

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
FACULDADE DE FÍSICA

Rodrigo Coura Dias

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS
EMISSORAS DE LUZ (LECs)

Juiz de Fora

2017

Rodrigo Coura Dias

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS
EMISSORAS DE LUZ (LECs)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, com área de concentração em Eletrônica Orgânica, da Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino.

Juiz de Fora

2017

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS
EMISSORAS DE LUZ (LECs)**

Rodrigo Coura Dias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física com área de concentração em Eletrônica Orgânica da Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física, aprovada pela seguinte BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino – Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marco Cremona
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Cristiano Legnani
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Benjamim Fragneaud
Universidade Federal de Juiz de Fora

Conceito: _____.

Juiz de Fora, _____ de _____ de 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Welber pela orientação, sem a qual este trabalho não seria possível.

À minha família, por incentivar todos esses anos de estudo e por me dar condições de manter esses estudos. Em especial, ao meu pai e minha mãe. A minha tia avó, a Kia e aos meus avós.

Aos meus amigos, por me manterem de cabeça fria com nossos momentos de diversão e amizade.

A deus por me dar forças para continuar no caminho certo e pela proteção.

RESUMO

Um tipo de dispositivo que tem atraído atenção nos últimos anos no campo da Eletrônica Orgânica é as Células Eletroquímicas Emissoras de Luz, mais conhecidas como LECs (ou LEECs), do inglês *Light Emitting Electrochemical Cells*. Esses dispositivos eletrônicos têm baixa voltagem de operação, fabricação simples e barata, alto desempenho, ligeira independência dos materiais usados como eletrodo ou da espessura de suas camadas emissoras, além de terem a possibilidade de serem fabricados sobre substratos flexíveis. Por essas razões, as LECs têm sido usadas como possíveis substitutas para os já conhecidos OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz), e o estudo de suas propriedades ópticas e elétricas e de seu princípio de funcionamento têm sido foco de trabalho de muitos cientistas.

Dentre os modelos conhecidos que propõem descrever o funcionamento das LECs podemos citar três: a Teoria da Difusão, a Teoria da Dopagem Eletroquímica e a Teoria Mista. No primeiro a injeção de portadores na camada ativa seria facilitada pelos compostos iônicos presentes na blenda que a compõe, com posterior movimentação de cargas por difusão e recombinação no centro da camada. No segundo modelo ocorre a formação de três regiões dentro da blenda polimérica: uma região dopada do tipo p, uma região dopada do tipo n e uma camada isolante onde ocorre a recombinação de cargas para emissão de luz. A teoria mista assume que ambas são possíveis dependendo das condições em que se encontra o dispositivo.

A fim de compreender como esses processos ocorrem e interferem no desempenho desses dispositivos propusemos diversas experiências alterando parâmetros importantes na sua fabricação. É proposto um modelo para a influência do tipo de cátion e ânion usado no sal presente na camada ativa e para descrever a influência da concentração desse sal na blenda polimérica que a compõe. Com base nas teorias descritas é colocada em evidência a influência da concentração de polímero transportador de íons na camada emissora e da espessura desta camada. Ao fim de todo o estudo obtivemos um dispositivo otimizado que é comparado com um dispositivo feito com um material novo sintetizado por colaboradores do departamento de Química da UFJF a fim de gerar expectativas para futuros trabalhos.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica; LEC – Células Eletroquímicas Orgânicas Emissoras de Luz; OLED – Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz; MEH-PPV.

ABSTRACT

One type of device that has attracted attention in recent years in the field of Organic Electronics are the Light Emitting Electrochemical Cells, better known as LECs (or LEECs). These electronic devices have low operating voltage, simple and inexpensive manufacture, high-performance, light independence of the material used as electrode or the thickness of its emissive layer, besides having the possibility to be manufactured on flexible substrates. For these reasons the LECs have been used as possible substitutes for known OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), and the study of their optical and electrical properties, and its operating principle have been working focus of many scientists. Among the known models proposed to describe the operation of LECs we can name three: the Theory of Diffusion, the Theory of Electrochemical Doping, and the Mixed Theory. In the first, injection of carriers in the active layer would be facilitated by the ionic compounds present in the blend that makes up, with subsequent movement of charges by diffusion and recombination in the center of the layer. In the second model happens the formation of three layers within the polymer blend: A p-type doped region, a n-type doped region and an insulating layer where recombination occurs for emitting light. Mixed theory assumes that both are possible depending on the conditions in which the device is. In order to understand how these processes occur and interfere with the performance of these devices we have proposed several experiments changing important parameters in its manufacture. A model is proposed for the influence of the type of cation and anion used in the salt present in the active layer, and to describe the influence of the concentration of this salt in the polymer blend that makes up. Based on the theories described it is put in evidence the influence of the concentration of the ion carrier polymer in the emitter layer and the thickness of this layer. After all the study we obtained an optimized device that is compared with a device made with a new material synthesized by employees from the Chemistry Department of UFJF to generate expectations for future work.

Keywords: Organic Electronics; LEC – Light Emitting Electrochemical Cells; OLED – Organic Light Emitting Devices; MEH-PPV.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Ampères
Å	Angstrons
A/cm ²	Ampère por centímetro quadrado
Ag/AgCl	Prata e cloreto de prata
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
Ca	Cálcio
CIBs	Camada injetora de buracos
CIEs	Camada injetora de elétrons
cm ⁻³	Centímetro a menos três (por centímetro cúbico)
CTBs	Camada transportadoras de buracos
<i>EDLs</i>	<i>Electric Double Layers</i>
EM	Eletrônica molecular
EO	Eletrônica orgânica
eV	Eletronvolt
gap (E _g)	Gap do inglês mesmo
g/ml	Gramas por mililitro
g/mol	Gramas por mol
HCl	Ácido clorídrico
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> – orbital molecular ocupado de mais alta energia
H ₂ O	Água
IP	Potencial de ionização
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
K	Potássio
KCl	Cloreto de potássio
LCD	<i>Liqui-Cristal Displays</i>
LECs	<i>Light-Emitting Electrochemical Cells</i>
Li	Lítio
Lis	Líquidos iônicos
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> – orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

mbar	Milibar
ml	Mililitro
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
mm	Milímetro
m/s	Metros por segundo
Na	Sódio
NaTf	Triflato de sódio
nm	Nanômetros
nW	Nanowatts
OLEDs	<i>Organic Light-Emitting Diodes</i>
PEDOT: PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli (estirenosulfonato de sódio)
PEO	<i>Poli(ethylene oxide)</i>
PHF057	<i>Iodeto de 4-hidroximetil-3-metil-1-dodecil-1H-1,2,3-triazol-3-io</i>
PIN	Semicondutor dopado tipo-p camada isolante semicondutor dopado tipo-n
PLEDs	<i>Polimeric Light-Emitting Diodes</i>
PPV	poli-p-fenilenovinileno
RF	<i>Magnetron-sputtering</i>
rpm	Rotações por minuto
S/cm	Siemens por centímetro
TCOs	Óxido transparentes condutores
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
UV-Vis	Ultra violeta visível
UV	Ultravioleta
Zn	Zinco
°C	Graus Celsius
%	Percentual
μL	Microlitros
μm	Micrômetros
Ω/sq	Ohms por polegada quadrada
V	Volts
X	Afinidade eletrônica

W

Watts

W/cm²

Watts por centímetro quadrado

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Crescimento exponencial do consumo de derivados da eletrônica orgânica.....	19
Figura 2:	Estrutura da LEC.....	23
Figura 3:	Protótipo da LEC como fio para tecido.....	24
Figura 4:	Hibridização sp^2 e representação das ligações σ e π do carbono.....	26
Figura 5:	Esquema da hibridização do carbono e as ligações σ e π	27
Figura 6:	Representação de uma cadeia conjugada de carbono seguindo a desigualdade de Pierls e sua representação em diagrama de energia.....	28
Figura 7:	Representação dos níveis de energia para um polímero conjugado em função do número de meros na cadeia principal.....	28
Figura 8:	Esquema de um pólaron na estrutura química do PPV e seus diagramas de energia.	29
Figura 9:	Processo de dopagem e diagrama de níveis.	30
Figura 10:	Diagrama de bandas de energia na ionização por difusão.	32
Figura 11:	Diagrama de energia esquemático de uma LEC segundo o modelo de dopagem eletroquímica.....	34
Figura 12:	Processos de formação da dopagem eletroquímica.	35
Figura 13:	Comparação entre o modelo da difusão e o eletroquímico.....	36
Figura 14:	Diagrama esquemático do processo de eletroluminescência de uma LEC do ponto de vista do modelo unificado.	37
Figura 15:	Fórmula estrutural do MEH-PPV.	42
Figura 16:	Absorção UV-vis e espectro de eletroluminescência para o MEH-PPV.....	43
Figura 17:	Fórmula estrutural do PEDOT:PSS.....	44
Figura 18:	A linha contínua mostra a absorção UV-Vis para o PEDOT:PSS diluído em água.....	44
Figura 19:	Fórmula estrutural do PEO.....	45
Figura 20:	Fórmulas estruturais de (a) Sal de Li, (b) Sal de K, (c) Sal de Na, (d) Sal de Zn.....	46
Figura 21:	Estrutura química dos sais de Sódio.....	46
Figura 22:	Estruturas químicas do a) ART100 e do b) PHF057.....	47
Figura 23:	Representação do processo de limpeza.....	51
Figura 24:	<i>Glovebox</i> do Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF.....	52

Figura 25:	<i>Spin-Coatings</i>	53
Figura 26:	Câmara de deposição do nosso laboratório.....	55
Figura 27:	Vista frontal da arquitetura das LECs.....	58
Figura 28:	Vista lateral da arquitetura das LECs.....	59
Figura 29:	LEC feita com o padrão descrito.....	59
Figura 30:	Relação entre a banda proibida (E_g), potencial de ionização (IP) e o potencial eletroquímico, E'_{ox} e E'_{red}	61
Figura 31:	Voltamograma de um complexo de Európio.....	62
Figura 32:	Aparelho usado para a Voltametria Cíclica e dos eletrodos na solução de KCl.....	63
Figura 33:	Voltamograma do eletrodo de trabalho limpo.....	64
Figura 34:	Diagrama de bandas de energia para um dispositivo com estrutura metal/orgânico/metal.....	65
Figura 35:	Espectro de Absorção UV-vis de um complexo de Európio.....	65
Figura 36:	Aparelho para medir a Absorção UV-vis dos compostos orgânicos.....	66
Figura 37:	Perfilômetro usado para as medidas de espessura dos filmes.....	67
Figura 38:	Perfil de um degrau feito em um filme orgânico.....	67
Figura 39:	Fonte de tensão programável e eletrômetro.....	68
Figura 40:	<i>Power Meter</i> e detector usados na medição de potência luminosa dos dispositivos.....	69
Figura 41:	Espectro de eletroluminescência de uma LEC feita com MEH-PPV como polímero emissor.....	70
Figura 42:	Espectrômetro utilizado.....	70
Figura 43:	Absorção UV-vis das soluções preparadas com (a) sal de Li, (b) sal de K, (c) sal de Na e (d) sal de Zn.....	75
Figura 44:	Voltamogramas das misturas feitas com diferentes sais.....	77
Figura 45:	Diagramas de energia para os quatro dispositivos feitos cada um com um sal diferente.....	78
Figura 46:	Espectros de eletroluminescência dos dispositivos.....	80
Figura 47:	Densidades de potência para cada perna dos dispositivos.....	81
Figura 48:	Comparação entre as melhores pernas de cada dispositivo.....	82
Figura 49:	Comparação das segundas melhores pernas dos dispositivos.....	82
Figura 50:	Comparação das terceiras melhores pernas dos dispositivos.....	83
Figura 51:	Comparação entre as piores pernas dos dispositivos.....	83

Figura 52:	Gráficos comparando o desempenho dos dispositivos a tensões fixas.....	84
Figura 53:	Variação da posição da Zona de Recombinação.....	85
Figura 54:	Modelo de injeção de cargas de acordo com o tamanho do cátion.....	86
Figura 55:	À esquerda comparação de I x V dos dispositivos.....	91
Figura 56:	Gráfico de barras para as densidades de potência dos dispositivos com diferentes concentrações de sal.....	92
Figura 57:	Variação do processo de dopagem.....	94
Figura 58:	Comparação das medidas de J x V e potência.....	97
Figura 59:	Gráfico de barras comparando as densidades de potência dos dispositivos a tensões constantes.....	98
Figura 60:	À esquerda comparação de I x V dos dispositivos. À direita comparação das densidades de potência. Ambas foram feitas para as melhores pernas das amostras.....	103
Figura 61:	Gráficos de barras comparando as densidades de potência dos dispositivos a tensões constantes.....	103
Figura 62:	À esquerda comparação de I x V dos três dispositivos com sais 1, 2 e 5. À direita comparação de densidade de potência. Ambas para as melhores pernas.....	108
Figura 63:	À esquerda comparação de I x V dos três dispositivos com sais 2, 3, 4 e 5. À direita comparação de densidade de potência. Ambas para as melhores pernas.....	108
Figura 64:	Comparação entre a potência de um dispositivo diluído com sal diluído em água e um com o sal diluído em solvente orgânico.....	110
Figura 65:	À esquerda é mostrado o I x V dos dispositivos e à direita a densidade de Potência.....	111
Figura 66:	Gráfico de barras mostrando desempenho relativo entre os dispositivos sem sal, ou sem PEO, somente MEH-PPV puro e o otimizado.....	112
Figura 67:	Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com 2% e 4% de ART100.....	115
Figura 68:	Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com 4% de PHF057, com e sem PEDOT:PSS.....	115
Figura 69:	Dispositivo feito com o líquido iônico PHF057 e usando PEDOT-PSS.....	116

Figura 70:	I xV e densidade de potência do dispositivo com 2% e 4% de ART100.....	116
Figura 71:	I xV e densidade de potência do dispositivo com 4% de PHF057 com PEDOT-PSS.....	117
Figura 72:	I x V e densidade de potência do dispositivo com 4% de PHF057 sem PEDOT-PSS.....	117
Figura 73:	Gráfico de barras comparando a densidade de potência dos dispositivos dividida pela tensão em que o máximo ocorre.....	119
Figura 74:	Comparação de eficiência dos dispositivos.....	119

LISTA DE QUADROS

Quadro 1:	Propriedades do MEH-PPV.....	42
Quadro 2:	Esquema do processo de decapagem e corrosão do ITO.....	48
Quadro 3:	Esquema da deposição por <i>spin-coating</i>	53
Quadro 4:	Parâmetros iniciais para deposição de alumínio.....	56
Quadro 5:	Descrição da forma das camadas na construção das LECs.....	57
Quadro 6:	Valores de HOMO, LUMO, Gap e Função Trabalho dos materiais utilizados.....	78
Quadro 7:	Configuração eletrônica dos átomos de Li, Zn, Na e K e raio atômico dos cátions referentes a eles.....	87
Quadro 8:	Voltagem mínima de operação, densidade de potência máxima atingida e respectiva tensão para cada dispositivo.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Comparação entre propriedades de OLEDs e LECs.....	25
------------------	--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos gerais	20
1.2 Organização da dissertação	21
2 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EMISSORAS DE LUZ (LECs)	23
2.1 Funcionamento físico das LECs	25
2.1.1 <i>Polímeros</i>	26
2.1.2 <i>Eletrólitos poliméricos</i>	30
2.2 Processo físico envolvido na emissão de luz	31
2.2.1 <i>Modelo de Difusão</i>	32
2.2.2 <i>Modelo de Dopagem Eletroquímica</i>	33
2.2.3 <i>Modelo Unificado ou Misto</i>	36
2.3 Outras camadas e suas funções	38
2.3.1 <i>Injetores de cargas</i>	38
2.3.1.1 Injetores de elétrons.....	38
2.3.1.2 Injetores de buracos.....	39
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
3.1 Materiais	41
3.1.1 <i>MEH-PPV</i>	42
3.1.2 <i>PEDOT:PSS</i>	43
3.1.3 <i>PEO</i>	45
3.1.4 <i>Sais</i>	45
3.1.5 <i>Líquidos iônicos</i>	47
3.2 Procedimentos experimentais para fabricação de LECs	47
3.2.1 <i>Corte e decapagem dos substratos</i>	47
3.2.2 <i>Limpeza</i>	49
3.2.3 <i>Glovebox</i>	51
3.2.4 <i>Deposição por spin-coating</i>	52
3.2.5 <i>Deposição térmica</i>	54
3.3 Fabricação das LECs	56

4 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	60
4.1 Voltametria cíclica.....	60
4.2 Medidas de Absorção UV-vis.....	64
4.3 Medidas de espessura dos filmes.....	66
4.4 Medidas de I vs V.....	68
4.5 Medidas de potência luminosa.....	68
4.6 Medidas de eletroluminescência.....	69
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	71
5.1 Influência do cátion presente no sal da camada ativa.....	71
5.2 Influência da concentração de sal na camada ativa.....	89
5.3 Influência da concentração de PEO na camada ativa.....	95
5.4 Influência da espessura da camada ativa.....	100
5.5 Influência do ânion presente no sal da camada ativa.....	106
5.6 Considerações finais.....	111
5.7 Perspectivas futuras: líquidos iônicos.....	113
6 CONCLUSÃO.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem se observado um grande aumento na produção e procura de dispositivos eletrônicos devido à grande facilidade e benefício que estes trazem à vida cotidiana e profissional das pessoas e a sua importância científica. Não podemos imaginar o mundo hoje sem os computadores, televisores, *tablets*, *smartphones* e etc. Por esse motivo tem crescido muito o investimento em pesquisas na área de eletrônica e optoeletrônica e os avanços são rápidos e visíveis ano a ano. Um fator que define, muitas vezes, o sucesso comercial de tais aparelhos é a qualidade de imagem de suas telas, a nitidez, o brilho e a resolução. Outros fatores não menos importantes são o custo e o tempo de vida de operação de tais aparelhos. Em todos esses sentidos, a pesquisa científica e a tecnológica se tornam cruciais.

Há poucos anos o mercado de monitores de TVs e computadores era dominado pela tecnologia de tubos de raios catódicos que, posteriormente, foram substituídos pelas telas de matriz ativa (Displays) com a tecnologia de cristais líquidos (LCD – *Liqui-Cristal Displays*). Com essa mudança foi possível obter telas muito mais finas (cerca de 4 cm de espessura) com maior nitidez e resolução e menor consumo de energia.

Apesar do grande avanço destas tecnologias, algumas aplicações poderão ser substituídas pelos produtos de uma nova tecnologia conhecida como eletrônica orgânica (EO) – ou eletrônica molecular (EM) –, um novo ramo do conhecimento científico pertencente à Nanociência e Nanotecnologia. O uso de moléculas orgânicas e/ou polímeros conjugados na fabricação de componentes e dispositivos eletrônicos tornou-se um campo florescente de pesquisas científicas e de desenvolvimentos tecnológicos nos últimos anos, com destaque para a eletrônica flexível, a tecnologia de displays, células solares e o desenvolvimento de novos sensores e biossensores.

Sabe-se que, quando dopados e/ou modificados quimicamente, muitos polímeros apresentam características de semicondutores (QUIRINO, 2007).

Uma propriedade importante dos polímeros, entre tantas outras, é sua facilidade e versatilidade de processamento de filmes finos. A maioria dos polímeros é solúvel em solventes orgânicos como álcool, acetona, clorofórmio e etc. Uma vez solubilizados, os polímeros podem ser depositados sobre uma variedade enorme de superfícies sem necessidade, por exemplo, de ambiente a vácuo, como os semicondutores inorgânicos ou mesmo moléculas orgânicas de baixo peso molecular. Estas características dos polímeros

chamaram a atenção da indústria e de pesquisadores pela grande possibilidade de aplicações tecnológicas e pelo estudo de fenômenos de transporte em materiais desordenados. Isso permite sua utilização na construção de novos dispositivos e circuitos integrados sobre substratos rígidos ou mesmo flexíveis. Dessa forma, eles são vistos como materiais altamente promissores na área de eletrônica orgânica e os estudos de novos materiais, métodos e aplicações se tornou um grande campo de pesquisa.

Hoje esses materiais são amplamente usados na manufatura de dispositivos eletroluminescentes, em especial os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – *Organic Light-Emitting Diodes*). Essa tecnologia já colocou no mercado telas mais finas em câmeras fotográficas, celulares e etc. Mais recentemente, algumas empresas já produziram televisores de OLED com telas grandes e com espessuras de alguns milímetros.

As pesquisas em OLEDs tiveram início no fim da década de 80, com trabalhos pioneiros que usaram moléculas orgânicas na fabricação de diodos emissores de luz, usando a tecnologia de deposição térmica ou evaporação e, posteriormente, o uso de polímeros conjugados, inaugurando a eletrônica orgânica por solução, onde se destaca a técnica de *spin-coating* (QUIRINO, 2007), os quais podem ser chamados também de PLEDs (*Polimeric Light-Emitting Diodes*). Desde então, a pesquisa na área cresceu imensamente.

Além das aplicações em displays, o aumento dos investimentos na produção destes dispositivos é devido à grande promessa que eles oferecem para substituição de lâmpadas convencionais, sinalizadores e indicadores em postes, iluminação de carros e aeronaves com a grande vantagem de consumirem consideravelmente menos energia. Há alguns anos foi feita uma estimativa na qual se concluiu que os OLEDs poderiam reduzir o consumo de energia pela metade a partir de 2020 só nos Estados Unidos (QUIRINO, 2007). Além disso, se fizermos uma comparação entre a tecnologia OLED e a LCD veremos que ela tem maior ângulo de visão, tempo de resposta mais rápido, maior brilho e não precisam de fonte de iluminação auxiliar, consumindo assim menos energia (SANO et al., 1995; HOLLAND, 1957; REYES et al., 2002; REYES et al., 2004; MALTA, et al., 1997; SÁ et al., 2000).

Por todas essas razões, o investimento em desenvolvimento e tecnologia nesta área vem crescendo ano após ano e o mercado de consumo desses produtos cresce exponencialmente. A **Figura 1** mostra um gráfico do consumo de produtos derivados de OLEDs ano após ano, com uma projeção até o próximo ano (INFO, 2014).

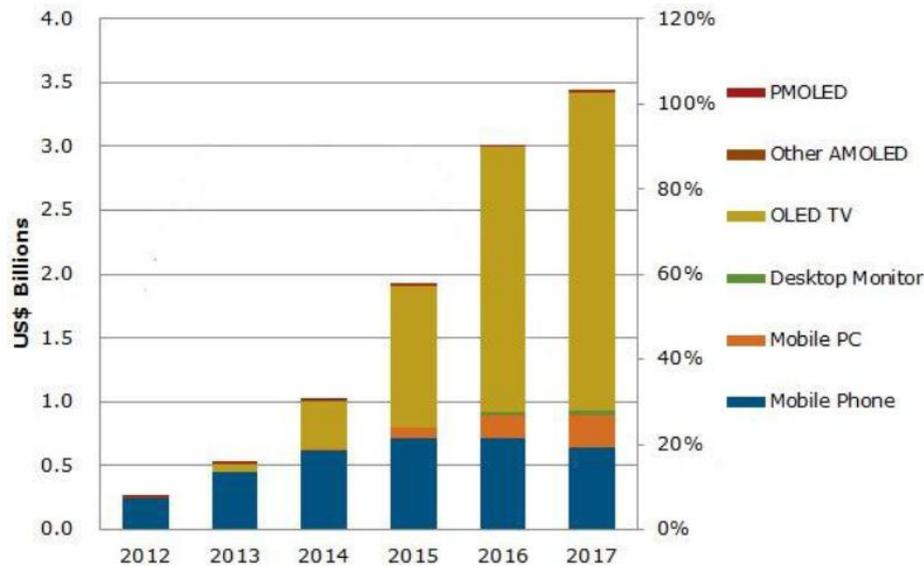


Figura 1: Crescimento exponencial do consumo de derivados da eletrônica orgânica. Fonte: INFO (2014).

Uma alternativa aos OLEDs são os dispositivos conhecidos como células eletroquímicas emissoras de luz (MAUTHNER et al., 2008), ou LECs (LECs – *Light-Emitting Electrochemical Cells* – em algumas publicações encontramos também sigla LEECs). A grande diferença é que as LECs são fabricadas com apenas uma camada ativa formada por uma blenda de um polímero semiconductor e um eletrólito (polímero transportador + sal) sanduichada entre os eletrodos, enquanto que os OLEDs, além de não possuírem espécies iônicas, podem ter além da camada ativa, diversas outras camadas de materiais orgânicos que desempenham diferentes funções para o funcionamento do dispositivo, como camada de injeção de portadores de cargas, camada de transporte de cargas, camada de bloqueio de cargas, entre outras.

Portanto, as LECs podem ser facilmente preparadas por tecnologia de formação de filmes finos por vias úmidas tais como *spin-coating*, impressão, entre outras, e por isso apresentam estrutura e fabricação bem mais simples que os OLEDs. Outros detalhes e diferenças destes dispositivos serão melhor evidenciados no próximo capítulo. Por hora, o importante é destacar que estas diferenças geram vantagens e desvantagens em relação aos OLEDs.

A literatura reconhece que os LECs têm algumas vantagens tais como: (i) não são fortemente dependentes da diferença da função trabalho dos eletrodos com relação à camada ativa, aceitam o uso de eletrodos estáveis com relação ao ar, diminuindo a necessidade de encapsulamentos rigorosos e, conseqüentemente, os eletrodos destes dispositivos podem ainda ser feitos do mesmo material; (ii) o fato de não depender da função trabalho dos

eletrodos fazem com que as LECs possam operar com polaridade direta ou reversa permitindo que a escolha dos materiais utilizados em sua fabricação seja mais flexível e, em geral, apresentam baixa tensão de operação; (iii) materiais recentemente desenvolvidos como grafeno (MATYBA et al., 2010) ou blendas de polímeros com nanotubos de carbonos foram usados como eletrodos em LECs, eliminando assim a necessidade de uso de óxido de Índio Estanho (ITO) como eletrodo transparente; (iv) a espessura da camada ativa não é tão crítica para operação do dispositivo e uma espessura maior da camada ativa fazem destes dispositivos mais tolerantes à falhas aumentando as possibilidades de deposição sobre grandes áreas. Desta forma, as LECs podem ser impressas (MAUTHNER et al., 2008) em grandes áreas sobre uma variedade de substratos, com relativo baixo custo quando comparado a outros processos de deposição de filmes finos. Em 2012 foi reportada a primeira LEC utilizando um material elastomérico permitindo a criação de dispositivos emissores de luz esticáveis (FILIATRAULT et al., 2012). Assim, estes trabalhos vêm demonstrando grandes possibilidades de uso das LECs em novas aplicações. Estas propriedades elevaram os LECs a uma classe de dispositivos atrativos para a indústria.

Porém, seu princípio de funcionamento é um pouco diferente quando comparado aos OLEDs e, até o momento, devido à natureza da camada iônica o tempo de resposta para ligar as LECs pode variar de milissegundos a horas, dependendo da condutividade final da camada ativa. Por isso, as aplicações propostas para essa classe de dispositivos orgânicos emissores de luz estão, por enquanto, mais voltadas para iluminação e sinalização do que para displays ou aplicações que requerem tempos de resposta muito rápidos. A descoberta das LECs é atribuída a Pei (et al., 1995) e, desde então, muitos grupos e alguma poucas companhias vêm trabalhando para promover a melhoria e a comercialização destes dispositivos.

Neste contexto, todo o trabalho de pesquisa desta dissertação é focado em compreender esses aspectos e investigar a influência dos vários parâmetros no funcionamento desse tipo de dispositivos com o intuito final de contribuir para o avanço desta tecnologia.

1.1 Objetivos gerais

Esta dissertação teve como proposta a fabricação, a caracterização e a otimização de células eletroquímicas emissoras de luz, tendo o Poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilnilvinileno], ou em inglês, Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) como polímero emissor. Não há novidade nenhuma em se utilizar este polímero na fabricação de dispositivos emissores de luz uma vez que este polímero já foi amplamente

utilizado na fabricação de dispositivos orgânicos e está bem reportado. O objetivo deste trabalho é justamente o uso de um polímero conhecido para explorar os mecanismos de funcionamento das LECs na tentativa de compreender quais são os parâmetros e os fenômenos envolvidos no seu funcionamento como, por exemplo, a compreensão do transporte de cargas nestes dispositivos. Sobre este ponto de vista, existem modelos concorrentes. Alguns reportam o transporte eletrônico por difusão de cargas e outros levam em consideração a dopagem eletroquímica e a consequente formação de uma junção PIN (semicondutor dopado tipo-p camada isolante semicondutor dopado tipo-n). A produção de LECs com esse material já conhecido abre espaço para novas discussões e possibilidades para aprimoramento de dispositivos. Por isso, foi objetivo deste trabalho também entender os limites operacionais destes dispositivos, a formação de filmes finos, a influência dos íons, da espessura, da arquitetura e etc.

Neste trabalho foi estudada a interferência do cátion metálico presente nos diversos sais utilizados, a relevância do ânion ligante nos sais, a influência de concentração de sal e de polímero transportador de íons no funcionamento e a eficiência dos dispositivos e a influência da espessura da camada ativa. Para a produção desses dispositivos foram usadas duas técnicas de deposição de filmes finos: a deposição térmica resistiva em alto vácuo e a cobertura por rotação conhecida por *spin-coating*. Para isso, foi parte importante desse trabalho a investigação de detalhes experimentais como o melhor solvente, a melhor concentração para as soluções dos constituintes das LECs, o tempo de solubilidade usando agitação magnética ou banho de ultrassom, o uso de temperatura e etc. Vários métodos de caracterização foram empregados como voltametria cíclica, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de eletroluminescência, curva I xV, medidas de potência de emissão e de tempo de vida dos dispositivos.

1.2 Organização da dissertação

Este primeiro capítulo é apenas uma introdução ao tema de trabalho e definição dos caminhos e objetivos traçados. O Capítulo 2 explica o que são LECs, como são sua arquitetura e funcionamento, quais os materiais mais interessantes para sua feitura e suas funções. Para isso, é explicado o que são polímeros, quais as funções dos polímeros emissores, dos polímeros transportadores de íons e dos sais dentro do funcionamento desses dispositivos. Neste capítulo será detalhada também toda a modificação feita nos dispositivos como variação dos tipos de íons, variação das espessuras da camada ativa, variação na

concentração relativa de cada material da camada ativa e etc., a fim de elucidar seus princípios operacionais e práticos. Por fim, são mostradas as duas teorias mais aceitas sobre o funcionamento do processo de emissão de luz nas LECs.

No Capítulo 3 são descritos os materiais utilizados, suas características e os procedimentos experimentais de corte, corrosão e limpeza de substratos, além dos métodos de deposição e forma dos dispositivos.

Em seguida, no Capítulo 4, são explicadas as técnicas de caracterização elétrica, química e morfológica dos dispositivos. Uma breve descrição dos equipamentos e ferramentas de laboratório e das teorias de absorção UV-vis e voltametria cíclica é feita nesse capítulo.

No Capítulo 5 são apresentadas as medidas e resultados obtidos da caracterização no laboratório. É também feita uma discussão desses resultados e apresentado um dispositivo otimizado.

No Capítulo 6 há uma conclusão do trabalho. É colocado em questão o cumprimento dos objetivos traçados e propostas para futuros trabalhos.

No final deste estudo consta também a lista de referências das obras e demais fontes utilizadas na pesquisa.

2 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EMISSORAS DE LUZ (LECs)

As LECs apresentam uma estrutura mais simples que os OLEDs. A camada ativa é feita de uma blenda composta por um polímero luminescente e um eletrólito. O eletrólito é formado por um polímero transportador de íons onde um sal, em geral com íons metálicos, é dissolvido dando a essa blenda uma alta condutividade iônica. A estrutura de uma LEC é mostrada na **Figura 2**.

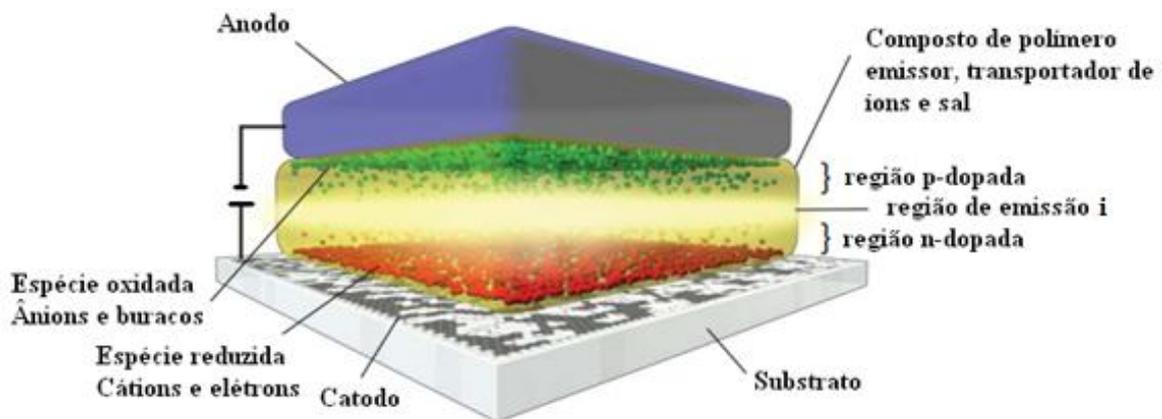


Figura 2: Estrutura da LEC.

Fonte: Adaptado de Matyba et al. (2010).

Inicialmente, a LEC encontra-se neutra com as espécies iônicas dissolvidas no composto da camada ativa. Com a aplicação da tensão externa formam-se duas regiões dopadas, a região p-dopada e a região n-dopada, nas quais ânions e a espécie oxidada ou cátions e a espécie reduzida se juntam, respectivamente. A região central do dispositivo é chamada de junção p-n, onde as cargas podem se recombinar criando quase-partículas¹ chamadas éxcitons, que emitem luz ao decaírem do estado excitado.

As características que diferenciam esses dispositivos dos OLEDs são devidas justamente à presença desses íons no material. O polímero semicondutor e o eletrólito formam uma blenda com separação de fase, mas com ambas as fases formando uma rede morfológica contínua permitindo mobilidade tanto para íons quanto para portadores de cargas elétricas. Por isso, estes dispositivos apresentam características únicas (MITSCHKE; BÄUERLE, 2000). Como exemplificado na Introdução, as LECs têm reconhecidamente algumas

¹Em física **quase-partículas** são fenômenos emergentes que ocorrem quando um sistema microscópico complicado, tal como um sólido, se comporta *como se* contivesse partículas fictícias fracamente interagente. Por exemplo, o movimento total de elétrons na banda de valência de um semicondutor é tal como se o semicondutor possuísse quasipartículas carregadas positivamente: os chamados *buracos* ou *lacunas*.

vantagens sobre os OLEDs. Dentre elas, podemos citar a baixa tensão de operação, a alta eficiência de conversão de luz e a baixa sensibilidade à função trabalho dos eletrodos. Esta última permite que os eletrodos das LECs possam ser feitos do mesmo material, por exemplo, incluindo ainda materiais orgânicos como Grafeno, Nanotubos de Carbono, Polímeros condutores, entre outros, ao invés dos óxidos e metais comumente usados. Dessa forma, é possível a construção de dispositivos totalmente orgânicos, e que podem ser produzidos através de técnicas de deposição de filmes finos por solução como: *deep-casting*, *inkjetprinting*, *spay-deposition*, *spin-coatinge*, etc., dispensando a deposição térmica e o uso de sistema de vácuo. Para ilustrar estas vantagens podemos citar, entre tantos, dois bons exemplos: (i) o trabalho de Pior Matyba (2010) e colaboradores em que fizeram em 2010 uma das primeiras LECs totalmente orgânicas, onde uma camada de grafeno foi utilizada como cátodo de injeção de elétrons e uma camada de PEDOT: PSS(Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli (estirenosulfonato de sódio) foi utilizada como anodo para injeção de buracos. Isso mostrou que é possível uma eletrônica totalmente orgânica uma vez que os dispositivos tinham baixa tensão de operação e alta eficiência. Outro exemplo inovador é a fabricação de tecido eletroluminescente usando as LECs, como demonstrou Zhitao Zhang (PEI et al., 1995) e colaboradores, da Universidade de Fudan, na China, onde cada LEC é formada por um fio muito fino recoberto com nanopartículas de óxido de zinco e, a seguir, pela blenda eletroluminescente e uma camada transparente de nanotubos de carbono. Uma comparação simplista das propriedades das LECs e PLEDs é mostrada na **Tabela 1**(GOZI, 2011), na página seguinte.

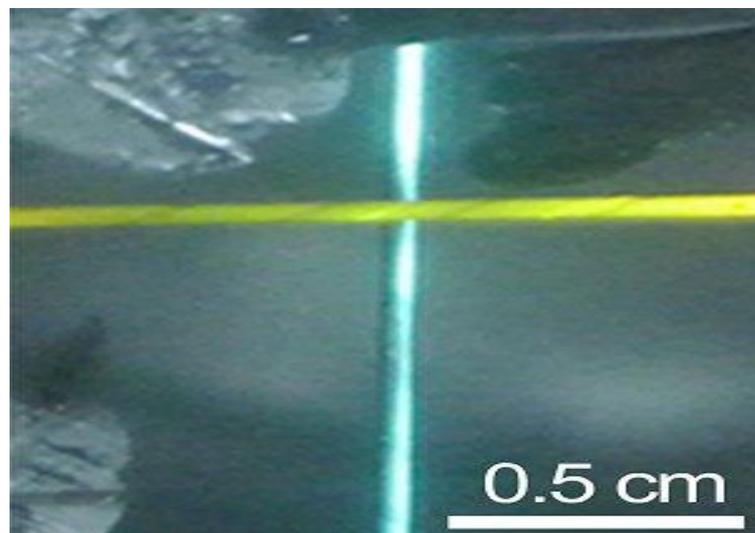


Figura 3: Protótipo da LEC como fio para tecido.
Fonte: Pei et al. (1995).

Tabela 1: Comparação entre propriedades de OLEDs e LECs

	OLEDs	LECs
Camada ativa	Polímero conjugado	Blenda de polímero conjugado e eletrólito
Espessura da camada ativa	Fina	Insensível
Anodo	Alta função trabalho	Insensível
Catodo	Baixa função trabalho	Insensível
Eficiência Quântica	Depende do balanço de injeção	Alto
Tensão de operação	Depende da espessura da camada ativa	Baixa
Eficiência Energética	De baixa a moderada	Alta
Tempo de resposta	Baixo	Alto
Processo de fabricação	Complicado	Simples

Fonte: Gozi (2011).

Porém, para que as LECs cheguem a um padrão de comercialização, algumas desvantagens ainda precisam ser contornadas como o alto tempo de resposta e a baixa durabilidade dos dispositivos. Formas de melhorar o desempenho desses dispositivos são motivos de investigação atual. Alguns aspectos como controlar parâmetros morfológicos da camada ativa (ou seja, a qualidade dos filmes), melhorar a mobilidade de íons, evitar a cristalização do(s) polímero(s) ou adicionar uma camada injetora de buracos (CIB) entre a camada ativa e o eletrodo injetor de buracos, são alguns dos exemplos. O trabalho principal desta dissertação consiste em estudar alguns desses parâmetros, suas influências e estimar os valores ideais para o bom funcionamento das LECs.

2.1 Funcionamento físico das LECs

Para compreender o funcionamento das LECs precisamos, primeiramente, entender os polímeros que fazem parte de sua composição. Por essa razão, iniciamos essa seção com uma breve explicação teórica sobre estes materiais, os polímeros emissores e os polímeros condutores iônicos que são acrescidos de sal.

2.1.1 Polímeros

Os polímeros são materiais constituídos de uma grande quantidade de unidades repetitivas chamadas de meros, cujas estruturas dependem de unidades estruturais menores chamadas de monômeros. Eles são ligados por um processo denominado de polimerização e formam longas cadeias que podem, eventualmente, possuir ramificações. Suas propriedades físico-químicas dependem diretamente de suas características estruturais e morfológicas. Seu grande potencial de aplicação na ciência vem de sua grande variedade de propriedades térmicas, mecânicas, óticas e elétricas.

