



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Clayton José Pereira

Estudo das Propriedades de Fotogeração e Transporte de Portadores
de Cargas em Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos

São José do Rio Preto
2012

Clayton José Pereira

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FOTOGERAÇÃO E
TRANSPORTE DE PORTADORES DE CARGAS EM DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, campus de São José do Rio Preto como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Biofísica Molecular.

Área de conhecimento: Biofísica Molecular

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

São José do Rio Preto - SP
2012

Pereira, Clayton José.

Estudo das propriedades de fotogeração e transporte de portadores de cargas em dispositivos optoeletrônicos orgânicos / Clayton José Pereira. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2012.
116 f. : 57 il. ; 30 cm.

Orientador: Lucas Fugikawa Santos
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Polímeros conjugados. 2. Dispositivos optoeletrônicos. 3. Foto-geração. 4. Fotocondutividade 5. Espectroscopia de impedância/capacitância. I. Santos, Lucas Fugikawa. II. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 678.7

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

Clayton José Pereira

Estudo das Propriedades de Fotogeração e Transporte de Portadores de Cargas em Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, campus de São José do Rio Preto como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Biofísica Molecular.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Marcelo Andres Fossey
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia
UNESP – Rio Claro

São José do Rio Preto
30 de agosto de 2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos, por compartilhar de seus conhecimentos, por sua confiança e paciência ao me orientar para que esse trabalho fosse concluído e, principalmente, por sua amizade e companheirismo.

Quero agradecer à minha família pelo apoio incondicional que recebi. À minha mãe Ana Maria, ao meu pai Sebastião e à minha irmã Andressa por todo carinho, dedicação e por me passarem serenidade nos momentos difíceis.

À Rebeca, por estar ao meu lado na etapa final deste trabalho, por sua paciência e compreensão, por suas palavras de incentivo que tornaram essa fase menos complicada.

A todos que passaram pelo grupo do laboratório de optoeletrônica orgânica. Ao Paulo Rebeque, por toda colaboração na confecção de amostras, pelo apoio e amizade. Ao Ronaldo Junio pela amizade e incentivo.

Agradeço aos técnicos do departamento de física, Antônio, Marcelino, Tiago e Paulinho, pelos ensinamentos, amizade e prazer da convivência.

Também agradeço aos professores do departamento de física do IBILCE por fazerem parte da minha formação, tanto profissional como pessoal, desde a graduação.

Aos amigos Alexandre e Giovani do Instituto de Física de São Carlos pelo auxílio nos primeiros passos com a fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

Agradeço ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

*Dedico essa dissertação aos
meus pais Ana Maria e Sebastião
e a minha irmã Andressa.*

“Quando um ser humano desperta para um grande sonho
e sobre ele lança toda a força de sua alma,
todo universo conspira a seu favor.”

Goethe

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
RESUMO.....	x
<i>ABSTRACT</i>	xi
Capítulo 1	1
Introdução.....	1
Capítulo 2	4
Propriedades e Aplicações de Polímeros Conjugados.....	4
2.1 Polímeros Conjugados e Propriedades Eletrônicas	4
2.3 Dispositivos Eletrônicos e Optoeletrônicos Orgânicos	8
2.3.1 Diodos Emissores de Luz Poliméricos.....	8
2.3.2 Células Solares Orgânicas.....	9
2.3.3 Transistores de Efeito de Campo Orgânicos	10
2.4 Processos de Fotogeração de Portadores de Carga em Semicondutores Orgânicos	
11	
Capítulo 3	14
Materiais e Métodos	14
3.1 Materiais Utilizados	14
3.1.1 Preparação do Ânodo do Dispositivo	15
3.1.2 Processo de Limpeza dos Substratos	17
3.1.3 Preparação das Soluções dos Polímeros	18
3.1.4 Deposição das Camadas Ativas	19
3.1.5 Deposição dos Eletrodos Metálicos	21
3.2 Técnicas de Caracterização dos Dispositivos	23
3.2.1 Espectrofotometria de Absorção (U-V Visível).....	25
3.2.2 Medidas de corrente-tensão (<i>I-V</i>) – Condutividade d.c.....	26
3.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Impedância – Condutividade a.c.....	27
3.2.4 Descrição do Sistema de Iluminação por LEDs e sua Calibração Radiométrica	30

Capítulo 4	37
Resultados e Discussão.....	37
4.1 Medidas de absorção.....	37
4.2 Medidas de espessura e área ativa	38
4.3 Dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al.....	39
4.3.1 Condutividade d.c. – Curvas <i>I-V</i>	39
4.3.2 Eletroluminescência	42
4.3.3 Medidas <i>I-V</i> em função da iluminação dos dispositivos através do eletrodo ITO ...	45
4.3.4 Medidas de Impedância/Capacitância em Função da Frequência e Iluminação	52
4.4 Dispositivos ITO/PEDOT:PSS/SUPERYELLOW-PPV/Mg/Al	62
4.4.1 Condutividade d.c. – Curvas <i>I-V</i>	62
4.4.2 Eletroluminescência	63
4.4.3 Medidas <i>I-V</i> em função da iluminação dos dispositivos através do eletrodo ITO ...	64
4.4.4 Medidas de Impedância/Capacitância em Função da Frequência e Iluminação	70
Capítulo 5	79
Análise Teórica dos Resultados.....	79
5.1 Métodos de Análise de medidas de corrente-voltagem em regime d.c.....	79
5.2 Método para análise dos resultados de espectroscopia de impedância no regime da frequência.....	81
5.2.1 Conceito de Impedância Elétrica.....	82
5.2.2 Introdução do Modelo para análise dos resultados sob iluminação	86
5.2.3 Dependência da Capacitância com a Frequência Devido à Incidência de Luz	93
5.2.4 Modelo para determinar a densidade de cargas espaciais devido à incidência de luz e durante uma medida de impedância/capacitância.....	101
Capítulo 6	106
Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros	106
Anexos	109
A – Coordenadas de Cores CIE	109
B – Resultados da Simulação para a Distribuição de Fótons Absorvidos pelos Dispositivos	112
Referências	115

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Aplicação de polímeros condutores em eletrônica orgânica. (a) Display flexível de *OLEDs* utilizados em celulares e porta-retratos, fabricante Sony® (b) Célula solar polimérica (<http://www.bluesci.org/>).....5
- Figura 2.2 – Exemplos de alguns dos tipos mais comuns de polímeros conjugados e sua estrutura química.....6
- Figura 2.3 – (a) Hibridização sp^2 de um átomo de carbono da cadeia principal de um polímero conjugado. (b) Formação dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes.....7
- Figura 2.4 – Diagrama de energia de um material semiconductor. Assim como os semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna, gap, que separa a banda de valência (originada de orbitais π) da banda de condução (originadas de orbitais π^*).....7
- Figura 2.5 – Estrutura básica de um *OLED*, evidenciando a injeção e recombinação de cargas, e posterior emissão de luz.....9
- Figura 2.6 – Representação esquemática de um transistor de efeito de campo orgânico, *OFET*. Sua geometria é do tipo *bottom-gate/top-contact*, sendo o eletrodo gate depositado sobre o substrato e os eletrodos dreno e fonte depositados sobre o semiconductor orgânico, formando o canal.....11
- Figura 2.7 – Representação esquemática da absorção de luz por um dispositivo de camada ativa polimérica. Parte da luz incidida, I_0 , é refletida na superfície do eletrodo ITO e parte é absorvida pelo polímero ao longo de sua espessura l segundo o perfil de intensidade $I(x)$. I_{PH} é a corrente foto-gerada.....12
- Figura 3.1 – Estrutura química do polímero conjugado MDMO-PPV.....14
- Figura 3.2 – Estrutura química do polímero conjugado SY-PPV.....15
- Figura 3.3 – Gráfico de transmitância das lâminas de ITO/Vidro na região visível do espectro eletromagnético.....16
- Figura 3.4 – Etapas do processo de litografia do ITO. A – Lâmina de vidro com fina camada de óxido de estanho e índio. B – Lâmina de ITO com região central delimitada por fita adesiva. C – Lâmina coberta pela suspensão aquosa de pó de zinco, ainda com fita adesiva. D – Lâmina contendo apenas a região central coberta pelo ITO, delimitando a região ativa do dispositivo.....17
- Figura 3.5 – Lâminas de vidro/ITO cobertas com pó de zinco já secas em estufa. A região central das lâminas está coberta por fita adesiva. Etapa C do processo de litografia descrito na figura anterior.....17

Figura 3.6 – Etapas do processamento dos filmes finos através da técnica de <i>spin-coating</i>	20
Figura 3.7 – Estrutura química dos polímeros (a) poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, e (b) poliestireno sulfonado, PSS.....	21
Figura 3.8 – HHV Auto 306. Evaporadora utilizada na deposição de eletrodos metálicos termicamente evaporados.....	22
Figura 3.9 – A – Etapas da fabricação das amostras, desde a litografia do ITO, passando pela deposição dos filmes de PEDOT:PSS e da camada ativa, e por fim, a deposição do eletrodo metálico. B – Vista superior da amostra finalizada mostrando os eletrodos metálicos. C – Vista inferior da amostra finalizada, mostrando na região longitudinal central (anodo de ITO) a disposição dos quatro dispositivos contidos em cada amostra. D – Representação esquemática da vista lateral de uma amostra.....	23
Figura 3.10 – Configuração do sistema de medidas de espectroscopia de impedância/capacitância.....	24
Figura 3.11 – (A) Desenho esquemático do criostato utilizado para as medidas elétricas das amostras. Na parte superior do criostato eram feitas as conexões com os instrumentos de medidas, e na parte inferior do criostato havia uma janela óptica de quartzo, permitindo a visualização e detecção da luz emitida pelos dispositivos, assim como permitia a incidência de luz para excitação dos dispositivos. (B) Porta-amostras onde eram acondicionadas as amostras dentro do criostato durante a medida. A região central do porta-amostras era vazada de tal forma a permitir a passagem da luz emitida pelos dispositivos.....	27
Figura 3.12 – Representação, em escala aumentada, de um experimento de medida de impedância em uma amostra de constante dielétrica ϵ e condutividade σ	28
Figura 3.13 – Coordenada CIE dos <i>LEDs</i> comerciais utilizados nos experimentos.....	31
Figura 3.14 – Espectros de emissão do <i>LEDs</i> comerciais utilizados para iluminação dos dispositivos.....	33
Figura 3.15 – Representação do sistema de iluminação dos dispositivos por <i>LEDs</i> comerciais.....	34
Figura 3.16 – Espectro de responsividade do fotodiodo utilizados nas medidas de fotocorrente.....	35
Figura 4.1 – Espectros normalizados de absorção dos filmes de MDMO-PPV (1% m.m em tolueno) e SY-PPV (0,75% m.m em tolueno). O máximo de absorção dos polímeros ocorre em 440nm para o SY e em 490nm para o MDMO.....	37
Figura 4.2 – (a) Amostra de um filme polimérico já riscado. A seta aponta a direção em que é feita a medida da espessura. (b) Gráfico da profundidade entre a superfície do filme polimérico (patamar mais alto) e a superfície do substrato (patamar mais baixo).....	38

- Figura 4.3 – (a) Curva característica de corrente em função da tensão aplicada em um *OLED*. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al e (b) Mesma curva em escala linear para melhor visualização das características de retificação.....41
- Figura 4.4 – Representação de uma curva *I-V* apontando o fator de retificação de um dispositivo.....42
- Figura 4.5 – Curva *I-V* da corrente gerada pela emissão de luz no dispositivo e captada por um fotodiodo.....43
- Figura 4.6– Buracos e elétrons são injetados na camada orgânica provenientes da banda de valência do ITO e do nível de Fermi do metal, respectivamente. A recombinação do par elétron-buraco causa a eletroluminescência do dispositivo.....43
- Figura 4.7 – Espectro de absorção dos MDMO-PPV em filme (tracejado espesso) e espectros de emissão dos *LEDs* comerciais de alto brilho.....46
- Figura 4.8 – Curvas *I-V* de dois dispositivos da mesma amostra indicando o aumento da corrente devido à incidência de luz sobre eles, principalmente no modo reverso.....47
- Figura 4.9 – Curvas *I-V* de um dispositivo *OLED* (ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al) sob iluminação através do eletrodo ITO por cinco *LEDs* comerciais de diferentes faixas de comprimento de onda e quatro intensidades de irradiação cada um. O destaque, dentro de cada gráfico, mostra a região entre -1 V e 1 V onde são observados a corrente de curto-circuito, I_{CC} , quando $V = 0$, e a tensão de circuito aberto, V_{CA} , quando $I = 0$, que são características das fotogeração de cargas no dispositivo.....50
- Figura 4.10 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor azul.....54
- Figura 4.11 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor violeta.....55
- Figura 4.12 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor laranja.....57
- Figura 4.13 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor branca.....59
- Figura 4.14 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor verde.....60
- Figura 4.15 – (a) Curva *I-V* de dois dispositivos *OLEDs* de uma mesma amostra tipo ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al. (b) Mesma curva em escala linear para melhor visualização das características de retificação.....63

- Figura 4.16 – Curva I - V da corrente gerada pela emissão de luz no dispositivo e captada por um fotodiodo.....64
- Figura 4.17 – Espectro de absorção dos SY-PPV em filme (tracejado espesso) e espectros de emissão de $LEDs$, comerciais, de alto brilho.....65
- Figura 4.18 – Curvas I - V de dois dispositivos da mesma amostra indicando o aumento da corrente devido à incidência de luz sobre eles, principalmente no modo reverso.....66
- Figura 4.19 – Curvas I - V de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) sob iluminação através do eletrodo ITO por cinco $LEDs$ comerciais de diferentes faixas de comprimento de onda e quatro intensidades de irradiação cada um. O destaque, dentro de cada gráfico, mostra a região entre -1 V e 1 V onde são observados a corrente de curto-circuito, I_{CC} , quando $V = 0$, e a tensão de circuito aberto, V_{CA} , quando $I = 0$, que são características das fotogeração de cargas no dispositivo.....69
- Figura 4.20 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um LED comercial de alto brilho de cor azul.....72
- Figura 4.21 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um LED comercial de alto brilho de cor violeta.....73
- Figura 4.22 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um LED comercial de alto brilho de cor laranja.....74
- Figura 4.23 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um LED comercial de alto brilho de cor verde.....76
- Figura 4.24 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um LED comercial de alto brilho de cor branca.....77
- Figura 5.1 – Representação esquemática, em escala aumentada, de um experimento para determinação da condutividade d.c. através de medida de corrente-tensão (I - V) em um dispositivo composto por um material dielétrico de constante dielétrica ϵ e condutividade g entre dois eletrodos metálicos ($M1$ e $M2$).....80
- Figura 5.2 – Região de acúmulo de cargas positivas e negativas devido à aplicação de uma tensão positiva no eletrodo ITO da amostra.....91
- Figura 5.3 – Região de acúmulo de cargas positivas e negativas devido à aplicação de uma tensão positiva no eletrodo ITO da amostra juntamente com uma densidade de cargas espaciais $n(x)$ no volume do material.....92
- Figura 5.4 – Amostra polarizada devido à diferença da função trabalho dos eletrodos e formação do potencial de *built-in*.....95

Figura 5.5 – Distribuição das densidades de carga geradas.....	96
Figura 5.6 – Quantidade total de cargas amostradas em uma medida de impedância durante um ciclo da tensão a.c. aplicada.....	99
Figura 5.7 – Representação de um dispositivo com camada ativa orgânica de espessura L no qual é aplicado um potencial positivo em seu eletrodo frontal.....	101
Figura A1 – Diagrama cromático do sistema de cores CIE. As cores são especificadas por sua coordenada de cromaticidade (x,y).....	110
Figura B1 – Gráfico da distribuição de fótons absorvidos ao longo da distância do filme de MDMO-PPV utilizado como camada ativa dos <i>OLEDs</i> caracterizados quando sob a incidência de luz em diferentes comprimentos de onda.....	113
Figura B2 – Gráfico da distribuição de fótons absorvidos ao longo da distância do filme de SY-PPV utilizado como camada ativa dos <i>OLEDs</i> caracterizados quando sob a incidência de luz em diferentes comprimentos de onda.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características ópticas dos <i>LEDs</i> comerciais.....	30
Tabela 2 – Valores da irradiância calculados para os cinco <i>LEDs</i> comerciais a partir da corrente aplicada.....	36
Tabela 3 – Valores do <i>fill-factor</i> em relação à intensidade de luz incidente e à faixa de comprimento de onda da radiação sobre o <i>OLED</i> com camada ativa de MDMO-PPV.....	51
Tabela 4 – Valores do <i>fill-factor</i> em relação à intensidade de luz incidente e à faixa de comprimento de onda da radiação sobre o <i>OLED</i> com camada ativa de SY-PPV.....	70

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Absorbância
α	Coefficiente de absorção
$a.c.$	Corrente alternada (<i>alternating current</i>)
C	Capacitância
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
$d.c.$	Corrente contínua (<i>direct current</i>)
E	Campo elétrico
ϵ	Constante dielétrica
ϵ^*	Constante dielétrica complexa
ϵ'	Componente real da constante dielétrica complexa
ϵ''	Componente imaginária da constante dielétrica complexa
ϵ_v	Permissividade elétrica do vácuo
FF	Fator de preenchimento (<i>fill-factor</i>)
FET	Transistor de efeito de campo (<i>Field Effect Transistor</i>)
ϕ	Função trabalho
$HOMO$	Mais alto orbital molecular ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ITO	Óxido de estanho e índio (<i>Indium Tin Oxide</i>)
I	Corrente
I_D	Corrente do diodo operado no modo direto
I_R	Corrente do diodo operado no modo reverso
I_{CC}	Corrente de curto-circuito
$I-V$	Medida de corrente em função da tensão aplicada
J	Densidade de corrente
λ	Comprimento de onda
λ_{dom}	Comprimento de onda dominante
λ_{med}	Comprimento de onda médio

<i>LED</i>	Diodo emissor de luz (<i>Light-emitting Diode</i>)
<i>l, L</i>	Espessura do filme polimérico
<i>LUMO</i>	Mais baixo orbital molecular desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
<i>MDMO-PPV</i>	<i>poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]</i>
<i>N</i>	Número de fótons absorvidos por unidade de área
<i>N_r</i>	Número de fótons absorvidos considerando a reflexão
<i>μ</i>	Mobilidade
<i>η</i>	Rendimento quântico
<i>n₀</i>	Densidade de carga
<i>n_r</i>	Densidade de fótons absorvidos devido à reflexão
<i>n_T</i>	Densidade total de fótons absorvidos
<i>OLED</i>	Diodo emissor de luz orgânico (<i>Organic Light-emitting Diode</i>)
<i>OFET</i>	Transistor de efeito de campo orgânico (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)
<i>OPV</i>	Dispositivo fotovoltaico orgânico (<i>Organic Photovoltaic</i>)
<i>OTFT</i>	Transistor de filme fino orgânico (<i>Organic Thin-film Transistor</i>)
<i>P</i>	Potência incidente
<i>PEDOT-PSS</i>	poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado
<i>R₀</i>	Limite da resistência em baixas frequências
<i>R(λ)</i>	Responsividade do fotodiodo
<i>R_T</i>	Irradiância total
<i>S(λ)</i>	Espectro de emissão
<i>S'(λ)</i>	Espectro de emissão normalizado
<i>SY-PPV</i>	Copolímero fenil substituído do poli(p-fenileno vinileno) conhecido como <i>Super Yellow</i> ®
<i>σ, g</i>	Condutividade
<i>σ*</i>	Condutividade complexa
<i>T</i>	Transmitância

V	Tensão
V_{bi}	Potencial de <i>built-in</i>
V_{CA}	Tensão de circuito aberto
V_{DS}	Tensão aplicada entre os eletrodos fonte e dreno de um transistor
V_G	Tensão aplicada entre os eletrodos gate e fonte de um transistor
ω	Frequência angular
Z^*	Impedância complexa
Z'	Componente real da impedância complexa
Z''	Componente imaginária da impedância complexa

RESUMO

Esta dissertação de mestrado apresenta um estudo sobre as propriedades de foto-geração de portadores de carga e sua condução em dispositivos optoeletrônicos orgânicos construídos em estruturas de diodo tipo sanduíche – ITO/Polímero/Metal – sendo empregados como sua camada ativa dois polímeros orgânicos conjugados distintos, o *poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]* ou MDMO-PPV, e o copolímero fenil substituído do poli(p-fenileno vinileno) conhecido como *Super Yellow*[®] ou SY-PPV. As características da foto-geração e de transporte de cargas dos dispositivos foram determinada através da análise de medidas de corrente-tensão (*I-V*) em regime d.c., e de espectroscopia de impedância/capacitância no regime da frequência (1Hz-1MHz). As propriedades elétricas dos dispositivos foram estudadas com os dispositivos iluminados em diferentes faixas de comprimentos de onda na região do visível, a diferentes intensidades, e comparadas com as propriedades dos dispositivos no escuro. Para iluminação através do eletrodo transparente (ITO), tanto um efeito fotovoltaico quanto fotocondutivo foram claramente observados. Em particular, o efeito da foto-geração no espectro de capacitância em função da frequência foi estudado em maiores detalhes. Um modelo semiempírico, levando em conta as distribuições de cargas espaciais devidas à foto-geração de portadores de carga e propriedades de transporte como, por exemplo, a mobilidade eletrônica, foi desenvolvido, para ajustar os resultados experimentais obtidos.

Palavras-chave: Polímeros conjugados, dispositivos optoeletrônicos, foto-geração, fotocondutividade, espectroscopia de impedância/capacitância.

ABSTRACT

This dissertation presents a study on the properties of photo-generation and conduction of charge carriers in organic optoelectronic devices built in sandwich diode structures – ITO/Polymer/Metal – with the active layer comprised by two different organic conjugated polymers: poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene) MDMO-PPV, and a phenyl-substituted copolymer of *poly(p-phenylene vinylene)* known as *Super Yellow*[®], SY-PPV. The photo-generation and charge transport properties have been determined from the analysis of current-voltage (*I-V*) measurements in the d.c. regime and impedance/capacitance spectroscopy in the regime of frequency (1Hz-1MHz). The electrical properties of the devices were studied with the devices under illumination, in different ranges of wavelength in the visible region, at different intensities and compared with the properties of devices in the dark. By illuminating the devices through the transparent electrode (ITO), both photovoltaic and photoconductive effects were clearly observed. Particularly, the photo-generation effect in the frequency-dependent capacitance spectrum was studied in detail. A semiempirical model taking into account the spatial distribution of charges due the photo-generation and material properties like, for instance, the electron mobility, has been developed to fit the experimental results.

Keywords: Conjugated polymers, optoelectronic devices, photo-generation, photo-conductivity, impedance/capacitance spectroscopy.

Capítulo 1

Introdução

Materiais poliméricos eram tradicionalmente utilizados, na áreas de engenharia elétrica e eletrônica, como isolantes elétricos, pois apresentavam elevada resistividade elétrica combinada à facilidade de processamento. O maior evento que marcou o nascimento dos materiais semicondutores orgânicos foi a descoberta da condutividade em polímeros, em 1977. Neste ano foram produzidos filmes de poliacetileno dopado que apresentavam um brilho metálico e alta condutividade elétrica¹. O impacto científico dessa pesquisa levou seus pesquisadores, Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, a receberem o Prêmio Nobel de química em 2000. O emprego do poliacetileno semicondutor em diodos e transistores de efeito de campo abriu novas perspectivas para a utilização de materiais poliméricos como elementos ativos em dispositivos eletrônicos², no entanto, as dificuldades em se obter filmes finos e homogêneos, a baixa mobilidade dos portadores de carga e a instabilidade dos dispositivos, impossibilitaram sua imediata aplicação comercial. Em 1990, começaram a ser fabricados dispositivos poliméricos emissores de luz utilizando o poli(p-fenileno vinileno) (PPV) como camada emissiva³. Esse fato consolidou os polímeros conjugados como materiais ativos na eletrônica e optoeletrônica orgânica.

A partir desse fato, polímeros conjugados passaram a ser frequentemente utilizados como novos materiais para aplicações em dispositivos orgânicos: como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)⁴, células solares orgânicas⁵ e transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs)^{6,7}. Os grandes avanços tecnológicos ocorridos, principalmente, nas

duas últimas décadas, viabilizaram o desenvolvimento de displays e mostradores baseados em OLEDs, que já se encontram comercialmente disponíveis, e de células solares orgânicas cujo desempenho está próximo a torná-las economicamente competitivas. Em relação aos sólidos moleculares, os materiais poliméricos possuem a vantagem de maior facilidade de processamento, baixo custo de produção devido ao seu processamento em solução, maior flexibilidade mecânica e um maior controle da variação da cor da luz devido à possibilidade de pequenas alterações na sua estrutura química.

Nesta dissertação de mestrado foi realizado um estudo sobre as propriedades de fotogeração e transporte de portadores de carga em dispositivos eletrônicos à base de polímeros conjugados derivados do PPV. O trabalho descreve os métodos de processamento dos materiais utilizados, o processo de fabricação e caracterização dos dispositivos e faz um estudo das propriedades geração de portadores de cargas no volume do dispositivo através da irradiação de comprimentos de ondas do espectro visível que são bem absorvidos pelos polímeros utilizados como camada ativa. De forma geral, os resultados irão permitir uma melhor análise da fotocondutividade nos dispositivos devido à geração de novos portadores de cargas através da absorção de radiação eletromagnética do espectro visível.

O capítulo 2 apresenta as propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados e discorre sobre aplicação desses materiais em dispositivos optoeletrônicos. O capítulo 3 descreve os métodos utilizados na preparação dos dispositivos, desde a limpeza dos substratos, passando pela deposição de filmes poliméricos e evaporação dos eletrodos metálicos até a sua forma operacional. Além disso, discorre brevemente sobre as técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados deste trabalho primeiramente para o polímero MDMO-PPV e em sequência para o

polímero SY-PPV, para as medidas em regime d.c. e a.c., estando os dispositivos no escuro ou sendo iluminados por *LEDs* comerciais em cinco faixas de comprimento de ondas diferentes. O capítulo 5 apresenta o método de análise das medidas *I-V* em regime d.c e de medidas de espectroscopia de impedância/capacitância em função da frequência no regime a.c. Neste capítulo também é introduzido um método para análise dos resultados obtidos com os dispositivos caracterizados sob iluminação. O capítulo 6 é reservado para as considerações finais sobre o trabalho

Capítulo 2

Propriedades e Aplicações de Polímeros Conjugados

Neste capítulo é feita uma breve introdução aos polímeros condutores e aos polímeros conjugados apresentando uma descrição das origens de suas propriedades elétricas e de processos de fotogeração de cargas. Também mostra o contexto de sua aplicação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos e discorre a respeito do processo de fotogeração de portadores de cargas.

2.1 Polímeros Conjugados e Propriedades Eletrônicas

Em meados da década de 70, a visão de que os polímeros eram isolantes começou a mudar após a descoberta de que o poliacetileno dopado com iodo tornava-se condutor¹, desde então, outros polímeros condutores eletrônicos têm sido criados e estudados sendo semelhantes a metais, semicondutores ou mesmo supercondutores em suas propriedades elétricas. Esses materiais passaram a ser conhecidos como polímeros condutores, ou “metais sintéticos”. Com a combinação dessas propriedades elétricas similares a materiais inorgânicos além de outras características como a flexibilidade mecânica, vem motivando atividades de pesquisas na área de polímeros semicondutores e permitindo aplicações na área de eletrônica, tais como, OLEDs^{1,8}, diodos⁹, transistores¹⁰, *lasers*¹¹ e células solares¹².

¹ OLED: Do inglês *Organic Light-emitting Diode*, diodo emissor de luz.

Esse rápido avanço nesta nova linha de pesquisa possibilita a produção, em larga escala, destes dispositivos, tornando-os comercializáveis (figura 1).



Figura 2.1 – Aplicação de polímeros condutores em eletrônica orgânica. (a) Display flexível de *OLEDs* utilizados em celulares e porta-retratos, fabricante *Sony*® (b) Célula solar polimérica (<http://www.bluesci.org/>).

Nos polímeros comumente denominados por isolantes, os carbonos em suas cadeias principais são, de uma forma geral, completamente saturados, ou seja, cada carbono está ligado a outros quatro átomos distintos, devido à hibridização sp^3 de seus orbitais moleculares. Isto implica em uma estrutura na qual os carbonos que constituem a cadeia principal fazem unicamente ligações covalentes simples (σ) com seus vizinhos. Um exemplo característico desta estrutura é o polietileno $(-CH_2-)_n$, no qual cada carbono faz uma ligação simples com os dois carbonos vizinhos e com outros dois átomos de hidrogênio. Como transições eletrônicas de um orbital ligante σ para um orbital antiligante σ^* geralmente requerem energias superiores a 6 eV, a população de portadores de carga livres nesses níveis é extremamente baixa à temperatura ambiente, resultando nos baixos valores de condutividade observados nesses materiais. Além disso, como os elétrons dos orbitais σ ligantes são fundamentais para a coesão da cadeia polimérica, a transição de elétrons para orbitais σ^* antiligantes, via de regra, acontece ao custo da degradação

(irreversível) do polímero. Portanto, polímeros de cadeias saturadas, de uma forma geral, são materiais pouco apontados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

O poliacetileno, primeiro polímero caracterizado como condutor, pertence a um grupo polimérico os quais apresentam uma alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) em sua cadeia principal. É essa alternância de ligações (*figura 2.2*) que atribui propriedades semicondutoras a esses polímeros conhecidos como *polímeros conjugados*.

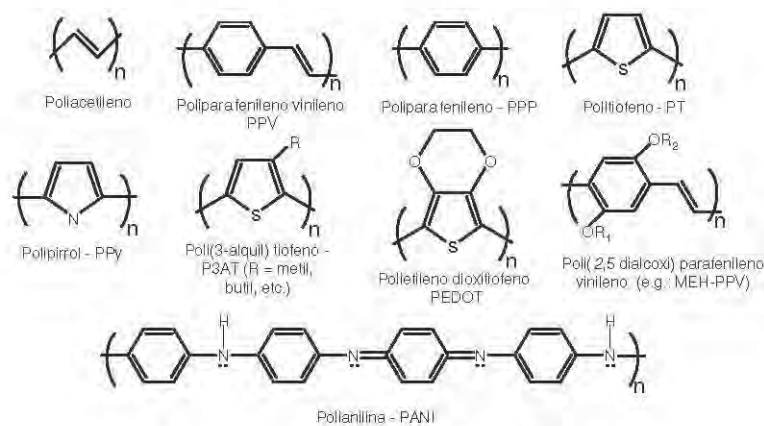


Figura 2.2 – Exemplos de alguns dos tipos mais comuns de polímeros conjugados e sua estrutura química.

A alternância de ligações duplas e simples decorre da hibridização sp^2 dos átomos de carbono, (*figura 2.3*), o que faz com que três dos elétrons de valência ocupem orbitais moleculares ligantes (σ) que cada átomo forma com seu vizinho e o quarto elétron de valência ocupe um orbital p_z deslocalizado, estes orbitais p_z se superpõem perpendicularmente ao plano da cadeia dando origem a banda de valência ou banda π (ligante), de menor energia, e está totalmente preenchida. Um segundo estado, de maior energia, denominado banda de condução ou banda π^* (antiligante) também é formado ficando completamente desocupado. A banda de valência e a banda de condução são separadas por uma lacuna de energia proibida, ou um *gap* de energia (*figura 2.4*), da ordem de 2eV.

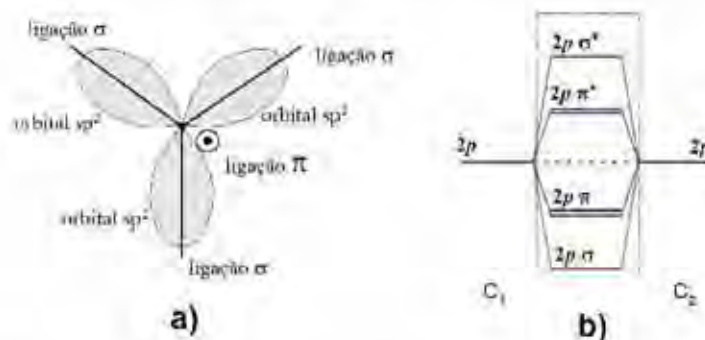


Figura 2.3 – (a) Hibridização sp^2 de um átomo de carbono da cadeia principal de um polímero conjugado. (b) Formação dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes.

Como a sobreposição dos orbitais atômicos da ligação σ é maior que a sobreposição dos orbitais atômicos da ligação π , isto resulta numa maior diferença de energia entre os orbitais moleculares σ e σ^* , que a diferença de energia dos orbitais π e π^* . Portanto, as ligações σ são mais estáveis, sendo as ligações π responsáveis pelas características semicondutoras destes materiais tornando-os candidatos potenciais para aplicações em optoeletrônicas.



Figura 2.4 – Diagrama de energia de um material semicondutor. Assim como os semicondutores inorgânicos, os polímeros conjugados apresentam uma lacuna, gap , que separa a banda de valência (originada de orbitais π) da banda de condução (originadas de orbitais π^*).

Podem-se observar dois estados da banda de energia que recebem o nome de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Low Unoccupied molecular Orbital*) que representam, respectivamente, o estado de mais alta energia da banda de valência e o estado de menor energia da banda de condução.

2.3 Dispositivos Eletrônicos e Optoeletrônicos Orgânicos

Devido às suas propriedades como semicondutores orgânicos, os polímeros conjugados têm sido amplamente estudados em função da sua utilização como materiais ativos de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Nos últimos anos esses dispositivos vêm sendo aperfeiçoados com características e desempenho competitivos a dispositivos de materiais inorgânicos em determinadas aplicações específicas.

Estruturalmente, os dispositivos emissores de luz e fotovoltaicos orgânicos consistem na deposição de uma fina camada polimérica entre dois eletrodos metálicos (ânodo e cátodo), de preferência que um deles seja semitransparente. Essa estrutura é a mais simples utilizada na construção de diodos emissores de luz orgânicos (*OLEDs*) e dispositivos fotovoltaicos orgânicos (*OPVⁱⁱ*) e, apesar de estruturalmente parecidos, seus princípios de funcionamento são diferentes.

