEH – PPV

O poli (2–metoxi–5- (2'etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) (MEH-PPV, Figura 21 -(a)) é um polímero conjugado sintético, intrinsecamente semicondutor, derivado do PPV(Figura 21-(b)) de coloração vermelho-laranja. Ele é frequentemente usado em optoeletrônica, em especial, como camada ativa de PLEDs e Células Fotovoltaicas, devido as suas propriedades de absorção (Alto coeficiente de absorção molar) e emissão no espectro visível, transporte de cargas, solubilidade, fácil processamento em filmes finos (resistentes e flexíveis) e possibilidade de recobrimento em grandes áreas. Desde a descoberta que o PPV e MEH-PPV poderiam ser utilizados como uma camada ativa em um LED orgânico [2][3] vários trabalhos vem sendo desenvolvidos para aplicação deste em displays, principalmente em recobrimento de áreas grandes. Mais recentemente tem-se aberto a possibilidade de aplicação na área de spintrônica orgânica, tanto para moléculas orgânicas pequenas como polímeros, incluindo o MEH-PPV [39][40].

Figura 21 - b) Estrutura molecular do PPV e a) seu derivado, MEH-PPV.



Fonte: Retirado [www.sigmaaldrich/materials](http://www.sigmaaldrich/materials).

O MEH-PPV é obtido realizando a adição, na rota de síntese, dos grupos Alquila ou Alcoxi no anel fenileno PPV (Poli(p-fenileno Vinileno)), pois é um polímero de

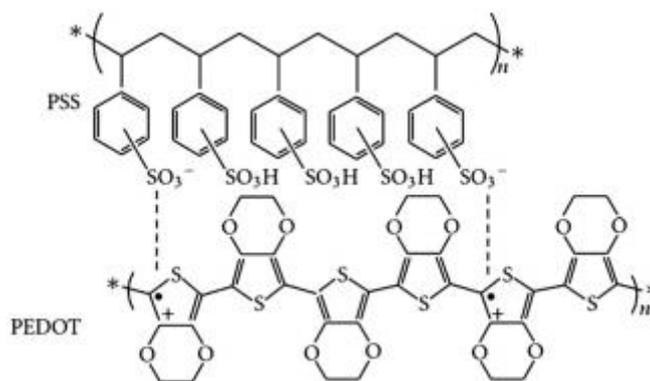
difícil solubilidade. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Entretanto, possui boa solubilidade e boa formação de filmes em Monoclorobenzeno, clorofórmio e diclorobenzeno. Devido ao fato de ser solúvel é conveniente realizar a deposição do filme por técnicas “*casting*” ou “*spin coating*”.

O MEH-PPV poli (2-metoxi-5- (2’etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno) ( $C_{18}H_{28}O_2$ )<sub>n</sub> ( $M_n = 40.000 - 70.000$ . Cor: Vermelho, Vermelho-laranja) utilizado neste trabalho foi adquirido comercialmente da empresa *sigma aldrich*.

## 6.2. PEDOT:PSS

O Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS- Figura 22) é um polímero condutor largamente utilizado em optoeletrônica devido a sua alta condutividade elétrica, transparência na região do espectro eletromagnético visível, alta função de trabalho, versatilidade em formação de filmes homogêneos e estabilidade em contato com o ar. Ele é um polímero eletrólito formado pelas cadeias positivamente carregadas do PEDOT e do PSS saturado carregado negativamente o qual contribui pela dissolução e estabilidade do PEDOT em água [11][41].

**Figura 22 - Estrutura molecular do polímero condutor PEDOT:PSS.**



**Fonte: Retirada da referência [11].**

Este apresenta coloração azul escuro em solução aquosa. Devido a esta última característica aliada a suas propriedades elétricas, mecânicas (na forma de filmes) e ópticas o PEDOT:PSS é um dos polímeros condutores mais requisitados em optoeletrônica [11][41]. Podendo ser depositado tanto em substratos rígidos como em flexíveis. Na forma de filme possui grande homogeneidade e, em superfícies rugosas,

suaviza a superfície, o que contribui para uma possível interação com a camada nas interfaces.

O PEDOT:PSS Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (em solução - 3,0-4,0 % em H<sub>2</sub>O. Cor: Azul-Escuro) utilizado neste trabalho foi adquirido comercialmente da empresa *sigma aldrich*.

### **6.3. Óxido de Índio-Estanho (ITO)**

O óxido de Índio-Estanho (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn) é um óxido semicondutor fortemente dopado e largamente utilizado em diversos dispositivos eletrônicos tais como telas de cristal líquido (LCD) e telas de televisão a plasma. Este faz parte de um grupo de materiais classificados como TCO's (Óxidos Condutores Transparentes), os quais possuem propriedades elétricas interessante para aplicação em eletrônica, sendo o mais comumente utilizado [42]. Na eletrônica orgânica são utilizados em dispositivos do tipo “sanduíche” (ITO/Polímero/Metal) devido a sua alta condutividade, estabilidade química, alta função de trabalho, transparência no espectro eletromagnético visível. Os filmes finos de ITO podem ser depositados por várias técnicas: Evaporação térmica, “*Sputtering*”, evaporação por feixe de elétrons, vapor químico, “*dip coating*” e por pulsos de laser [43]. Possui uma função de trabalho de aproximadamente 4,0 eV.

O ITO utilizado nesse trabalho foi adquirido comercialmente da empresa *Delta Technologies*, com resistência de folha 8 – 12 Ω/sq. Espessura de 100 nm depositada em cima de um substrato de vidro.

### **6.4. Técnicas de Fabricação dos Dispositivos**

Na literatura há uma vasta gama de técnicas para a preparação de filmes finos. A técnica de deposição está intimamente ligada com a fabricação do dispositivo (Seja ele OLED/PLED, Sensor, OPV, transistores e outros) bem como o desempenho do dispositivo [44]. Por exemplo, para fotovoltaicos é necessária a disponibilidade de técnicas que possibilitem a deposição em grandes áreas.

No caso dos polímeros é comum torná-lo solúvel, possibilitando sua deposição na forma de um filme fino (“*casting, roll to roll, doctor blade, spin coating, Langmuir-Blodgett, Dip coating e Drop casting*”), diferenciando de moléculas BPM, as quais são, geralmente, depositadas por evaporação térmica. Todos esses métodos são muito simples de executar e os filmes podem ser depositados em diferentes tipos de substratos

[44]. Dentre a variedade de técnicas de deposições a mais comumente usada para a construção de PLEDs é a técnica de deposição por “*spin coating*”.

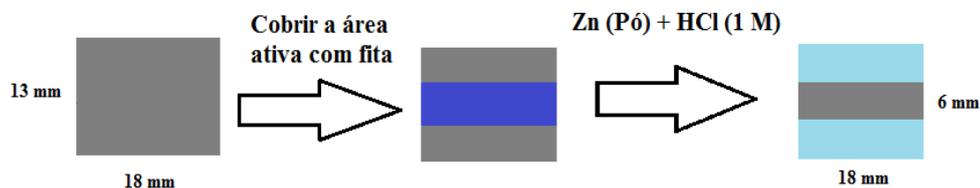
### 6.4.1. Preparação das Soluções

O polímero MEH-PPV foi dissolvido em monoclorobenzeno ( $C_6H_5Cl$ ) em concentrações de 7,0, 8,0 e 9,5 ml/mg. O PEDOT:PSS originalmente 3,0-4,0 % em  $H_2O$  foi diluído em água MilliQ até obter uma concentração de 1,5% em  $H_2O$ .

### 6.4.2. Decapagem do ITO

A decapagem do ITO é realizada a fim de demarcar a área ativa do dispositivo bem como evitá-lo, quando em funcionamento, de um possível curto circuito. Neste processo a área ativa é coberta com uma fita adesiva e em seguida o substrato é submergido em HCl (1 M) e seguidamente coberto com pó de zinco e com um auxílio de um cotonete, a região exposta à solução com ácido e zinco é facilmente removida conforme ilustra a Figura 23.

**Figura 23 - Processo de seleção da faixa de ITO (Decapagem do ITO).**



Fonte: Autoria própria.

Foi selecionado uma área ativa de ITO com  $6 \times 18 \text{ mm}^2$ . No final do processo, os substratos foram submetidos a limpeza com água destilada para a remoção do excesso de zinco e ácido. Os processos de limpeza são descritos na seção seguinte.

### 6.4.3. Processo de limpeza do ânodo (ITO)

O processo de limpeza dos substratos pode ser dividido em dois processos: Químico e Físico. No processo químico os substratos foram procedidos como segue:

1. Água destilada - Sabão neutro (10:1) – Ultrassom 10 minutos + Aquecimento ( $65 \text{ }^\circ\text{C}$ );
2. Acetona – Ultrassom 10 minutos + Aquecimento ( $65 \text{ }^\circ\text{C}$ );
3. Álcool Isopropílico – Ultrassom 10 minutos + Aquecimento ( $65 \text{ }^\circ\text{C}$ );

4. Água Milli-Q – Ultrassom 3 minutos + Aquecimento (65 °C);
5. Secagem com jato de ar quente

Os substratos que foram submetidos a somente este método de tratamento de superfície serão descritos como sem tratamento (ST).

#### **6.4.3.1. Limpeza por Plasma**

A técnica de limpeza por plasma vem sendo largamente utilizada na construção de dispositivos optoeletrônicos, em especial OLEDs/PLEDs e fotovoltaicos orgânicos. Na literatura é vasto o estudo da modificação de superfície do ITO quando submetido ao plasma [45-52]. O tratamento por plasma é descrito na literatura como um método de limpeza que permite a eliminação dos contaminantes na superfície do ITO, ocasionando uma modificação na estequiometria da superfície, aumentando a energia de superfície, uma diminuição da resistência de folha, aumento da função de trabalho e modificação na distribuição de alturas da superfície tornando-a mais suave [46][48][49].

Há indícios que uma das possíveis contaminações na superfície do ITO seja pela presença de hidrocarbonetos e que a aplicação de plasma de oxigênio reduz significativamente a presença de carbono e aumenta o oxigênio, a polaridade e a energia de superfície. No entanto, estes efeitos são instáveis [46], ou seja, o tempo de deposição após a realização do plasma é fundamental pra um bom desempenho do dispositivo. De fato, a exposição de uma superfície de ITO tratado por plasma (ativação da superfície) a atmosfera ambiente conduz a uma absorção da umidade do ar e dos contaminantes orgânicos que possa haver nesta, levando ao retorno da contaminação. Dentre a variedade de tratamento por plasma encontrado na literatura, a limpeza por plasma de oxigênio é referida como uma das mais eficientes no tratamento de superfície do ITO. Na aplicação em OLEDs/PLEDs, dispositivos que são submetidos a este processo possui maior tempo de vida, eficiência na eletroluminescência e redução na voltagem de retificação [46][48]. Neste trabalho, após a limpeza química, foi realizado o tratamento por plasma. O equipamento utilizado nessa etapa foi um Plasma *Etch*, modelo PE-50 e os parâmetros usados foram:

- **Tempo de Plasma:** 10 minutos.
- **Gás:** argônio, nitrogênio e oxigênio.
- **Nível do Gás:** Fluxo de  $\sim 12,5 \text{ cm}^3/\text{min}$
- **Potência (RF):** 100 Watts

- **Frequência:** 50 kHz
- **Pressão (Vacuum set point):** 200 mTorr
- **Ventilação Atmosférica (Atmospheric vent):** 2 minutos.
- **Ventilação de Purga (Purge vent):** 1 minuto.
- **Estabilização do Gás (Gas stab):** 1 minuto.
- **Alarme de Vácuo (Vacuum alarm):** 4 minutos.

Uma vez atingido o ajuste do nível de vácuo, o gás é introduzido na câmara, inicia-se o processo de estabilização no período definido em estabilização do gás. Após a estabilização do gás a potência RF é aplicada e inicia-se a descarga de plasma bem como o tempo de plasma (início do tempo de exposição da amostra ao plasma). Nesse momento, surge o brilho no interior da câmara (Figura 24 b). Ao termino do tempo de plasma ocorre a purga e novamente o ajuste do nível de vácuo para a retirada dos resíduos do plasma, a câmara é então ventilada com o gás de trabalho e a porta do equipamento é liberada para que a amostra possa ser removida. A Figura 24 mostra o equipamento usado.

**Figura 24 - a) Plasma Etch modelo PE-50, disponível no DF-CCN-UFPI e b) brilho característico do gás devido a descarga elétrica e formação do plasma.**



(a)



(b)

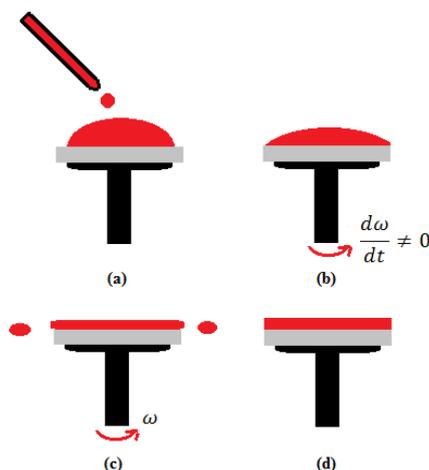
Fonte: Autoria própria.

#### **6.4.4. Deposição dos filmes (“*Spin coating*”) e evaporação dos eletrodos metálicos (Al)**

A técnica de fabricação de filmes por “*spin coating*” consiste em despejar a solução em um substrato, de forma a cobri-lo totalmente, e posteriormente submetê-lo a centrifugação. A temperatura, volatilidade da solução, as dimensões do substrato e a

velocidade de rotação são as variáveis a serem controladas. A Figura 25 mostra de forma esquemática como são obtidos os filmes por esta técnica.

**Figura 25 - Etapas na fabricação de filmes “*spin coating*”:** a) Deposição da solução no substrato, b) Preenchimento total da superfície (Antes da rotação), c) e d) rotação e evaporação do solvente, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Os passos a seguir para a obtenção dos filmes são: a) Deposita-se a solução no substrato, b) cobrindo totalmente o mesmo, c) e d) coloca-se o sistema a girar até que o solvente evapore ficando somente o material (No equipamento pode-se ajustar a velocidade e o tempo de rotação do substrato). É necessário verificar se não houve formação de bolhas, manter uma distância razoável entre a ponta da micropipeta e o substrato e verificar se toda a superfície do substrato foi preenchida.

#### 6.4.4.1. Deposição dos filmes de PEDOT:PSS e MEH-PPV pelo método “*spin coating*”.

A Tabela 1 apresenta as velocidades de rotação e os tempos da deposição usadas para a deposição dos filmes de PEDOT:PSS e de MEH-PPV.

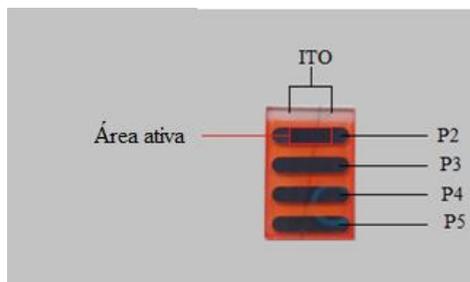
**Tabela 1 - Parâmetros de deposição do PEDOT:PSS.**

PEDOT:PSS	
Rotação (RPM)	Tempo (s)
2000	60
MEH –PPV	
Rotação (RPM)	Tempo (s)
750	15
1500	30

Após a deposição do PEDOT:PSS, os filmes foram levados a estufa a vácuo (130 °C por 30 minutos, a uma taxa de 5C°/min) para remoção de água e foram retirados quando a estufa atingiu a temperatura ambiente. O tempo de permanência dos filmes de PEDOT:PSS na estufa bem como a atmosfera onde são tratados termicamente são parâmetros importantes na condutividade da camada *HTL* [51]. A espessura do PEDOT:PSS foi medida por um perfilômetro (Figura 30). Nessas considerações de rotação/ tempo a espessura é aproximadamente 50 nm.

Na deposição do MEH – PPV, os filmes foram levados a uma estufa a vácuo (50 °C por 30 minutos, a uma taxa de 2 °C/min) para remoção do solvente e foram retirados da estufa quando se atingiu a temperatura ambiente. Ulteriormente foi efetivada a evaporação do alumínio numa metalizadora. A taxa de evaporação dos eletrodos de alumínio (cátodo) foi de 0,5 Å/s, sob pressão de  $6 \cdot 10^{-6}$  mBar. Totalizando uma área ativa do dispositivo de 12 mm<sup>2</sup>. A Figura 26 apresenta a imagem de um dispositivo construído. Os pontos P2, P3, P4 e P5 representam os contatos elétricos do Al. A região superior exposta do substrato há o ITO onde faz-se o contato elétrico.

**Figura 26 - Fotografia de um dispositivo ITO/MEH-PPV/Al na forma final.**



**Fonte: Autoria própria.**

Em síntese foram construídos dispositivos da forma ITO/MEH-PPV/Al e ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al (Com diferentes concentrações de MEH-PPV) sem tratamento do ITO e com diferentes tratamentos de superfície por plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio. Foram construídos dispositivos dentro e fora da “*Glove Box*”. Nas Tabela 2,3,4,5 e 6 mostram-se a nomenclaturas usadas para distinguir os dispositivos construídos.

**Tabela 2 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 8,5 mg/ml.**

<b>ITO/MEH-PPV/Al (C = 8,5 mg/ml)</b>	
<b>Sem tratamento</b>	ITO(ST)/MEH(C8,5) FG
<b>Plasma de Argônio</b>	ITO(PAr)/SEH(C8,5) FG
<b>Plasma de Nitrogênio</b>	ITO(PN <sub>2</sub> )/MEH(C8,5) FG
<b>Plasma de Oxigênio</b>	ITO(PO <sub>2</sub> )/MEH(C8,5) FG

**Tabela 3 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 8,5 mg/ml.**

<b>ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al (C = 8,5 mg/ml)</b>	
<b>Sem tratamento</b>	ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG
<b>Plasma de Argônio</b>	ITO(PAr)/PDT/MEH(C8,5) FG
<b>Plasma de Nitrogênio</b>	ITO(PN <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C8,5) FG
<b>Plasma de Oxigênio</b>	ITO(PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C8,5) FG

**Tabela 4 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 9 mg/ml.**

<b>ITO/MEH-PPV/Al (C = 9 mg/ml)</b>	
<b>Sem tratamento</b>	ITO(ST)/MEH(C9) FG
<b>Plasma de Oxigênio</b>	ITO(PO <sub>2</sub> )/MEH(C9) FG

**Tabela 5 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al, construídos fora da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 9 mg/ml.**

<b>ITO/ PEDOT:PSS(~50 nm) /MEH-PPV/Al (C = 9 mg/ml)</b>	
<b>Sem tratamento</b>	ITO(ST)/PDT/MEH(C9) FG
<b>Plasma de Oxigênio</b>	ITO(PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C9) FG

**Tabela 6 - Nomenclatura para os dispositivos ITO/MEH-PPV/Al, construídos dentro da “Glove Box”, com MEH-PPV com concentração 7 mg/ml.**

<b>ITO/MEH-PPV/Al (C = 7 mg/ml)</b>	
<b>Sem tratamento</b>	ITO(ST)/PDT/MEH(C7) DG
<b>Plasma de Argônio</b>	ITO(PAr)/PDT/MEH(C7) DG
<b>Plasma de Nitrogênio</b>	ITO(PN <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C7) DG
<b>Plasma de Oxigênio</b>	ITO(PO <sub>2</sub> )/PDT/MEH(C7) DG

As espessuras dos filmes foram medidas com um perfilômetro, os valores são apresentados nas tabelas Tabela 7,8,9,10.