Sua cadeia principal é formada, principalmente, por ligações entre carbonos, o que faz com que os polímeros sejam regidos por estas ligações. Sabe-se que o carbono tem uma configuração eletrônica que permite a hibridização entre os orbitais s e p . A principal hibridização eletrônica é a hibridização sp^2 , que tem três ligações simples (σ) e uma ligação dupla (π), sendo que este fica entre os dois carbonos vizinhos.

As ligações simples (σ) e dupla (π) são mostradas na **Figura 4** a (UFOP, 2015), enquanto que a hibridização sp^2 do carbono é mostrada na **Figura 5** (SLIDESHARE, 2015).

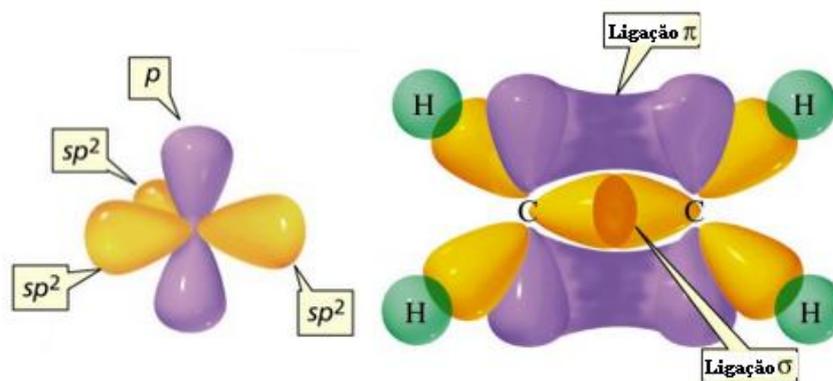


Figura 4: Hibridização sp^2 e representação das ligações σ e π do carbono.
Fonte: UFOP (2015).

HIBRIDIZAÇÃO sp^2 DO CARBONO

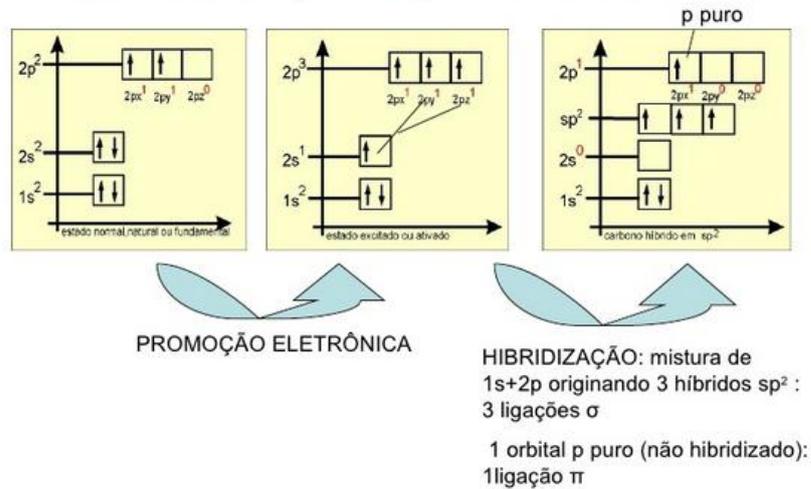


Figura 5: Esquema da hibridização do carbono e as ligações σ e π .
Fonte: Slideshare (2015).

A propriedade de maior destaque nos polímeros é sua facilidade de alterar sua condutividade elétrica em várias ordens de grandeza quando submetidos ao processo de dopagem. Shirakawa, MacDiarmid e Heeger receberam o prêmio Nobel de Química em 2000 por demonstrarem que uma certa família de polímeros pode ter comportamento metálico através da dopagem. Em seu artigo pioneiro eles demonstraram um polímero dopado com condutividade de 38 S/cm, um aumento da ordem de 10^7 comparado com o material não dopado (SHIRAKAWA et al., 1977). Um valor baixo se comparado com os metais que tem condutividade 1000 vezes maior tipicamente. Hoje em dia, polímeros dopados podem atingir mais de 1000 S/cm e estão comercialmente disponíveis, como o PEDOT:PSS, por exemplo (KIM et al., 2011).

O processo de dopagem ocorre quando o polímero altera sua condutividade devido à facilidade que os orbitais π tem de doar (oxidação) elétrons ou recebê-los (redução), formando íons no material (AUGUSTO, 2009). Além disso, esses materiais têm alternância entre ligações simples e duplas da cadeia principal, o que provoca a dimerização do sistema, que é a diferença no comprimento entre as ligações duplas e simples, levando o sistema de condução unidimensional a obedecer ao princípio da instabilidade de Piers (KITTEL, 2005), o que gera um gap eletrônico no meio da banda de energia, que é mostrado na página seguinte, na **Figura 6** (FARIA, 2008).

A sobreposição dos orbitais moleculares de cada monômero na cadeia polimérica leva à formação de orbitais moleculares de fronteira, denominados de **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – orbital molecular não ocupado de mais baixa energia) e o **HOMO**

(*Highest Occupied Molecular Orbital* – orbital molecular ocupado de mais alta energia). Esses níveis energéticos são desdobrados pelo princípio da exclusão de Pauli nas ligações entre cada par de meros, o que faz com que mais desdobramentos de níveis energéticos ocorram quanto maior for o número dessas unidades. Dessa forma, para um número elevado de unidades monoméricas ocorre a formação de bandas de energia, na qual o HOMO está relacionado com o topo da banda de valência e o LUMO com o fundo da banda de condução. O **gap**(E_g) é a diferença entre esses níveis de energia, que está representado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Ele é a região energeticamente proibida e é responsável pelas propriedades optoeletrônicas dos materiais. Nos polímeros conjugados seu valor fica entre 1,5eV e 3ev (MATYBA, 2011).

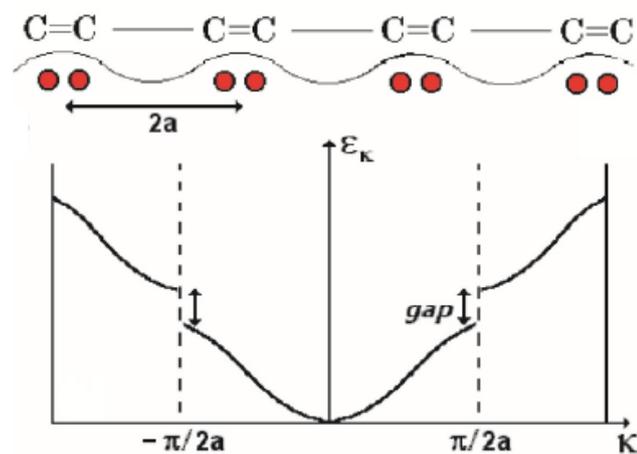


Figura 6: Representação de uma cadeia conjugada de carbono seguindo a desigualdade de Pierls e sua representação em diagrama de energia.
Fonte: Faria (2008).

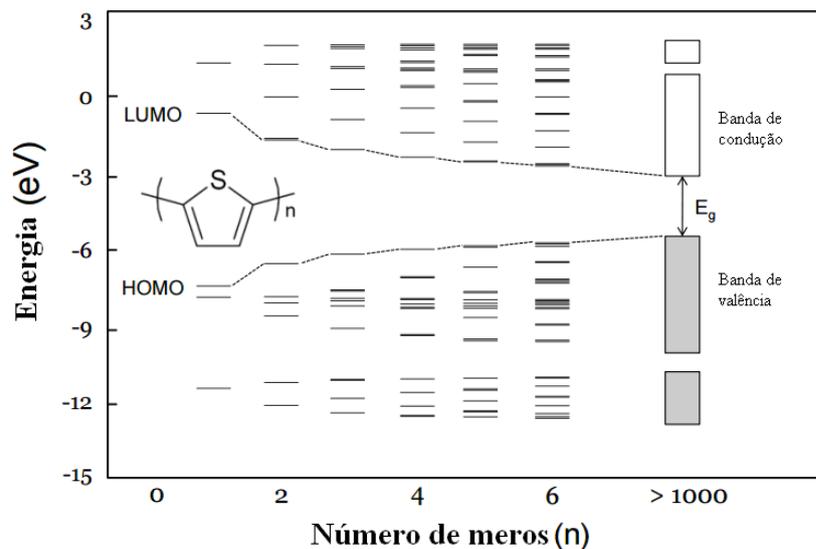


Figura 7: Representação dos níveis de energia para um polímero conjugado em função do número de meros na cadeia principal.

Fonte: Matyba (2011).

Com relação à condução elétrica nos polímeros conjugados, pode-se dizer que ela se dá pelos portadores de carga, o *elétron* para cargas negativas, e os *buracos* (que são regiões com falta de elétrons) para cargas positivas. Esses portadores interagem com a estrutura molecular do material deformando-a. A condutividade é aumentada devido a defeitos na estrutura causados por essas deformações. No caso de uma oxidação, elétrons são retirados da banda de valência e ocorre a deformação da estrutura da molécula, o que gera uma região carregada positivamente, um cátion radical. Essa região é o que chamamos de pólaron, que é o portador de carga do polímero (AUGUSTO, 2009). O oposto pode ocorrer no processo de redução. Um exemplo da deformação na estrutura do PPV e um exemplo da geração de pólarons por perda ou ganho de elétrons são mostrados na **Figura 8** (GOZI, 2011).

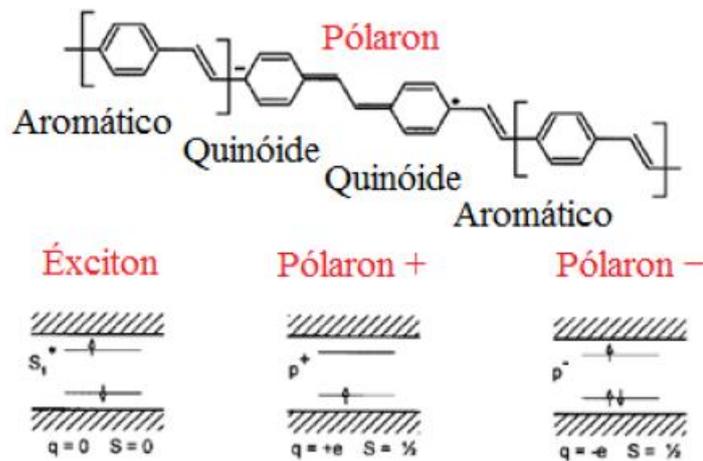
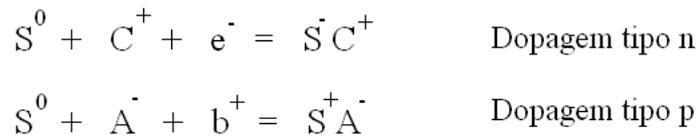


Figura 8: Esquema de um pólaron na estrutura química do PPV e seus diagramas de energia. Fonte: Gozzi (2011).

Onde: q e S são a carga elétrica e o spin respectivamente.

Nas LECs, o polímero emissor está envolto por um polímero transportador de íons dopado com um sal (eletrólito) e essa blenda está sanduichada entre dois eletrodos de injeção. Na presença de eletrodos de injeção e de um eletrólito, o polímero emissor pode ser dopado eletroquimicamente. Os eletrodos injetam os portadores de carga no semiconductor que estava neutro, além de atraírem cátions e ânions dissociados do sal para suas bordas. O elétron carrega negativamente o material (processo de redução) e é balanceado pelo cátion do sal denominado de contra íon. Essa é chamada de dopagem do tipo n. Na dopagem tipo p ocorre o contrário. Os buracos são injetados pelos eletrodos, carregam positivamente o material e são balanceados pelos ânions. Um esquema do processo é mostrado abaixo:



Onde: “S” é o semiconductor neutro(0), oxidado(+) ou reduzido(-); “C” o cátion; “A” o ânion; “e” o elétron e “b” o buraco.

Os casos de dopagem de ambos os tipos, p e n, são representados na **Figura 9** (GOZI, 2011) com seus respectivos diagramas de energia. Para a dopagem do tipo n aparece um nível de energia permitido dentro da região proibida próxima a banda de condução. Por outro lado, na dopagem do tipo p esse nível aparece próximo a região da banda de valência. Mais níveis desse tipo aparecerão quanto maior for o número de defeitos no semiconductor.

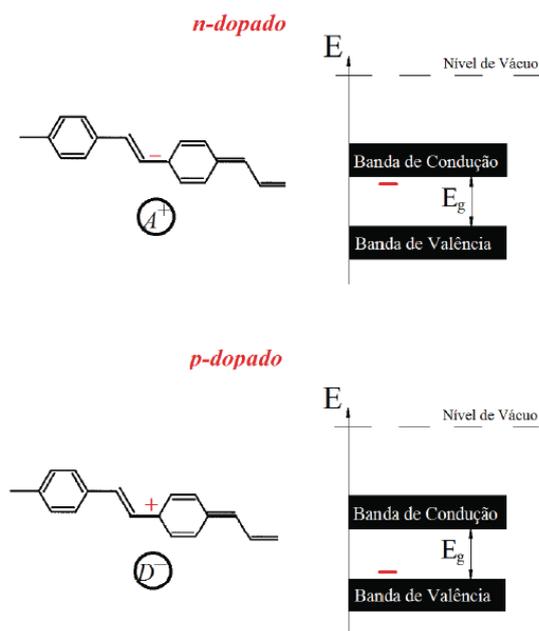


Figura 9: Processo de dopagem e diagrama de níveis.
Fonte: Gozzi (2011).

2.1.2 Eletrólitos poliméricos

Como mencionado anteriormente, à fabricação de uma LEC é adicionada, além do polímero emissor, uma solução eletrolítica polimérica. Sua adição se dá no intuito de melhorar o processo de dopagem e a injeção dos portadores de cargas. Normalmente esses eletrólitos são formados por sais com íons metálicos dissolvidos em uma matriz polimérica e possuem uma alta condutividade iônica. Os primeiros eletrólitos poliméricos foram estudados por Fenton (1983), em 1973 cujos estudos revelaram interações de vários sais com o óxido de

polietileno mais conhecido como PEO (*poli(ethylene oxide)*). Este material é o mais comumente utilizado como polímero “hospedeiro”, e também o polímero estudado nesta dissertação. O motivo pelo qual ele é tão favorável à utilização em LECs é que, além de ter fácil dissolução em solventes orgânicos, ele apresenta energias de ligação entre ele e os íons mais favoráveis do que as energias dos pares iônicos entre si, condição essa que é necessária para o processo de dopagem eletroquímica. Além disso, ele é um polímero semicristalino e suas propriedades de condução iônica dependem diretamente da temperatura de medida (WENZEL, 2014).

Levando-se em conta a dissociação, que é o processo químico no qual os compostos têm seus íons separados, e a solvatação, que é quando uma molécula polar se dissolve em solventes também polares, podemos concluir que uma das características importantes nos eletrólitos poliméricos é que, além de conterem sal ou portadores iônicos, eles devem ter baixa energia de dissociação, o que permite a ligação desses íons com o centro de solvatação do polímero hospedeiro (SOUSA, 2014). Na maioria dos artigos acadêmicos e teses os sais mais utilizados são aqueles contendo íons de Lítio, que são sais comumente usados em soluções eletrolíticas de baterias. No entanto, outros íons metálicos podem ser usados. Nesta dissertação investigamos qual a influência desses íons no processo de dopagem eletroquímica, comparando sais de Li, K, Na e Zn comumente usados no mercado. Uma explicação mais detalhada é feita nos Capítulos 3 e 5.

O PEO, quando complexado com um sal fica extremamente polar. Então, geralmente o polímero eletroluminescente deve ser apolar. Saima Alem e Jun Gao (2008) mostraram que o tratamento térmico a uma temperatura acima da temperatura de fusão do PEO (60°C) leva a uma otimização das propriedades morfológicas e do desempenho das LECs, pois acima desta temperatura ocorre a quebra das fases cristalinas e a condução iônica é mais eficiente nas regiões amorfas. Por essa razão, todos os dispositivos feitos nesta dissertação tiveram a solução do PEO tratado acima de 60°C.

2.2 Processo físico envolvido na emissão de luz

Embora haja atualmente um grande número de pesquisas sobre LECs, os mecanismos envolvidos em seu funcionamento ainda não são consenso entre a comunidade científica. Atualmente existem basicamente três modelos que buscam explicar tal problema. Eles são o modelo de Difusão (MELLO et al., 1998), o modelo da Dopagem Eletroquímica (PEI et al., 1995; SMITH, 1997) e, o terceiro, chamado de Modelo Unificado ou Misto (VAN REENEN,

2010). Este último afirma que ambos são válidos, porém com ordens de relevâncias diferentes dependendo do experimento.

2.2.1 Modelo de Difusão

No modelo de Difusão é assumido que as cargas iônicas estão dispersas uniformemente por todo o dispositivo e que, ao se aplicar um campo elétrico externo, os íons se deslocam para as interfaces do dispositivo. Neste modelo é admitido que, para valores baixos de voltagem, os íons vão se acumulando próximo aos eletrodos, os positivos juntos ao cátodo e os negativos juntos ao ânodo, permanecendo ali enquanto houver uma diferença de potencial aplicada, uma vez que os ânodos e cátodos são bloqueadores de íons. Um diagrama de bandas neste estágio é mostrado na **Figura 10**.

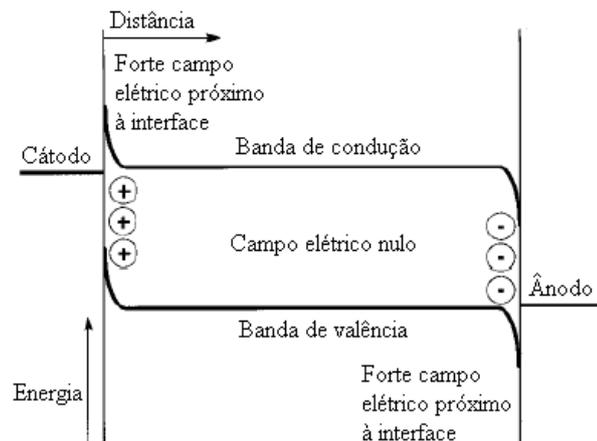


Figura 10: Diagrama de bandas de energia na ionização por difusão.
Fonte: Imagem adaptada de Mello et al. (1998).

Por consequência, são formadas duas camadas elétricas (*electric Double layers – EDLs*) que confinam grande parte da voltagem aplicada nas interfaces. Esta dupla camada elétrica é muito fina, da ordem de 1nm, resultando num enorme gradiente de campo elétrico na interface do eletrodo, independentemente da espessura do material, fazendo com que o campo no interior do material seja praticamente nulo. O intenso campo elétrico nas interfaces dos eletrodos promove a injeção de elétrons e buracos por tunelamento, e a movimentação dessas cargas no interior da camada ativa se dá por difusão devido ao grande gradiente de portadores eletrônicos existentes nas interfaces (SOUSA, 2014). Essa difusão de elétrons e buracos faz com que esses se recombinem formando éxcitons que, assim como no caso dos OLEDs, podem decair radiativamente emitindo luz do dispositivo, cujo comprimento de onda

depende diretamente do *gap* do material que, por sua vez, está relacionado com o HOMO e o LUMO. Como o campo é praticamente nulo no interior, a injeção de cargas depende apenas do campo nas interfaces, que não depende da distância entre os eletrodos e sim da distância entre as cargas iônicas e eletrônicas (GOZI, 2011), motivo pelo qual esse modelo propõe que a espessura da camada ativa influencia pouco sobre o funcionamento das LECs (veremos no Capítulo 5 que este resultado não é sempre verdadeiro). A independência das propriedades elétricas com a variação dos materiais empregados como eletrodos, neste modelo, é justificada pelo tunelamento através de barreiras de potencial de interface muito estreitas. Neste limite a taxa de injeção é fracamente influenciada pela magnitude da barreira de potencial (MELLO et al., 1998) ou pela sua forma (VAN REENEN, 2010).

2.2.2 Modelo de Dopagem Eletroquímica

O modelo da Dopagem Eletroquímica considera também a formação das duas camadas elétricas, porém não considera que o campo no interior seja nulo. Neste modelo considera-se que a injeção de elétrons e buracos pelos eletrodos contribui para a redução e oxidação do polímero emissor, que é neutralizado pelos cátions e ânions que atuam como contra íons. Dessa forma, a condução que ocorre pelos portadores eletrônicos injetados leva a uma dopagem tipo n próximo ao cátodo e à dopagem tipo p nas proximidades do ânodo. As regiões dopadas têm alta condutividade e estabelecem um contato ôhmico com os eletrodos. A validade disso foi experimentalmente confirmada como um dispositivo funcional com eletrodos de ouro estável em ar ambiente com distância entre eletrodos de 1mm e emitindo luz à uma tensão de 3V indicando a formação de um contato ôhmico entre os eletrodos e o semicondutor orgânico (SHIN; EDMAN, 2009).

Por esta razão é justificada a pouca dependência da função trabalho dos eletrodos nas propriedades elétricas e ópticas das LECs. À medida que a diferença de potencial aumenta as regiões n e p também aumentam e, com isso, elas vão se aproximando. Neste processo é registrado um aumento de corrente. Quando elas ficam muito próximas forma-se uma fina região de interface tornando o sistema um dispositivo do tipo p-i-n (região tipo (p), uma fina camada isolante de interface (i) e uma região tipo (n)). A região central, a junção p-n, por ser uma região isolante, está livre de portadores de cargas, bem como de íons, ou seja, o polímero emissor não está dopado. É nessa região que ocorre a maior queda de potencial, e também é nessa região isolante que ocorre a recombinação de cargas e a subsequente emissão da luz mantendo a neutralidade da camada. A **Figura 11**, na página seguinte, mostra um diagrama de

energia para essa situação. Por essa razão se justifica a pouca sensibilidade à espessura da camada ativa e aos eletrodos, uma vez que o que importa é a região de interface central (novamente chamamos a atenção que como veremos no Capítulo 5 que este resultado não é sempre verdadeiro). Também fica explicado o porquê da possibilidade de se inverter a polaridades nas LECs já que, nesta situação, os íons se movem no sentido contrário e as regiões são formadas de forma invertida ocorrendo, por fim, o mesmo fenômeno de emissão. Um esquema da formação da junção p-n é mostrado na **Figura 12**, na página seguinte. Como o campo elétrico nas regiões dopadas é praticamente desprezível, o transporte nessa região ocorre por difusão, enquanto que na região isolante existe alto campo elétrico. Neste modelo, a energia do gap é dada por $E_g = e.V$, onde V é a tensão de operação.

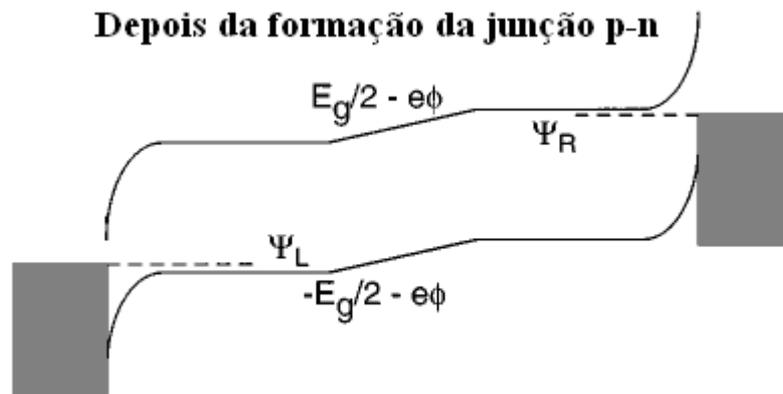


Figura 11: Diagrama de energia esquemático de uma LEC segundo o modelo de dopagem eletroquímica.

Fonte: Smith (1997).

Onde: E_g é a energia do gap, Ψ_R e Ψ_L são os potenciais das barreiras dos eletrodos.

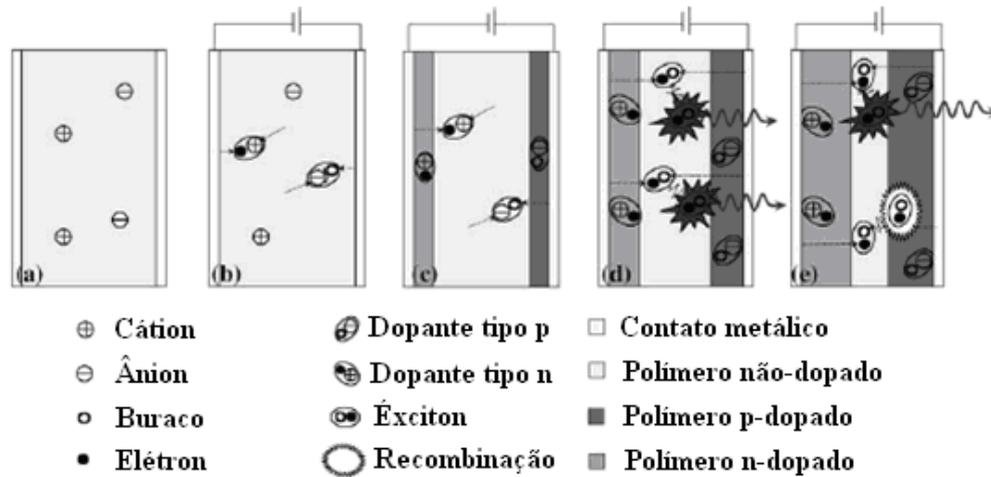


Figura 12: Processos de formação da dopagem eletroquímica.
 Fonte: Fang, Matyba e Edman (2009).

Onde: (a) Polímero contendo sal rico em íons; (b) formação dos pares cátion + polímero reduzido ou ânion + polímero oxidado; (c) formação das regiões dopadas do tipo p e n; (d) recombinação fraca de cargas na região neutra; (e) alta taxa de recombinação na região central neutra do dispositivo.

Podemos dizer que os modelos de Difusão e de Dopagem Eletroquímica divergem em alguns aspectos. No primeiro o campo no interior do dispositivo é nulo, porém intenso nas interfaces com os eletrodos. No segundo o campo é intenso na região central isolante entre as regiões dopadas do dispositivo, porém baixo dentro destas. No entanto, ambos os modelos justificam o alto tempo de resposta das LECs, uma vez que nos dois casos depende-se da mobilidade de íons e da formação das duas camadas elétricas. Uma comparação de ambos os modelos é feita na **Figura 13**, na página seguinte (NATURE MATERIAL, 2015).

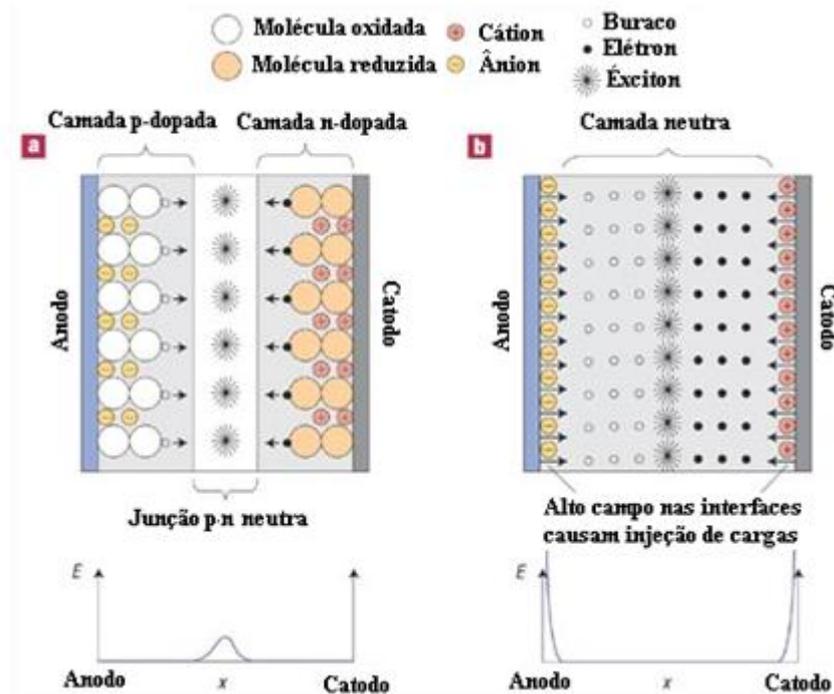


Figura 13: Comparação entre o modelo da difusão e o eletroquímico.
 Fonte: Nature Material (2015).

Onde: (a) modelo da dopagem eletroquímica; (b) modelo da difusão.

2.2.3 Modelo Unificado ou Misto

O modelo Unificado, desenvolvido por Matyba (2011), diz que um ou outro modelo pode funcionar, dependendo das condições de operação do dispositivo.

Quando a injeção de cargas é limitada, ou seja, quando a tensão não é suficiente para injetar uma quantidade considerável de cargas no dispositivo, o processo de dopagem é fraco e o processo dominante é o de difusão, pois a tensão é somente suficiente para que os íons se distribuam nas interfaces do dispositivo e, posteriormente, auxiliando na injeção de portadores por tunelamento (**Figura 14a**). Porém, quando não há limitação na injeção de cargas, ou seja, quando a tensão é suficientemente alta para que a taxa de injeção de cargas no dispositivo seja alta, pode ocorrer dopagem eletroquímica, ocorrendo separação dos íons no dispositivo e formação das regiões dopadas p e n, com posterior formação da camada i. Ou seja, quando a tensão aplicada na camada é suficientemente alta o polímero é oxidado no anodo e reduzido no catodo. A neutralidade de carga é mantida e estabilizada e pela provisão de contra íons das camadas dopadas tipo p e n formadas no início do processo (**Figura 14b**). Sob contínua influência do campo elétrico aplicado, estas regiões se estendem em direção ao centro da

camada formando uma junção p-n induzida eletroquimicamente, onde portadores tipo p e n se encontram e se recombinam emitindo fótons (**Figura 14c**).

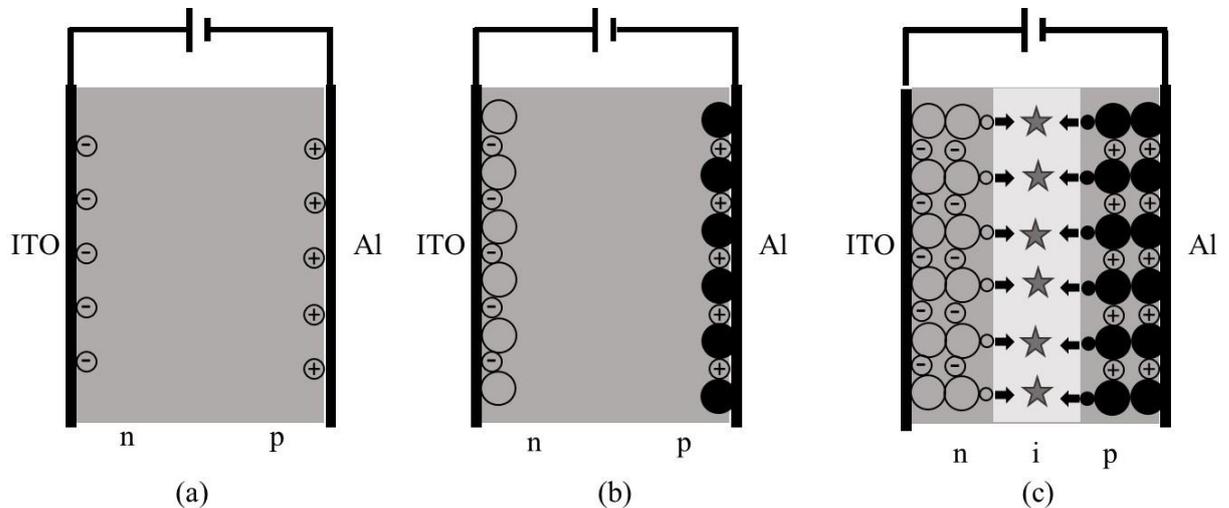


Figura 14: Diagrama esquemático do processo de eletroluminescência de uma LEC do ponto de vista do modelo unificado.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: ânions (sinal de menos circulado); cátions (sinal de mais circulado); moléculas oxidadas (círculos abertos grandes); moléculas reduzidas (círculos fechados grandes); buracos (círculo aberto pequeno); elétrons (círculo fechado pequeno) e fótons (estrelas).

Neste modelo é admitido que os eletrodos e a espessura podem influenciar, possivelmente, no funcionamento das LECs uma vez que o processo depende da injeção de cargas (oxidação e redução dos polímero) e não somente da injeção por tunelamento. Os eletrodos influenciariam na barreira de potencial para injeção de cargas devido às suas funções trabalho. Dessa forma, quando o processo de dopagem é dominante. A injeção de cargas pode ser ruim devido à barreira criada pelos eletrodos, e isso influenciaria na formação das duas camadas e da junção p-n (HOHERTZ, 2008; SHIN, 2007). Este ponto contradiz em parte a informação da não dependência das funções trabalho dos eletrodos.

A espessura poderia influenciar na eficiência de operação dos dispositivos devido a uma descentralização da região de recombinação e conseqüente aniquilamento de éxcitons. Ou seja, em dispositivos com camada ativa muito fina e com pouco eletrólito, a formação da EDL pode, em princípio, permitir a injeção de cargas e a emissão de luz diretamente. Porém, camadas muito finas levam a uma região de recombinação muito próxima aos eletrodos que são reconhecidamente sítios de aniquilamento de fluorescência. No entanto, se a camada ativa é muito espessa e alguns íons livres permanecem aleatoriamente distribuídos, a injeção inicial

de cargas é compensada pela migração iônica fazendo com que o tempo de resposta e estabilização da dopagem aumente muito. Uma das investigações experimentais feitas nesta dissertação leva exatamente à conclusão de que a espessura realmente influi nesses parâmetros, como é mostrado no Capítulo 5. Porém, a uma alta eficiência quântica das LECs em comparação à OLEDs fabricados com similar arquitetura e mesma faixa de tensão de operação tem sido atribuída a um melhor balanceamento de na injeção de elétrons e buracos, bem como uma região de emissão favorável localizada no centro da camada orgânica.

2.3 Outras camadas e suas funções

Com relação à mobilidade de cargas, pode-se dizer que a maioria dos semicondutores tem propriedades de transporte tanto de elétrons quanto de buracos. A grande dificuldade é que, para a maioria desses materiais, os elétrons têm mobilidade de ordens de grandeza menor do que a mobilidade de buracos (KEPLER et al., 1995; CHEN et al., 1999), o que torna a recombinação de cargas desbalanceada, exigindo que camadas adicionais como as CIEs (camada injetora de elétrons), CIBs (camada injetora de buracos) e as CTBs (camada transportadoras de buracos) devam ser adicionadas para contribuir para o funcionamento dos dispositivos.

2.3.1 Injetores de cargas

Uma injeção de cargas eficiente, através dos eletrodos nas camadas orgânicas de dispositivos eletroluminescentes, tem muita influência na emissão de luz e na voltagem de operação. Geralmente, pode-se conseguir uma menor tensão elétrica de operação aliada a uma alta eficiência fazendo contato ôhmico entre as camadas orgânicas e os injetores de cargas e maximizando-se a velocidade de escoamento de ambas as correntes. Portanto, a injeção e o transporte de cargas tem papel crucial na otimização da eficiência em dispositivos emissores de luz. Uma injeção desbalanceada de cargas pode gerar um excesso ou falta de corrente, o que não contribui para a emissão de luz.

2.3.1.1 Injetores de elétrons

O desafio quanto aos injetores de elétrons é o de superar a barreira de potencial criada entre o contato metálico e o LUMO do material orgânico. Os elétrons devem ter uma energia

para vencer essa barreira e passar para a próxima camada. Dessa forma, faz-se necessária a utilização de metais com baixa função trabalho como o K, Na, Li, Mg e Ca. Contudo, esses metais têm a desvantagem de serem muito reativos quimicamente o que os torna suscetíveis à oxidação e corrosão, reduzindo o tempo de uso dos dispositivos com eles fabricados. Neste caso é mais atraente a ideia de se usar ligas metálicas. No entanto, essas ligas têm outra dificuldade que é a deposição de seus filmes finos. Portanto, para fins de pesquisa costuma-se usar o Alumínio como catodo, visto que, mesmo tendo uma função trabalho não tão baixa (4,28 eV), ele é de fácil deposição térmica. Todos os dispositivos fabricados em nosso trabalho de laboratório para esta dissertação foram feitos utilizando o Alumínio como catodo.

2.3.1.2 Injetores de buracos

Como é de se esperar, para o caso de injetores de buracos ocorre o contrário. É necessário um eletrodo de alta função trabalho, próxima à do HOMO do material orgânico. A barreira de potencial para a injeção de buracos é geralmente quantificada como a diferença de energia entre a função trabalho do anodo e o potencial de ionização do composto orgânico. Porém, alguns estudos indicam que esta é somente uma aproximação, existindo outros fatores como a boa adesão entre filmes orgânicos e o anodo, e estados de defeito entre a interface que podem também influenciar nesta questão (O'BRIEN et al., 1998). Tendo em vista que em OLEDs e LECs é desejado que a luz saia do dispositivo, não é interessante que o anodo seja um metal, pois este impediria a passagem da luz. Por essa razão, os metais são geralmente substituídos por óxido transparentes condutores (TCOs) para esta finalidade.

Dentre os TCOs, o mais comumente usado como anodo é o Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO). Ele é importante porque reúne características boas para essa função, como boa condutividade, transparência e alta função trabalho. O filme de ITO é um semicondutor com baixa resistividade elétrica, 5000 e 10000 (S/cm)⁻¹ (KIM et al., 1999). Este baixo valor é devido a uma alta concentração de portadores, já que o nível de Fermi neste material está localizado acima do nível de condução. A degenerescência é causada por vacâncias de oxigênio criadas durante a deposição do filme e a sucessiva substituição por átomos de Estanho. A concentração de portadores em filmes de ITO de alta condutividade está na faixa de 10²⁰-10²¹cm⁻³ (KIM et al., 1999). A função trabalho do ITO varia entre 4,5 e 5 eV e é fortemente dependente dos métodos de tratamento das superfícies. Além disso, o ITO é um semicondutor de gap largo (entre 3,5 e 4,3 eV) e, portanto, possui alta transmissão na

região do visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Todos os dispositivos nessa dissertação foram feitos com uma camada de ITO como injetor de buracos.

Outro material que tem essa função, que é amplamente empregado, seja como eletrodo orgânico ou como camada intermediária, é o PEDOT: PSS. Sabe-se que ele tem propriedades de injeção de buracos e, por esta razão, pode ser usado como eletrodo orgânico. Uma vantagem sobre o ITO de se usar o PEDOT como eletrodo é a possibilidade de trabalhar com substratos flexíveis. Além disso, diversos estudos vêm mostrando que ele pode otimizar a performance e estabilidade de OLEDs e LECs se for inserido como uma camada intermediária entre o eletrodo injetor de buracos (como o ITO, por exemplo) e a camada eletroluminescente. O PEDOT:PSS pode ser diluído em solução aquosa e filmes uniformes, transparentes e condutivos podem ser feitos com ele por qualquer técnica de deposição de solução como, por exemplo, o *spin-coating* (PROPRIEDADES DO PEDOT:PSS, 2015). Uma de suas propriedades mais importantes é a alta função trabalho e, por isso, serve como um facilitador de injeção de cargas, uma vez que ele diminui a barreira de potencial entre o eletrodo e a camada ativa.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são mostradas as características dos materiais utilizados na fabricação das LECs, bem como os procedimentos experimentais de corte, corrosão e limpeza de substratos, solução de compostos e fabricação de dispositivos por deposição térmica e *spin-coating*.

3.1 Materiais

Todos os dispositivos dessa dissertação foram fabricados na forma de heterojunção de camadas, cada uma com uma determinada função, como foi explicado no Capítulo 2. As camadas foram depositadas pelas técnicas de *spin-coating* e deposição térmica (ver seções 3.2.4 e 3.2.5).