2.3.1 Diodos Emissores de Luz Poliméricos

A emissão de luz nos dispositivos orgânicos é o resultado da eletroluminescência na camada polimérica, um fenômeno optoeletrônico em que um material emite luz em resposta à injeção de cargas através dos eletrodos. Nestes dispositivos, elétrons e buracos são injetados pelos eletrodos devido à aplicação de uma diferença de potencial positiva do ânodo em relação ao cátodo. Dessa forma, uma corrente de elétrons flui através do dispositivo seguindo do cátodo em direção ao ânodo (*figura 2.5*), visto que elétrons são injetados no LUMO da camada orgânica assim como buracos são injetados no HOMO. Então, um campo elétrico externo atua levando os elétrons em direção aos buracos que podem formar um éxciton, um estado excitado descrito por um elétron e um buraco ligados

ⁱⁱ Do Inglês: *Organic Photovoltaic*

eletrostaticamente, que pode ou não decair radiativamente. O decaimento desse estado excitado resulta na relaxação dos níveis de energia do elétron, acompanhado pela emissão de radiação cuja frequência pode estar na região visível do espectro eletromagnético. A frequência da radiação depende basicamente da diferença de energia entre o LUMO e o HOMO, ou o *gap* eletrônico, do material.

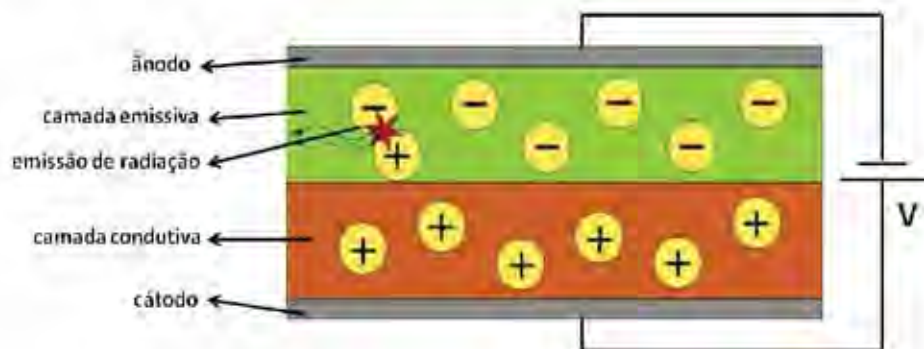


Figura 2.5 – Estrutura básica de um OLED, evidenciando a injeção e recombinação de cargas, e posterior emissão de luz.

2.3.2 Células Solares Orgânicas

As células solares orgânicas, ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs), são dispositivos que operam no sentido inverso dos OLEDs convertendo a radiação incidente sobre sua superfície em energia elétrica. Seu funcionamento depende da intensidade e do comprimento de onda da radiação incidente e está baseado no efeito fotovoltaico em que os pares elétron-buraco gerados podem ser separados por um campo elétrico interno e coletados pelos eletrodos, dando origem a uma corrente em um circuito externo. Nas células fotovoltaicas, a incidência de luz gera nos dispositivos uma corrente de curto-circuito (I_{CC}) na condição em que não há potencial aplicado entre os eletrodos, ou seja, $V = 0$; ou uma tensão de circuito aberto (V_{CA}), quando não há corrente fluindo pelo dispositivo, $I = 0$.

A eficiência da conversão da energia luminosa em energia elétrica é altamente dependente da geometria em que o dispositivo é fabricado e é necessário que a absorção de luz seja intensa em uma ampla faixa do espectro visível, que os pares foto gerados não voltem a se recombinar e que, uma vez separados, os portadores sofram pouca resistência elétrica até serem coletados pelo circuito externo.

3.2.3 Transistores de Efeito de Campo Orgânicos

Os transistores de efeito de campo (FETs) possuem como princípio de funcionamento, a modulação da intensidade da corrente elétrica que flui entre os eletrodos *fonte* e *dreno*, através de um campo elétrico aplicado por um terceiro eletrodo denominado *gate*. Em virtude das aplicações dos polímeros condutores em dispositivos eletrônicos, surgiu também a ideia de utilizar esses materiais como camada ativa em FETs com a intenção de se fabricar transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs). Para isso, foi adotada a estrutura de transistor de filmes finos (TFT). Esses dispositivos eletrônicos atuam como moduladores de sinais, amplificadores de corrente, dispositivos inversores, dentre outros.

O OFET atua em regime de acumulação de tal forma que, aplicada uma tensão, V_G , entre os eletrodos *gate* e *fonte*, esta induz portadores majoritários n semicondutor orgânico na interface *semicondutor/dielétrico* formando um canal de condução entre os eletrodos *fonte* e *dreno*, que está sob um potencial diferente denominado V_{DS} . (*figura 2.6*)

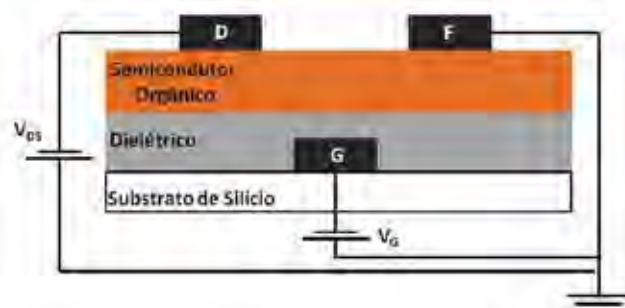


Figura 2.6 – Representação esquemática de um transistor de efeito de campo orgânico, OFET. Sua geometria é do tipo *bottom-gate/top-contact*, sendo o eletrodo gate depositado sobre o substrato e os eletrodos *dreno* e *fonte* depositados sobre o semicondutor orgânico, formando o canal.

2.4 Processos de Fotogeração de Portadores de Carga em Semicondutores Orgânicos

A foto-geração de cargas em materiais fotocondutores pode ser dividida em dois processos: foto-geração primária (ou intrínseca) e foto-geração secundária (ou extrínseca). Quando portadores de cargas livres de sinais opostos são gerados através da absorção de luz pelo material ocorre a foto-geração intrínseca, ao passo que, se os portadores de cargas forem gerados por processos resultantes da dissociação de éxcitons através da interação com a interface eletrodo/polímero, defeitos, impureza e com campos elétrico, ocorre a foto-geração extrínseca.

A fotocondução nos materiais inorgânicos é quase sempre regida pelo processo intrínseco, porém, a foto-geração de cargas em materiais orgânicos ainda não está bem descrita¹³.

As etapas de absorção de luz e geração de portadores estão diretamente envolvidas no processo de foto-geração de cargas em polímeros. Quando se incide um feixe de luz de intensidade I_0 sobre o polímero condutor através do eletrodo transparente, *ITO*, parte da radiação é refletida e parte é absorvida pelo polímero de espessura l , *figura 2.7*. Se

considerarmos que o material absorve a luz linearmente, a intensidade da radiação ao longo do eixo x da amostra pode ser descrita pela lei de Beer-Lambert:

$$I(x) = (1 - R)I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.1)$$

onde α é o coeficiente de extinção molar, ou coeficiente de absorção do material e R é a refletividade do eletrodo semitransparente.

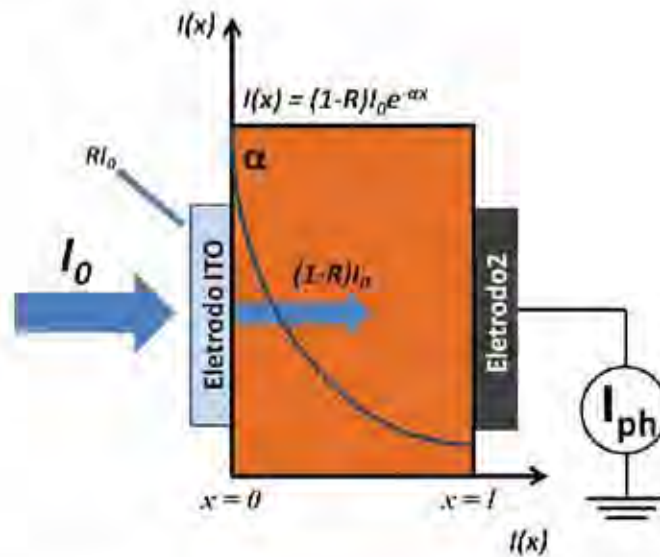


Figura 2.7 – Representação esquemática da absorção de luz por um dispositivo de camada ativa polimérica. Parte da luz incidente, I_0 , é refletida na superfície do eletrodo ITO e parte é absorvida pelo polímero ao longo de sua espessura l segundo o perfil de intensidade $I(x)$. I_{ph} é a corrente foto-gerada.

O número de pares elétron-buraco fotogerados por unidade de volume e tempo, ou taxa de geração de portadores $G(x)$, dado em $[m^{-3}s^{-1}]$, devido à absorção de luz é:

$$G(x) = -\eta \frac{dI}{dx} = \eta(1 - R)\alpha I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.2)$$

onde η é o rendimento quântico do material e representa o número de pares elétron-buraco gerados por cada fóton incidente em um material fotocondutor intrínseco, e o número de elétrons e buracos livres gerados por cada fóton incidente em um material fotocondutor extrínseco. As variáveis η , R e α também são dependentes do comprimento de onda da luz.

incidente, no entanto, a dependência de η e α com o comprimento de onda é maior em relação à dependência de R .

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais Utilizados

Os dispositivos poliméricos emissores de luz estudados, OLEDs, foram fabricados em estrutura tipo sanduíche sobre um substrato de vidro com uma fina camada de ITOⁱⁱⁱ – óxido de estanho dopado com óxido de índio – formando o ânodo. A camada ativa foi formada por filmes finos dos seguintes polímeros conjugados emissores de luz: o *poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]* ou MDMO-PPV; e o copolímero fenil substituído do poli(p-fenileno vinileno) conhecido como *Super Yellow*® ou SY-PPV, cujas estruturas podem ser vistas nas *figuras 3.1* e *3.2* respectivamente. O cátodo foi formado por uma camada de 200 nm do metal magnésio evaporado sobre o polímero, e mais uma camada de 80 nm do metal alumínio evaporado sobre o magnésio. Sobre o ITO foi depositada uma camada de um polímero condutor de buracos, o PEDOT:PSS, que será melhor descrito na *seção 3.1.4*.

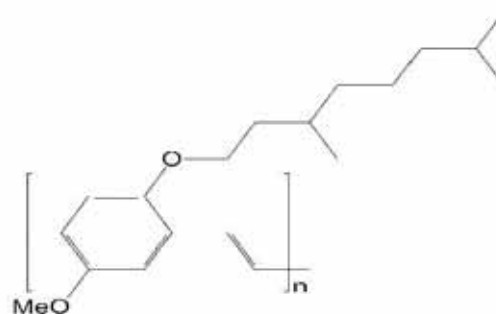


Figura 3.1 – Estrutura química do polímero conjugado MDMO-PPV

ⁱⁱⁱ Indium tin oxide

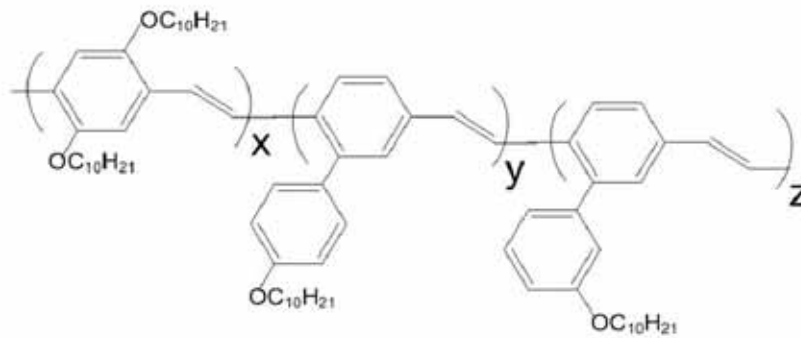


Figura 3.2 – Estrutura química do polímero conjugado SY-PPV

3.1.1 Preparação do Ânodo do Dispositivo

O eletrodo de óxido de estanho dopado com óxido de índio (ITO) é amplamente utilizado como ânodo de dispositivos fotovoltaicos por ser condutor e transparente, nos comprimentos de onda da luz visível, e pela facilidade com que pode ser depositado como um filme fino sobre lâminas de vidro, que fornece sustentação mecânica, possibilitando a passagem de luz até a camada ativa do dispositivo. Os eletrodos de ITO utilizados neste trabalho foram adquiridos da empresa Delta Technologies possuindo resistência superficial da ordem de 8 a 12 Ω/cm^2 , função trabalho (ϕ_{ITO}) entre 4,6 eV e 4,8 eV e transmitância nominal maior que 78% na região visível do espectro eletromagnético, conforme pode ser visto na *figura 3.3*.

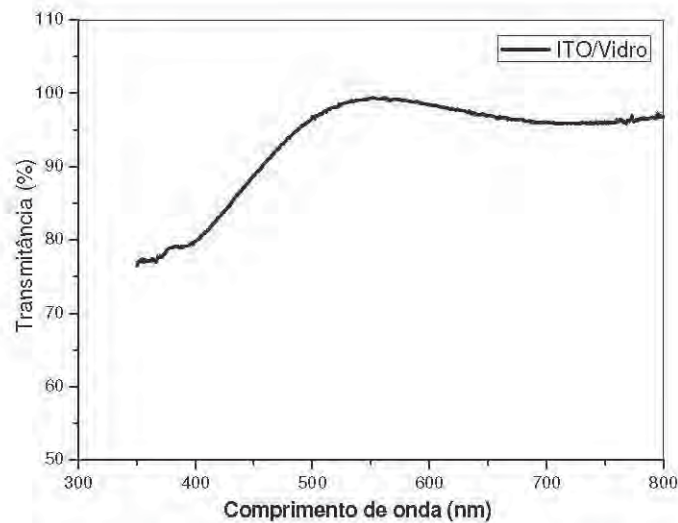


Figura 3.3 – Gráfico de transmittância das lâminas de ITO/Vidro na região visível do espectro eletromagnético.

Originalmente, as placas de vidro/ITO, de 1,1mm de espessura, possuíam dimensões de 150x150mm e foram cortadas para que cada amostra tivesse a dimensão de 19x25mm. Após o corte do substrato nas dimensões desejadas, uma estreita faixa central da camada de ITO (de 4x25mm) foi recoberta com fita adesiva moldando a geometria desejada do dispositivo. A camada de óxido da área não recoberta pela fita no substrato é removida através de um ataque ácido seletivo. Todo o processo, denominado litografia (*figura 3.4*), ocorre na seguinte sequência: espalha-se uma suspensão aquosa de pó de zinco sobre a superfície não recoberta do substrato (*figura 3.5*) que é levada para uma estufa a 100°C para evaporação da água. Depois de seca, a lâmina é mergulhada em um solução diluída de HCl (1M), durante um minuto, para que ocorra um ataque químico à camada de ITO que estava exposta, e esta é facilmente removida com o auxílio de uma espátula. Após a remoção do óxido, a lâmina é mergulhada em água destilada e a fita adesiva é retirada expondo a região que não foi removida. O processo de litografia é

realizado para delimitar a região ativa e, também, evitar possíveis curtos-circuitos nas etapas posteriores de deposição dos contatos metálicos superiores.

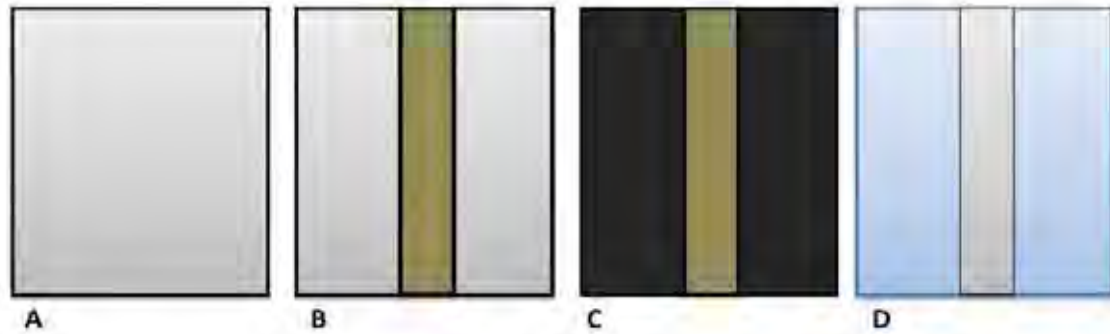


Figura 3.4 – Etapas do processo de litografia do ITO. A – Lâmina de vidro com fina camada de óxido de estanho e índio. B – Lâmina de ITO com região central delimitada por fita adesiva. C – Lâmina coberta pela suspensão aquosa de pó de zinco, ainda com fita adesiva. D – Lâmina contendo apenas a região central coberta pelo ITO, delimitando a região ativa do dispositivo.



Figura 3.5 – Lâminas de vidro/ITO cobertas com pó de zinco já secas em estufa. A região central das lâminas está coberta por fita adesiva. Etapa C do processo de litografia descrito na figura anterior.

3.1.2 Processo de Limpeza dos Substratos

A limpeza e o tratamento da superfície do substrato sobre o qual o filme polimérico será depositado são de fundamental importância para a obtenção de uma amostra de boa qualidade. Impurezas provenientes de resíduos de origem orgânica ou inorgânica podem não somente gerar defeitos durante a formação dos filmes, mas também atuar como agentes contaminantes, mudando as propriedades físico-químicas do polímero em seu contato comprometendo o seu funcionamento e seu tempo de vida útil.

Realizado o processo de litografia descrito na seção anterior, os substratos foram manualmente lavados com detergente sob água destilada corrente, para uma primeira remoção dos resquícios ácidos da solução de HCl e da cola proveniente da fita adesiva, além de gorduras. Em seguida foi realizado um banho ultrassônico com os substratos imersos em solução 5% de Detergent 8[®] (Alconox) a 50°C durante 15 minutos para uma melhor remoção das impurezas que ainda possam ter ficado na superfície da amostra. Terminado o agito ultrassônico, as lâminas são novamente limpas em água destilada corrente para remoção completa do detergente e secas a 100°C em estufa por 30 minutos. Por fim, é feito um novo banho ultrassônico durante 15 minutos com as lâminas mergulhadas em acetona PA e, em seguida faz-se a evaporação da acetona sobre as lâminas utilizando um fluxo de ar seco, estando, assim, prontas para a deposição dos filmes poliméricos.

3.1.3 Preparação das Soluções dos Polímeros

Os derivados substituídos do PPV oferecem uma grande vantagem em relação ao próprio PPV e a outros polímeros conjugados quando se trata de solubilidade, pois é solúvel na maioria dos solventes orgânicos encontrados em laboratório (clorofórmio, diclorometano, tolueno, benzeno, xileno, etc.) possibilitando o seu processamento diretamente na forma de filmes e o estudo de suas propriedades ópticas, tais como absorção e emissão, na forma de soluções.

As soluções dos dois derivados do PPV utilizados neste trabalho foram preparadas a partir das simples dissolução de uma massa conhecida do polímero em massa conhecida do solvente desejado, sendo a concentração, portanto, dada em porcentagem do soluto em relação à massa total da solução. O solvente proposto para a dissolução dos SY e do MDMO-PPV foi o tolueno, tendo apresentado boa solubilidade dos polímeros, boa

qualidade óptica dos filmes e formação de filmes homogêneos, sendo adotado, portanto, como solvente padrão. Dessa forma, as soluções utilizadas na formação dos filmes foram preparadas à concentração de 1% em massa para o MDMO-PPV e 0,75% em massa para o SY utilizando o tolueno como solvente e, posteriormente, filtradas com filtros Durapor[®] (Millipore), de porosidade 0,45µm, para evitar que impurezas, ou aglomerados poliméricos, pudessem prejudicar a qualidade dos filmes obtidos. A concentração da solução e a solubilidade do polímero são fatores que influenciam na espessura final e na homogeneidade do filme obtido.

3.1.4 Deposição das Camadas Ativas

Após a confecção e limpeza dos substratos e preparo das soluções dos polímeros, a próxima etapa na produção dos dispositivos é a de deposição dos filmes poliméricos. A técnica de processamento de filmes finos utilizada neste trabalho foi a de *spin-coating*, no entanto, existem outras técnicas que também podem ser empregadas para o processamento de filmes finos, como *casting*, Langmuir-Blodgett e automontagem. A técnica de *spin-coating* é muito simples de ser implementada (*figura 3.6*) e resulta na obtenção de filmes homogêneos e uniformes, ela se baseia na no espalhamento da solução e formação de filme sobre o substrato por rotação do mesmo.

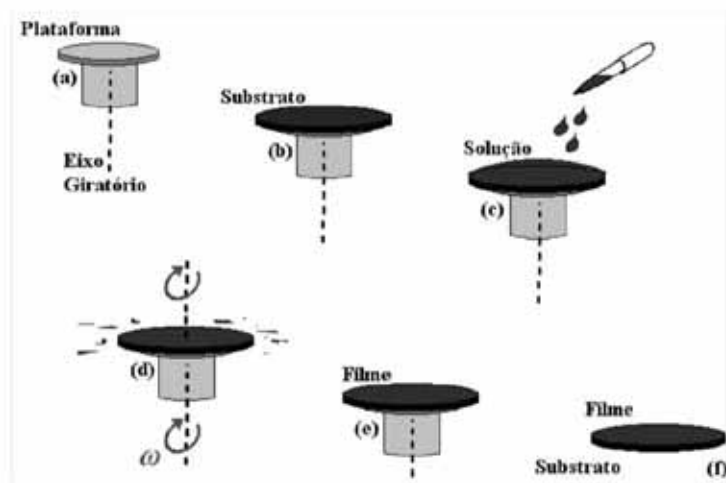


Figura 3.6 – Etapas do processamento dos filmes finos através da técnica de *spin-coating*

A espessura dos filmes obtidos varia dependendo, basicamente, da concentração, da viscosidade da solução polimérica, do solvente utilizado e da velocidade de rotação do substrato. Entretanto, há uma desvantagem na utilização desta técnica, pois a maior parte da solução utilizada na obtenção dos filmes não é aproveitada.

Numa etapa anterior à deposição da camada ativa polimérica, foi feita a deposição de uma camada de PEDOT:PSS, poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poliestireno sulfonado (*figura 3.7*), um polímero transportador de buracos (HT^{iv}). Essa camada ficará, portanto, entre eletrodo ITO e a camada ativa, e, apesar da densidade de portadores eletrônicos nessa camada ser alta, mas não tão alta quanto a densidade de portadores nos metais que compõem os eletrodos, ela ajuda a impedir a degradação do polímero luminescente e melhora a regularidade da superfície do ITO, dessa forma, aumentando a vida útil do dispositivo. A camada do polímero PEDOT:PSS, fornecido pela *Sigma-Aldrich*, na forma de solução aquosa, foi depositada por *spin-coating* a uma frequência de rotação de 2000 rpm, e em seguida, foi feito um tratamento térmico a 110°C por um período de 10 minutos

^{iv} HT – do inglês, *Hole Transport*

para evaporação do solvente e finalizando, com o auxílio de um estilete de lâminas finas, foi feita uma raspagem do polímero nas laterais da dimensão longitudinal da trilha de ITO para evitar possíveis correntes de fuga além da região delimitada pelos eletrodos, deixando o substrato pronto para receber a camada polimérica emissiva.

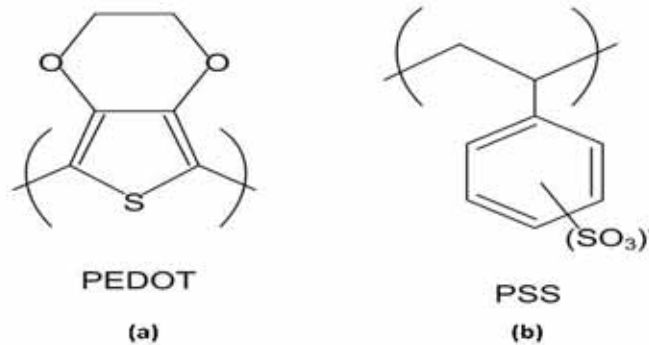


Figura 3.7 – Estrutura química dos polímeros (a) poli(3,4-etilenodioxitiofeno), PEDOT, e (b) poliestireno sulfonado, PSS.

O primeiro passo para que as soluções poliméricas fossem depositadas foi agitá-las e aquecê-las a 40°C para garantir sua homogeneidade e menor viscosidade. Feito isso, as soluções de MDMO-PPV e de *Super Yellow*® foram depositadas, também por *spin-coating*, a uma frequência de rotação de 2000 rpm durante 30 segundos, formando filmes finos de aproximadamente 90 nm de espessura para o MDMO-PPV e 120 nm de espessura para o SY-PPV. Posterior à formação dos filmes, os substratos são colocados em estufa a vácuo (~1 mbar) e aquecidos a 150°C durante 30 minutos para liberação de quaisquer vestígios de solventes.

3.1.5 Deposição dos Eletrodos Metálicos

Depois de feitas a deposição e secagem dos filmes sobre o substrato de ITO, a próxima etapa é a de deposição de eletrodos metálicos evaporados termicamente em ultra-alto vácuo (~10⁻⁷ mbar), utilizando uma evaporadora de metais (HHV Auto 306) (*figura*

3.8), sobre a camada polimérica, com o auxílio de máscaras mecânicas para dar origem a padrões que definem a área ativa dos dispositivos (*figura 3.9*). O metal evaporado sobre a camada polimérica dos dispositivos foi o magnésio ($\phi_{Mg} \approx 3,67 \text{ eV}$) sendo também evaporada sobre a camada de magnésio, uma camada metálica mais fina de alumínio ($\phi_{Al} \approx 4,27 \text{ eV}$) com a função de proteger o Mg do contato com o oxigênio e a água presentes no ar, devido à sua alta reatividade com esses elementos. A área dos dispositivos está em torno de 12 mm^2 ($3 \times 4 \text{ mm}$) e a espessura do cátodo é de 280 nm, sendo 200 nm de Mg e 80 nm de Al.



Figura 3.8 – HHV Auto 306. Evaporadora utilizada na deposição de eletrodos metálicos termicamente evaporados.

Todo o processo de fabricação das amostras (*figura 3.9*) deveria ocorrer, no caso ideal, sob atmosfera inerte com a utilização de uma *glove box*, mas como o laboratório ainda é desprovido deste equipamento, procurou-se mantê-las o menor tempo possível nas condições ambientes de atmosfera para evitar possíveis contaminações e degradação ao filme polimérico, e, depois de fabricadas, as amostras foram armazenadas em dessecadores de vidro no escuro e sob vácuo até o momento das medidas de caracterização, sempre realizadas sob vácuo.

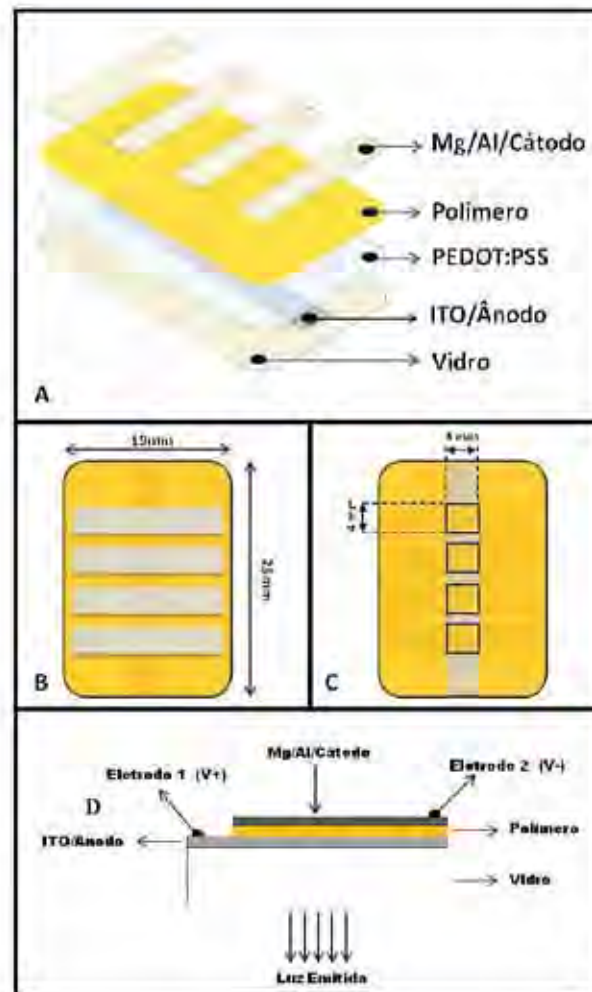


Figura 3.9 – A – Etapas da fabricação das amostras, desde a litografia do ITO, passando pela deposição dos filmes de PEDOT:PSS e da camada ativa, e por fim, a deposição do eletrodo metálico. B – Vista superior da amostra finalizada mostrando os eletrodos metálicos. C – Vista inferior da amostra finalizada, mostrando na região longitudinal central (ânodo de ITO) a disposição dos quatro dispositivos contidos em cada amostra. D – Representação esquemática da vista lateral de uma amostra.

3.2 Técnicas de Caracterização dos Dispositivos

Para a caracterização óptica das amostras foi empregada a técnica de absorção óptica (U-V Visível) dos polímeros conjugados na forma de filmes utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo (Cary13Bio - Varian), operando em condições ambientes. Para o estudo das propriedades elétricas utilizaram-se medidas de condutividade no estado estacionário (curvas I - V) através de um picoamperímetro (Hewlett Packard modelo 4140B) para registrar a corrente e a fonte de tensão de um eletrômetro Keithley, modelo 6517B,

para polarizar os dispositivos. Adicionalmente, medidas de espectroscopia de impedância/capacitância foram realizadas para se determinar as propriedades elétricas dos dispositivos a partir de um sinal senoidal de excitação aplicado por um gerador de sinais (Hewlett Packard 33120A) diretamente na amostra. A corrente através da amostra é então convertida em um sinal de tensão utilizando um amplificador de transimpedância de ganho variável (FEMTO DHPCA-100). A saída deste amplificador é conectada à entrada de dois amplificadores *lock-in* (Stanford Instruments modelos SR830 e SR844) operando com uma referência externa sincronizada com a saída TTL do gerador de sinais, *figura 3.10*. Essa configuração faz com que apenas os sinais que oscilam exatamente com a mesma frequência do sinal de excitação sejam medidos, descartando qualquer tipo de sinal a partir de fontes de ruído. Foi desenvolvido um programa de computador, em *Agilent VEE 8.5*, para controlar o sistema de medidas e fazer a aquisição dos dados experimentais.

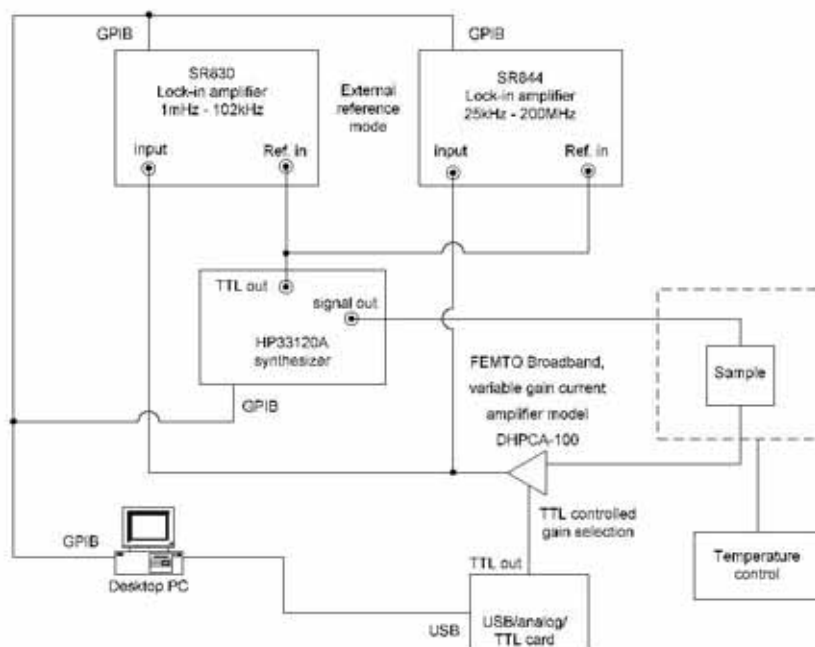


Figura 3.10 – Configuração do sistema de medidas de espectroscopia de impedância/capacitância

3.2.1 Espectrofotometria de Absorção (U-V Visível)

A absorção de luz ocorre quando átomos ou moléculas adquirem a energia de um fóton de luz, reduzindo, assim, a transmissão da luz que é incidida em uma amostra. A intensidade luminosa é exponencialmente atenuada à medida que passa através de filmes ou soluções. Dessa forma, a redução da intensidade luminosa transmitida está exponencialmente relacionada com a concentração da amostra (Lei de Beer) e com o comprimento do percurso que a luz atravessou (Lei de Lambert). O fundamento da espectrofotometria é a junção das duas leis, passando a ser denominada Lei de Beer-Lambert, que são tratadas simultaneamente implicando que a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende de sua concentração e da distância que o feixe percorre para atravessá-la. A absorção luminosa registrada pelos espectrofotômetros que trabalham na região do UV-VIS é dada pela sua relação com a transmitância aferida experimentalmente, segundo a *Lei e Beer-Lambert*:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \alpha' l C \quad (3.1)$$

onde, I_0 e I são respectivamente a intensidade do feixe incidido sobre a amostra e após ter percorrido o caminho, l , da amostra; α' é denominado coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar, que é uma propriedade intrínseca da amostra e dependente do comprimento de onda da luz incidida; e C é a concentração da solução.

No caso em que se utilizam filmes finos, não faz sentido se falar em concentração molar da solução sendo, portanto, necessário redefinir a lei de *Beer-Lambert* para a seguinte relação:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção, que pode ser obtido através do espectro de absorção ou de transmitância do filme, I é a intensidade do feixe absorvido pelo filme e I_0 é a intensidade do feixe incidente sobre a amostra. Considerando que:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \alpha' L \quad (3.3)$$

onde A e T são, respectivamente, absorbância e a transmitância da amostra, L é a espessura do filme e α' também é um coeficiente de absorção, facilmente verificamos que:

$$I = I_0 \cdot e^{-2,30 \cdot \alpha' L} = I_0 \cdot e^{-\alpha L} \quad (3.4)$$

onde $\alpha = \ln(10) \cdot \alpha' \approx 2,30 \cdot \alpha'$ é o coeficiente de extinção do filme polimérico.

