

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Estudo da interface $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$.

Bruno Souza Zanatta

**Uberlândia - MG
2021**

Bruno Souza Zanatta

Estudo da interface Cu_{2-x}Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta
Coorientador: Prof. Dr. Erick Piovesan

UBERLÂNDIA
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

Z27e
2021

Zanatta, Bruno Souza, 1997-
Estudo da interface Cu₂-xSe/PEDOT:PSS/MEH-PPV [recurso eletrônico] / Bruno Souza Zanatta. - 2021.

Orientador: Alexandre Marletta.

Co-orientador: Erick Piovesan.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5009>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Marletta, Alexandre, 1970-, (Orient.). II. Piovesan, Erick, 1978-, (Co-orient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário - CRB-6/3408



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpqfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	Vinte e sete de julho de 2021	Hora de início:	15:05	Hora de encerramento:	19:00
Matrícula do Discente:	11922FIS001				
Nome do Discente:	Bruno Souza Zanatta				
Título do Trabalho:	Estudo da interface Cu _{2-x} Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de novos eletro semicondutores inorgânicos para aplicação em PLEDs				

Reuniu-se por meio de Vídeo conferencia a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU; Eralci Moreira Terézio - UFMT e Alexandre Marletta - INFIS/UFU orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr. Alexandre Marletta, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por Eralci Moreira Terézio, Usuário Externo, em 27/07/2021,



às 21:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/07/2021, às 22:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Marletta, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/07/2021, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2934813** e o código CRC **E99DD917**.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Ercília e Paulo, e ao meu irmão Gabriel, por me apoiarem durante minha jornada profissional, fornecendo todo o suporte que preciso para atingir meus sonhos e objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, Sra. Ercília M^a de Souza Zanatta, que dedicou sua vida a formação dos seus filhos, estando sempre de olho se eles estavam estudando ou jogando vídeo game. A mulher quem me mostrou e me ensinou a ser criativo e detalhista durante a criação e desenvolvimento de todos os projetos escolares que fiz em minha vida.

Ao meu irmão, Gabriel Souza Zanatta, que me ensina todos os dias a ser uma pessoa melhor. Analisar tudo com diferentes perspectivas sempre pensando na solução e não no problema. E por financiar minha vida e o ru.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Marletta por sua orientação, conselhos e ensinamentos que me ajudam a ser um pesquisador melhor a cada dia.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Erick Piovesan por me auxiliar durante momentos de grande importância.

Ao Prof. Dr. Maurício Foschini por me auxiliar em toda a parte eletrônica do laboratório, por sua paciência durante os momentos que o procurei em busca de soluções para os equipamentos e por suas dicas sobre o universo 3D.

Ao Prof. Dr. José Tozoni por me ajudar a entender melhor sobre eletrônica e me auxiliar com a montagem dos dispositivos eletrônicos do laboratório.

À Dra. Silésia por me acompanhar, aconselhar e me ensinar os métodos de preparo das amostras desenvolvidas neste trabalho.

Ao Carlão por me ajudar com seus serviços na oficina mecânica que possibilitaram a construção de diversas peças usadas nos equipamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Guilherme por me ajudar com as medidas de AFM e em conseguir me aventurar na área da impressão 3D.

Aos meus colegas e amigos de turma, que foram cruciais para meu sucesso no mestrado. Em especial aos meus amigos Rafael e José, pelo apoio e incentivo que recebi de vocês em minha jornada.

A todos os professores com quem cursei e que me guiaram nas matérias do mestrado. E ao corpo docente, secretários e técnicos administrativos da universidade.

Agradeço a CAPES e ao CNPQ, pelo fomento e pela bolsa.