Nesta dissertação vamos adotar uma convenção para abreviatura da disposição de camadas nestes dispositivos. Para um dispositivo bicamada com CIB e CEL, fica assim:

Vidro/ ITO (150 nm)/ CIB (X1 nm)/ CEL (X2 nm) / Al (X3 nm); onde Xn é a espessura de cada camada.

Utilizamos como eletrodo injetor de buracos o ITO que já vem de fábrica depositado sobre os substratos de vidro. Sobre essa camada foi depositada uma camada de outro injetor de buracos PEDOT:PSS com a função de otimizar a eficiência e estabilidade dos dispositivos. Em seguida, para cada um dos diferentes dispositivos, foi colocado um filme feito com uma mistura do polímero emissor, o polímero condutor de íons, e um sal. Em todos os casos o polímero utilizado como emissor foi o Poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenilvinileno], mais conhecido como MEH-PPV. O polímero condutor de íons foi o PEO. Foram usados 8 tipos diferentes de sais. Primeiramente foi feita uma comparação entre uns dos mais comumente usados na literatura de eletrônica orgânica que são o Bis(trifluorometano) sulfonimidade Lítio(sal de Li), o Trifluorometanossulfonato de Potássio(sal de K), o Trifluorometanossulfonato de Sódio(sal de Na) e o Trifluorometanossulfonato de Zinco(sal de Zn). Em seguida, foram usados vários sais com o íon Sódio, porém com ligantes diferentes. Nesse caso foram testados o Carbonato de Sódio, o Acetato de Sódio tri-hidratado, o Sulfato de Sódio e o Cloreto de Sódio. A última camada do dispositivo é o eletrodo de Alumínio que é a única camada depositada termicamente.

3.1.1 MEH-PPV

O MEH-PPV é um polímero conhecido por emitir na região do laranja. Ele se encontra na forma sólida à temperatura ambiente, mas pode ser facilmente dissolvido em diversos solventes orgânicos. O polímero utilizado neste trabalho foi comprado da empresa LUMTEC e dissolvido em clorofórmio em diversas concentrações. Em seguida, foi levado a ultra-som por uma hora a 60°C para completa dissolução. A fórmula estrutural desse polímero é dada na **Figura 15** (SUN, LI, PEI, 2007):

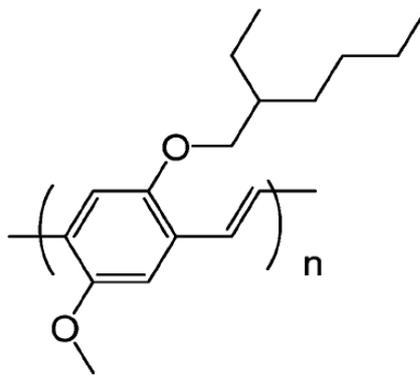


Figura 15: Fórmula estrutural do MEH-PPV.

Fonte: Sun, Li, Pei (2007); Estrutura química do MEH-PPV (2015).

Algumas propriedades desse material são mostradas no **Quadro 1**.

Quadro 1: Propriedades do MEH-PPV

MEH-PPV	
Massa Molecular	40,000 – 70,000 g/mol
Máximo de Absorção	480 nm
HOMO	5,3 eV
LUMO	3eV
Máximo de Emissão	580 nm
Região de reabsorção	520 – 560 nm

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

A **Figura 16**, na página seguinte, mostra a absorção UV-vis e o espectro de eletroluminescência para o MEH-PPV em filmes finos.

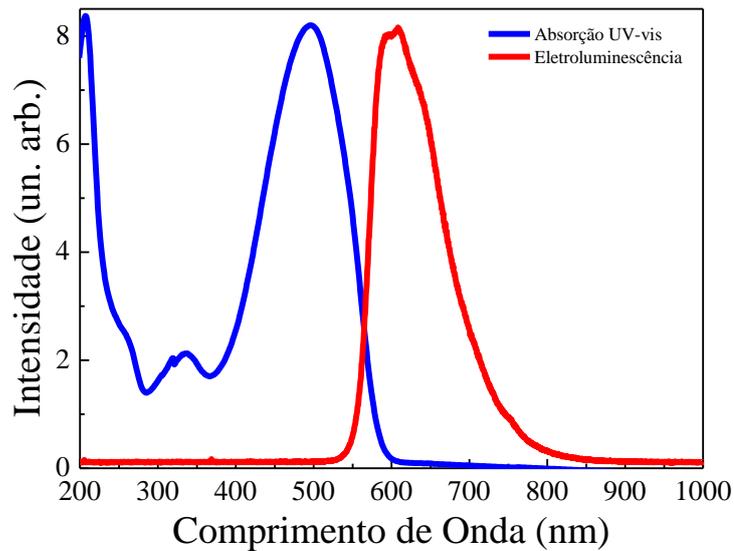


Figura 16: Absorção UV-vis e espectro de eletroluminescência para o MEH-PPV.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

Na **Figura 16** existe uma região de sobreposição entre a emissão e a absorção. Dessa forma, há hipótese de reabsorção de luz.

3.1.2 PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS é um complexo poli-eletrolítico que se tornou muito atrativo para a eletrônica orgânica quando descobriu-se que a performance e estabilidade de OLEDs e LECs podem ser melhoradas colocando-se uma camada desse material entre a camada ativa e a camada de ITO. Esse material tem a vantagem de fácil diluição em água, além de poder formar filmes finos, condutivos e transparentes através de técnicas de deposição processadas por solução como, por exemplo, o *spin-coating*. Ele tem alta função trabalho o que faz com que ele sirva como uma ponte que facilita a injeção de cargas através das barreiras de potencial do eletrodo à camada ativa.

A fórmula estrutural do PEDOT:PSS é mostrada na **Figura 17**, na página seguinte (PROPRIEDADES DO PEDOT:PSS, 2015):

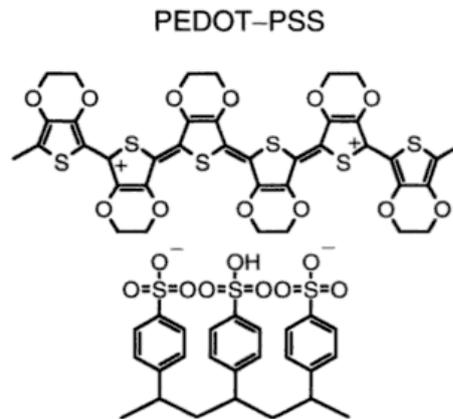


Figura 17: Fórmula estrutural do PEDOT:PSS.

Fonte: Propriedades do PEDOT:PSS (2015).

A condutividade deste material pode variar muitas ordens de grandeza, dependendo do método de polimerização usado. Normalmente, ela vai de 0,03 S/cm a 80S/cm. A absorção UV-Vis do PEDOT:PSS é mostrada na **Figura 18**. Podemos observar que a região de absorção desse material é diferente da do MEH-PPV e, portanto, a probabilidade dele absorver a luz da camada emissora é baixa.

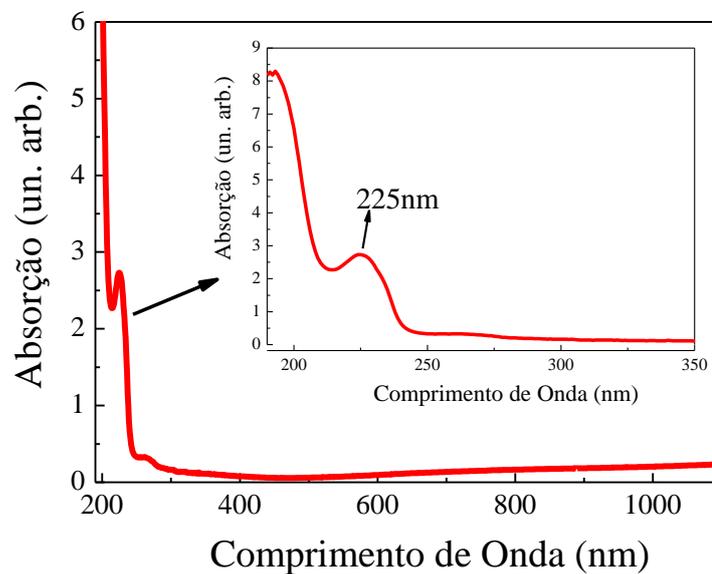


Figura 18: A linha contínua mostra a absorção UV-Vis para o PEDOT:PSS diluído em água.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

A figura acima mostra que há pouca probabilidade desse material absorver a luz proveniente da camada emissora, já que sua absorção está numa região diferente da emissão do MEH-PPV.

O PEDOT:PSS utilizado neste trabalho foi comprado da Sigma-Aldrich e veio diluído em água. Depois de depositado sobre os substratos, e pelo fato de ser diluído em água, é necessário fazer um tratamento térmico a temperaturas acima de 100°C para a completa evaporação da água e secagem do filme. No entanto, a temperatura desse tratamento não deve exceder os 230°C, pois acima desse valor o PEDOT:PSS pode degradar.

3.1.3 PEO

O PEO é um polímero condutor de íons e tem geralmente elevada massa molecular, podendo ser comercialmente encontrado entre 100.000 a 8.000.000 g/mol. O usado neste trabalho foi encomendado da ALFA-AESAR e tem massa molecular de 5.000.000 g/mol. Ele foi diluído em cicloexanona em diversas proporções e deixado em ultra-som por uma hora a 60°C. Sua função principal é a de facilitar a dissociação dos íons presentes no sal, acelerando o processo de dopagem eletroquímica, uma vez que ele apresenta energias de ligação mais favoráveis entre ele e os íons do que entre os pares iônicos entre si. Dessa forma, ele diminui a energia de dissociação do eletrólito (energia necessária para separar os íons) e aumenta a condutividade iônica. Sua fórmula estrutural é mostrada a seguir na **Figura 19** (SOUSA, 2014):

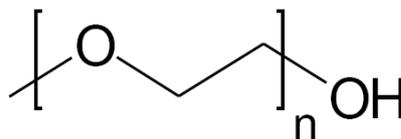


Figura 19: Fórmula estrutural do PEO.
Fonte: Sousa (2014).

3.1.4 Sais

Foram usados nesta dissertação 8 tipos diferentes de sais. Primeiramente foi feita a comparação entre quatro sais com íons metálicos diferentes. Todos foram diluídos em cicloexanona e deixados em ultra-som por uma hora a 60°C. Eles foram o *Bis(trifluorometano) sulfonimidade Lítio*, o Trifluorometanossulfonato de Potássio, o Trifluorometanossulfonato de Sódio e o Trifluorometanossulfonato de Zinco. Suas fórmulas estruturais são dadas na **Figura 20**, na página seguinte.

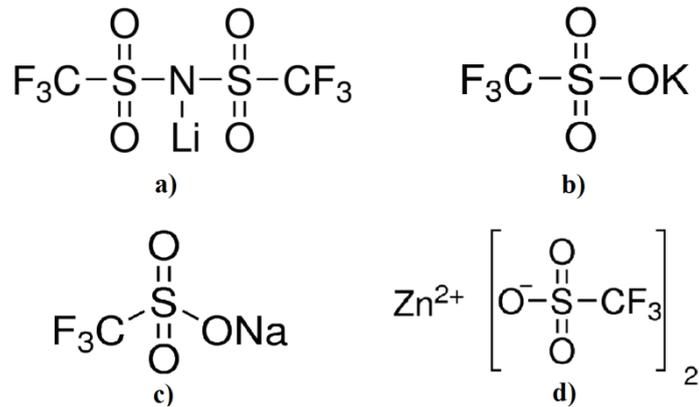


Figura 20: Fórmulas estruturais de (a) Sal de Li, (b) Sal de K, (c) Sal de Na, (d) Sal de Zn.
 Fonte: Estrutura química dos sais comerciais (2015).

Posteriormente constatou-se que o sal de Sódio foi o que apresentou maior intensidade de emissão, como será discutido adiante, no Capítulo 5. Com intuito de se explorar melhor estes resultados e investigar a influência do contra íon na performance dos dispositivos, fizemos um estudo comparativo com mais quatro sais, todos com o metal Sódio, mas com contra íons diferentes. Os sais de Na foram diluídos em água em várias concentrações e levados a ultra-som por uma hora à temperatura de 60°C. Esses sais foram o Carbonato de Sódio, o Acetato de Sódio tri-hidratado, o Sulfato de Sódio e o Cloreto de Sódio. Suas fórmulas estruturais são dadas a seguir na **Figura 21**.

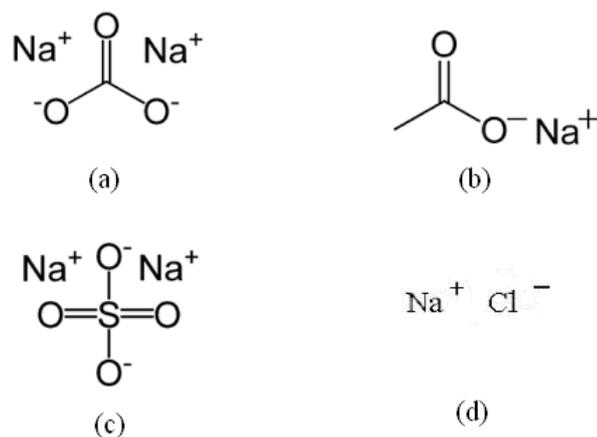


Figura 21: Estrutura química dos sais de Sódio.
 Fonte: Wikipédia (2017a e b); Glúon (2017); Uol (2017).

Onde: (a) Carbonato de Sódio (WIKIPÉDIA, 2017a), (b) Acetato de Sódio tri-hidratado (GLÚON, 2017), (c) Sulfato de Sódio (WIKIPÉDIA, 2017a), (d) Cloreto de Sódio (UOL, 2017).

3.1.5 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são uma classe de materiais que vem recentemente sendo usada para a substituição da mistura eletrolítica de transportador de íons e sal. Algumas de suas vantagens em relação a esses materiais é que eles são solúveis na maioria dos solventes orgânicos, ricos em íons e estáveis a temperatura ambiente. Neste trabalho usamos dois novos líquidos iônicos sintetizados no grupo coordenado pelo Prof. Dr. Adilson David da Silva, do Departamento de Química da UFJF. Eles foram o *Iodeto de 4-hidroximetil-3-metil-1-hexil-1H-1,2,3-triazol-3-io* (ART100) e o *Iodeto de 4-hidroximetil-3-metil-1-dodecil-1H-1,2,3-triazol-3-io* (PHF057). Suas estruturas são mostradas na **Figura 22a e b**, respectivamente.

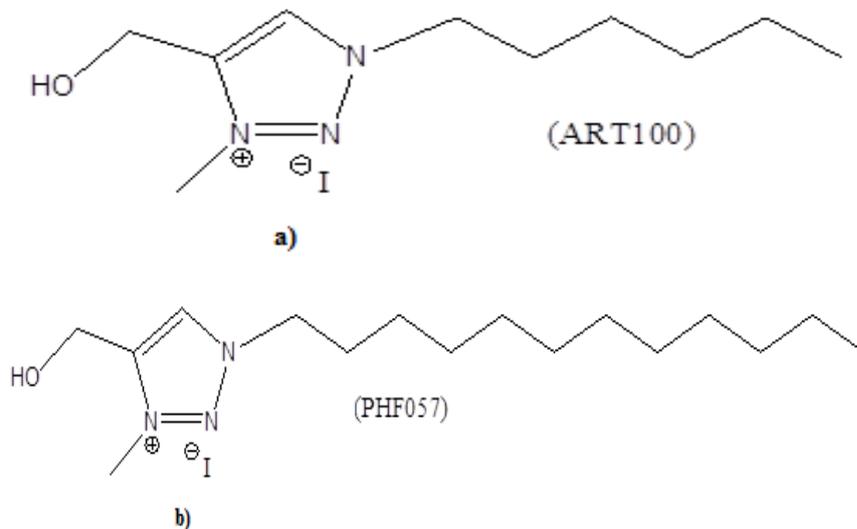


Figura 22: Estruturas químicas do a) ART100 e do b) PHF057.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

3.2 Procedimentos experimentais para fabricação de LECs

Nesta seção são mostrados todos os procedimentos e técnicas necessários para a fabricação de LECs. Esses procedimentos incluem primeiramente o corte, a corrosão e a limpeza dos substratos, seguidos da preparação das soluções e deposição das mesmas através da técnica de *spin-coating*. Por fim, é mostrada a deposição térmica do eletrodo metálico.

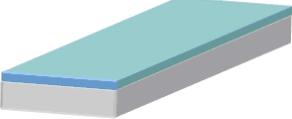
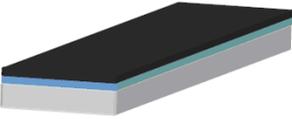
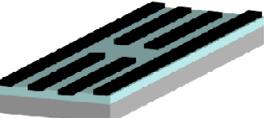
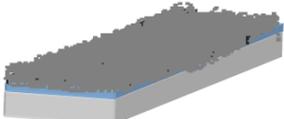
3.2.1 Corte e decapagem dos substratos

Primeiramente as lâminas de vidro/ITO encomendadas da empresa LUMTEC, com as dimensões de 5cm x 7,5cm, com uma resistência de folha de 15 Ω /sq, e espessura de 150mm

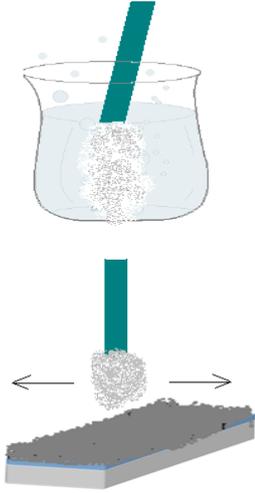
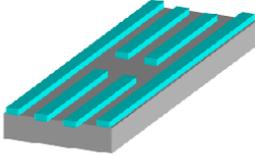
são cortadas seguindo-se um gabarito para que as peças depois de cortadas tenham a dimensão 1,25cm x 2,50cm para a construção dos dispositivos.

Para a fabricação das LECs é interessante que parte do ITO seja removida da superfície da lâmina, de forma que se possa obter mais de um dispositivo no mesmo substrato. Para isso, é feito o processo de decapagem do ITO, que é feito com padrões em fita adesiva. Primeiramente, toda a superfície do substrato é coberta com essa fita e, em seguida, com um estilete é cortado o padrão desejado de forma que a fita proteja a parte onde se deseja que o ITO permaneça sobre a lâmina. Depois é feita a corrosão do ITO através de uma reação química entre o ITO, zinco em solução aquosa e HCl, produzindo Cloreto de Estanho e Cloreto de Índio, que são esfregados com um cotonete, onde é feita a retirada do material. O processo de decapagem é mostrado a seguir no **Quadro 2**.

Quadro 2: Esquema do processo de decapagem e corrosão do ITO

Etapas	Descrição	Ilustração
1	A lâmina de Vidro/ITO é cortada no tamanho desejado de 1,25cm x 2,5cm.	 Vidro/ITO
2	Sua superfície é recoberta com fita isolante, tomando-se os cuidados necessários na boa adesão e não formação de bolhas.	 Vidro/ITO/fita isolante
3	Recorta-se com o bisturi a forma desejada para o padrão de ITO. Ao ser feita a retirada da fita cortada o ITO fica exposto para posterior corrosão.	 Vidro/ITO/ Fita isolante recortada
4	É espalhada sobre o substrato uma mistura de zinco em pó e água. É necessário aguardar a secagem dos produtos envolvidos.	 Vidro/ITO/ Fita isolante recortada/pasta de zinco

Continua...

5	<p style="text-align: right;">Continuação...</p> <p>Em seguida o cotonete é mergulhado em Ácido Clorídrico (70% em água) e esfregado sobre o zinco/ITO. Ocorre uma reação química que forma sais de Índio e Estanho, retirando a camada de ITO desprotegida. Dessa forma, a parte protegida pela fita fica inalterada, formando o padrão sobre o substrato.</p>	
6	<p>Ao final de todo o processo a fita é retirada e o padrão de ITO recortado permanece sobre sua superfície.</p>	 <p>Padrões de ITO sobre vidro</p>

Fonte: Adaptado de Quirino (2007).

3.2.2 Limpeza

Um fator de extrema importância na fabricação de qualquer dispositivo eletrônico é a limpeza dos substratos. Ela pode não só alterar a forma e qualidade das superfícies depositadas, como a própria eficiência do dispositivo e suas propriedades ópticas e elétricas. Dessa forma, todos os substratos, sejam eles de vidro, quartzo, silício ou vidro/ITO devem passar por uma série de processos de limpeza antes de serem utilizados como suporte para as camadas de material orgânico a serem depositadas.

Inicialmente, os substratos são limpos com lenços de papel embebidos em Éter de Petróleo, e esfregados até que a sujeira mais grossa seja totalmente retirada, juntamente com a gordura que possa estar presa ao material. O mesmo procedimento é feito novamente com lenço embebido em acetona. O uso de dois solventes com polaridades diferentes garante um melhor resultado. O motivo é que a solubilidade depende da polaridade, da capacidade de ionização, da formação de pontes de hidrogênio, da pressão, da temperatura e etc. A solubilidade dos compostos pode ser resumida pela frase muito usada em química que “Semelhante dissolve semelhante”. Compostos polares ou iônicos: dissolvem-se em água ou em substâncias igualmente polares (alcoóis, ácidos carboxílicos); compostos capazes de formar pontes de hidrogênio: dissolvem-se em solventes hidroxílicos (água, alcoóis), com

exceção daqueles cuja parte alquílica da molécula é superior a quatro ou cinco átomos de carbono; compostos apolares: dissolvem-se em éter etílico, benzeno, tolueno, hexano, ligroína, éter de petróleo e outros solventes não associados (AUCÉLIO, TEIXEIRA, 2015).

Em seguida, os substratos são colocados dentro de uma solução de 5 : 1 : 1 de Água (H_2O), Hidróxido de Amônia (NH_4OH) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) que é aquecida a $70^\circ C$ por aproximadamente 20 minutos. Esta solução é conhecida como solução RCA.

Os substratos são então enxaguados com água deionizada e colocados num béquer com 95% de água deionizada e 5% de detergente alcalino industrial, e fervidos a uma temperatura de $200^\circ C$ por 20 minutos. Após a limpeza com o detergente, eles são enxaguados repetidas vezes até que todo o detergente tenha saído. Eles são, então, novamente fervidos em água deionizada por mais 20 minutos.

Ao fim do processo anterior, eles são levados a ultra-som em álcool isopropílico por 15 minutos, processo no qual se espera que, além da água, partículas menores que estiverem suspensas sobre o substrato sejam retiradas.

Por fim, os substratos permanecem fechados dentro de um recipiente de vidro com álcool isopropílico até o momento de serem utilizados quando, então, são secos com um jato de nitrogênio. Antes da utilização para deposição de materiais orgânicos é ainda necessário que eles passem por uma última limpeza com Ozônio sob luz ultravioleta. Esta última etapa garante que eles fiquem bem secos, além de retirar possíveis materiais orgânicos ou gordurosos que ainda possam estar sobre sua superfície. Todo o processo de limpeza é resumido na **Figura 23**, na página seguinte.

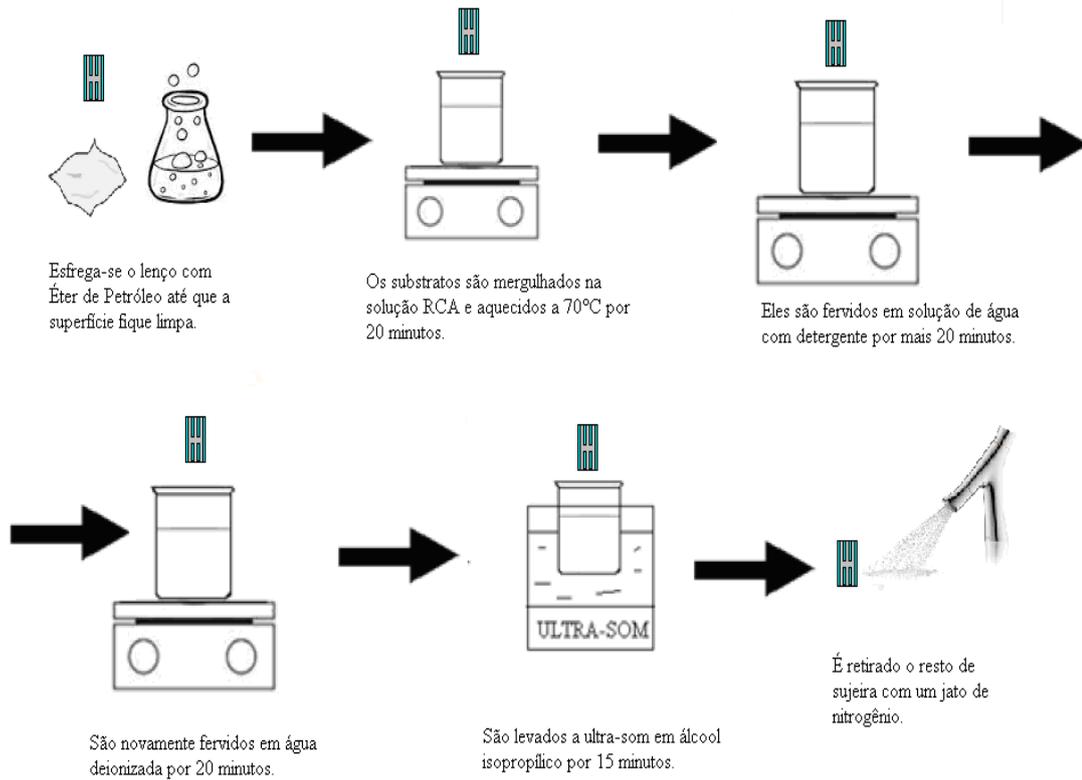


Figura 23: Representação do processo de limpeza.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

3.2.3 Glovebox

Para a fabricação de dispositivos orgânicos emissores de luz normalmente é preciso que eles sejam construídos em atmosfera inerte, ou seja, livre de água e oxigênio, uma vez que esses elementos interferem diretamente na eficiência e durabilidade dos dispositivos. Para contornar esse problema de degradação e oxidação dos compostos orgânicos é utilizado um equipamento conhecido como *Glovebox*. Ela consiste em uma caixa grande fechada, com uma frente em acrílico por onde é possível ver seu interior, e onde ficam luvas de borracha que permitem o manuseio dos instrumentos, substratos e compostos do lado de dentro. A pressão e a atmosfera no interior são controladas e quase todo o vapor de água e o oxigênio são retirados de seu interior e substituídos por nitrogênio gasoso, através de um sistema de bombeio e circulação desses gases. Uma foto da *glovebox* utilizada em nosso laboratório é mostrada na **Figura 24**, na página seguinte. A maioria dos compostos orgânicos devem ser manuseados e guardados dentro desse equipamento para evitar a degradação por umidade e oxigênio. Pela mesma razão, no interior da *glovebox* são instalados alguns instrumentos úteis como o *spin-coating*, no qual são depositados os polímeros por solução, a câmara de

deposição térmica, na qual são depositados os eletrodos metálicos e outros materiais, *hotplates*, balanças e qualquer outro equipamento necessário para a fabricação dos dispositivos.



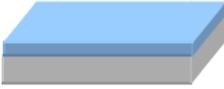
Figura 24: *Glovebox* do Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF.
Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

3.2.4 Deposição por *spin-coating*

Uma das formas de se produzir filmes finos razoavelmente homogêneos é a técnica conhecida como cobertura por rotação ou *Spin-Coating*. Essa técnica consiste em pegar a solução do composto orgânico diluído em um solvente específico e derramar sobre o substrato, que fica preso por vácuo a um rotor de centrifugação, que é livre para girar e espalhá-la uniformemente. O excesso é eliminado e, como o eixo pode girar com uma velocidade angular alta e frequência de milhares de rotações por minuto, a camada de material orgânico vai se afinando até chegar a algumas dezenas ou centenas de nanômetros. Dessa forma obtém-se um filme fino com uniformidade e espessura que podem ser ajustadas ao se controlar a velocidade e o tempo de rotação e, obviamente, a concentração e viscosidade do material utilizado. Um esquema desta técnica de deposição é mostrado no **Quadro 3** (QUIRINO, 2007), na página seguinte. Após a deposição é necessário que o material passe por um tratamento térmico na chapa aquecedora (*hotplate*) para a secagem de solvente. O tempo e a temperatura de secagem variam de material para material, e deve-se atentar para as

temperaturas de degradação dos compostos. O sistema de deposição por *spin-coating*, dentro e fora da *glovebox*, é mostrado no **Quadro 3**. O sistema de fora é usado para compostos que levam água.

Quadro 3: Esquema da deposição por *spin-coating*

Etapas	Descrição	Ilustração
1	Um substrato é fixado sobre a plataforma giratória do <i>spin-coating</i> . Uma bomba mecânica faz a sucção necessária para mantê-lo fixo durante o giro.	 Eixo giratório
2	No controlador do equipamento escolhe-se a aceleração de partida, a velocidade e o tempo de rotação. A solução é depositada sobre toda a superfície do substrato.	 Eixo giratório + substrato
3	O substrato gira com uma frequência angular fixa e por um intervalo de tempo predeterminado.	 Eixo giratório em rotação
4	Por fim, se obtém um filme fino sobre o substrato. Em alguns casos é preciso fazer um tratamento térmico posterior para evaporação do solvente.	 Filme fino sobre o substrato

Fonte: Adaptado de Quirino (2007).



Figura 25: *Spin-Coatings*.

Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

Onde: (a) *Spin-coating* de fora (compostos diluídos em água); (b) *Spin-coating* dentro da *glovebox* (compostos que não podem absorver água).

3.2.5 Deposição térmica

Após a deposição por *spin-coating* os dispositivos são passados de uma *glovebox* para a outra por uma câmara de transporte e são colocados em porta amostras e máscaras para a deposição por evaporação. Todo esse processo é feito dentro de uma câmara de deposição fechada, onde é feito alto vácuo, e que contém fontes de tensão elétrica. O material é colocado na fonte, que é geralmente um cadinho metálico, e é aquecido a uma temperatura alta, próxima à temperatura de evaporação, fazendo com que suas partículas se difundam por fusão ou sublimação da fonte pela câmara de deposição até os dispositivos. O processo consiste em quatro etapas: (I) emissão de partículas de uma fonte (aquecimento do material a ser depositado e transformação deste do estado sólido para o gasoso); (II) transporte destas partículas até o substrato; (III) condensação no substrato e (IV) processos de superfície ativados termicamente. Quando essas moléculas encontram a superfície do dispositivo, que está a uma temperatura bem mais baixa que a fonte, elas começam a condensar e formam um filme bem uniforme. Em nosso caso, as deposições térmicas foram feitas na câmara de deposição que fica dentro da *glovebox*. Uma imagem da câmara de deposição do nosso laboratório é mostrada na **Figura 26**, na página seguinte. Essa é uma câmara de alto vácuo que contém um sistema de bombeio, mecânico e turbo molecular que é capaz de retirar o ar de dentro da câmara até pressões muito baixas (da ordem de 10^{-6} mbar) e, novamente, injetar gás nitrogênio para a normalização da pressão.

A câmara conta com sensores de pressão e vácuo que permitem o controle dessas condições em seu interior através dos monitores externos. A câmara ainda conta com um sistema de aquecimento resistivo, que pode ser controlado por um monitor no lado de fora e um medidor de espessura, que é usado para calibração e medição das espessuras desejadas. A medição da espessura dos filmes é feita através de um sensor ligado ao monitor externo e seu funcionamento se baseia na variação da frequência de oscilação de um cristal de quartzo que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o cristal (CREMONA, 1999). Da mesma forma, é possível medir a taxa de deposição (em angstroms/segundo) através desse sensor, desde que alguns parâmetros sobre o material depositado sejam inseridos, como, por exemplo, sua densidade.

Na parte interna ficam também as fontes de alimentação, nas quais são presos os cadinhos, que são feitos de diferentes materiais, dependendo de qual material se pretende depositar. Para o nosso caso, em que utilizamos alumínio, o cadinho é de grafite. Os substratos são colocados sobre o porta-substratos, com o lado que deve receber o alumínio voltado para baixo. Coloca-se sobre estes as máscaras que dão a forma do filme depositado. O *shutter* impede que se deposite material antes de estabilizar a taxa de deposição. Quando todos os parâmetros estão regulados, através do monitor externo, abre-se o *shutter* permitindo que os substratos fiquem expostos ao vapor do material.

O eixo central gira o porta-substratos e, dessa forma, se obtém filmes mais uniformes. Ele também é responsável pela abertura e fechamento do *shutter*. A câmara conta ainda com uma porta interna que fica dentro da *glovebox* e que permite que se coloquem os materiais e substratos em seu interior. Existe também uma porta externa à *glovebox* que é usada em casos de necessidade.

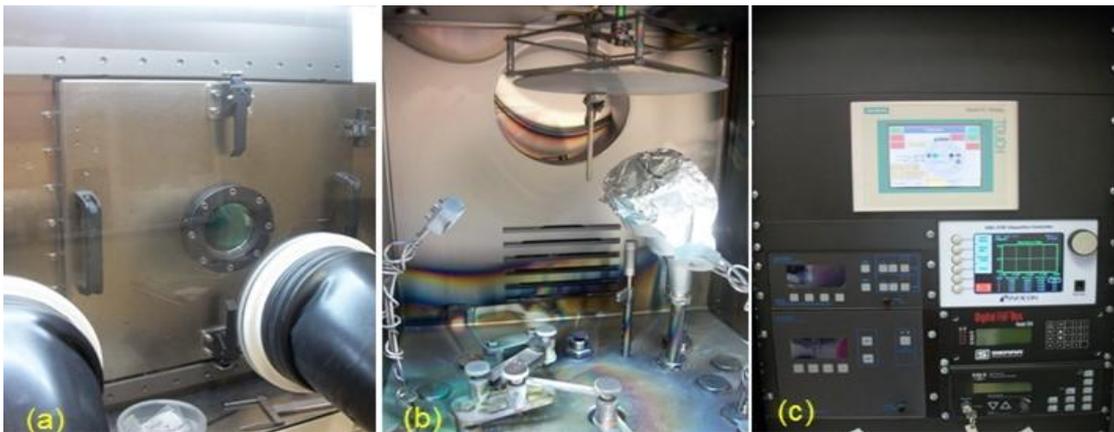


Figura 26: Câmara de deposição do nosso laboratório.
Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

Onde: (a) Vista da porta de acesso da câmara de deposição a vácuo acoplada à *glovebox*; (b) vista do interior da câmara onde é possível identificar eletrodos para deposição térmica, canhão de RF (*magnetron-sputtering*), balança de quartzo para monitoramento da taxa de deposição e porta amostras rotativo; (c) sistema de controle e monitoração dos processos de deposição.

Na deposição térmica é comum que alguns parâmetros sejam ajustados nos controladores externos e sensores, a fim de se obter espessuras corretas e filmes mais uniformes. Neste trabalho, essa calibração consiste no ajuste de um fator chamado “*Tooling Factor*”. O *Tolling Factor* é um parâmetro empírico que corrige a medida de espessura

indicada pelo sensor de quartzo. Faz-se a deposição do material e, em seguida, faz-se a medida da espessura com o perfilômetro (ver Capítulo 4). Esse processo é repetido mais de uma vez e a cada comparação a proximidade das medidas tende a ser maior, desde que se corrija o *Tolling Factor* a cada etapa. A relação de correção é dada por:

$$Tooling(\%) = TF_I \frac{T_M}{T_X}$$

Equação 1

Onde: T_M é a espessura dada pelo perfilômetro; T_X a dada pelo sensor; e TF_I o valor inicial do *Tolling Factor*. Os valores importantes para a deposição do alumínio são dados a seguir no **Quadro 4**:

Quadro 4: Parâmetros iniciais para deposição de alumínio

Material	Densidade (g/cm ³)	Z-ratio	Tooling Factor (%)	Taxa de Deposição (Å/s)
Al	2,70	1,080	45	1,5

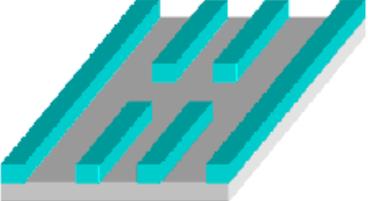
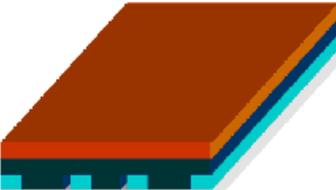
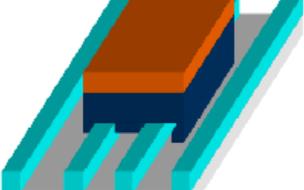
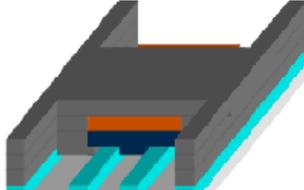
Fonte: Quirino (2007).

3.3 Fabricação das LECs

Uma vez conhecidas todas as técnicas e procedimentos experimentais descritos acima fica fácil entender as etapas de fabricação das LECs, conforme descrito abaixo.

Para que estes dispositivos funcionem, as camadas subsequentes ao ITO devem ter formas específicas. Para definir essas formas temos que ter em mente que somente na região onde houver as quatro camadas haverá emissão de luz, pois somente com essa condição garantimos que exista um eletrodo injetor de elétrons, um injetor de buracos e uma camada ativa. Como desejamos ter quatro dispositivos no mesmo substrato temos que encontrar uma forma de fazer com que não haja contato entre eles. Um esquema da forma das camadas é mostrado a seguir no **Quadro 5**. A vista frontal do dispositivo final é mostrada na **Figura 27** e a vista lateral na **Figura 28**, nas páginas subsequentes.

Quadro 5: Descrição da forma das camadas na construção das LECs

Etapa	Descrição	Desenho
1	Primeiramente é feito o padrão de ITO sobre a superfície do substrato através do método da fita isolante e corrosão química.	
2	É depositado o PEDOT:PSS sobre toda a superfície do substrato pela técnica de <i>spin-coating</i> . Esta camada é seca a 230°C.	
3	Pela mesma técnica deposita-se a blenda de MEH-PPV+ PEO e sal ou líquido iônico. Esta camada é seca a 130°C.	
4	A lateral é limpa com acetona e água para impedir que os ITOs laterais tenham contato com os materiais no centro causando curto.	
5	Com o auxílio da máscara é depositada a camada de alumínio termicamente. A forma da camada é exatamente como a da máscara. Dessa forma, cria-se quatro dispositivos no mesmo substrato.	

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

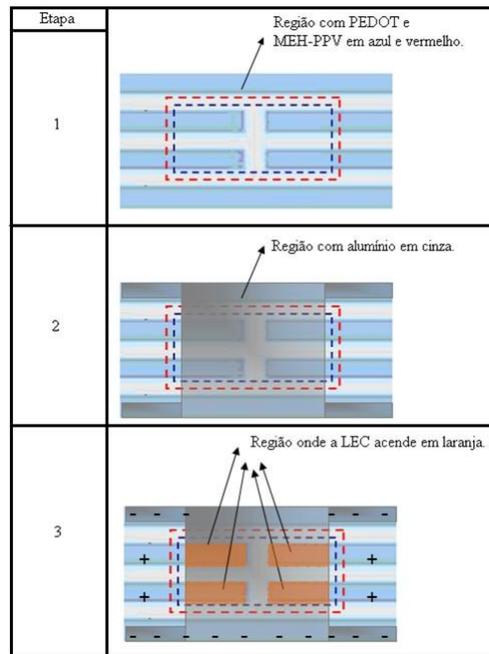


Figura 27: Vista frontal da arquitetura das LECs.

Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

O eletrodo positivo é ligado aos ITO expostos no centro da menor lateral do dispositivo. O eletrodo negativo é ligado nos ITOs cobertos por alumínio nas beiradas do dispositivo.

Como podemos perceber pelas ilustrações, não existe contato elétrico entre os eletrodos positivo e negativo, já que o ITO carregado positivamente está separado do alumínio pela camada de PEDOT:PSS e pela camada ativa. Dessa forma, a injeção e o encontro de cargas se dão exatamente na região de interesse, ou seja, onde existem as quatro camadas. Essas cargas são obrigadas a passar pela camada ativa onde se recombinam. Isso nos dá quatro dispositivos independentes que, através dos processos físicos descritos no Capítulo 2, emitem luz passando pela superfície do vidro para fora do dispositivo. Essa luz pode ser então medida e caracterizada.