3.2.2 Medidas de corrente-tensão (I - V) – Condutividade d.c.

As medidas I - V foram realizadas com os substratos das amostras posicionados em um porta-amostras de latão, que oferecia sustentação mecânica ao conjunto. O contato elétrico com os eletrodos dos dispositivos foi feito através de pinos de cobre. Todo o conjunto foi colocado em um criostato (*figura 3.11*) e mantido sob vácuo durante as medidas. Janelas de quartzo permitiam a visualização e detecção da luz emitida. As conexões com os circuitos externos, para polarização dos eletrodos e medidas de corrente foram feitas através de fios de cobre e extensões coaxiais, com conectores BNC, até os instrumentos de medidas descritos acima, controlados um computador através de um interface GPIB/USB.

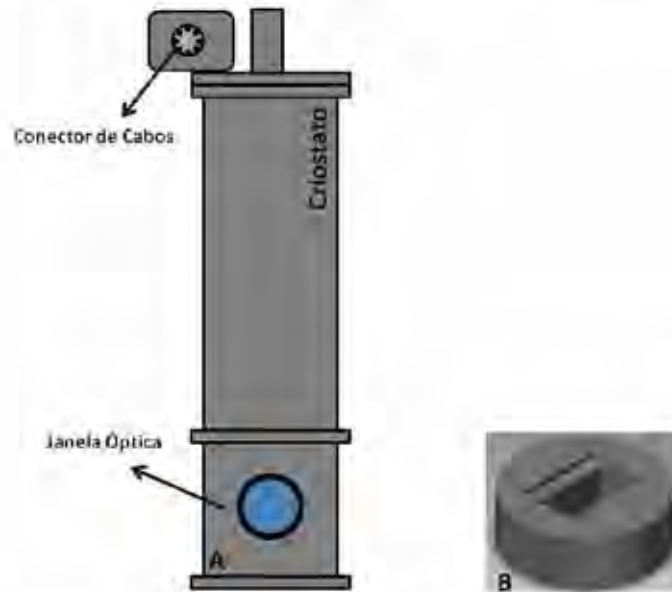


Figura 3.11 – (A) Desenho esquemático do criostato utilizado para as medidas elétricas das amostras. Na parte superior do criostato eram feitas as conexões com os instrumentos de medidas, e na parte inferior do criostato havia uma janela óptica de quartzo, permitindo a visualização e detecção da luz emitida pelos dispositivos, assim como permitia a incidência de luz para excitação dos dispositivos. **(B)** Porta-amostras onde eram acondicionadas as amostras dentro do criostato durante a medida. A região central do porta-amostras era vazada de tal forma a permitir a passagem da luz emitida pelos dispositivos.

3.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Impedância – Condutividade a.c.

A técnica de espectroscopia de impedância consiste na detecção das componentes da corrente em uma amostra que estão em fase e quadratura com uma dada tensão alternada, ao mesmo tempo em que é feita frequência de oscilação. A corrente total em um dielétrico, como visto na *figura 3.12*, devido à aplicação de uma onda senoidal $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$, fornecida por um gerador de ondas, possui a mesma frequência de oscilação, a menos de uma fase $\delta(\omega)$, e pode ser representada por: $I(t) = I_0 \cos(\omega t + \delta)$. Esta corrente pode ser expressa como:

$$I(t) = I_0[\cos(\delta)\cos(\omega t) - \text{sen}(\delta)\text{sen}(\omega t)] \quad (3.5)$$

A equação 3.5 mostra que a corrente pode ser separada em duas componentes, uma defasada de δ e, outra, de $(\delta - 90^\circ)$ com a tensão aplicada e, usando a representação complexa de $I(t)$ ($I^* = I_0 e^{i(\omega t - \delta)}$) e de $V(t)$ ($V^* = V_0 e^{i\omega t}$) pode-se definir a impedância complexa da amostra como:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (3.6)$$

onde $Z'(\omega) = \frac{V_0}{I_0} \cos[\delta(\omega)]$ e $Z''(\omega) = \frac{V_0}{I_0} \sin[\delta(\omega)]$ são, respectivamente a componente real e imaginária da impedância complexa $Z^*(\omega)$. Portanto, as medidas das componentes da corrente em fase e em quadratura com a tensão aplicada nos dão, indiretamente, os valores de $Z'(\omega)$ e de $Z''(\omega)$.

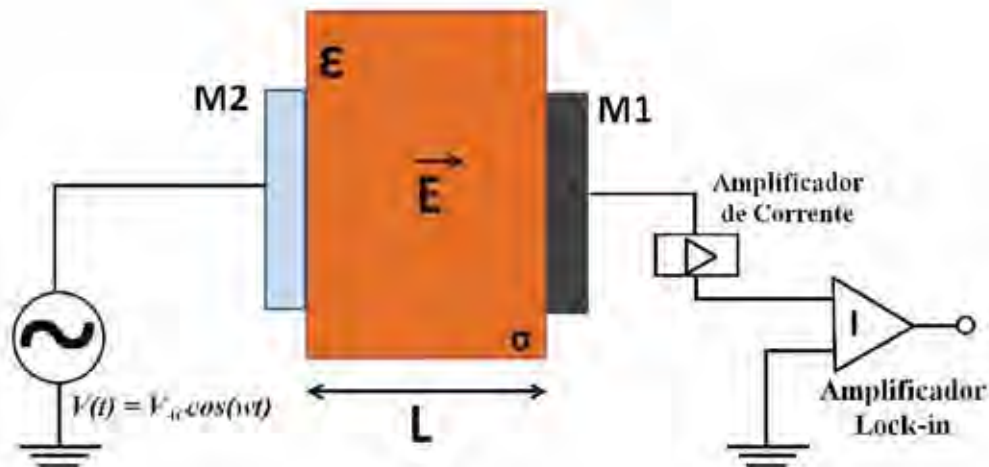


Figura 3.12 – Representação, em escala aumentada, de um experimento de medição de impedância em uma amostra de constante dielétrica ϵ e condutividade σ .

Os resultados obtidos de uma medição de impedância também podem ser expressos baseados no conceito de *admitância* complexa, definida como:

$$Y^*(\omega) = Y'(\omega) + iY''(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (3.7)$$

de onde decorre que onde $Y'(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{Z^2}$ e $Y''(\omega) = -\frac{Z''(\omega)}{Z^2}$ e $Z^2 = Z'^2 + Z''^2$.

A admitância complexa difere, por sua vez, da condutividade complexa total apenas por fatores geométricos.

$$\sigma^*(\omega) = Y^*(\omega) \frac{L}{A} \Rightarrow \sigma'(\omega) = Y'(\omega) \frac{L}{A} \quad e \quad \sigma''(\omega) = Y''(\omega) \frac{L}{A} \quad (3.8)$$

Em vista do exposto, é possível observar como as medidas de impedância podem fornecer grandezas tais como a condutividade e a constante dielétrica complexas, que são necessárias ao se modelar o comportamento elétrico de dispositivos eletrônicos.

Outra grandeza utilizada para caracterizar dispositivos eletrônicos é dada pela capacitância complexa, definida por:

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega} \quad (3.9)$$

onde $C'(\omega)$ é a componente real da capacitância complexa, e corresponde à capacitância equivalente do circuito formado pela amostra enquanto que $C''(\omega)$, a componente imaginária da capacitância complexa, ou *perda dielétrica*, está diretamente relacionada com a potência dissipada na amostra devido à corrente de deslocamento elétrico.

Para uma amostra que se comporta como um dielétrico ideal, $C'(\omega)$ é praticamente constante no intervalo de medida elétrica utilizado, portanto, a extrapolação de $C'(\omega)$ para o regime de altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) permite a determinação da constante dielétrica do material:

$$C'(\omega \rightarrow \infty) = \frac{k\varepsilon_0 A}{L} \quad (3.10)$$

onde k é a constante dielétrica do material, ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, A é a área definida pelos eletrodos da amostra e L é a espessura da amostra.

No entanto, na presença de transporte iônico ou de acúmulo de cargas espaciais, é possível observar a dispersão em frequência da função $C'(\omega)$ na região de frequências intermediárias e baixas ($10^6 - 10^1$ Hz), que é a região onde os experimentos foram realizados.

3.2.4 Descrição do Sistema de Iluminação por LEDs e sua Calibração Radiométrica

Os dispositivos poliméricos também foram estudados a partir da incidência de luz sobre o eletrodo ITO. Para tanto, foram utilizados cinco LEDs comerciais, cujas características estão na *tabela 1* e *figura 3.13* e seus espectros de emissão estão na *figura 3.14*, polarizados por uma fonte de tensão (Hewlett-Packard modelo 6634A). Os LEDs comerciais eram posicionados próximos à janela óptica de quartzo do criostato (*figura 3.15*), a uma distância de 50 mm da amostra a ser caracterizada, de tal forma que a radiação emitida incidisse diretamente sobre os dispositivos recobrando toda sua área efetiva. A teoria sobre coordenadas de cores está descrita no *anexo A*.

Tabela 1 – Características ópticas dos LEDs comerciais.

COR DO LED	Pico de emissão (nm)	Largura de banda a meia intensidade (nm)	Coordenadas CIE		λ (med)	λ (dom)
			x	Y		
AZUL	475	27,0	0,112	0,120	447	489
BRANCO	447 – 540 *	25 – 110	0,302	0,417	532	551
LARANJA	589	11	0,548	0,442	587	585
VERDE	523	29	0,118	0,739	530	533
VIOLETA	409	17	0,170	0,065	411	426

* Espectro composto por dois picos

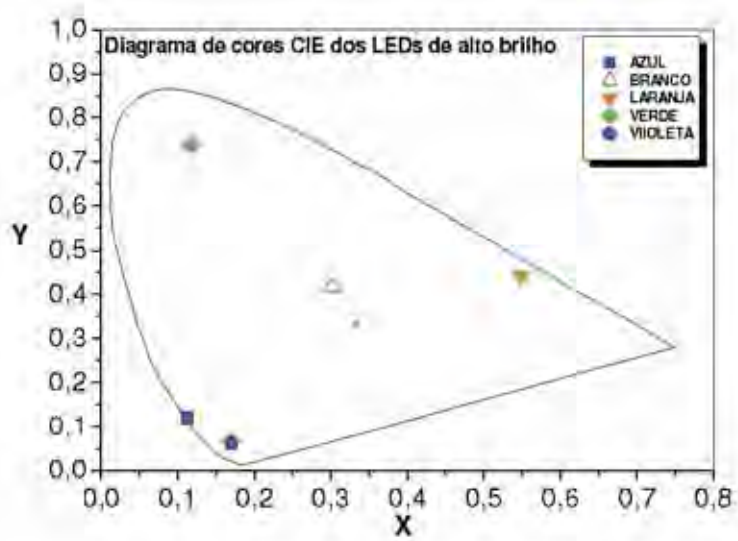
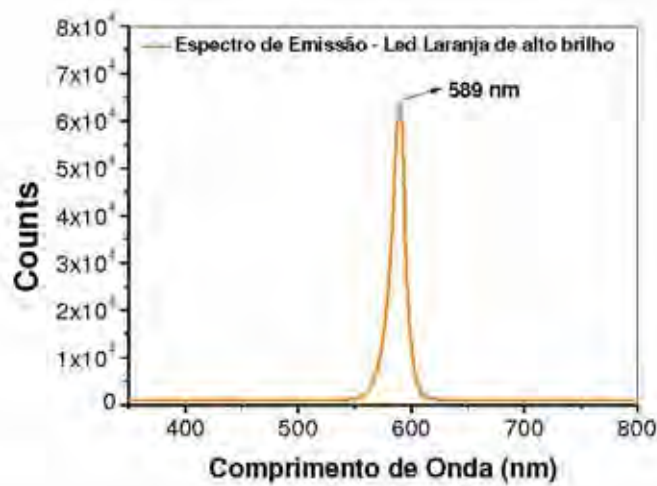
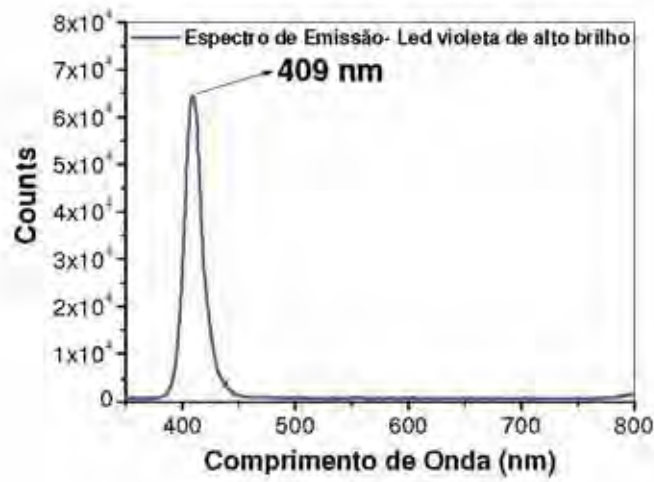
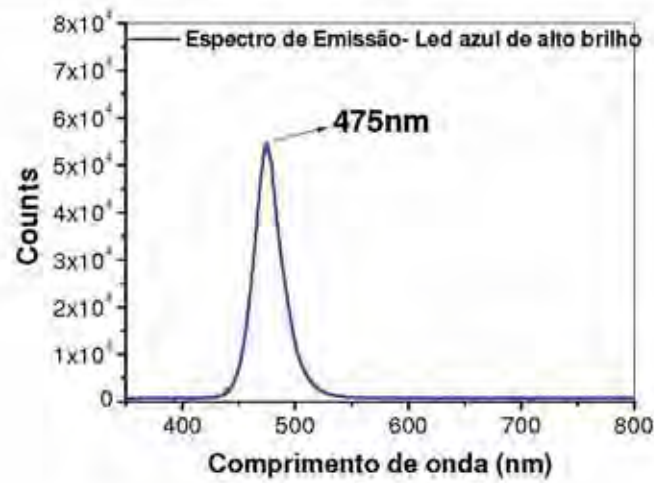


Figura 3.13 – Coordenadas CIE dos LEDs comerciais utilizados nos experimentos.



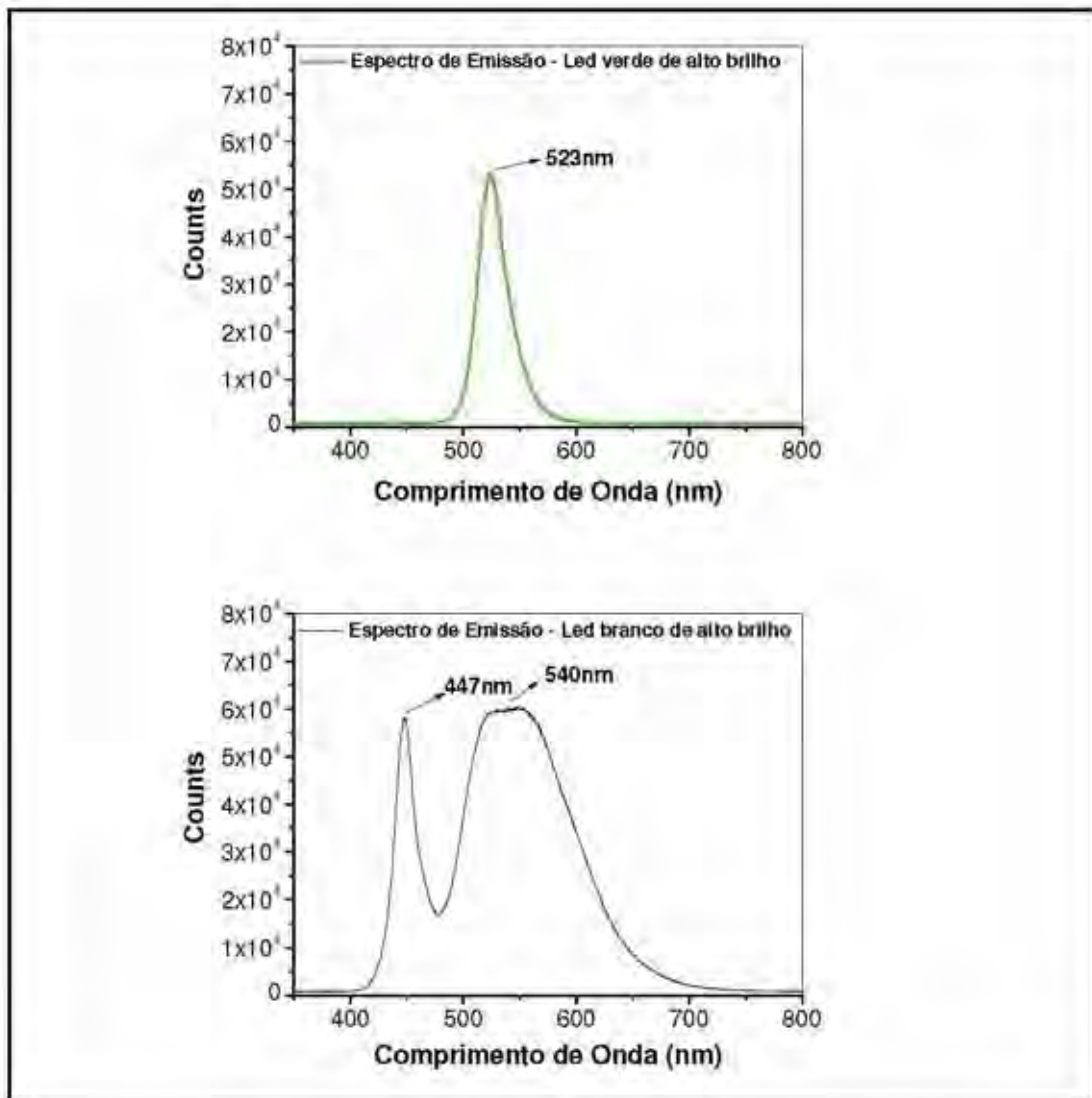


Figura 3.14 - Espectros de emissão do LEDs comerciais utilizados para iluminação dos dispositivos.

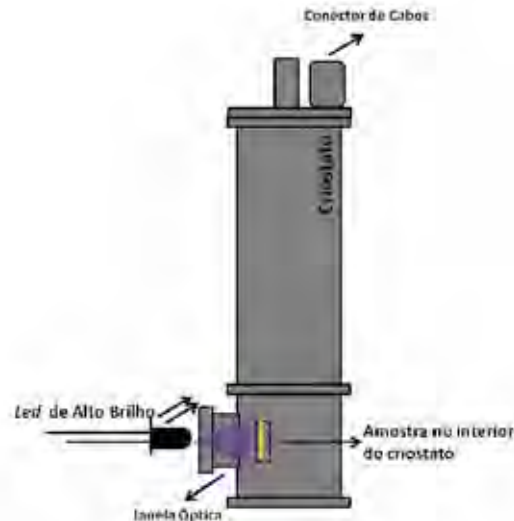


Figura 3.15 – Representação do sistema de iluminação dos dispositivos por LEDs comerciais.

Para a calibração radiométrica dos *LEDs* comerciais, além das características espectrais de emissão vistas na *tabela 1*, foram feitas medidas de fotocorrente utilizando um fotodiodo calibrado com área igual a $0,785 \text{ cm}^2$ posto a 50 mm de distância de cada um dos *LEDs*, e toda a medida feita em ambiente fechado para que não houvesse interferência de outras fontes externas de luz. A fotocorrente devido à incidência da luz sobre o fotodiodo foi, então, medida com um picoamperímetro para quatro valores de correntes aplicados em cada um dos *LEDs*: $20,0 \text{ mA}$, $5,00 \text{ mA}$, $1,30 \text{ mA}$ e $0,20 \text{ mA}$. Também é necessário saber qual o espectro de responsividade, $R(\lambda)$, do fotodiodo utilizado como detector nas medidas, *figura 3.16*. Essa curva mostra qual a corrente se pode extrair do fotodiodo em função da potência incidente, em uma dada faixa de comprimento de onda. A fotocorrente medida por este diodo não aumenta indefinidamente com a intensidade da luz aplicada, pois pode ocorrer uma saturação, no entanto, observa-se que o máximo da responsividade está em torno de 500 mA/W em um comprimento de onda de aproximadamente 800 nm .

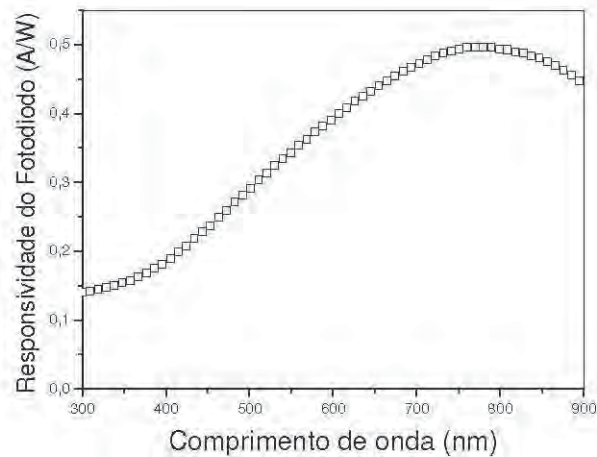


Figura 3.16 – Espectro de responsividade do fotodiodo utilizados nas medidas de fotocorrente

Em seguida foi necessário normalizar os espectros de emissão, $S_{LED}(\lambda)$ de cada LED , de tal forma que sua integral seja igual a um. Para isto, basta dividir todo o espectro pelo valor da sua integral.

$$S'_{LED}(\lambda) = \frac{S_{LED}(\lambda)}{\int_0^{\infty} S_{LED}(\lambda) d\lambda} \quad (3.6)$$

onde $S'_{LED}(\lambda)$ é o espectro de emissão dos $LEDs$ de alto brilho.

De posse dos valores normalizados dos espectros de emissão $S'_{LED}(\lambda)$ de cada LED e, também, do espectro de responsividade do fotodiodo, $R(\lambda)$, multiplica-se as duas grandezas e calcula-se a integral em toda faixa de comprimento de onda. O resultado é a contribuição para a corrente de cada comprimento de onda emitido pelo LED , por unidade de potência, incidida sobre o fotodiodo.

$$\frac{I}{P} = \int_0^{\infty} R(\lambda) \cdot S'_{LED}(\lambda) d\lambda \quad (3.7)$$

ou ainda

$$P = \frac{I}{\int_0^{\infty} R(\lambda) \cdot S'_{LED}(\lambda) d\lambda} \quad (3.8)$$

onde I é a fotocorrente medida pelo fotodiodo devido a emissão de luz de cada um dos *LEDs* comerciais em cada valor de corrente sobre eles aplicado e P é a potência incidente sobre o fotodiodo.

A irradiância total R_T é, portanto, a potência incidida sobre o fotodiodo, encontrada na equação 3.8 dividida por sua área efetiva. Sua unidade de medida, neste caso, é dada em $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

$$R_T = \frac{P}{\text{Área do fotodiodo}} \quad (3.9)$$

Os valores calculados para a irradiância de cada um dos *LEDs* estão dispostos na tabela 2.

Tabela 2 – Valores da irradiância calculados para os cinco *LEDs* comerciais a partir da corrente aplicada.

Corrente Aplicada no <i>LED</i> (mA)	Intensidade ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)				
	Azul	Branco	Laranja	Verde	Violeta
0,20	12,4	26,1	6,52	28,7	36,2
1,30	78,6	72,1	50,5	65,9	115
5,00	201	155	86,3	150	246
20,0	414	295	210	274	479

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos das medidas de absorção, curvas de corrente-tensão ($I-V$) e medidas de espectroscopia de impedância/capacitância no regime da frequência nos *OLEDs* de MDMO-PPV e SY-PPV fabricados. Por essas técnicas foi possível analisar os processos de fotogeração e transporte de portadores de cargas em polímeros conjugados.

4.1 Medidas de absorção

Na *figura 4.1* são mostrados os espectros de absorção UV-VIS dos polímeros MDMO-PPV e *Super Yellow*® na forma de filmes, obtidos à temperatura ambiente, em torno de 300K., em um espectrofotômetro de feixe duplo.

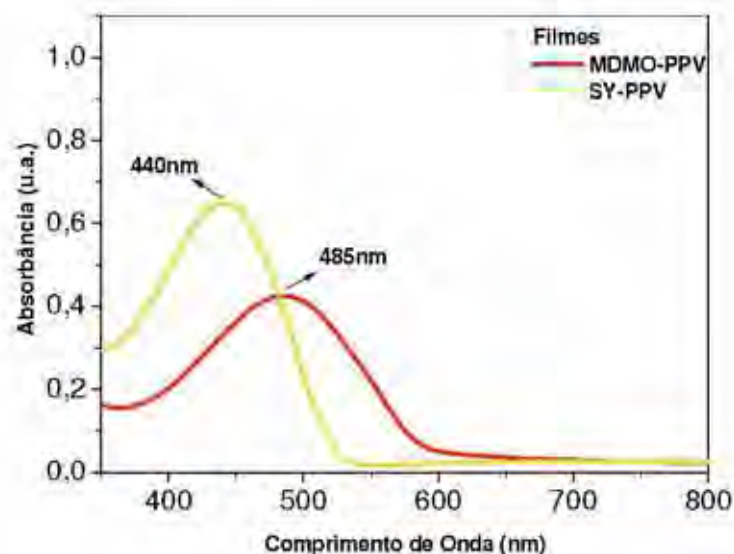


Figura 4.1 – Espectros de absorção dos filmes de MDMO-PPV (1% m.m em tolueno) e SY-PPV (0,75% m.m em tolueno). O máximo de absorção dos polímeros ocorre em 440nm para o SY e em 485nm para o MDMO.

Os espectros de absorção dos polímeros são bastante próximos sendo que o máximo de absorção ocorre em 440 nm para o MDMO-PPV e em 485 nm para o SY-PPV. A partir dos espectros de absorção e das medidas diretas de espessura, foram determinados os coeficientes de extinção dos materiais na forma de filme. O valor do coeficiente de absorção é de $5,42 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ para o SY-PPV e de $4,72 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ para o MDMO-PPV.

4.2 Medidas de espessura e área ativa

A espessura dos filmes poliméricos foi medida diretamente utilizando um perfilômetro (Dektak – Veeco Instruments). O procedimento consiste em se fazer uma amostra do filme polimérico em um substrato de vidro, na mesma rotação utilizada para a fabricação da camada ativa dos dispositivos, OLEDs, então, risca-se o filme com uma ponta de metal afiada de tal maneira que somente o polímero seja removido (*figura 4.2-a*). Feito isso, posiciona-se a ponta de medidas do perfilômetro sobre o polímero, próximo ao risco, para que a ponta percorra transversalmente sua direção, por uma distância suficiente para que passe também pela superfície do vidro, de onde foi retirado o polímero. Dessa forma, a profundidade do risco medido em relação à superfície do polímero é dita espessura do filme polimérico (*figura 4.2-b*).

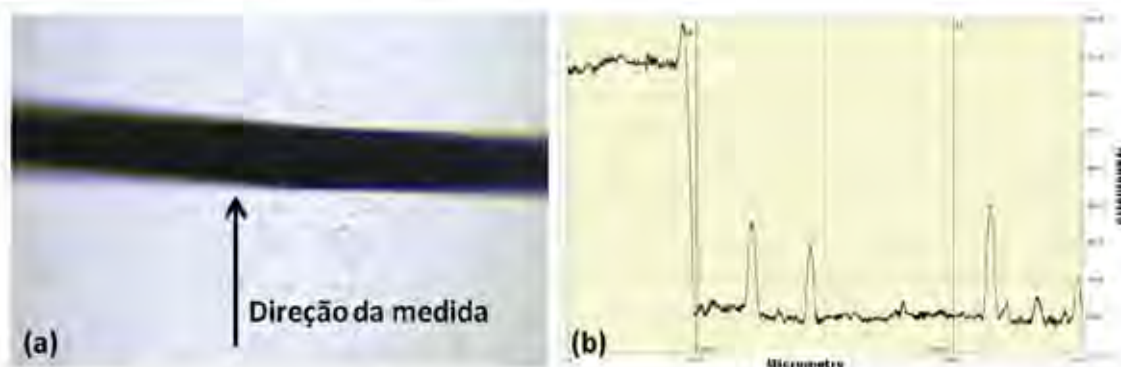


Figura 4.2 – (a) Amostra de um filme polimérico já riscado. A seta aponta a direção em que é feita a medida da espessura. (b) Gráfico da profundidade entre a superfície do filme polimérico (patamar mais alto) e a superfície do substrato (patamar mais baixo)

A espessura média encontrada para o filme fino de MDMO-PPV (concentração da solução de 1% m.m em tolueno) é de 90 nm e para o filme de SY-PPV (concentração da solução de 0,75% m.m em tolueno) é de 120 nm, ambos feitos pela técnica de *spin-coating* a uma frequência de rotação de 2000 rpm.

A área ativa do dispositivo é dada pela intersecção dos eletrodos ITO (no substrato de vidro) e Mg (em contato com a camada polimérica). As máscaras mecânicas utilizadas na etapa de deposição do contato metálico sobre a camada polimérica, por evaporação térmica, possui 4 canais “vazados” de 3,0 mm de espessura, sendo os mesmos fabricados a *laser* para garantir sua precisão. No entanto, o contato de ITO possui espessuras entre 3,50 mm e 4,0 mm devido ao processo manual de confecção. Portanto, a área ativa do dispositivo possui um valor entre 10,5 e 12 mm².

4.3 Dispositivos ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al

A seguir, serão apresentados os resultados das medidas de condutividade d.c. obtidos através de curvas de *I-V*, para os OLEDs em estrutura tipo sanduíche: ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al

4.3.1 Condutividade d.c. – Curvas *I-V*

Nessa etapa experimental foram realizadas medidas de corrente-tensão sob duas formas: a primeira com as amostras sob vácuo, dentro do criostato e no escuro; a segunda com as amostras também sob vácuo, no entanto, com incidência de luz através da janela óptica do criostato sobre o eletrodo ITO dos dispositivos. A luz incidida era proveniente de cinco LEDs comerciais de alta potência emitindo em faixas de comprimentos de onda variados (entre 400 e 700nm) a uma distância de 50 mm dos dispositivos. O intervalo entre aplicação de tensão e leitura de corrente (*delay time*) foi de 250 ms (que se mostrou suficiente para que a corrente dos LEDs atingissem o regime estacionário) sendo o eletrodo

de ITO utilizado como padrão para a variação do potencial aplicado. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente em torno de 295K. A *figura 4.3-(a)* mostra o comportamento das curvas *I-V* para dispositivos do tipo ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al. Observa-se que a corrente *I* cresce mais suavemente no modo reverso atingindo um valor estacionário da ordem de 10^{-6} A à -10V. No modo direto observa-se uma aumento mais abrupto chegando a um valor de aproximadamente 1mA, no caso do dispositivo D02 dessa amostra, para uma tensão aplicada de 10 V. A *figura 4.3-(b)* mostra que a corrente da amostra, além da dependência com a tensão de operação, apresenta um comportamento típico de diodos retificadores.

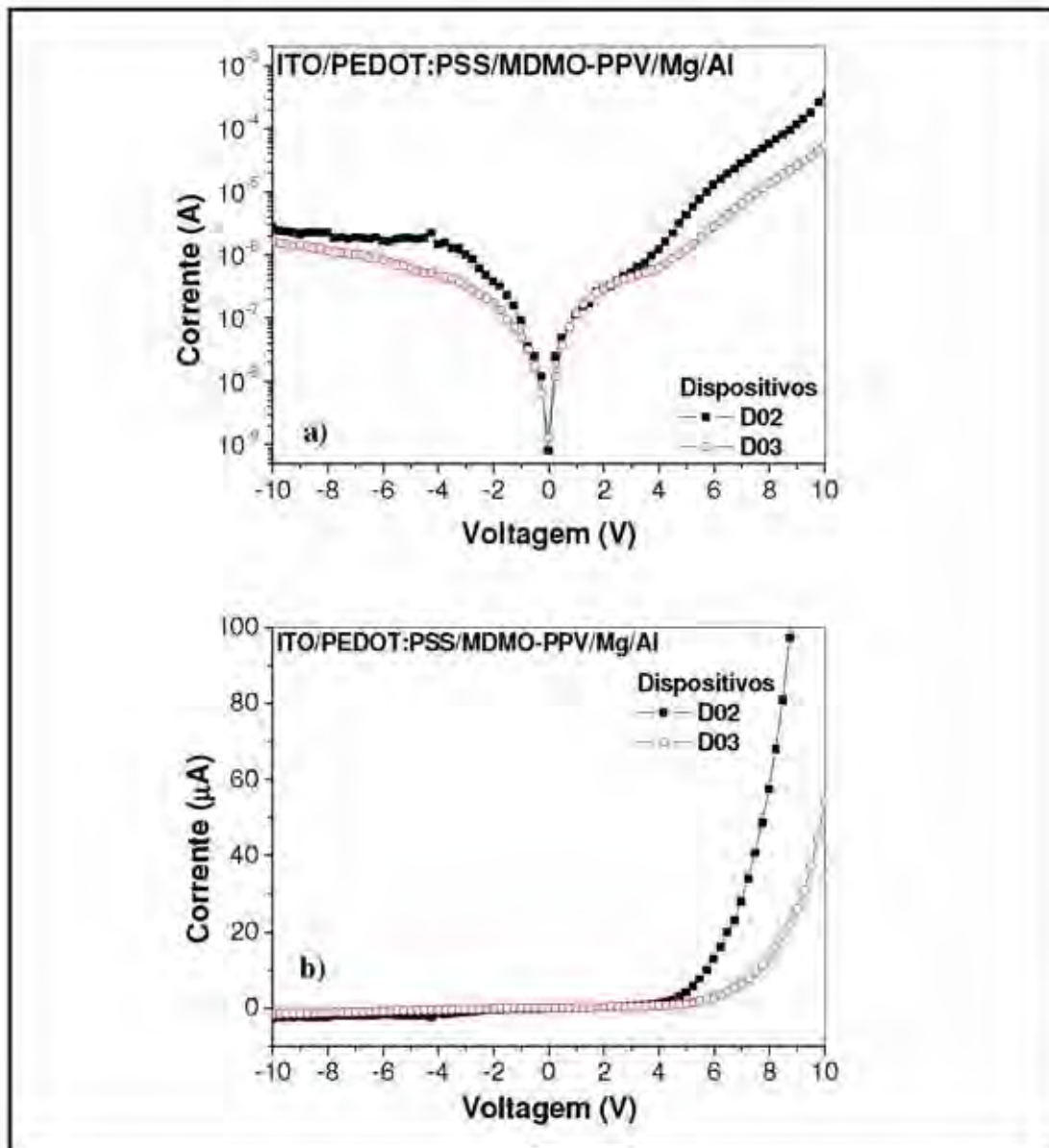


Figura 4.3 – (a) Curva característica de corrente em função da tensão aplicada em um *OLED*. ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al e (b) Mesma curva em escala linear para melhor visualização das características de retificação.