E meu muito obrigado a todos que de alguma forma me auxiliaram durante o mestrado.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
I. RESUMO.....	iv
II. ABSTRACT	v
III. LISTA DE FIGURAS.....	vi
IV. LISTA DE TABELAS	xi
V. LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
VI. LISTA DE SÍMBOLOS	xv
1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
2.1. Polímeros	8
2.2. Física de Semicondutores	8
(i) Junção p-n.....	10
(ii) Modelo matemático.....	12
(iii) Polímeros Semicondutores.....	16
(iv) OLEDs.....	18
(v) Injeção, transporte de cargas e processos ópticos em materiais orgânicos ..	19
2.3. Absorção Óptica Linear	22
(i) Excitação e emissão em polímeros conjugados	23
2.4. Microscopia de Força Atômica.....	23
2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
(i) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	25
2.6. Resistência de Folha	25
3. CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Amostras de Vidro/FTO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al.....	27
(i) Cortando as lâminas de Vidro/FTO	27
(ii) Decapagem do FTO	28

(iii)	Deposição do PEDOT:PSS sobre o Vidro/FTO.....	30
(iv)	Deposição de MEH-PPV em amostras de Vidro/FTO/PEDOT:PSS e Vidro/FTO	31
(v)	Depositando o Alumínio sobre as amostras	33
(vi)	Fazendo o contato no dispositivo	38
(vii)	Preparando filmes de Cu _{2-x} Se.....	39
(viii)	Deposição da camada de PEDOT:PSS nos filmes de Cu _{2-x} Se	45
(ix)	Deposição da camada de MEH-PPV nos filmes de Cu _{2-x} Se	46
(x)	Medida dos espectros de absorção	46
(xi)	Aquisição de imagens de AFM	47
(xii)	Medidas de 4 pontas	48
(xiii)	Medidas elétricas com controle de temperatura e medidas ópticas	49
(xiv)	Espectros de EDS.....	50
4.	CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1.	Conversão dos filmes de cobre para seleneto de cobre	51
4.2.	Os espectros de Absorção	52
4.3.	Imagens de AFM	57
4.4.	Medidas de EDS	60
4.5.	Medidas elétricas	61
4.6.	Medidas ópticas	70
5.	CAPÍTULO 5 – Conclusão.....	74
5.1.	Perspectivas futuras	76
6.	CAPÍTULO 6 – Referências.....	77
7.	CAPÍTULO 7 – APÊNDICES	85
7.1.	Anexos	85
(i)	Anexo 1 – Preparando o sistema para medidas em função da temperatura.....	85
(ii)	Anexo 2 – Medidas teste de corrente-tensão de resistências e diodos	89

(iii) Anexo 3 – Dados das medidas de AFM.....	91
(iv) Anexo 4 – Dados das medidas de Absorção	93
(v) Anexo 5 – Teste de conversão para os filmes de seleneto de cobre.....	94
7.2. Publicações	96
(i) Artigos Publicados.....	96

I. RESUMO

Neste trabalho, foi feito um estudo da interface $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$, com medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM), elétricas e ópticas. Foram produzidos filmes de cobre (Cu) em diferentes espessuras com processo de evaporação do cobre sobre transparência de projetor (poliéster, comercializado para impressão a laser). Em sequência os filmes foram convertidos em diferentes tempos de conversão para produzir a primeira camada dos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs). A camada de seleneto de cobre (Cu_{2-x}Se), responsável pela injeção de buracos no dispositivo, é um material com potencial para ser um alternativo aos óxido de estanho e índio ou óxido de estanho dopado com flúor, os quais estão a mais tempo no mercado. Feita a conversão do Cu em Cu_{2-x}Se , foram depositadas as camadas de poli(3,4-etilenodioxifenol):poli(estireno sulfonado) (injetor de buracos), poli(2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno) (camada ativa) e por fim o Alumínio (injetor de elétrons). Os resultados de AFM possibilitaram o entendimento da morfologia da superfície dos filmes após a deposição do cobre, suas espessuras e a conversão para os filmes de Cu_{2-x}Se e suas espessuras. Para verificar a pureza dos filmes foram feitas medidas de Espectroscopia por Energia Dispersiva, comprovando a pureza nos processos de evaporação e conversão dos filmes. Com as medidas elétricas, foram obtidos os valores de resistência de folha dos eletrodos de Cu_{2-x}Se e verificado que existe um tempo de conversão para que o dispositivo opere com injeção de portadores de carga (buracos) apenas por efeito de tunelamento direto. Esse tempo de conversão é de 30 segundos para o filme de cobre de 40 nm de espessura.