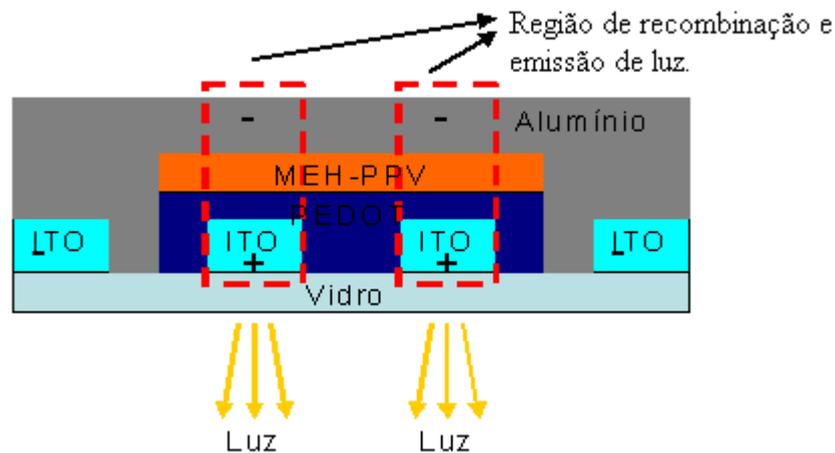


Figura 28: Vista lateral da arquitetura das LECs.

Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

A região tracejada em vermelho é a região de recombinação de cargas e onde ocorre a emissão de luz.

A **Figura 29** mostra uma das LECs feitas em nosso laboratório com a arquitetura descrita anteriormente. Ela está presa a uma base onde são feitos os contatos elétricos.



Figura 29: LEC feita com o padrão descrito.

Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

Por uma questão de simplificação, apresentaremos a estrutura das LECs fabricadas que serão escritas como segue: Vidro/ITO(X_1)/PEDOT(X_2)/MEH-PPV+PEO+sal ou líquido iônico(X_3)/Al(X_4); onde X_n é a espessura em nanômetros.

4 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Neste capítulo estão descritas, de forma resumida, as técnicas de caracterização dos filmes e dispositivos seguida de uma breve descrição dos equipamentos e montagens utilizadas.

4.1 Voltametria cíclica

Dos diversos métodos dinâmicos em química eletro-analítica, a voltametria cíclica é dos mais versáteis. Essa versatilidade, combinada com a facilidade de medida de parâmetros de interesse, faz com que ela seja largamente utilizada nomeadamente em química orgânica, química inorgânica ou bioquímica, no estudo de processos de adsorção, de transferência eletrônica em eletrodos semicondutores e em muitos outros tipos de processos dependentes do potencial (SILVA, 1998). O registro em voltametria cíclica – usualmente denominado voltamograma – apresenta grande facilidade de interpretação quantitativa em termos termodinâmicos (potencial redox) e cinéticos (transferência de carga).

A voltametria cíclica se baseia, em parte, na determinação de parâmetros eletroquímicos como o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (χ). A diferença entre parâmetros nos dá o valor do gap ótico E_g , que é associado às propriedades elétricas intrínsecas dos materiais e às transições ópticas.

Na **Figura 30**, na página seguinte, são relacionados os diversos parâmetros eletroquímicos se considerarmos uma estrutura simplificada de níveis. O lado esquerdo da figura é a densidade de estados que tem duas bandas, a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV). O gap (E_g) é a energia entre o topo da BV e o fundo da BC, e é a região energeticamente proibida. Por outro lado, o potencial de ionização (IP) é a diferença de energia entre o nível de vácuo e a banda de valência. No lado direito da figura são mostrados os potenciais para redução ou ciclo de oxidação em função do acúmulo de cargas (ECKHARDT et al., 1998).

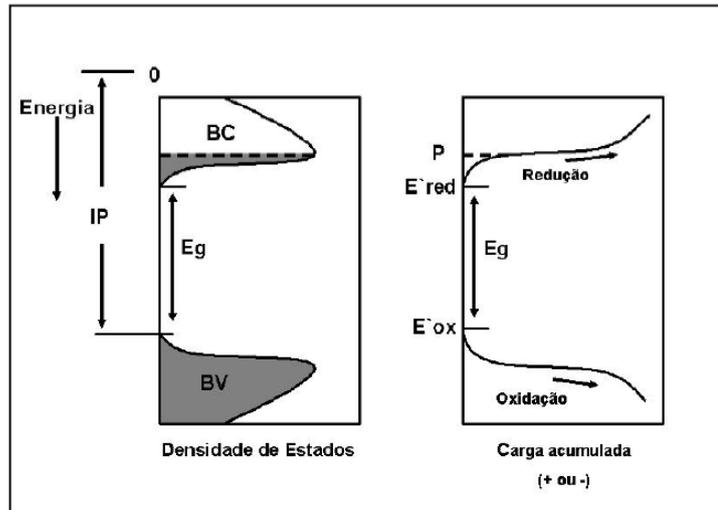


Figura 30: Relação entre a banda proibida (E_g), potencial de ionização (IP) e o potencial eletroquímico, E'_{ox} e E'_{red} .
Fonte: Quirino (2007).

As cadeias orgânicas diferem das condições normais de periodicidade unidimensional da distribuição de portadores de cargas, pois elas apresentam vários defeitos que quebram a conjugação, o que produz desordem nos arranjos espaciais e níveis de energia. E, pelo fato de que IP e χ são diretamente influenciados por efeitos de polarização e relaxamento estrutural (GOZZI, 2011), ocorre que os materiais orgânicos não apresentam bandas como semicondutores inorgânicos cristalinos. Diferentemente, o que ocorre é a formação de intervalos de energia com uma densidade alta de estados energeticamente distribuídos que correspondem ao HOMO e o LUMO dos materiais. Porém, ainda é possível fazer uma analogia entre esses casos. O HOMO é relacionado à banda de valência e o LUMO à banda de condução, sendo que o transporte de cargas ocorre por “saltos” (*hopping*), que são mecanismos quânticos de tunelamento por fono-assistência (GOZZI, 2011).

Para que uma carga seja arrancada do eletrodo no processo de oxidação é necessário que a tensão aplicada chegue a um certo nível de potencial, que corresponde ao nível mais alto da banda de valência, ou HOMO. À medida que a tensão vai aumentando, mais e mais estados são esvaziados. De forma análoga, o contrário ocorre com o processo de redução. Se o sistema for reversível, ou seja, se for possível a redução e oxidação, uma vez conhecidos os potenciais de redução e oxidação é possível relacioná-los com o valor do gap da banda proibida, de forma que este é a diferença entre os dois potenciais. Para fazer a relação entre a oxidação e os potenciais IP e χ deve-se garantir que os processos eletroquímicos envolvidos não alterem a estrutura molecular do material, ou seja, que não haja degradação. Para se

minimizar esse problema é mais viável usar somente o potencial de oxidação, pois nesse processo o transporte de íons não causa grandes mudanças na estrutura.

Para o cálculo de IP costuma-se relacionar os potenciais do nível de vácuo com a de um eletrodo de hidrogênio, fazer a correção para o eletrodo de Ag/AgCl, e relacionar os potenciais de oxidação para cada um.

$$E_H \cong E_{Vac} + 4,6eV$$

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_H - 0,2eV \cong E_{Vac} + 4,4eV$$

$$E_{Ox} = E'_{Ox} + E_{Ag/AgCl} \cong E'_{Ox} + E_{Vac} + 4,4eV$$

Equação 2

Assumindo que $E_{vac} = 0$, pode se calcular $IP = e \cdot E_{ox}$, onde “e” é a carga elementar e, dessa forma, encontrar o HOMO do material. Analogamente, é possível determinar χ se for possível encontrar E_{red} .

A forma prática de se encontrar o valor de IP é simples. São traçadas duas retas tangentes ao pico de oxidação do voltamograma. O ponto de encontro delas dá o valor de IP. Uma vez conhecido esse ponto, podemos somar a ele mais 4,4eV e obter o HOMO do material. Um exemplo é mostrado na **Figura 31**.

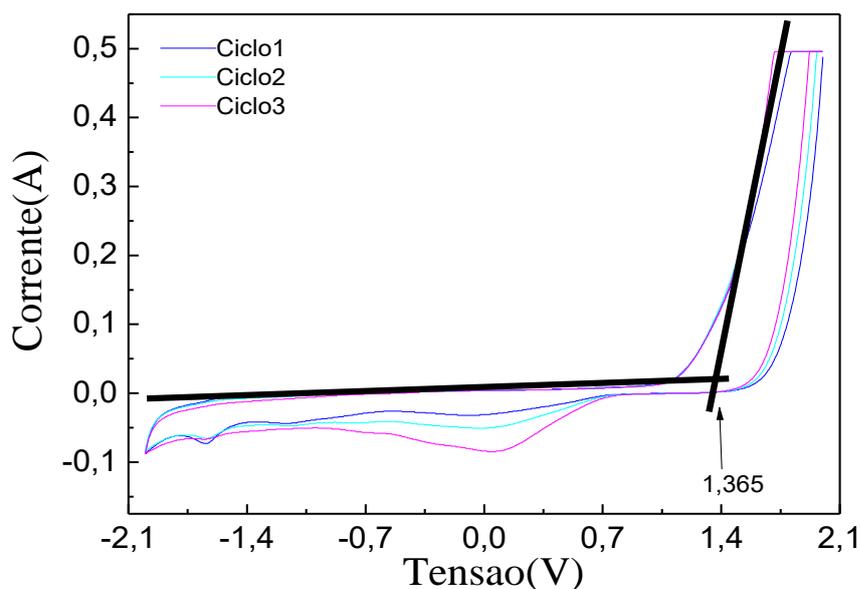


Figura 31: Voltamograma de um complexo de Európio.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

O ponto de encontro das retas pretas é o potencial de ionização IP. O valor do HOMO do material é de 5,765eV.

As medidas de voltametria cíclica são feitas com o aparelho da marca Ivium Technologies, que é ligado ao computador, o qual tem um software que controla os parâmetros de medida e a entrada de dados. O aparelho conta com três eletrodos. O primeiro é o eletrodo de trabalho, feito de Carbono Vítreo, que é onde a amostra de material a ser estudado é depositada para teste. O segundo é o eletrodo de referência, feito de Ag/AgCl. E o terceiro é o contra eletrodo que é feito de platina. Todos eles são imersos em uma solução iônica de KCl, que é um eletrólito que apresenta similaridade entre a mobilidade de catiônicos e aniônicos. Dessa forma, essa solução permite um acúmulo igualitário de cargas sobre os eletrodos, impedindo interferências, além de não reagir com a maioria dos compostos orgânicos. Uma foto do aparelho e dos eletrodos imersos na solução de KCl é mostrada na **Figura 32**.



Figura 32: Aparelho usado para a Voltametria Cíclica e dos eletrodos na solução de KCl.
Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

Antes de iniciar a medida é necessário conferir a limpeza do eletrodo de trabalho. Isso é feito com enxágue em água deionizada e limpeza com alumina. É então feita a varredura do eletrodo limpo, cujo voltamograma deve ter a forma da **Figura 33**, na página seguinte. Após a limpeza é derramado o material de teste, que deve ser gotejado sobre o eletrodo e seco para que, então, seja colocado dentro da solução de KCl em água e, na sequência, são feitas novas varreduras e o resultado é coletado para análise.

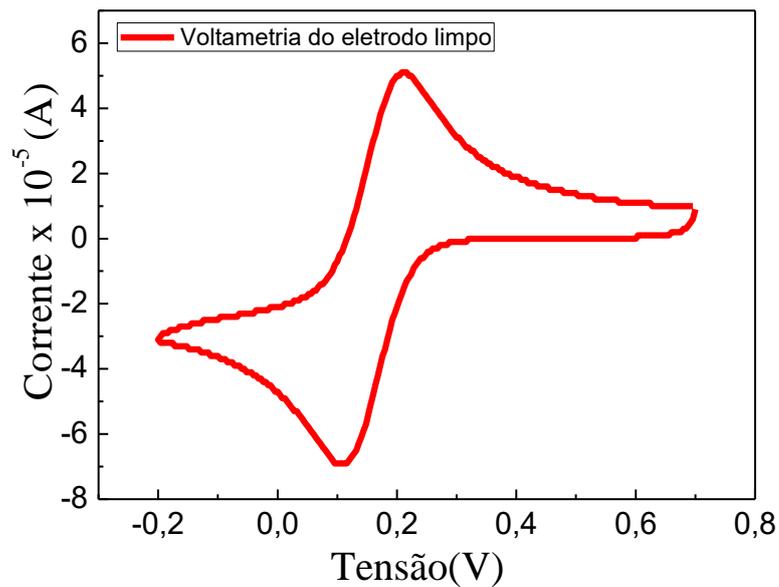


Figura 33: Voltamograma do eletrodo de trabalho limpo.
 Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

4.2 Medidas de Absorção UV-vis

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. Moléculas contendo elétrons- π ou elétrons não ligados podem absorver a energia da luz ultravioleta ou visível para excitar estes elétrons para orbitais moleculares (anti-ligantes) de maior energia ou, em outros termos, a excitação de elétrons entre HOMO e LUMO (SKOOG et al., 2007). Então, se pela técnica de Voltametria Cíclica podemos obter o HOMO do material, pelo padrão de Absorção UV-vis do composto podemos obter o gap óptico (diferença HOMO-LUMO), conforme será mostrado a seguir. Com essas duas informações é possível então obter o LUMO do material e assim construir diagramas de energia para os dispositivos (JANIETZ et al., 1998) – ferramenta fundamental que permite a determinação das barreiras de potencial de uma camada para a outra do dispositivo (ROMA et al., 1996) e a compreensão dos processos de injeção de carga e que tornam possível o aprimoramento das LECs. Um exemplo de diagrama de energias é dado na **Figura 34**, na página seguinte.

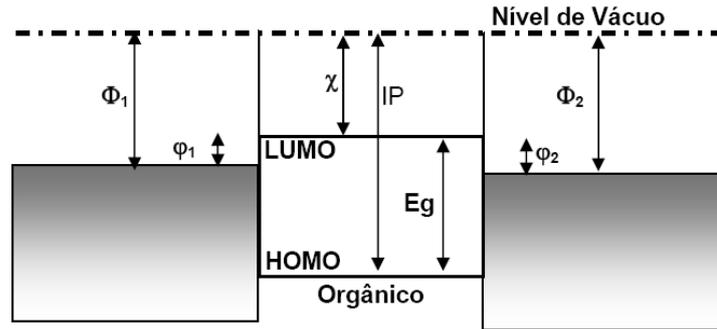


Figura 34: Diagrama de bandas de energia para um dispositivo com estrutura metal/orgânico/metal. Fonte: Extraída de Quirino (2007).

Onde: Φ_1 e Φ_2 são as funções trabalho dos eletrodos, enquanto que ϕ_1 e ϕ_2 são os valores das barreiras de potencial de uma camada a outra.

A técnica de obtenção do gap consiste em traçar duas retas tangentes ao pico de absorção fundamental (*edge*) e encontrar o comprimento de onda de interseção das duas. É feito então o cálculo do gap óptico a partir desse comprimento de onda, cálculo esse que é descrito na literatura (MCKELVEY, 1966). Um exemplo do procedimento para cálculo do gap é mostrado na **Figura 35**. Substituindo-se os valores de $h = 4,136 \times 10^{-15}$ eV.s, e o valor de $c = 2,998 \times 10^8$ m/s na expressão $E_g = h.c/\lambda_0$ usada para o cálculo do gap, obtemos a expressão para o valor do gap em função do comprimento de onda obtido no gráfico de absorção. Essa expressão fica $E_g = (1240/\lambda_0)$ em eV, desde que o comprimento de onda esteja em nanômetros.

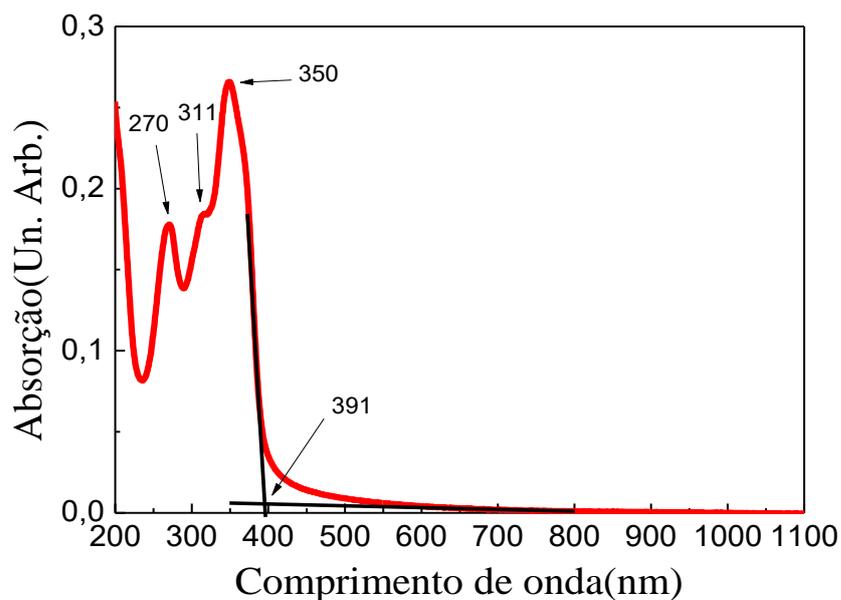


Figura 35: Espectro de Absorção UV-vis de um complexo de Európio. Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

É mostrado o cálculo do gap óptico. Nesta aproximação $E_g = h.c/\lambda_0$ ou $E_g = (1240/\lambda_0)$ em eV. Para este complexo de Európio o gap é 3,17eV aproximadamente.

Para nossas medidas de Absorção UV-vis foi utilizado o espectrofotômetro UV-1800 da marca Shimadzu, do departamento de Química da UFJF. Esse equipamento permite as medidas de absorção por transmitância, e é ligado a um software que permite a entrada dos parâmetros iniciais de medidas e que exibe o espectro de absorção como dado de saída. Uma foto do aparelho é mostrada na **Figura 36**.



Figura 36: Aparelho para medir a Absorção UV-vis dos compostos orgânicos. Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

4.3 Medidas de espessura dos filmes

Normalmente, quando se monta um dispositivo é comum fazer o teste de espessura de cada camada que o compõe. Isso é feito usando um substrato de vidro ou de silício, nos quais são depositados os filmes orgânicos da mesma maneira que é feito com o dispositivo. A diferença é que nesses substratos deposita-se somente um filme de um material, dessa forma é possível medir no perfilômetro a espessura daquela camada específica.

O perfilômetro é um aparelho que funciona com a medição do desvio mecânico de uma pequena agulha que segue a topografia da amostra. Normalmente, o que se faz para a medição da espessura do filme é riscá-lo, de forma que é formado um degrau entre o filme e o substrato. A agulha passa por esse degrau e é desviada. O desvio é medido com muita sensibilidade por um laser e o valor é calculado pelo software. Geralmente, a agulha tem diâmetro de cerca de 10 μ m e sua força pode ser ajustada entre 1 e algumas dezenas de mg.

Para nossas medições de espessura de filmes finos foi usado o perfilômetro da marca KLA Tencor modelo D-100. Uma foto do aparelho é mostrada na **Figura 37** e um exemplo de medidas feitas nele é mostrado na **Figura 38**, ambas na página seguinte. Além da medida do

degrau e espessura da camada, é possível ter uma noção da qualidade do filme depositado, suas rugosidades, defeitos e possíveis sujeiras, já que o perfilômetro é equipado com uma câmera de aumento que amplia a superfície na tela do computador.

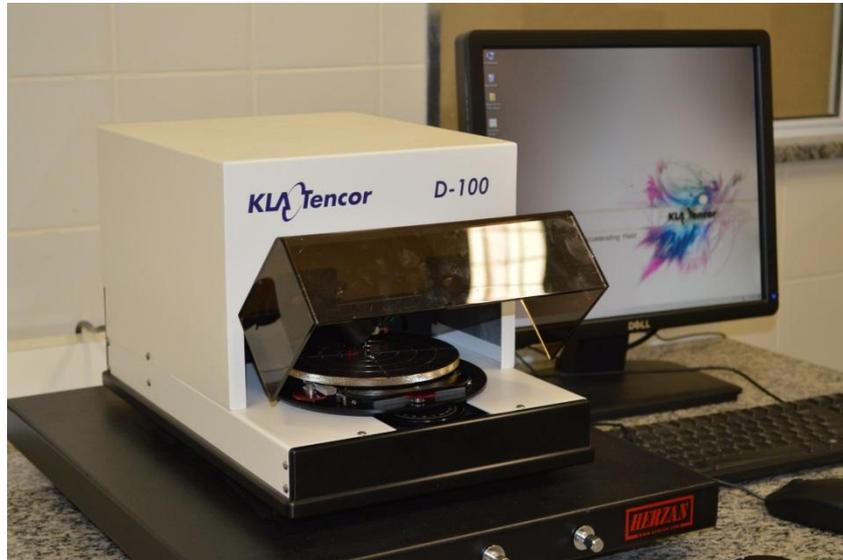


Figura 37: Perfilômetro usado para as medidas de espessura dos filmes.
Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

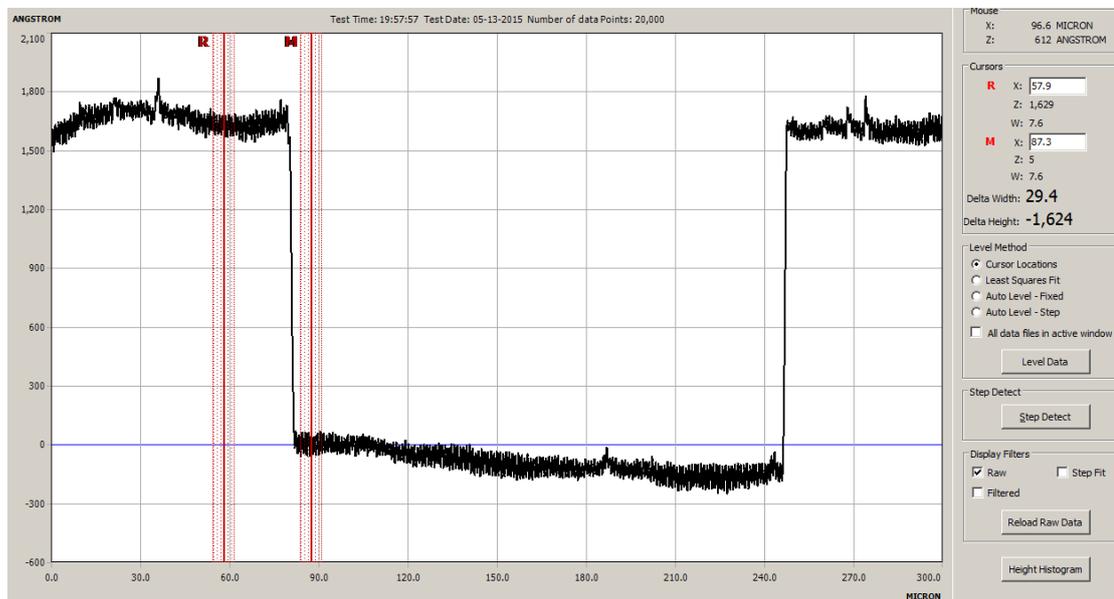


Figura 38: Perfil de um degrau feito em um filme orgânico.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

O valor do degrau nos dá a espessura da camada é dado do lado direito ao centro, e é de 1624Å.

4.4 Medidas de I vs V

Podemos obter informações importantes sobre o funcionamento das LECs através de medidas de corrente versus tensão. Além de obtermos o caráter similar ao de um diodo na parte positiva (com a diferença de que a LEC opera em duas polaridades), podemos ainda através dessa medida adquirir informações sobre a injeção e o transporte de cargas e íons.

Para tanto, utilizamos uma fonte de tensão programável e eletrômetro da marca Keithley modelo 2400. Ela fica acoplada a um computador que contém um software desenvolvido pelo nosso grupo, através do qual é possível controlar os dados iniciais de tensão e corrente, e coletar e armazenar os dados do funcionamento elétrico dos dispositivos. O mesmo software permite a aquisição de dados de eletroluminescência e potência das LECs simultaneamente. A fonte de tensão tem a capacidade de gerar tensões que vão de 10^{-6} V até as tensões usuais da rede elétrica (110V e 220V) e medem correntes no intervalo de 10^{-12} A até algumas unidades de ampères. Uma foto do equipamento é mostrada na **Figura 39**.



Figura 39: Fonte de tensão programável e eletrômetro.
Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

4.5 Medidas de potência luminosa

Quando se propõe o estudo das LECs estamos interessados, entre outras coisas, na eficiência e brilho final dos dispositivos. Nesse aspecto, se torna extremamente importante a medição da potência luminosa, que é a forma mais direta de mensurar tais parâmetros.

Para medir a potência da luz emitida pelas LECs estudadas usamos um *Power Meter* da marca Newport modelo 1936-C, que é conectado a um detector foto-sensível e fica

acoplado ao computador, onde o mesmo software mencionado acima controla os parâmetros de entrada e a saída de dados. Uma foto do aparelho e do detector é mostrada na **Figura 40**.

O sensor é capaz de captar potências luminosas que vão de nW até W. No momento da medida é necessário informar ao software o comprimento de onda principal de emissão eletroluminescente do dispositivo, pois assim ele ajusta sua sensibilidade nessa faixa. Espera-se que as curvas de potências em função da tensão aplicada sejam exponenciais para LECs, assim como no caso de um diodo. No entanto, como dito anteriormente, esses dispositivos também funcionam no sentido negativo, diferentemente de um diodo (não apresenta retificação de corrente).

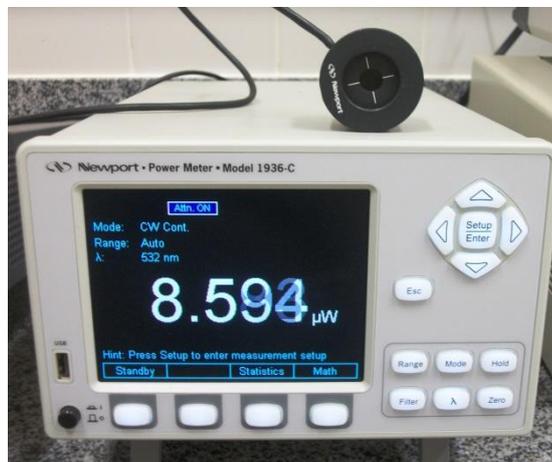


Figura 40: *Power Meter* e detector usados na medição de potência luminosa dos dispositivos. Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

4.6 Medidas de eletroluminescência

A luminescência é o fenômeno de emissão de luz, vinda de um dado material, por qualquer razão que não seja o aumento de sua temperatura. Essa luz é entendida como sendo um excesso de radiação instável, além da radiação térmica, que provém dos processos de transformação de energia dentro do composto. Em outras palavras, para que exista a emissão de luz o material deve absorver determinada quantidade de energia, que é capaz de levá-lo ao estado excitado, do qual ele decai emitindo luz. Mais especificamente, estamos interessados nos espectros de emissão de luz por eletroluminescência em função do comprimento de onda.

Para medir o espectro de eletroluminescência usamos o espectrômetro da *Ocean Optics* modelo USB 2000+. Ele é ligado ao computador e o software desenvolvido pelo nosso grupo registra e armazena os dados coletados. Dessa forma, é feita uma comparação entre as

intensidades e a forma do espectro por comprimento de onda, como mostrado na **Figura 41**. Uma foto do espectrômetro e da fibra ótica é mostrada na **Figura 42**.

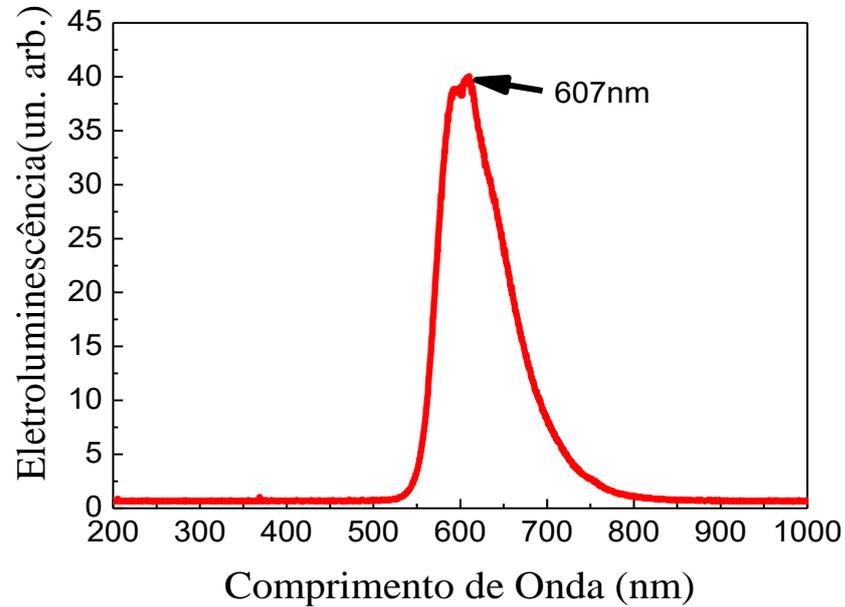


Figura 41: Espectro de eletroluminescência de uma LEC feita com MEH-PPV como polímero emissor.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).



Figura 42: Espectrômetro utilizado.

Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

Em um dos lados é ligada a fibra ótica que capta a luz vinda das LECs. No outro é ligado um cabo USB que manda as informações para o software.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritas as experiências que foram feitas e seus respectivos resultados com o intuito de esclarecer o funcionamento das LECs. Primeiramente é feita uma descrição da experiência em si (procedimentos e métodos). Em seguida são mostrados os gráficos e resultados da caracterização dos compostos e dispositivos. E, por fim, há uma discussão dos resultados e argumentações apoiadas nas teorias, para explicar a influência de cada parâmetro no funcionamento e eficiência dos dispositivos.

A primeira investigação feita em nosso trabalho tem o objetivo de verificar qual é a influência do íon positivo (cátion), presente no sal, na eficiência e durabilidade das LECs.

A segunda experiência tem a finalidade de investigar como a concentração de sal pode ser determinante para o bom funcionamento dos dispositivos.

Em seguida, foi investigado o papel do PEO no processo de transporte iônico, e como sua concentração pode ser otimizada a fim de se obter melhores desempenhos para as LECs.

Outro fator de extrema importância que foi estudado é a verificação de que a espessura da camada ativa realmente pode influenciar no resultado final dos dispositivos.

A última experiência feita teve o intuito de averiguar a influência do íon negativo (ânion) presente nos sais usados. Foram testados mais quatro tipos diferentes de sais todos mantendo o cátion presente e alterando o íon negativo.

Por fim, como uma perspectiva para futuros trabalhos, foram testados dois novos materiais, da classe dos líquidos iônicos (LIs), sintetizados pelo Departamento de Química da UFJF, que tem a possibilidade de substituir o PEO e os sais usados na fabricação das LECs. Demonstramos que esses líquidos iônicos funcionam como substitutos desses materiais e assim concluímos que outros LIs são fortes candidatos a serem usados na construção de LECs eficientes.

5.1 Influência do cátion presente no sal da camada ativa

Um dos principais elementos de uma LEC é o sal que é adicionado ao eletrólito da camada ativa do dispositivo, promovendo a separação das regiões do tipo p e do tipo n. Neste sentido se torna crucial o entendimento de suas propriedades e a forma como influenciam o funcionamento dos dispositivos. É possível verificar na literatura que muitos sais são utilizados na construção de LECs e, em muitos casos, não é dito ou não fica claro o porquê da escolha feita. Dentre essa gama de sais, os cátions mais usados são os que contêm cátions

metálicos Li^+ , o K^+ , o Na^+ e o Zn^{2+} . Nosso principal foco nesta primeira experiência foi justamente comparar a ação desses cátions dentro de células eletroquímicas emissoras de luz na tentativa de se fazer um paralelo com as teorias vigentes e tentar encontrar alguma correlação que permita descobrir qual o melhor cátion para cada tipo de dispositivo. Para isso usamos quatro sais, cada um com um desses cátions. O primeiro sal foi o *Bis(trifluoromethane) sulfonimide Lithiumsalt* (que chamaremos apenas por Sal de Li). Os outros três sais tiveram o mesmo ânion *trifluoromethanesulfonate*, diferindo apenas pelo cátion de K, Na e Zn (sal de K, sal de Na e sal de Zn respectivamente). Embora o ânion do sal de Li seja um pouco diferente, na seção 5.5 mostraremos que essa diferença não causa tanta alteração para critérios de comparação dos cátions.

A experiência feita consistiu no seguinte:

- 1- Quatro substratos de vidro e quatro de vidro/ITO foram cortados, corroídos, limpos e secos conforme os procedimentos descritos no Capítulo 3.
- 2- Foram preparadas 7 soluções em recipientes de 2ml cada. Em uma foi colocado 7,6mg de sal de Li. Na outra 10,8mg de sal de K. Na terceira 11,8mg de sal de Na. Na próxima 15,2mg de sal de Zn. E mais uma com 18,8mg de PEO. Todas estas foram diluídas em Cicloexanona de forma a ficarem com uma concentração de 10mg/ml. As outras duas soluções foram de 17,5mg e 19,6mg de MEH-PPV, também diluídas de forma a terem 10mg/ml de Clorofórmio. Todas as pesagens e misturas foram feitas dentro da *glovebox*.
- 3- As soluções foram colocadas em recipientes fechados e levados ao banho de ultra-som por uma hora e com temperatura de 60°C para completa solubilização e homogeneização das misturas.
- 4- No *Spin-coating* fora² da *glovebox* foram depositados filmes de PEDOT-PSS nos quatro substratos com ITO com 80 μL do material na pipeta, com rotações de 1000rpm por 30s e 9000rpm por 1 minuto. Em seguida, as amostras são secas por uma hora a 230°C dentro da *glovebox*. A medida com Perfilômetro mostra que em todos os substratos essa camada de PEDOT:PSS ficou com uma espessura de 50nm.
- 5- As soluções dos polímeros e dos sais já diluídas são então misturadas em quatro recipientes diferentes de acordo com as concentrações usadas por Matyba (2010): MEH-PPV/PEO/Sal: 1; 0,085; 0,03. Em cada recipiente foi colocado MEH-PPV, PEO

² O laboratório possui dois equipamentos para *spincoating*, um dentro da *glovebox* e outro na bancada do lado de fora.

e um sal, de forma que cada um contivesse um único sal diferente dos outros. As misturas nestas proporções foram então homogeneizadas pela rotação e sucção sucessiva da pipeta.

- 6- As camadas ativas foram então depositadas no *Spin-coating* de dentro da *glovebox* com 80µL do material na pipeta, às rotações de 2000rpm por 2 minutos, 4000rpm por 2 minutos e 6000rpm por mais 2 minutos. No primeiro dispositivo foi depositada a mistura que continha MEH-PPV/PEO/ Sal de Li. No segundo foi depositada a solução que continha MEH-PPV/PEO/Sal de K. No terceiro a solução de MEH-PPV/PEO/Sal de Na. E, no quarto substrato, a solução de MEH-PPV/PEO/Sal de Zn. Também foram depositados os mesmos filmes sobre os quatro substratos de vidro para futura medição de espessura no perfilômetro. As amostras secaram então a 130°C por 2 horas.
- 7- A camada metálica de Alumínio foi depositada termicamente na câmara à vácuo do sistema de deposição de filmes finos. Para isso, elas foram colocadas no porta-substratos e protegidas com a máscara de alumínio. Foi feito um vácuo de 3×10^{-6} mbar dentro da câmara. A camada depositada teve espessura de 100nm.
- 8- As amostras repousaram em atmosfera inerte por 12 horas.

As amostras foram medidas uma a uma pelos métodos de caracterização descritos no Capítulo 4. Ao fim de todo esse procedimento foram obtidos quatro dispositivos com a configuração:

Vidro/ITO(150nm)/PEDOT-PSS(50nm)/MisturaX(220nm)/Al(100nm)

Onde X = 1, 2, 3, 4:

Mistura 1: [MEH-PPV/PEO/Sal de Li]

Mistura 2: [MEH-PPV/PEO/Sal de K]

Mistura 3: [MEH-PPV/PEO/Sal de Na]

Mistura 4: [MEH-PPV/PEO/Sal de Zn]

Antes de apresentar os resultados para esses dispositivos, aproveitamos essas soluções para fazer a espectroscopia UV-Vis e Voltametria Cíclica que, como dito anteriormente, são

fundamentais para a caracterização físico-química dos materiais estudados. Com os resultados desse estudo podemos construir as bandas de energias envolvidas nos dispositivos. Assim, quatro filmes com as mesmas misturas foram depositados sobre substratos de quartzo para medição da espectroscopia de absorção UV-Vis e estas mesmas misturas foram utilizadas para formar filmes no eletrodo de trabalho para a Voltametria Cíclica. Os resultados são discutidos a seguir.

Como explicado anteriormente, o MEH-PPV é um polímero bastante estudado e já está bastante reportado na literatura. É sabido que o MEH-PPV tende a se estabilizar numa conformação aproximadamente planar. A interação entre os braços laterais mostra-se bastante relevante na estabilidade das geometrias. Dois fatores determinam a conformação do polímero: a estabilidade promovida pela formação do sistema π e a interação entre os braços laterais de unidades vizinhas, os quais formam ângulos entre si que provocam o rompimento de uma estrutura ressonante.

Na **Figura 43 (a-f)** é apresentado o espectro de absorção para o MEH-PPV, para o PEO e para as misturas 1 a 4. Observa-se que o espectro de absorção do MEH-PPV (**Figura 43a**) é bastante largo, característico de espectros de absorção de polímeros.

O motivo pelo qual estes polímeros têm uma banda de absorção larga é porque ao longo da cadeia polimérica tem-se uma distribuição de segmentos conjugados que absorvem em regiões espectrais distintas (no Capítulo 2 foi mostrado que o gap está diretamente ligado ao tamanho da cadeia, conforme ilustrado pela **Figura 7**). Outro fator que contribui para o alargamento da banda é o efeito de acoplamento dos estados eletrônicos com as vibrações da rede (fônons), devido às oscilações das cadeias poliméricas em torno da posição de equilíbrio (OLIVIER et al., 2010). Este efeito é aleatório e provoca uma variação nas energias de transição π - π^* , ou seja, no gap, e uma baixa energia de transição é indicativo de maior grau de conjugação no polímero (OLIVIER et al., 2010). Todos esses efeitos somados resultam em um espectro de absorção largo abrangendo boa parte do espectro UV-visível e o polímero apresenta naturalmente uma coloração laranja oriunda dessa transição eletrônica.