**Tabela 7 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(8,5) ,  
construídos fora da “Glove Box”.**

<b>ITO/MEH-PPV/Al (C = 8,5 mg/ml)</b>				
<b>Tratamento</b>	<b>ST</b>	<b>PAr</b>	<b>PN<sub>2</sub></b>	<b>PO<sub>2</sub></b>
<b>Espessura (nm)</b>	217,97	203	192,61	194,76

**Tabela 8 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PO<sub>2</sub>)/MEH(9) construídos fora da  
“Glove Box”.**

<b>ITO/MEH-PPV/Al (C = 9 mg/ml)</b>			
<b>Plasma</b>		<b>ST</b>	<b>PO<sub>2</sub></b>
<b>Espessura MEH-PPV (nm)</b>		319	305

**Tabela 9 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/PTD/MEH(8,5)  
construídos fora da “Glove Box”.**

<b>ITO/PEDOT:PSS(~ 50 nm)/MEH-PPV/Al (C = 8,5 mg/ml)</b>				
<b>Tratamento</b>	<b>ST</b>	<b>PAr</b>	<b>PN<sub>2</sub></b>	<b>PO<sub>2</sub></b>
<b>Espessura MEH-PPV (nm)</b>	100	98	127,3	109,28

**Tabela 10 - Espessura da camada ativa dos dispositivos ITO(ST;PO<sub>2</sub>)/PTD/MEH(9) construídos  
fora da “Glove Box”.**

<b>ITO/PEDOT:PSS(~50 nm)/MEH-PPV/Al (C = 9 mg/ml)</b>		
<b>Tratamento</b>	<b>ST</b>	<b>PO<sub>2</sub></b>
<b>Espessura MEH-PPV (nm)</b>	195,9	170,44

## **6.5. Técnicas de Caracterização dos Dispositivos**

### **6.5.1. Caracterização elétrica: Densidade de corrente x tensão (DC) e espectroscopia de impedância.**

As curvas densidade de corrente x tensão J (mA/cm<sup>2</sup>) x V (Volt), regime DC, foram obtidas através de um eletrômetro Keithley 6417 (Figura 27 b)), parte superior.

Para a caracterização AC foi utilizado um impedanciômetro modelo Solatron 1260 com uma interface dielétrica solatron 1264 (Figura 27 b)), parte inferior.

**Figura 27 - a) Eletrômetro Keithley 6417 (parte superior), Impedanciômetro Modelo Solatron 1260 (parte inferior) e b) criostato, disponível no DF- CCN - UFPI.**



(a)



(b)

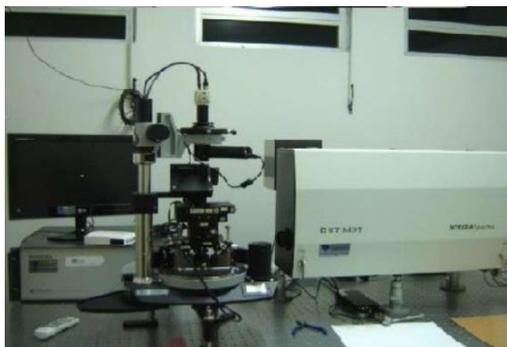
**Fonte: Autoria própria.**

Podem-se realizar medidas no intervalo de frequências  $10^{-1}$  à  $10^7$  Hz, com um intervalo de amplitude de tensão de 0 a 3 Volts. A tensão DC Bias pode ser realizada num intervalo de -49 a 49 Volts. Os dispositivos foram medidos dentro de um criostato (Figura 27 b)), onde é possível realizar medidas variando a temperatura e atmosfera. As medidas dos dispositivos foram realizadas no ar e no vácuo (3-10 mTorr).

### **6.5.2. Microscopia por força atômica, análise por ângulo de contato e perfilometria**

As imagens de AFM foram obtidas usando o microscópio de força atômica NTEGRA Spectra ( Figura 28) no modo contato intermitente. A área examinada foi de  $25 \mu\text{m}^2$  e foi varrida com uma frequência de 0,98Hz. Cada imagem foi adquirida com 512x512 pontos com um “*set point*” de aproximadamente 3,0. Em cada amostra foram varridas cinco regiões de  $5 \mu\text{m}^2$ .

**Figura 28 - NT-MDT-NTEGRA Spectra, Microscópio de Força Atômica e Raman com linhas em 473 e 785 nm, disponível no DF- CCN - UFPI.**



**Fonte: Autoria própria.**

As medidas de ângulo de contato foram realizada num equipamento *Theta Life*, TL 1000 (Figura 29). Tamanho máximo das amostras 200 x 125 x 50 (Largura x Comprimento x Altura). Câmera USB2 câmera com telecêntrica óptica e 50 mm de distância focal e 40 mm extensão de tubo. Os ângulos de contato podem ser medidos no intervalo 0 a 180°, com precisão de +/- 0,1°.

**Figura 29 - Tensiômetro óptico *Theta Life*, TF 1000. Disponível no DF- CCN - UFPI.**



**Fonte: Autoria própria.**

As medidas de espessuras foram realizadas através do perfilometro Brucker DektakXT Stylus (Figura 30).

**Figura 30 - Perfilômetro Brucker DektakXT Stylus. Disponível no DF- CCN - UFPI.**



**Fonte: Autoria própria.**

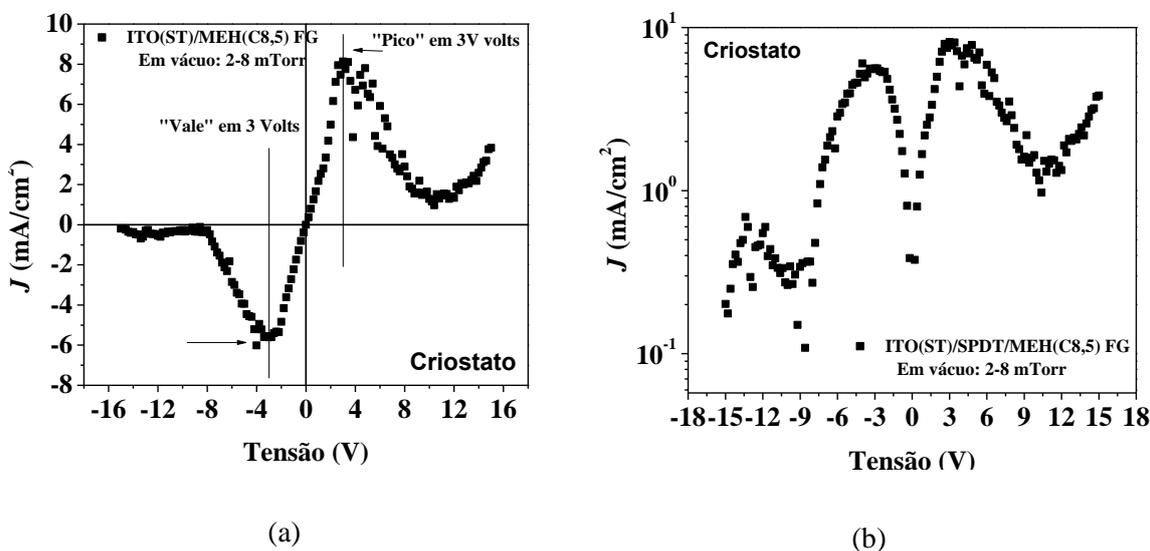
## CAPÍTULO 7. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações elétricas DC e AC nos dispositivos ITO/MEH/PPV e ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV com diferentes tratamentos de superfície do ITO (ST, PAr, PN<sub>2</sub> e PO<sub>2</sub>) bem como estudo da morfologia (AFM, Ângulo de contato) das superfícies do ITO, também, com diferentes tratamentos. A apresentação e discussão dos resultados neste capítulo serão percorridas de acordo com uma ordem cronológica dos experimentos realizados.

### 7.1. Caracterização elétrica DC

A Figura 31 apresenta as curvas  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V(\text{Volts})$ , em escala linear e semi-log, para o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3 – medidas no criostato, no escuro e em vácuo (2-8 mTorr). As medidas foram realizadas de -15 à 15 Volts a uma taxa de 0,2 V/s, *compliance* de 30 mA (limite de corrente) e *Delay* de 0 segundos. Esta configuração de medida será descrita a partir de agora como **MÉTODO DC 1**.

**Figura 31 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times \text{Tensão}(\text{Volts})$  a) em escala linear e b) semi-log para o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3, medido no criostato, sob vácuo e no escuro. (MÉTODO DC 1)**

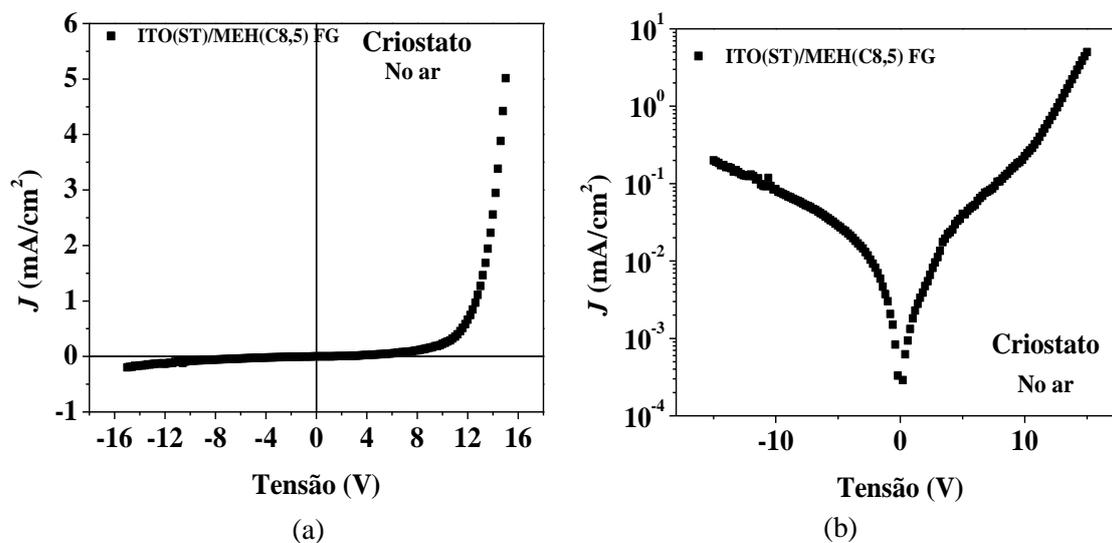


Analogamente a um diodo *schottky* quando um dispositivo do tipo PLED é submetido à tensão com polarização direta a condução de corrente aumenta exponencialmente para certo valor de tensão. Por outro lado, quando este é submetido a uma tensão com polarização reversa não há condução de corrente, ou a condução é relativamente baixa. Entretanto, foi observado (Figura 31 a)) um comportamento anômalo na corrente, um pico e um vale em aproximadamente  $\pm 3$  Volts. Observa-se

que há um aumento abrupto da corrente, com um pico em aproximadamente 3 Volts, tanto nos regimes direto quanto inversamente polarizado, quando este dispositivo está sob vácuo. Após o pico a taxa de variação da corrente com relação à tensão é negativa ( $\frac{dI}{dV} < 0$ ), no intervalo de 3 a 9 V Figura 31 a), levando a uma configuração descrita na literatura como corrente anômala, conduzindo a um regime de NDR (“*Negative Defferential Resistance*”) [53].

Posteriormente, foram realizadas medidas no mesmo dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3 – dentro do criostato, no escuro e em atmosfera ambiente. A Figura 32 apresenta os gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V(\text{Volts})$ , em escala linear e semi-log, para este experimento. Observa-se que as curvas  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V(\text{Volts})$  apresentam comportamento análogo a um diodo *schottky*.

Figura 32 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times \text{Tensão}(\text{Volts})$  a) em escala linear e b) semi-log para o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3, medido no criostato, no ar e no escuro. (MÉTODO DC 1).



A fim de verificar que o efeito da anomalia na corrente como apresentada na Figura 31 poderia vir de um possível curto circuito, proveniente do vácuo realizado no criostato, ou da influência da atmosfera ambiente, foi realizado experimentos em outro aparato (Câmara), sob diferentes condições de atmosfera. Para isso foi utilizado uma câmara selada com válvulas de entrada e saída para gás. Numa entrada foi injetado um gás inerte (Argônio) e na segunda válvula foi utilizada para a expulsão do ar atmosférico. A cada realização de fluxo uma medida  $I(\text{A}) \times V(\text{Volts})$  (De acordo com o MÉTODO DC 1) era realizada, a válvula de saída era fechada a fim de aumentar a

concentração de argônio na câmara e por consequência, diminuir a concentração de ar atmosférico dentro dela. Foram obtidas diferentes curvas  $I (A) \times V (Volts)$  para diferentes tempos de fluxo: 30 segundos, 1 minuto, 2 minutos, 4 minutos, 10 minutos, 30 minutos e 60 minutos.

A Figura 33 apresenta as curvas  $J(mA/cm^2) \times V(Volts)$  no mesmo dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3 – dentro da câmara com diferentes tempos de fluxo, em escala linear e semi-log, de acordo com o **MÉTODO DC 1**. Observa-se um aumento da anomalia na corrente em  $\pm 3$  Volts e o aparecimento de NDR, análogo ao comportamento obtido das medidas realizadas no criostato em vácuo (Figura 31), à medida que se aumentou o tempo de fluxo na câmara. Outro fato a analisar é que as medidas realizadas antes de fluxo na câmara (medida no ar) e a curva medida depois do fluxo de argônio permaneceram semelhantes, mostrando que o efeito é reversível (Figura 33 b1) e b2)). Foram comparadas, também, as curvas  $J(mA/cm^2) \times V(Volts)$  medidas no criostato e na câmara, em atmosfera ambiente (Figura 33 c1) e c2)).

Os mesmo experimentos descritos anteriormente para ITO(ST)/MEH(C8,5) foram realizados, também, para dispositivos do tipo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) – Ponto P3. A Figura 34 a1) e a2) apresenta as curvas  $J(mA/cm^2) \times V(Volts)$ , em escala linear e semi-log, para o dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG – ponto P3 – medidas no criostato, no escuro, no ar e em vácuo (2-8 mTorr), pelo **MÉTODO DC 1**. A Figura 34 b1) e b2) apresenta as curvas  $J(mA/cm^2) \times V(Volts)$ , em escala linear e semi-log, para o dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG – ponto P3 – medidas na câmara (variando o fluxo de argônio), pelo **MÉTODO DC 1**.

Figura 33 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x Tensão(Volts) em escala linear e semi-log para o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3, medido na câmara a1) e a2) variando o fluxo de argônio, b1) e b2) comparação antes e depois do fluxo (medidos no ar) e c1) e c2) comparação criostato/câmara (medidos no ar). (MÉTODO DC 1).