Palavras-chave: seleneto de cobre, tunelamento direto, resistência de folha, tempo de conversão.

II. ABSTRACT

In this work, a study was made of the $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$ interface, with measurements of Atomic Force Microscopy (AFM), electrical and optical. Copper (Cu) films were produced in different thicknesses with copper evaporation process on projector transparency (polyester, sold for laser printing). The films were then converted at different conversion times to produce the first layer of organic light-emitting diodes (OLEDs). The copper selenide layer (Cu_{2-x}Se), responsible for injecting holes in the device, is a material with the potential to be an alternative to tin and indium oxide or fluorine-doped tin oxide, which are longer in the Marketplace. After the conversion of Cu to Cu_{2-x}Se , layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(sulfonated styrene) (hole injector), poly(2-methoxy 5-(2'-ethyl-hexyloxy)) were deposited -1,4-phenylene-vinylene) (active layer) and finally Aluminum (electron injector). The AFM results made it possible to understand the surface morphology of the films after copper deposition, their thickness and the conversion to Cu_{2-x}Se films and their thickness. To verify the purity of the films, measurements were taken by Energy Dispersive Spectroscopy, proving the purity in the evaporation and conversion processes of the films. With the electrical measurements, the sheet resistance values of the Cu_{2-x}Se electrodes were obtained and it was verified that there is a conversion time for the device to operate with injection of charge carriers (holes) only by direct tunneling effect. This conversion time is 30 seconds for the 40 nm thick copper film.

Keywords: copper selenide, direct tunneling, sheet resistance, conversion time.

III. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação fictícia da estrutura de uma cadeia polimérica com diversas ramificações laterais.	8
Figura 2: Representação fictícia da junção p-n com o semiconductor tipo n a direita e tipo p a esquerda. ϵ é o campo elétrico formado na junção.	12
Figura 3: Esquema representativo das bandas de condução e de valência dos semicondutores (a) tipo n, (b) tipo p e (c) da junção p-n.....	13
Figura 4: (a) Curva modelo de um gráfico de corrente-tensão com V_d a tensão aplicada, I_d a corrente medida e V_o a tensão da barreira de potencial. [61] (b) Exemplo de aplicação da técnica de análise gráfica “Piecewise linear model”. [62].....	14
Figura 5: (a) Diagrama de bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes. (b) Entre dois átomos de carbono, a superposição de dois orbitais sp^2 formam uma ligação σ e de dois orbitais p_z forma uma ligação π . [68]	17
Figura 6: Nomes, fórmulas estruturais e gaps de alguns polímeros conjugados. [70] ...	18
Figura 7: Representação (a) da estrutura de um OLED, (b) diagrama de energia. [75].	19
Figura 8: Processo de transporte de carga via hopping e recombinação de um OLED. [81]	20
Figura 9: Modelo de confinamento unidimensional para uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação, $E_{n1} > E_{n2} > E_{n3} > E_{n4}$. [82]	21
Figura 10: Lâminas de vidro/FTO com a caneta com ponta de diamante. Veja também a foto da lâmina de vidro/FTO antes do corte e a caneta com ponta de diamante utilizada para o corte das lâminas.....	27
Figura 11: Vidro/FTO após a aplicação do esmalte. A fita é mantida para limitar a região onde deseja-se aplicar o esmalte.....	28
Figura 12: Sistema para a decapagem do FTO do vidro. Na imagem, canto inferior direito está a solução de HCl preparada e no canto superior direito a pasta de zinco....	30
Figura 13: Vidro/FTO após o processo de decapagem do FTO. A região sem o esmalte não possui a camada de FTO.....	30
Figura 14: Glove-bag, sistema experimental para a deposição do MEH-PPV. Dentro da câmara, à direita, está a spin-coater.....	32
Figura 15: Amostras ao final da deposição do MEH-PPV sendo armazenadas sob o papel alumínio. As três amostras à esquerda não possuem a camada de PEDOT:PSS,	