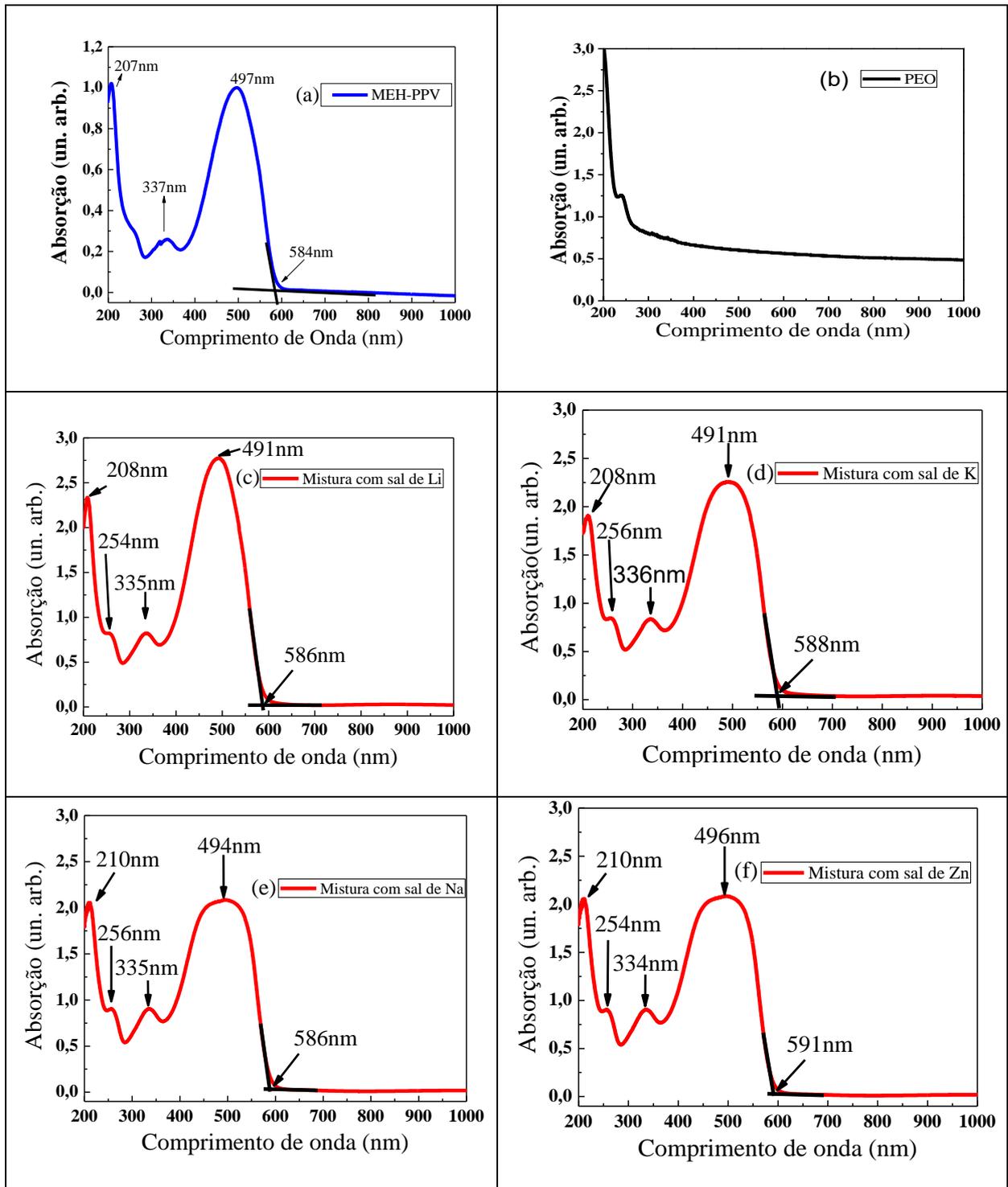


Figura 43: Absorção UV-vis das soluções preparadas com (a) sal de Li, (b) sal de K, (c) sal de Na e (d) sal de Zn.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

O espectro de absorção experimental do filme fino de MEH-PPV (**Figura 43a**) apresenta basicamente três bandas de absorção: a mais larga e de menor energia com pico em 497nm (2,5eV) atribuída à transição $\pi-\pi^*$ entre estados delocalizados; duas outras menos intensas em torno de 330nm (3,75eV) e 263nm (4,7eV); e uma quarta banda mais intensa para

maiores energias com pico em 207nm (6,0eV). Como pode ser consultado facilmente na literatura, este polímero é derivado do PPV (poli-p-fenilenovinileno), diferindo apenas pela presença dos grupos laterais alcóxi. Desta forma, segundo a literatura, o PPV tem uma larga banda de absorção centrada em 439nm e no MEH-PPV esta banda está em 497nm. Este deslocamento para o vermelho se deve exatamente aos grupos laterais que, por sua vez, está relacionado a um aumento da constante dielétrica do material, devido ao maior número destes grupos na cadeia polimérica. A absorção em 263nm é geralmente fraca e, em muitos casos, aparece como um ombro da absorção 207nm. Absorções similares são observadas em outros derivativos do PPV. Estas três últimas bandas são causadas pela quebra de simetria da cadeia quando houve a inserção dos dois grupos substituintes, característicos do MEH-PPV (NOGUEIRA, 2008). Nos gráficos também estão indicadas as retas (método Edge) para obtenção do gap óptico.

No caso das misturas, podemos observar que os picos de absorção são praticamente idênticos aos atribuídos ao MEH-PPV, mesmo quando o sal da mistura é trocado. No entanto, em comparação à banda com pico em 497nm do MEH-PPP, para as misturas esta banda fica mais larga e também sofrem um *red-shift* que varia entre 1nm (mistura com Zn) até 6nm (mistura com Li e K). Pela interseção das retas tangentes ao espectro de absorção podemos calcular o gap de cada material e das misturas. Seus valores são 2,12eV para o MEH-PPV, para a mistura com sal de Li e para a mistura com sal de Na; 2,11eV para a mistura com sal de K; e 2,10eV para a mistura com sal de Zn. Isso mostra que os alargamentos e dos *red-shift* discutidos acima não influenciaram significativamente o gap das misturas com relação ao MEH-PPV. Ainda podemos dizer que essa pequena diferença nos valores é associada a erros já que o ajuste de retas é feito à mão. Os resultados estão consistentes com a literatura que apontam para o MEH-PPV gaps no intervalo 2,1 a 2,2 eV (NOGUEIRA, 2008).

Com as mesmas misturas foram feitas as medidas de voltametria cíclica. Uma gota da solução era depositada sobre o eletrodo de trabalho e seca com o jato de nitrogênio. Os resultados são mostrados através da **Figura 44**, na página seguinte:

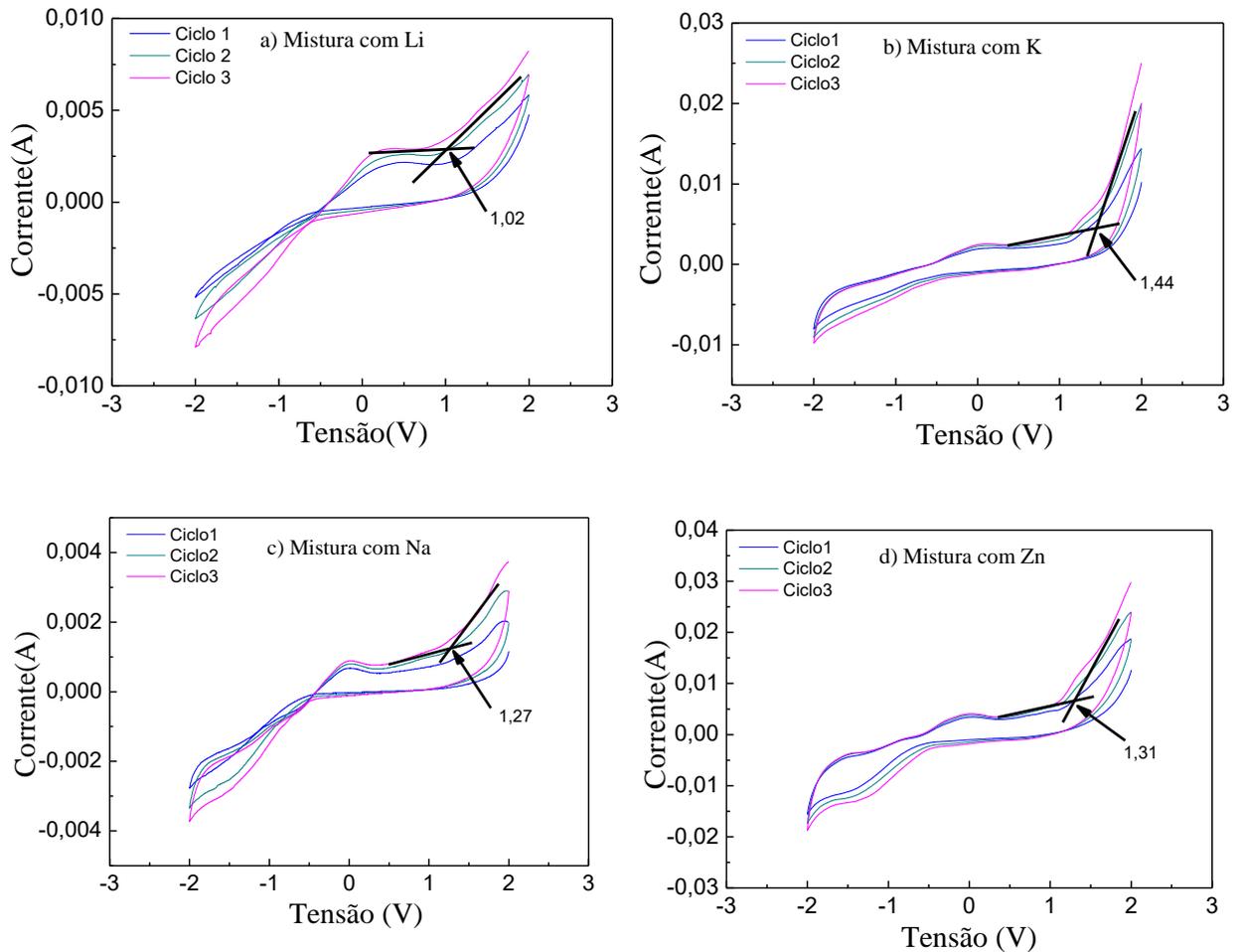


Figura 44: Voltamogramas das misturas feitas com diferentes sais.
 Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: a) com sal de Li, b) com sal de K, c) com sal de Na e d) com sal de Zn.

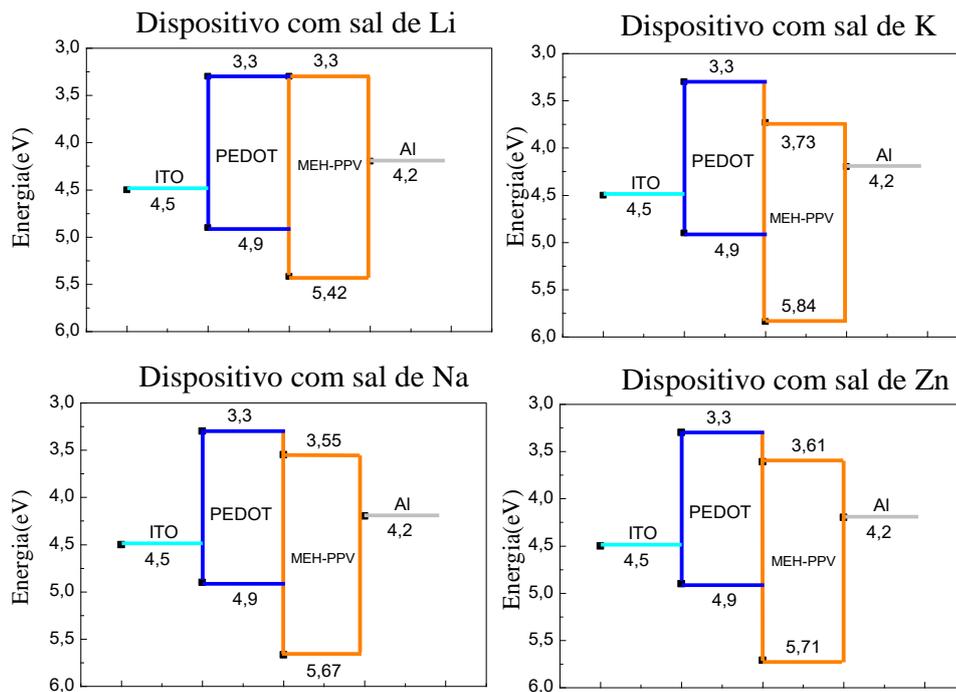
Com os valores de interseção das retas é possível calcular o HOMO das misturas. Para a mistura com sal de Li esse valor foi de 5,42eV. Para a mistura com sal de K o valor foi 5,84eV. Para a mistura com o sal de Na o valor do HOMO foi de 5,67eV. E, para a mistura com o sal de Zn, seu valor foi de 5,71eV. Com o valor do gap e do HOMO podemos calcular o LUMO das misturas.

Com base nos valores de HOMO e gap encontrados para os compostos usados podemos construir uma tabela útil para a montagem do diagrama de energias dos dispositivos. Esses valores são dados no **Quadro 6**, na página seguinte, e os diagramas de energia correspondentes na **Figura 45** também na página seguinte.

Quadro 6: Valores de HOMO, LUMO, Gap e Função Trabalho dos materiais utilizados

Composto	Gap(eV)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Função trabalho(eV)
PEDOT-PSS	1,60	4,90	3,30	-----
Mistura 1	2,12	5,42	3,30	-----
Mistura 2	2,11	5,84	3,73	-----
Mistura 3	2,12	5,67	3,55	-----
Mistura 4	2,10	5,71	3,61	-----
MEH-PPV	2,12	5,20	3,20	
ITO	-----	-----	-----	4,50
Alumínio	-----	-----	-----	4,20

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

**Figura 45:** Diagramas de energia para os quatro dispositivos feitos cada um com um sal diferente.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Poderíamos supor que, pelo fato de as barreiras de potencial entre as diversas camadas serem ligeiramente diferentes de um dispositivo para o outro, isso poderia influenciar na eficiência final de cada um, impedindo a comparação entre eles. Muito embora, como comentado anteriormente, essa ligeira diferença pode estar associada ao erro no ajuste de retas, uma vez que ele é feito a mão. No entanto, como vimos no Capítulo 2, para o caso de uma LEC as barreiras entre a camada ativa e as injetoras de cargas têm pouca influência sobre

a injeção desses portadores, uma vez que pelo modelo da difusão os íons se acumulam nas extremidades dos eletrodos auxiliando a injeção de cargas por tunelamento. Dessa forma, embora ainda sejam um pouco diferentes, essa ligeira diferença nas barreiras de potencial não é suficiente para desequilibrar a injeção de cargas de ambos os lados de cada dispositivo. Veremos adiante que o cátion usado no sal tem uma influência muito maior do que essa diferença de energias.

Todos os quatro dispositivos apresentaram eletroluminescência quando aplicamos tensões por volta de 4V. Dessa forma, foi possível medir o espectro de emissão eletroluminescente de cada um. Isso é feito com o espectrômetro e o software que foram detalhados no Capítulo 4. As curvas de espectro de eletroluminescência são mostradas na **Figura 46**, na página seguinte.

Podemos observar que todos os quatro dispositivos emitem na região entre 500nm e 800nm que corresponde à cor laranja típica da emissão do MEH-PPV. No entanto, existem algumas pequenas diferenças na forma e na posição do pico. Os dispositivos com sal de Li, Na e Zn apresentaram picos máximos abaixo de 600nm: 572nm, 594nm e 583nm, respectivamente, enquanto que para o dispositivo com sal de potássio o pico está deslocado para o vermelho com máximo em 610nm (SILVA et al., 2008). Estes resultados estão de acordo com a literatura. Os espectros de fotoluminescência já reportados para o MEH-PPV à baixa temperatura apresentam, na maioria dos casos, 2 picos na região de alta energia e um ombro na região de baixa energia. O pico principal em 585,4nm (2.12 eV) está associado a uma transição puramente eletrônica, outro pico em 626,7nm (1.98 eV) está associado a primeira banda vibrônica, e o ombro em aproximadamente 697,2nm (1.78 eV) está associado a segunda banda vibrônica. No entanto, tanto a posição quanto a intensidade desses picos podem apresentar alterações dependendo da espessura do filme, da homogeneidade e das diferenças no ambiente químico. No dispositivo com Li, Na e o com Zn é possível ver um segundo pico juntamente com o pico principal. Todos os dispositivos nesta dissertação apresentaram curvas de eletroluminescência muito similares a estas, uma vez que o emissor é o MEH-PPV. Dessa forma, só mostraremos essas curvas novamente quando necessário, entendendo-se que se ela não foi mostrada é porque tem esse padrão.

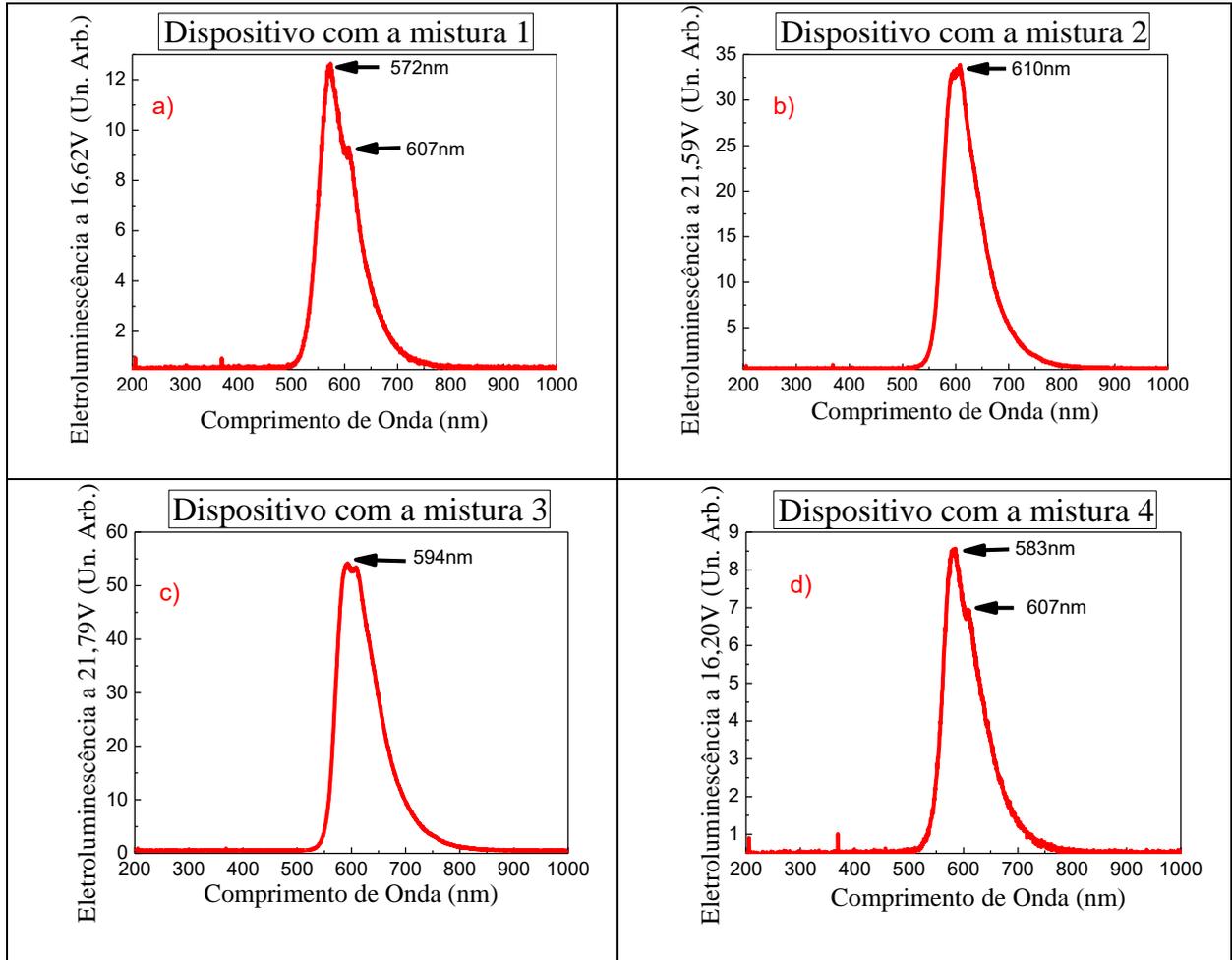


Figura 46: Espectros de eletroluminescência dos dispositivos.
 Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: a) dispositivo com sal de Li; b) com sal de K; c) com sal de Na; d) com sal de Zn. Cada um dos espectros foi medido a uma determinada voltagem de forma a se obter a maior intensidade.

Para medir o comportamento $I \times V$ e a potência emitida dos dispositivos usamos a fonte de tensão-corrente e o *Power Meter*, conforme descrito no Capítulo 4. No entanto, antes de apresentar estes resultados, criamos um critério de comparação entre as amostras. Pelo fato de cada substrato conter quatro dispositivos (pernas), e essas pernas apresentarem comportamentos ligeiramente diferentes umas das outras, decidimos comparar por ordem de maior intensidade. Ou seja, sempre comparamos a melhor perna de uma amostra com a melhor da outra, a segunda melhor com a segunda melhor e assim por diante. Isso não garante que as comparações sejam proporcionais de uma perna para a outra. No entanto, assegura que a ordem com que um dispositivo se mostra melhor do que o outro tenha maior chance de se manter, dando mais credibilidade às comparações.

Para exemplificar o quanto um mesmo substrato pode apresentar diferenças de resultado de uma perna para a outra, mostramos as curvas de potência para cada dispositivo feito nesta experiência, a fim de esclarecer o porquê deste método de comparação. Essas curvas são mostradas na **Figura 47**.

Os valores de potência variam muito de uma perna para a outra do mesmo dispositivo. Isso pode ser associado a diversos fatores como: corrosão do ITO, limpeza, homogeneidade do filme e/ou misturas, rugosidade da superfície do filme, aquecimento e exposição ao ar ambiente durante a medição das outras pernas, entre outros.

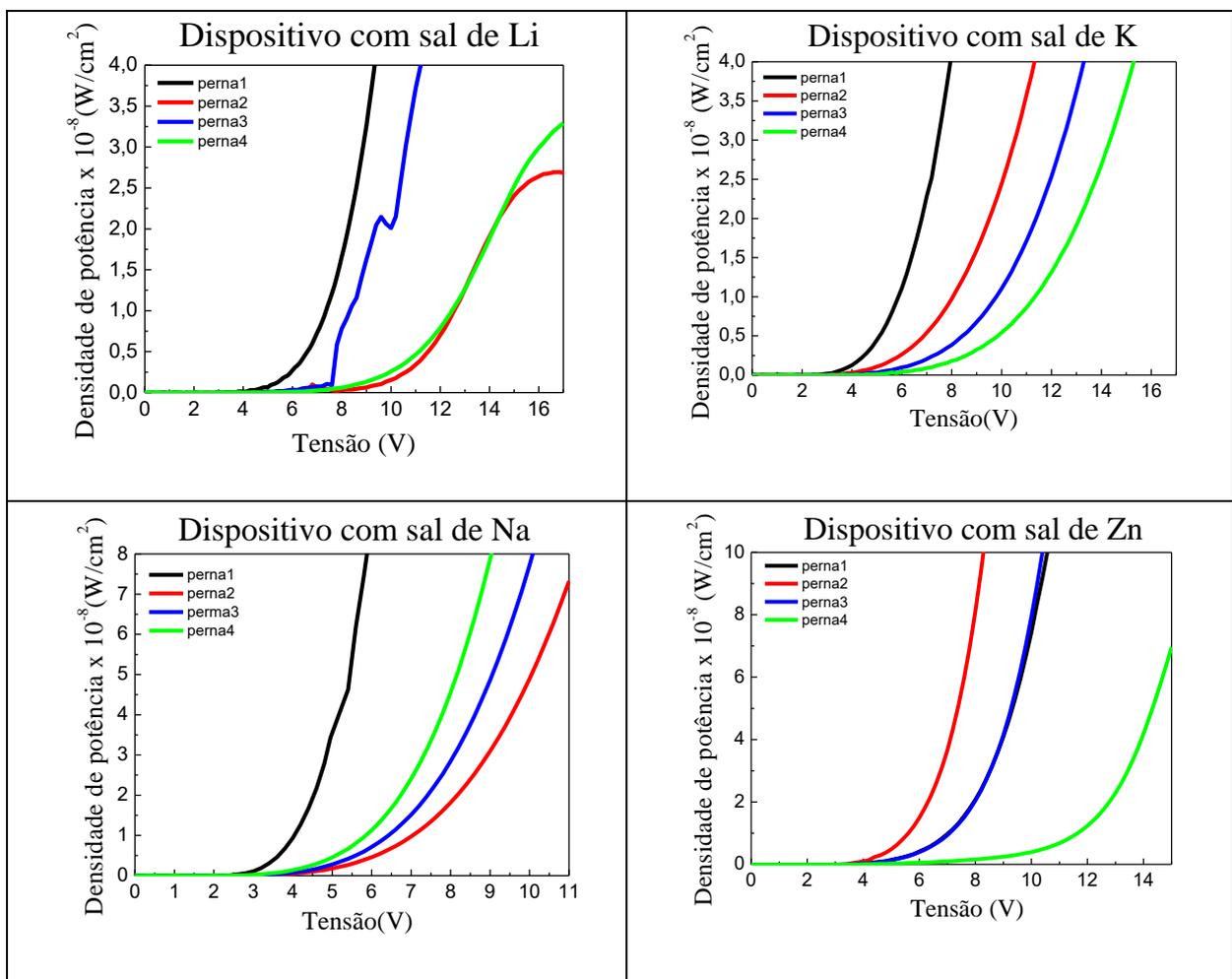


Figura 47: Densidades de potência para cada perna dos dispositivos.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Verifica-se que existe uma diferença entre o comportamento de cada perna de um mesmo substrato. No entanto, a variação de comportamento em uma amostra é parecida com a de outra amostra e é possível fazer uma comparação desde que ela siga a mesma ordem de um dispositivo para o outro.

Levando em conta esse critério de comparação pudemos chegar aos gráficos que mostram qual o melhor cátion para essa configuração de dispositivo. Esses gráficos de I x V e densidade de potência são mostrados nas **Figura 48**, **Figura 49**, **Figura 50** e **Figura 51**, na página seguinte.

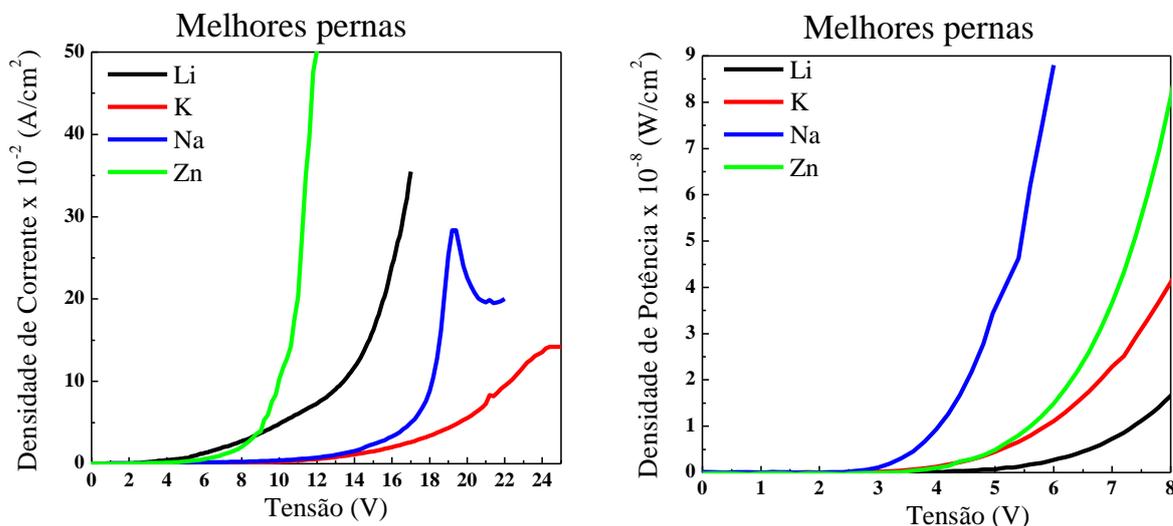


Figura 48: Comparação entre as melhores pernas de cada dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: Comportamento I x V à esquerda, e densidade de potência à direita.

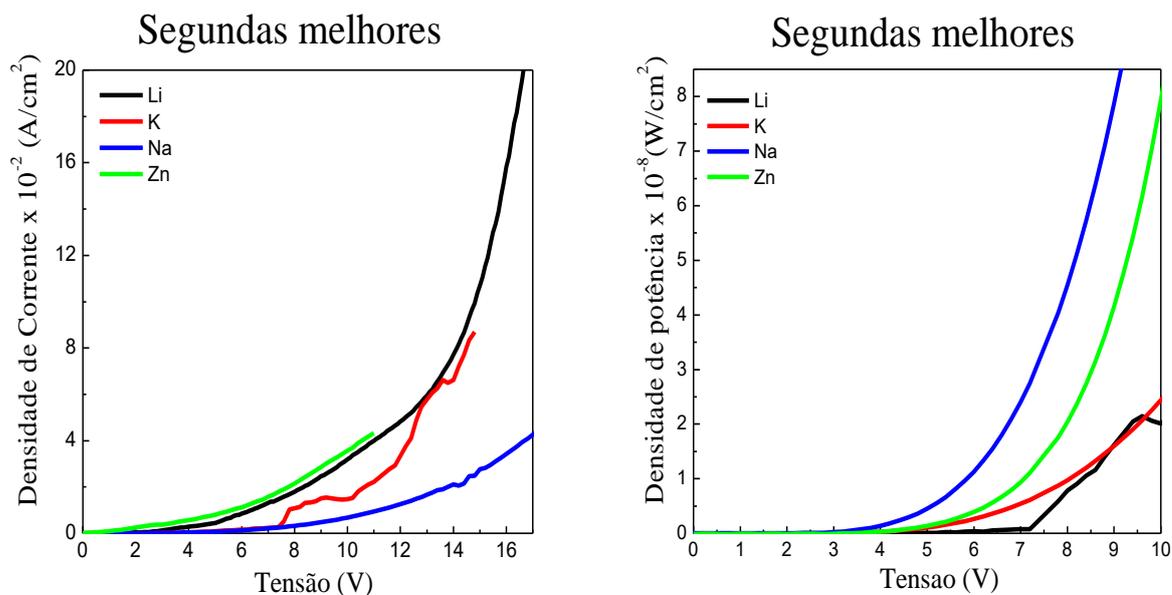


Figura 49: Comparação das segundas melhores pernas dos dispositivos.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: À esquerda padrão I x V. À direita densidade de potência.

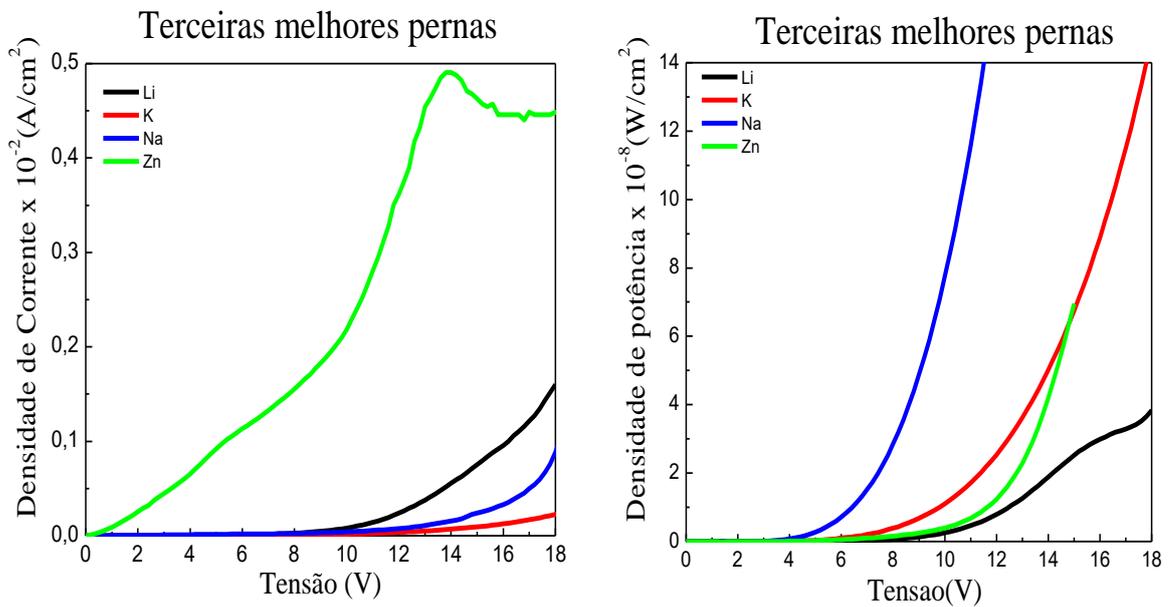


Figura 50: Comparação das terceiras melhores pernas dos dispositivos.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: Comportamento I x V do lado esquerdo e densidade de potência do lado direito.

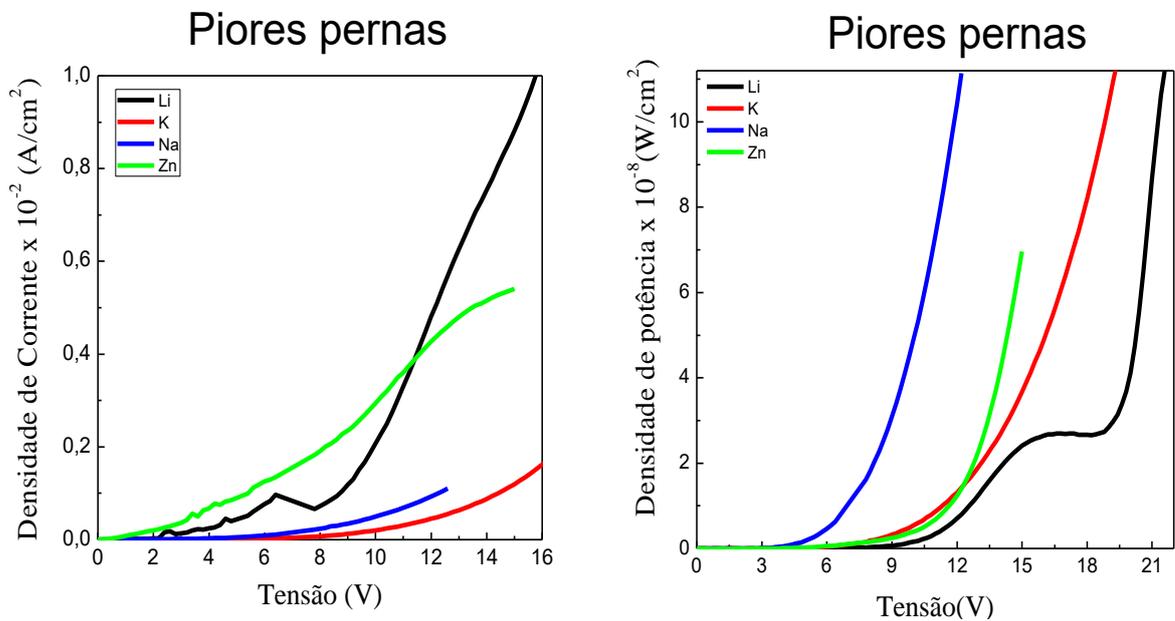


Figura 51: Comparação entre as piores pernas dos dispositivos.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: À esquerda I x V e à direita densidade de potência.

A primeira observação que podemos fazer é com relação às curvas de I x V. Em todas as pernas de todos os dispositivos elas seguem aproximadamente um padrão exponencial, que é o esperado para um diodo e, portanto, para uma LEC. A segunda observação é que a ordem de aumento de corrente é igual em todos os gráficos: Zn>Li>Na>K, exceto pelo gráfico das segundas melhores pernas, no qual o Na e o K estão muito próximos.

Como o desejável na produção desses dispositivos é que eles tenham a maior potência com a menor voltagem e menor corrente possível, vemos que as LECs feitas com sal de Sódio são as com melhores desempenhos. Elas têm exatamente a maior potência em relação às outras com voltagens bem menores. Em seguida, o dispositivo com a segunda melhor potência é o LEC com sal de Zn. Na sequência temos o dispositivo com K e, por último, temos o Li. Porém, apesar de o LEC com Zn apresentar uma maior emissão que os dispositivos com Li e K é necessário destacar que essa emissão é à custa de uma alta corrente, conforme pode ser visto no gráfico (I x V). Para facilitar esta análise, um gráfico de barras comparando as densidades de potências a uma mesma voltagem entre os dispositivos é mostrado na **Figura 52**.

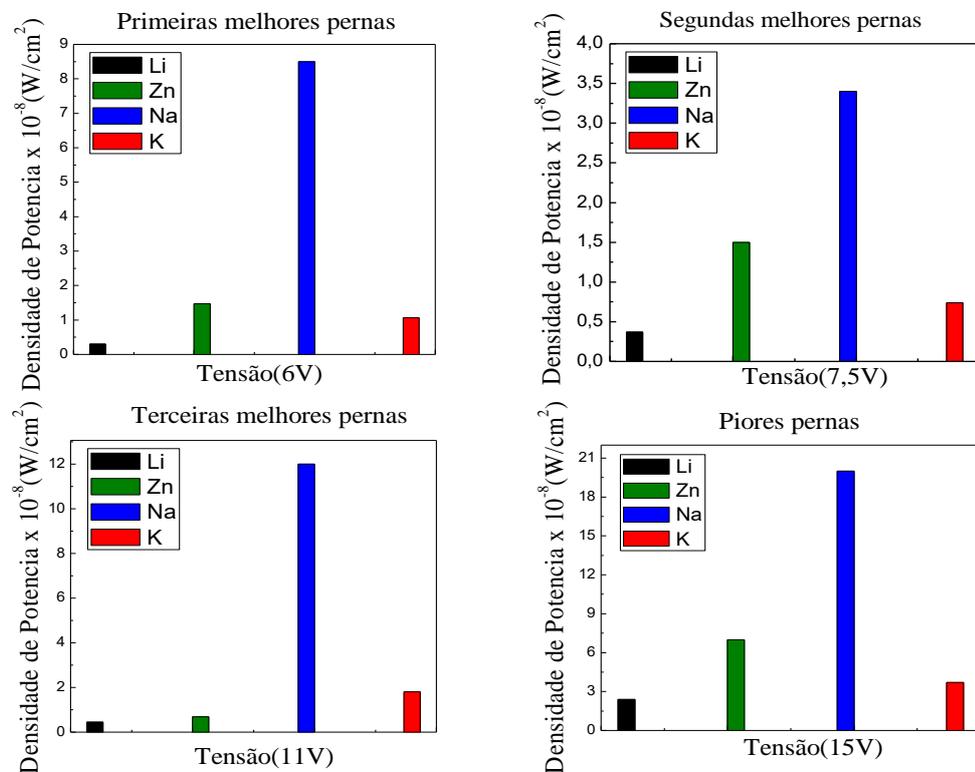


Figura 52: Gráficos comparando o desempenho dos dispositivos a tensões fixas.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Para explicarmos tal comportamento temos de recorrer à Teoria Mista de funcionamento das LECs e aos estudos de Sun, Liao e Su (2014) sobre os efeitos do tamanho de uma cadeia alquil do sal sobre a eficiência das LECs. Neste estudo é mostrado que a eficiência de uma LEC é totalmente dependente da região em que ocorre a recombinação de cargas e do balanço na injeção desses portadores, e que isso está totalmente ligado ao tamanho da cadeia do ânion formador do sal.

Analogamente, podemos dizer o mesmo para o tamanho do cátion. O que acontece é que o tamanho do cátion está diretamente ligado ao processo de injeção de cargas por tunelamento. Para cátions grandes, a densidade de cátions que se acumulam perto dos eletrodos quando se estabelece uma diferença de potencial no dispositivo é menor, pois há pouco espaço para muitas moléculas grandes. Como consequência, a carga total e o campo próximo do catodo, levando-se em conta a Teoria de Difusão, são menores do que seriam para o caso de cátions pequenos já que, nesse caso, a densidade de cátions seria bem maior nas proximidades dos eletrodos. Por essa razão, a injeção de elétrons por tunelamento é menor para cátions grandes. A **Figura 53** mostra detalhadamente o que ocorre para cátions grandes e pequenos. Para se obter uma injeção balanceada de cargas deve-se otimizar o tamanho do cátion, de forma que a injeção de elétrons não seja nem muito menor nem muito maior do que a de buracos.