O efeito de retificação observado se deve ao fato da configuração das barreiras de potencial nas interfaces ITO(Mg)/POLÍMERO ser favorável à injeção de buracos (elétrons) no modo direto, e contrária no modo reverso. O fator de retificação dos dispositivos, razão entre as correntes no modo direto (I_D) e modo reverso (I_R), pode ser compreendido no modelo da figura 4.4. Os dois melhores dispositivos (ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al) caracterizados, possuem um fator de retificação

de aproximadamente duas ordens de grandeza quando aplicada uma tensão de 10V. As curvas obtidas mostram que a corrente que atravessa o dispositivo é maior quando o ITO é polarizado positivamente em relação ao cátodo.

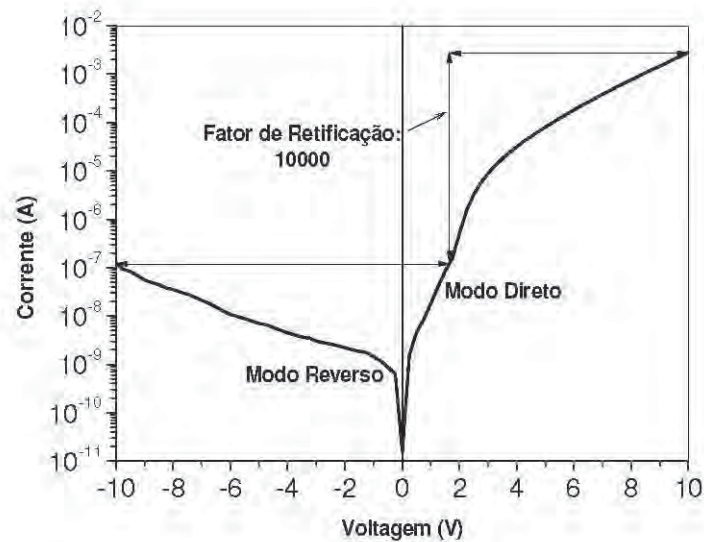


Figura 4.4 – Representação de uma curva I - V apontando o fator de retificação de um dispositivo.

4.3.2 Eletroluminescência

Outra caracterização realizada nos dispositivos em funcionamento é quanto a curva de intensidade luminosa ou eletroluminescência em função da tensão aplicada (I - V) em regime de corrente contínua. (figura 4.5). Eletroluminescência é o fenômeno no qual um material emite luz em resposta a uma corrente que o atravessa dada pela recombinação de elétrons e buracos. Neste trabalho, as medidas de eletroluminescência são apenas para verificação qualitativa do efeito, o intuito não é determinar o *onset* nem a luminescência dos dispositivos. Para isso, aplicou-se tensão entre os eletrodos do dispositivo utilizando um eletrômetro (*Keithley 6517B*) e, com um fotodiodo calibrado, com área em torno de 80 mm^2 e conectado ao picoamperímetro (*Hewlett Packard 4140B*), registrou-se a intensidade luminosa, em forma de corrente, emitida pelo dispositivo.

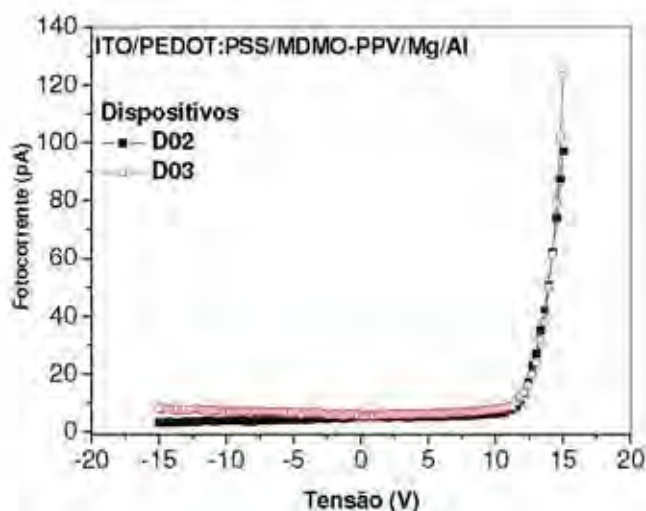


Figura 4.5 – Curva I - V da corrente gerada pela emissão de luz no dispositivo e captada por um fotodiodo.

No modo reverso de aplicação de tensão não é possível observar a eletroluminescência devido ao não favorecimento à injeção dos portadores de carga. Já no modo direto observa-se um aumento da fotocorrente do detector a partir de 10 V, devido à emissão de luz pelo dispositivo relacionada à recombinação de elétrons e buracos na camada polimérica emissiva (figura 4.6).

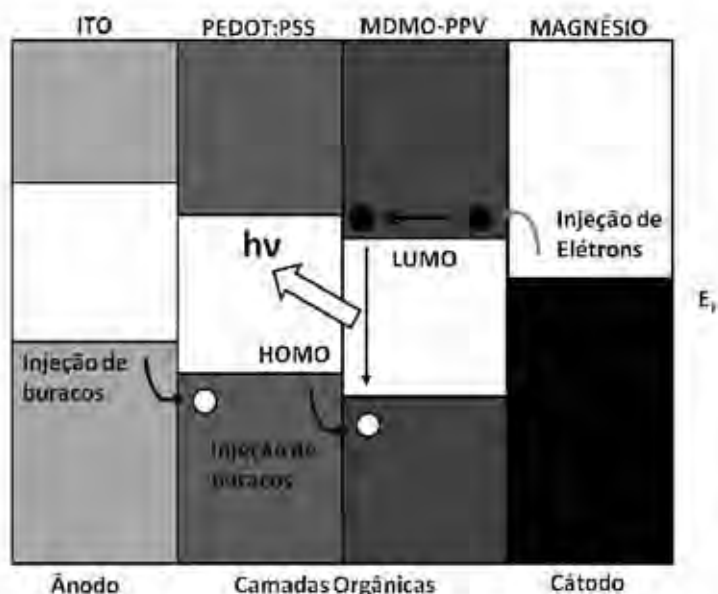


Figura 4.6– Buracos e elétrons são injetados na camada orgânica provenientes da banda de valência do ITO e do nível de Fermi do metal, respectivamente. A recombinação do par elétron-buraco resulta na eletroluminescência do dispositivo.

O acoplamento do fotodiodo utilizado na medida junto à janela óptica do criostato influencia diretamente na medida da eletroluminescência dos dispositivos poliméricos. Procurou-se, portanto, um alinhamento ideal entre o dispositivo a ser caracterizado e a superfície do fotodiodo a intensidade emitida pelo OLED pudesse ser coletada, no entanto, a forma mais adequada para se medir a eletroluminescência seria utilizar um fotodiodo com a área menor, próximo ao valor da área do dispositivo, sendo acoplado justaposto com a superfície do OLED. Da forma como foi feita, o fotodiodo começa a registrar a eletroluminescência somente quando ela já é relativamente intensa, de forma a alcançar valores relativamente altos fora do criostato. Consequentemente, a determinação exata do *onset* do dispositivo não pode ser feita.

Em termos qualitativos, pode-se dizer que as medidas realizadas nos dois dispositivos da amostra de MDMO-PPV como o polímero da camada ativa possuem boa reprodutibilidade, principalmente para as tensões e correntes mais baixas, ao passo que, para tensões e correntes mais elevadas, o comportamento difere sensivelmente devido aos efeitos de interface, que dominam a injeção de portadores, passam a ser mais relevantes que os fatores geométricos dos dispositivos. Para se obter conjuntos de dispositivos funcionando todos exatamente da mesma forma, é preciso se desenvolver processos industriais de manufatura que na maioria das vezes são mecanizados. Embora exista um determinado erro na determinação da área e da espessura dos dispositivos, em torno de 10%, não é possível garantir, em escala laboratorial, que as condições das interfaces ITO/polímero e polímero/Mg, responsáveis pela injeção de buracos e elétrons, respectivamente, quando operados em modo direto, sejam exatamente as mesmas. As condições em que as amostras foram fabricadas também não são as ideais, toda a manipulação dos materiais, preparo de soluções, deposição de filmes e transporte das

amostras foram feitas em atmosfera não inerte, ficando o material exposto às condições ambientes de oxigênio e umidade. Na câmara de evaporação é onde se faz o primeiro vácuo sobre as amostras ($\sim 10^{-7}$ mbar), no entanto, esse vácuo preliminar não garante que todo oxigênio e água adsorvidos na superfície do filme sejam removidos, mesmo porque, a água e o oxigênio, em geral, reagem de forma irreversível com o polímero, criando defeitos permanentes na superfície do filme que permanecerão depois que o metal for depositado. Além disso, a interface PEDOT:PSS/polímero também pode ter defeitos devido à presença de água e oxigênio. Após a evaporação do eletrodo metálico, a amostra é novamente exposta à atmosfera ambiente até que possa ser armazenado em um dessecador ou colocados no criostato, ambos sob vácuo.

Embora todos os processos tenham sido feitos de forma a expor as amostras, durante o menor tempo possível, às condições ambientes de umidade e oxigênio, esses processos ainda podem ser melhorados deixando-os cada vez mais próximos das condições ideais de manufatura. Sendo assim, é extremamente comum que se obtenha essas variações em escala laboratorial e, a partir do refinamento e otimização desses processos, é perfeitamente possível se chegar a uma reprodutibilidade que atenda às necessidades comerciais.

4.3.3 Medidas *I-V* em função da iluminação dos dispositivos através do eletrodo ITO

A *figura 4.7* mostra o espectro de absorção do filme polimérico de MDMO-PPV juntamente com os espectros de emissão de *LEDs* comerciais operando em diferentes faixas de comprimento de onda, portanto, sendo essas radiações incididas sobre os dispositivos, *OLEDs*, em estudo. Os espectros de emissão dos *LEDs* comerciais foram

retirados a partir de um espectrômetro portátil de fibra óptica *OCEAN OPTICS* modelo USB 2000.

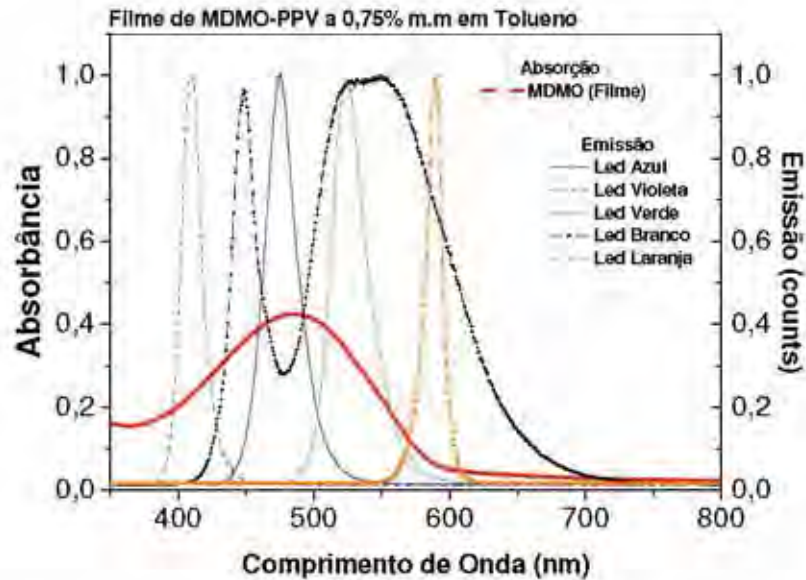


Figura 4.7 – Espectro de absorção dos MDMO-PPV em filme (tracejado espesso) e espectros de emissão dos LEDs comerciais de alto brilho.

Observa-se que o polímero MDMO-PPV, na forma de filme, absorve em uma ampla faixa do espectro visível e, além disso, que todos os LEDs comerciais emitem em comprimentos de onda que estão dentro da faixa de 350-700 nm.

A figura 4.8 mostra a curva *I-V* de dois dispositivos OLEDs com filmes de MDMO-PPV ($l = 90$ nm) de uma mesma amostra. As medidas foram feitas no escuro e sob a iluminação dos LEDs comerciais quando polarizados de forma que sua corrente se estabilizasse em 20,0 mA. A relação entre a corrente dos LEDs e a irradiância no plano da amostra, para as condições de testes utilizadas, está estabelecida na tabela 2 do capítulo 3.

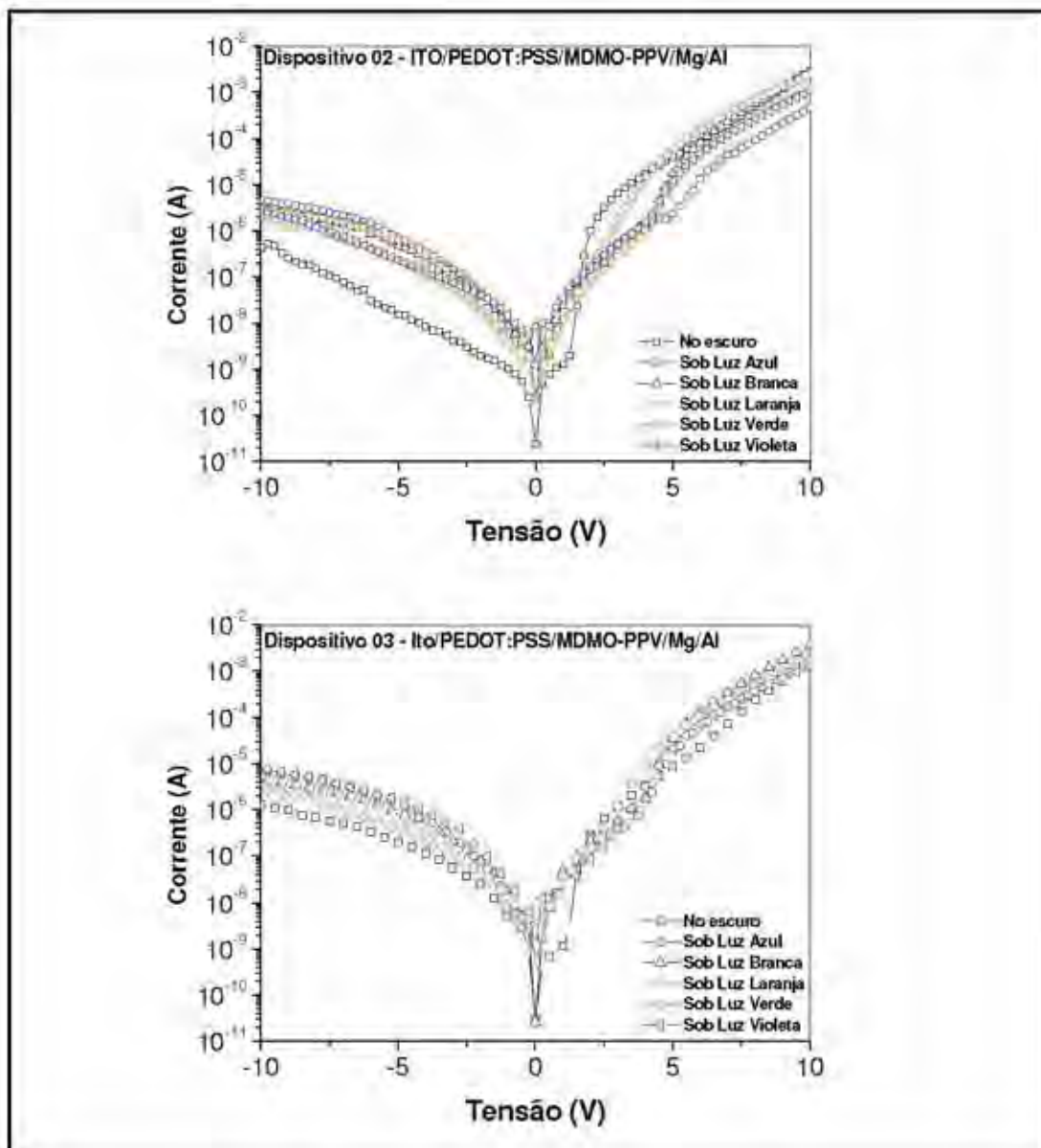
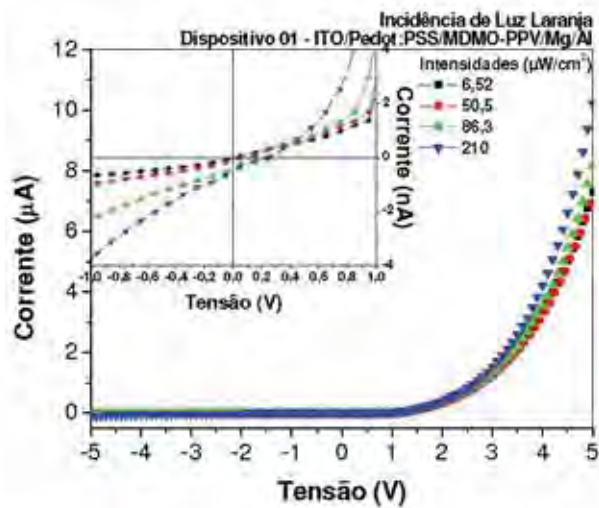
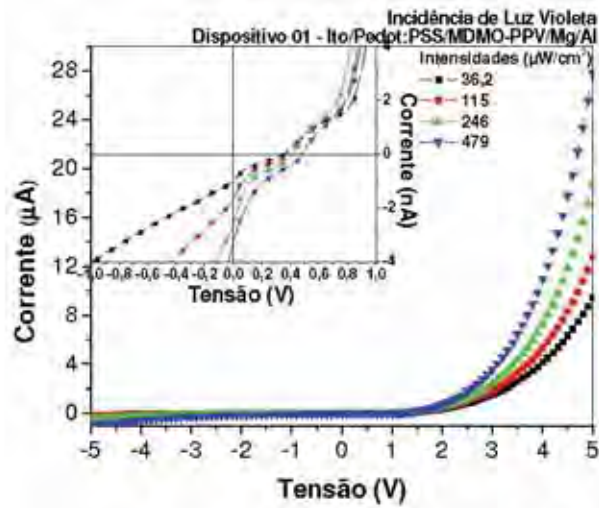
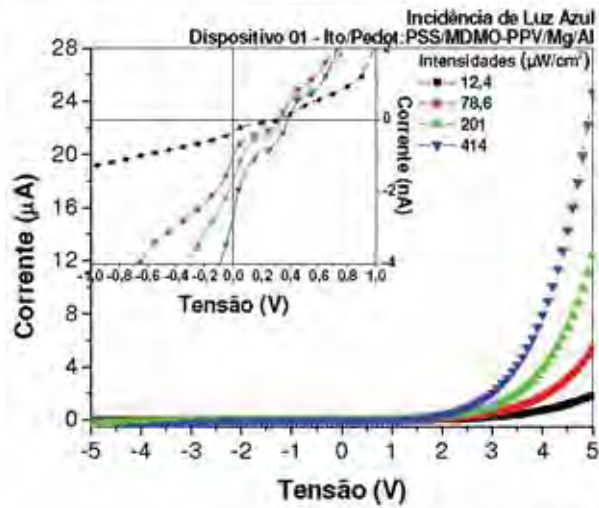


Figura 4.8 – Curvas I - V de dois dispositivos da mesma amostra indicando o aumento da corrente devido à incidência de luz sobre eles, principalmente no modo reverso.

Observa-se como a corrente no modo reverso é aumentada quando os dispositivos estão sob a iluminação em comparação com a corrente quando os dispositivos não são iluminados. Esse aumento de corrente ao incidir luz através do eletrodo ITO, tanto no modo direto quanto no modo reverso está relacionado ao aumento da densidade de portadores de cargas livres fotogeradas (elétrons e buracos) no volume do filme, visto que o comprimento de onda de cada *LED* utilizado é bem absorvido pelo polímero.

Sobre os dispositivos *OLEDs* caracterizados também se observa as propriedades fotovoltaicas que são características de células solares orgânicas. A *figura 4.9* mostra a curva característica *I-V* para um dispositivo iluminado sobre diferentes intensidades de irradiação por cinco *LEDs* comerciais em diferentes faixas de comprimentos de onda. Observa-se que, quanto maior a intensidade da luz que atravessa o eletrodo ITO e incide sobre o dispositivo, maior é a corrente para uma mesma tensão aplicada. Além disso, quando $V = 0$ (dispositivo em curto circuito), obtém-se uma corrente negativa, corrente de curto-circuito, I_{CC} , que é resultado do campo interno criado pelos eletrodos e das propriedades de transporte do material. Também se observa um potencial diferente de zero, chamado tensão de circuito aberto, V_{CA} , quando através do dispositivo não há corrente, $I = 0$. Os valores de I_{CC} e V_{CA} podem ser observados nos destaques de cada um dos gráficos da *figura 4.9*. Em todas as faixas de comprimento de onda da luz incidente sobre o *OLED*, verifica-se que quão menor é a intensidade da luz irradiada, menor é o módulo da corrente de curto-circuito, sendo que para o *LED* de cor laranja, a variação de I_{CC} é a menos significativa, pois, como pôde ser observado na *figura 4.7*, essa é a região de comprimento de onda de menor absorção do polímero.

A eficiência da conversão da energia luminosa em energia elétrica depende muito da eficiência de fotogeração e coleta de cargas livres. No entanto, a taxa de recombinação nesses materiais também é bastante alta, o que faz com que, embora seja observado um determinado efeito fotovoltaico, a eficiência de conversão energética dos dispositivos é relativamente baixa. Isso já seria de se esperar, pois os dispositivos possuem uma estrutura mais apropriada para funcionarem como *OLEDs* do que como células solares.



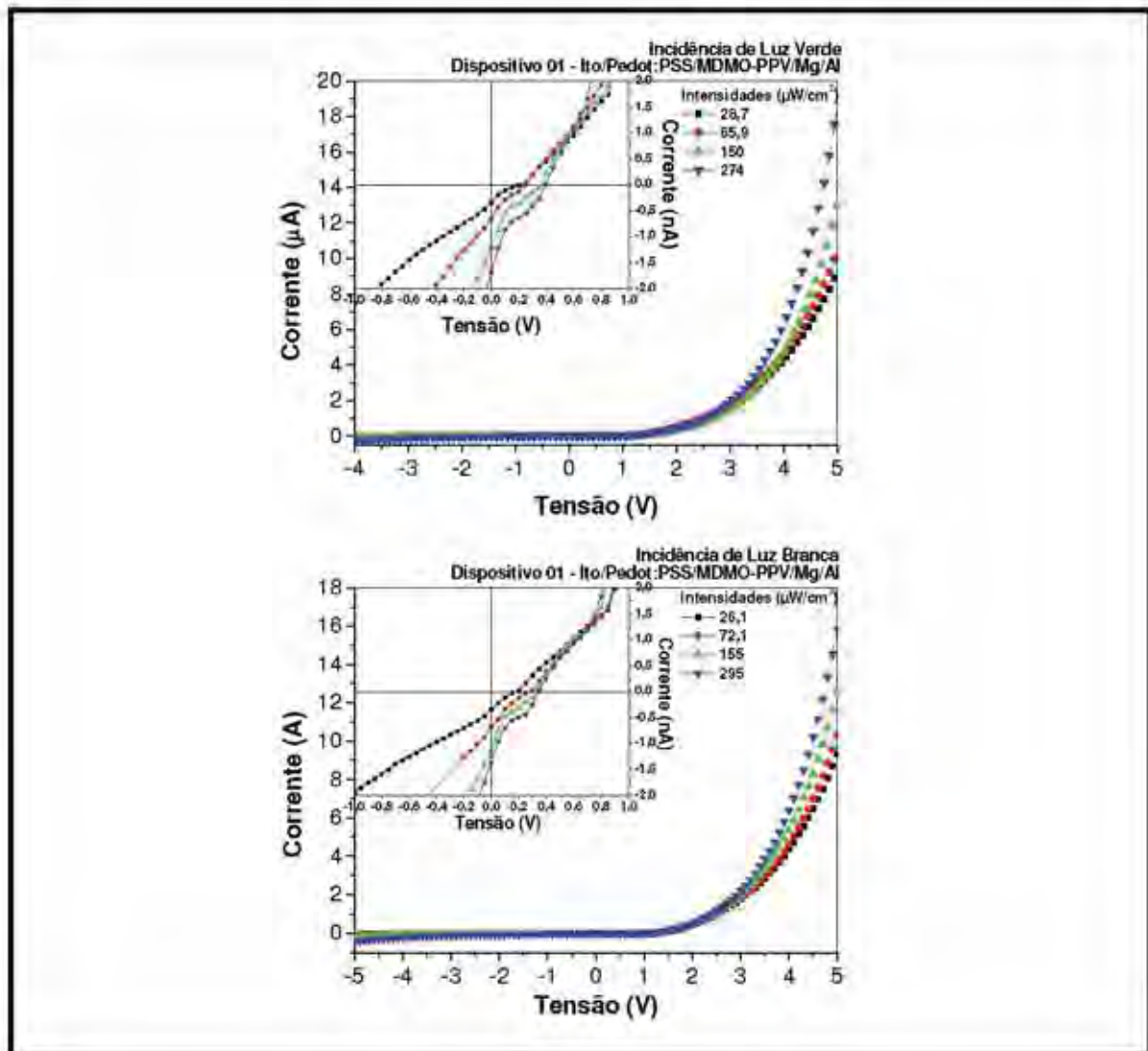


Figura 4.9 – Curvas I - V de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al) sob iluminação através do eletrodo ITO por cinco $LEDs$ comerciais de diferentes faixas de comprimento de onda e quatro intensidades de irradiação cada um. O destaque, dentro de cada gráfico, mostra a região entre -1 V e 1 V onde são observados a corrente de curto-circuito, I_{sc} quando $V = 0$, e a tensão de circuito aberto, V_{oc} , quando $I = 0$, que são características das fotogeração de cargas no dispositivo.

Um parâmetro importante utilizado para se avaliar o desempenho da fotogeração nos dispositivos fotovoltaicos é o fator de preenchimento ou *fill-factor*, (FF), que é definido como sendo a razão da máxima “potência” gerada pelo dispositivo fotovoltaico pelo produto da tensão de circuito aberto e a corrente de curto-circuito (equação. 4.1). No caso dos $OLEDs$, o perfil da curva I - V entre I_{sc} e V_{ca} é diferente do perfil de uma célula solar e a potência máxima, P_{MAX} , foi tomada em um ponto intermediário da curva de tal

forma que o produto $I \times V$ fosse máximo. A equação 4.2, em que η é um fator de eficiência, L é a irradiância da fonte de luz sobre a célula e A é a área da célula, correlaciona a *fill-factor* com a eficiência da célula.

$$FF = \frac{P_{MÁX}}{V_{CA} \cdot I_{CC}} \quad (4.1)$$

$$FF = \eta \frac{L \cdot A}{V_{CA} \cdot I_{CC}} \quad (4.2)$$

Os valores de *fill-factor*, em relação às diferentes intensidades de incidência de luz sobre o *OLED* em cada faixa de comprimento de onda incidente podem ser vistos na tabela 3.

Tabela 3 – Valores do *fill-factor* em relação à intensidade de luz incidente e à faixa de comprimento de onda da radiação sobre o *OLED* com camada ativa de MDMO-PPV.

Corrente aplicada nos LEDS de luz (mA)	Cores dos LEDS de luz	Intensidade ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Corrente de Curto-Circuito - I_{CC} (nA)	Tensão de Circuito Aberto - V_{CA} (V)	Fill-Factor (FF)
0,200	AZUL	12,4	-0,334	0,297	0,145
1,30		78,6	-0,987	0,321	0,216
5,00		201	-1,71	0,334	0,148
20,0		414	-2,73	0,384	0,167
0,200	BRANCO	26,1	-0,351	0,176	0,217
1,30		72,1	-0,716	0,279	0,263
5,00		155	-1,17	0,319	0,171
20,0		295	-1,37	0,349	0,232
0,200	VERDE	28,7	-0,343	0,212	0,170
1,30		65,9	-0,659	0,252	0,188
5,00		150	-1,22	0,362	0,158
20,0		274	-1,71	0,396	0,208
0,200	VIOLETA	36,2	-1,00	0,359	0,174
1,30		115	-1,74	0,378	0,141
5,00		246	-2,72	0,419	0,114
20,0		479	-3,34	0,479	0,143
0,200	LARANJA	6,52	-0,049	0,021	0,280
1,30		50,5	-0,126	0,066	0,213
5,00		86,3	-0,407	0,217	0,163
20,0		210	-0,519	0,250	0,184

No caso dos dispositivos iluminados pelo *LED* laranja, cuja faixa de comprimentos de onda emitidos é pouco absorvida pelo polímero, o produto $V_{CA} \times I_{CC}$ é bastante baixo em comparação ao mesmo produto para os outros *LEDs*, no entanto, a potência máxima para o *LED* laranja também é baixa, o que faz com que os valores de *FF* sejam comparáveis aos demais comprimentos de onda. Observando esse fato segundo a equação 4.2, a eficiência do dispositivo é pequena para absorção dessa faixa de comprimentos de onda, visto que o *FF* é multiplicado pelo produto $V_{CA} \times I_{CC}$. Ou seja, o *FF* é uma propriedade da célula e não depende do comprimento de onda de incidência. Já a eficiência depende do comprimento de onda de excitação, como era esperado.

Os valores de *fill-factor* observados mostram que o dispositivo realmente não deve ser considerado uma célula solar, que era o propósito dessa caracterização. Em células solares comerciais, os fatores de preenchimento são maiores que 0.7, enquanto que nos *OLEDs* de MDMO-PPV, o máximo valor de *fill-factor* não passa de 0.3.

4.3.4 Medidas de Impedância/Capacitância em Função da Frequência e Iluminação

Medidas de impedância e capacitância foram realizadas nas amostras de ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Mg/Al e caracterizadas utilizando o aparato descrito na seção 3.2.4. O objetivo dessas medidas é estudar o processo de injeção e transporte de portadores de carga no dispositivo. Os gráficos da figura 4.10 mostram os espectros de impedância e capacitância reais, respectivamente, em função da frequência, para o *OLED* quando sobre ele não é incidida luz através do eletrodo ITO, e também, para diferentes valores de irradiância, de um *LED* azul comercial de alto brilho ($\lambda_{med} = 447$ nm), incididos através do eletrodo ITO, sobre o *OLED*. O intervalo de frequência utilizado nos experimentos está entre 10^0 e 10^6 Hz. No entanto, para o espectro de capacitância real, o

intervalo de frequência empregado é de 10^0 a 10^5 Hz, pois para frequências mais elevadas ocorriam fenômenos de ressonância no dispositivo de tal forma a não possibilitar que os aparelhos fizessem a leitura corretamente. No espectro da componente real da impedância, $Z' vs f$, é observado um patamar em altas frequências (maior que 10^5 Hz) em torno de 50Ω para o qual todas as curvas convergem. Atribui-se a esse patamar, a resistência em série que os eletrodos, principalmente os de ITO, impõem às amostras. Com a diminuição da frequência, Z' aumenta, tendo como limite superior o valor da resistência da amostra ($\omega \rightarrow 0$) o valor da resistência d.c. (R_0) da amostra. Para este dispositivo, o valor de R_0 não foi determinado visto que o limite de Z' ocorre para uma frequência abaixo do intervalo de frequência no qual os resultados foram observados. Além disso, deve-se ressaltar a variação no espectro de impedância, em frequências intermediárias, entre 10^1 e 10^4 Hz, que se deduz estar relacionada à fotogeração de cargas no volume do dispositivo. No espectro da componente real da capacitância, $C vs f$, o valor da capacitância, com o dispositivo no escuro, é praticamente constante, se aproximando de um capacitor ideal, como já era esperado. Já com a incidência de luz sobre o dispositivo, verifica-se um aumento da capacitância em função da frequência ($f < 10^4$ Hz) na qual o dispositivo está sendo analisado. Esse aumento na capacitância também está relacionado à geração de novas cargas devido à incidência de luz num comprimento de onda que é bem absorvido pelo polímero, e também devido à eficiência de absorção, pois quanto maior a absorção de fótons pelo polímero maior será a quantidade de cargas fotogeradas.