enquanto que todas as demais amostras possuem a camada abaixo da camada de MEH-PPV.....	33
Figura 16: Imagem ampliada de uma letra impressa para avaliação da qualidade da impressora para a produção dos layouts das máscaras.	35
Figura 17: Máscaras após a transferência dos layouts e a aplicação das correções.	36
Figura 18: Janela para visualização do interior da câmara do equipamento. O ponto brilhante na figura é o alumínio começando o processo de evaporação.	38
Figura 19: Amostras ao serem removidas de dentro da câmara da evaporadora ao final da deposição do alumínio.	38
Figura 20: Alguns dos filmes de cobre ao final do procedimento de evaporação.....	41
Figura 21: Sistema para preparo da solução de Na ₂ SeSO ₃ utilizado para a conversão dos filmes de cobre.	42
Figura 22: Sistema de conversão dos filmes de cobre para os filmes de Cu _{2-x} Se. O que está segurando o filme em conversão é uma pinça que não entra em contato com a solução para evitar contaminação. (a) é o momento em que o filme é colocado na solução, sua coloração permanece praticamente intacta a olho nu. (b) já se passado alguns segundos do início da reação e (c) o estágio final da reação com o filme convertido. Comparando as imagens é possível observar a diferença nas cores dos filmes e ainda ver como ele muda durante a reação.	44
Figura 23: Resultado dos filmes após alguns testes de conversão.	44
Figura 24: (a) Spin-coater usado para a deposição do PEDOT:PSS. (b) Filmes após a deposição e retirados da câmara a vácuo.....	45
Figura 25: Método para a determinação das rotações por minuto usadas para a deposição do PEDOT:PSS nos filmes de seleneto de cobre.	46
Figura 26: Espectrofotômetro utilizado para as medidas de absorção das amostras deste trabalho.	47
Figura 27: Microscópio utilizado para medir as imagens de AFM das amostras deste trabalho.	48
Figura 28: Representação fora de escala do sistema de medidas de quatro pontas para obtenção dos valores de resistência de folha dos filmes. Imagem retirada de [63].	48
Figura 29:(a) O Keithley utilizado para as medidas elétricas e (b) o sistema com as 4 pontas de ouro. [63].	49
Figura 30: (a) Criostato usado para as medidas elétricas com controle de temperatura. (b) Controlador de temperatura da Neocera.	49