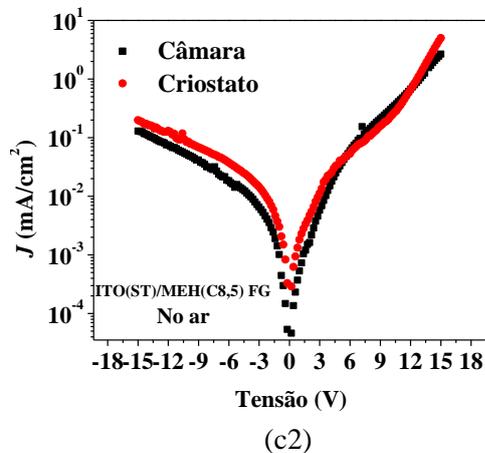
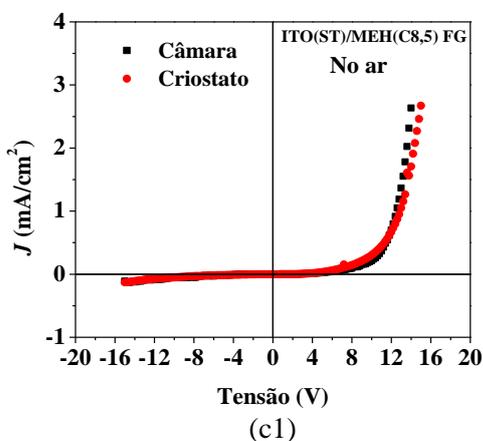
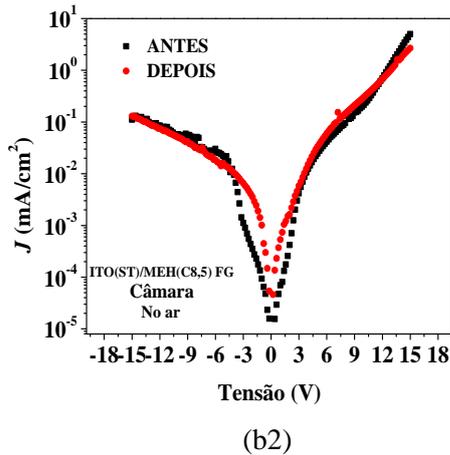
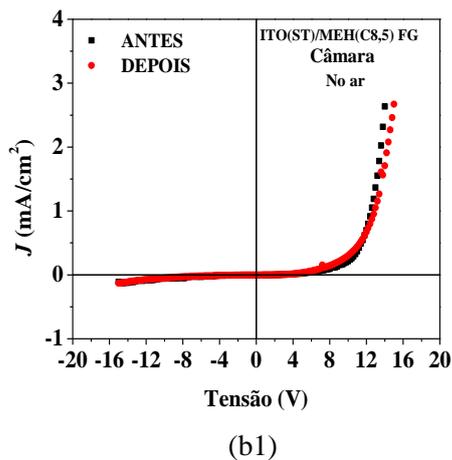
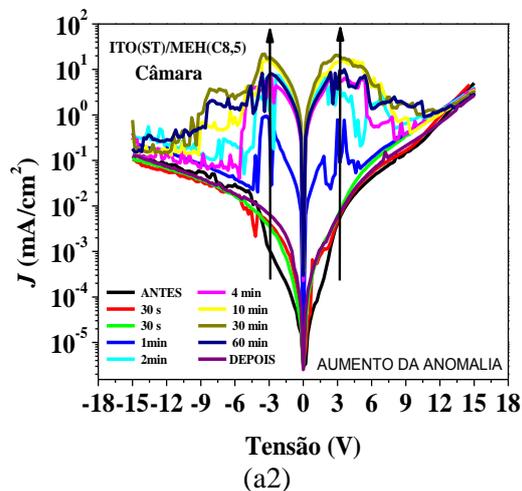
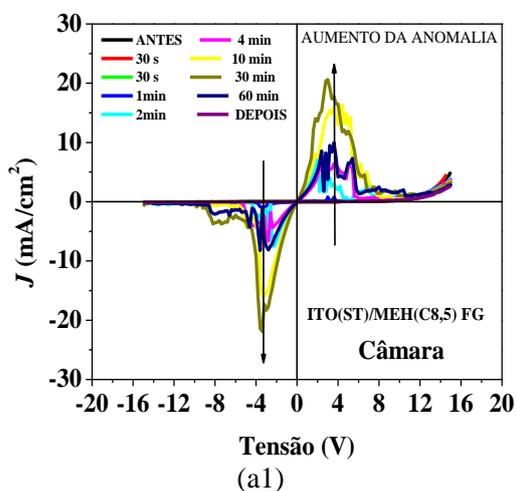
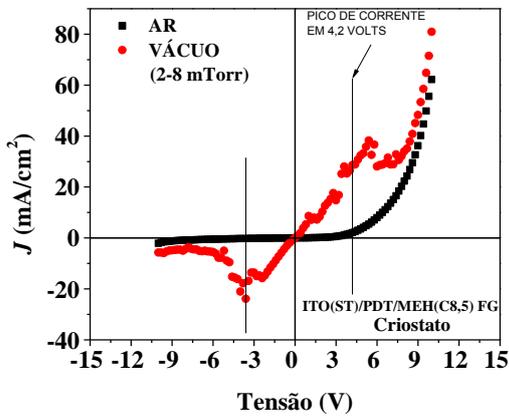
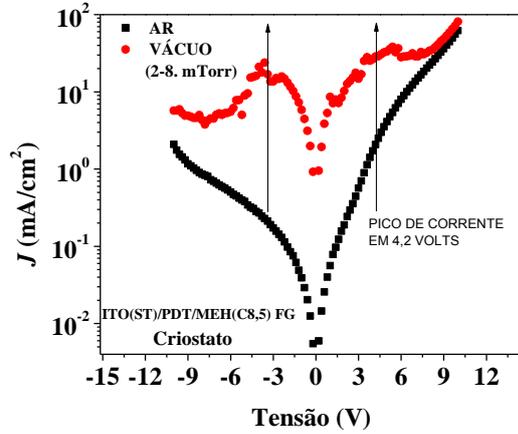


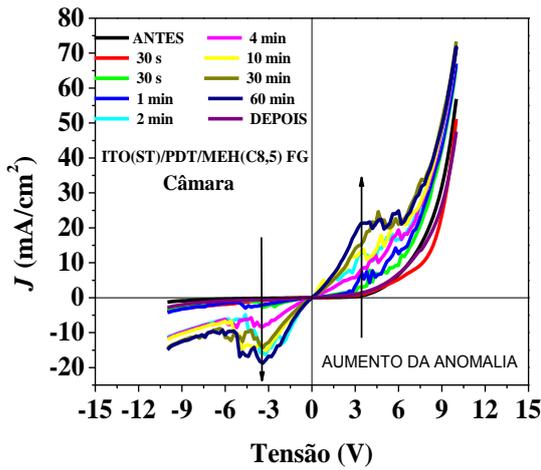
Figura 34 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x Tensão(Volts) em escala linear e semi-log para o dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG – ponto P3, a1) e a2) comparação ar-vácuo medido no criostato, b1) e b2) medido na câmara variando o fluxo de argônio e c1) e c2) comparação antes-depois do fluxo câmara, medido no ar. (MÉTODO DC 1).



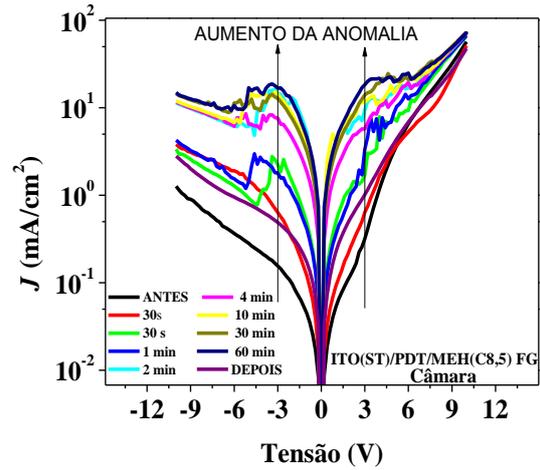
(a1)



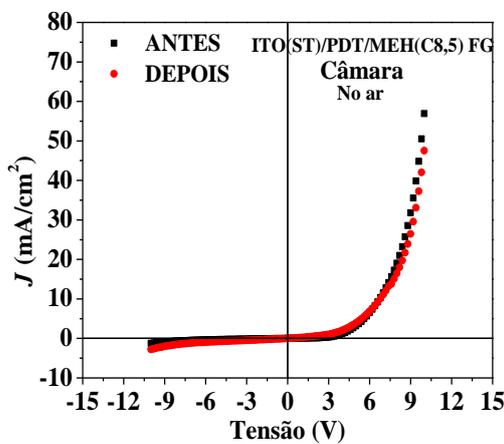
(a2)



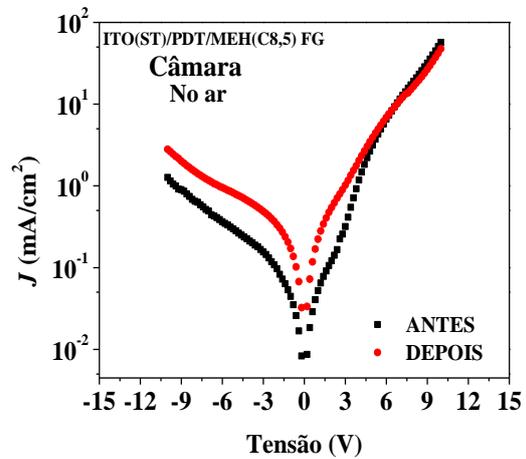
(b1)



(b2)



(c1)



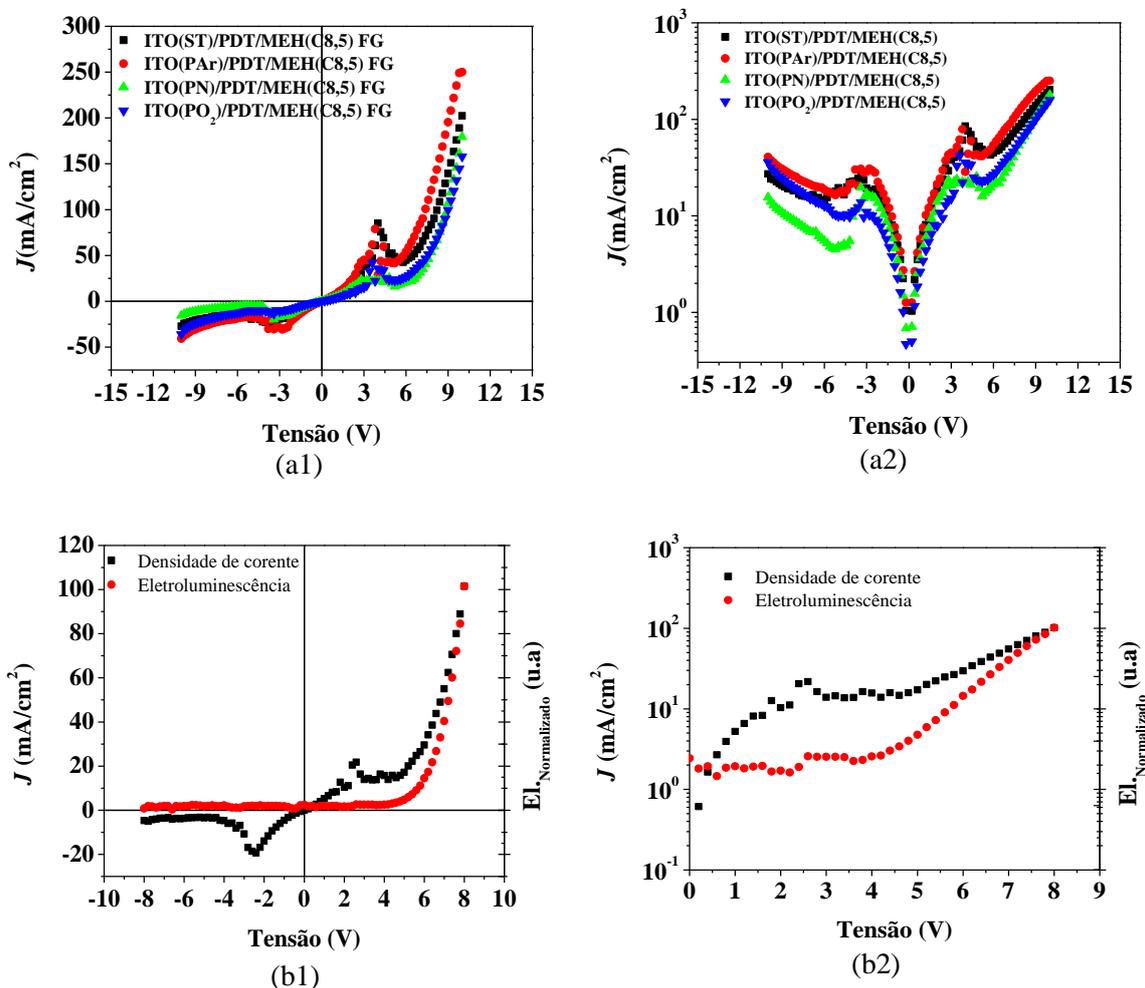
(c2)

Observa-se das curvas J x V da Figura 34 que ocorreu um efeito semelhante às medidas anteriores no dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG (Figura 33). No criostato o pico da corrente anômala ocorreu em torno de 4,2 Volts ( Figura 34 a1) e a2) ), enquanto que na câmara, variando o fluxo de argônio, foi de aproximadamente 4,0 e 3,5 Volts (Figura 34 b1) e b2)), nos regimes de polarização direta e reversa, respectivamente. Do gráfico J x V da Figura 34 c1) e c2) pode-se observar, analogamente ao dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG – ponto P3 – que o fenômeno é irreversível. Entretanto, observa-se que a corrente de fuga a tensão de – 6 à –10 Volts para os dispositivos ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG – Ponto P3 – foram maiores com relação ao dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG.

A partir desses resultados podem-se concluir três fatos fundamentais para o prosseguimento do trabalho: 1° O aparecimento da anomalia na corrente não está relacionado a um possível curto-circuito devido a pressão no criostato, 2° o aparecimento da anomalia da corrente não é proveniente da deformação mecânica causada no dispositivo devido a diminuição da pressão e 3° há indícios que a ausência do ar atmosférico pode esta relacionada ao aparecimento da anomalia na corrente

Embora esses resultados sejam para dispositivos sem tratamento, os resultados relacionados à anomalia na corrente, foram observados, também, para dispositivos com ITO tratado por plasma. A Figura 35 a1) e a2) apresenta os gráficos J x V, em escala linear e semi-log, para os dispositivos ITO(PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C8,5) FG medidos no criostato, em vácuo (2-8 mTorr), pelo **MÉTODO DC 1**. Mais ainda, as curvas de eletroluminescência não são afetadas pelo pico que aparece em 3 Volts. A Figura 35 b1) e b2) apresenta o gráfico J(mA/cm<sup>2</sup>) x V(Volts) e El (u.a) x V(Volts) (gráfico normalizado) do dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG.

Figura 35 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x Tensão(Volts) em escala linear e semi-log para a1) e a2) os dispositivos com diferentes tratamentos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C8,5) FG e b1) e b2) gráfico  $\text{El}(\text{u.a})$  x  $V(\text{Volts})$  para dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG. (MÉTODO DC 1).

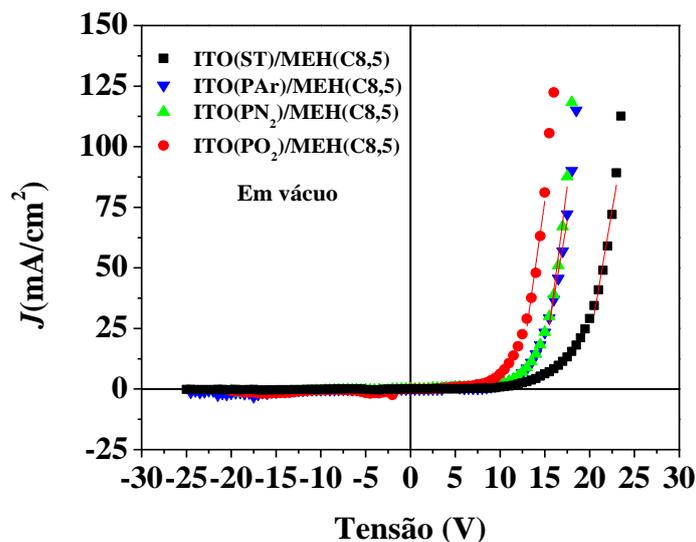


Pode-se observar que na região em torno de 3 Volts, a curva de eletroluminescência não é afetada pela anomalia na corrente, ou seja, o aumento da corrente não produz luminescência em todo o range de tensão. A anomalia na corrente  $J$  x  $V$  em dispositivos PLEDs/OLEDs é largamente descrito na literatura [53-64]. No entanto, a descrição da origem desse fenômeno é distinta e independente do material utilizado desde moléculas orgânicas pequenas a polímeros, sejam eles conjugados ou não, bem como da heterojunção do dispositivo [53][55-57][62]. Dentre os parâmetros que estão relacionados à ocorrência deste estão: Efeito de interface, inhomogeneidade do filme (Camada ativa), exposição ao oxigênio, efeito de campo interno, “*guest hopping*

sites” (GHS), rugosidade do ITO, diminuição do fenômeno com “annealing”, baixas temperaturas e aumento de espessura [53][56][57][59][61][64].

A fim de eliminar o efeito de anomalia na corrente e o efeito da limpeza por plasma no ITO na caracterização DC dos dispositivos ITO/MEH(C8,5) FG foram realizados experimentos nos quais mudou-se o método de medição. A Figura 36 apresenta as curvas  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x  $V(\text{Volts})$ , em escala linear para o dispositivo ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG medidas no criostato, no escuro e em vácuo (2-8 mTorr). As medidas foram realizadas no criostato de 0 a -15 a uma taxa de -0,5 V/s, e posteriormente, de 0 a 15 Volts a uma taxa de 0,5 V/s, “compliance” de 30 mA (limite de corrente) e “Delay” de 0 segundos, em vácuo e no escuro. Esta configuração de medida será descrita a partir de agora como **MEDIDA DC 2**.

**Figura 36 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x Tensão(Volts) em escala linear para dispositivos dispositivo ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C8,5) FG, medidos do criostato, no escuro e em vácuo. (MÉTODO DC 2).**



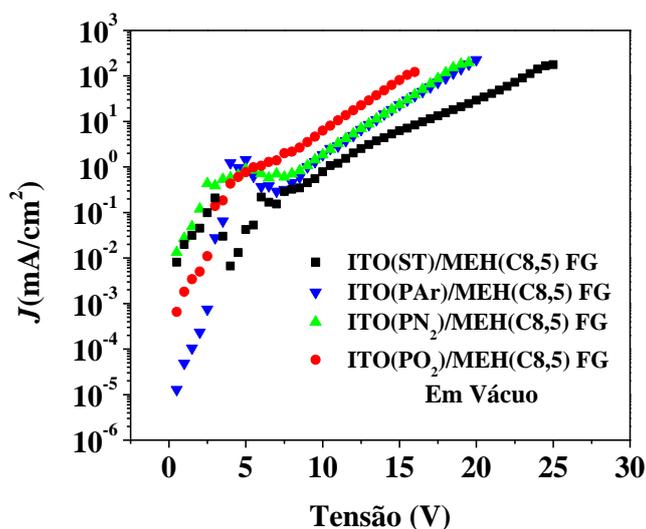
**Tabela 11 - Valores das tensões de condução para os dispositivos ITO/MEH(C8,5) FG.**

ITO/MEH(C8,5) FG				
Dispositivo	ST	PAr	PN <sub>2</sub>	PO <sub>2</sub>
V <sub>ON</sub> (Volts)	19,00	14,23	14,59	12,01

Observa-se uma redução na tensão de condução dos dispositivos tratados por plasma (Ar, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) relativamente aos dispositivos sem tratamento. Esse

comportamento é descrito na literatura devido a mudanças na função de trabalho, resistência de folha, estequiometria de superfície (o bombardeamento por plasma na superfície produz quebra de ligações produzindo novos elementos), aumento na energia de superfície, suavização de superfície [46][49][50]. Entretanto a modificação na superfície do ITO, devido ao plasma, depende do método de deposição do ITO. O gráfico da Figura 36 mostra as curvas para os dispositivos tratados por plasma com relação ao dispositivo sem tratamento em escala linear, entretanto quando apresentados em escala semi-log (Figura 37) observa-se o efeito de NDR (em menor escala comparado as medidas realizadas pelo **MÉTODO DC 1**).