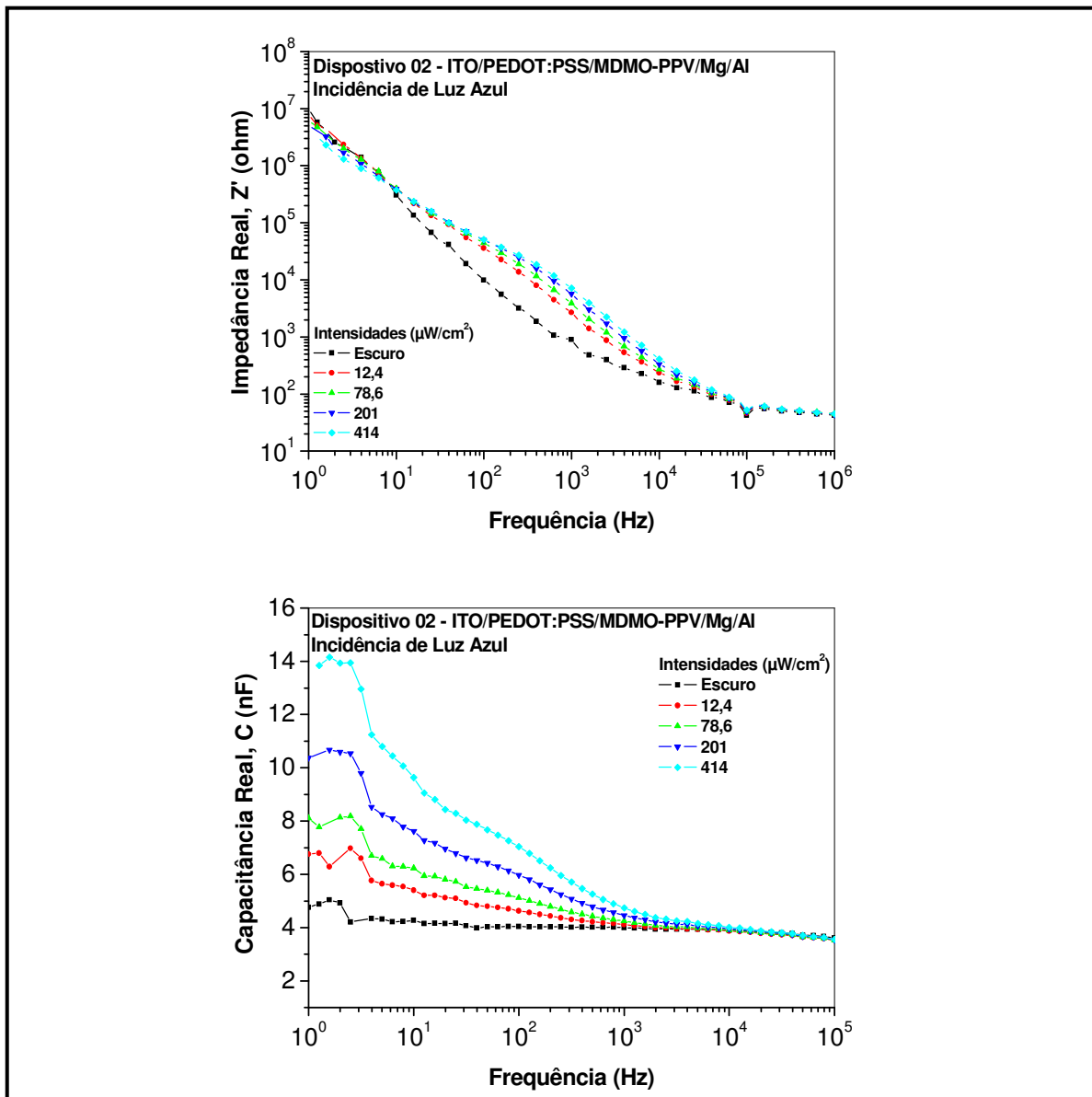


Figura 4.10 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor azul.

A *figura 4.11* mostra os espectros de impedância e de capacitância *versus* frequência, quando o dispositivo *OLED* é iluminado através do eletrodo ITO por um *LED* comercial de alto brilho de cor violeta ($\lambda_{\text{med}} = 411$ nm) para quatro valores de irradiância. O espectro de emissão do *LED* de cor violeta também está numa faixa de comprimento de onda bem absorvido pelo filme de MDMO-PPV. Observa-se como a impedância e a capacitância reais variam com a frequência e com a intensidade da irradiância sobre o

dispositivo devido à geração de novas cargas no volume do filme. Para a maior das intensidades de irradiância do *LED* violeta ($479\mu\text{W}/\text{cm}^2$), o valor da capacitância real atinge valor de $13,5\text{ nF}$ para a frequência de 1 Hz , mesmo valor de capacitância observado para o *LED* azul na maior das intensidades incidentes ($414\mu\text{W}/\text{cm}^2$) mostrando que, além da radiação ser bem absorvida, a eficiência da fotogeração de portadores de cargas também está diretamente relacionada com a potência incidente.

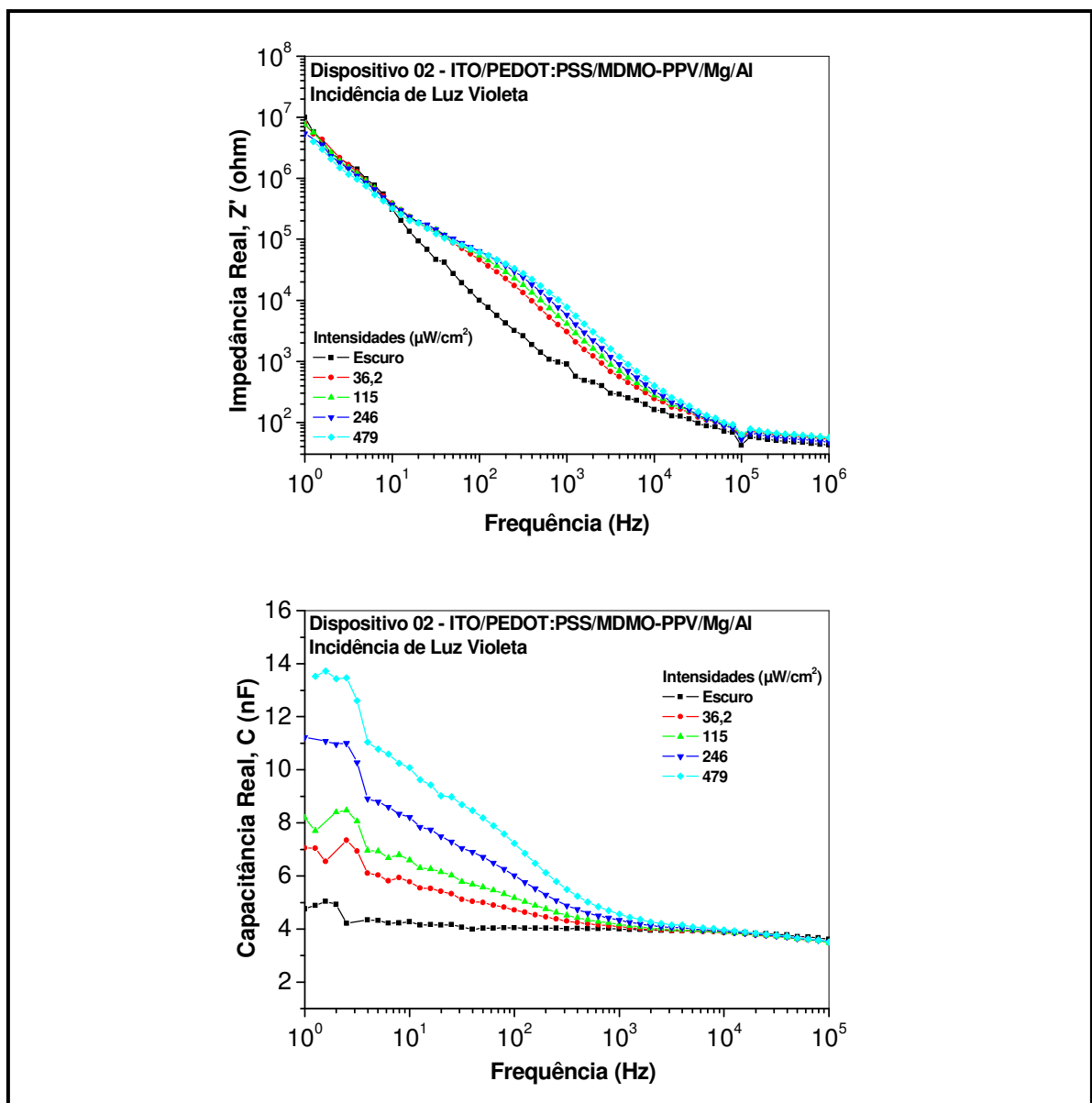


Figura 4.11 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor violeta.

Na *figura 4.12* observa-se como a variação dos valores de impedância e capacitância reais depende do coeficiente de absorção do polímero em relação ao comprimento de onda da luz incidente. Neste caso, o dispositivo foi iluminado por um *LED* comercial de alto brilho de cor laranja ($\lambda_{\text{med}} = 587 \text{ nm}$), no entanto, a absorção luminosa do filme polimérico de MDMO-PPV não é tão intensa nessa faixa de comprimento de onda. Apesar da baixa absorção, podem-se observar os mesmos efeitos ressaltados nos espectros de impedância e capacitância real quando sob iluminação dos *LEDs* de cor azul e violeta. A capacitância para baixa frequência (1Hz) do dispositivo sob a iluminação do *LED* laranja varia em apenas 2 nF entre a menor e a maior das intensidade de irradiância, sendo que, para a maior delas, a capacitância real do dispositivo é de 9,32 nF. Como a eficiência da fotogeração de portadores de carga é menor nesse caso, tem-se nele o menor dos valores de capacitância observado quando o dispositivo está sob iluminação.

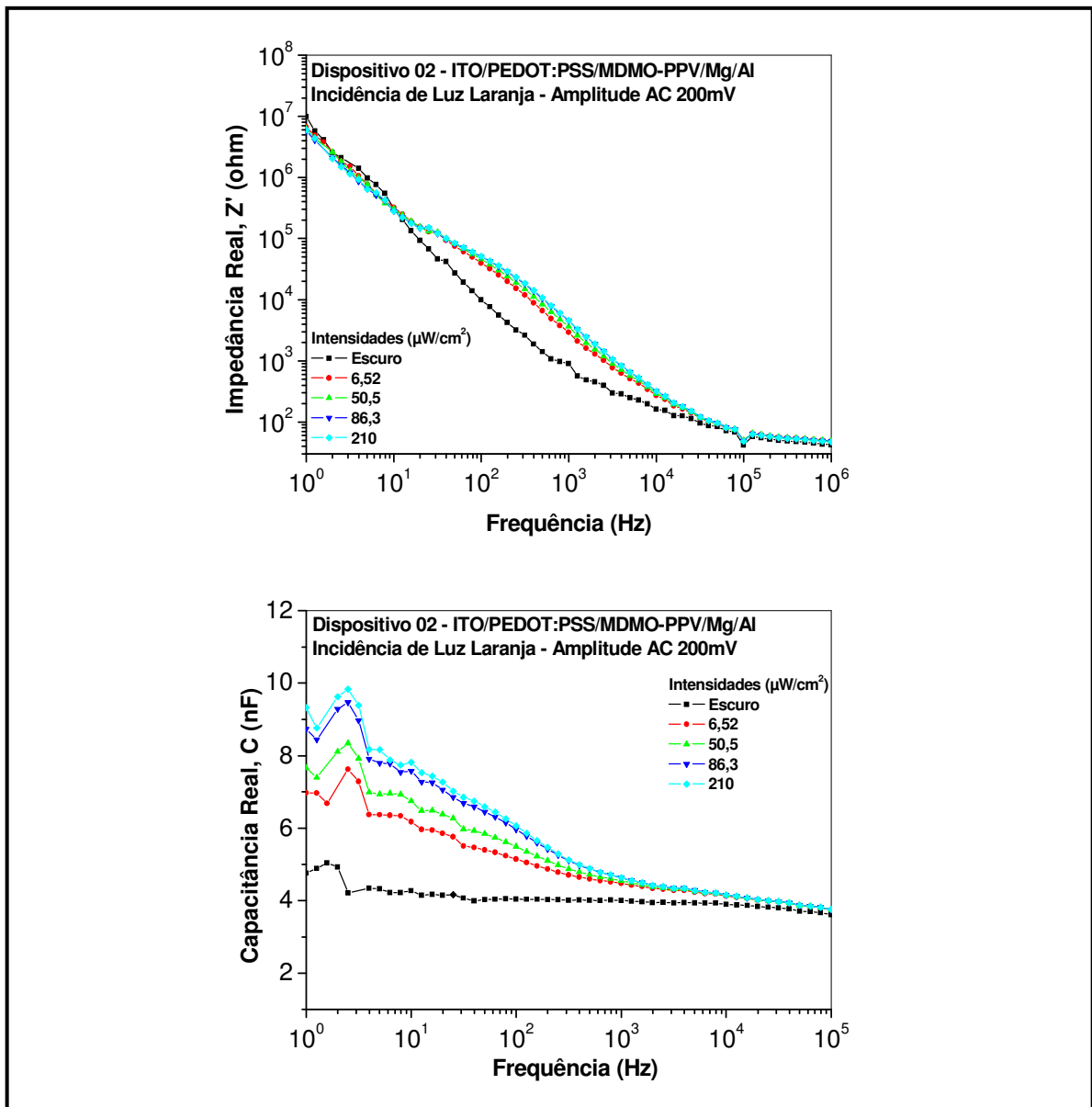


Figura 4.12 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor laranja.

A *figura 4.13*, na qual os dispositivos *OLEDs* são iluminados por um *LED* comercial de alto brilho de cor branca ($\lambda_{\text{dom}} = 551$ nm) por quatro intensidades diferentes de irradiância, também mostra os espectros de impedância e capacitância reais dos dispositivos. O espectro de emissão que compõe cor branca do *LED* comercial possui dois picos, um em 447 nm com largura de banda a meia intensidade de 25 nm e outro em 540 e largura de banda a meia intensidade de 110 nm. Essa característica de emissão que compõe

a cor branca, com um pico próximo ao azul e uma larga banda de emissão entre o verde e o vermelho ocupam uma ampla faixa de comprimento de onda do espectro de absorção do polímero MDMO-PPV. A variação de impedância em valores intermediários de frequência passa, novamente, a ser proeminente quando em comparação com os valores de impedância sob iluminação de luz laranja, afirmando que neste caso há maior fotogeração de portadores de cargas. No gráfico de capacitância vs frequência também se pode notar como a fotogeração de portadores de carga devido à incidência de luz branca, em quatro diferentes intensidades, aumenta o valor da capacitância do dispositivo. Em comparação com a capacitância do dispositivo no escuro, seu valor passa de pouco menos de 5 nF para um valor pouco menor que 18 nF, para 1Hz de frequência, quando iluminado sob a maior das intensidades de irradiância, e para a menor das irradiâncias a capacitância, também bastante elevada, ficando em torno de 14 nF. Evidenciando, mais uma vez, que a fotogeração de portadores de carga determina um aumento na capacitância dos dispositivos, e esse aumento depende da frequência da radiação que está sendo incidida sobre o dispositivo e também da potência da radiação incidente.

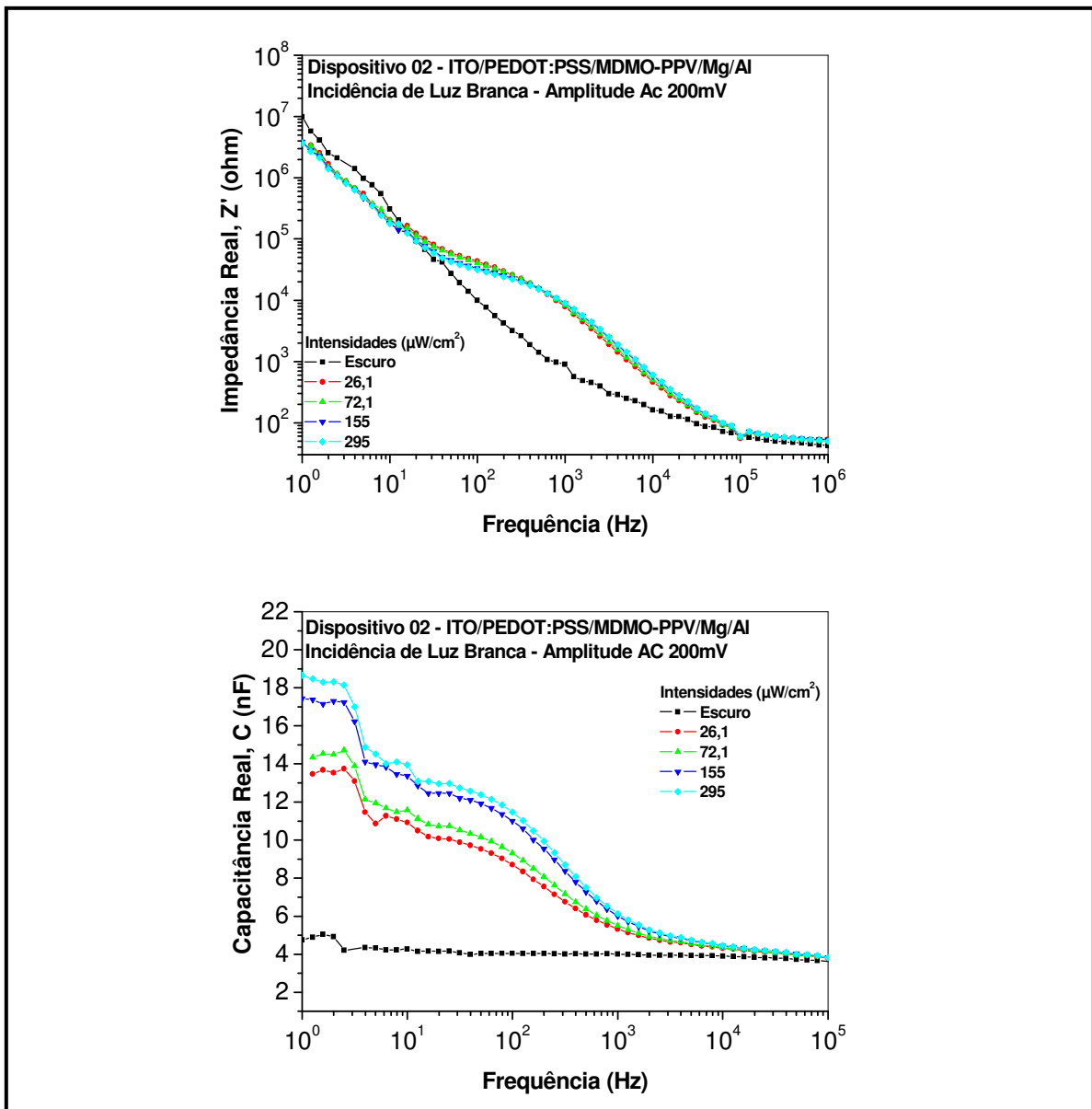


Figura 4.13 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor branca.

A seguir, a *figura 4.14*, mostra o gráfico das curvas de impedância e capacitância reais em função da frequência do *OLED* quando sobre sua camada polimérica se faz incidir luz verde ($\lambda_{\text{med}} = 530 \text{ nm}$) de um *LED* comercial de alto brilho através do eletrodo de ITO. A faixa de comprimento de onda do espectro de emissão do *LED* verde também está toda dentro da faixa de comprimento de onda do espectro de absorção do polímero, MDMO-PPV, em forma de filme, assim como os espectros de emissão dos *LEDs* comerciais de cor

azul e violeta também estão. Dessa forma, também se observa como a fotogeração de portadores de cargas no volume da amostra, na intensidade em que é incidida a radiação e na frequência em que é feita a medida, altera os valores de impedância e capacitância reais dos dispositivos.

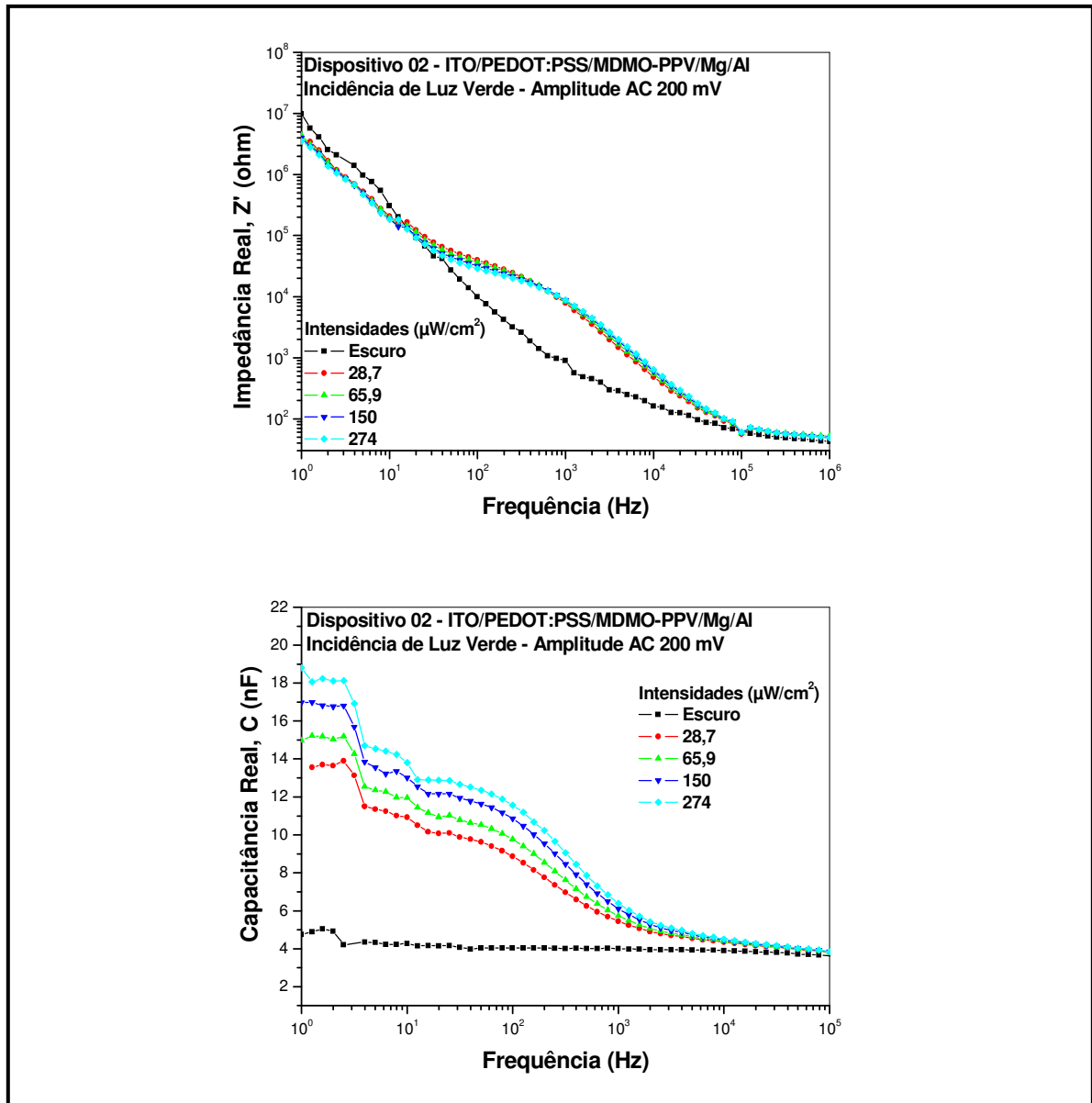


Figura 4.14 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor verde.

De forma segura, pode-se inferir que fotogeração de portadores de cargas está associada às mudanças no espectro de impedância e capacitância reais em função da frequência da tensão a.c. aplicada ao dispositivo e também da intensidade na qual a luz incidente (diferentes comprimentos de onda) irradia sobre o dispositivo através do eletrodo ITO. E por depender também do comprimento de onda da irradiação incidente pode-se ponderar que não importa somente a quantidade total de portadores de carga fotogerada no volume, mas também, como esses portadores se distribuem sobre o volume. Espera-se que haja uma correlação entre a posição das cargas espaciais no volume e a frequência na qual o dispositivo é excitado.

Outra coisa importante a se considerar é que, embora o coeficiente de absorção do polímero na faixa de comprimentos de onda que o LED laranja emite seja menor do que, por exemplo, no azul, um número de fótons maior incide na amostra quando iluminada pelo LED laranja do que pelo LED azul, para um mesmo valor de irradiância. Isso se dá pelo fato de fótons em comprimentos de onda mais longos serem menos energéticos que fótons em comprimentos de onda mais curtos¹⁴. Para a eficiência da fotogeração, a princípio, o que importa mais é o número de fótons que são absorvidos pela amostra, em vez da energia dos fótons, desde que eles possuam energia suficiente para promover uma transição eletrônica entre o HOMO e o LUMO do polímero. No entanto, processos secundários podem interferir na eficiência da fotogeração e ela depender da energia dos fótons incidentes¹⁵

4.4 Dispositivos ITO/PEDOT:PSS/SUPERYELLOW-PPV/Mg/Al

A seguir, serão apresentados os resultados das medidas de condutividade d.c. obtidos através de curvas de I - V , para os OLEDs em estrutura tipo sanduíche: ITO/PEDOT:PSS/SUPERYELLOW-PPV/Mg/Al

4.4.1 Condutividade d.c. – Curvas I - V

As medidas de corrente-tensão para os *OLEDs* com o polímero superyellow como camada ativa seguem os mesmos parâmetros descritos na *seção 4.3*.

A *figura 4.15(a)* exibe uma curva I - V típica de um dispositivo tipo *OLED* operando com correntes bem mais baixas no modo reverso quando em comparação com o modo direto. Os dois melhores dispositivos (ITO/PEDOT:PSS/SUPERYELLOW-PPV/Mg/Al) foram caracterizados, numa faixa de tensão de -15 a 15 V e, além do fato da reprodutibilidade que pode ser observada na figura, o fator de retificação é da ordem de 10^4 , sendo maior quando comparados aos dispositivos de MDMO-PPV. A *figura 4.15(b)*, em escala linear, também evidencia o comportamento típico de diodos retificadores nestes dispositivos, de tal forma que a corrente que atravessa o dispositivo é maior quando o ITO está polarizado positivamente em relação ao cátodo.

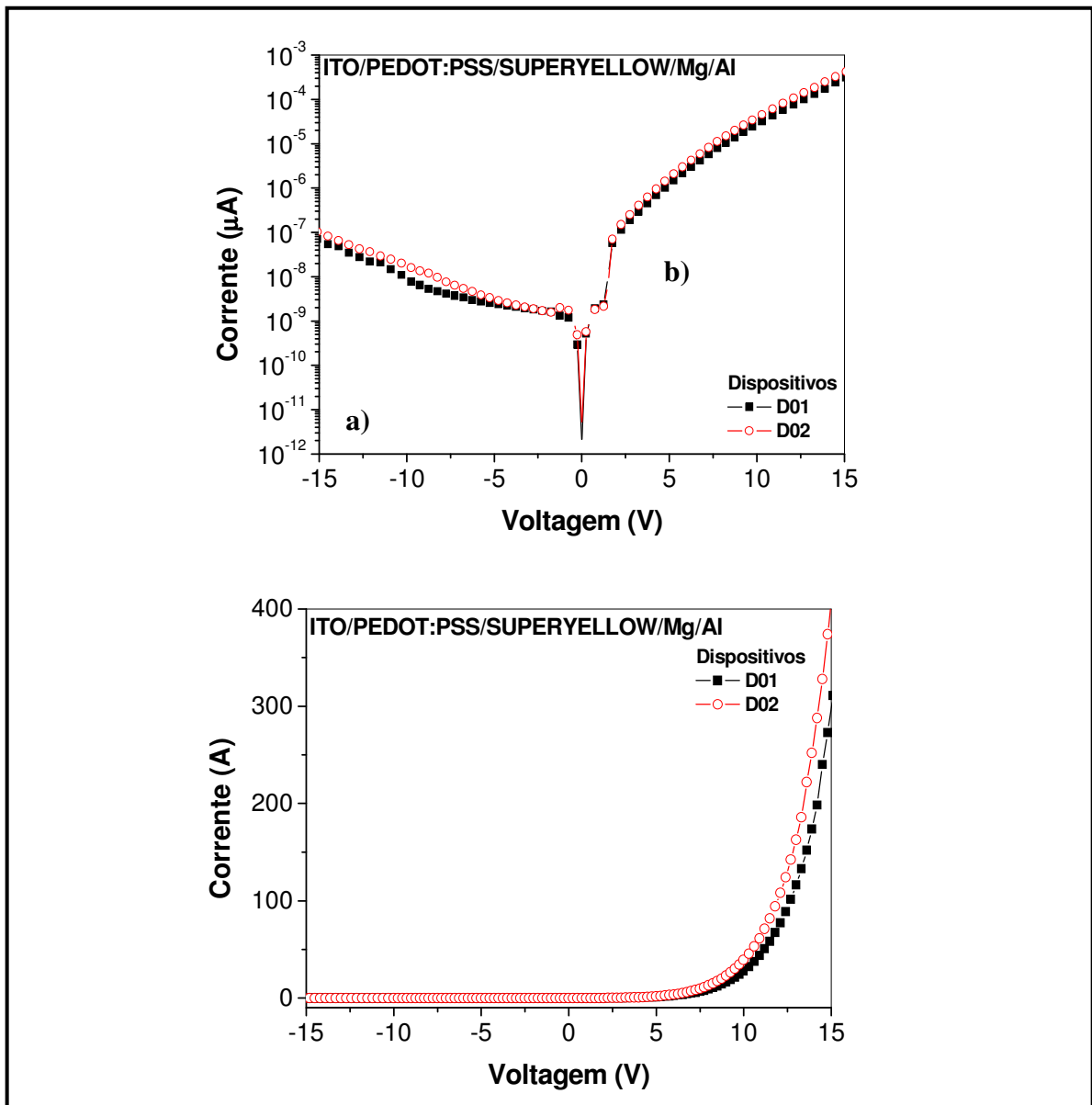


Figura 4.15 – (a) Curva I - V de dois dispositivos $OLEDs$ de uma mesma amostra tipo ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al. (b) Mesma curva em escala linear para melhor visualização das características de retificação.

4.4.2 Eletroluminescência

Os dispositivos $OLEDs$, com superyellow como camada ativa, também foram caracterizados quanto a sua curva de intensidade luminosa, ou eletroluminescência, em função da tensão aplicada com intuito, apenas, da verificação qualitativa do efeito e não a determinação do *onset* do dispositivo. Foi aplicada uma tensão entre os eletrodos de ITO e Mg do dispositivo utilizando e registrada a intensidade luminosa (*figura 4.16*), em forma

de corrente, emitida pelo dispositivo, através de um fotodiodo calibrado com área conhecida conectado a um picoamperímetro.

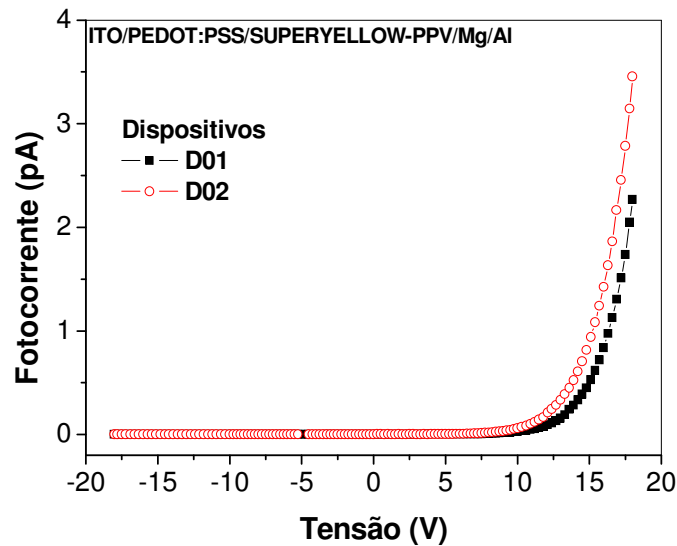


Figura 4.16 – Curva I - V da corrente gerada pela emissão de luz no dispositivo e captada por um fotodiodo.

Não se observa efeitos de luminosidade quando os dispositivos são operados no modo reverso, e para operação no modo direto, a intensidade observada, através da fotocorrente registrada, é cerca de 30 vezes menor que a intensidade luminosa registrada para o MDMO-PPV. Fato que está ligado à influência do acoplamento do fotodiodo ao sistema, pois, da forma como as medidas foram realizadas, o fotodiodo somente começa a registrar a eletroluminescência quando ela já é relativamente intensa.

4.4.3 Medidas I - V em função da iluminação dos dispositivos através do eletrodo ITO

O espectro de absorção do filme polimérico de SY-PPV juntamente com os espectros de emissão dos *LEDs* comerciais podem ser vistos na *figura 4.17*. Os *LEDs* comerciais operam em diferentes faixas de comprimento de onda e essas radiações foram

incididas, em quatro intensidades diferentes, sobre os dispositivos *OLEDs* em estudo para que fossem caracterizados.

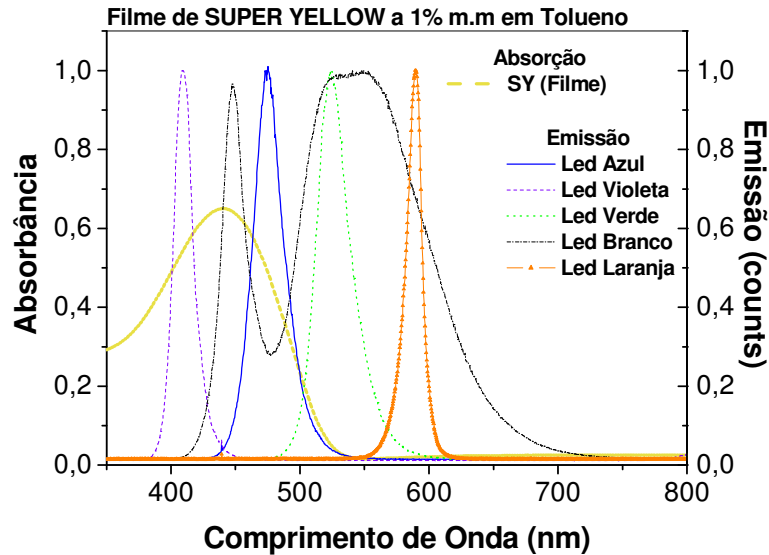


Figura 4.17 – Espectro de absorção dos SY-PPV em filme (tracejado espesso) e espectros de emissão de *LEDs* comerciais, de alto brilho.

Grande parte dos espectros de emissão dos *LEDs* comerciais verde ($\lambda_{\text{med}} = 530 \text{ nm}$) e branco ($\lambda_{\text{med}} = 532 \text{ nm}$) não está contida nos comprimentos de ondas em que o filme do polímero *superyellow* mais absorve, enquanto que, o espectro de emissão do *LED* comercial laranja ($\lambda_{\text{med}} = 587 \text{ nm}$) praticamente não possui valores comuns de comprimento de onda absorvidos pelo polímero.