Figura 31: Setup óptico usado para as medidas de fotoluminescência dos dispositivos. A linha roxa indica o caminho percorrido pela luz em todo o setup.	50
Figura 32: Filmes usados como testes para conseguir obter a melhor faixa de tempo de conversão, com (a) em 10 segundos e (b) em 35 segundos.	51
Figura 33: Espectro de absorção do substrato usado para a produção dos OLEDs.	52
Figura 34: Espectros de absorção dos filmes de cobre para cada intervalo de tempo de evaporação.	53
Figura 35: Distribuição da quantidade de filmes de cobre para um valor de espessura calculada.	55
Figura 36: Gráfico para validar a linearidade da Lei de Beer-Lambert, usada para calcular a espessura dos filmes.	56
Figura 37: Gráfico para o cálculo da E_g do filme de seleneto de cobre utilizando o método de Tauc plot.	56
Figura 38: Imagens de AFM dos filmes (a) de poliéster na escala de $10 \times 10 \mu\text{m}$, (b) de cobre na escala de $10 \times 10 \mu\text{m}$, (c) de seleneto de cobre em 20s de conversão na escala $3 \times 3 \mu\text{m}$, (d) de seleneto de cobre em 25s de conversão na escala $3 \times 3 \mu\text{m}$ e (e) de seleneto de cobre em 30s de conversão na escala $3 \times 3 \mu\text{m}$	58
Figura 39: Gráfico de EDS apresentando os elementos que estão presentes nos filmes de cobre.	60
Figura 40: Gráfico de EDS para o filme de seleneto de cobre, apresentando os elementos que estão presentes no filme.	61
Figura 41: Gráfico da Resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre e dos filmes de cobre em função da espessura dos filmes de cobre para comparação da variação dos valores. As indicações de cores e formas são para separar os filmes pelo seu tempo de conversão e se são de cobre ou seleneto de cobre.	62
Figura 42: Gráfico da Resistência de Folha dos filmes de seleneto de cobre como função da espessura dos filmes de cobre. As cores e formas diferenciam entre os tempos de conversão dos filmes.	62
Figura 43: Gráfico de Resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre e dos filmes de cobre como função das espessuras para comparação com a literatura. A corrente usada para as medidas foi de 1 mA. A diferença nas cores e símbolos é para separar entre os filmes de cobre e os filmes de seleneto de cobre e o tempo de conversão foi o mesmo para todas as espessuras.	63

Figura 44: Resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre, usados nos dispositivos de $Cu_{2-x}Se/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al$	65
Figura 45: Curvas de corrente em função do campo aplicado no dispositivo e, as retas vermelhas indicando a tensão de operação, com (a) o FTO, (b) o $Cu_{2-x}Se$ em 30s de conversão, (c) o $Cu_{2-x}Se$ em 25s e (d) o $Cu_{2-x}Se$ em 20s.	66
Figura 46: Teste de estabilidade dos dispositivos, com (a) FTO e (b) $Cu_{2-x}Se$	67
Figura 47: Curvas de corrente-tensão com controle de temperatura para os dispositivos (a) $Cu_{2-x}Se$ em 30s de conversão, (b) $Cu_{2-x}Se$ em 25s e (c) $Cu_{2-x}Se$ em 20s.....	68
Figura 48: Curvas de $lnIF2vs1F$ para estudo da injeção de carga através da barreira entre eletrodo e polímero para os dispositivos (a) $Cu_{2-x}Se$ em 30s de conversão, (b) $Cu_{2-x}Se$ em 25s e (c) $Cu_{2-x}Se$ em 20s. Em (d) são as curvas dos 3 dispositivos, à temperatura de 300 K.	69
Figura 49: Espectros de absorção dos polímeros (a)PEDOT:PSS e (b)MEH-PPV.	71
Figura 50: Espectros de fotoluminescência dos dispositivos, com comprimento de excitação de 405 nm e à temperatura ambiente.....	71
Figura 51: Espectros de fotoluminescência dos filmes, indicando o valor da energia dos picos de emissão.	72
Figura 52: Sistema idealizado para medidas de corrente – tensão com controle de temperatura em um ambiente a vácuo. Na figura, (1) é o criostato, (2) é a bomba mecânica para produção do vácuo, (3) é o medidor da pressão interna do criostato, (4) o controlador de temperatura responsável por controle simultâneo do termopar e da resistência de aquecimento, (5) é o Keithley, responsável por medir a curva de corrente – tensão e (6) o computador que controla o Keithley.....	85
Figura 53: Câmara do criostato onde será possível ver a amostra e coletar dados de eletroluminescência.	86
Figura 54: Peça obtida em uma impressora 3D com os fios para conexão com os itens dentro do criostato.	86
Figura 55: Sistema para conexão com os itens inseridos dentro do criostato.	87
Figura 56: Montagem experimental para medidas elétricas e de eletroluminescência com controle de temperatura e em um sistema a vácuo.	88
Figura 57: Gráfico de corrente – tensão do resistor de 680 Ω com ajuste linear para cálculo de valor de resistência.	89
Figura 58: Gráfico de corrente – tensão do resistor de 560 Ω com ajuste linear para cálculo de valor de resistência.	89