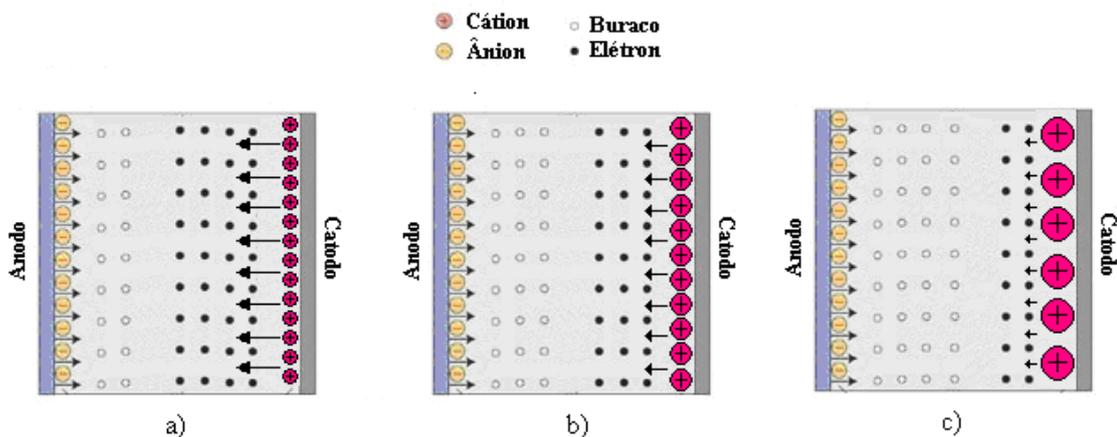


Figura 53: Variação da posição da Zona de Recombinação.
 Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: a) Alta densidade de cátions pequenos na proximidade do catodo. O campo é intenso e grande quantidade de elétrons é injetada por tunelamento. Há um desbalanceamento entre a quantidade de elétrons e buracos injetados. b) Média densidade de cátions com tamanho otimizado. O campo é moderadamente intenso de forma que a quantidade de elétrons

e buracos injetados por tunelamento é balanceada. c) Baixa densidade de cátions muito grandes. O campo é fraco de forma que poucos elétrons são injetados e há um desbalanceamento na injeção de cargas.

À medida que as cargas vão sendo injetadas por tunelamento, o processo de formação das zonas p-dopadas e n-dopadas começa a ocorrer e, posteriormente, a formação da junção p-n descrita na Teoria da Dopagem Eletroquímica. Porém, se a injeção de cargas é desbalanceada ocorre uma descentralização da zona de recombinação. O que ocorre é que, para o caso no qual a injeção de elétrons é muito maior que a de buracos (cátions pequenos), a zona n-dopada, próxima ao catodo, começa a crescer muito mais do que a zona p-dopada, próxima ao anodo, uma vez que o número de moléculas de polímero reduzidas cresce mais rápido do que o número de moléculas oxidadas do outro lado. Por essa razão, a zona de recombinação na junção p-n ocorre próxima do anodo, longe do centro do dispositivo.

Por outro lado, quando a injeção de elétrons é menor do que a de buracos (cátions grandes), a camada p-dopada cresce mais rápido que a n-dopada, pois o número de moléculas oxidadas cresce mais rápido do que o de moléculas reduzidas. Dessa forma, a zona de recombinação ocorre próxima do catodo.

No entanto, se o tamanho do cátion for escolhido de forma que a injeção de buracos e elétrons seja mais balanceada, a zona de recombinação se aproxima do centro do dispositivo.

Um exemplo disto é mostrado na **Figura 54**.

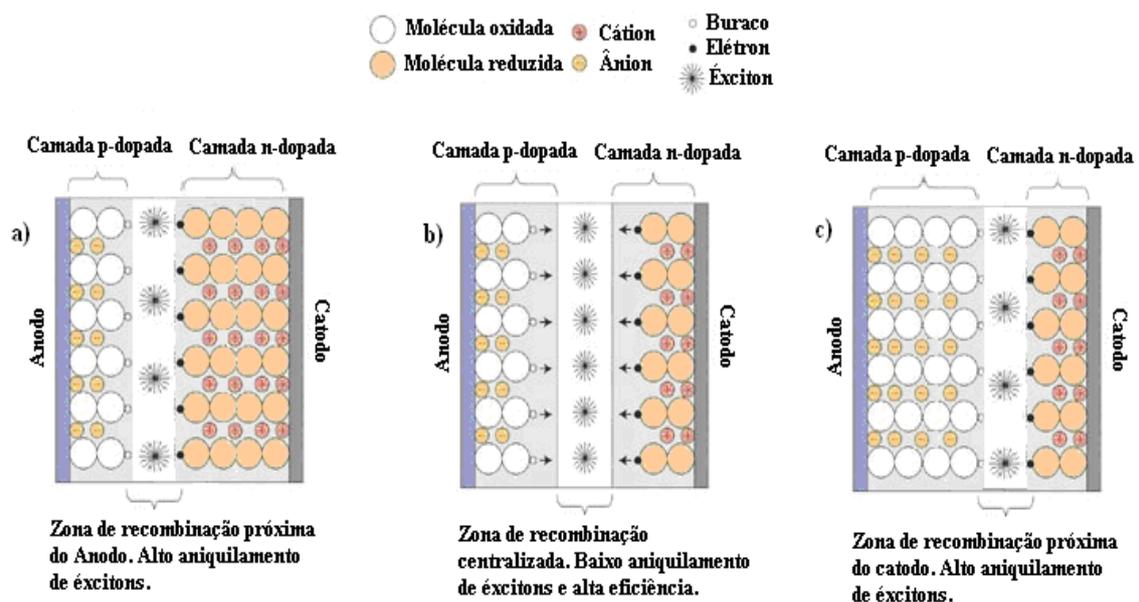


Figura 54: Modelo de injeção de cargas de acordo com o tamanho do cátion.

Fonte: Elaborada pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: a) Cátions pequenos injetam alta quantidade de elétrons que reduzem o polímero. A camada n-dopada cresce mais que a p-dopada e a recombinação ocorre próxima do Anodo. b) O tamanho do cátion é otimizado de forma que as camadas n e p dopadas crescem de maneira semelhante, centralizando a zona de recombinação. c) Os cátions são muito grandes, de forma que injetam poucos elétrons. A camada p-dopada cresce mais rápido que a n-dopada devido à grande formação de polímeros oxidados, e a zona de recombinação se aproxima do Catodo.

O que é proposto no trabalho de Sun, Liao e Su (2014) é que zonas de recombinação longes do centro da camada ativa geram alto aniquilamento de éxcitons próximos aos eletrodos. Ou ainda, parte dos elétrons ou buracos transportados pelas moléculas de polímero reduzidas ou oxidadas não formam éxcitons e não se recombinaem devido ao aniquilamento dessas cargas nos eletrodos. Ou seja, essas cargas são perdidas e o número de éxcitons formados é reduzido. Dessa forma, a formação de luz é também reduzida consideravelmente e, conseqüentemente, a eficiência do dispositivo.

Da mesma forma, os autores ainda propõem que o tamanho dos íons influencia na corrente que passa pelo dispositivo já que, quanto maior for o cátion, maior serão as distâncias intermoleculares, dificultando a passagem de corrente.

Seguindo estes raciocínios podemos entender o que ocorreu em nossa experiência com os cátions de Li^+ , K^+ , Na^+ e Zn^{2+} . A literatura nos dá a configuração eletrônica dos átomos de Li, Zn, Na, e K e também valores de raio atômico para os íons desses átomos (BADOT, 1992). Esses dados estão no **Quadro 7**.

Quadro 7: Configuração eletrônica dos átomos de Li, Zn, Na e K e raio atômico dos cátions referentes a eles

Cátion	Configuração eletrônica (perde as camadas em vermelho)	Raio atômico (Å)
Li^+	[He] 2s	0,68
Zn^{2+}	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	0,74
Na^+	[Ne] 3s	0,95
K^+	[Ar] 4s	1,33

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Com base nestes valores agora podemos entender o porquê do comportamento encontrado para as densidades de potência e corrente dos quatro dispositivos feitos com esses íons.

Se voltarmos à **Figura 54** veremos que o dispositivo feito com sal de Li é o que apresenta pior Potência. Isso é facilmente explicado pelo fato de ele ser o menor dos quatro cátions e, portanto, sendo um cátion que aumenta muito a injeção de elétrons.

Dessa forma, ocorre que a injeção de elétrons não pode ser balanceada com a de buracos feita pelo ânion usado neste sal. Consequentemente, a região de recombinação fica próxima do anodo e há alta taxa de aniquilamento de éxcitons.

Seguindo a sequência de crescimento do raio atômico, vemos que a potência do dispositivo feito com sal de Zn, que é o que tem o segundo menor raio atômico, é um pouco maior em relação ao com sal de Li. Obviamente isso tem o mesmo motivo. O tamanho do cátion cresceu e, portanto, a injeção de elétrons ficou menos desbalanceada, gerando uma zona de recombinação um pouco mais próxima do centro da camada ativa e menor aniquilamento de éxcitons.

Para o caso do dispositivo feito com sal de Na encontramos a maior potência. Isso se deve ao fato de que ele tem um valor intermediário de raio atômico, entre o menor e o maior, e, portanto, pode ser considerado o cátion que tem o tamanho mais otimizado e ideal para o balanceamento na injeção de cargas com o ânion usado. Ou seja, o que melhor aproxima a injeção de elétrons com a de buracos. Embora os ânions tenham tamanhos muito maiores que os cátions usados, mostraremos ainda neste capítulo que devido a termos usado o PEDOT:PSS o efeito de injeção por tunelamento do ânion ficou limitado e, por isso, é possível um cátion pequeno equilibrar um ânion grande.

E, por fim, a potência volta a cair no dispositivo feito com sal de K. Isso na verdade é esperado já que esse cátion tem o maior tamanho entre os outros e é um grande dificultador na injeção de elétrons em relação ao ânion usado. Dessa forma, o número de buracos injetados se torna maior do que o número de elétrons gerando uma zona de recombinação mais próxima do catodo e maior aniquilamento de éxcitons.

É importante ressaltar que esse resultado não quer dizer que o cátion de Na será sempre melhor do que os outros. Na verdade, ele é o que melhor equilibra a injeção de cargas em relação ao ânion usado. Se outro ânion fosse usado, provavelmente um dos outros cátions poderiam equilibrar melhor esse processo da mesma forma. Então, deve-se sempre dizer que um cátion é melhor em relação a um determinado ânion. No entanto, mostraremos ainda neste capítulo que a influência do ânion usado é muito menor que a do cátion.

Podemos ainda dizer que a corrente decresceu com o aumento do raio atômico dos cátions, o que era previsto na literatura. A inversão entre o Li e o Zn nesse caso pode ter explicação no fato de que o cátion de Zn tem cargas +2, enquanto que o de Li tem carga +1. Esse poderia ser um fator que teria facilitado a passagem de corrente e injeção de elétrons feita pelo cátion de Zn. Um único cátion +2 é capaz de se ligar a duas moléculas reduzidas do polímero, o que aumenta o grau de dopagem, diminuindo a resistividade do dispositivo e aumentando a corrente.

5.2 Influência da concentração de sal na camada ativa

No intuito de compreender melhor os parâmetros que influenciam o funcionamento de uma LEC investigamos como a concentração de sal pode influenciar na eficiência final dos dispositivos. É esperado que, para valores muito baixos de concentração de sal, ela funcione parecida com um OLED monocamada, ou seja, que ela tenha um desbalanceamento na injeção de cargas. Por outro lado, para valores muito altos de sal espera-se que seu funcionamento fique prejudicado já que, entre outros fatores, a porcentagem de polímero emissor é reduzida. Dessa forma, deve existir um valor intermediário que otimize a eficiência desses dispositivos.

Para verificar como essa influência se dá e procurar explicá-la com base nas teorias descritas no Capítulo 2, nós propusemos a experiência descrita a seguir utilizando o sal de Na (*Sodiumtrifluoromethanesulfonate*), uma vez que, pela experiência anterior, é o melhor par cátion-ânion dentre os materiais estudados neste trabalho.

- 1- Quatro substratos de vidro e quatro de vidro/ITO foram cortados, corroídos, limpos e secos conforme os procedimentos descritos no Capítulo 3.
- 2- Foram preparadas 4 soluções em *eppendorfs* de 2ml. Estas foram diluídas em Cicloexanona de forma a ficarem com uma concentração de 10mg/ml. Todas as pesagens e misturas foram feitas dentro da *glovebox*. As soluções foram fechadas e colocadas em ultra-som a uma temperatura de 60°C por uma hora e meia.
- 3- No *Spin-coating* de fora foram depositados filmes de PEDOT-PSS nos quatro substratos com ITO, do mesmo modo ao descrito na experiência anterior. A medida no Perfilômetro mostra que essa camada ficou com uma espessura de 50nm.

- 4- As soluções já completamente diluídas são então misturadas em quatro recipientes diferentes, todos contendo a concentração de MEH-PPV/PEO de 1;0,085. As concentrações de sal usadas em cada um dos recipientes foram 0,02, 0,03, 0,06 e 0,10. Usaremos a linguagem de porcentagem para simplificar as notações. As misturas foram então homogeneizadas pela rotação e sucção sucessiva da pipeta.

- 5- As camadas ativas foram então depositadas no *Spin-coating* de dentro da *glovebox* com 80 μ L do material na pipeta, às rotações de 2000rpm por 2 minutos, 4000rpm por 2 minutos e 6000rpm por mais 2 minutos. No primeiro dispositivo foi depositada a solução com 2% de sal. No segundo a com 3% de sal. No terceiro a com 6% e no último a com 10%. Também foram depositados os mesmos filmes sobre os quatro substratos de vidro para futura medição de espessura no perfilômetro. As amostras secaram então a 130°C por 40 minutos. A camada metálica de Alumínio foi depositada termicamente na câmara de deposição resistiva a vácuo com espessura de 100nm.

- 6- As amostras repousaram em atmosfera inerte por 12 horas.

Ao fim de todo esse procedimento foram obtidos quatro dispositivos com a configuração:

Vidro/ITO(150nm)/PEDOT-PSS(50nm)/MisturaX[220nm]/Al(100nm)

Onde X = 1, 2, 3, 4:

Mistura 1: [MEH-PPV/PEO/2% de NaTf]

Mistura 2: [MEH-PPV/PEO/3% de NaTf]

Mistura 3: [MEH-PPV/PEO/6% de NaTf]

Mistura 4: [MEH-PPV/PEO/10% de NaTf]

As medidas de eletroluminescência se mostraram iguais às mostradas no experimento anterior, ou seja, a emissão típica do polímero MEH-PPV e, portanto, não há necessidade de apresentá-las novamente. As medidas de J x V e densidade de potência são mostradas na

Erro! Fonte de referência não encontrada.. As comparações entre os dispositivos foram feitas usando o mesmo critério da seção 5.1, ou seja, compara-se sempre a primeira melhor perna de um dispositivo com a primeira melhor de outro e assim por diante. Neste experimento mostramos somente o resultado JxV e PxV para as melhores pernas, uma vez que o comportamento geral foi o mesmo para todas as comparações. No entanto, mantivemos a apresentação do gráfico de barras a **Figura 56**, na página subsequente, para todas as pernas.

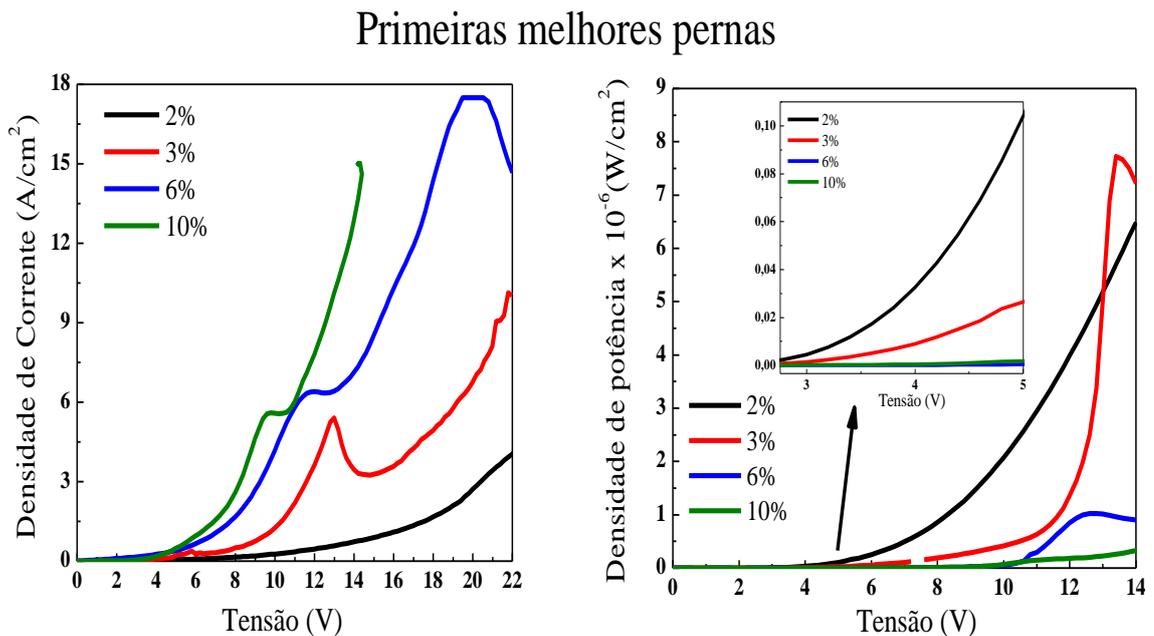


Figura 55: À esquerda comparação de $I \times V$ dos dispositivos.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: À direita comparação das densidades de potência e no inset uma ampliação da densidade de potência para baixas tensões.

Analisando os gráficos vemos que o comportamento geral entre as intensidades da corrente com relação às porcentagens de sal e as intensidades da potência com relação às porcentagens de sal seguem um padrão inverso. Ou seja, enquanto a corrente aumenta à medida que aumentamos a concentração de sal, a potência aumenta à medida que vamos diminuindo a concentração de sal. Podemos ver que existe um limite onde isso deixa de ocorrer, que é quando chegamos próximos das concentrações de 2 e 3% de sal. Verifica-se que, nessa situação, há uma inversão na potência. Para valores baixos de tensão, a potência é maior para os dispositivos 2%, porém à medida que a tensão aumenta vemos que a potência para o dispositivo com 3% fica maior. Essa inversão também foi observada nos gráficos de corrente das segundas e terceiras melhores pernas (não mostradas).

Escolhemos aqui tomar como referência tensões mais altas, uma vez que nestas tensões a potência de emissão é maior facilitando sua medida e, desta forma, podemos tirar melhores conclusões sobre o comportamento das LECs e explorar as explicações baseadas nas teorias.

A **Figura 56** mostra um gráfico de barras para tensões fixas onde é possível ver o padrão de crescimento da potência de acordo com a concentração de sal.

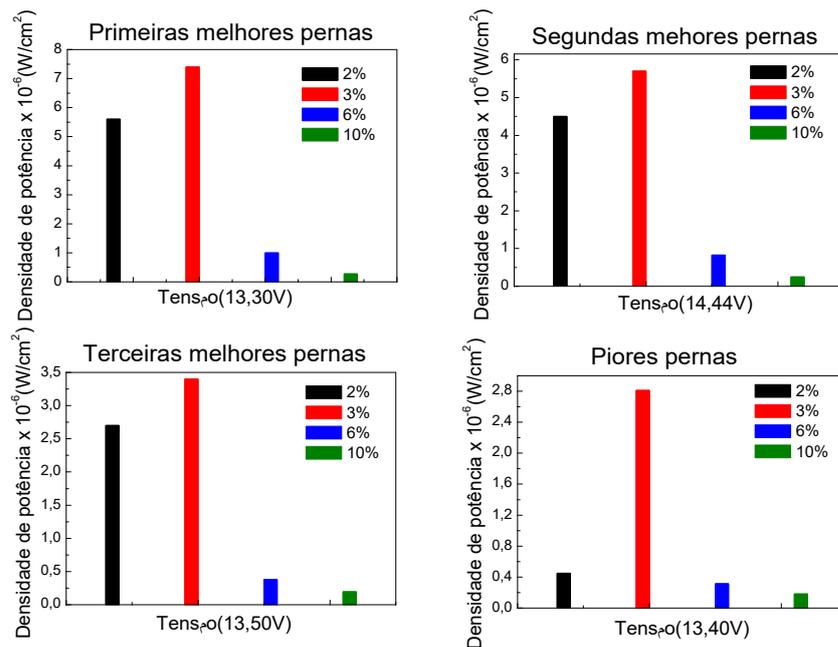


Figura 56: Gráfico de barras para as densidades de potência dos dispositivos com diferentes concentrações de sal.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

É possível ver que à medida que diminuimos a concentração de sal a potência aumenta até o valor crítico de 3% de sal, no qual ela começa a diminuir novamente.

Podemos explicar o aumento da corrente devido ao aumento da concentração de sal usando o seguinte raciocínio: para os dispositivos com maiores concentrações de sal o número de íons presentes na camada ativa é maior. Dessa forma, o acúmulo de íons nas interfaces dos eletrodos é maior, resultando em um campo mais intenso nessa região. Conseqüentemente, mais cargas são injetadas por tunelamento e o número de moléculas do polímero emissor que são dopadas também aumenta. Com o aumento da dopagem a resistividade da mistura eletrolítica diminui, de forma que o campo externo aplicado gera uma corrente mais alta. O grupo de Reenen et al. (2011) obteve um resultado parecido estudando dois dispositivos com baixa e alta concentração de sal. Eles mostraram a dependência direta do nível de dopagem

com a concentração de sal e chegaram à conclusão de que quanto menor a concentração de sal maior a largura de junção p-n.

Poderíamos pensar que outra consequência do processo de alta dopagem com altas concentrações de sal seria uma potência maior. No entanto, os trabalhos de Matyba (2011) mostraram que uma dopagem exagerada pode gerar o efeito inverso. As interações dos éxcitons da junção p-n com os íons presentes no eletrólito causariam reações de aniquilamento, pois essas interações elétricas entre os pares íon-carga são mais intensas que as entre os pares formadores dos éxcitons. Dessa forma, uma dopagem controlada aprisionaria os íons nas regiões dopadas impedindo que estas interações indesejadas aconteçam. Para evitar as interações dos éxcitons da camada com os íons das regiões p e n dopadas eles desenvolveram uma equação que relaciona a concentração de sal com o tamanho da junção p-n. Como dito anteriormente, para concentrações altas de sal a junção tem um tamanho pequeno, e para baixas concentrações ela é larga. A equação (MATYBA, 2011) em questão é a seguinte:

$$Z = \frac{m_{sal}}{m_{p.c.}} = \frac{x_{dop.} (d_{tot.} - d_{p-n}) M_{sal}}{2d_{tot} M_{p.c.u.r.}}$$

Equação 3

Onde: Z é a porcentagem ideal de sal; d_{p-n} é o tamanho da junção p-n; m_{sal} é a massa de sal; $m_{p.c.}$ é a massa de polímero conjugado; M_{sal} é a massa molar do sal; $M_{p.c.u.r.}$ é a massa molar das unidades repetidas de polímero conjugado; d_{tot} é a espessura da camada ativa; e $x_{dop.}$ é a quantidade de dopantes que é normalmente de 0,1/ unidade repetida de polímero conjugado.

Para obter o valor ideal da concentração, na qual as interações éxcitons-íons indesejadas são minimizadas devido ao aprisionamento dos íons nas regiões dopadas, Matyba usa o fato de que a distância máxima de difusão de éxcitons em polímeros conjugados é de 10nm (LEWIS et al., 2006; MARKOV et al., 2005). Dessa forma, a largura da junção p-n deve ser de 10nm em uma direção e 10nm na outra, ou seja, deve ter um total de 20nm. A consequência disto é que os éxcitons ficam aprisionados na região de junção e não interagem com os íons causando aniquilamento.

A **Figura 57** mostra como a variação do processo de dopagem devido à concentração de sal influencia no tamanho da junção p-n.

Substituindo os valores para o MEH-PPV e para o sal na equação eles encontraram o valor de concentração ideal de sal $Z = 3\%$. É notável que, apesar de nós termos usado um sal ligeiramente diferente do deles, esse resultado é idêntico ao nosso.

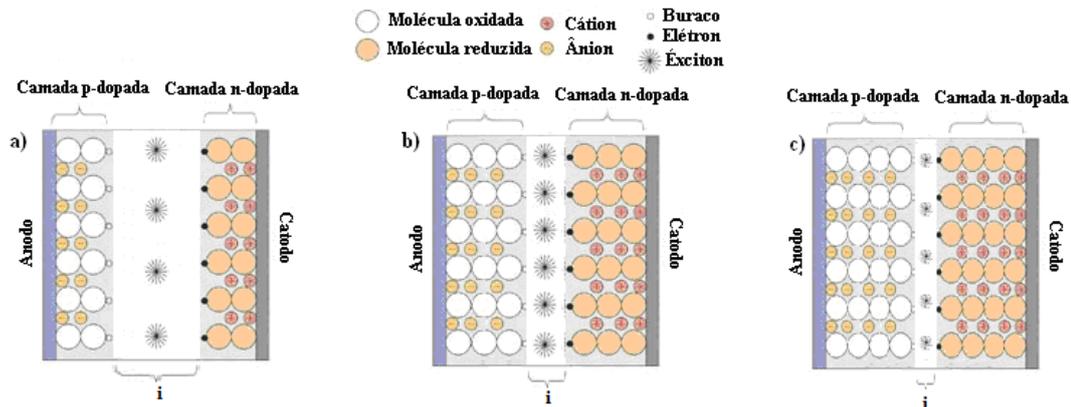


Figura 57: Variação do processo de dopagem.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados de pesquisa (2015).

Onde: a) A concentração de sal é baixa e, portanto, há fraca dopagem. Por consequência, as camadas p e n dopadas ficam muito pequenas e a junção p-n muito grande. Devido à fraca dopagem a eficiência é ruim. b) A concentração de sal é ideal e a dopagem é controlada. Por essa razão a junção p-n tem um tamanho próximo de 20nm e há o mínimo de aniquilamento de excitons. A eficiência é a melhor possível. c) A concentração de sal é alta. Há muita dopagem, as camadas p e n crescem muito e, por isso, a junção p-n é muito pequena. Como consequência, alguns excitons escapam dessa região interagindo com os íons e sendo aniquilados.

Com essas ideias em mente podemos então chegar a uma conclusão para o efeito da concentração de sal nas LECs construídas na nossa experiência. Para a LEC com 10% de sal a largura da junção p-n é muito pequena, de forma que alguns excitons formados escapam desta região atingindo as zonas p e n dopadas, e interagindo com os íons. Consequentemente, essa parcela de excitons é aniquilada, reduzindo drasticamente a eficiência do dispositivo. A LEC com 6% de sal tem uma junção p-n um pouco mais larga, e menos excitons são aniquilados, causando uma potência mais elevada do que a de 10% de sal. Já a LEC com 3% de sal gera uma junção p-n com um tamanho mais próximo do ideal, que tem valor próximo de 20nm de acordo com a equação mostrada acima. Por essa razão, o aniquilamento de excitons é minimizado, e este dispositivo apresenta a maior potência entre todos. E, por fim, a LEC com

2% de sal tem a maior junção p-n entre todos os dispositivos, maior do que o ideal, e as zonas dopadas diminuem de tamanho, causando uma leve redução na potência desse dispositivo em relação ao de 3% de sal. Fica então constatado que o tamanho da junção p-n está diretamente ligado à eficiência das LECs e que ela depende da concentração de sal usada na fabricação das mesmas.

5.3 Influência da concentração de PEO na camada ativa

Outro componente muito importante usado na fabricação de LECs é o polímero condutor de íons. Em especial destacamos o PEO, que foi o usado em nossas experiências. Por essa razão, decidimos dedicar essa seção a entender sua influência sobre os mecanismos de transporte de carga a fim de compreender como sua concentração poderia influenciar na eficiência final dos dispositivos. Espera-se que, para valores de concentração de PEO muito baixos, os dispositivos não funcionem muito bem, uma vez que a migração e a separação de íons ficaria comprometida. Por outro lado, valores muito altos de concentração desse composto poderiam gerar um desequilíbrio no transporte iônico, prejudicando igualmente o funcionamento das LECs. Um valor intermediário ideal de concentração deve então existir para que se otimize a potência dos dispositivos.

Para entender como a concentração de PEO influencia no resultado final das amostras e procurar explicar tal influência com base nas teorias sobre LECs, propomos a seguinte experiência:

- 1- Quatro substratos e quatro soluções foram preparados, como descrito anteriormente. As soluções foram fechadas e colocadas em ultra-som a uma temperatura de 60°C por uma hora e meia. No *Spin-coating* de fora foram depositados filmes de PEDOT-PSS nos quatro substratos com ITO mantendo a espessura de 50nm.
- 2- As soluções, já completamente diluídas, são então misturadas em quatro recipientes diferentes, todos contendo a concentração de MEH-PPV/NaTf de 1; 0,02. As concentrações de PEO usadas em cada um dos recipientes foram 0,04; 0,06; 0,085 e 0,10. Usaremos a notação de porcentagem para simplificar.
- 3- As camadas ativas foram então depositadas no *Spin-coating* de dentro da *glovebox* com rotações de 2000rpm por 2 minutos, 4000rpm por 2 minutos e 6000rpm por mais

2 minutos. No primeiro dispositivo foi depositada a solução com 4% de PEO. No segundo a com 6% de PEO. No terceiro a com 8,5% e, no último, a com 10%. Também foram depositados os mesmos filmes sobre os quatro substratos de vidro para futura medição de espessura no perfilômetro. As amostras secaram então a 130°C por 30 minutos.

- 4- A camada metálica de Alumínio foi depositada termicamente na câmara de deposição resistiva a vácuo com espessura de 100nm.
- 5- As amostras repousaram em atmosfera inerte por 12 horas.

Ao fim de todo esse procedimento foram obtidos quatro dispositivos com a configuração:

Vidro/ITO(150nm)/PEDOT-PSS(50nm)/MisturaX[220nm]/Al(100nm)

Onde X = 1, 2, 3, 4:

Mistura 1: [MEH-PPV/ 4% de PEO/ NaTf]

Mistura 2: [MEH-PPV/ 6% de PEO/ NaTf]

Mistura 3: [MEH-PPV/ 8,5% de PEO/ NaTf]

Mistura 4: [MEH-PPV/ 10% de PEO/ NaTf]

As medidas de eletroluminescência se mostraram iguais às mostradas no experimento anterior e, portanto, não há necessidade de apresentá-las novamente. As medidas de J x V e potência são mostradas na **Figura 58**, na página seguinte. Para a comparação entre os dispositivos foi usado o mesmo critério das seções anteriores. Não mostramos os dados para todas as pernas visto que os resultados foram muito parecidos, de forma que a comparação com todas as pernas é feita mais a frente no gráfico de barras da **Figura 59**, na página subsequente.

Primeiras melhores pernas

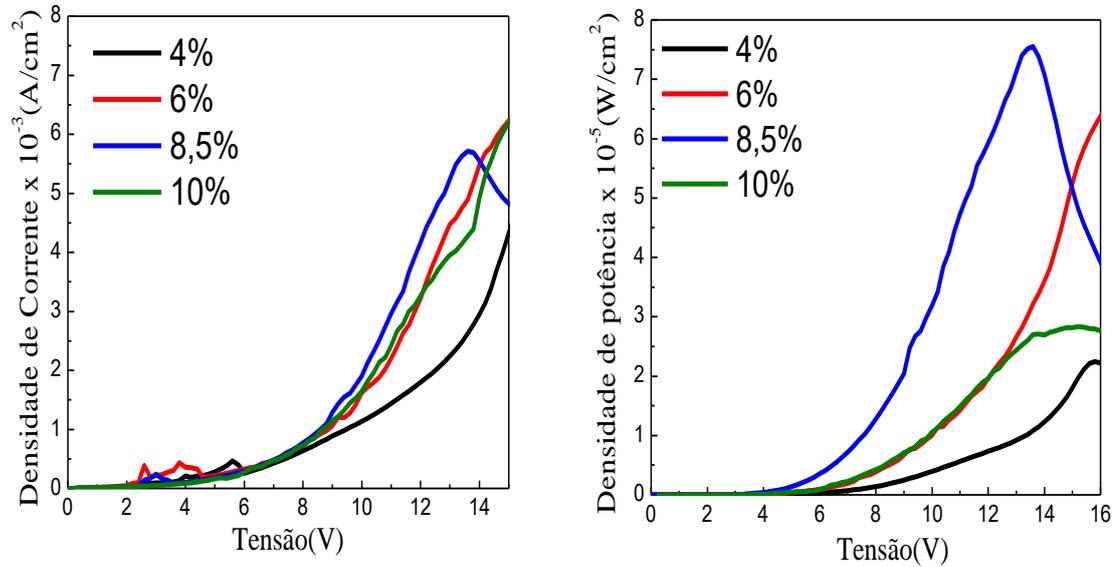


Figura 58: Comparação das medidas de J x V e potência.
 Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Onde: À esquerda comparação do I x V dos quatro dispositivos com diferentes porcentagens de PEO. À direita comparação das densidades de potência. Ambas as medidas são para as melhores pernas.

Observando os gráficos de J x V vemos pouca diferença entre os dispositivos. Além disso, na comparação das segundas, terceiras e piores pernas (não mostrado aqui) o comportamento J x V com relação às concentrações de alternam dependendo do dispositivo. As ligeiras diferenças podem ser atribuídas a fatores como a variação de espessura de um ponto a outro das amostras, homogeneidade da solução ou limpeza e etc. Dessa forma, podemos dizer que não há mudança significativa nos valores de corrente ao se alterar a concentração de PEO nessa faixa de porcentagem.

Esse resultado já era de se esperar porque a função principal de PEO é a de aumentar a mobilidade iônica, acelerando o processo de dopagem e diminuindo o tempo de resposta das LECs. Como o número de íons é o mesmo em todos os dispositivos, já que a mesma porcentagem do mesmo sal foi usada em todos eles, não há aumento no nível de dopagem, somente uma aceleração no processo e, portanto, não há diminuição na resistividade das misturas de uma amostra para a outra. Conseqüentemente, o padrão de corrente se mantém inalterado independentemente da concentração de PEO. Porém, isso não quer dizer que a densidade de potência não seja influenciada pela variação da concentração de PEO, conforme discutiremos a seguir.

A **Figura 59** mostra os gráficos de barras comparando as densidades de potência dos dispositivos a uma tensão constante.

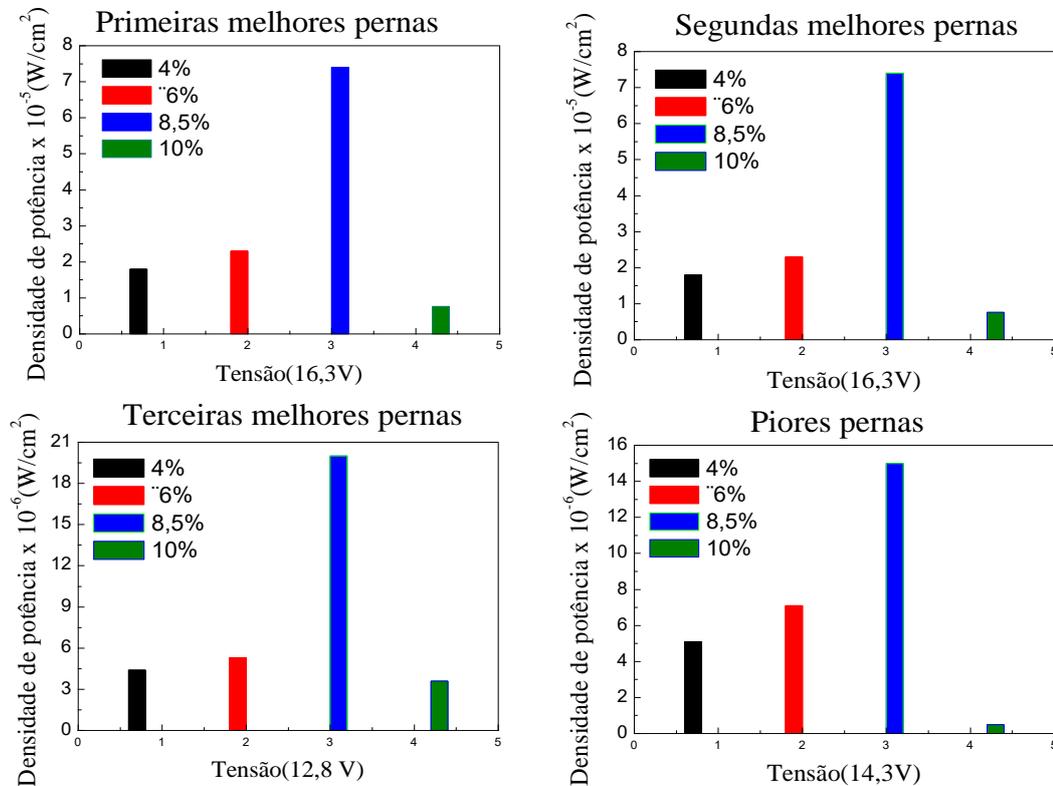


Figura 59: Gráfico de barras comparando as densidades de potência dos dispositivos a tensões constantes.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Com base nos gráficos de densidade de potência podemos constatar que, para baixas concentrações de PEO, a eficiência é ruim. Ela aumenta à medida que aumentamos a concentração do material. No entanto, ela chega a um valor crítico por volta dos 8,5% e, a partir daí, começa a cair bruscamente.

O grupo de Matyba (2011), em um trabalho com LECs planares de grande espessura, investigou o efeito da concentração de PEO como limitadora para o tempo de vida desses dispositivos. Eles mostraram que o grupo vinil e a capacidade de fluorescência do MEH-PPV ficam fortemente e irreversivelmente danificadas ao fim da operação do dispositivo. Porém, esse dano ocorre somente nas regiões próximas às interfaces da junção p-n. Eles atribuíram esse dano às reações secundárias que ocorrem devido à interação dos éxcitons na cadeia polimérica com as moléculas presentes no eletrólito, em especial com o transportador de íons. É verificado opticamente que esse dano aumenta para dispositivos com alta concentração de PEO e que para esses dispositivos a eficiência também é bastante prejudicada.

Paralelamente, o grupo de Hernandez-Sosa et al. (2013) mostrou que a concentração de PEO tem muita influência sobre a morfologia e reologia³ dos filmes usados. O PEO é um composto muito viscoso quando dissolvido em solução. Por essa razão, uma leve mudança em sua concentração pode alterar completamente a viscosidade da mistura eletrolítica e, conseqüentemente, alterar a forma da superfície do filme ao final do processo de deposição. Eles mostraram ainda que, para baixas concentrações de PEO, as superfícies dos filmes depositados ficavam rugosas e cheias de buracos. O mesmo acontecia para filmes com alta concentração de PEO. A eficiência desses dispositivos caía drasticamente se comparada à dos dispositivos com a concentração de PEO otimizada num valor intermediário. Os filmes para concentrações otimizadas de PEO se mostravam menos rugosos e esburacados. Em nossa pesquisa não foi possível investigar estes aspectos da morfologia dos filmes devido ao fato de que não dispúnhamos de ferramentas e equipamentos para tal.

O papel principal do PEO é aumentar a condutividade iônica dos dispositivos. Ao se aumentar a condutividade iônica aumenta-se a velocidade com que os processos de dopagem ocorrem. Um processo de dopagem mais rápido gera mais recombinação de cargas num intervalo de tempo mais curto. Mais éxcitons geram mais luz. Mais energia em um intervalo menor de tempo nos dá maior potência. Por outro lado, essa recombinação fica limitada ao aumento das reações secundárias que ficam mais presentes à medida que a concentração de PEO aumenta. Dessa forma, um bom dispositivo deve ter um equilíbrio entre boa condutividade iônica e baixo aniquilamento de éxcitons devido a reações indesejadas com o eletrólito.