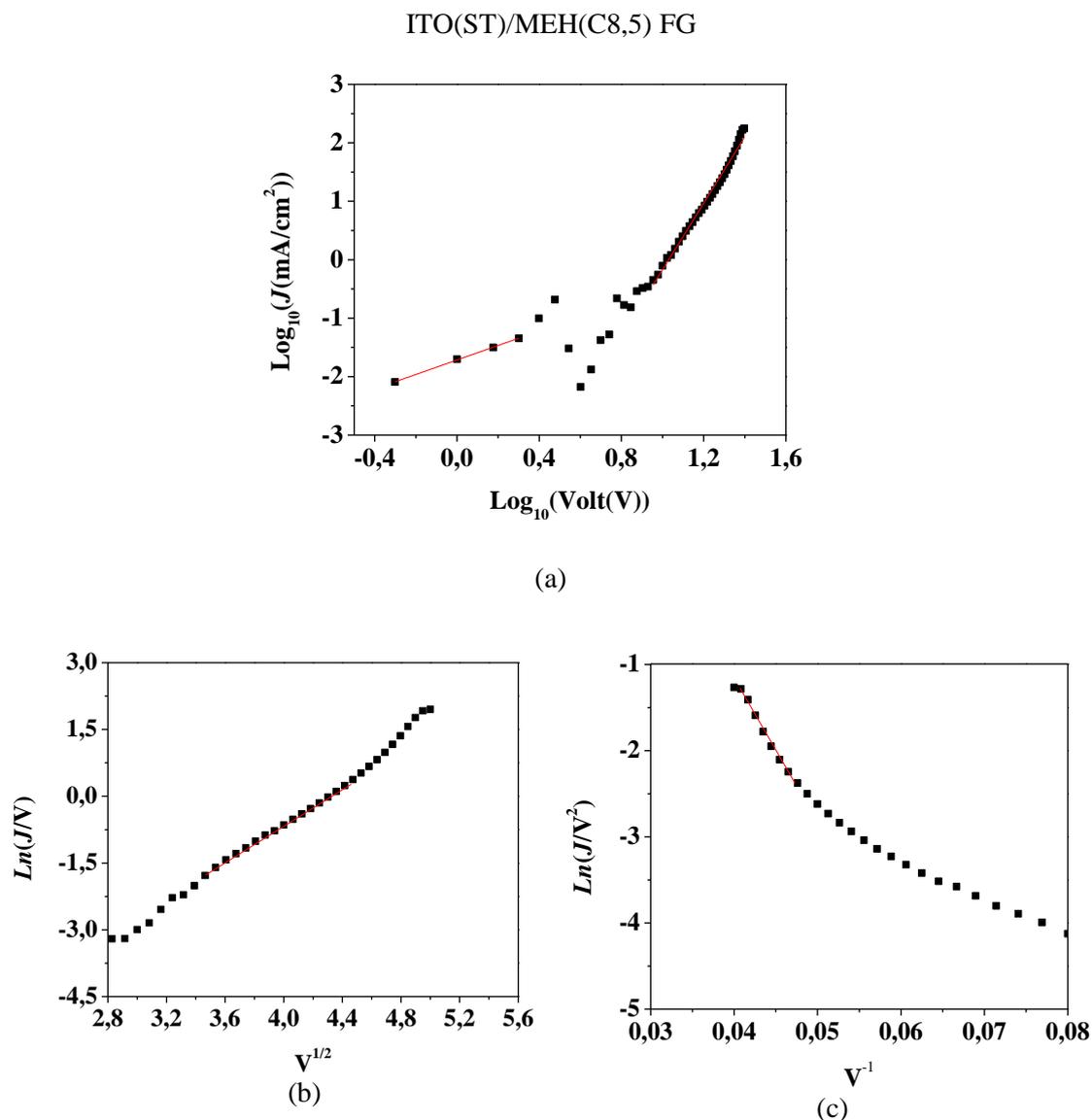
**Figura 37 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x Tensão(Volts) em escala semi-log (modo direto) para dispositivos dispositivo ITO(ST;PAR;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG, medidos do criostato, no escuro e em vácuo. (MÉTODO DC 2).**



A análise das curvas  $J(V)$  pode ser seguida da seguinte forma: Escrevendo um gráfico  $\log(J) \times \log(V)$  é possível descrever a injeção por SCLC desde que uma reta com coeficiente angular igual a 2 seja precedida por uma reta com coeficiente igual a 1 (ôhmico), para coeficientes maiores que 2 descreve injeções por TFL. Analisando as curvas  $\ln(J/V) \times V^{1/2}$  e  $\ln(J/V^2) \times V^{-1}$  descrevendo um comportamento linear pode-se identificar o intervalo onde a injeção termiônica e por tunelamento predominam, respectivamente.

A Figura 38 apresenta os gráficos  $J(V)$  do dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG para os respectivos modelos.

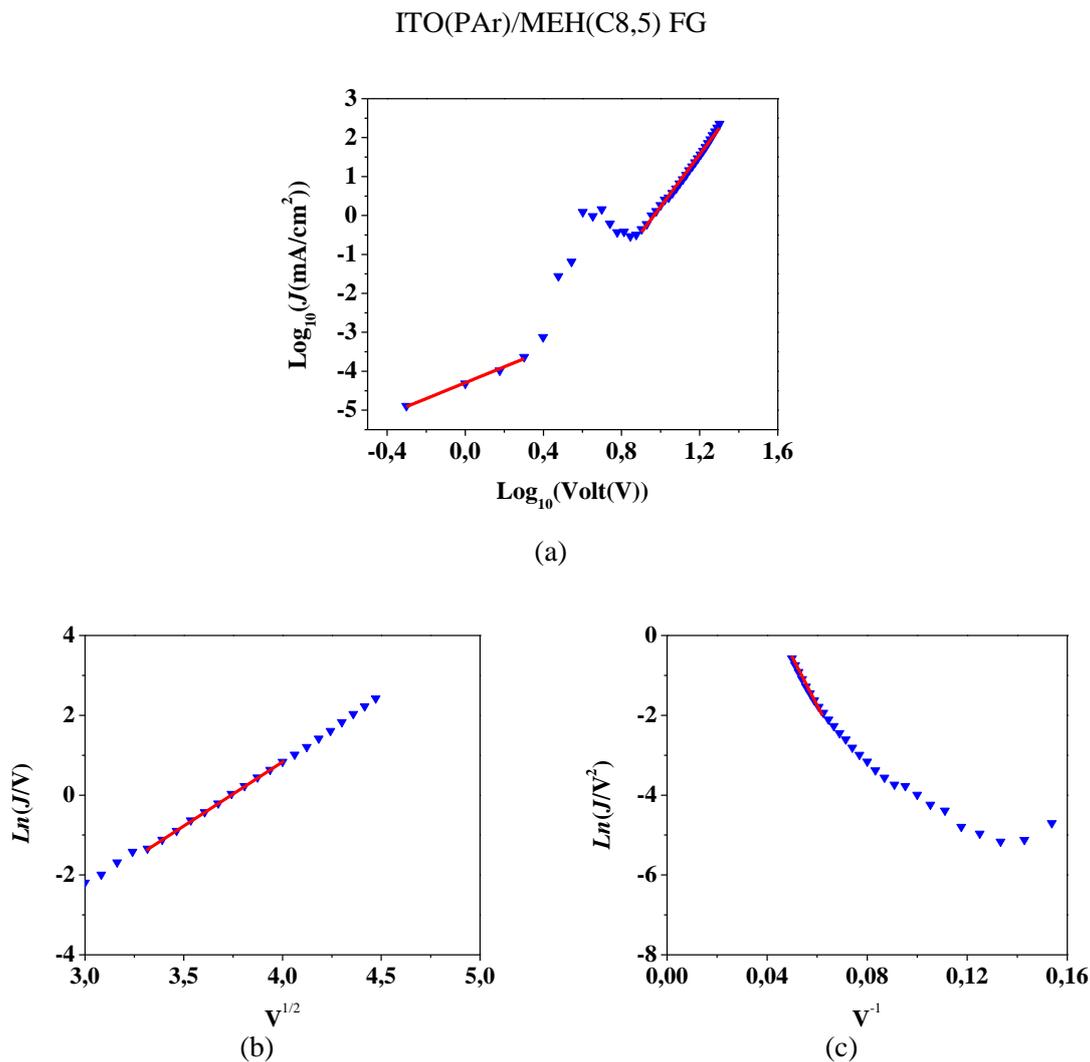
Figura 38 - Gráficos  $\text{Log}(J) \times \log(V)$ ,  $\text{Ln}(J/V) \times V^{1/2}$  e  $\text{Ln}(J/V^2) \times V^{-1}$  para dispositivos ITO(ST)/MEH(C8,5) FG medidos no criostato, no escuro em vácuo.



Pode-se observar que a curva  $\log J \times \log V$  da Figura 38 a) não representa o modelo SCLC uma vez que para baixos valores de tensão possui coeficiente  $\sim 1,23$  seguido pela anomalia na corrente ( $0,4 < \log(V) < 0,8$ ) e  $\sim 5,73$  para altas tensões. Das Figura 38 b) e c), modelos Termiônico e FN, pode-se observar que a corrente é limitada no intervalo  $12 < V < 20$  Volts para o modelo termiônico e  $20 < V < 25$  Volts para o modelo FN.

A Figura 39 apresenta os gráficos  $J(V)$  do dispositivo ITO(PAr)/MEH(C8,5) FG para os respectivos modelos.

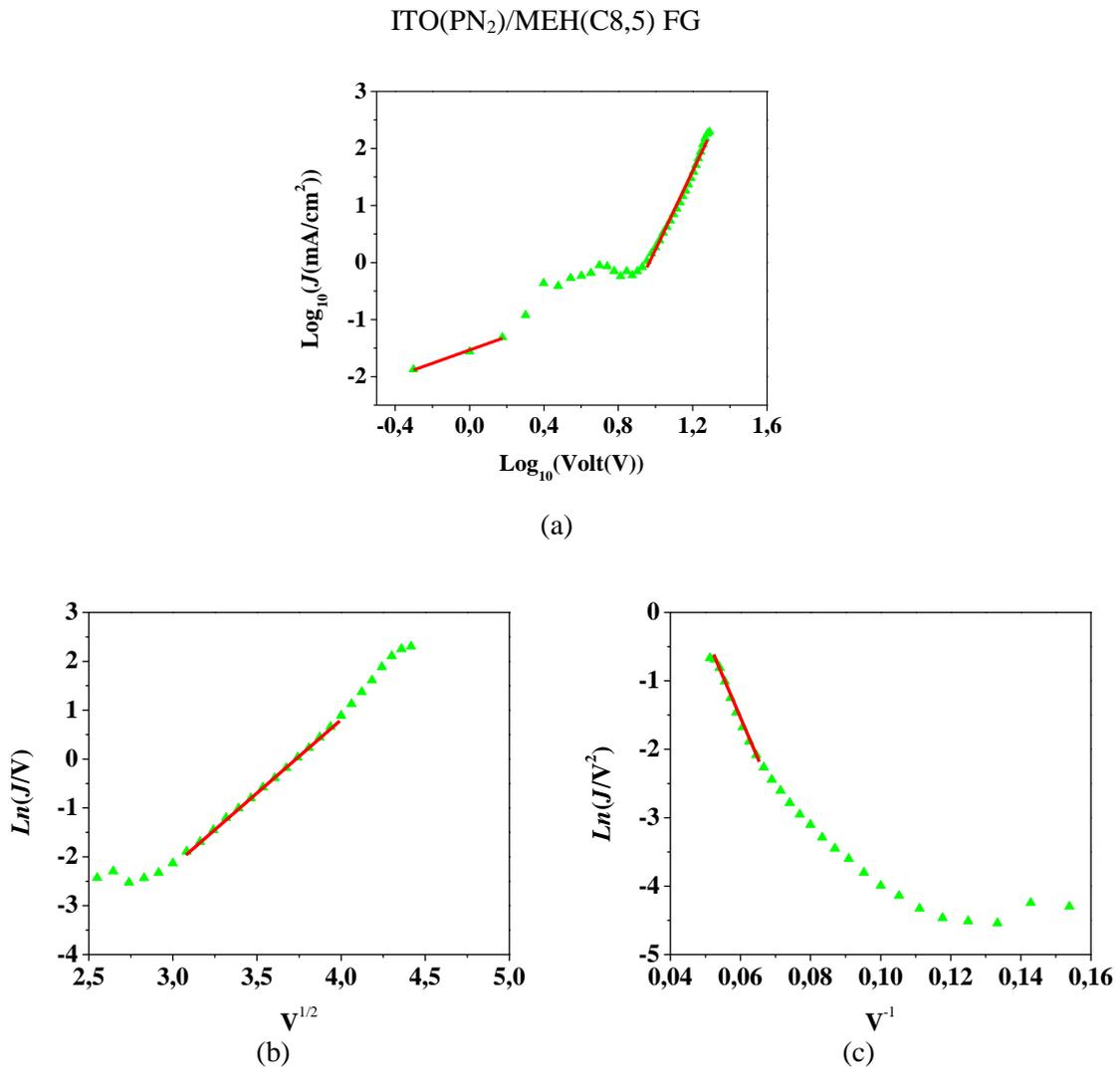
Figura 39 - Gráficos  $\text{Log}(J) \times \log(V)$ ,  $\text{Ln}(J/V) \times V^{1/2}$  e  $\text{Ln}(J/V^2) \times V^{-1}$  para dispositivos ITO(PAr)/MEH(C8,5) medidos no criostato, no escuro em vácuo.



Pode-se observar que a curva  $\log J \times \log V$  da Figura 39 a) não representa o modelo SCLC uma vez que para baixos valores de tensão possui coeficiente  $\sim 2,04$ , seguido pela anomalia na corrente ( $0,4 < \log(V) < 0,8$ ), e coeficiente  $\sim 6,70$  para altas tensões. Das Figura 39 b) e c), modelos Termiônico e FN, pode-se observar que a corrente é limitada no intervalo  $11 < V < 16$  Volts para o modelo termiônico e  $16 < V < 20$  Volts para o modelo FN.

A Figura 40 apresenta os gráficos  $J(V)$  do dispositivo ITO(PN<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG para os respectivos modelos.

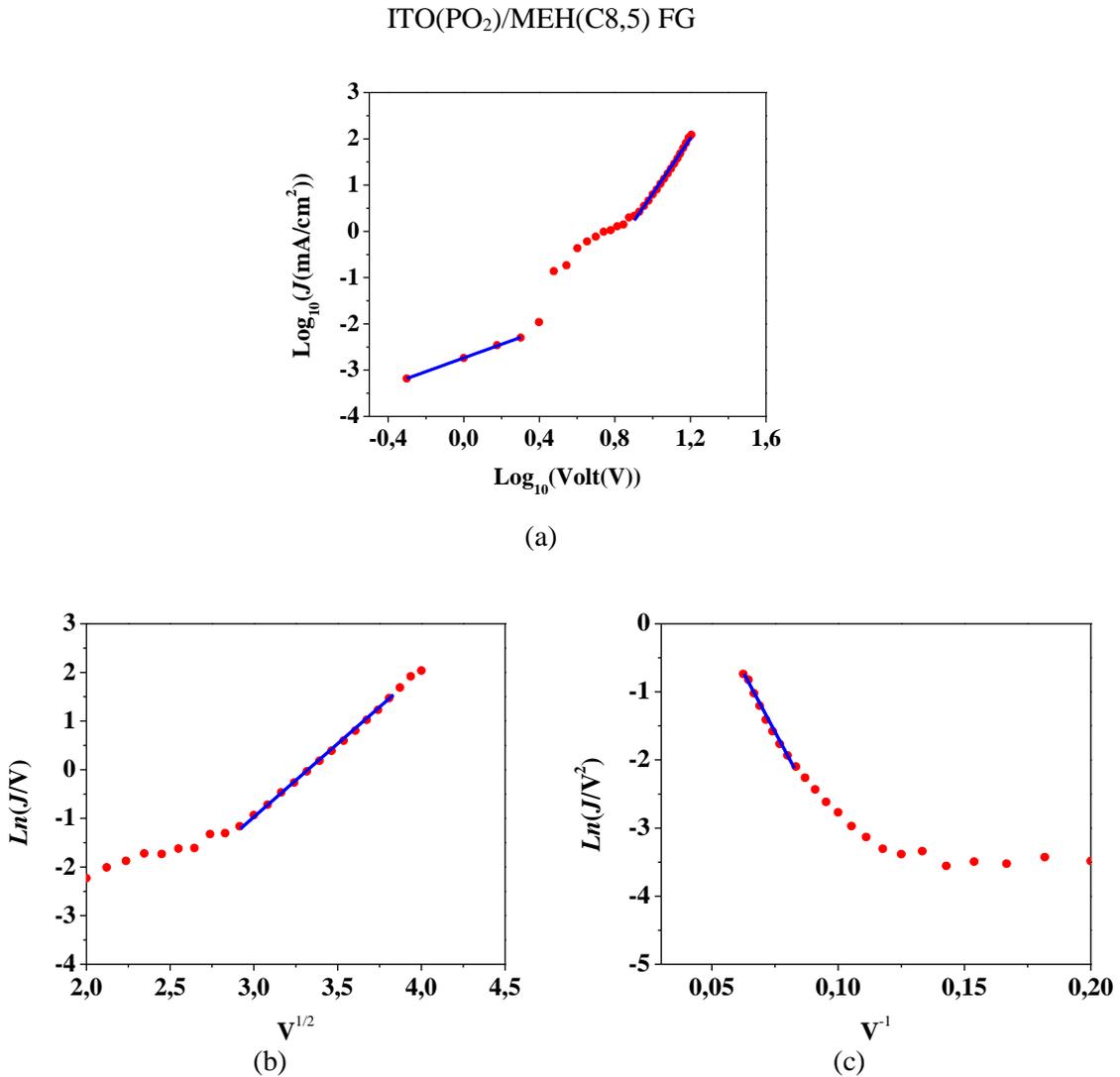
Figura 40 - Gráficos  $\text{Log}(J) \times \text{log}(V)$ ,  $\text{Ln}(J/V) \times V^{1/2}$  e  $\text{Ln}(J/V^2) \times V^{-1}$  para dispositivos ITO(PN<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) medidos no criostato, no escuro em vácuo.