Figura 59: Gráfico de corrente – tensão do diodo IFR104 para cálculo de valor de potencial de contato do diodo.....	90
Figura 60: Gráfico de corrente – tensão do diodo IN4007 para cálculo de valor de potencial de contato do diodo.....	90
Figura 61: Gráfico de corrente – tensão do diodo SB560 para cálculo de valor de potencial de contato do diodo.....	91
Figura 62: Espectros de absorção, comparando as diferenças entre os filmes de cobre com os filmes de Cu_{2-x}Se e comparando entre os tempos de conversão dos filmes.....	95

IV. LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de eletrodos para aplicações com OLEDs.	5
Tabela 2: Valores do parâmetro F . [63]. Os parâmetros usados na tabela são: d a largura do filme, a o comprimento do filme e s a distância entre as pontas de ouro do sistema de medidas de 4 pontas.	26
Tabela 3: Valores de Eg obtidos a partir da análise de Tauc ploc.	57
Tabela 4: Valores de rugosidade σ_{RMS} , assimetria σ_{SK} e kurtosis σ_{KU} dos filmes de seleneto de cobre convertido em diferentes tempos.	59
Tabela 5: Valores de Resistência de folha dos filmes de cobre e de seleneto de cobre para determinada espessura. Ainda com os valores de diferença entre os tipos de filmes e a porcentagem de ganho do valor de resistência de folha do seleneto de cobre comparado com o cobre.	64
Tabela 6: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM do substrato.	92
Tabela 7: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 1-D-2.	92
Tabela 8: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 2-D-2.	92
Tabela 9: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 3-D-2.	92
Tabela 10: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 4-D-2.	93
Tabela 11: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 5-D-2.	93
Tabela 12: Valores de espessura das amostras calculado através da Lei de Beer-Lambert.	93
Tabela 13: Comparação dos valores de resistência de folha dos filmes de cobre com os filmes de $Cu_{2-x}Se$, indicando as diferenças e os ganhos, para as amostras teste 2-D-T. *Indica que o ganho foi negativo, ou seja, houve uma perda no valor em porcentagem como indicado na tabela.	95
Tabela 14: Comparação dos valores de resistência de folha dos filmes de cobre com os filmes de $Cu_{2-x}Se$, indicando as diferenças e os ganhos, para as amostras teste 3-D-T.	96

Tabela 15: Comparação dos valores de resistência de folha dos filmes de cobre com os filmes de Cu_{2-x}Se , indicando as diferenças e os ganhos, para as amostras teste 5-D-T.
..... 96

V. LISTA DE ABREVIATURAS

- GEM – Grupo de Espectroscopia de Materiais
- INFIS – Instituto de Física
- UFU – Universidade Federal de Uberlândia
- EO – Eletrônica Orgânica
- LED – Diodos emissores de luz (*light-emitting diode*)
- OLED – Diodos emissores de luz orgânicos (*organic light-emitting diode*)
- PLED – Diodo emissor de luz polimérico (*polimeric light -emitting diode*)
- FETs – Transistores de Efeito de Campo (Field Effect Transistors)
- SCs – Células Solares (Solar Cells)
- TADF – Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*)
- HOMO – Orbital Molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
- LUMO – Orbital molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- FTO – Óxido de estanho dopado com flúor
- ITO – Óxido de índio dopado com estanho
- MEH-PPV – Poli[2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno]
- ETL – Camada de transporte de elétrons (*Electron Transport Layer*)
- HTL – Camada de transporte de buracos (*Hole Transport Layer*)
- EL – Camada emissora (*Emitting Layer*)
- HIL – Camada injetora de buracos (*Hole Injection Layer*)
- EIL – Camada injetora de elétrons (*Electron Injection Layer*)
- HBL – Camada bloqueadora de buracos (*Hole Blocking Layer*)
- AFM – Força de Microscopia Atômica (*Atomic Force Microscope*)
- EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva
- PEDOT:PSS – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato)
- DBQ – Deposição por Banho Químico
- DVQ – Deposição por Vapor Químico
- RF – Rádio Frequência
- NTC – Nanotubos de Carbono
- NTCPU – Nanotubos de Carbono de Parede Única
- BS – Barreira Schottky