Tendo isso em mente podemos chegar a algumas conclusões para o comportamento das nossas LECs. A LEC com a mais baixa concentração de PEO (4%), apesar de apresentar pouca intensidade nas reações secundárias, apresenta baixa condutividade iônica. Essas podem ser as razões para a baixa densidade de potência. A LEC com 6% de PEO teria uma condutividade iônica um pouco mais alta e baixa taxa de reações indesejadas e, portanto, uma eficiência um pouco melhor. Já a LEC com 8,5% de PEO teria um alto valor de condutividade iônica, um valor intermediário de reações secundárias, de forma que sua eficiência é melhorada ainda mais. A LEC com 10% de PEO teria alta condutividade iônica, no entanto, como se constata, sua potencia cai drasticamente. Essa queda pode ser associada à grande taxa de reações secundárias de interação entre o PEO e os éxcitons próximos da junção p-n. Tais

³ A **reologia** é o ramo da ciência que estuda as deformações e escoamentos da matéria. Ela estuda a viscosidade, a plasticidade, a elasticidade e o escoamento, ou seja, um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes.

reações causariam aniquilamento de éxcitons e queda na eficiência devido à alta concentração de PEO. Além disso, devemos levar em conta que as baixas e altas concentrações de PEO geram filmes ruins, devido à inadequação da viscosidade da mistura, como foi mostrado nos trabalhos de Hernandez-Sosa et al. (2013). Por fim, além dos fatores discutidos acima, podemos analisar a intensidade de potência com relação à quantidade de MEH-PPV. Para baixas concentrações de PEO a concentração relativa de MEH-PPV é grande e o dispositivo se aproxima de um OLED monocamada com desequilíbrio na mobilidade de cargas e, portanto, baixa emissão. Ao se aumentar a concentração de PEO a concentração relativa de MEH-PPV diminui e, por consequência, diminui também a emissão. Pelo fato de apresentar as características mais equilibradas entre condutividade iônica, aniquilamento de éxcitons por reações secundárias e morfologia do filme, o dispositivo com 8,5% de PEO se destacou como o mais eficiente.

5.4 Influência da espessura da camada ativa

Quando falamos sobre as vantagens das LECs sobre os OLEDs, uma das primeiras coisas que encontramos na literatura é o fato de que as LECs têm pouca sensibilidade à espessura da camada ativa.

Segundo o modelo da Difusão o campo no interior desta camada é nulo e forte nas interfaces da camada onde ocorre a injeção de cargas por tunelamento. Como o campo não depende da distância entre os eletrodos, nesse modelo admite-se a independência da eficiência com a espessura.

Por outro lado, no modelo da Dopagem Eletroquímica os portadores de carga injetados dopam o polímero emissor produzindo duas camadas de alta condutividade que estabelecem contato ôhmico entre os eletrodos. A única parte que importa é a pequena região central de junção p-i-n, na qual o campo é intenso. Como essa região também não depende da distância entre os eletrodos, nesse modelo considera-se a eficiência pouco sensível à espessura da camada ativa.

No entanto, recentes estudos (LI, GAO, LIU, 2013; JHANG et al., 2013) vêm mostrando que essa independência com a espessura não é verdadeira. O que ocorre é uma menor sensibilidade em relação aos OLEDs, porém ainda assim é possível verificar mudanças no funcionamento de dispositivos com espessuras diferentes, sobretudo quando essa diferença é muito grande. Para explicar tal fenômeno fazemos uso da teoria Mista e de algumas observações sobre transporte e injeção de cargas.

Nesta seção propusemos uma experiência a fim de esclarecer a influência da espessura da camada ativa na eficiência final das LECs e procurar entender os mecanismos que levam a diferenciação dos comportamentos desses dispositivos quando alteramos esse parâmetro.

Para tanto, seguimos o seguinte procedimento experimental:

- 1- Foram preparadas 12 soluções em *ependorfs* de 2ml. Nas 4 primeiras foi colocado *Sodiumtrifluoromethanesulfonate* dissolvido em Cicloexanona de forma que a primeira ficasse com 3mg/ml, a segunda com 5mg/ml, a terceira com 7,5mg/ml e a última com 10mg/ml. Nas 4 segundas foi colocado PEO dissolvido em Cicloexanona de forma que elas ficassem com as concentrações de 3mg/ml, 5mg/ml, 7,5mg/ml e 10mg/ml, respectivamente. Nas 4 últimas foi colocado MEH-PPV diluído em Clorofórmio de forma que, separadamente, elas tivessem 3mg/ml, 5mg/ml, 7,5mg/ml e 10mg/ml. Todas as misturas foram feitas dentro da *glovebox*. As soluções foram fechadas e colocadas em ultra-som a uma temperatura de 60°C por uma hora e meia.
- 2- No *Spin-Coating* de fora foram depositados filmes de PEDOT-PSS usando com uma espessura de 50nm.
- 3- As soluções já completamente diluídas são então misturadas em quatro recipientes diferentes. Em todos foram colocados uma mistura de MEH-PPV/PEO/NaTf nas proporções de 1; 0,085; 0,02. No primeiro foram colocadas as soluções com 3mg/ml. No segundo as soluções com 5mg/ml. No terceiro as com 7,5mg/ml e, no quarto, as com 10mg/ml. As misturas foram então homogeneizadas pela rotação e sucção sucessiva da pipeta.
- 4- As camadas ativas foram então depositadas no *Spin-coating* de dentro da *glovebox* com 80µL do material na pipeta, às rotações de 2000rpm por 2 minutos, 4000rpm por 2 minutos e 6000rpm por mais 2 minutos. No primeiro dispositivo foi depositada a solução com 3mg/ml. No segundo a com 5mg/ml de solução. No terceiro a com 7,5mg/ml e, no último, a com 10mg/ml. Também foram depositados os mesmos filmes sobre os quatro substratos de vidro para futura medição de espessura no perfilômetro. As amostras secaram então a 130°C por 30 minutos. As medidas do perfilômetro deram as seguintes espessuras:

3mg/ml = 50nm
 5mg/ml = 100nm
 7,5mg/ml = 150nm
 10mg/ml = 220nm

- 5- A camada metálica de Alumínio foi depositada termicamente na câmara de deposição resistiva a vácuo com espessura de 100nm.
- 6- As amostras repousaram em atmosfera inerte por 12 horas.

Ao fim de todo esse procedimento foram obtidos quatro dispositivos com a configuração:

Vidro/ITO(150nm)/PEDOT-PSS(50nm)/MisturaX[Ynm]/Al(100nm)

Onde X = 1, 2, 3, 4:

Mistura 1: 3mg/ml de [MEH-PPV/PEO/ NaTf] --- Y = 50

Mistura 2: 5mg/ml de [MEH-PPV/PEO/ NaTf] --- Y = 100

Mistura 3: 7,5mg/ml de [MEH-PPV/PEO/ NaTf] --- Y = 150

Mistura 4: 10mg/ml de [MEH-PPV/PEO/ NaTf] --- Y = 220

Todos os dispositivos acenderam por volta dos 4V e seus gráficos de eletroluminescência são similares aos anteriores e, portanto, não há necessidade de serem mostrados.

O gráfico de J x V e potência comparando os quatro dispositivos é dado na **Figura 60**, na página seguinte. Para comparar os dispositivos, usamos o mesmo critério usado nas seções anteriores e, mais uma vez, não mostraremos o resultado para todas as pernas já que eles foram todos muito parecidos. Um resultado mais completo é mostrado no gráfico de barras, **Figura 61**, na página seguinte.

Verifica-se que o dispositivo com 100nm de espessura se destaca em relação aos outros, exibindo uma curva de densidade de potência que gera valores mais altos para tensões menores. Em seguida, o dispositivo com 150nm de espessura exibe a segunda melhor curva de densidade de potência, seguido do dispositivo com 50nm de espessura e, por último, o dispositivo com 220nm. Para entender como acontece o comportamento da potência em função da espessura do dispositivo fizemos um gráfico de barras com as intensidades dessa

grandeza para tensões fixas, comparando um dispositivo com o outro. Esse gráfico é mostrado na **Figura 62**, nas páginas subsequentes. Nele é possível ver que a potência começa em um valor baixo para 50nm, começa a melhorar chegando a um máximo em 100nm, de onde começa novamente a cair, passando por um ponto menor em 150nm e terminando muito baixa em 220nm.

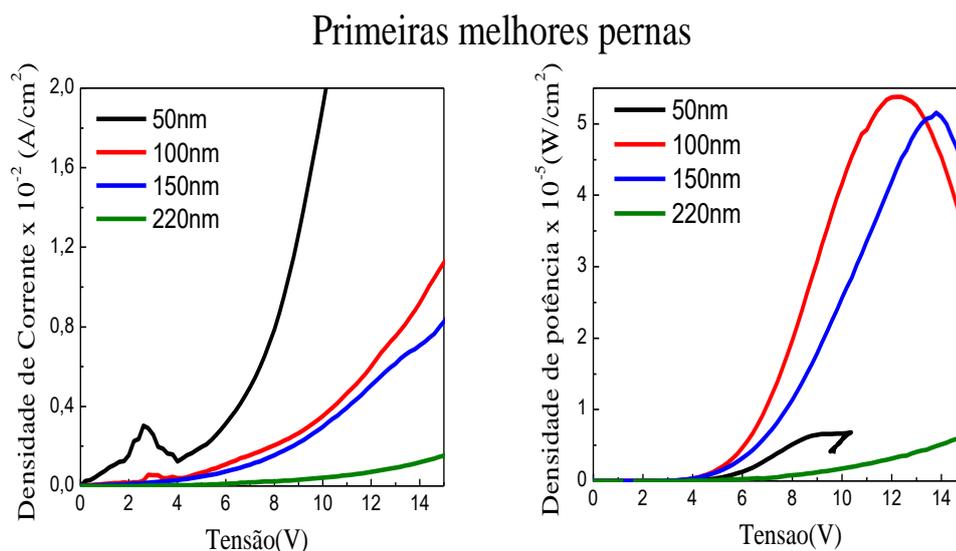


Figura 60: À esquerda comparação de I x V dos dispositivos. À direita comparação das densidades de potência. Ambas foram feitas para as melhores pernas das amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

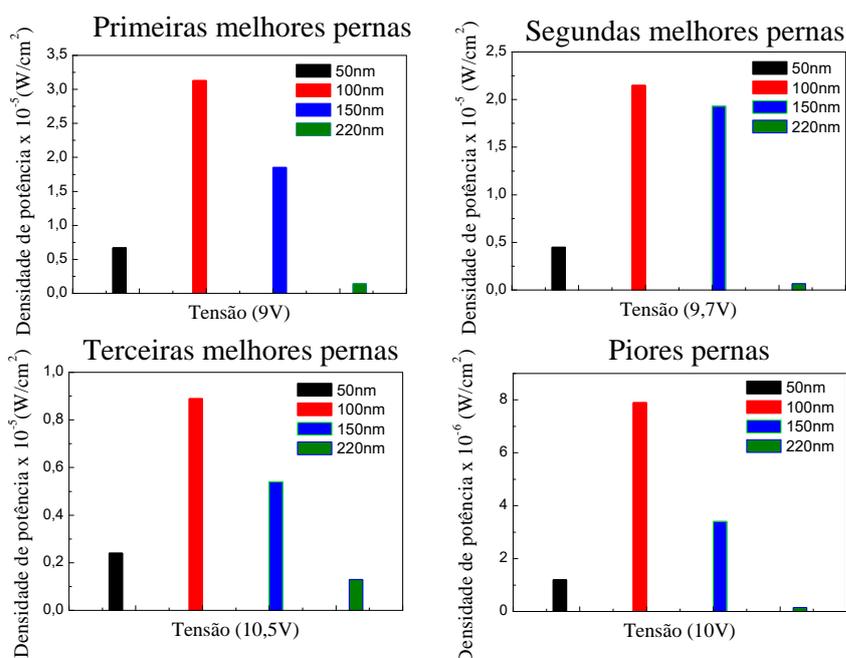


Figura 61: Gráficos de barras comparando as densidades de potência dos dispositivos a tensões constantes.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Acima é mostrado um gráfico para as primeiras melhores pernas, um para as segundas melhores e assim por diante.

Também podemos perceber que existe uma ordem muito clara para o crescimento da corrente. Ela cresce do dispositivo mais espesso para o mais fino. Para entender esses comportamentos devemos ter em mente algumas coisas com relação ao funcionamento das LECs. Em um de seus trabalhos, Liu (LI; GAO; LIU, 2013) mostrou que, sob luz UV e submetidos à mesma corrente, um filme mais espesso aparentava mais escuro do que um filme mais fino. Uma vez que a fotoluminescência está diretamente relacionada com o grau de dopagem do dispositivo, essa é uma forte evidência de que filmes mais espessos são mais fortemente dopados do que os mais finos. Por estarem mais dopados, eles são também mais condutivos.

Por outro lado, contrapondo esta primeira informação, Van Reenen et al. (2011) mostrou que, embora o campo elétrico seja mais fraco nas zonas dopadas do que na junção p-n e nas interfaces do dispositivo, ele existe também nessa região e é um dos fatores que opera no balanceamento de cargas. Para dispositivos muito espessos o campo no interior do material é muito fraco e isso pode interferir na mobilidade e transporte de cargas. Já em dispositivos finos o campo é intenso e pode igualmente interferir.

Se observarmos os gráficos de $J \times V$ veremos que o aumento de corrente acontece mais intensamente nos dispositivos mais finos, seguindo a ordem de espessura até os mais grossos. Embora esse efeito seja contraditório com o fato de a condutividade aumentar para os filmes mais espessos, conforme observado por Liu (LI, GAO, LIU, 2013), devemos entender que o efeito de redução do campo é muito maior com o aumento da espessura do que o aumento no nível de dopagem. Além disso, quando o material é mais espesso, assim como em um resistor inorgânico, existem mais obstáculos e defeitos pelo caminho da corrente, tornando o material mais resistivo. Por essa razão, uma tensão muito maior é necessária para gerar um campo capaz de conduzir as cargas dentro da camada ativa produzindo corrente, já que estamos tratando de camadas muito espessas. Consequentemente, a corrente produzida nos dispositivos finos é muito maior do que a nos espessos.

Levando em conta o nível de dopagem podemos compreender o comportamento das densidades de potência dos dispositivos. O primeiro aspecto que pode influenciar na eficiência final é a espessura da junção p-n. Na seção 5.2 vimos que, quando a dopagem é muito alta, as camadas p e n dopadas aumentam de tamanho comprimindo a junção p-n numa espessura muito fina. Por consequência, alguns éxcitons escapam da zona de recombinação alcançando as zonas dopadas e interagindo com íons, causando seu aniquilamento. Por essa

razão, dispositivos muito espessos, ou seja, muito dopados tem queda de eficiência. Por outro lado, dispositivos muito finos podem ter um baixo nível de dopagem, tendo zonas de recombinação muito espessas. Dessa forma, regular a espessura é também uma forma de regular o tamanho da junção p-n. Isto foi constatado também nos trabalhos de Liu (LI, GAO, LIU, 2013).

Paralelamente, Jhang et al. (2013) mostrou que, para dispositivos muito finos ou muito espessos, a zona de recombinação se aproxima do anodo invadindo a zona p-dopada, o que gera aniquilamento de éxcitons, como visto na seção 5.1. Essa descentralização da junção é atribuída a uma modificação na mobilidade de cargas devido à campos muito fracos ou muito intensos dentro da camada, que gera um desbalanceamento no processo de dopagem, fazendo com que a camada n-dopada cresça mais que a p-dopada. Para valores otimizados de espessura, os campos no interior da camada são ideais levando a uma dopagem controlada e a uma zona de recombinação mais centralizada. Por consequência, uma maior densidade de potência.

Por fim, ainda devemos levar em conta a possibilidade de que em filmes muito espessos a luz tenha um longo caminho até escapar do dispositivo, lembrando que nossa arquitetura é vertical e não horizontal e, dessa forma, a luz pode ser reabsorvida e/ou aniquilada por defeitos no próprio material, reduzindo a eficiência (LI, GAO, LIU, 2013). Vale ressaltar que, em nosso caso particular, existe uma região de sobreposição da banda de absorção e da banda de emissão do MEH-PPV, conforme mostrado na **Figura 16**.

Com essas ideias em mente chegamos a uma conclusão para o comportamento das densidades de potências dos nossos dispositivos. A LEC com 50nm de espessura apresenta uma zona de recombinação próxima do anodo devido ao desbalanceamento da dopagem gerada pelo fraco campo no interior da camada. Além disso, a junção p-n deve ser muito larga e o processo de dopagem fraco. Por essa razão, sua potência é ruim. O dispositivo com 100nm de espessura apresenta o tamanho mais ideal para a junção p-n, o que evita o aniquilamento de éxcitons. Além disso, sua zona de recombinação deve ser mais centralizada, já que o campo tem intensidade moderada. Por essa razão, ele apresenta a melhor densidade de potência dentre todos os dispositivos. Na LEC com 150nm de espessura, a mobilidade de cargas volta a se desequilibrar, trazendo a zona de recombinação para perto do anodo e com uma espessura já pequena. Esses fatores geram aniquilamento de éxcitons e baixa na eficiência. Por fim, a LEC com 220nm de espessura tem a zona de recombinação mais descentralizada e fina de todas. Além disso, é possível que ela esteja reabsorvendo parte da luz produzida. Por essa razão, ela apresenta a pior intensidade de emissão entre todas.

5.5 Influência do ânion presente no sal da camada ativa

Na seção 5.1 mostramos que a escolha adequada do cátion presente no sal da camada ativa pode alterar muito o resultado final no funcionamento de uma LEC. Lá mostramos que o tamanho do cátion usado tinha grande influência sobre o processo de injeção de cargas e no processo de dopagem. Podemos imaginar que, pelo mesmo princípio, o ânion presente no sal tenha um papel parecido.

Para investigarmos como estes íons interferem nos mecanismos físicos das LECs nós propomos um experimento no qual são feitos quatro dispositivos, todos com o cátion Na^+ (o melhor cátion para nossas LECs), porém alterando o ânion. Antes de passar à descrição dos resultados, é válido explicar porquê este experimento não foi feito logo na sequência daquele que aborda a influência do cátion. O fato é que, no começo deste trabalho, não tínhamos sais com mesmo cátion e ânions diferentes. Somente depois que já tínhamos realizado os experimentos que mostramos até aqui é que conseguimos, em parceria com o grupo coordenado pelo Prof. Dr. Adilson David da Silva do Departamento de Química da UFJF, alguns sais com o cátion Na^+ . Esses sais foram o Carbonato de Sódio, o Acetato de Sódio tri-hidratado, Sulfato de sódio e Cloreto de sódio.

Os procedimentos foram:

- 1- Cinco substratos de vidro e cinco de vidro/ITO foram cortados, corroídos, limpos e secos conforme os procedimentos descritos no Capítulo 3.
- 2- Foram preparadas 8 soluções em *ependorfs* de 2ml. Nas 5 primeiras foi colocado em cada uma um sal diferente. Esses sais foram os quatro citados acima mais o NaTf utilizado nas experiências anteriores. Todas estas foram diluídas em água deionizada de forma a ficarem com uma concentração de 5mg/ml. No sexto *ependorf* foi colocado PEO diluído em cicloexanona na concentração de 5mg/ml. As outras duas soluções foram de MEH-PPV, também diluídas de forma a terem 5mg/ml de Clorofórmio. Todas as pesagens e misturas foram feitas dentro da *glovebox*. As soluções foram fechadas e colocadas em ultra-som a uma temperatura de 60°C por uma hora e meia.

- 3- No *Spin-coating* de fora foram depositados filmes de PEDOT-PSS com uma espessura de 50nm.
- 4- As soluções já completamente diluídas são então misturadas em cinco recipientes diferentes de acordo com as concentrações MEH-PPV/PEO/Sal:1; 0,085; 0,02. Em cada recipiente foi colocado um sal diferente. As misturas foram então homogeneizadas pela rotação e sucção sucessiva da pipeta. A camada metálica de Alumínio foi depositada termicamente na câmara de deposição resistiva a vácuo com espessura de 100nm.
- 5- As amostras repousaram em atmosfera inerte por 12 horas.

Ao fim de todo esse procedimento foram obtidos quatro dispositivos com a configuração:

Vidro/ITO(150nm)/PEDOT-PSS(50nm)/MisturaX(100nm)/Al(100nm)

Onde X = 1, 2, 3, 4, 5:

Mistura 1: [MEH-PPV/PEO/Na₂CO₃ (Sal1)]

Mistura 2: [MEH-PPV/PEO/C₂H₃NaO₂₋₃H₂O (Sal2)]

Mistura 3: [MEH-PPV/PEO/NaCl (Sal3)]

Mistura 4: [MEH-PPV/PEO/Na₂SO₄ (Sal4)]

Mistura 5: [MEH-PPV/PEO/NaTf (Sal5)]

Como o nosso porta-substratos só tem capacidade para 4 dispositivos por vez, e nós estamos comparando 5 deles, a experiência teve de ser dividida em duas partes. A primeira compara os dispositivos com os sais 1, 2, e 5. A segunda compara os sais 2, 3, 4 e 5. Lembrando que o sal 5 é o NaTf que utilizamos em todo o trabalho e foi mantido nas duas deposições para facilitar as comparações. Mais uma vez, tivemos emissões similares às anteriores, na faixa de emissão do MEH-PPV.

Os gráficos de J x V e densidade de potência são dados nas **Figuras 62 e 63**, na página seguinte. Mais uma vez, os resultados são muito parecidos e, portanto, só mostraremos os mais importantes de cada deposição.

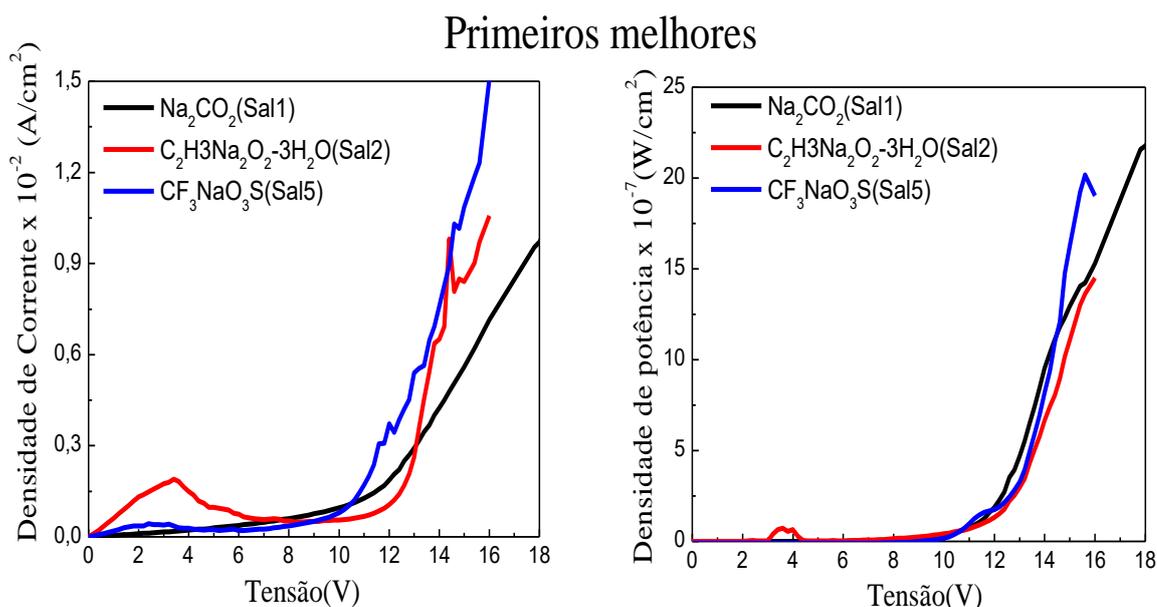


Figura 62: À esquerda comparação de I x V dos três dispositivos com sais 1, 2 e 5. À direita comparação de densidade de potência. Ambas para as melhores pernas.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

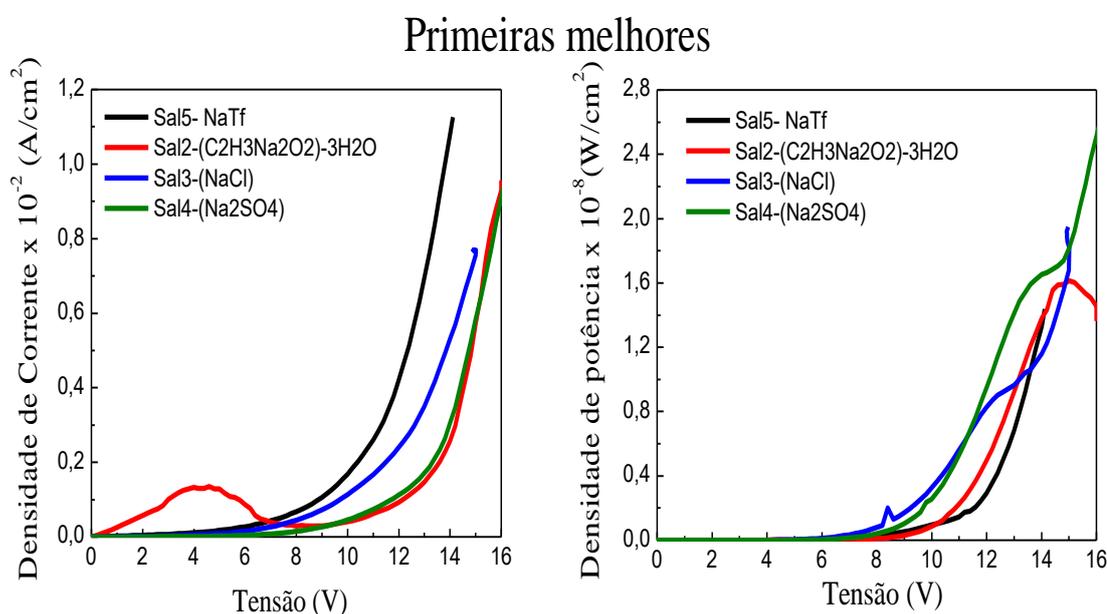


Figura 63: À esquerda comparação de I x V dos três dispositivos com sais 2, 3, 4 e 5. À direita comparação de densidade de potência. Ambas para as melhores pernas.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Na seção 5.1 mostramos que o tamanho do cátion usado interferia na densidade desses íons nas interfaces da camada ativa, influenciando fortemente a injeção de cargas e, conseqüentemente, o processo de dopagem eletroquímica. Esse desbalanceamento de injeção

e dopagem gerava camadas n e p dopadas com tamanhos diferentes, descentralizando a zona de recombinação e causando aniquilamento de éxcitons. É de se esperar que, por funcionarem da mesma maneira, exceto pela carga de sinal contrário, os ânions tivessem o mesmo tipo de influência sobre esses processos e a eficiência final do dispositivo. De fato, os trabalhos de Sun, Liao e Su (2014) com cadeias alquílicas formadoras de ânions mostraram que o tamanho desses íons influencia a potência e durabilidade das LECs.

No entanto, se observarmos os gráficos de $J \times V$ e de potência veremos que a diferença entre um dispositivo e outro é muito pequena. Uma comparação entre uma perna e outra e de uma deposição a outra, as pequenas diferenças sofrem inversões na ordem com que um se mostra melhor do que o outro. Consideramos, então, que não há diferença significativa entre o funcionamento de um para o outro em nossos dispositivos.

Para explicar este comportamento temos que levar em conta duas coisas. A primeira é que geralmente os ânions mais comumente usados nos sais em eletrônica orgânica são moléculas grandes, muito maiores que os cátions que, geralmente, são um único átomo metálico ionizado. Por isso, a diferença de tamanho entre um ânion e outro é, muitas vezes, proporcionalmente bem menor do que a de um cátion metálico e outro (em nosso caso ele dobrou de tamanho do menor para o maior). Como a diferença de tamanho é proporcionalmente menor, em muitos casos, a diferença na injeção e dopagem também é proporcionalmente menor.

Na nossa experiência, podemos encontrar outra explicação mais expressiva para o resultado apresentado acima. Do lado do anodo foi colocada uma camada de PEDOT-PSS. Esse material é um bom injetor de buracos e também ajuda na estabilidade do dispositivo. Além disso, ele diminui a barreira de potencial entre o anodo e a camada ativa. Como a injeção por tunelamento ocorre entre a camada da blenda polimérica e a de PEDOT:PSS, e não entre o eletrodo e a camada ativa, ocorre que esse processo fica reduzido devido ao fato de que os buracos tem que vencer a barreira entre o eletrodo e o PEDOT:PSS, deixando essas LECs sensíveis à função trabalho do eletrodo. Por essa razão, o papel dos ânions na injeção de buracos é facilitado, já que um campo muito menos intenso na região da interface é necessário para injetar esses portadores por tunelamento, devido à menor barreira.

Dessa forma, podemos dizer que, quando o PEDOT-PSS é colocado entre o anodo e a camada ativa do dispositivo, a influência do ânion é praticamente insignificante, como nossos gráficos de densidade de potência mostram. No entanto, se o PEDOT-PSS fosse retirado, a diferença no tamanho de cada ânion seria suficiente para gerar diferenças nas medidas, como

mostra o trabalho de Sun, Liao e Su (2014). O PEDOT-PSS, nesse caso, age como um estabilizador de injeção de buracos.

Isso mostra que, na verdade, as LECs não são totalmente insensíveis à barreira de potencial dos eletrodos. Em um de seus trabalhos, Shin et al. (2007) mostram a influência dos eletrodos no funcionamento das células eletroquímicas emissoras de luz. Embora não tenhamos conseguido mostrar a influência do ânion sobre as LECs, conseguimos tirar outras conclusões sobre outros parâmetros que podem influenciar seu comportamento.

Como dito anteriormente, todos esses dispositivos tiveram seus sais diluídos em água, uma vez que alguns deles não eram solúveis em Ciclohexanona. Nós já sabemos que água é um problema para dispositivos desse tipo, tanto que usamos a *glovebox* no intuito de minimizar sua porcentagem dentro das amostras. A **Figura 64** mostra um gráfico de barras comparando nosso melhor dispositivo feito com NaTf diluído em água com o melhor feito com NaTf diluído em Ciclohexanona.

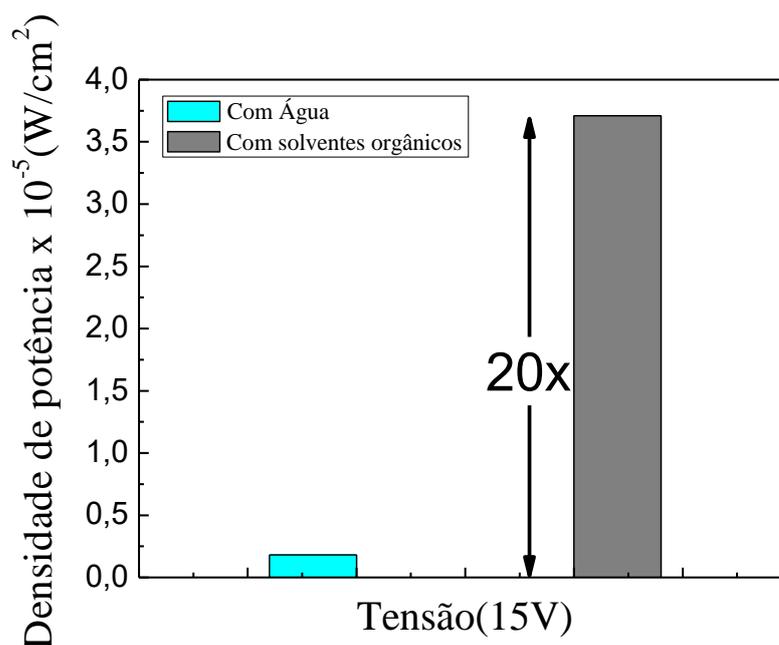


Figura 64: Comparação entre a potência de um dispositivo diluído com sal diluído em água e um com o sal diluído em solvente orgânico.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

O valor da densidade de potência a uma tensão de 15V é vinte vezes maior para o dispositivo sem água.

O grupo de Wölzl et al. (2014) mostrou que a presença de água pode aumentar muito a resistência dos dispositivos, além de facilitar a degradação do dispositivo nas primeiras horas de funcionamento. Outra explicação possível para essa diferença é a de que ao se hidratar os

sais usados seus tamanhos crescem consideravelmente. Dessa forma, voltamos ao problema no qual um ânion grande demais pode gerar baixa injeção por tunelamento e consequente baixa dopagem. Nós aqui mostramos que a alta concentração de H₂O pode reduzir em até vinte vezes a potência de um dispositivo, mesmo quando o tempo e a temperatura de secagem são altos.

5.6 Considerações finais

Podemos então concluir que o processo de otimização de LECs depende de uma forte otimização dos fatores que exploramos neste trabalho, ou seja, a escolha do melhor sal para o polímero emissor, da melhor concentração de sal, da melhor concentração de PEO e da melhor espessura. Depende ainda da escolha do solvente, da homogeneidade das soluções, da temperatura e da morfologia dos filmes.

Para exemplificar esse fato mostramos na **Figura 65** a comparação entre quatro dispositivos, o nosso otimizado e mais três, um faltando o PEO, um faltando o Sal de Na, e um somente com MEH-PPV (POLED monocamada), todos com a mesma espessura, mesmo solvente e produzidos da mesma forma. O resultado geral é mostrado no gráfico de barras da **Figura 66**, na página seguinte.

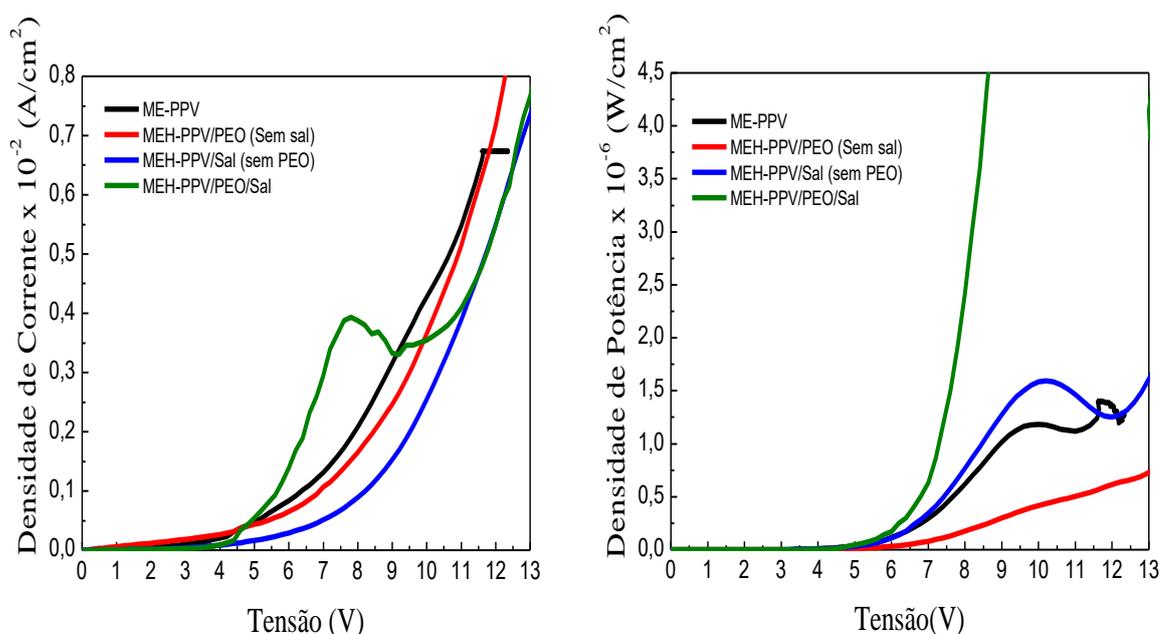


Figura 65: À esquerda é mostrado o I x V dos dispositivos e à direita a densidade de Potência.
 Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

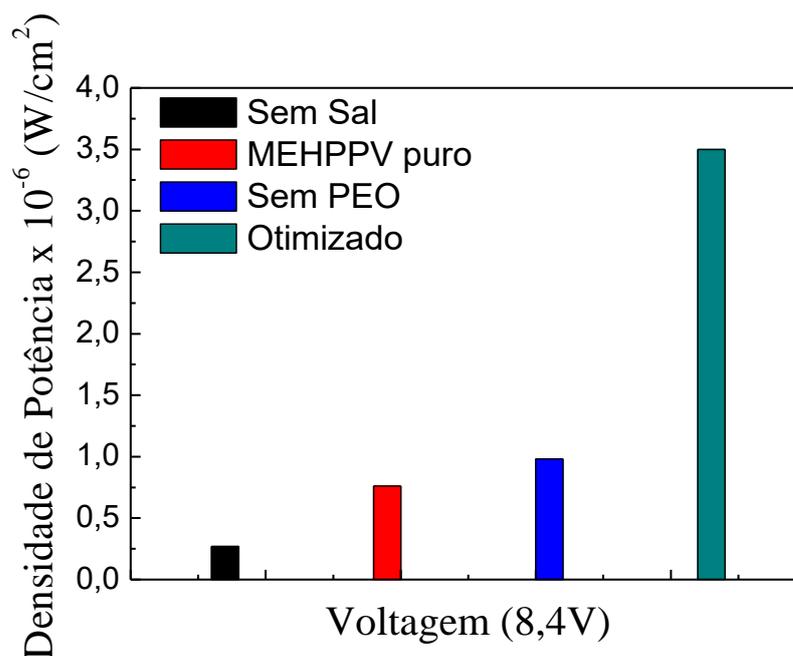


Figura 66: Gráfico de barras mostrando desempenho relativo entre os dispositivos sem sal, ou sem PEO, somente MEH-PPV puro e o otimizado.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

É possível observar pelos gráficos que o dispositivo sem sal é o pior em termos de potência. Isso tem uma explicação bem simples. Ele não tem espécies iônicas em seu interior e, dessa forma, não ocorrem os processos de auxílio iônico de injeção e transporte que melhoram o funcionamento do dispositivo. Além desse fator, ele ainda tem PEO contido em seu interior. No entanto, esse PEO não desempenha nenhuma função, uma vez que não é transportador de cargas. Então o PEO pode ser entendido como uma impureza dentro do material, diminuindo a quantidade de polímero emissor e atrapalhando seu funcionamento. O segundo pior dispositivo, o com MEH-PPV puro, se destaca um pouco mais que o anterior devido ao fato de não conter impurezas.

Na sequência destes dois o melhor é aquele que tem Sal, mas não tem PEO. Nesse dispositivo ocorrem os processos descritos na seção 2. No entanto, pelo fato de não haver PEO no material há baixa dissociação dos íons e, conseqüentemente, uma pobre formação de regiões p- e n-dopadas. E, mesmo tendo cargas dissociadas, o processo de formação das camadas dopadas se torna mais difícil e lento na ausência de um carregador de íons.

Por fim, para o dispositivo otimizado temos a maior potência, uma vez que o processo de injeção e transporte ocorre da melhor forma possível, auxiliado pelos íons que se dissociam facilmente graças à presença do PEO.

5.7 Perspectivas futuras: líquidos iônicos

Os líquidos iônicos, também conhecidos como sais fundidos à temperatura ambiente, têm diversas características que são vantajosas em relação aos sais inorgânicos para a construção de LECs. Além de serem solúveis na maioria dos solventes orgânicos, eles são ricos em cátions e ânions, são química e eletroquimicamente estáveis a temperaturas abaixo de 200°C, têm alta condutividade iônica e são muito pouco voláteis (SUN et al., 2007). Por essas e outras razões, eles têm sido fortes candidatos a substituir os sais e polímeros transportadores de íons nas soluções usadas para camada ativa desses dispositivos. Esse campo é relativamente novo e abre horizontes para futuras pesquisas.

Neste trabalho usamos dois novos líquidos iônicos sintetizados no grupo coordenado pelo Prof. Dr. Adilson David da Silva do Departamento de Química da UFJF. Eles foram o *Iodeto de 4-hidroximetil-3-metil-1-hexil-1H-1,2,3-triazol-3-io* (ART100) e o *Iodeto de 4-hidroximetil-3-metil-1-dodecil-1H-1,2,3-triazol-3-io* (PHF057). Nesta experiência nós testamos LECs produzidas com os dois líquidos e comparamos a LEC produzida com PEO+Sal.