Pode-se observar que a curva  $\log J \times \log V$  da Figura 40 a) não representa o modelo SCLC uma vez que para baixos valores de tensão possui coeficiente  $\sim 1,16$ , seguido pela anomalia na corrente ( $0,2 < \log(V) < 0,8$ ), e coeficiente  $\sim 6,88$  para altas tensões. Das Figura 40 b) e c), modelos Termiônico e FN, pode-se observar que a corrente é limitada no intervalo  $9,48 < V < 15,92$  Volts para o modelo termiônico e  $14,28 < V < 20$  Volts para o modelo FN.

A Figura 41 apresenta os gráficos  $J(V)$  do dispositivo ITO(PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG para os respectivos modelos.

Figura 41 - Gráficos  $\text{Log}(J) \times \log(V)$ ,  $\text{Ln}(J/V) \times V^{1/2}$  e  $\text{Ln}(J/V^2) \times V^{-1}$  para dispositivos ITO( $\text{PO}_2$ )/MEH(C8,5) medidos no criostato, no escuro em vácuo.



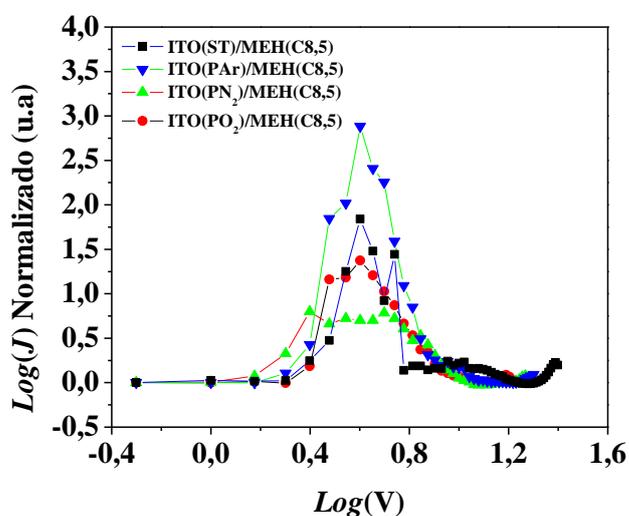
Pode-se observar que a curva  $\log J \times \log V$  da Figura 41 a) não representa o modelo SCLC uma vez que para baixos valores de tensão possui coeficiente  $\sim 1,46$ , seguido pela anomalia na corrente ( $0,2 < \log(V) < 0,8$ ), e coeficiente  $\sim 5,98$  para altas tensões. Das Figura 41 b) e c), modelos Termiônico e FN, pode-se observar que a corrente é limitada no intervalo  $9,0 < V < 14,66$  Volts para o modelo termiônico e  $12,5 < V < 16$  Volts para o modelo FN. Em síntese a Tabela 12 apresenta o intervalo de tensão correspondente aos modelos I. Termiônica e FN para  $J \times V$ .

**Tabela 12 - Intervalos de tensão para os correspondentes modelos J x V dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>).**

Dispositivo	E.Termiônica	FN
ITO(ST)/MEH(C8,5)	12 – 20 V	20 – 25 V
ITO(PAr)/MEH(C8,5)	11 – 16 V	16 – 20 V
ITO(PN <sub>2</sub> )/MEH(C8,5)	9,48 V – 15,92 V	14,28 – 20 V
ITO(PO <sub>2</sub> )/MEH(C8,5)	9 – 14,66 V	12,5 – 16 V

A fim de analisar a intensidade do pico proveniente da anomalia na corrente nos 4 dispositivos ITO(ST; PAr; PN<sub>2</sub>; PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG foi realizada uma extrapolação dos ajustes dos gráficos  $\log(J) \times \log(V)$  subtraindo o valor deste pelos dados experimentais. A Figura 42 mostra os valores da intensidade dos picos para os 3 sistemas (ST, PAr, PN<sub>2</sub> e PO<sub>2</sub>) proveniente desta análise:

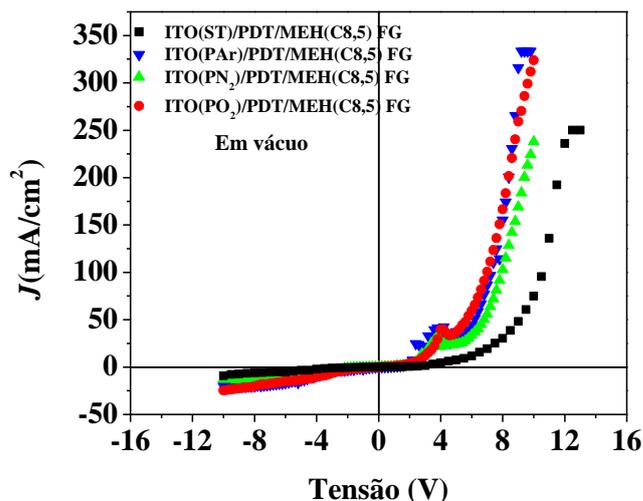
**Figura 42 - Normalização das curvas  $\log(J) \times \log(V)$  dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(8,5) FG.**



Observa-se que a anomalia na corrente nos dispositivos com diferentes tratamentos de superfície do ITO ocorrem aproximadamente no mesmo range de tensão, ainda mais, da Figura 42 pode-se observar uma diminuição no pico de corrente em 3 V na seguinte ordem decrescente PAr, ST, PO<sub>2</sub> e PN<sub>2</sub>. Observando os coeficiente a baixas tensões extraídos das curvas  $\log(J) \times \log(V)$  para o PAr (que apresentou maior pico) e para PN<sub>2</sub> (que apresentou menor pico), temos: 2,03 e 1,16, respectivamente. O que induz a dizer que o aumento do contato ôhmico entre ITO/polímero produz uma

diminuição da anomalia na corrente. Pelo **MÉTODO DC 2** foram analisadas, também, as curvas  $J \times V$  para os dispositivos ITO(ST; PAr; PN<sub>2</sub>; PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C8,5) FG (Figura 43).

**Figura 43 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x Tensão(Volts) em escala linear para dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C8,5) FG, medidos no criostato, no escuro e em vácuo. (MÉTODO DC 2).**

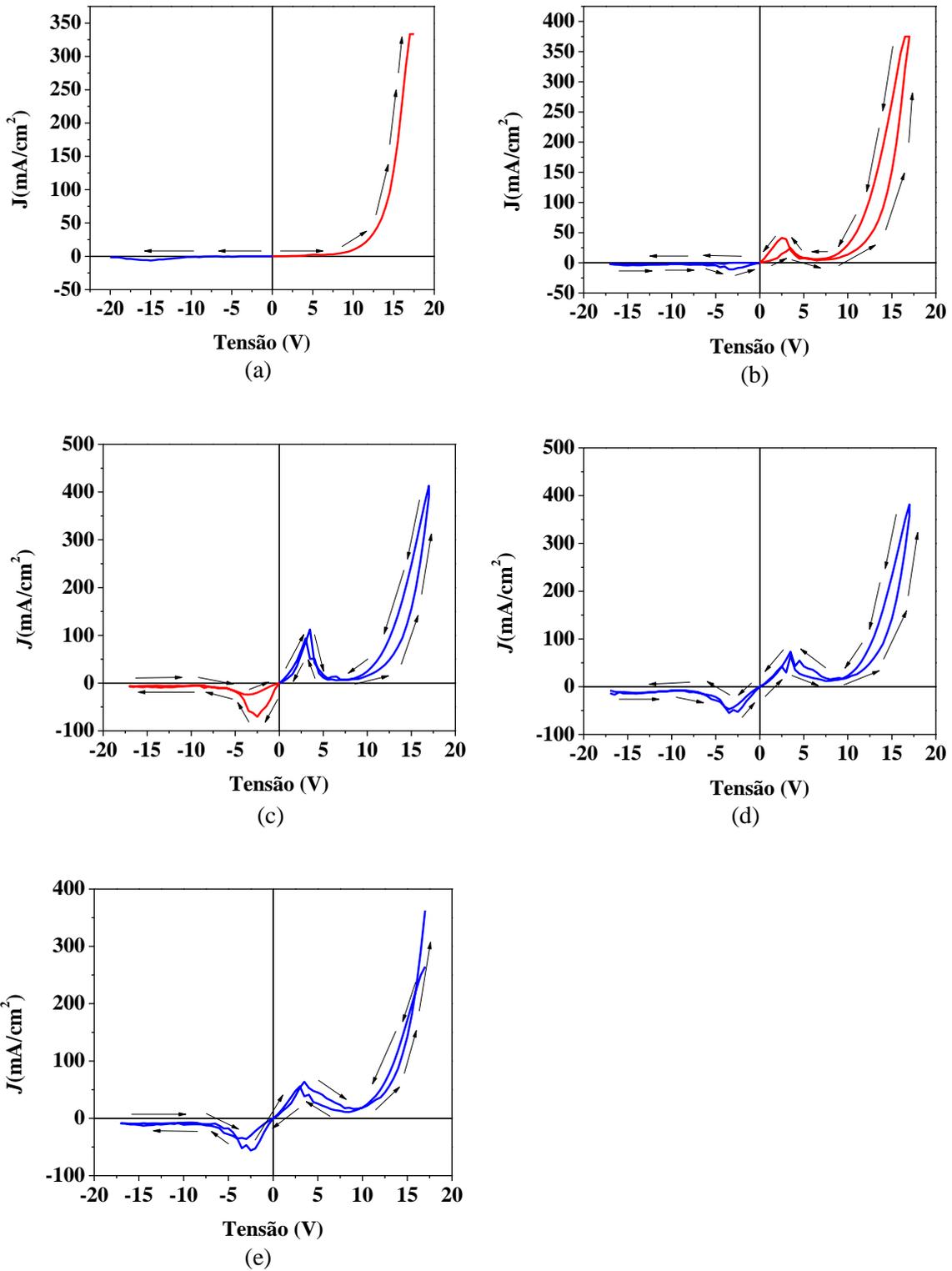


Da Figura 43 observa-se uma redução no pico de corrente em -3 V, entretanto a anomalia na corrente aparece em 3 V e a corrente de fuga entre -4 a -10 Volts ainda permanece, mas com valor relativamente reduzido aos dispositivos medidos pelo **MÉTODO DC 1**. O que levanta a hipótese de que o método de medição, também, é um fator importante no aparecimento da anomalia na corrente.

Para mostrar a influência da medição em regime DC no aparecimento da anomalia na corrente foram realizadas medições no dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C8,5) FG com diferentes polarizações. A Figura 44 apresenta as curvas  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x  $V(\text{Volts})$  na seguinte ordem de medição, em escala linear, para intervalos a) 0 a -20 V(IDA) / 0 a 20 V(IDA), b) 0 a -20 V(IDA/VOLTA) / 0 a 20 V(IDA/VOLTA), c) 0 a 20 V(IDA/VOLTA) / 0 a -20 V(IDA/VOLTA), d) -20 a 20 V (IDA/VOLTA) e e) 20 a -20 V (IDA/VOLTA), com uma taxa de 0,5 V/s. As setas representam o caminho pelo qual a medida foi realizada. De fato, a forma como o dispositivo é medido, também é um fator que se relaciona com o aumento da anomalia na corrente em  $\pm 3$  V, é possível observa-se que os valores de tensão alto em direção a origem produzem esse efeito de forma relativamente mais intenso. As curvas em azul

representam a primeira medida realizada enquanto que a vermelha representa a segunda. A ausência de curvas vermelhas significa somente uma medida.

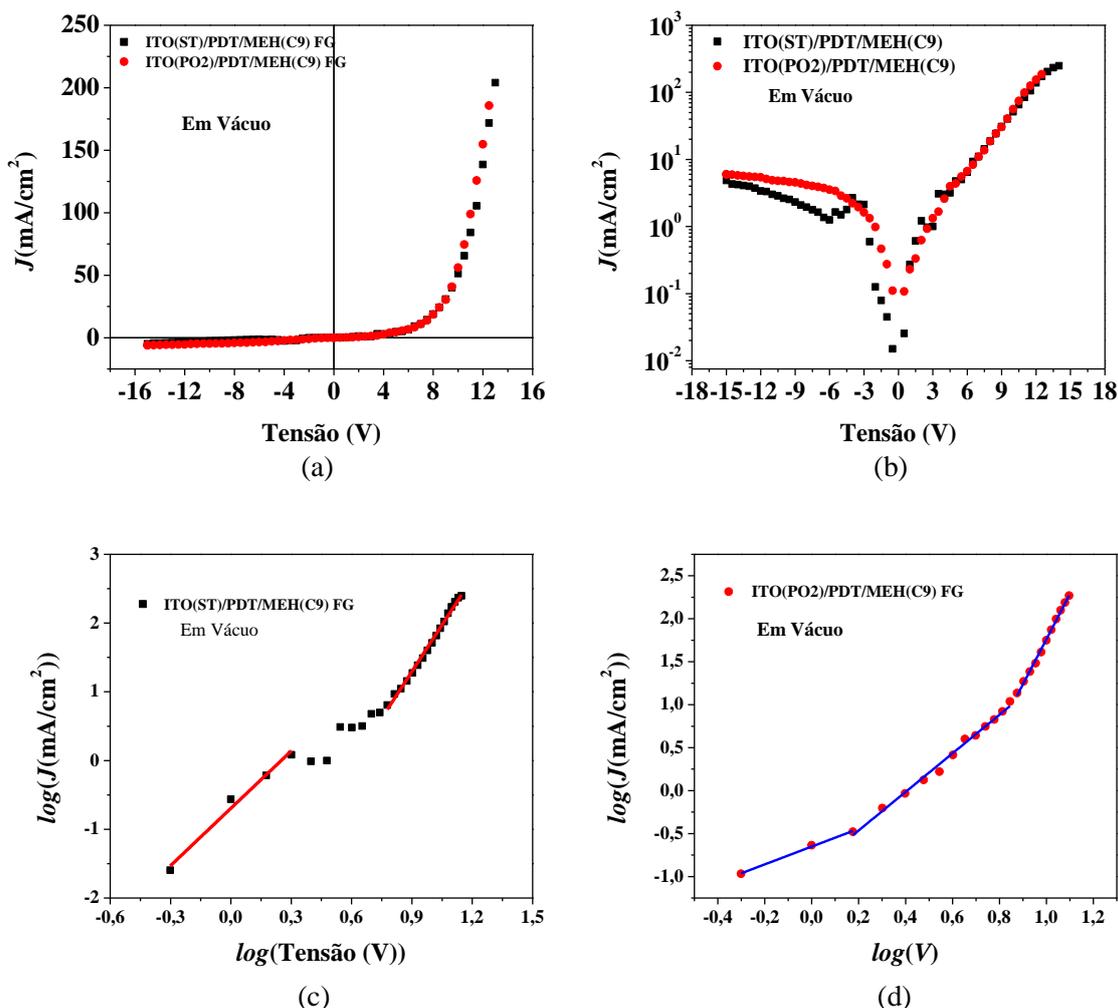
Figura 44 -  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  x Tensão(Volts), em escala linear, do dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) FG medidos com diferentes polarizações.



Das análises apresentadas até o presente foram observados que o contato ôhmico, também, pode ser um dos fatores que podem conduzir uma diminuição deste efeito. Para isso foram produzidos dispositivos com espessura maior de camada ativa a fim de reduzir a resistência na interface e facilitar o contato ôhmico, mais uma camada de PEDOT:PSS foi inserida para o mesmo objetivo.

A Figura 45 apresenta as curvas  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V(\text{Volts})$ , em escala linear e semi-log, para o dispositivo ITO(ST;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C9) FG – medidas pelo **MÉTODO DC 2**. Um gráfico  $\log(J) \times \log(V)$ , também, foi feito a fim observar se a injeção é ôhmica.

**Figura 45 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times \text{Tensão}(\text{Volts})$  em a) escala linear e b) semi-log para dispositivos ITO(ST;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C9) FG, medidos no criostato, no escuro e em vácuo. E gráficos  $\log(J) \times \log(V)$  para dispositivo c) ITO(ST)/PDT/MEH(C9) FG e d) ITO(PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C9) FG. (MÉTODO DC 2)**



Pode-se observar que, em escala linear, os dispositivos ITO(ST;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C9) FG tiveram um comportamento análogo a um diodo *schottky*, mas em escala semi-log a anomalia apareceu no dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C9) FG. Das curvas log(J) x log(V) podemos verificar se os dispositivos estão em contato ôhmico. Para isto basta observar os valores de tensão baixa, se o coeficiente da reta for igual a 1, pode-se concluir que o contato é ôhmico. De fato, o ajuste para o dispositivo ITO(ST)/PDT/MEH(C9) FG em baixas tensões permanece em ~ 2,78, enquanto para os dispositivos ITO(PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C9) FG permanecem ~ 1,03 (injeção ôhmica).