A *figura 4.18* mostra a curva *I-V* de dois dispositivos *OLEDs* com filmes de SY-PPV ($l = 120 \text{ nm}$) de uma mesma amostra. As medidas foram feitas no escuro e sob a iluminação dos *LEDs* comerciais quando polarizados de forma que a sua corrente se estabilizasse em 20,0 mA. A relação entre a corrente dos *LEDs* e a irradiância no plano da amostra, para as condições de testes utilizadas está estabelecida na *tabela 2* do capítulo 3.

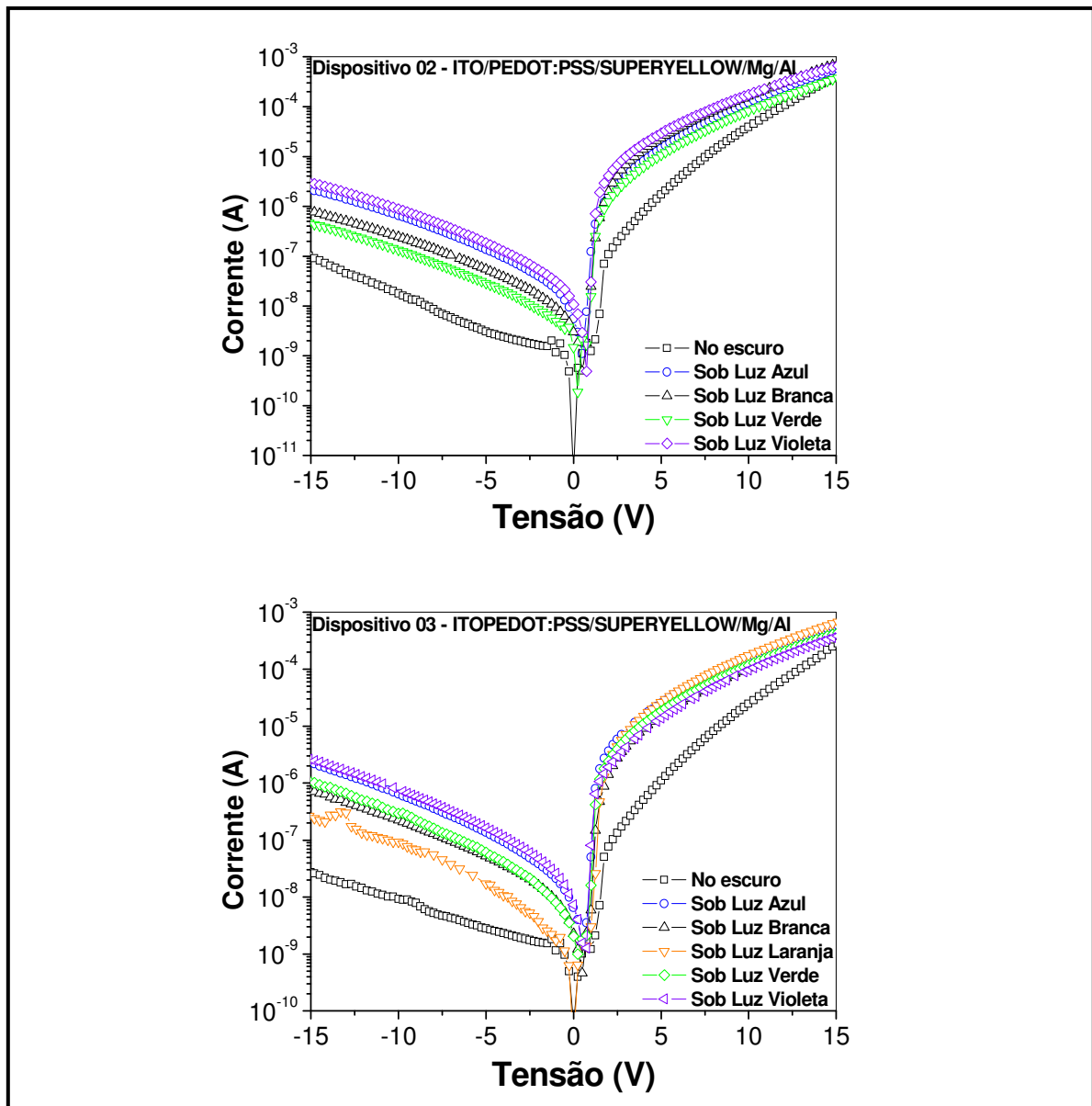
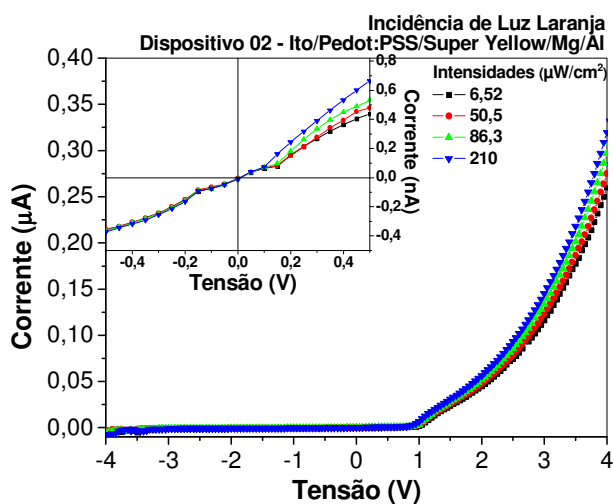
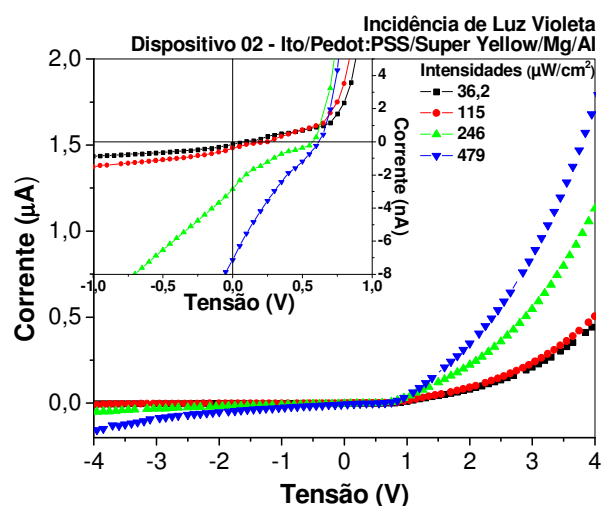
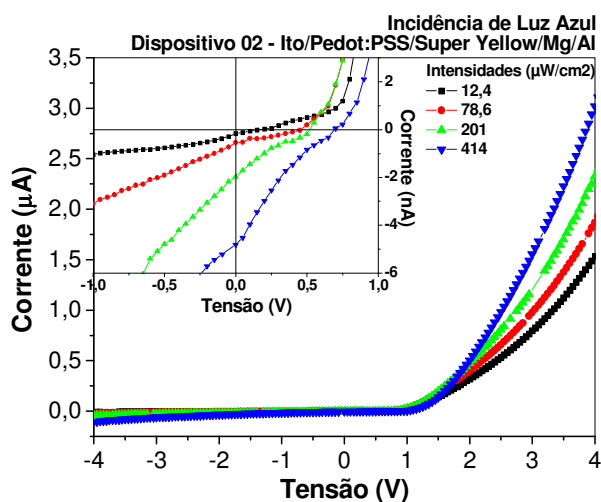


Figura 4.18 – Curvas I - V de dois dispositivos da mesma amostra indicando o aumento da corrente devido à incidência de luz sobre eles, principalmente no modo reverso.

Sob iluminação através do eletrodo ITO, observa-se que ambos os dispositivos tem a sua corrente aumentada em função da tensão aplicada, mais acentuada no modo reverso do que no modo direto, devido à geração de novos portadores de carga (elétrons e buracos) no volume da amostra. Esse menor aumento no modo direto faz sentido, pois a fotocondutividade não pode aumentar continuamente da mesma forma que a condutividade

no escuro do modo direto visto que a intensidade luminosa (que define a fotocondutividade) se mantém constante.

Os dispositivos *OLEDs* (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) também foram caracterizados através de medidas *I-V* em relação ao seu comportamento fotovoltaico, característicos de uma célula solar orgânica, neste caso. A *figura 4.19* mostra a curva *I-V* de um dos dispositivos sendo iluminado por diferentes intensidades luminosas, através do eletrodo ITO, por cinco *LEDs* comerciais em diferentes faixas de comprimento de onda. É possível notar que as correntes de curto-circuito, I_{CC} , resultado do campo interno criado pelos eletrodos e das propriedades de transporte do material, são maiores, em módulo, quanto maior é a intensidade de luz incidida sobre o dispositivo e que também se obtém uma tensão de circuito aberto, V_{CA} , diferente de zero, quando através do dispositivo não há corrente. Para a excitação feita com o *LED* laranja não se observa o efeito fotovoltaico, como já era esperado, pois o espectro de emissão deste *LED* possui uma faixa de comprimento de onda que não está dentro da faixa de absorção do polímero.



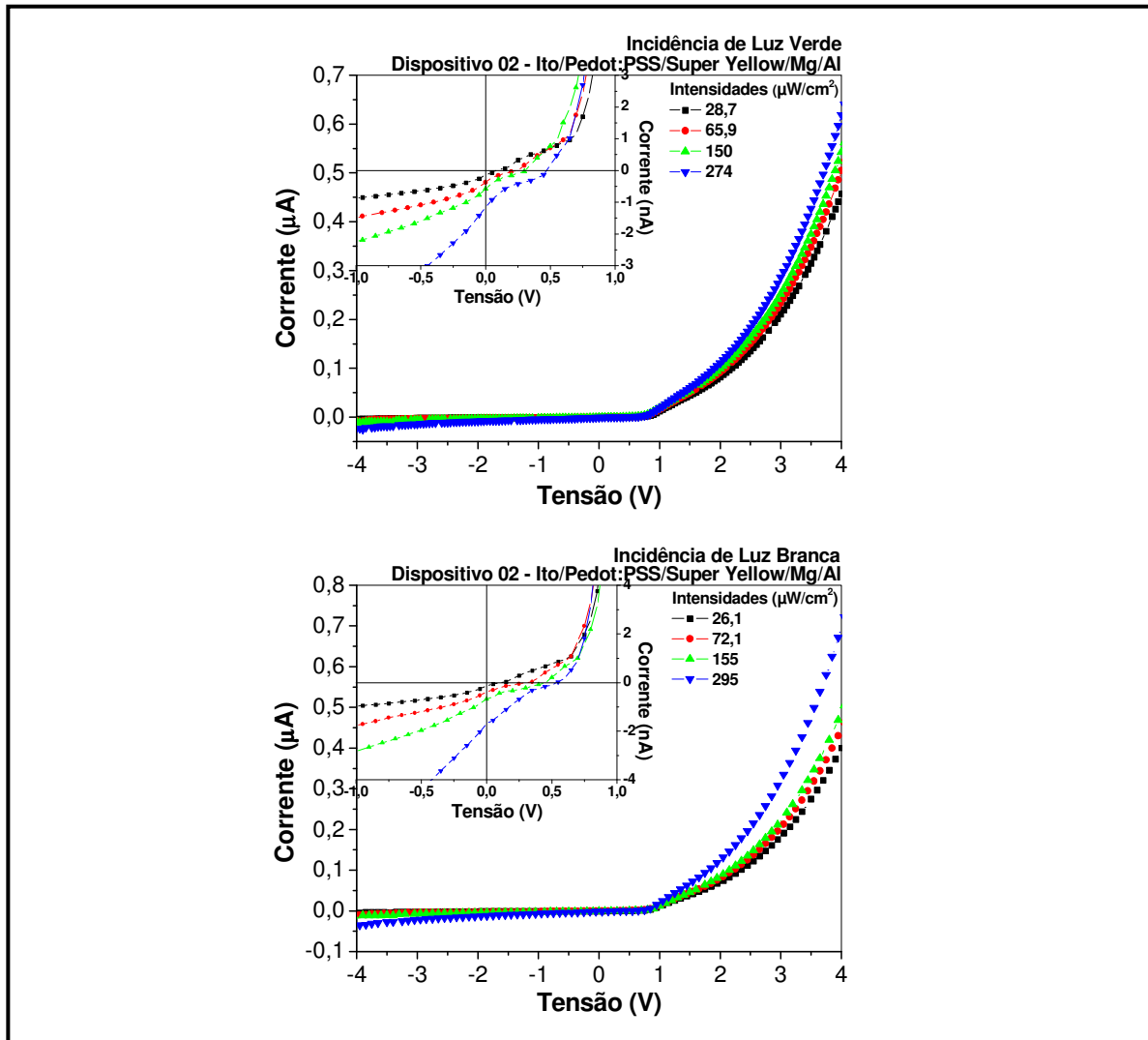


Figura 4.19 – Curvas I - V de um dispositivo $OLED$ (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) sob iluminação através do eletrodo ITO por cinco $LEDs$ comerciais de diferentes faixas de comprimento de onda e quatro intensidades de irradiação cada um. O destaque, dentro de cada gráfico, mostra a região entre -1 V e 1 V onde são observados a corrente de curto-circuito, I_{sc} , quando $V = 0$, e a tensão de circuito aberto, V_{CA} , quando $I = 0$, que são características das fotogeração de cargas no dispositivo.

O fator de preenchimento, *fill-factor*, que avalia o desempenho da fotogeração de portadores de cargas nos dispositivos fotovoltaicos, dos dispositivos com a camada ativa formada pelo polímero condutor *superyellow*, também foi calculado (equação 4.1) em cada uma das faixas de comprimento de onda incidente e suas variações de intensidades, e podem ser vistos na *tabela 4*.

Tabela 4 – Valores do *fill-factor* em relação à intensidade de luz incidente e à faixa de comprimento de onda da radiação sobre o *OLED* com camada ativa de SY-PPV.

Corrente aplicada nos LEDs de luz (mA)	Cores dos LEDs de luz	Intensidade ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	Corrente de Curto-Circuito - I_{cc} (nA)	Tensão de Circuito Aberto - V_{ca} (V)	Fill-Factor (FF)
0,200	AZUL	12,4	-0,159	0,195	0,200
1,30		78,6	-0,544	0,453	0,290
5,00		201	-1,97	0,516	0,168
20,0		414	-4,81	0,689	0,191
0,200	BRANCO	26,1	-0,138	0,111	0,170
1,30		72,1	-0,375	0,319	0,177
5,00		155	-0,677	0,458	0,216
20,0		295	-1,68	0,541	0,193
0,200	VERDE	28,7	-0,140	0,083	0,299
1,30		65,9	-0,367	0,248	0,167
5,00		150	-0,575	0,307	0,178
20,0		274	-1,16	0,470	0,181
0,200	VIOLETA	36,2	-0,146	0,078	0,272
1,30		115	-0,374	0,231	0,193
5,00		246	-2,87	0,571	0,187
20,0		479	-7,14	0,617	0,202
0,200	LARANJA	6,52	-0,005	0,006	0,000
1,30		50,5	-0,006	0,006	0,000
5,00		86,3	-0,007	0,008	0,000
20,0		210	-0,011	0,010	0,000

Da mesma forma que para os dispositivos de MDMO-PPV, os valores de *fill-factor* observados para os dispositivos de SY-PPV não estão nem próximos de os caracterizarem como uma eficiente célula solar, esse nem é o foco do trabalho, no entanto, a grosso modo, pode representar a eficiência de fotogeração de portadores de carga para cada *LED*.

4.4.4 Medidas de Impedância/Capacitância em Função da Frequência e Iluminação

As medidas de impedância e capacitância realizadas nas amostras de ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al seguem o procedimento descrito na *seção 3.2.4* e tem como objetivo estudar o processo de injeção e transporte de portadores de carga neste dispositivo.

A *figura 4.20* mostra os gráficos de impedância e capacitância reais, em função da frequência para o *OLED* com camada ativa do polímero condutor *superyellow*[®] quando sobre ele não se incide luz, ou seja, ele é caracterizado sem incidência de radiação visível, e também quando se faz incidir luz sobre o dispositivo através do eletrodo ITO, para diferentes valores de irradiância de um *LED* comercial de alto brilho de cor azul ($\lambda_{\text{med}} = 447 \text{ nm}$). As medidas são realizadas num intervalo de frequência entre 10^0 e 10^6 Hz para impedância e capacitância, no entanto, em altas frequências ($> 10^5$ Hz), os valores de capacitância do dispositivo tendiam a zero devido a um fenômeno de ressonância da amostra, e sendo assim, não foram evidenciados nos gráficos. No espectro da componente real da impedância há um patamar, para frequências maiores que 10^5 , em torno de 50Ω correspondente a resistência que os eletrodos impõem à amostra. Além disso, observa-se que os valores de impedância se alteram com a frequência e com a intensidade da luz incidente sobre o dispositivo. Cabe ressaltar que este efeito foi mais claramente observado nos dispositivos cuja camada ativa era o polímero MDMO-PPV, no entanto, ele também é observado para estes dispositivos com camada ativa de SY-PPV e está relacionado com a fotogeração de cargas no volume do dispositivo. O gráfico do espectro da componente real da capacitância mostra um valor quase constante para o valor da capacitância do dispositivo, se aproximando de um capacitor ideal, quando ele está no escuro ou quando está sendo iluminado pela irradiação menos intensa do *LED* azul, no entanto, para as outras intensidades de irradiação do *LED* azul, observa-se um aumento na capacitância em função da frequência na qual o dispositivo está sendo analisado, e este aumento está relacionado à geração de novas cargas no volume do dispositivo devido à incidência de luz e à eficiência da absorção na faixa de comprimento de onda do *LED* comercial. É importante notar também que, para o SY-PPV, a frequência para a qual a capacitância do dispositivo

iluminado passa a divergir do comportamento da capacitância no escuro é sensivelmente menor que as frequências observadas para o MDMO-PPV.

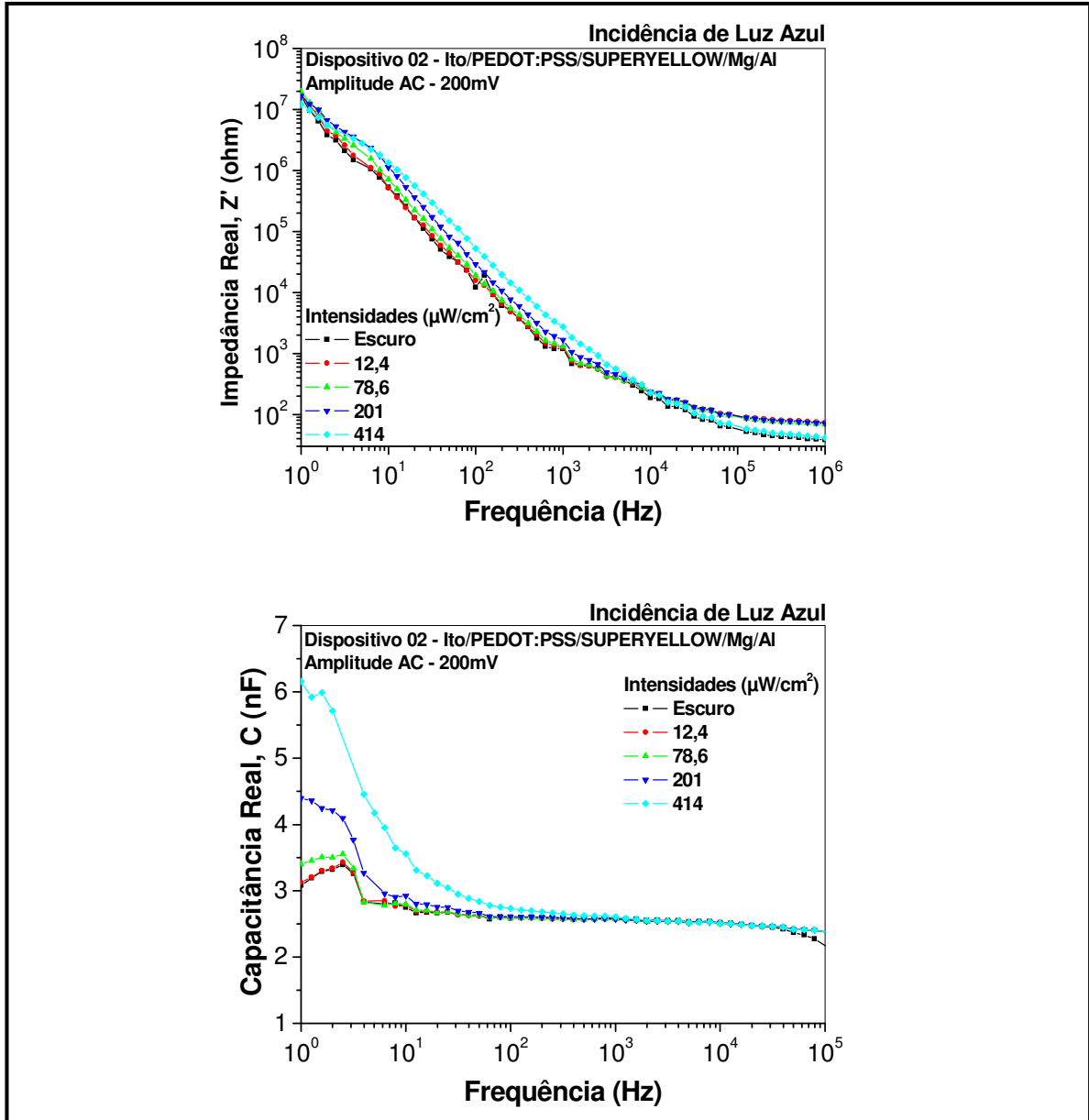


Figura 4.20 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor azul

Os espectros de impedância e capacitância em função da frequência vistos na *figura* 4.21, quando o *OLED* é iluminado através do eletrodo ITO por um *LED* comercial de alto brilho de cor violeta ($\lambda_{\text{med}} = 411 \text{ nm}$) para três intensidades diferentes, também mostram

como a geração de novos portadores de cargas mudam as características do dispositivo. Há uma variação no espectro de impedância real em função da frequência quanto maior é a intensidade da luz do *LED* violeta incidida. O espectro da capacitância real também evidencia essa variação nas características do dispositivo, devido à geração de novos portadores, fazendo com que, em baixas frequências, os valores de capacitância se alterem.

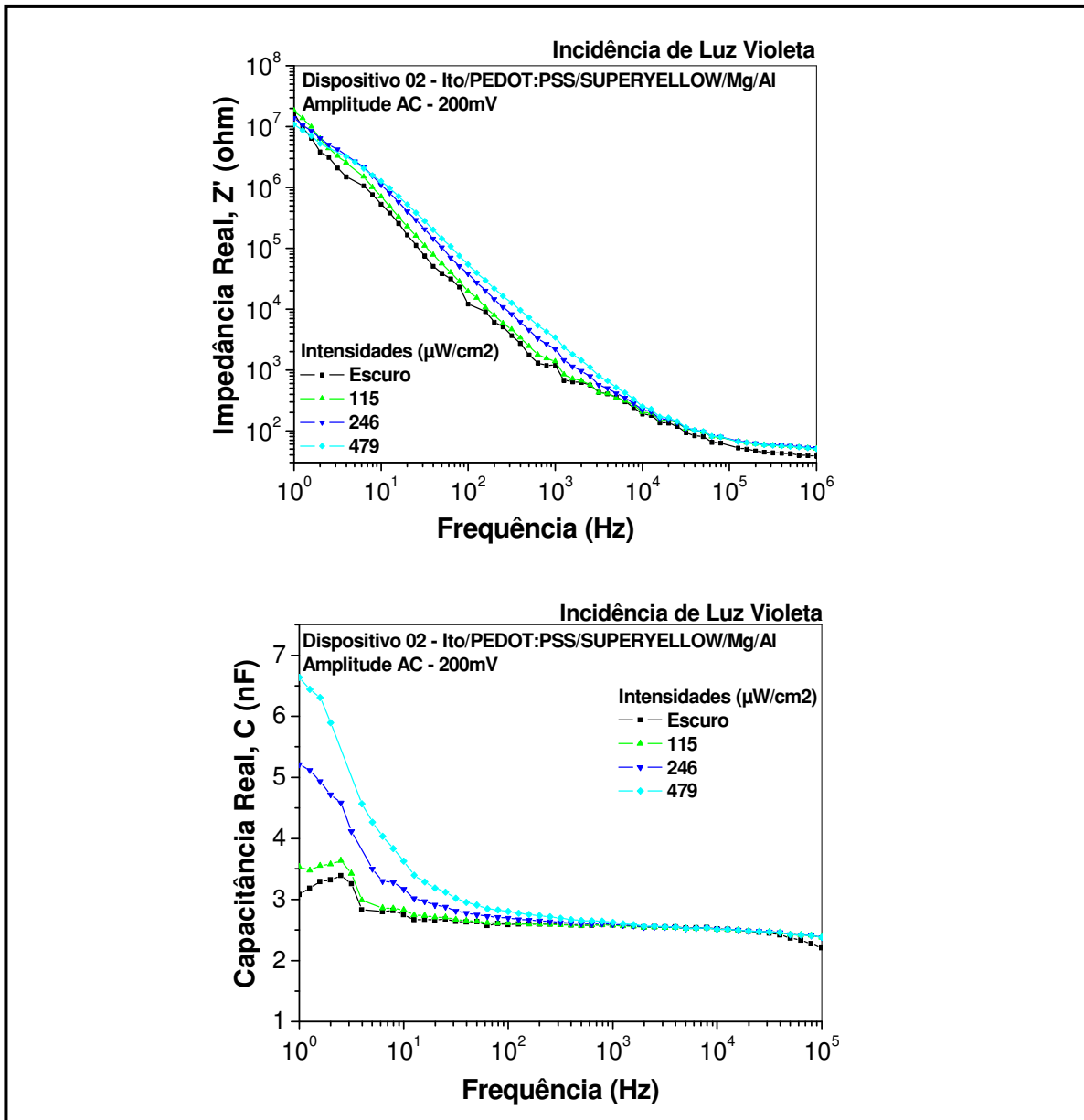


Figura 4.21 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor violeta.

Como observado no gráfico da *figura 4.17*, a faixa de comprimentos de onda absorvidos pelo polímero SY-PPV não abrange, ou abrange muito pouco, a faixa de comprimento de ondas emitidas pelo *LED* comercial de cor laranja ($\lambda_{\text{med}} = 587 \text{ nm}$), portanto, o que se observa na *figura 4.22*, é uma consequência da não absorção da irradiação incidida pelo *LED* de cor laranja sobre a amostra. Os espectros de impedância e capacitância reais não sofrem alteração em função da frequência, qualquer que seja a intensidade de luz incidida sobre o dispositivo.

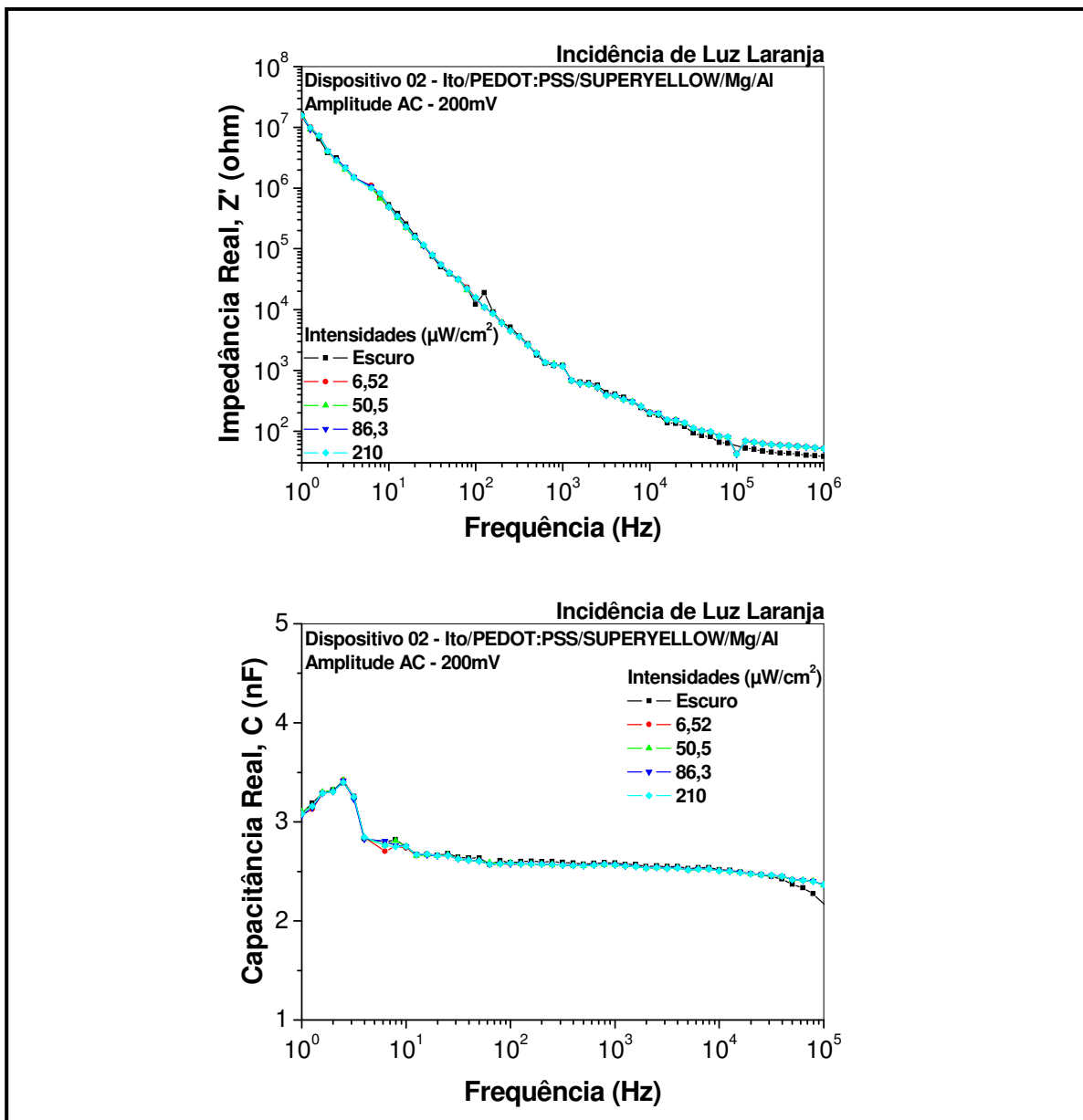


Figura 4.22 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor laranja.

Na *figura 4.23*, os espectros de impedância e capacitância reais em função da frequência mostram o comportamento do dispositivo *OLED* quando sobre sua camada polimérica é irradiada luz verde ($\lambda_{\text{med}} = 530 \text{ nm}$) de um *LED* comercial de alto brilho. Devido à faixa de comprimentos de onda emitida pelo *LED* verde estar contida em uma pequena faixa de comprimentos de onda absorvidos pelo SY-PPV, observa-se uma discreta variação nos espectros, que no caso da capacitância, se altera em aproximadamente 1 nF entre o dispositivo caracterizado no escuro e sob a maior das intensidades de luz irradiada sobre ele. Portanto, a eficiência da fotogeração de novos portadores de cargas no volume da amostra é muito baixa e não contribui, neste caso, para uma maior alteração nos valores de impedância e capacitância da amostra.

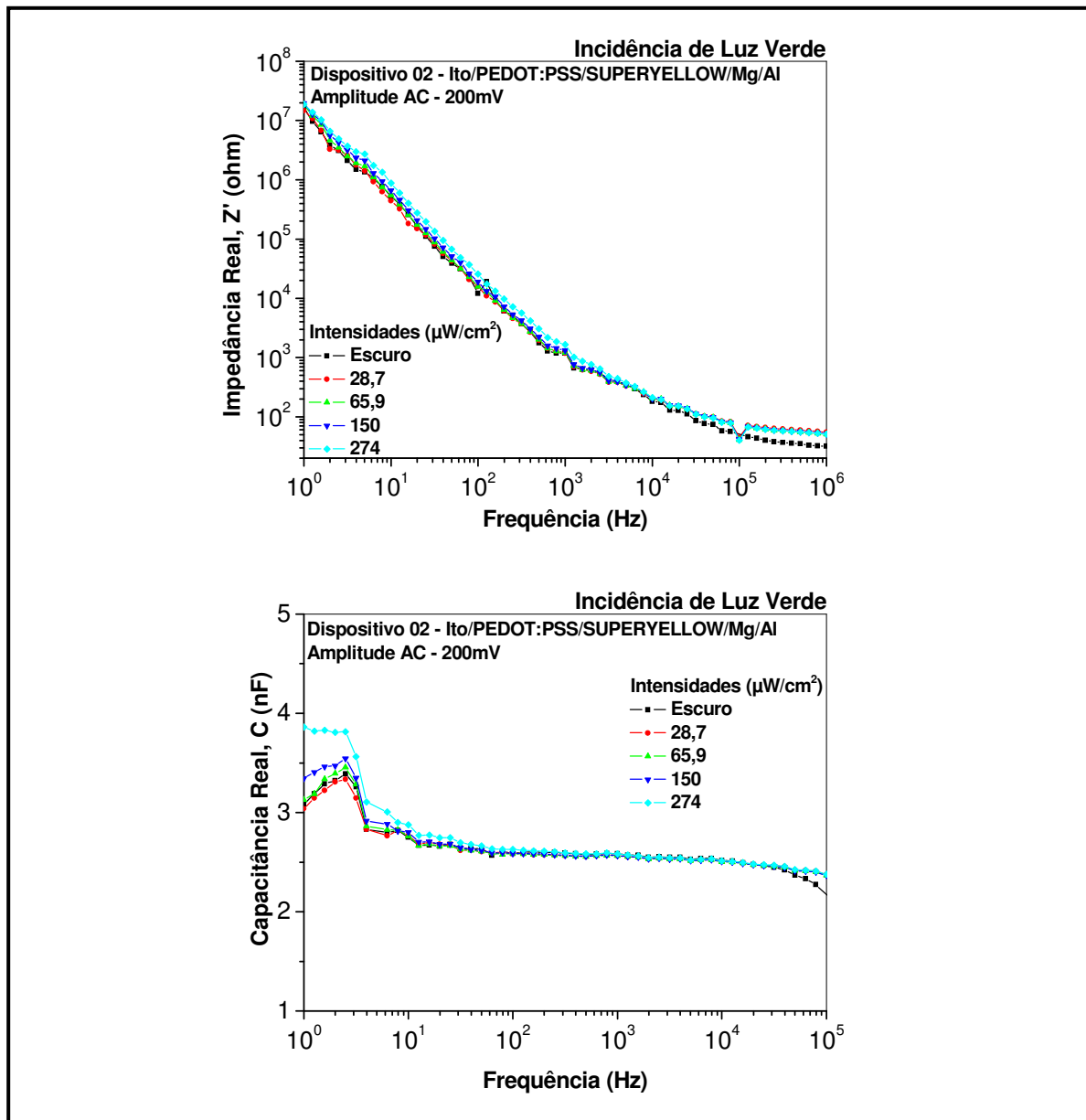


Figura 4.23 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor verde.