Para testar o funcionamento dos líquidos iônicos fizemos a seguinte experiência:

- 1- Três substratos de vidro e quatro de vidro/ITO foram cortados, corroídos, limpos e secos conforme os procedimentos descritos no Capítulo 3.
- 2- Foram preparadas 6 soluções em *eppendorfs* de 2ml. Nos 4 primeiros foi colocado MEH-PPV dissolvido em Clorofórmio na concentração de 5mg/ml. No quinto foi dissolvido o líquido iônico ART100 e no sexto o líquido iônico PHF057, ambos na concentração de 5mg/ml de Clorofórmio. Todas as misturas foram feitas dentro da *glovebox*.
- 3- As soluções foram fechadas e colocadas em ultra-som a uma temperatura de 60°C por uma hora e meia. No *Spin-coating* de fora foram depositados filmes de PEDOT-PSS com uma espessura de 50nm.
- 4- As soluções já completamente diluídas são, então, misturadas em três recipientes diferentes. No primeiro e no segundo recipiente foram colocados MEH-PPV/ART100 nas concentrações de 1:0,02 e 1:0,04. No terceiro recipiente foram colocados MEH-

PPV/PHF057 na concentração de 1:0,04. As misturas foram então homogeneizadas pela rotação e sucção sucessiva da pipeta.

- 5- As camadas ativas foram então depositadas no *Spin-coating* de dentro da *glovebox* com 80 μ L do material na pipeta, às rotações de 2000rpm por 2 minutos, 4000rpm por 2 minutos e 6000rpm por mais 2 minutos. Em cada dispositivo foi depositada uma mistura de um recipiente diferente. No primeiro a mistura com 2% de ART100, no segundo a com 4% de ART100, no terceiro e, no quarto, a mistura com 4% de PHF057. Foram depositados os mesmos filmes sobre os três substratos de vidro para futura medição de espessura no perfilômetro, que indicou 100nm de espessura para cada um. As amostras secaram então a 130°C por uma hora. A camada metálica de Alumínio foi depositada termicamente na câmara de deposição resistiva a vácuo com espessura de 100nm.
- 6- As amostras repousaram em atmosfera inerte por 12 horas.

Ao fim de todo esse procedimento foram obtidos três dispositivos com a configuração:

Vidro/ITO(150nm)/PEDOT-PSS(50nm)/MisturaX[100nm]/Al(100nm)

E um com a configuração:

Vidro/ITO(150nm)/Mistura3[100nm]/Al(100nm) sem PEDOT:PSS.

- a. Onde X = 1, 2, 3:

Mistura 1: [MEH-PPV/ART100 2%]

Mistura 2: [MEH-PPV/ART100 4%]

Mistura 3: [MEH-PPV/PHF057 4%]

Os gráficos de espectro de eletroluminescência são mostrados nas **Figuras 67 e 68**, na página seguinte.

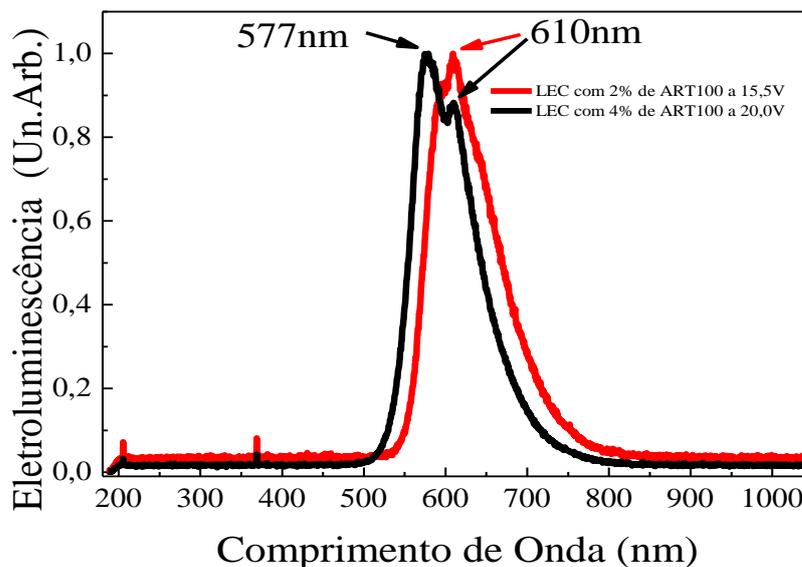


Figura 67: Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com 2% e 4% de ART100. Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

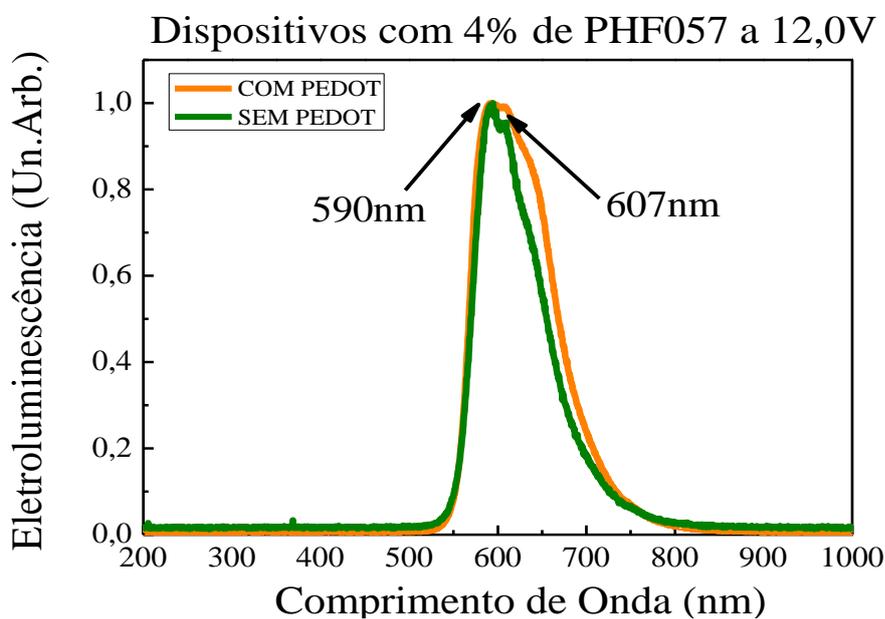


Figura 68: Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com 4% de PHF057, com e sem PEDOT:PSS. Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Todos os três dispositivos emitem na região do laranja (550nm a 800nm). Embora seja notável que há algumas diferenças na forma e posição dessas bandas que acabamos de apresentar, já discutimos anteriormente que o MEH-PPV pode apresentar um pico principal

em 585,4nm associado a uma transição puramente eletrônica, outros dois picos em 626,7nm e 697,2nm associados às bandas vibrônicas. Discutimos também que tanto a posição quanto a intensidade desses picos podem apresentar alterações dependendo da espessura do filme, da homogeneidade e das diferenças no ambiente químico. Além disso, elas podem sofrer alterações em função da tensão aplicada também. Portanto, estas alterações estão de acordo com estas informações e uma análise mais aprofundada sobre este assunto foge dos nossos objetivos no momento. Uma foto do dispositivo com PHF057 com PEDOT-PSS é mostrada na **Figura 69**.



Figura 69: Dispositivo feito com o líquido iônico PHF057 e usando PEDOT-PSS.
Fonte: Fotografado pelo autor (2015).

Na figura acima, a parte mais clara é o dispositivo enquanto emite luz laranja.

Os gráficos de $J \times V$ e densidade de potência são dados nas **Figuras 70, 71 e 72**.

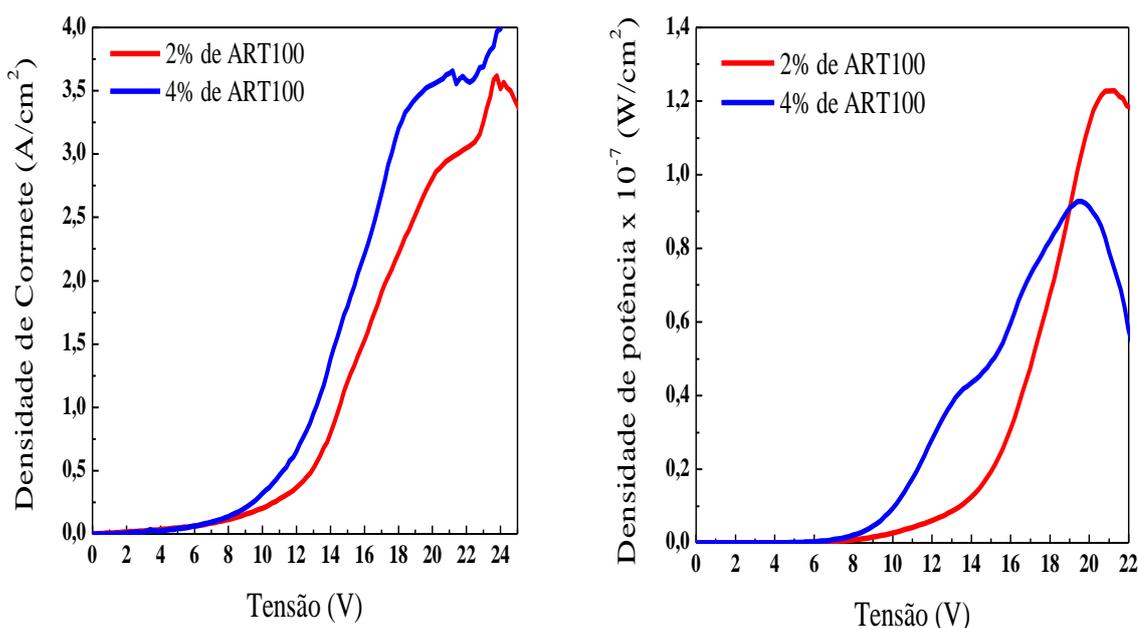


Figura 70: $I \times V$ e densidade de potência do dispositivo com 2% e 4% de ART100.
Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

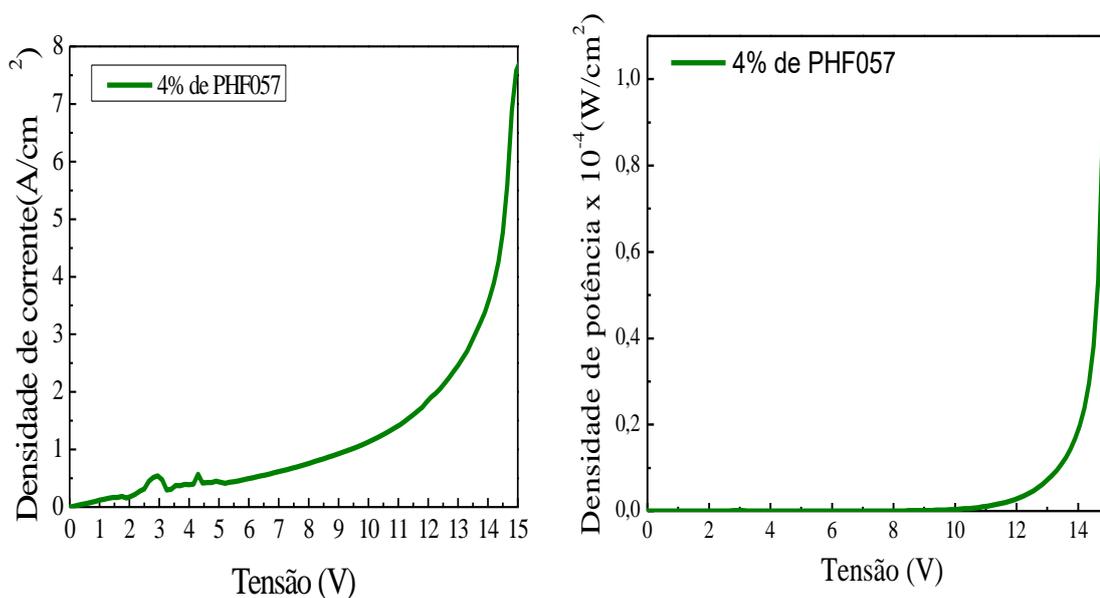


Figura 71: I x V e densidade de potência do dispositivo com 4% de PHF057 com PEDOT-PSS.
 Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

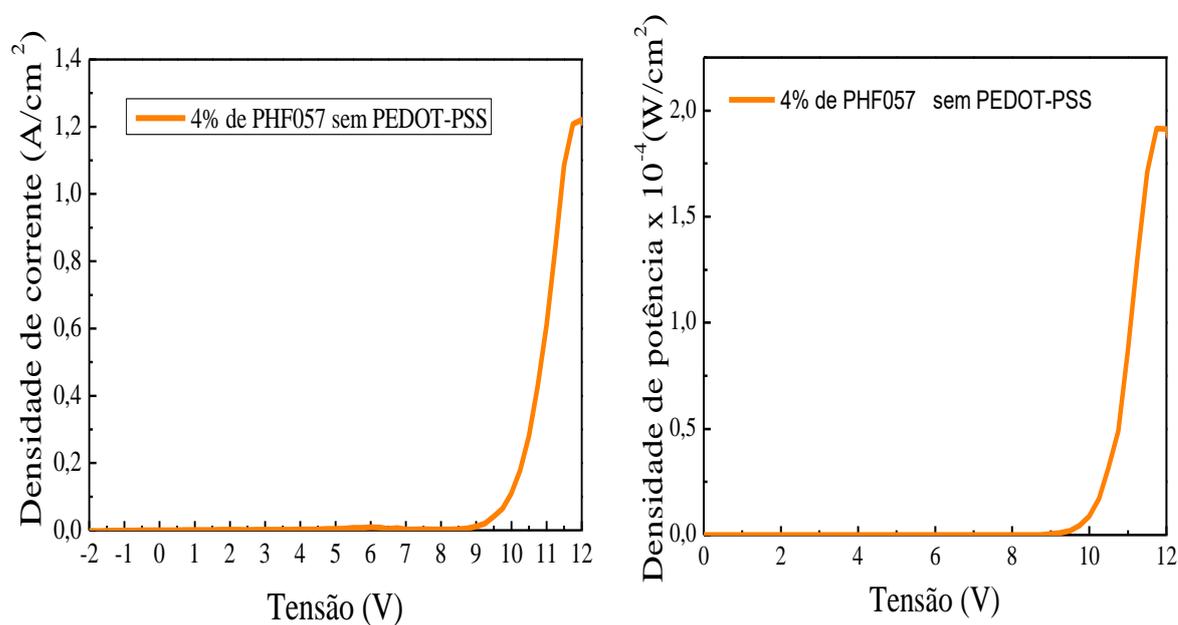


Figura 72: I x V e densidade de potência do dispositivo com 4% de PHF057 sem PEDOT-PSS.
 Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Ao observarmos os gráficos de densidade de potência vemos primeiramente que os dispositivos têm diferentes voltagens de operação. Os dispositivos com ART100 começam a emitir a cerca de 6V, com PHF057 e PEDOT-PSS por volta dos 10V e o sem PEDOT por volta dos 9V. Enquanto isso, os dispositivos já otimizado usando PEO e sal acendem por

volta dos 4V. No entanto, vemos uma grande diferença nas potências máximas atingidas por cada dispositivo.

O **Quadro 8** mostra as potências máximas atingidas e as respectivas tensões. É possível ver que o dispositivo com PHF057 sem PEDOT:PSS é o melhor entre todos, pois atinge uma potência muito mais alta que os demais a uma tensão bem menor. O pior dentre eles é o dispositivo com 4% de ART100, porque não chega a atingir o máximo de potência dos outros, mesmo à custa de altas tensões. Um gráfico de barras é mostrado na **Figura 73** comparando os dispositivos. Como cada um atinge um máximo de emissão em tensões diferentes, dividimos a máxima densidade de potência pela tensão em que ela ocorre normalizar e facilitar a comparação. Outro gráfico usado para comparações nesse caso é o gráfico de eficiência, no qual a densidade de potência é dividida pela densidade de corrente. Esse gráfico é mostrado na **Figura 74**, na página seguinte.

Quadro 8: Voltagem mínima de operação, densidade de potência máxima atingida e respectiva tensão para cada dispositivo

Dispositivo	Voltagem de operação (V)	Densidade de potência máxima (W/cm^2)	Tensão na qual a potência é máxima (V)	Corrente quando a potência é máxima (A/cm^2)
Com PEO e sal de Na	4	$5,4 \times 10^{-5}$	12,2	0,65
Com 2% de ART100	6	$1,22 \times 10^{-5}$	21	2,96
Com 4% de ART100	6	$9,28 \times 10^{-6}$	19,5	3,49
Com PHF057 e PEDOT-PSS	10	$1,07 \times 10^{-4}$	14,9	3,61
Com PHF057 sem PEDOT-PSS	9	$1,91 \times 10^{-4}$	11,8	0,66

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

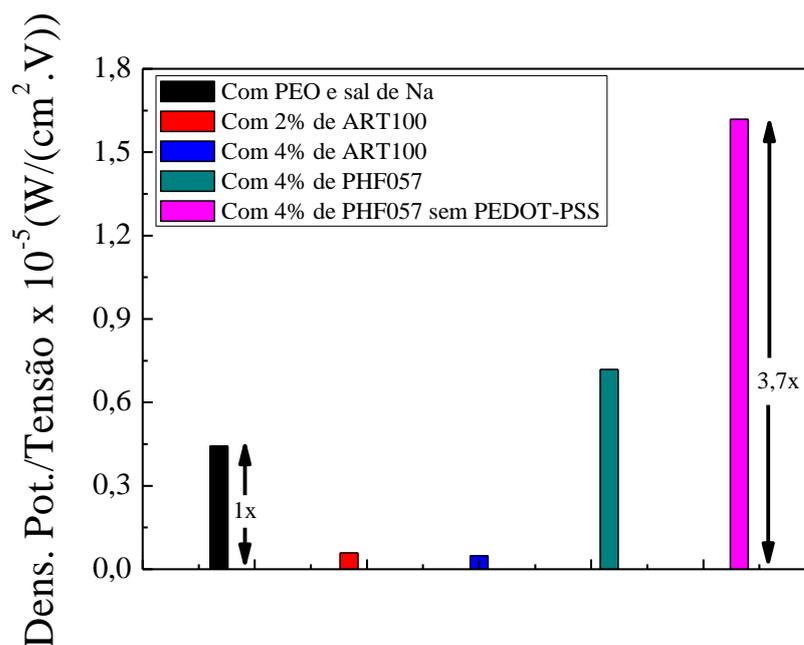


Figura 73: Gráfico de barras comparando a densidade de potência dos dispositivos dividida pela tensão em que o máximo ocorre.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

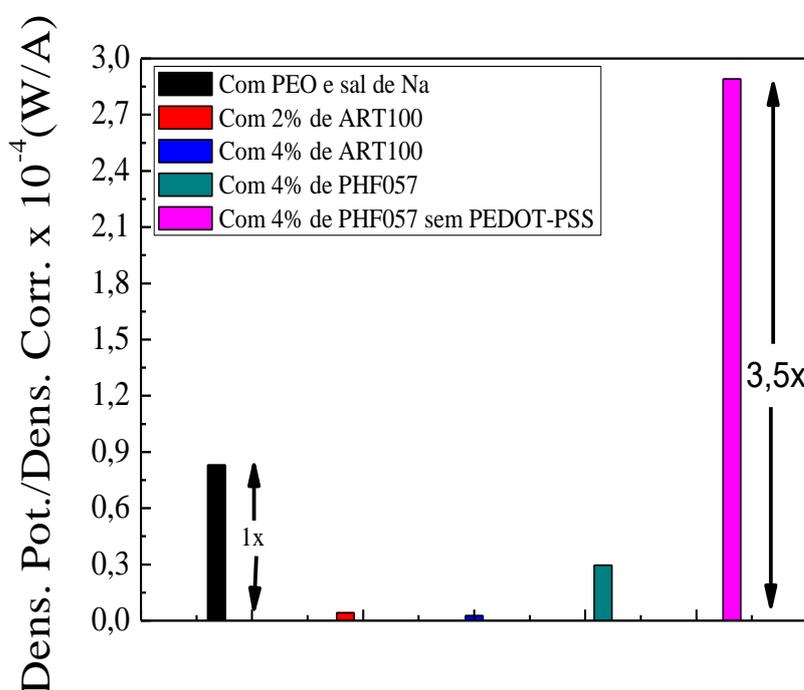


Figura 74: Comparação de eficiência dos dispositivos.

Fonte: Elaborado pelo autor com base nos dados da pesquisa (2015).

Embora nosso primeiro teste com o líquido iônico ART100 tenha mostrado um desempenho 7,6 vezes menor do que a melhor LEC que obtivemos com PEO e NaTf, o

dispositivo com o segundo líquido iônico, PHF057, mostrou-se 1,6 vezes melhor que o nossa que o com PEO e sal, e ainda mais de 3 vezes melhor quando retiramos o PEDOT-PSS. Ou seja, nós mostramos que, apesar de apresentarem tensões mínimas de operação mais altas que as LECs usuais (PEO e sal), conseguimos construir um dispositivo 3,5 vezes mais potente e de mais fácil fabricação (usa uma mistura a menos), usando um líquido iônico desenvolvido por nossos colaboradores em Juiz de Fora. Estes resultados preliminares mostram que o uso de líquidos iônicos é extremamente promissor e abre espaço para futuras pesquisas.

6 CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho obtivemos uma série de resultados a respeito da influência de vários parâmetros e materiais utilizados na construção de LECs.

Iniciamos investigando qual a influência do cátion metálico utilizado no sal presente na mistura da camada ativa. Para isso, construímos 4 dispositivos diferentes, cada um contendo um sal de ânion triflato e um cátion metálico distinto. Usamos o Li^+ , K^+ , Na^+ e Zn^{2+} a fim de comparar suas propriedades e descobrir qual delas seria responsável pelas mudanças na corrente e na potência de emissão das amostras. Com base nos nossos resultados e nas análises da literatura, chegamos à conclusão de que o tamanho do cátion tem grande influência no desempenho dos dispositivos. Um cátion muito grande aumenta as distâncias intermoleculares, diminuindo a densidade desses íons na interface do catodo, diminuindo o campo e a injeção de elétrons por tunelamento. Por outro lado, cátions muito pequenos causam o efeito oposto, aumentando muito a injeção desses portadores. Uma injeção desbalanceada entre elétrons e buracos implica numa descentralização da zona de recombinação p-n, devido ao aumento mais rápido (cátions pequenos) ou mais lento (cátions grandes) da zona n-dopada em relação à p-dopada. Essa descentralização e desequilíbrio na injeção acabam por impedir que algumas cargas se recombinem, causando aniquilamento de éxcitons e reduzindo a eficiência dos dispositivos. Por essa razão, se faz necessário escolher corretamente o cátion usado em relação ao ânion usado, de forma que a injeção e dopagem sejam mais balanceadas, otimizando as características das LECs.

Uma vez conhecida a influência do cátion, investigamos o efeito da concentração de sal utilizada na fabricação dos dispositivos. Para isso fizemos LECs alterando somente a concentração do sal de Na (eleito melhor cátion) em cada dispositivo. Obtivemos um padrão onde a potência crescia com o aumento da concentração de sal e, posteriormente, voltava a diminuir. Com base nas teorias descritas nos capítulos anteriores e na literatura chegamos à conclusão de que o nível de dopagem aumenta devido ao aumento da concentração de sal. Isso ocorre porque mais íons ficam presentes na camada ativa, conseqüentemente aumentando o campo nas interfaces e injetando mais cargas, que dopam o polímero emissor. Com o aumento da dopagem diminui-se a resistividade aumentando a corrente na amostra. No entanto, um aumento excessivo de dopagem pode causar aniquilamento de éxcitons, uma vez que o tamanho da junção p-n está diretamente ligado ao nível de dopagem. Quando a dopagem é alta a zona de recombinação é pequena e alguns éxcitons escapam dela interagindo com os íons das regiões dopadas e se aniquilando. De outra forma, se a dopagem for baixa o

nível de recombinação cai, diminuindo a eficiência. Esse padrão é condizente com nossos resultados.

Posteriormente, investigamos o efeito da concentração de PEO. Analogamente ao caso da concentração de sal, fizemos 4 dispositivos alterando somente a porcentagem de PEO em cada um. Da mesma maneira, foi obtido um padrão no qual concentrações altas e baixas diminuía o desempenho dos dispositivos e um valor intermediário ótimo foi encontrado. A explicação para isso é que a condutividade iônica aumenta com o aumento da concentração de PEO. Esse aumento acelera o processo de dopagem causando maior recombinação de cargas num espaço de tempo menor. Esse processo mais rápido gera uma potência maior. No entanto, essa aceleração no processo se torna cada vez menos intensa à medida que a concentração chega a valores altos. E ainda, acontece uma interação entre as moléculas de PEO e os éxcitons que causa reações secundárias causando aniquilamento. Essas interações se tornam cada vez mais fortes com o aumento da concentração de transportador de íons, de forma que ocorre uma inversão no crescimento da potência, que volta a cair. Essas observações coincidem com o nosso resultado que apresenta exatamente esse comportamento. Por outro lado, mostrou-se que a corrente fica inalterada mesmo quando a porcentagem de PEO é alterada. Isso é explicado pelo fato de que o número de íons não varia e, portanto, não há aumento no nível de dopagem nem diminuição da resistividade. Logo a corrente deve ser a mesma.

Na investigação sobre a influência da espessura da camada ativa, produzimos 4 dispositivos com espessuras diferentes. Mais uma vez, houve um crescimento da potência com o aumento da espessura, seguido de uma inversão, a partir de um valor no qual a potência volta a cair. Em trabalhos da literatura foi mostrado que o nível de dopagem aumenta com o aumento da espessura. Vimos que camadas muito dopadas (espessas) geram regiões de recombinação muito estreitas e alto aniquilamento de éxcitons. Por outro lado, camadas pouco dopadas (finas) geram junções p-n muito largas com baixa taxa de recombinação. Ainda com base nas referências foi mostrado que o campo no interior da mistura polimérica é fortemente alterado pela espessura. Alterações no campo são capazes de criar uma diferença na mobilidade de elétrons e buracos, causando crescimento desequilibrado das zonas dopadas e descentralização da região de recombinação, com conseqüente aniquilamento de éxcitons. Ainda é admitida a hipótese da reabsorção de luz em dispositivos espessos. Todas essas observações teóricas levam a um padrão para a potência quando se varia a espessura da camada ativa, padrão esse que confere com nossos resultados experimentais.

O experimento seguinte propunha a verificação da influência do ânion presente no sal sobre as propriedades das LECs. No entanto, verificou-se que a influência podia ser considerada desprezível, ao contrário do que havia sido demonstrado na literatura. Esperávamos que, igualmente ao caso dos cátions, o tamanho de cada ânion influenciaria sobre os processos de injeção e dopagem. Porém, essa falta de alteração pode ser atribuída ao uso da camada de PEDOT-PSS entre a camada ativa e o eletrodo. Ela diminuiria a barreira de potencial entre uma camada e outra, facilitando a injeção de buracos, uma vez que o campo necessário na interface para injetar essas cargas por tunelamento seria bem menor, diminuindo o papel do ânion no processo. Além disso, vimos que os ânions normalmente usados são muito grandes em relação aos cátions metálicos e há pouca diferença de tamanho entre eles. Com essa conclusão fica claro que as LECs não são tão insensíveis aos eletrodos usados, como confirma a literatura. Neste mesmo experimento comparamos os dispositivos feitos com uso de água e sem o uso deste material. Foi mostrado que, quando um dos compostos é dissolvido em água, isso pode afetar a potência do dispositivo devido ao aumento da resistividade e ao aumento do tamanho dos ânions. Obtivemos um dispositivo cuja emissão é vinte vezes menos potente que os anteriores, simplesmente pelo fato de termos usado água.

Por fim, mostramos que é possível construir LECs de forma mais simples, diminuindo o número de composto ao substituir o PEO e o sal por um único líquido iônico. Foram testados dois tipos desses materiais totalmente novos, desenvolvidos por parte do nosso grupo. Mostrou-se que um desses materiais, além de facilitar o processo de produção das LECs, aumentou em pelo menos 3,5 vezes a potência dos dispositivos se o compararmos com dispositivos otimizados feitos com PEO e NaTf.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, S.; GAO, J. The effect of annealing/quenching on the performance of polymer light-emitting electrochemical cell. **Organic electronics** [1566-1199]. Alem, Salima yr. vol.9 iss:3 pg:347 -354, 2008.

AUGUSTO, Tatiana. **Processo de dopagem de polímeros**. Introdução a polímeros condutores: síntese e caracterização eletroquímica da polianilina. USP, 2009.

BADOT, Claude; BAFFIER, Noel. Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat: Ionic Conductivity and Dielectric Properties of Vanadium Pentoxide Xerogels Solide. **J. MATER. CHEM.** 2(11), 1167-1174, URA 7466, 1992.

BATAGIN NETO, Augusto. **Estrutura química do MEH-PPV**. (2009). Disponível em: <http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/88506/bataginneto_a_me_bauru.pdf?sequence=1>. Acesso em: 3 abr. 2015.

CHEN, B. J. et al. **Appl. Phys. Lett.** n.75, p.4010, 1999.

CREMONA, M. **Produção e caracterização física de filmes finos de fluoretos alcalinos para aplicações em dispositivos de guia de onda**. (Tese de Doutorado). Departamento de Física, PUC-Rio, 1999.

ECKHARDT, H. ; SHACKLETTE, L. W.; JEN, K. Y.; ELSENBAUMER, R. L. **J. Chem.**, 1998.

ESTRUTURA QUÍMICA DOS SAIS COMERCIAIS. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 17 fev. 2015.

FANG, J.; MATYBA, P.; EDMAN, L. The design and realization of flexible, long-lived light-emitting electrochemical cells. **Advanced Functional Materials**. [1616-301X] Fang, Junfeng yr:2009 vol:19 iss:16 pg:2671 -2676, 2009.

FARIA, G. C. **Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluoreno e correlações com a fotoluminescência**. São Carlos – UFSC, 2008.

FENTON, D. E.; PARKER, J. M.; WRIGHT, P.V. **Complex of alkali-metal ions with poli(ethylene oxide) Adducts**, 1983.

FILIATRAULT, H. L.; PORTEOUS, G. C.; CARMICHAEL, R. S.; DAVIDSON, G. J. E.; CARMICHAEL, T. B. Stretchable Light-Emitting Electrochemical Cells Using an Elastomeric Emissive Material. **Advanced Materials**. n. 24 (20): 2673–8. doi:10.1002/adma.201200448, 2012.

GLÚON. **Estrutura química do acetato de sódio tri-hidratado**. Disponível em: <https://www.google.com.br/search?q=estrutura+quimica+acetato+de+sodio+tri+hidratado&biw=1280&bih=685&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ_AUoAWoVChMI_tuoi8_bxwIVhYCQCh1ZdwCv#imgrc=LMXxLT4cZ_eFAM%3A>. Acesso em: 22 ago. 2015.

GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluorenos**. São Carlos - USP, 2011.

HERNANDEZ-SOSA, Gerardo et al. **The role of the polymer solid electrolyte molecular weight in light-emitting electrochemical cells**. Light Technology Institute, Karlsruhe, Institute of Technology, Engesserstr.13, 76131 Karlsruhe, Germany, InnovationLab GmbH, Speyererstr. 4, 69115 Heidelberg, Germany, 2013.

HOHERTZ, D.; GAO, J. How electrode work function affects doping and electroluminescence of polymer light-emitting electrochemical cells. **Advanced materials** [0935-9648]. Hohertz, Donna yr:2008 vol:20 iss:17 pg:3298 -3302, 2008.

HOLLAND, L. Vacuum deposition of thin films. London: Chapman and Hall Ltda., **Journal of the American Chemical Society** [0002-7863] Picard, R G yr:1957 vol:79 iss:9 pg:2345 - 2345.

INFO. **OLED**. Disponível em: <<http://www.oled-info.com/displaysearch-most-oled-material-market-growth-will-come-oled-tvs-starting-2014>>. Acesso em: 10 fev. 2014.

JHANG, Yuan-Pei et al. **Improving device efficiencies of solid-state white light-emitting electrochemical cells by adjusting the emissive-layer thickness**. Institute of Lighting and Energy Photonics, National Chiao Tung University, Tainan 71150, Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan, 2013.

JANIETZ, S. et al. **Appl. Phys. Lett.** n.73, p.2453, 1998.

KEPLER, R. G. et al. **Cahill, Appl. Phys. Lett.** n. 66, p.3618, 1995.

KIM, H. et al. **J. Appl. Phys.** n. 86, p.6451, 1999.

_____. Highly Conductive PEDOT: PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-free Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**. n. 21(6): p.1076-1081. *Advanced functional materials* [1616-301X] Kim, Yong yr:2011 vol:21 iss:6 pg:1076 -1081, 2011.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ed. Hoboken, New Jersey: Willey and Songs, 2005.

LEWIS, A. J. et al. **Org. Electron.** n.7, 452, 2006.

LI, Xiaoyu; GAO, Jun; LIU, Guojun. **Thickness dependent device characteristics of sandwich polymer light-emitting electrochemical cell**. Department of Chemistry, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, Department of Physics, Engineering Physics and Astronomy, Queen's University, Kingston, Ontário, Canadá, 2013.

MALTA, O. L. et al. **J. Lumin.** N. 75, p.255, 1997.

MARKOV, D. E.; TANASE, C.; BLOM, P. W. M.; WILDEMAN, J. **Phys. Rev. B.** n.72,6 2005.

MATYBA, P. et al. **Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light emitting devices**. ACS nano [1936-0851] Matyba, P yr:2010 vol:4 iss:2 pg:637 -642, 2010.

MATYBA, P. Polymer light-emitting electrochemical cells: utilizing doping for generation of light. **Applied physics letters** [0003-6951] Zhang, Yanguang yr:2006 vol:88 iss:16, 2011.

MAUTHNER, G. et al. Inkjet Printed Surface Cell Light-Emitting Devices from a Water-Based Polymer Dispersion. **Organic Electronics**. N.9 (2): 164–70. doi:10.1016/j.orgel.2007.10.007. Organic electronics [1566-1199] Mauthner, Gernot yr:2008 vol:9 iss:2 pg:164 -170, 2008.

MCKELVEY, J. P. **Solid state and semiconductor physics**. NY: Harpers & Row, 1966.

MELLO, J. C. de.; TESSLER, N.; GRAHAM, S. C.; FRIEND, R. H. Ionic space-charge effects in polymer light emitting diodes. **Phys. Rev. B** 57, 12951. Published 15 May, 1998.

MITSCHE, Ullrich; BÄUERLE, Peter. The electroluminescence of organic materials. **J. Mater. Chem.** n.10, 1471-1507, 2000.

NATURE MATERIAL. AGORA, HINARI, OARE, INASP, ORCID, CrossRef, COUNTER and COPE – The two models proposed for LEEC operation, with associated spatial distribution of the electric field shown underneath. **Modelos de funcionamento das LECs**. Disponível em: <www.nature.com/nmat/journal/v6/n11/fig_tab/nmat2043_F1.html>. Acesso em: 08 Jun. 2015.

NOGUEIRA, Sandra Lúcia Nogueira. **Estudos das propriedades ópticas, estruturais e elétricas do compósito MEH-PPV/SWNT**. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2008.

O'BRIEN, D.F.; PURROWS, P. E.; FORREST, S. R.; KOENE, B. E.; LOY, D. E.; THOMPSON, M. E. **Adv. Mater.** N.10, P.1108, 1998.

OLIVIER, P. M.; GAUDIN, Ifor; SAMUEL, D. W.; AMRIOU, Samia; BURN, Paul L. **Appl. Phys. Lett.** n.96, p. 053305, 2010.

PEI, Q. B.; YU, G.; ZHANG, C.; YANG, Y.; HEEGER, A. J. (1995). Polymer Light-Emitting Electrochemical-Cells. **Science**. n. 269 (5227): 1086–8. doi:10.1126/science.269.5227.1086. PMID 17755530, 2007.

QUIRINO, W.G. et al. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonados e Terras-Raras**. Rio de Janeiro, PUC-Rio, 2007.

REYES, R.; CREMONA, M.; TEOTÔNIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L. **Thin solid films**. n. 59, p. 469-470, 2004.

REYES, R. et al. **Thin Solid Films**. n.23, p.420-421, 2002.

ROMA, L. S. et al. **Appl. Phys. Lett.** n.105, 23, p.10614, 1996.

SÁ, G. F. de et al. **Coord. Chem. Rev.** n. 196, p.300, 2000.

SANO, T. et al. **J. Appl. Phys.** N. 34, (1995)1883.

SHIN, J. H.; EDMAN, L. Light-emitting electrochemical cells with millimeter-sized interelectrode gap: Low-voltage operation at room temperature. **Journal of the American Chemical Society**. N. 128(49): p. 15568-15569, 2006.

SHIN, J. H. The influence of electrodes on the performance of light-emitting electrochemical cells. **Electrochimica Acta** [0013-4686] Shin, Joon yr:2007 vol:52 iss:23 pg:6456 -6462, 2007.

SHIN, Joon Ho; MATYBA, Piotr; ROBINSON, Nathaniel D.; EDMAN, Ludvig. **The influence of electrodes on the performance of light-emitting electrochemical cells**. Department of Physics, Umea University, SE-901 87 Umea, Sweden, Department of Science and Technology, LinköpingUniversitet, SE-601 74 Norrköping, Sweden, 2007.

SHIRAKA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. N.16, p. 578-580. **Journal of the Chemical Society. Chemical communications** [0022-4936] Shirakawa, Hideki , 1977.

SILVA, Marco Aurélio Toledo da et al. Propriedades ópticas de filmes finos de meh-ppv preparados por “spin-coating” em diferentes velocidades de rotação. **Semina: Ciências Exatas e da Terra**. Londrina, v. 29, n. 1, p. 15-38, jan./jun. 2008.

280&bih=685&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ_AUoAWoVChMIpN_DvM_bxwIVCxiQCh1LKwOz#imgrc=Obj5uKwm73GD9M%3A>. Acesso em: 22 jun. 2015.

VAN REENEN, Stephan. A unifying model for the operation of light-emitting electrochemical cells. **Journal of American Chemical Society**. [0002-7863] van Reenen, Stephan yr:2010 vol:132 , 2010.

VAN REENEN, Stephan et al. Salt concentration effects in planar light-emitting electrochemical cells. **Advanced functional materials** [1616-301X] Van Reenen, Stephan yr:2011 vol:21 iss:10 pg:1795 -1802.

WENZEL, F.P. The influence of phase morphology on the optoelectronic properties of light-emitting electrochemical cells. **Advanced functional materials** [1616-301X] Wenzl, F P yr:2004 vol:14 iss:5 pg:441 -450, 2014.

WIKIPÉDIA. **Estrutura química do carbonato de sódio**. Disponível em: <https://www.google.com.br/search?q=estrutura+quimica+do+carbonato+de+sodio&biw=1280&bih=685&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ_AUoAWoVChMIutrG1M7bxwIVwYaQCh2vpAI4#imgrc=guHaZcYaP8ygUM%3A>. Acesso em: 01 mar. 2015a.

WIKIPÉDIA. **Estrutura química do sulfato de sódio**. Disponível em: <https://www.google.com.br/search?q=estrutura+quimica+sulfato+de+sodio&biw=1280&bih=685&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0CAYQ_AUoAWoVChMIxtq-4c_bxwIVwomQCh2oaQwj#imgrc=OwiJwL4FPtQzGM%3A>. Acesso em: 01 mar. 2015b.

WÖLZL, Florian et al. **Gather**: performance and lifetime of vacuum deposited organic light-emitting diodes: Influence of residual gases present during device fabrication. Institut für Angewandte Photophysik (IAPP). Technische Universität Dresden, George-Bähr-Straße 1, 01069 Dresden, Germany, Institut für Photonische Technologien Jena (IPHT), Albert-Einstein-Straße 9, 07745 Jena, Germany, School of Physics & Astronomy, University of St Andrews, North Haugh, St Andrews KY16 9SS, Scotland, UK, 2014.