Outro fato a analisar diz respeito das armadilhas no transporte de cargas em dispositivos. Como descrito pelo modelo TFL para J x V, com distribuição exponencial de armadilhas, a densidade de corrente se relaciona com a voltagem pela seguinte relação de proporcionalidade  $J \propto \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}}$ . Assim, um gráfico log(J) x log(V) com coeficiente maior que 2 foi observado em dispositivos ITO(ST;PAR;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG acompanhado no efeito da anomalia na corrente ao passo que os dispositivos ITO(ST;PO<sub>2</sub>)/MEH(C9) FG (Uma combinação de uma camada ativa mais espessa- (ver Tabela 8,8)- acrescida de uma camada de PEDOT:PSS) foi suficiente para reduzir substancialmente o efeito de anomalia na corrente, mais especificamente o dispositivo ITO(PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C9) FG produziu um sistema aproximadamente SCLC livre de armadilhas, pois de acordo com o gráfico log(J) x log(V) da Figura 45 d) é possível observar do ajuste um coeficiente angular 2 (aproximadamente) seguido de um coeficiente da reta igual a 1. De fato, a inserção da camada produz vários efeitos que permitem um melhor desempenho do dispositivo desde suavização de superfície, boa homogeneidade, redução na barreira de potencial na interface ITO/Polímero e, para este trabalho, redução significativa das armadilhas no transporte de cargas (consequência natural do aumento desproporcional da injeção de buracos, em outras palavras, o dispositivo é, majoritariamente, transportador de buracos). Estes fatores aliados ao aumento da espessura da camada ativa (MEH-PPV) produzem um melhor contato ôhmico. Como referido anteriormente o aumento de espessura seria um fator importante na diminuição da anomalia na corrente. Este fator está intrinsecamente ligado ao contato ôhmico. Na seção 2.3 foi discutido aspectos relacionados à interface metal/polímero e definido o rendimento de injeção (o quão ôhmico é um contato) que é descrito pela equação (1). Observa-se que  $R_p \gg R_i$  produz

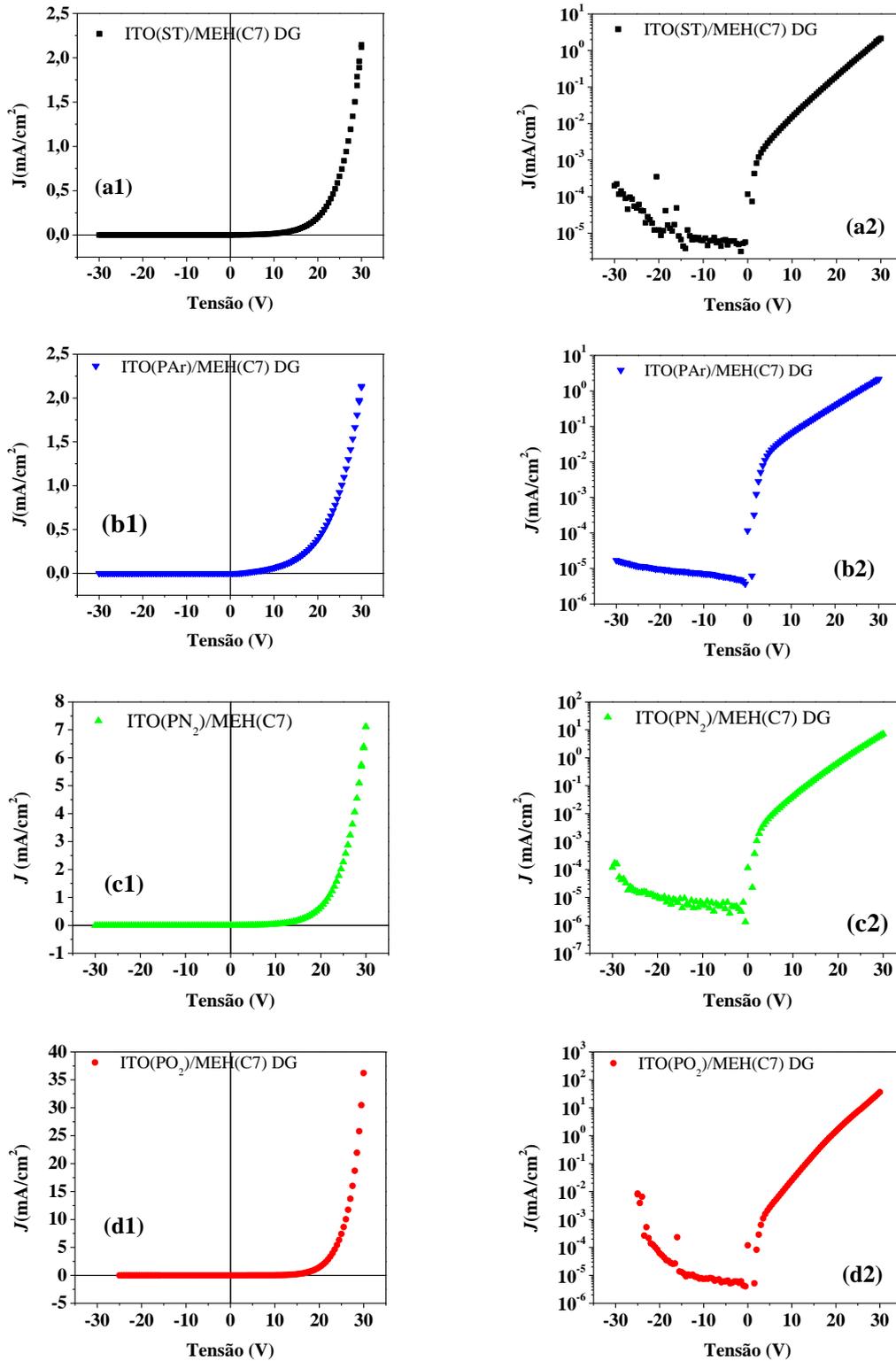
um rendimento de injeção  $\eta \approx 1$ . Ou seja, quanto maior a resistência no volume (aumento da espessura) da camada ativa relativo à resistência no contato maior será o contato ôhmico. Vale ressaltar que aumentar a espessura a fim aumentar o contato ôhmico na interface Metal/polímero não significa aumentar a espessura da camada ativa desproporcionalmente, mas relativo à resistência de interface. Ainda mais, aumentar a espessura de maneira desproporcional requer maiores valores de tensão para haver condução, uma vez que os modelos de transporte de cargas descrevem a densidade de corrente inversamente proporcional a espessura do dispositivo (ver modelos SCLC e TFL – equações (8), (9) e (12)).

Com relação à curva  $J \times V$  do dispositivo ITO(PO<sub>2</sub>)/MEH(C9) FG se comportar como um sistema aproximadamente SCLC livre de armadilhas basta observar a relação de desequilíbrio que há nas barreiras de interface PEDOT:PSS/MEH-PPV e MEH-PPV/Al. A barreira na interface PEDOT:PSS/MEH-PPV é muito menor que a barreira na interface MEH-PPV/Al, ou seja, o transporte de cargas neste dispositivo é majoritariamente por buracos, e assim conduzir a um sistema SCLC livre de armadilhas.

Quanto a influência do ar atmosférico no aparecimento da anomalia na corrente pode-se levantar as seguintes hipóteses. Quando os dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG estão em contato com o ar, tomando como referência o efeito de “*guest hopping sites*” [61][64], os estados intermediários entre os níveis moleculares HOMO e LUMO estão preenchidos por oxigênio e, assim, quando os dispositivos são submetidos a tensão DC direta os portadores de cargas não possuem acesso a esses níveis. Por outro lado quando as medidas são realizadas em vácuo esses mesmo níveis, que antes estavam ocupados devido a dopagem por oxigênio (proveniente no ar), agora estão desocupados, logo, quando os dispositivos são submetidos à tensão DC direta, os portadores de cargas possuem acesso aos níveis intermediários e recombinando-se de forma não radiativa, devido a isso a anomalia na corrente não interfere na curva de eletroluminescência (Figura 35 d)). A inserção da camada de PEDOT:PSS ajuda a suprimir o efeito desses níveis, reduzindo o efeito da anomalia na corrente. A fim de reforçar a hipótese da relação entre a exposição do polímero ao ar e o aparecimento da anomalia na corrente foram construídos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH dentro de uma “*Glove Box*” e medidos, com o auxílio de um porta amostra, sem o contato com o atmosfera ambiente. As medidas foram realizadas de acordo com o **MÉTODO DC 2**. Com a alteração do intervalo de tensão que para

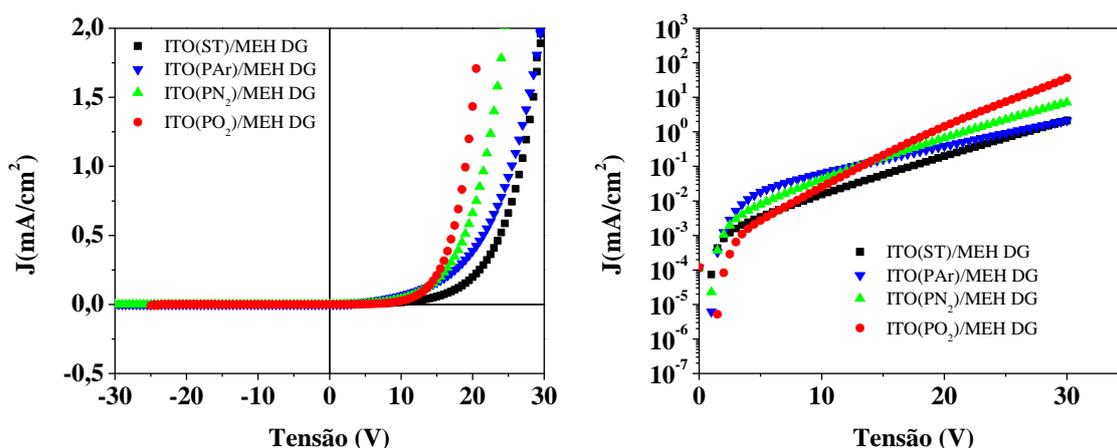
estes foram de 0 à -30 V e 0 à 30 V. A Figura 46 apresenta os gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V$  (Volts) em escala linear e semi-log para o dispositivo ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH DG.

**Figura 46 - Gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V$  (Volt), em escalas linear e semi-log, para dispositivos a1),a2) ITO(ST)/MEH DG, b1),b2) ITO(PAr)/MEH DG, c1),c2) ITO(PN<sub>2</sub>)/MEH DG, d1),d2) ITO(PO<sub>2</sub>)/MEH DG.**



Observa-se da Figura 46 uma diminuição da densidade de corrente com relação aos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH FG, isto se deve ao fato do aumento da espessura. Pode-se notar, também, o desaparecimento da anomalia na corrente em  $\pm 3$  V o que pode reforçar que a anomalia na corrente esta estreitamente ligada à exposição do polímero ao oxigênio.

**Figura 47 - Gráficos J(mA/cm<sup>2</sup>) x V (Volt), em escalas a) linear e b) semi-log, para dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>, PO<sub>2</sub>)/MEH(C7) FG.**

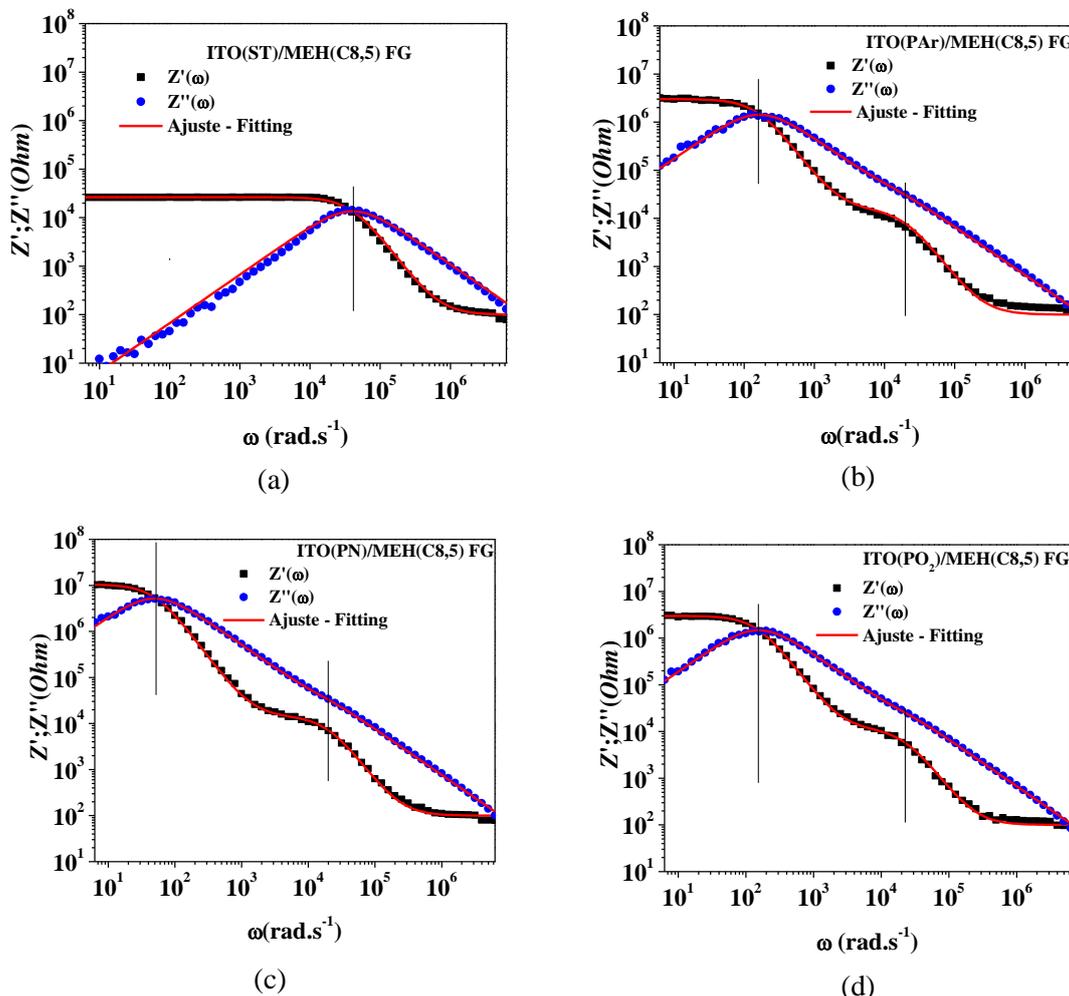


A Figura 47 apresenta o gráfico J(mA/cm<sup>2</sup>) x V comparando o dispositivo sem tratamento com relação aos dispositivos tratados por plasma. Pode-se observar que há uma redução significativa na tensão de condução dos dispositivos tratados por plasma relativo ao dispositivo sem tratamento, o que concorda com os resultados obtidos na Figura 36.

## 7.2. Caracterização elétrica AC

A Figura 48 apresenta os gráficos das componentes real e imaginária das impedâncias dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) em função da frequência angular, e na Tabela 13 encontram-se os valores da resistência e da capacitância no volume e interface. As medidas foram realizadas dentro do criostato, em vácuo, numa amplitude de tensão de 100 mV num intervalo de frequência 1 a 10<sup>6</sup> Hz, com DC bias em 0 V. Os modelos de circuito equivalente utilizados para a realização dos ajustes são mostrados na Figura 17 b) para os dispositivos tratados por plasma e na Figura 17 a) para os dispositivos sem tratamento. Todos os dispositivos apresentaram relaxação Debye. A equações utilizadas para estes ajustes foram as equações 25 e 26 para ITO(ST)/MEH/(C8,5) e equações 27 e 28 para ITO(PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH/(C8,5).

Figura 48 - Gráficos das partes real e complexa da impedância dos dispositivos ITO/MEH(8,5) a) ST, b) PAr, c) PN<sub>2</sub> e d) PO<sub>2</sub>.



Na Figura 48 observa-se que o dispositivo ITO(ST)/MEH(C8,5) apresenta somente uma frequência de relaxação, enquanto que os demais, ITO(PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5), possuem 2 frequências de relaxações. A possível explicação para tal comportamento pode estar relacionada ao tratamento por plasma. Quando a superfície do ITO é bombardeada pelo plasma o que pode ocorrer é: 1° Íons provenientes do plasma colidem com contaminantes na superfície do mesmo causando quebra de ligações de contaminantes (hidrocarbonetos, por exemplo) e removê-los; 2° alguns íons provenientes da colisão podem ficar na superfície aumentando a polaridade da mesma. Essa modificação pode alterar a resistência na interface bem como sua capacitância (reflexo do acúmulo de cargas que a interface pode produzir).

**Tabela 13 - Valores das resistências e capacitâncias dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) FG extraídos do ajuste da figura 43 da componente real (R<sub>s</sub>=100 Ohm).**

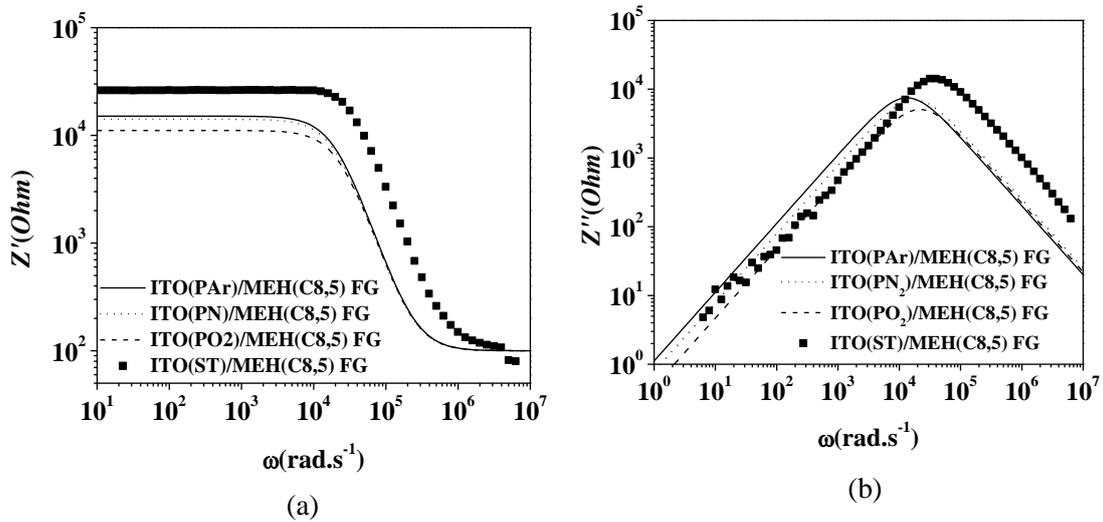
Impedância Real (R <sub>s</sub> = 100 Ohm)						
Dispositivos ITO/MEH(C8,5) FG	R <sub>i</sub> (kOhm)	C <sub>i</sub> (nF)	R <sub>v</sub> (kOhm)	C <sub>v</sub> (nF)	ω <sub>i</sub> ( $\frac{rad}{s}$ )	ω <sub>v</sub> ( $10^4 \frac{rad}{s}$ )
ST	—	—	26,35	0,91	—	4,14
PAr	3.000	2,09	14,97	3,38	159,48	1,98
PN <sub>2</sub>	10.462	1,85	14,00	3,59	51,97	1,98
PO <sub>2</sub>	2.987	2,20	11,00	4,01	152,53	2,26

**Tabela 14 - Valores das resistências e capacitâncias dos dispositivos ITO(ST;PAr;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/MEH(C8,5) extraídos do ajuste da figura 43 da componente imaginária.**

Impedância Complexa						
Dispositivos ITO/ MEH(C8,5) FG	R <sub>i</sub> (kOhm)	C <sub>i</sub> (nF)	R <sub>v</sub> (kOhm)	C <sub>v</sub> (nF)	ω <sub>i</sub> ( $\frac{rad}{s}$ )	ω <sub>v</sub> ( $10^4 \frac{rad}{s}$ )
ST	—	—	26,98	0,91	—	4,07
PAr	2.843	2,14	14,97	4,98	164,03	1,33
PN <sub>2</sub>	10.324	1,94	14,00	4,0	50,04	1,78
PO <sub>2</sub>	2.947	2,19	10,18	4,53	154,38	2,16

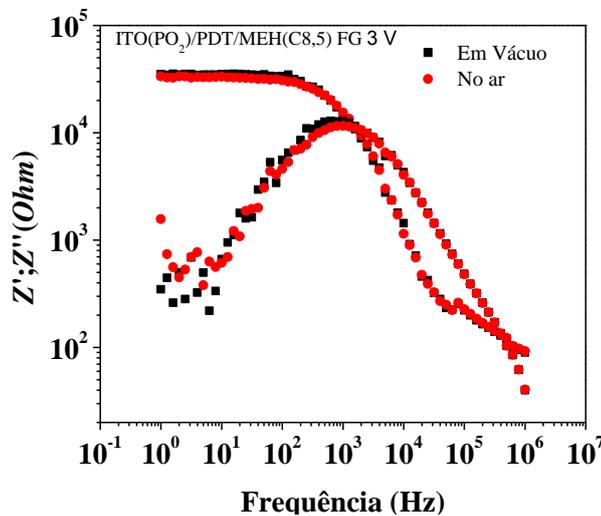
Das Tabelas 13-14 os valores de capacitância e resistência de interface e volume extraído dos ajustes (das partes real e imaginária) coincidem, numa aproximação considerável. Com relação ao volume do polímero, pode-se observar que houve uma diminuição de resistência (R<sub>v</sub>), aumento da condutividade, dos dispositivos com ITO tratado por plasma em comparação ao dispositivo sem tratamento. Por outro lado, os valores de capacitância diminuíram. Entretanto, as frequências de relaxação para os dispositivos com tratamento (PAr, PN<sub>2</sub> e PO<sub>2</sub>) do ITO apresentaram valores menores com relação ao sem tratamento (ST). A fim de observar a contribuição somente do volume dos dispositivos tratados por plasma com relação ao sem tratamento, foram construídos gráficos teóricos de Z'(ω) e Z''(ω) do volume dos dispositivos tratados por plasma e comparado com os dados experimentais do dispositivo sem tratamento. Para isso utilizou-se da equação (26) colocando os valores de R<sub>v</sub> e C<sub>v</sub> (acrescido de R<sub>s</sub> para impedâncias Z'(ω)) da Tabela 13 para construir os gráficos com os respectivos tratamentos (Figura 49).