Por último, os dispositivos *OLEDs* foram iluminados, através do eletrodo ITO, por um *LED* comercial de alto brilho de cor branca ($\lambda_{\text{dom}} = 551 \text{ nm}$), também em quatro diferentes intensidades de irradiação, como mostram os espectros de impedância e capacitância em função da frequência na *figura 4.24*. Neste caso, a faixa de comprimentos de ondas do espectro de emissão do *LED* de cor branca é uma pouco melhor absorvida do

que a faixa de comprimentos de onda do *LED* de cor verde, observando que o valor da capacitância em baixa frequência (1 Hz) se eleva de aproximadamente 3 nF para um valor em torno de 4,5 nF, no entanto, a maior eficiência de geração de novos portadores de cargas ainda ocorre quando são absorvidas a irradiação emitida pelos *LEDs* comerciais de cores azul e violeta.

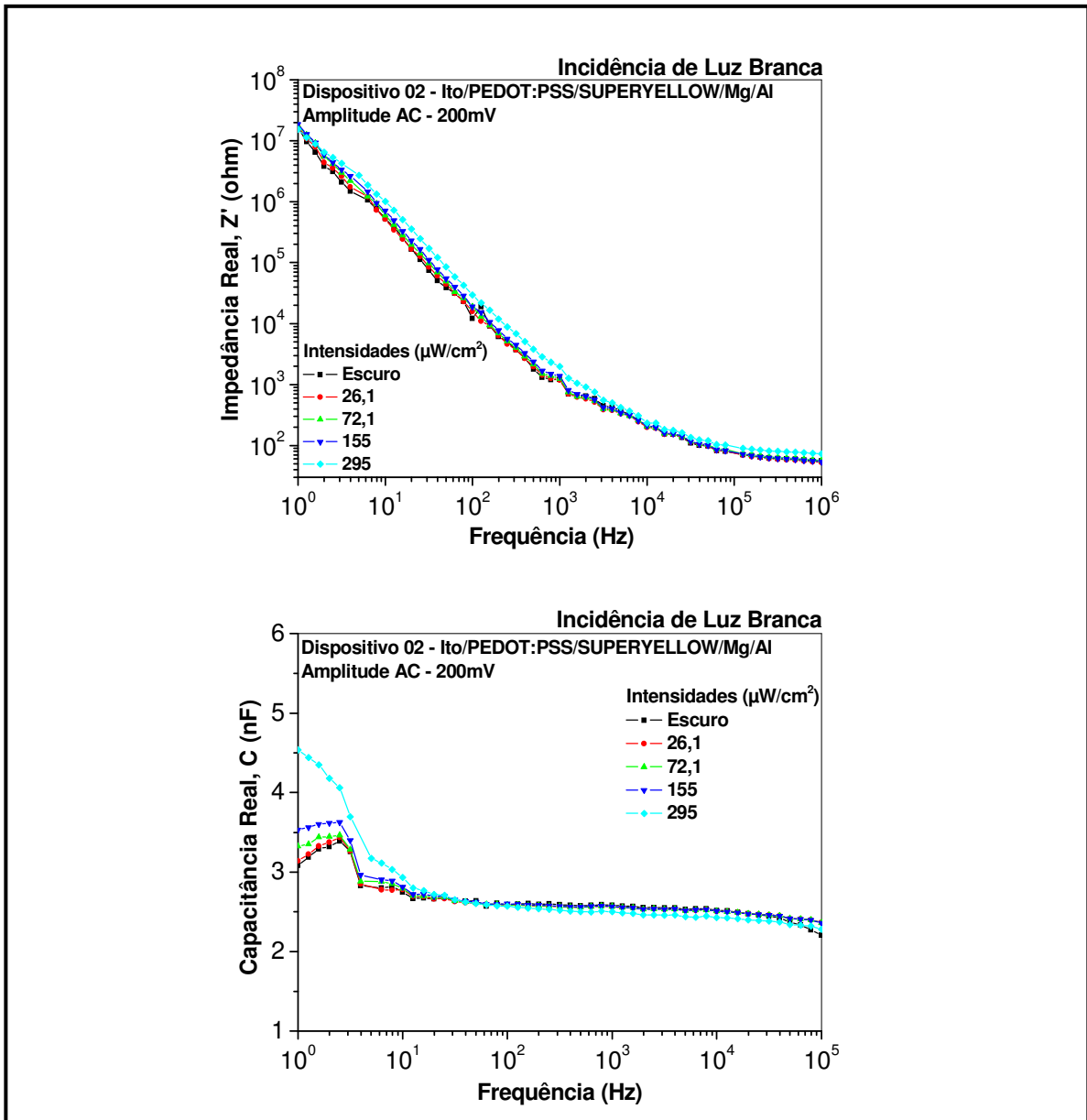


Figura 4.24 – Componentes reais dos espectros de impedância, Z' , e capacitância, C , de um dispositivo *OLED* (ITO/PEDOT:PSS/SY-PPV/Mg/Al) caracterizado no escuro e sob irradiação por um *LED* comercial de alto brilho de cor branca.

Os resultados obtidos para os dispositivos *OLEDs* com camada ativa do polímero conjugado SY-PPV corroboram com o proposto de que ocorre um aumento de portadores de cargas no volume da amostra devido à incidência de luz em comprimentos de ondas bem absorvidos pelo polímero, como pôde ser mais bem observado para a emissão dos *LEDs* comerciais de cor azul e violeta, cuja faixa de comprimentos de onda é bem absorvida pelo polímero; depois, com um pouco menos de intensidade de absorção para os *LEDs* de cores verde e branca, que fizeram com que os valores de impedância e capacitância se modificassem de forma mais discreta e por último, para irradiação do *LED* de cor laranja, cujos comprimentos de ondas emitidos não são bem absorvidos pelo polímero, portanto, não alterando a forma dos espectros de impedância e capacitância da amostra em comparação com os resultados obtidos no escuro.

Capítulo 5

Análise Teórica dos Resultados

Neste capítulo são apresentados conceitos básicos para a interpretação dos resultados obtidos nas medidas de corrente-tensão (I - V) e espectroscopia de impedância no regime da frequência. Essas técnicas são empregadas no estudo dos processos de geração, transporte e recombinação de portadores de cargas em dispositivos poliméricos emissores de luz. Também é apresentado um modelo para análise dos resultados experimentais desenvolvido para descrever o comportamento do espectro de capacitância/impedância sob iluminação, considerando as distribuições de cargas espaciais fotogeradas.

5.1 Métodos de Análise de medidas de corrente-voltagem em regime d.c

Uma das características elétricas mais importantes a serem determinadas num dispositivo é o comportamento da corrente no estado estacionário (I), que flui através da camada polimérica, em função da voltagem (V) aplicada nos eletrodos M1 e M2, (*figura 5.1*).

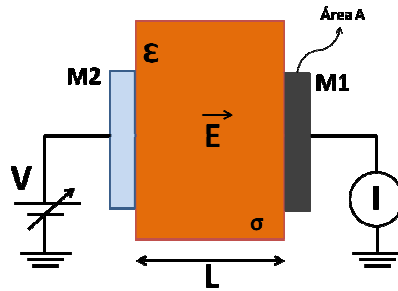


Figura 5.1 – Representação esquemática, em escala aumentada, de um experimento para determinação da condutividade d.c. através de medida de corrente-tensão (I - V) em um dispositivo composto por um material dielétrico de constante dielétrica ϵ e condutividade g entre dois eletrodos metálicos ($M1$ e $M2$).

A curva de corrente *vs* tensão permite, além da determinação dos intervalos de operação, a investigação sobre os mecanismos que regem os processos de injeção e transporte de carga dos dispositivos. A densidade de corrente que atravessa um dispositivo de área A , intersecção dos eletrodos metálicos $M1$ e $M2$, é dada por:

$$J = \sigma E \quad (5.1)$$

onde $J=I/A$ e, nos casos do campo elétrico uniforme ao longo de toda a amostra, pode-se considerar que $E=V/L$.^v

Quando os eletrodos formam *contatos neutros*¹⁶, $\sigma = \sigma_0 = en_0\mu_0$, onde e é a carga do portador; n_0 e μ_0 são a densidade espacial e a mobilidade dos portadores de cargas livres, respectivamente, em equilíbrio termodinâmico, no volume do material. Se em primeira aproximação, a mobilidade dos portadores for independente do campo aplicado, σ_0 é uma constante e a corrente é diretamente proporcional à tensão aplicada. Diz-se que o dispositivo possui um comportamento ôhmico quando a corrente apresenta dependência linear com a tensão aplicada.

^v De fato, o campo elétrico está relacionado com a tensão aplicada, no caso geral, através da expressão: $\int_0^L E(x)dx = -\Delta V$, mas $\Delta V = V(L) - V(0)$ onde $V(L) = 0$ e $V(0) = V$, portanto, $\int_0^L E(x)dx = V$

Contudo, se os contatos são injetores¹⁶, parte dos portadores que contribuem para a corrente são portadores de cargas “em excesso”, não gerados no volume da amostra. Dessa forma, a condutividade pode ser expressa, de uma forma mais geral:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_e = e \sum_{i=0}^N n_i \mu_i \quad (5.2)$$

onde n_i e μ_i são respectivamente a densidade e a mobilidade do i -ésimo tipo de portador livre presente no volume do material. Se o termo σ_e da equação 5.2 é predominante, a dependência da corrente com o campo aplicado pode se tornar mais complexa, dado que μ_i pode depender da temperatura e do campo elétrico aplicado¹⁷, assim como n_i pode depender, além da temperatura e do campo aplicado, da função trabalho dos metais utilizados como eletrodos e da presença de impurezas que atuem como armadilha para portadores livres. A equação 5.1, no entanto, é geral e continua a ser válida independentemente do regime de operação. A dependência de σ com μ e n faz com que a corrente deixe de ter comportamento ôhmico, sob certas condições. Dessa forma, embora a curva $I-V$ seja uma característica do dispositivo como um todo, não somente uma propriedade intrínseca do material, a condutividade d.c. é definida para cada valor de tensão aplicada $J-E$. Isto significa que a condutividade do dispositivo depende tanto das propriedades de volume do material quanto de efeitos provenientes das interfaces com o eletrodo.

5.2 Método para análise dos resultados de espectroscopia de impedância no regime da frequência.

Espectroscopia de impedância elétrica é uma técnica utilizada em laboratórios de pesquisa para investigar o comportamento elétrico de materiais orgânicos ou inorgânicos e

dispositivos eletrônicos, tanto em meio líquido quanto em meio sólido. Ela se baseia na medida de uma resposta elétrica (corrente, por exemplo) em uma dada amostra, colocada entre dois eletrodos, devido à aplicação de um campo elétrico oscilante no tempo, em uma determinada faixa de frequência. O espectro de impedância para essa amostra é formado pela junção dos gráficos das partes real e imaginária da impedância em função da frequência¹⁸.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente entre duas categorias¹⁹: a) aquelas pertinentes ao tipo de portador em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas e b) aquelas pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo tais como capacitância da região interfacial, coeficientes de difusão, injeção e acumulação de cargas, por exemplo.

5.2.1 Conceito de Impedância Elétrica

De um modo geral, quando uma voltagem alternada é aplicada em um dielétrico, o deslocamento elétrico responde na mesma frequência de oscilação, mas com certa defasagem, o que faz necessário o uso de uma expressão mais geral do deslocamento elétrico²⁰:

$$D^* = \varepsilon^*(\omega)\varepsilon_v E^* \quad (5.3)$$

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

$$\boldsymbol{\varepsilon}^*(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}'(\omega) - i\boldsymbol{\varepsilon}''(\omega) \quad (5.4)$$

onde $\boldsymbol{\varepsilon}'(\omega)$ e $\boldsymbol{\varepsilon}''(\omega)$ são, respectivamente, as componentes real e imaginária da constante dielétrica. Quando $\omega \rightarrow 0$, $\boldsymbol{\varepsilon}^*(0) \rightarrow E_0$ (caso estático) e, conseqüentemente, $\boldsymbol{\varepsilon}^*(0) \rightarrow \boldsymbol{\varepsilon}'(0) = \boldsymbol{\varepsilon}_0$. Isso significa que, no regime de baixas frequências, a constante dielétrica complexa assume o valor da constante dielétrica no caso estático.

As componentes real e imaginária da constante dielétrica complexa são correlacionadas pelas conhecidas relações de Kramers-Kronig²⁰. A componente real, pelo fato de estar ligada à componente de D que responde em fase com E , representa a contribuição ao deslocamento elétrico proveniente da parte orientacional do sistema e é a generalização da constante dielétrica em campos alternados, sendo denominada *constante dielétrica dependente da frequência*. A componente imaginária, ligada à componente de D em quadratura com E , está associada à dissipação de energia devido à resistência que o meio apresenta à orientação dos dipolos elétricos e, por esta razão, é conhecida por *fator de perda dielétrica*.

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

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

$$J_c^* = g^* E^* = (g' + i g'') E^* \quad (5.5)$$

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

$$J_d^* = \frac{dD^*}{dT} = \epsilon^* \epsilon_v \frac{dE^*}{dt} = (\epsilon' - i \epsilon'') \epsilon_v \frac{dE^*}{dt} \quad (5.6)$$

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

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

$$J^* = J_c^* + J_d^* = g^* E^* + \epsilon^* \epsilon_v \frac{dE^*}{dt} \quad (5.7)$$

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

$$J^* = [g^* + i\omega\epsilon^*\epsilon_v]E^* = \sigma^*E^* = [\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)]E^* \quad (5.8)$$

dando origem a:

$$\sigma'(\omega) = g' + \omega\epsilon''(\omega)\epsilon_v \quad (5.9)$$

$$\sigma''(\omega) = g'' + \omega\epsilon'(\omega)\epsilon_v \quad (5.10)$$

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

De forma análoga à equação 5.7, a corrente total no regime a.c. pode também ser expressa da seguinte forma:

$$J^* = g^*E^* + \frac{dD^*}{dt} = \left[\frac{g^*}{i\omega} + \epsilon^*\epsilon_v \right] \frac{dE^*}{dt} = \tilde{\epsilon}^*\epsilon_v \frac{dE^*}{dt}$$

De onde se obtém:

$$\tilde{\epsilon}'(\omega) = \epsilon'(\omega) + \frac{g''(\omega)}{\omega\epsilon_v} \quad \text{e} \quad \tilde{\epsilon}''(\omega) = \epsilon''(\omega) + \frac{g'(\omega)}{\omega\epsilon_v} \quad (5.11)$$

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

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

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\tilde{\epsilon}^*\epsilon_v(\omega) \quad (5.12)$$

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

5.2.2 Introdução do Modelo para análise dos resultados sob iluminação

Essa é uma introdução ao modelo que tenta calcular as densidades de cargas fotogeradas devido à incidência de luz e leva em consideração à incidência direta, a intensidade que é refletida pelo eletrodo metálico, fazendo com que boa parte da intensidade luminosa torne a atravessar a amostra novamente podendo ser absorvida e também, leva em consideração a interferência entre o feixe incidente e o feixe refletido.

Primeiramente, foi necessário calcular a intensidade de luz em função da distância ao longo da amostra. O modelo mais básico consideraria somente a lei de *Beer-Lambert*:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.13)$$

onde α é o coeficiente de absorção, que pode ser obtido através do espectro de absorção ou de transmitância do filme, I é a intensidade do feixe absorvido pela amostras e I_0 é a intensidade do feixe que é incidida sobre a amostra. Considere:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \alpha' L \quad (5.14)$$

onde A e T são, respectivamente, absorbância e a transmitância da amostra, L é a espessura do filme e α' também é um coeficiente de absorção. Por simples manipulação matemática, é possível encontrar a expressão:

$$I = I_0 \cdot e^{-2,30 \cdot \alpha' L} = I_0 \cdot e^{-\alpha L} \quad (5.15)$$

onde $\alpha = \ln(10) \alpha' = 2,30 \cdot \alpha'$.

Sabendo a espessura de uma dada amostra, é possível se determinar $\alpha(\lambda)$, coeficiente de absorção em função do comprimento de onda da luz incidida, através do espectro de absorção da amostra, portanto:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (5.16)$$

O número de fótons, n , emitidos num determinado intervalo de tempos está associado à intensidade do feixe incidido através da seguinte relação:

$$I = \frac{P}{A} = \frac{nhc}{\lambda \cdot \Delta t} \cdot \frac{1}{A} \left[\frac{W}{m^2 \cdot s} \right] \quad (5.17)$$

ou

$$n = \frac{I}{hc} \cdot \lambda \Delta t \cdot A \quad (5.18)$$

onde P é a potência incidida sobre a amostra, A é a área da amostra, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda do feixe de luz incidente e Δt o intervalo de tempo. Considerando N como sendo o número de fótons por unidade de área e unidade de tempo e, I , relacionada à irradiância da fonte luminosa tem-se que:

$$N = \frac{n}{A \cdot \Delta t} = \frac{I}{hc} \cdot \lambda \quad (5.19)$$

Esta relação mostra que, quanto maior o comprimento da onda da radiação incidida, maior o número de fótons necessários para resultar na mesma potência radiante, portanto,

$$N(x) = I(x) = \frac{I_0 \cdot \lambda}{hc} \cdot \exp[-\alpha(\lambda) \cdot x] \quad (5.20)$$

Se a fonte de luz utilizada fosse monocromática, e não tivesse espectros relativamente largos como são os espectros dos *LEDs* utilizados, bastaria utilizar a equação 5.20, para se obter N para o comprimento de onda em questão. Neste caso, é necessário utilizar o espectro normalizado de cada *LED*, $S(\lambda)$, de tal forma que sua integral seja 1. Dessa forma, a lei de *Beer-Lambert* resulta em:

$$N'(x) = \frac{I_0 \int_0^\infty \lambda \cdot S(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) \cdot x] d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda} \quad (5.21)$$

e, N' (equação 5.21) é a distribuição do número de fótons ao longo de um filme, considerando a iluminação por um *LED*.

No entanto, o número total de fótons absorvidos pelo material, $F(L)$, é a diferença entre o número de fótons que entra na amostra e o número de fótons que sai da amostra.

$$F(L) = N(x = 0) - N(x = L) \quad (5.22)$$

A uma distância x' no interior da amostra, o número total de fótons é a integral da densidade de fótons absorvidos nessa distância, dado por:

$$\begin{aligned} F(x') &= \int_0^{x'} n_0(x) dx = N(0) - N(x') \\ \int n_0(x) dx|_{x=x'} - \int n_0(x) dx|_{x=0} &= n_0(x) dx \Big|_{x=0} = N(0) - N(x') \\ \int n_0(x') dx' &= -N(x') \end{aligned} \quad (5.23)$$

ou ainda, a densidade de fótons é dada por:

$$n_0(x) = -\frac{d}{dx} N(x) \quad (5.24)$$

O cálculo feito até agora considera apenas a densidade de fótons absorvidos com o feixe passando uma única vez através da amostra. Mas se o eletrodo traseiro for refletivo, boa parte da luz que deveria sair da amostra, pois não foi absorvida pelo material, passará novamente pela amostra podendo ser novamente absorvida. Como a referência para o feixe muda, pois ele começa a ser atenuado a partir de $x = L$ até $x = 0$, tem-se que:

$$N_r = R_0 \frac{I_0}{hc} \int_0^{\infty} \lambda \cdot S(\lambda) \cdot \exp[-\alpha(\lambda)L] \cdot \exp[-\alpha(\lambda)(L-x)] d\lambda \quad (5.25)$$

onde, R_0 é o coeficiente de reflexão do metal, e a primeira exponencial é um fator que dá a atenuação do feixe até $x = L$. Dessa forma, a densidade de fótons absorvidos devido somente à reflexão será:

$$n_r(L - x) = \frac{d}{d(L - x)} N(L - x) = \frac{d}{dx} N(x) = n_r(x) \quad (5.26)$$

E nessa situação, a densidade total de fótons absorvidos será:

$$n_T = n_0(x) + n_r(x) \quad (5.27)$$

Nesse ponto, deve-se considerar que o feixe refletido poderá sofrer interferência com o feixe incidente, caso haja incidência de radiação coerente (*laser*), de tal forma que os dois feixes terão uma diferença de fase de $\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2\Delta x \cdot n$, e a intensidade variará de acordo com $I = 2I' \cdot \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right)$, portanto, considerando os efeitos de interferência, a intensidade do número de fótons será dada por:

$$N(x) = N_0(x) - N_r(x) + 2N_r(x) \int_0^\infty \delta(\lambda) \cdot \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda} \Delta x \cdot n\right] d\lambda \quad (5.28)$$

onde $\Delta x = L - x$. A densidade de fótons absorvidos será então:

$$n(x) = N(x) \cdot \frac{\int_0^\infty n_T dx}{\int_0^\infty N_T dx} \quad (5.29)$$

sendo que o termo $\frac{\int_0^\infty n_T dx}{\int_0^\infty N_T dx}$ dá a eficiência de absorção dos fótons no caso de ausência de interferência.

A equação 5.29 utiliza a relação de eficiência de absorção pois, quando se inclui efeitos de interferência, o perfil da distribuição de intensidade não segue mais a lei de *Beer-Lambert* e, conseqüentemente, a densidade de fótons absorvidos não pode mais ser obtida pela derivada do perfil da distribuição de intensidades de luz. No entanto, considerando que *LEDs* não são fontes de luz coerente e os feixes refletidos e incidentes

não são provenientes da mesma frente de onda, pode-se, praticamente, desprezar os efeitos de interferência.

Para calcular os efeitos das densidades de cargas nos espectros de capacitância, consideremos inicialmente um dielétrico sem cargas espaciais, ou seja, não iluminado. Com aplicação de uma tensão V , cargas positivas Q_+ se acumulam no eletrodo frontal e cargas negativas, Q_- se acumulam no eletrodo traseiro, *figura 5.2*.

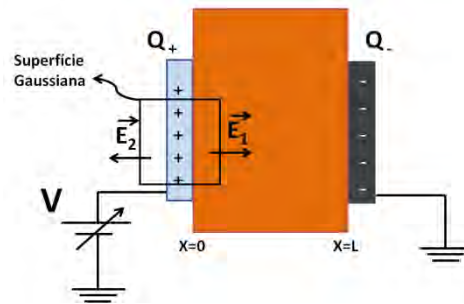


Figura 5.2 – Região de acúmulo de cargas positivas e negativas devido à aplicação de uma tensão positiva no eletrodo ITO da amostra.

A situação é tal que $|Q_+| = |Q_-|$ e aplicando a *Lei de Gauss* na superfície gaussiana da figura, temos que:

$$\int_S \vec{E} \cdot \hat{n} dA = \frac{Q}{\epsilon} \quad (5.30)$$

Se trouxermos a superfície gaussiana de tal forma que, no eletrodo frontal ela esteja dentro do metal, mas longe das cargas, temos que $\vec{E}_2 = \mathbf{0}$. Portanto, da equação de Gauss obtemos:

$$E_1 A = \frac{Q}{\epsilon} \Rightarrow E_1 = \frac{Q}{\epsilon A} \quad (5.31)$$

onde $\epsilon = k\epsilon_0$, é a permissividade elétrica do dielétrico. E considerando que $\int_0^L E_1 dx = V$ temos que $E_1 = V/L$ e portanto,

$$V = \frac{Q}{\epsilon A} \cdot L \quad (5.32)$$

mas sabemos que em um capacitor ideal, $CV = Q$, e substituindo na equação 4.28, obtém-se a expressão da capacitância de um capacitor de placas planas paralelas.

$$C = \frac{\epsilon A}{L} \quad (5.33)$$

Agora consideremos um dielétrico com cargas espaciais, ou seja, com o dispositivo sob iluminação, figura 5.3.

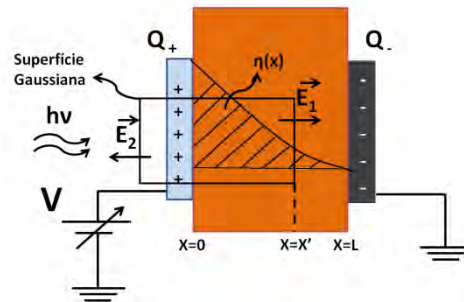


Figura 5.3 – Região de acúmulo de cargas positivas e negativas devido à aplicação de uma tensão positiva no eletrodo ITO da amostra juntamente com uma densidade de cargas espaciais $n(x)$ no volume do material.

Aplicando novamente a *Lei de Gauss* teremos:

$$\int_0^L \vec{E} \cdot \hat{n} dA = \frac{Q'(\text{liquida})}{\epsilon} \quad (5.34)$$

Se considerarmos a superfície gaussiana passando pelo eletrodo frontal, então $E_2 = 0$, e chegando até $x = L$, mais ainda dentro do dielétrico, teremos:

$$E_1 A = \frac{1}{\epsilon} \left[Q_+ + \int_0^L n(x) dx \right] = \frac{Q'}{\epsilon} \quad (5.35)$$

onde $Q_+ = CV$ é a carga total do exemplo anterior (capacitor sem cargas espaciais) e $E_l = V/L$, portanto:

$$\frac{V}{L}A = \frac{1}{\varepsilon} \left[CV + \int_0^L n(x) dx \right] = \frac{C'V}{\varepsilon} \quad (5.36)$$

ou ainda, substituindo a capacitância geométrica do dispositivo $C = \varepsilon L/A$, temos:

$$C' = \frac{\varepsilon A}{L} + \frac{1}{V} \int_0^L n(x) dx \quad (5.37)$$

A equação 5.37 mostra como, quanto maior a quantidade de cargas espaciais dentro do dielétrico, maior a capacitância C' do dispositivo sob iluminação. Posteriormente, mostraremos como podemos encontrar esses efeitos considerando campos variantes no tempo e por que razão, embora portadores fotogerados sejam criados aos pares (elétrons e buracos), teremos uma distribuição de portadores fotogerados líquida não nula.

5.2.3 Dependência da Capacitância com a Frequência Devido à Incidência de Luz

Nos cálculos anteriores, encontrou-se a densidade de fótons absorvidos por unidade de área e por unidade de tempo em um dispositivo iluminado por um LED. Estimamos agora, o efeito das distribuições de cargas geradas no espectro de impedância/capacitância.

Primeiramente, é bom saber que cada fóton absorvido irá gerar uma espécie excitada, um éxciton, que poder ser imaginado como um par elétron-buraco ligado eletrostaticamente. Esse éxciton pode decair para o estado fundamental radiativa (com emissão de um fóton) ou não radiativamente. Nesses casos, não há geração de portadores de cargas livre. Esses éxcitons, no entanto, podem ser dissociados e dar origem a um par elétron-buraco não ligado eletrostaticamente. Esses portadores de cargas, por sua vez, poderão sofrer recombinação no volume do material, ou seja, serem aprisionados por

defeitos ou impurezas, ou ainda, darem origem a portadores livres para se difundir ou se mover sob ação de um campo elétrico. Somente nessa última situação, haverá variação na condutividade ou na capacitância da amostra. A eficiência de fotogeração de portadores de carga livres pode ser razoavelmente pequena em dispositivos poliméricos. Em células solares as estruturas utilizadas são projetadas de modo a aperfeiçoar esse mecanismo. No entanto, mesmo assim, é relativamente difícil conseguir células solares poliméricas com eficiências quânticas externas (número de portadores coletados por fóton absorvido) maiores que cinco por cento. Em diodos emissores de luz, as estruturas são projetadas de forma a se minimizar esse efeito, pois o objetivo é justamente o contrário se obter luz emitida a partir da injeção de portadores através dos eletrodos. Portanto, vamos considerar que a densidade de portadores fotogerados seja algo do tipo:

$$n(x) = \Phi \cdot N(x) \cdot \Delta t \quad (5.38)$$

Onde, Φ é a eficiência quântica de geração, $N(x)$ a densidade de fótons absorvidos por unidade de área e unidade de tempo, e Δt um tempo arbitrário de exposição à luz. O parâmetro Φ pode assumir valores relativamente baixos, da ordem de 0,1% ou menos.

No entanto, como inicialmente as densidades de elétrons e buracos é a mesma, a densidade inicial de carga líquida é nula e não há efeito algum. Porém, como os eletrodos utilizados têm funções-trabalho diferentes, há a formação de um potencial intrínseco na amostra (*figura 5.4*) conhecido como potencial de *built-in*. No equilíbrio, e para nenhum campo elétrico aplicado, o potencial de *built-in* teria o efeito equivalente a polarizar a amostra negativamente no eletrodo de ITO (anodo). Consideremos inicialmente $V_{bi} \approx 0,8$ V.

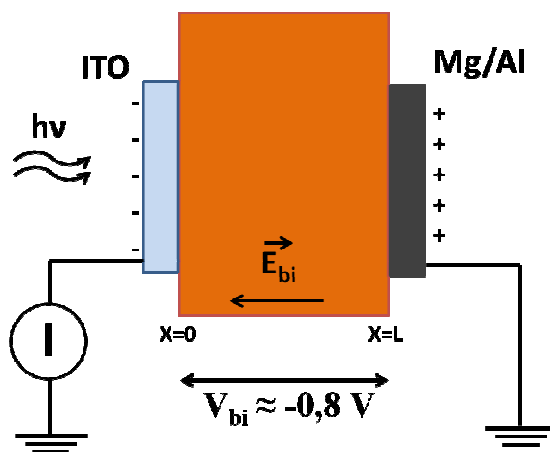


Figura 5.4 – Amostra polarizada devido à diferença da função trabalho dos eletrodos e formação do potencial de *built-in*.

Portanto, nessa situação os portadores de carga positivos foto-gerados são atraídos para o anodo (ITO) enquanto os portadores negativos são atraídos para o catodo (Mg/Al). Como consequência do potencial de *built-in*, uma distribuição de carga líquida não nula se formará no volume do material. Vamos estimar esta distribuição.

Considerando que em um dado intervalo de tempo Δt , são separadas duas densidades de carga de sinal oposto, assim como são geradas duas novas densidades de carga de sinal oposto, mas coincidentes, de forma que, num instante posterior igual a $2\Delta t$ elas são separadas e se gerará duas novas distribuições de cargas coincidentes e assim por diante (*figura 5.5*). Na figura abaixo, não consideramos que a densidade de carga no interior da amostra seja suficientemente alta de modo a alterar significativamente o campo elétrico local, que é considerado, aproximadamente, constante no interior da amostra. Embora essa situação nem sempre possa ser considerada verdadeira, no momento, a consideremos válida. Posteriormente, adicionaremos ao modelo a influência das cargas espaciais no campo local a partir da resolução da equação de Poisson no nosso sistema.

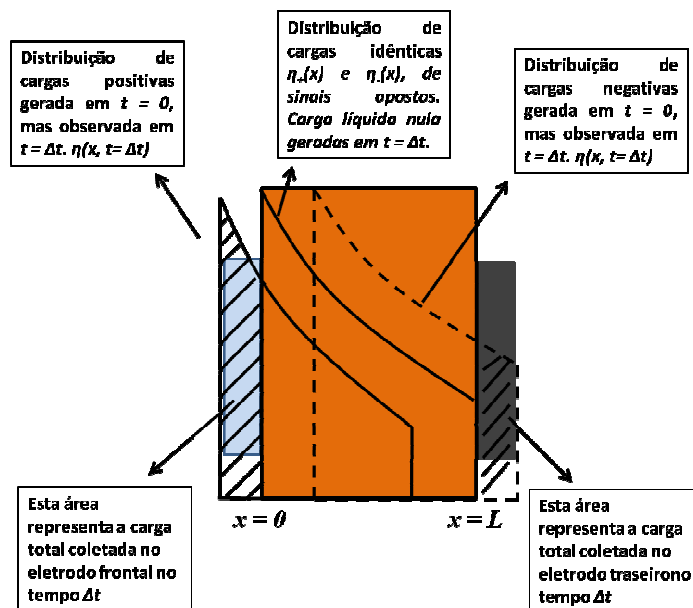


Figura 5.5 – Distribuição das densidades de carga geradas.

Nesta situação o regime estacionário será atingido quando as cargas positivas fotogeradas em $x = L$ atingirem o eletrodo frontal em $x = 0$ e as cargas negativas fotogeradas em $x = 0$ atingirem o eletrodo traseiro em $x = L$. Como em geral, a mobilidade de portadores de cargas negativas é diferente da dos portadores de cargas positivas em polímeros conjugados (a mobilidade de buracos pode ser mais de 100 vezes maior que a mobilidade de elétrons), o tempo que essas cargas levam para atingir seus respectivos eletrodos coletores é diferente.

A mobilidade eletrônica é definida por:

$$v = \mu E \quad (5.39)$$

onde, v é a velocidade média de arraste (ou *drift*) dos portadores em um dado campo elétrico E .

A mobilidade para buracos é:

$$\mu_h = \frac{v_h}{E} \quad (5.40)$$

A mobilidade para elétrons é:

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (5.41)$$

Como a distância percorrida para se atingir o estado estacionário é L , em ambos os casos, o tempo necessário para se atingir o estado estacionário, para buracos e elétrons, respectivamente, será:

$$\tau_h = \frac{L}{v_h} = \frac{L}{\mu_h E} = \frac{L^2}{\mu_e V_{bi}} \quad (5.42)$$

$$\tau_e = \frac{L}{v_e} = \frac{L}{\mu_e E} = \frac{L^2}{\mu_h V_{bi}} \quad (5.43)$$

onde, $E = V_{bi} / L$.