FN – Fowler-Nordheim

DT – Tunelamento Direto (*Direct Tunneling*)

MS – Metal-Semicondutor

VI. LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio

PL – Fotoluminescência

EL – Eletroluminescência

π – orbital molecular ligante

π^* – orbital molecular antiligante

R_s – Resistência de folha

V – Volts

A – Ampère

E_g – Energia de *gap*

eV – elétron-volt

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

Zn – Zinco

Ω/\square – Ohms por quadrado

Cu – cobre

Se – Selênio

HCL – Ácido Clorídrico

Cu_{2-x}Se – Seleneto de cobre

H_2O – ultrapura

H_2O_2 – peróxido de hidrogênio

NH_4OH – Hidróxido de amônio

Na_2SeSO_3 – Selenossulfato de sódio

Na_2SO_3 – Sulfito de sódio

\bar{h} – Altura média

σ_{RMS} – Rugosidade quadrática média

σ_{SK} – Assimetria (*Skewness*)

σ_{KU} – *Kurtosis*

ρ – Resistividade elétrica

1. CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica (EO) é uma área relativamente recente da ciência e em grande crescimento nas últimas décadas, tendo como foco o desenvolvimento tecnológico de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, sendo os principais: diodos emissores de luz (LEDs), transistores de efeito de campo (FETs) e células solares (SCs) obtidos a partir de materiais semicondutores baseados em moléculas orgânicas, ou seja, moléculas compostas principalmente de carbono e hidrogênio. Na área da EO é possível projetar, sintetizar e caracterizar pequenas moléculas orgânicas ou polímeros, afim de que apresentem propriedades eletrônicas desejáveis para aplicações específicas. Uma grande vantagem da eletrônica orgânica é o baixo custo de processamento em relação à eletrônica inorgânica tradicional. Dentre os vários dispositivos eletrônicos, o mais pesquisado de acordo com o Google Trends é o OLED (*Organic Light-Emitting Diode*, em inglês, ou Diodo Orgânico Emissor de Luz), no qual moléculas orgânicas emitem luz ao serem atravessadas por uma corrente elétrica. Esta tecnologia está sendo muito utilizada atualmente na produção de telas de TV, as quais consomem menos energia e são mais leves do que as de LCD. A alta condutividade elétrica de materiais orgânicos vem sendo reportada desde 1963, mas foi em 1977, com o descobrimento dos polímeros condutores pelos pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, que a área da eletrônica orgânica veio a se desenvolver mais rapidamente, tendo destaque no ano de 2000 onde os três pesquisadores foram laureados com prêmio Nobel em química por suas fundamentais contribuições para esta nova área de pesquisa. ^[1,2,3,4]

Polímeros desempenham um importante papel no desenvolvimento tecnológico na ciência dos materiais, devido ao seu baixo custo de síntese, fácil processamento e propriedades ópticas, elétricas e mecânicas compatíveis para aplicações em diversas áreas. Em particular, a EO desenvolvida a partir dos polímeros conjugados vêm sendo utilizados na produção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, entre eles os LEDs, FETs, SCs e outros. ^[5,6,7,8,9,10,11]