Figura 49 - Impedâncias a) Real e b) complexa somente da contribuição do volume dos dispositivos ITO/MEH(8,5) DG com ITO tratados por plasma e comparação com as curvas experimentais do dispositivo sem tratamento.



As curvas  $Z'(\omega)$  e  $Z''(\omega)$  descritas pela Figura 49 a) corrobora com as diminuições das resistências do volume dos dispositivos tratados por plasma com relação ao sem tratamento. Em contrapartida produziu frequências de relaxações menores com relação ao mesmo, proveniente do aumento da capacitância. A fim de verificar a detecção do efeito da anomalia na corrente nos dispositivos ITO(ST;Par;PN<sub>2</sub>;PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C8,5) foram realizadas medidas de impedância na região de atividade do fenômeno. Para isso foram realizados experimentos nestes dispositivos com DC bias no valor onde ocorre o valor máximo do pico de corrente, em 3 Volts, no ar e no vácuo (Figura 50).

Figura 50 - Gráfico das componentes real e imaginária do dispositivo ITO(PO<sub>2</sub>)/PDT/MEH(C8,5) FG medidas no ar e em vácuo, com DC bias à 3 V.



Pode-se observar que não há alteração das medidas realizadas no ar e em vácuo, o que reforça o fato de que o método de medição é um fator que está estreitamente ligado ao aparecimento do fenômeno. Este comportamento foi verificado em todos os dispositivos.

### 7.3. Caracterizações das superfícies: AFM e Ângulo de Contato

A superfície do ITO (sem tratamento e submetida a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio) e dos filmes (PEDOT e MEH-PPV) depositados sobre eles foram analisadas através da técnica de microscopia de força atômica (AFM). A área varrida foi de  $25 \mu m^2$  usando-se o modo por contato intermitente. A partir das imagens extraiu-se a rugosidade média quadrática ( $\sigma_{RMS}$ ) e analisou-se as características da superfície com relação à assimetria da distribuição de alturas através dos momentos estatísticos de ordem superior a 2 (vide seção 5.1.2).

Na Figura 51 mostram-se as imagens de AFM em três dimensões do ITO (sem tratamento e submetido a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio para um tempo de plasma de 10 minutos a uma pressão de  $200 mTorr$ ) e dos filmes de MEH-PPV, PEDOT e PEDOT-MEH-PPV depositados por “*spin coating*” sobre esses substratos.

O ITO sem tratamento (Figura 51 (a1)) apresenta morfologia similar à observada na literatura, os valores de rugosidade e altura máxima para a área de  $25 \mu m^2$  (ver Tabela 15) são os mesmo encontrados por Jonda e colaboradores [65].

A morfologia da superfície do substrato não sofre grandes modificações ao ser submetido ao plasma e a  $\sigma_{RMS}$  não varia consideravelmente quando comparamos os substratos submetidos a plasma como o sem tratamento (Figura 51 (a1), (b1), (c1) e (d1)). O valor do *skewness* ( $\sigma_{SK}$ ) é muito próximo de zero (ver Tabela 15) isto significa que os picos e os vales estão igualmente distribuídos. Já o terceiro momento o *kurtosis* ( $\sigma_{KU}$ ), é menor que 3 indicando que há distribuição é mais larga com exceção do substrato tratado com plasma de argônio que é maior que 3. Os filmes depositados sobre o ITO tratado com plasma de argônio apresentam valores nos parâmetros (Tabela 15) maiores que os depositados sobre ITO sem tratamento e com os outros plasmas.

Quando o MEH – PPV é depositado sobre o ITO observa-se que a  $\sigma_{RMS}$  aumenta quase 4,5 vezes em quase todos com exceção do filme depositado sobre ITO tratado com plasma de oxigênio o qual só aumenta 2,5 vezes (Tabela 15). Os filmes de MEH-PPV depositados sobre ITO-PEDOT mostram-se mais uniformes e com picos com

alturas menores em relação aos filmes ITO-MEH e ITO-PEDOT-MEH, para os diferentes tratamentos de superfície.

Outro fato a observar da Figura 51 está relacionado às diferenças de rugosidade média quadrática entre ITO-MEH e ITO-PEDOT-MEH dos substratos sem tratamento e tratados por plasma. Isto indica que a camada de PEDOT:PSS conduz a uma maior uniformização da superfície do MEH-PPV de todos os filmes, o que pode facilitar o contato elétrico entre MEH-PPV/Alumínio.

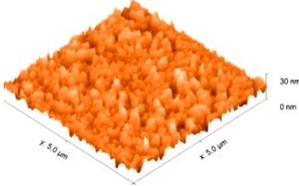
Os filmes que apresentaram uma menor rugosidade e maior uniformidade são os filmes depositados sobre o ITO tratado com plasma de oxigênio (Figura 51 – (d1), (d2), (d3) e (d4)). A partir deste resultado e do observado na seção 7.1 (Figura 36,47-(e)) onde foi comprovado que os filmes depositados sobre ITO tratado com plasma de oxigênio apresentam uma melhor resposta elétrica. Segundo Zhong Zhi You *et.al.*[66] o plasma de oxigênio é mais efetivo para melhorar as propriedades da superfície do ITO quando comparada com outros tratamentos, segundo eles há um aumento na energia da superfície e na polaridade da superfície, este comportamento foi amplamente observado na literatura [67][68].

Figura 51 - Figura AFM: Imagens de AFM de uma área de  $25 \mu m^2$  dos substratos (sem tratamento e submetidos a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio) e dos filmes finos de PEDOT e PEDOT-MEH-PPV sobre o ITO com os respectivos tratamentos de superfície.

Sem Tratamento

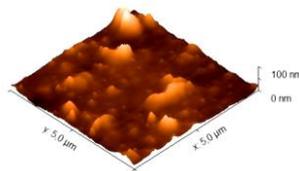
(a1) ITO

$$\sigma_{RMS} = (2,9 \pm 0,5)nm$$



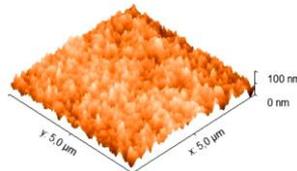
(a2) ITO-MEH

$$\sigma_{RMS} = (11,7 \pm 4,6)nm$$



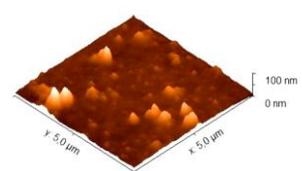
(a3) ITO-PEDOT

$$\sigma_{RMS} = (3,9 \pm 0,6)nm$$



(a4) ITO-PEDOT-MEH

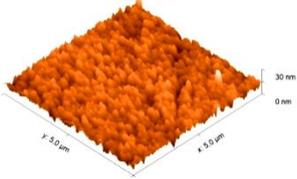
$$\sigma_{RMS} = (7,5 \pm 1,5)nm$$



Plasma de Argônio

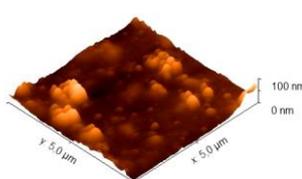
(b1) ITO

$$\sigma_{RMS} = (3,6 \pm 0,5)nm$$



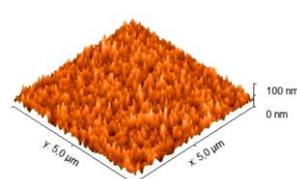
(b2) ITO-MEH

$$\sigma_{RMS} = (14,8 \pm 5,9)nm$$



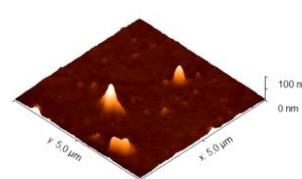
(b3) ITO-PEDOT

$$\sigma_{RMS} = (3,7 \pm 0,2)nm$$



(b4) ITO-PEDOT-MEH

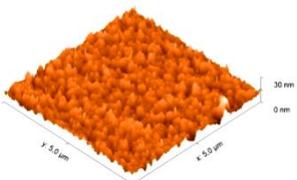
$$\sigma_{RMS} = (8,6 \pm 0,4)nm$$



Plasma de Nitrogênio

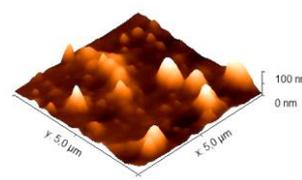
(c1) ITO

$$\sigma_{RMS} = (2,3 \pm 0,2)nm$$



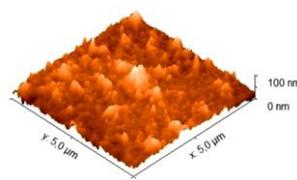
(c2) ITO-MEH

$$\sigma_{RMS} = (12,7 \pm 1,3)nm$$



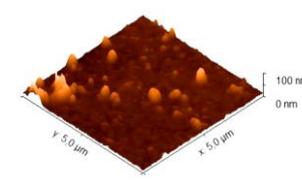
(c3) ITO-PEDOT

$$\sigma_{RMS} = (8,5 \pm 2,0)nm$$



(c4) ITO-PEDOT-MEH

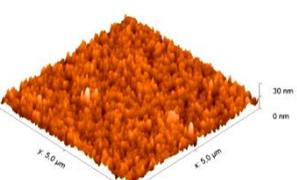
$$\sigma_{RMS} = (7,2 \pm 2,6)nm$$



Plasma de Oxigênio

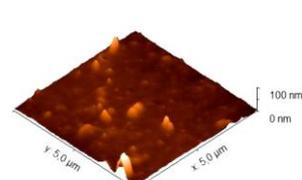
(d1) ITO

$$\sigma_{RMS} = (2,8 \pm 3,4)nm$$



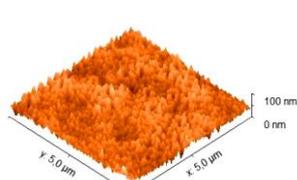
(d2) ITO-MEH

$$\sigma_{RMS} = (7,6 \pm 0,7)nm$$



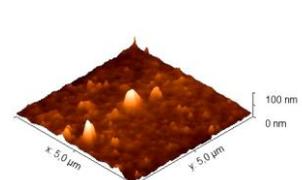
(d3) ITO-PEDOT

$$\sigma_{RMS} = (4,9 \pm 0,2) nm$$



(d4) ITO-PEDOT-MEH

$$\sigma_{RMS} = (5,7 \pm 1,0)nm$$



**Tabela 15 - Parâmetros obtidos do análise estatística das imagens de AFM dos substratos (sem tratamento e submetidos a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio) e dos filmes finos de PEDOT e PEDOT-MEH-PPV**

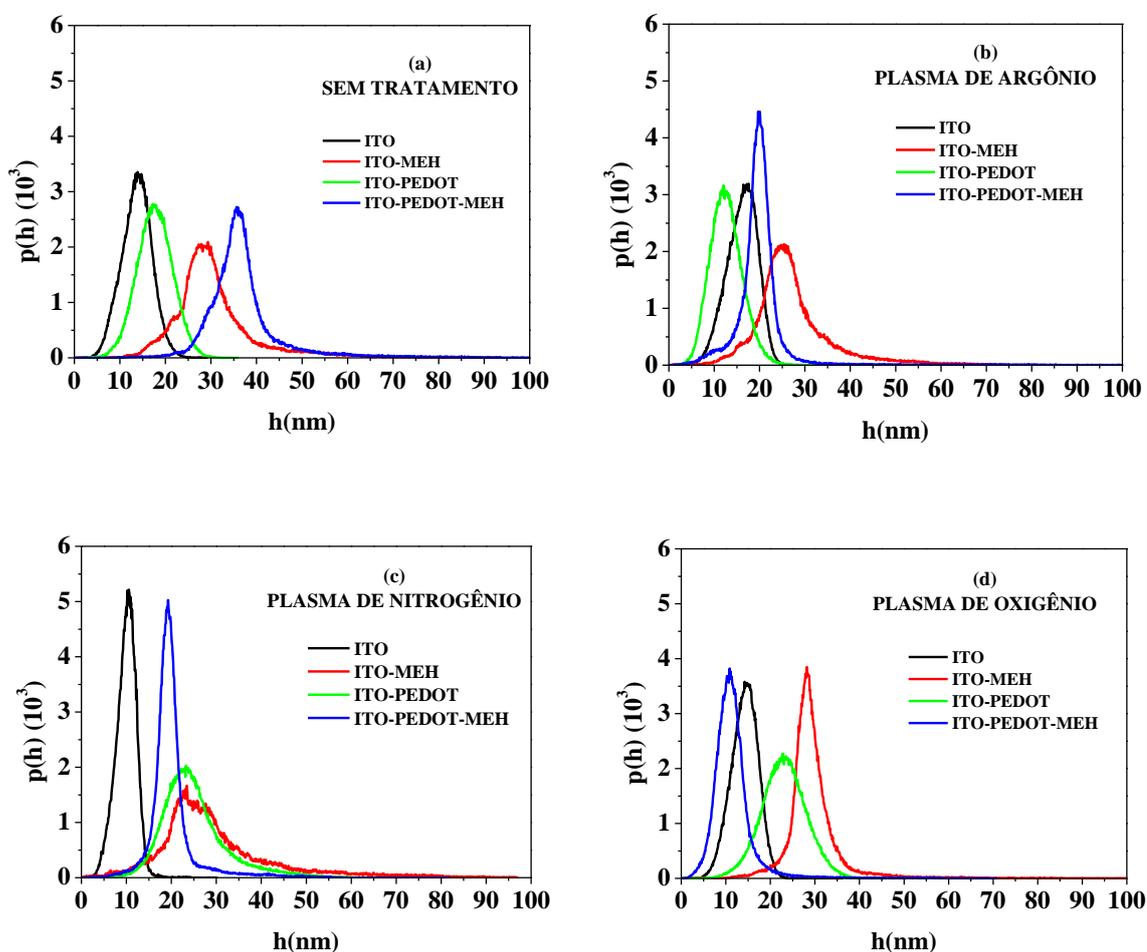
Sem Tratamento				
Parâmetros	ITO	ITO-MEH	ITO-PEDOT	ITO-PEDOT-MEH
$h_{max}$ (nm)	(28,8 ± 6,7)	(151,8 ± 76,4)	(39,9 ± 7,8)	(104,7 ± 27,0)
$\sigma_{RMS}$ (nm)	(2,9 ± 0,2)	(11,7 ± 4,6)	(3,9 ± 0,6)	(7,5 ± 1,5)
$\sigma_{SK}$	(-0,03 ± 0,2)	(2,5 ± 1,1)	(0,0 ± 0,1)	(3,6 ± 0,6)
$\sigma_{KU}$	(0,4 ± 0,8)	(15,6 ± 12,1)	(0,1 ± 0,2)	(22,2 ± 6,3)
Plasma de Argônio				
	ITO	ITO-MEH	ITO-PEDOT	ITO-PEDOT-MEH
$h_{max}$ (nm)	(51,0 ± 12,9)	(126,3 ± 39,8)	(50,7 ± 26,8)	(115,8 ± 18,4)
$\sigma_{RMS}$ (nm)	(3,6 ± 0,5)	(14,8 ± 5,9)	(3,7 ± 0,2)	(8,6 ± 0,4)
$\sigma_{SK}$	(0,5 ± 0,7)	(1,6 ± 1,0)	(1,0 ± 1,0)	(3,9 ± 2,9)
$\sigma_{KU}$	(5,9 ± 1,2)	(6,0 ± 4,5)	(9,0 ± 14,8)	(28,2 ± 29,1)
Plasma de Nitrogênio				
	ITO	ITO-MEH	ITO-PEDOT	ITO-PEDOT-MEH
$h_{max}$ (nm)	(21,2 ± 33,4)	(117,8 ± 28,0)	(90,0 ± 31,0)	(95,1 ± 33,7)
$\sigma_{RMS}$ (nm)	(2,2 ± 0,2)	(12,7 ± 1,3)	(8,5 ± 2,0)	(7,2 ± 2,6)
$\sigma_{SK}$	(-0,2 ± 0,1)	(1,6 ± 0,1)	(1,5 ± 0,3)	(2,5 ± 0,8)
$\sigma_{KU}$	(0,52 ± 1,1)	(4,4 ± 1,2)	(4,6 ± 1,7)	(13,0 ± 6,5)
Plasma de Oxigênio				
	ITO	ITO-MEH	ITO-PEDOT	ITO-PEDOT-MEH
$h_{max}$ (nm)	(32,3 ± 39,8)	(107,9 ± 21,2)	(42,1 ± 10,1)	(77,2 ± 5,5)
$\sigma_{RMS}$ (nm)	(2,8 ± 0,1)	(7,6 ± 0,7)	(4,9 ± 0,2)	(5,7 ± 1,0)
$\sigma_{SK}$	(0,05 ± 0,1)	(3,3 ± 0,3)	(0,2 ± 0,2)	(3,4 ± 0,6)
$\sigma_{KU}$	(0,8 ± 0,4)	(19,5 ± 5,3)	(0,1 ± 0,2)	(20,4 ± 7,2)

O plasma de Nitrogênio apresenta valores estatísticos intermediários (ver Tabela 15) aos apresentados pelos outros plasmas. Segundo T. Praveen *et.al* [51] o plasma de nitrogênio apresenta uma melhor resposta quando comparado com o plasma de oxigênio. Entretanto o método experimental utilizado neste diferiu ao aplicado nesta dissertação.