A densidade de portadores positivos irá evoluir no tempo (desprezando a difusão e transporte dispersivo, e considerando $V_{bi} < 0$) da seguinte forma:

$$\eta_+(x, t = \Delta t) = \eta_+(x, t = 0) + \eta_+(x + v_h \Delta t, t = 0) \quad (5.44)$$

Para evitar o problema de ocorrer uma situação “não física” de se calcular uma densidade de portadores fotogerados fora da amostra, é feito um pequeno ajuste em $x=L$, onde consideramos $v_h=0$ (somente para $x=L$). Portanto, a densidade de portadores positivos, no estado estacionário, se torna:

$$\eta_+(x, t = \tau_h) = \frac{\int_0^{\tau_h} N_+(x, t) dt}{\tau_h} \quad (5.45)$$

Considerando que $v_h = \mu_h E = \mu_h V_{bi}/L$

De forma análoga, a densidade de portadores negativos será dada por:

$$\eta_-(x + v_e \Delta t, t = \Delta t) = \eta_-(x + v_e \Delta t, t = 0) + \eta_-(x, t = 0) \quad (5.46)$$

e a densidade total no estado estacionário será:

$$\eta_-(x, t = \tau_e) = \frac{\int_0^{\tau_e} N_-(x, t) dt}{\tau_e} \quad (5.47)$$

da mesma forma que para a distribuição de portadores positivos, para evitar uma situação não física, considera-se que $v_e = 0$ para $x = 0$.

Se V_{bi} fosse positivo, em vez de negativo, bastaria usar as relações acima, mas permutando buracos por elétrons.

Como as duas distribuições de cargas espaciais deixarão de ter a mesma forma, surgirá uma densidade de carga líquida no estado estacionário, dada por:

$$\eta_{liq}(x) = \eta_+(x, \tau_h) - \eta_-(x, \tau_e) \quad (5.48)$$

No entanto, a distribuição de cargas espaciais em estado estacionário não é quem define o comportamento do espectro de impedância/capacitância. Somente cargas que respondam com a modulação do campo a.c. é que irão contribuir para a impedância complexa. Considerando que temos inicialmente duas distribuições de cargas espaciais, se

essas cargas responderem com a modulação a.c., elas irão interferir nos espectros de impedância/capacitância. Se considerarmos que, inicialmente, as duas distribuições de cargas espaciais têm, aproximadamente a mesma amplitude e que a mobilidade dos portadores positivos é muito maior que a dos negativos, podemos afirmar com segurança que somente a distribuição de carga espacial positiva (equação 5.45) irá determinar o comportamento da impedância complexa.

Consideremos que um tensão a.c. com uma amplitude efetiva V_{rms} e uma dada frequência f sejam aplicadas na amostra. Podemos considerar que, aproximadamente, durante um intervalo de tempo de meio ciclo [$T/2 = 1/(2*f)$], a amostra estará sujeita a uma tensão efetiva igual a V_{rms} e que, na outra metade do ciclo, sujeita a uma tensão efetiva de mesma amplitude, mas de sinal contrário.

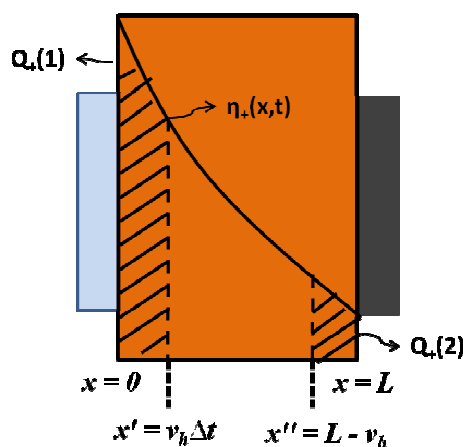


Figura 5.6 – Quantidade total de cargas amostradas em uma medida de impedância durante um ciclo da tensão a.c. aplicada.

Portanto, em um ciclo, a quantidade total de carga $Q_S = Q_+(1) + Q_+(2)$ será amostrada em uma medida de impedância (figura 5.6) Nessa figura, $\Delta t = T/2 = 1/(2*f)$ e $v_h = \mu_h V_{rms}/L$.

Portanto, a carga amostrada será dada por:

$$Q_S = \int_0^{x'} \eta_+(x, t) dx + \int_{L-x'}^L \eta_+(x, t) dx \quad (5.49)$$

onde $x' = \frac{\mu_h V_{rms}}{L} \cdot \frac{1}{2f}$.

Da expressão acima (equação 5.49), verifica-se que, se $x'=0$, as cargas espaciais não influenciarão em nada nas medidas de impedância. Tal condição é satisfeita nas seguintes situações:

- $\mu_h \rightarrow 0$ (mobilidade dos portadores muito baixa)
- $V_{rms} \rightarrow 0$ (sem modulação a.c. aplicada)
- $f \rightarrow \infty$ (altas frequências, em que a capacitância se aproxima da capacitância geométrica da amostra)

Essa expressão, portanto, está claramente de acordo com os resultados experimentais obtidos. A capacitância da amostra é, portanto:

$$C = \frac{\varepsilon A}{L} + \frac{1}{V_{rms}} [Q_S] = \frac{\varepsilon A}{L} + \frac{1}{V_{rms}} \left[\int_0^{x'} \eta_+(x, t) dx + \int_{x'}^L \eta_+(x, t) dx \right] \quad (5.50)$$

onde $x' = \frac{\mu_h V_{rms}}{L} \cdot \frac{1}{2f}$.

Podemos, portanto, a partir dos resultados obtidos, por exemplo, determinar a mobilidade dos portadores positivos no material. Como foi descrito anteriormente, o modelo acima nos dá somente uma aproximação da real influência das cargas espaciais fotogeradas nos espectros de impedância/capacitância, pois desprezamos a influência dessas cargas espaciais no campo elétrico local, considerando que os perfis das densidades

de cargas fotogeradas não se alteram no tempo, o que não é verdade. Embora o modelo anterior não seja exato ou tenha apenas uma validade limitada, o trabalho para implementar os cálculos numéricos computacionais é relativamente simples. Um modelo mais preciso e apropriado, considerando os efeitos da variação das densidades de cargas espaciais no campo local, foi desenvolvido e será apresentado a seguir. Vale ressaltar, no entanto, que esse modelo requer um maior trabalho para implementação computacional dos cálculos numéricos

5.2.4 Modelo para determinar a densidade de cargas espaciais devido à incidência de luz e durante uma medida de impedância/capacitância.

Vamos considerar a situação abaixo.

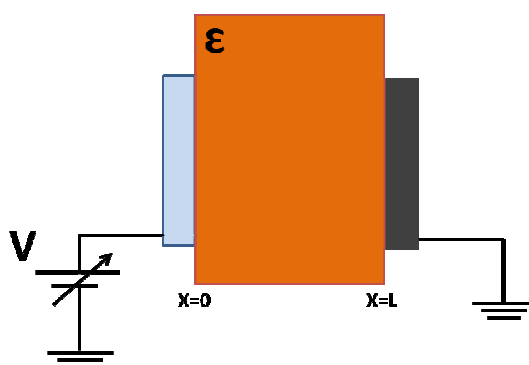


Figura 5.7 – Representação de um dispositivo com camada ativa orgânica de espessura L no qual é aplicado um potencial positivo em seu eletrodo frontal.

A relação entre qualquer densidade de cargas no interior do dielétrico e o campo elétrico é dada pela equação de Poisson:

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{n(x)}{\varepsilon} \quad (5.51)$$

e a condição de contorno para o campo elétrico é dada por:

$$\int_0^L E(x)dx = -\Delta V \quad (5.52)$$

mas $\Delta V = V(L) - V(0)$ onde $V(L) = 0$ e $V(0) = V$ portanto:

$$\int_0^L E(x)dx = V. \quad (5.53)$$

Considerando a situação particular onde $n(x) = 0$, temos que $\frac{\partial E(x)}{\partial x} = 0$, o que significa que $E(x) = 0$ ou constante, como consequência

$$\int_0^L E(x)dx = V \Rightarrow E \int_0^L dx = V \Rightarrow E = \frac{V}{L} \quad (5.54)$$

ou seja, se não existem cargas espaciais no interior da amostra o campo elétrico na amostra é constante e igual a V/L .

Voltando ao caso geral,

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{n(x)}{\varepsilon} \quad (5.55)$$

$$\int \frac{\partial E(x)}{\partial x} dx = \int \frac{n(x)}{\varepsilon} dx \quad (5.56)$$

$$\int_0^L \frac{\partial E(x)}{\partial x} dx = \int_{E(x=0)}^{E(x=L)} dE(x) = \int_0^L \frac{n(x)}{\varepsilon} dx \quad (5.57)$$

$$E(x=L) - E(x=0) = \int_0^L \frac{n(x)}{\varepsilon} dx + cte \quad (5.58)$$

no entanto, se $n(x) = 0$, então, $E(x=L) - E(x=0) = cte$. Mas como vimos, que se $n(x) = 0 \Rightarrow E(x) = V/L$, para qualquer valor de x , $E(L) = E(0) = V/L$ e portanto, o valor da constante é zero.

Na situação geral obtém-se:

$$E(x') = \int_0^{x'} \frac{n(x)}{\varepsilon} dx + E(0) \quad (5.59)$$

ou seja, é necessário saber o valor de $E(0)$ para saber o valor do campo em qualquer posição da amostra.

Tomando $\int_0^L E(x) dx = V$,

$$\int_0^L \int_0^{x'} \frac{n(x)}{\varepsilon} dx dx' + \int_0^L E(0) dx' = V \quad (5.60)$$

$$E(0) = \frac{V}{L} - \frac{1}{L} \left[\int_0^L \int_0^{x'} \frac{n(x)}{\varepsilon} dx dx' \right] \quad (5.61)$$

portanto, a expressão dada pela *equação 5.59* torna-se:

$$E(x') = \frac{V}{L} + \int_0^{x'} \frac{n(x)}{\varepsilon} dx - \frac{1}{L} \left[\int_0^L \int_0^{x'} \frac{n(x)}{\varepsilon} dx dx' \right] \quad (5.62)$$

Derivando a *equação 5.62* em relação à x' , encontra-se a equação de Poisson:

$$\frac{\partial E(x')}{\partial x'} = n(x') \quad (5.63)$$

No entanto, a *equação 5.63* apresenta somente a distribuição do campo elétrico para uma condição estática. Para incluirmos a dependência temporal, devemos tomar:

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x'} = \frac{n(x, t)}{\varepsilon} \quad \text{e} \quad \int_0^L E(x) dx = V$$

Dessa forma,

$$\int \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} dx = \int \frac{n(x, t)}{\varepsilon} dx \quad (5.64)$$

porém, $dE(x, t)$ pode ser escrito como:

$$dE(x, t) = \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} dx + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} dt \quad (5.65)$$

Logo

$$\int dE(x, t) - \int \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} dt = \int \frac{n(x, t)}{\varepsilon} dx \quad (5.66)$$

$$E(x', t') - E(x = 0, t = 0) = \int_0^{x'} \frac{n(x, t)}{\varepsilon} dx + \int_0^{t'} \frac{\partial E(x', t)}{\partial t} dt \quad (5.67)$$

$$E(x', t') = \int_0^{x'} \frac{n(x, t)}{\varepsilon} dx + \int_0^{t'} \frac{\partial E(x', t)}{\partial t} dt + E(x = 0, t = 0) \quad (5.68)$$

No entanto, podemos encontrar uma solução mais simples considerando:

$$dE(x, t) = \frac{\partial E(x, t)}{\partial x} dx + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} dt = \frac{n(x, t)}{\varepsilon} dx + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} dt \quad (5.69)$$

$$\frac{dE(x, t)}{dt} = \frac{n(x, t)}{\varepsilon} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} \quad (5.70)$$

mas como $\frac{dx}{dt} = v(x, t) = \mu E(x, t)$

$$\frac{dE(x, t)}{dt} = \frac{n(x, t)}{\varepsilon} \mu E(x, t) + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} \quad (5.71)$$

porém, $n(x, t)\mu = n_h(x, t)\mu_h + n_e(x, t)\mu_e$

$$\frac{dE(x, t)}{dt} = \frac{1}{\varepsilon} [n_h(x, t)\mu_h E(x, t) + n_e(x, t)\mu_e E(x, t)] + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} \quad (5.72)$$

Considerando que $\mu_h \gg \mu_e$ e que $n_h \approx n_e$,

$$\frac{dE(x, t)}{dt} \approx \frac{\mu_h}{\varepsilon} n_h(x, t)E(x, t) + \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} \quad (5.73)$$

$$E(x', t') = \frac{\mu_h}{\varepsilon} \int_0^{t'} n_h(x, t)E(x, t)dt + E(x, t') - E(x, t = 0) + E(x = 0, t = 0) \quad (5.74)$$

Considerando $\int_0^L E(x', t')dx = V$

$$V = \frac{\mu_h}{\varepsilon} \int_0^L \int_0^{t'} n_h(x, t)E(x, t)dt dx + \int_0^L [E(x, t') - E(x, t = 0)]dx + E(x = 0, t = 0)L \quad (5.75)$$

$$E(x = 0, t = 0) = \frac{V}{L} - \frac{1}{L} \left[\frac{\mu_h}{\varepsilon} \int_0^L \int_0^{t'} n_h(x, t)E(x, t)dt dx + \int_0^L [E(x, t') - E(x, t = 0)]dx \right] \quad (5.76)$$

A expressão da equação 5.76 mostra que $E(x = 0, t = 0) = V/L$ e o campo elétrico na posição $x = x'$ e no tempo $t = t'$ é dado pela equação 5.78 abaixo:

$$E(x = x', t = t') = \frac{\mu_h}{\varepsilon} \int_0^{t'} n_h(x, t)E(x, t)dt + [E(x, t') - E(x, t = 0)] + \frac{V}{L} - \frac{1}{L} \left[\frac{\mu_h}{\varepsilon} \int_0^L \int_0^{t'} n_h(x, t)E(x, t)dt dx + \int_0^L [E(x, t') - E(x, t = 0)]dx \right] \quad (5.78)$$

A equação 5.78 pode ser resolvida numericamente considerando que $x' = x + \Delta x$, $t' = t + \Delta t$, $E(x = 0, t = 0) = V/L$ e que $n(x, t = 0)$ é a distribuição de carga estática gerada pela incidência de luz.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

Os resultados das medidas de corrente *versus* tensão (*I-V*) permitiram fazer uma análise da fotocondutividade dos dispositivos estudados, de estrutura ITO/PEDOT:PSS/POLÍMERO/Mg/Al, e concluir que o aumento da condutividade na camada polimérica destes dispositivos, principalmente quando operados no modo reverso, se deve à geração de novos portadores de cargas no volume da amostra e está associada à absorção da radiação eletromagnética do espectro visível pelo qual foi iluminado. Além disso, devido à utilização de dois eletrodos com diferentes funções trabalho, observou-se um efeito fotovoltaico nos dispositivos, com o surgimento de uma tensão de circuito aberto e uma corrente de curto-circuito. Os resultados de eletroluminescência apresentados serviram apenas para a verificação qualitativa deste efeito nos dispositivos

Nas medidas de espectroscopia de impedância/capacitância (medidas a.c.) realizadas também foram observadas alterações devido às diferentes condições de iluminação. Os espectros de impedância real, tanto para o MDMO-PPV quanto para o SY-PV, além de variarem com a frequência do sinal aplicado, também sofreram mudanças devido à incidência de luz em faixas de comprimentos de onda bem absorvidos. Quanto aos espectros de capacitância, observou-se que, para altas frequências, ($f > 10^4$ Hz), os

valores de capacitância não se alteram com o comprimento de onda da luz incidente, no entanto, no domínio de baixas frequências, ocorrem variações nos valores de capacitância dos dispositivos relacionados ao aumento do número de portadores de cargas gerados na amostra e a forma como esses portadores se distribuem no volume do filme. Esse comportamento é regido pela forma como a luz é incidida sobre o polímero, determinado pelo coeficiente de absorção; e a variação da quantidade de cargas geradas em função do comprimento de onda, determinado pelo rendimento quântico do polímero.

Como sugestão de complementos futuros deste trabalho, propõe-se a realização de simulações computacionais com o propósito de ajustar as curvas de impedância/capacitância obtidas dos dispositivos, quando no escuro, a circuitos RC equivalentes. Com a iluminação, é evidente que o comportamento dos espectros de impedância e capacitância não podem ser ajustados às respostas características de circuitos equivalentes. Neste caso, propõe-se, para continuação deste trabalho, a realização de simulações computacionais, que leva em consideração os espectros de emissão dos *LEDs* utilizados para iluminação e o espectro de absorção dos materiais utilizados como camada ativa, para que se possa calcular a distribuição dos fótons absorvidos nos dispositivos caracterizados e, em seguida, fazer um ajuste com a teoria proposta no capítulo 5. A principal contribuição do trabalho provém de se fazer um estudo mais detalhado de como fatores, como comprimento de onda e intensidade da luz incidente, afetam os espectros de impedância/capacitância de dispositivos eletrônicos orgânicos. O modelo desenvolvido, embora embasado em princípios físicos fundamentais, até onde se sabe, nunca foi publicado na literatura. A aplicação deste modelo traz luz aos processos de fotogeração e de transporte de portadores de cargas em dispositivos optoeletrônicos orgânicos e poderá

ser utilizado para prever as propriedades de novas estruturas ou arquiteturas de dispositivos que possam apresentar maior eficiência ou desempenho.

Anexos

A – Coordenadas de Cores CIE

Existem diversos métodos de sistematização do espaço de cores que podem ser utilizadas para a especificação da aparência das cores ou da diferença entre as cores, mas ainda não há um sistema de cores perfeitos para nenhuma das duas finalidades^{21,22}. Grande parte dos sistemas de diferenças de cores foi desenvolvida pela *Commision Internationale L'Eclairage* a (Comissão Internacional da Iluminação) – CIE – em 1931, tornando a colorimetria tecnicamente viável.

A retina humana possui três tipos de cones, com sensibilidade máxima em diferentes regiões do espectro visível, mas com grande sobreposição entre as faixas espectrais de absorção de luz. Diferentes misturas das três cores primárias, vermelho (700 nm), verde (546,1 nm) e azul (435,8 nm), possibilitam a formação de todas as cores possíveis de serem percebidas pelo homem. Dessa forma, as cores podem ser obtidas quando se tem as proporções adequadas para cada cor primária.

O sistema de cores CIE 1931 (XYZ) é conhecido pelo seu diagrama de cromaticidade, *figura A1*. A forma tridimensional do sistema pode ser obtida calculando-se as coordenadas do terceiro eixo (Y), o eixo da luminância, somada às coordenadas dos dois eixos de cromaticidade x e y . Neste diagrama estão representadas as cores puras, ou

monocromáticas, e também as misturas delas para cada coordenada cromática. O diagrama de cromaticidade, ou diagrama cromático, tem por origem uma transformação matemática e representa no seu contorno as cores puras, sendo a linha que une as duas extremidades do espectro visível chamada de *linha púrpura*. O branco, por sua vez, está localizado em sua porção mais central ($x = 0,33$; $y = 0,33$) e sua determinação resulta da combinação dos três comprimentos de onda adotados como primários.

O cálculo da coordenada de cromaticidade CIE para um determinado objeto colorido requer a multiplicação da sua potência espectral em cada comprimento de onda vezes um fator de ponderação para cada uma das cores *RGB* correspondentes, dando como resultado três valores denominado de triestímulo a partir dos quais as coordenadas de cromaticidade são determinadas.

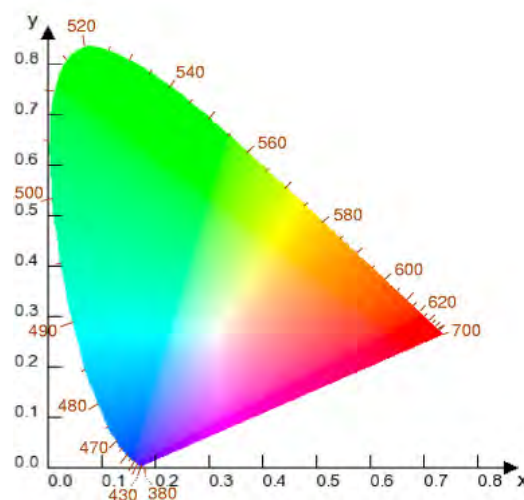


Figura A1 – Diagrama cromático do sistema de cores CIE. As cores são especificadas por sua coordenada de cromaticidade (x,y).

No sistema, X, Y, e Z representam cada um dos valores absolutos da mistura das três cores primárias necessárias para a equiparação com cada uma das cores espectrais. Os valores de x, y e z representam as coordenadas da cromaticidade e são obtidas da seguinte forma: $x = X/(X + Y + Z)$, $y = Y/(X + Y + Z)$ e $z = Z/(X + Y + Z)$. Na representação

gráfica do diagrama as informações são representadas em x , y e Y . As coordenadas x e y são os coeficientes correspondentes às quantidades relativas de duas das três cores primárias e a da terceira, z , é obtida por diferença, uma vez que $x + y + z = 1$. Estas três coordenadas correspondem às proporções de cada uma das três cores primárias para construir cada cor espectral.

B – Resultados da Simulação para a Distribuição de Fótons Absorvidos pelos Dispositivos

Os resultados apontados neste anexo são provenientes das simulações realizadas segundo o modelo proposto na *seção* 5.2.2 deste trabalho, que descreve a densidade de cargas fotogeradas devido à incidência de luz. Além disso, avalia a distribuição de fótons absorvidos no volume das camadas ativas poliméricas devido à incidência direta e a reflexão do feixe no eletrodo traseiro. Nestas simulações são levados em consideração os espectros normalizados de emissão dos *LEDs* comerciais assim como os espectros de absorção do MDMO-PPV e do SY-PPV. A densidade de portadores fotogerados é proporcional a essa distribuição de fótons absorvidos.

As *figuras B1 e B2* mostram os resultados das simulações para a absorção de fótons ao longo da distância dos filmes de MDMO-PPV e SY-PPV, respectivamente, quando sob a incidência de luz em diferentes comprimentos de onda e diferentes intensidades. Observa-se que, quando o comprimento de onda é bem absorvido pelo polímero, a distribuição de fótons absorvidos é maior na interface de entrada da luz e vai diminuindo ao longo do caminho em direção à interface reflexiva – polímero/metál, além de que o número de fótons absorvidos é maior quanto maior é a intensidade da luz incidida. Para incidência de luz alaranjada, cujo comprimento de onda não é tão bem absorvido pelos dois polímeros e para incidência de luz verde, cujo comprimento de onda não é bem

absorvido pelo polímero SY-PPV, observa-se um patamar de absorção de fótons, de menor intensidade, ao longo da espessura do filme.

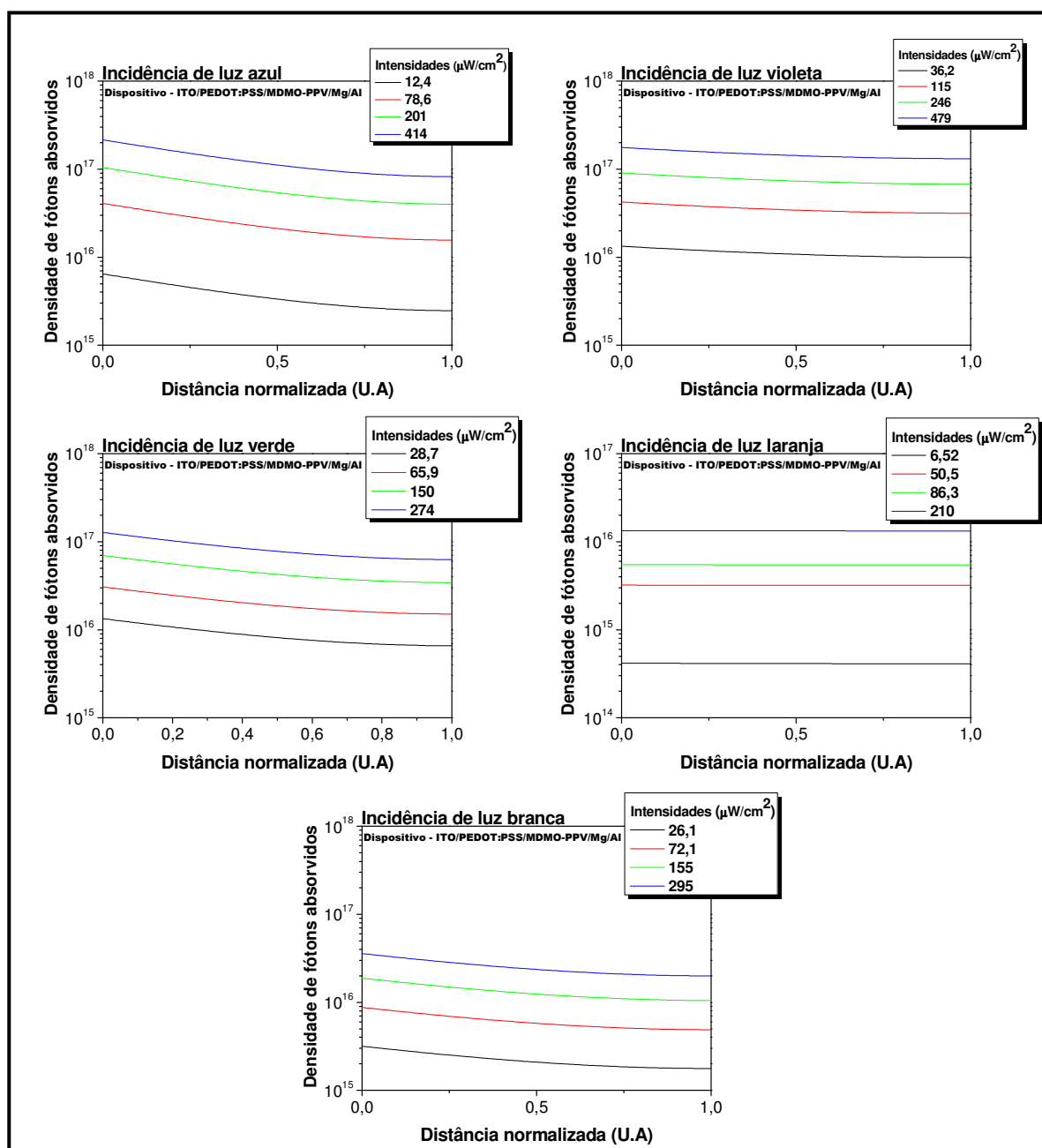


Figura B1 – Gráfico da distribuição de fótons absorvidos ao longo da distância do filme de MDMO-PPV utilizado como camada ativa dos *OLEDs* caracterizados quando sob a incidência de luz em diferentes comprimentos de onda.

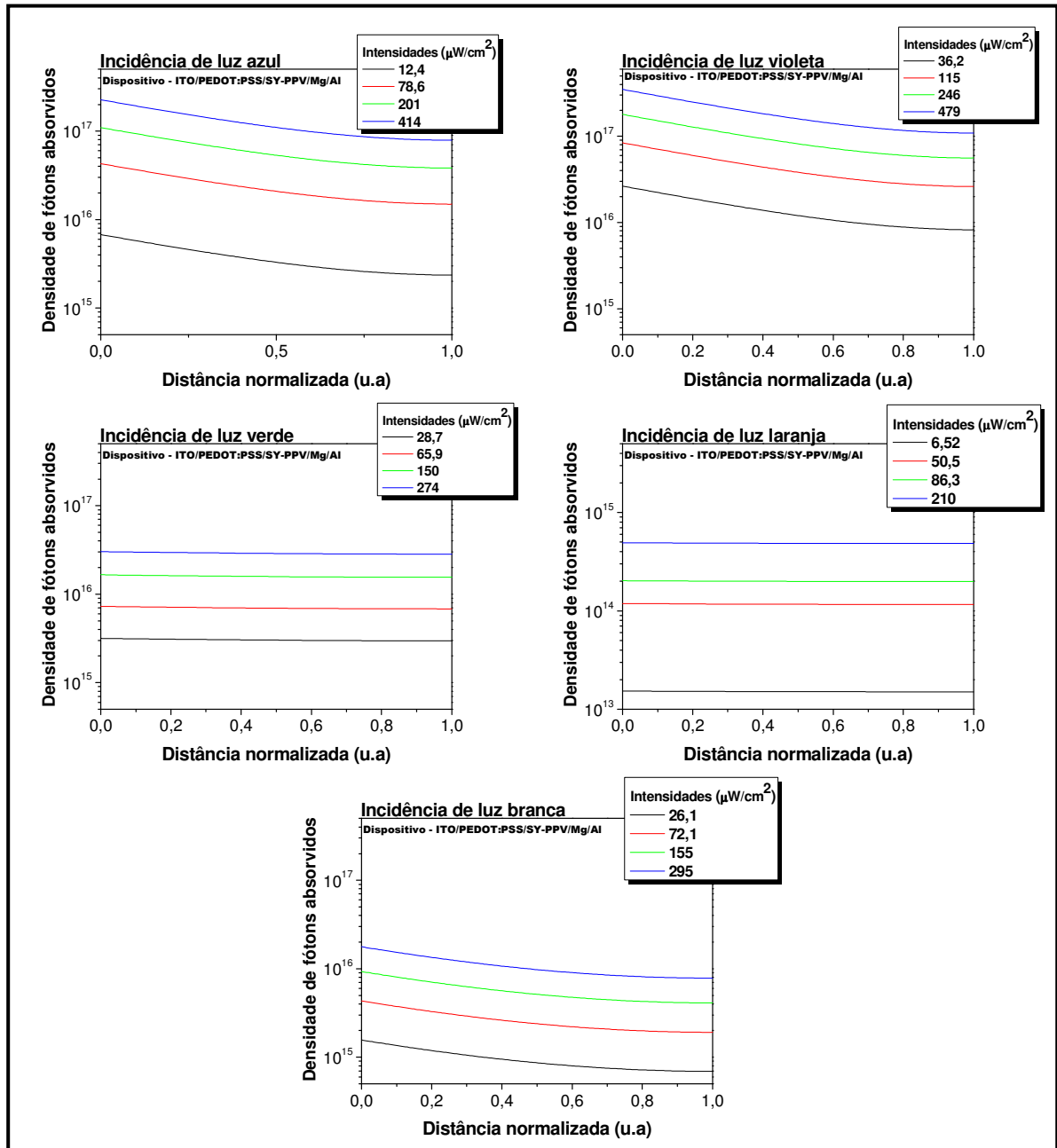


Figura B2 – Gráfico da distribuição de fótons absorvidos ao longo da distância do filme de SY-PPV utilizado como camada ativa dos *OLEDs* caracterizados quando sob a incidência de luz em diferentes comprimentos de onda.

Referências

- ¹ CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v.39, n.17, p. 1098-1101, 1977.
- ² BURROUGHES, J. H.; JONES, C. A.; FRIEND, R. H. New Semiconductor Device Physics in Polymer Diodes and Transistors. **Nature**. v. 335, p. 137-141, 1998.
- ³ BURROUGHES, J. H. et al. Light-Emitting Diodes based on Conjugated Polymers. **Nature**. v. 347, p. 539-541, 1990.
- ⁴ LEWIS, J. S.; WEAVER, M. S. Thin-film Permeation-Barrier Technology for Flexible Light-Emitting Devices. **IEEE Journal: Selected Topics in Quantum Electronics**. v.10, p. 45-57, 2004.
- ⁵ KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Material & Solar Cells**. v. 93, p. 394-412, 2009.
- ⁶ DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MALENFANT, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. **Advanced Materials**. v. 14, p. 99-117, 2002.
- ⁷ SIRRINGHAUS, H.; TESSLER, N.; FRIEND, R. H. Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. **Science**. v. 208, p. 1741-1744, 1998.
- ⁸ GUSTAFSSON, G. et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. **Nature**, v. 357, p. 477-479, 1992.
- ⁹ ROMAN, L.S.; BERGGREN, M.; INGANAS, O. Polymers diodes with high rectification. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 3557, 1999.
- ¹⁰ YANG, Y.; HEEGER, A. J. **Nature**. v. 372, p. 344, 1994.
- ¹¹ TESSLER, N.; DENTON, G. J.; FRIEND, R. H. Lasing from conjugated-polymer microcavities. **Nature**, v. 382, p. 695-697, 1966.
- ¹² BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 11, p. 15, 2001.
- ¹³ KATO, K.; BRAUN, C. L. The photoconduction threshold in anthracene single crystals. **Journal Chemical Physics**, v. 72, p. 172, 1980.
- ¹⁴ CAZATI, T. Efeitos da fotocondução em diodos com camada ativa de derivados de poli(p-fenileno vinileno) (PPV). **Tese de doutorado** - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- ¹⁵ CAZATI, T. et al. Efficiency of extrinsic and intrinsic charge-carrier photogeneration process obtained from the steady-state photocurrent action spectra of poly(p-phenylene vinylene) derivatives. **Applied Physics A**. v. 108, p. 545-550, 2012.

- ¹⁶ KAO, K. C.; HWANG, W. Electrical Transport in solids with particular reference to organic semiconductors. **Oxford**. v. 14, p. 569-653, 1981.
- ¹⁷ PAI, D. M. Transient Photoconductivity in Poly(N-Vinylcarbazole). **Journal of Chemical Physics**. v. 52, n. 5, p. 2285, 1970.
- ¹⁸ SANTOS, L. F. Estudos de processos de transportes em dispositivos poliméricos emissores de luz. **Tese de doutorado** – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ¹⁹ CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de Impedância no Laboratório de Ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.
- ²⁰ BOTTCHER CARL, J. F.; BORDEWIJK P. Dielectrics in time-dependent fields. 2d completely rev. ed. Amsterdam; New York : Elsevier Scientific Pub. Co., 1978.
- ²¹ FEITOSA-SANTANA, C. et al. Espaço de Cores. **Psicologia USP**, v.17, p. 35-62, 2006.
- ²² SANTOS, L. F; PEREIRA, C. J. Composição de Cores através da Calibração Radiométrica e Fotométrica de LEDs: Teoria e Experimento. Submetido à **Revista Brasileira de Ensino de Física**.