Na Figura 54 apresenta-se a distribuição de alturas das imagens de AFM para os diferentes tratamentos realizados na superfície do ITO. Podemos observar que as curvas apresentam uma distribuição gaussiana o que é corroborado pelos valores do coeficiente de *skewness* (Tabela 15) que apresenta valores ( $\sigma_{SK} \sim 0$ ). A distribuição de altura dos

filmes ITO-PEDOT-MEH em todos os casos se observa, que há um deslocamento mais neste caso para valores menores que 20 nm o que indica uma diminuição considerável da altura de picos, fato que se observa nas imagens de AFM mostrados na Figura 51. Quando comparado com a resposta elétrica onde a tensão de condução tem uma redução de ~6V quando comparado com o filme sem PEDOT (Figura 52) e de ~3V quando comparado com o filme depositado sobre o ITO sem tratamento com PEDOT (Figura 53).

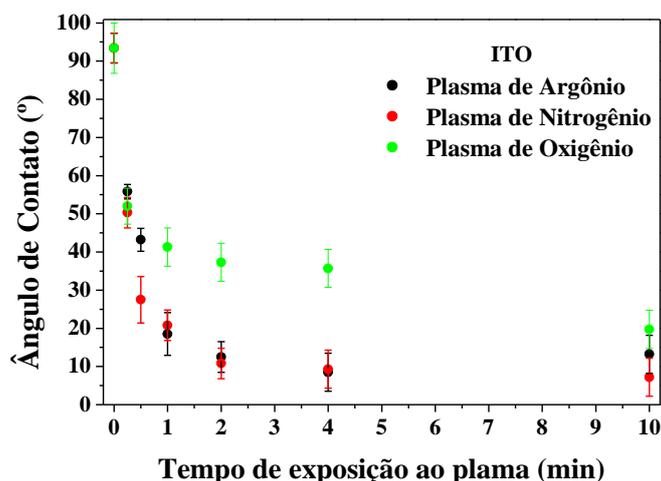
**Figura 54 - Distribuição de alturas das imagens de AFM dos substratos (sem tratamento e submetidos a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio) e dos filmes finos de PEDOT e PEDOT-MEH-PPV.**



O ângulo de contato da água em função do tempo de plasma para a uma pressão de 200 *mTorr*, é mostrado na Figura 55. Em todos os casos o valor do ângulo de contato para o tempo de plasma zero ( $t = 0$ ) refere-se à amostra sem tratamento de

plasma. O ITO-ST apresenta um ângulo de contato de  $(93,4 \pm 3,9)^\circ$  este valor caracteriza uma superfície hidrofóbica onde a molhabilidade é muito baixa. Ao submetê-lo ao plasma, o ângulo de contato diminui exponencialmente com o tempo de exposição ao plasma, aumentando dessa forma a molhabilidade do substrato. Para tempos maiores que um minuto não se observa grandes mudanças no valor do ângulo de contato. Para um tempo de 10 minutos os valores dos ângulos de contato são  $(7,2 \pm 3,0)^\circ$  para o ITO-PN<sub>2</sub>,  $(12,2 \pm 5,0)^\circ$  para o ITO-PAr e  $(19,8 \pm 6,0)^\circ$  para o ITO-PO<sub>2</sub>. Os valores encontrados neste trabalho são próximos dos valores encontrados na literatura. [46][67-70]

Figura 55 - Ângulo de contato em função do tempo de exposição do ITO a plasma de Argônio, Nitrogênio e Oxigênio.



## CONCLUSÕES

Apesar do avanço conseguido no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos ainda há varias lacunas que necessitam serem preenchidas para um maior entendimento destes na perspectiva do aumento do tempo de vida, estabilidade e rendimento. Dentre estas lacunas estão a física na interface que é considerada parte fundamental nos mecanismos de injeção dos portadores de cargas. Neste trabalho foram estudadas a influência do tratamento de superfície do ITO por plasma nas propriedades elétricas em regime de corrente estacionária e corrente alternada de PLEDs, mais especificamente foram estudadas as curvas  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V(\text{Volt})$  e espectroscopia de impedância destes, respectivamente.

Das medidas DC foram observadas uma diminuição das tensões de condução dos dispositivos tratados por plasma relativamente aos dispositivos sem tratamento. No decorrer do trabalho foram verificadas o aparecimento de um efeito descrito na literatura como anomalia na corrente nos dispositivos construídos fora da “*Glove Box*” que os conduziram a um efeito de “*negative differential resistance*” (NDR) que pode estar diretamente relacionada à exposição do polímero ao ar atmosférico, mais especificamente ao Oxigênio. Observaram-se também que, nestes dispositivos, o método de medição e a espessura são parâmetros que estão relacionados à anomalia. Enquanto que o método de medição pode aumentar ou diminuir o efeito, o aumento a espessura pode conduzir a uma diminuição deste efeito. Como verificado, esta característica pode estar associada a um aumento do contato ôhmico entre os eletrodos e o polímero. Dos dispositivos construídos dentro da “*Glove Box*” foram verificados, dos gráficos  $J(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V(\text{Volt})$ , que a anomalia desapareceu, o que corrobora com a hipótese da correlação da exposição do polímero ao ar e o aparecimento da anomalia.

Das medidas AC foram verificadas, para os dispositivos fabricados fora da “*Glove Box*”, duas frequências de relaxações distintas para os dispositivos tratados por plasma com relação ao sem tratamento. Isso pode estar relacionado a modificação na interface provocada pelo tratamento por plasma.

A morfologia da superfície acompanha as mudanças observadas nas medidas elétricas. Os filmes que apresentaram uma menor rugosidade e maior uniformidade são os filmes depositados sobre o ITO tratado com plasma de oxigênio. O Ângulo de contato mostra que há um aumento na mobilidade do ITO com o aumento do tempo de plasma deixando a superfície mais hidrofílica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid, "Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene," *J. Chem. Phys.*, vol. 69, no. 11, pp. 5098–5104, 1978.
- [2] J. H. Burroughes *et al.*, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [3] D. Braun and A. J. Heeger, "Visible light emission from semiconducting polymer diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 18, pp. 1982–1984, 1991.
- [4] S. Biswas, O. Shalev, and M. Shtein, "Thin-Film Growth and Patterning Techniques for Small Molecular Organic Compounds Used in Optoelectronic Device Applications," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 289–317, 2013.
- [5] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–918, 2004.
- [6] Y. Yamashita, "Organic semiconductors for organic field-effect transistors," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 0–9, 2009.
- [7] J. Nelson, "Polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells," *Mater. Today*, vol. 14, no. 10, pp. 462–470, 2011.
- [8] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [9] C. W. Lee, O. Y. Kim, and J. Y. Lee, "Organic materials for organic electronic devices," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1198–1208, 2014.
- [10] H. Wang, J. Lin, and Z. X. Shen, "Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, no. 3, pp. 225–255, 2016.
- [11] K. Sun *et al.*, "Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7,

- pp. 4438–4462, 2015.
- [12] S. Holliday *et al.*, “High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor,” *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 1–11, 2016.
- [13] S. Barth and H. Bässler, “Intrinsic Photoconduction in PPV-Type Conjugated Polymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 22, pp. 4445–4448, 1997.
- [14] M. E. Nicho, H. Hu, C. López-Mata, and J. Escalante, “Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 82, no. 1–2, pp. 105–118, 2004.
- [15] P. Anjaneyulu, C. S. S. Sangeeth, and R. Menon, “Space-charge limited conduction in doped polypyrrole devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, 2010.
- [16] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, “Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 4, p. 150, 2017.
- [17] A. Moliton and R. C. Hiorns, “Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: Applications in optoelectronics,” *Polym. Int.*, vol. 53, no. 10, pp. 1397–1412, 2004.
- [18] N. Greenham, H. Friend, C. Cb, and O. H. E. United, “Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers,” vol. 49, pp. 32–51, 1995.
- [19] P. W. M. Blom and M. J. M. De Jong, “Electrical characterization of polymer light-emitting diodes,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 4, no. 1, pp. 105–112, 1998.
- [20] R. H. Friend *et al.*, “Electroluminescence in conjugated polymers,” *Nature*, vol. 397, pp. 121–128, 1999.
- [21] W. Thomson and Lord Kelvin, “DIELECTRIC PHENOMENA IN SOLIDS,” in *Charge Carrier Injection from Electrical Contacts*, 2004, pp. 327–380.
- [22] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, “Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 605–625, 1999.
- [23] Y. Shen, A. R. Hosseini, M. H. Wong, and G. G. Malliaras, “How to make ohmic

- contacts to organic semiconductors,” *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 1, pp. 16–25, 2004.
- [24] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, “Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and p-conjugated molecular films,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 21, pp. 2529–2548, 2003.
- [25] J. M. Bharathan and Y. Yang, “Polymer/metal interfaces and the performance of polymer light-emitting diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 6, pp. 3207–3211, 1998.
- [26] S. Roth and D. Carroll, “One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes, 2nd ed.,” 2nd ed., 2004, pp. 113–145.
- [27] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bässler, “Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 2, pp. 848–856, 1998.
- [28] L. F. Santos and G. Gozzi, “Electrical Properties of Polymer Light-Emitting Devices,” in *Conducting Polymers*, Dr. Faris., 2016, pp. 145–170.
- [29] M. Bajpai, R. Srivastava, R. Dhar, and R. S. Tiwari, “Review on Optical and Electrical Properties of Conducting Polymers,” *Indian J. Mater. Sci.*, vol. 2016, pp. 1–8, 2016.
- [30] J. G. Simmons, “RICHARDSON-SCHOTTKY EFFECT IN SOLIDS,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, pp. 967–968, 1965.
- [31] S. H. Kim, H. Y. Chu, T. Zyung, and Y. S. Yang, “Impedance Spectroscopy of p-Conjugated Organic Materials,” *ETRI J.*, vol. 26, no. 2, pp. 161–166, 2004.
- [32] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy,” in *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2005, pp. 27–49.
- [33] G. Raju, “Debye equations,” in *Dielectrics in Electric Fields*, 2003.
- [34] D. W. Davidson and R. H. Cole, “Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and *n*-Propanol,” *J. Chem. Phys.*, vol. 1484, no. 1951, 1951.
- [35] Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” vol. 75, no. July, pp. 1–35,

- 2013.
- [36] E. M. Therézio, M. L. Veja, R. M. Faria, and A. Marletta, “Statistic analysis in homopolymeric surfaces,” in *Scanning Probe Microscopy - Physical Property Characterization at Nanoscale*, Dr. Vijay., 2010, pp. 1–22.
- [37] C. Function, “2. Statistical nature of rough surfaces,” *Exp. Methods Phys. Sci.*, vol. 37, no. C, pp. 7–32, 2001.
- [38] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappell, “Contact angle phenomena and wetting,” in *The physics and chemistry of interfaces*, vol. 53, no. 9, 2003, pp. 118–144.
- [39] R. Geng, T. T. Daugherty, K. Do, H. M. Luong, and T. D. Nguyen, “A review on organic spintronic materials and devices: I. Magnetic field effect on organic light emitting diodes,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, no. 2, pp. 128–140, 2016.
- [40] J. Devkota, R. Geng, R. C. Subedi, and T. D. Nguyen, “Organic Spin Valves: A Review,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 22, pp. 3881–3898, 2016.
- [41] Y. Wen and J. Xu, “Scientific Importance of Water-Processable PEDOT–PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 55, no. 7, pp. 1121–1150, 2017.
- [42] W. Cao, J. Li, H. Chen, and J. Xue, “Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review,” *J. Photonics Energy*, vol. 4, no. 1, p. 40990, 2014.
- [43] Q. H. Wu, “Progress in modification of indium-tin oxide/organic interfaces for organic light-emitting diodes,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 38, no. 4, pp. 318–352, 2013.
- [44] M. H. C. Jin, “The thin-film deposition of conjugated molecules for organic electronics,” *Jom*, vol. 60, no. 6, pp. 81–86, 2008.
- [45] Z. Z. You and J. Y. Dong, “Effect of oxygen plasma treatment on the surface properties of tin-doped indium oxide substrates for polymer LEDs,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 300, no. 2, pp. 697–703, 2006.

- [46] Z. Z. You and J. Y. Dong, “Oxygen plasma treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting devices,” *Vacuum*, vol. 81, no. 7, pp. 819–825, 2007.
- [47] C. H. Chung, Y. W. Ko, Y. H. Kim, C. Y. Sohn, H. Y. Chu, and J. H. Lee, “Improvement in performance of transparent organic light-emitting diodes with increasing sputtering power in the deposition of indium tin oxide cathode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 9, pp. 1–3, 2005.
- [48] J. S. Kim, F. Cacialli, and R. Friend, “Surface conditioning of indium-tin oxide anodes for organic light-emitting diodes,” *Thin Solid Films*, vol. 445, no. 2, pp. 358–366, 2003.
- [49] Z. Y. Zhong and Y. D. Jiang, “Surface modification and characterization of indium-tin oxide for organic light-emitting devices,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, no. 2, pp. 613–619, 2006.
- [50] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, “Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 572–576, 2000.
- [51] T. Praveen, K. Shiju, and P. Predeep, “Influence of plasma treatment on Indium Tin Oxide electrodes,” *Microelectron. Eng.*, vol. 131, pp. 8–12, 2015.
- [52] D. Hwang, M. Misra, Y. Lee, S. Baek, J. Myoung, and T. Il, “The role of Ar plasma treatment in generating oxygen vacancies in indium tin oxide thin films prepared by the sol-gel process,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 344–349, 2017.
- [53] S. Berleb, W. Bruetting, and M. Schwoerer, “Anomalous current-voltage characteristics in organic light-emitting devices,” *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, pp. 1034–1037, 1999.
- [54] S. Communication, J. Birgersson, N. Johansson, M. Ltigdlund, and W. R. Salaneck, “Calcium electrodes in polymer LEDs,” *Synth. Met.*, vol. 74, pp. 179–181, 1995.
- [55] V. Cimrovb and D. Neher, “Anomalous electrical characteristics , memory phenomena and microcavity effects in polymeric light-emitting diodes,” *Synth. Met.*, vol. 76, pp. 125–128, 1996.

- [56] J. Manca *et al.*, “Effect of oxygen on the electrical characteristics of PPV-LEDs,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 9, no. January, pp. 134–137, 1998.
- [57] J. Laubender, L. Chkoda, M. Sokolowski, and E. Umbach, “The influence of oxygen and air on the characteristics of organic light-emitting devices studied by in vacuo measurements,” *Synth. Met.*, pp. 373–376, 2000.
- [58] G. Yu *et al.*, “Anomalous current-voltage characteristics of polymer light-emitting diodes,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 11, p. 115211, 2002.
- [59] M. L. Tu, Y. K. Su, and W. C. Lu, “Postdeposition annealing effect on redshift behavior of electroluminescence for polymer light-emitting diodes,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 45, no. 10 A, pp. 7737–7740, 2006.
- [60] W. D. Feng, Z. J. Qi, and Y. M. Sun, “Comparative study of photoelectric properties of a copolymer and the corresponding homopolymers based on poly(3-alkylthiophene)s,” *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 8, pp. 3638–3645, 2007.
- [61] Y. K. Fang *et al.*, “Observation of room temperature negative differential resistance (NDR) in organic light-emitting diode with inorganic dopant,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 2–3, pp. 738–741, 2008.
- [62] R. Steyrlleuthner, S. Bange, and D. Neher, “Reliable electron-only devices and electron transport in n -type polymers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 6, 2009.
- [63] C. Y. Huang *et al.*, “Three-band white light-emitting diodes based on hybridization of polyfluorene and colloidal CdSe-ZnS quantum dots,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 22, no. 5, pp. 305–307, 2010.
- [64] M. A. M. Sarjidan, S. H. Basri, M. S. Zaini, and W. H. A. B. D. Majid, “Electroluminescence and negative differential resistance studies of TPD : PBD : Alq 3 blend organic-light-emitting diodes,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 235–239, 2015.
- [65] C. H. Jonda, a B. R. Mayer, and U. Stolz, “Surface roughness effects and their influence on the degradation of organic light emitting devices,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 5645–5651, 2000.

- [66] Z. Z. You and J. Y. Dong, “Electrical and optical characteristics of polymer light-emitting devices with surface-treated indium-tin-oxide electrodes,” *Microelectronics J.*, vol. 38, no. 1, pp. 108–113, 2007.
- [67] Y. Kato, M. C. Jung, M. V. Lee, and Y. Qi, “Electrical and optical properties of transparent flexible electrodes: Effects of UV ozone and oxygen plasma treatments,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 3, pp. 721–728, 2014.
- [68] M. H. Jung and H. S. Choi, “Surface treatment and characterization of ITO thin films using atmospheric pressure plasma for organic light emitting diodes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 310, no. 2, pp. 550–558, 2007.
- [69] Y. S. Jung, W. J. Kim, H. W. Choi, Y. S. Park, and K. H. Kim, “Properties of indium tin oxide thin films prepared on the oxygen plasma-treated polycarbonate substrate,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 20, pp. 6844–6848, 2011.
- [70] Q. Nhu, N. Truong, T. N. Truong, and J. H. Jung, “Study of MEH–PPV/PCBM active layer morphology and its application for hybrid solar cell performance,” *Bull. Mater. Sci. Indian Acad. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 277–281, 2012.