A busca por novos materiais com melhores desempenhos e baixos custos sempre impulsionou a crescente e rápida evolução tecnológica. Desde o surgimento dos primeiros computadores baseados em transistores, no final da década de 50, sempre existia a necessidade de novos estudos em busca de um aprimoramento da tecnologia

existente na época. A substituição da válvula pelo transistor deixou clara a alta potencialidade tecnológica dos materiais semicondutores, principalmente pela vantagem de produção em menores escalas, ou seja, produzindo a miniaturização e menor consumo de energia destes sistemas. A partir de 1963 começaram a surgir os primeiros estudos sobre as propriedades eletroluminescentes em moléculas orgânicas. [12,13,14] Desde então, os materiais orgânicos tornaram-se objeto de intenso estudo dentro da área acadêmica e de grande interesse para a indústria de componentes eletrônicos devido às propriedades semicondutoras destas novas moléculas. Esse caráter semicondutor dos polímeros conjugados se deve a alternâncias de ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo da cadeia polimérica principal, dando origem à lacuna de energia (ou *gap* de energia) e as bandas de energias com estados eletrônicos desocupados, semelhantes às dos semicondutores inorgânicos. Outra característica fundamental deste material é a facilidade que apresenta em transferir energia absorvida de um sítio específico para outro, onde esta energia pode sofrer vários processos radiativos ou não radiativos, tais como: luminescência, reações fotoquímicas, transporte de portadores e outros. [15] Há diversos polímeros conjugados sendo empregados como materiais eletroluminescentes atualmente. Dentre esses, os seguintes são mais estudados, a saber são: os poli(p-fenilenovinileno)s (PPV), os poli(floureno)s (PFO), os poli(tiofeno)s, os poli(N-vinilcarbazol) (PVK), assim como os seus derivados, entre outros. [16] Diversos polímeros conjugados têm sido utilizados na construção de dispositivos eletroluminescentes como OLEDs, [17] sendo o mais estudado o PPV e seus derivados, que apresentam emissão no visível. Em 1990, na Inglaterra, foi fabricado o primeiro OLED utilizando o PPV como camada ativa, com emissão em torno de 550 nm. [5]

Os primeiros artigos que apresentaram os OLEDs, na década de 60, usaram como camada emissora cristais de antraceno (Pope 1963, Helfrich & Schneider 1965). [18,19] Até então, os dispositivos eram considerados monocamadas por apresentarem apenas a uma camada emissora além dos eletrodos e o substrato. A eficiência de emissão dos dispositivos não era satisfatória havendo problemas na recombinação dos elétrons com os buracos, já que os mesmos possuíam diferentes mobilidades. Sendo assim, surgiu a necessidade de estudar novos materiais para substituir os cristais ou melhorá-los, que nos leva a década de 80, quando foram produzidos os dispositivos com uma camada nova chamada de “camada de transporte de buracos” (*Hole Transporting Layer*, HTL) que é a camada responsável por transportar melhor os buracos para a camada emissora (Vanslyke & Tang 1985, Tang 1988). [20,21] Na década seguinte, mais

trabalhos científicos foram publicados sobre a camada HTL (Vanslyke 1996, Shirota 1994 e Deng 1999),^[22,23,24] enquanto que na mesma época foram feitos estudos sobre a “camada de transporte de elétrons” (*Electron Transporting Layer*, ETL) e entre camadas com o eletrodo e a ETL (Hung 1997, Kido e Lizumi 1998).^[25,26] Outros trabalhos foram realizados nessa linha de estudos e, na década dos anos 2000, foram publicados artigos sobre ETL e HBL (*Hole Blocking Layer*, do inglês camada bloqueadora de buracos) (Adamovich 2003)^[27] e outros sobre dopagem das camadas *p*-HTL e *n*-ETL (Huang 2002).^[28] Atualmente os estudos buscam a por melhores materiais para a camada emissora, com melhor eficiência para realizarem o processo de emissão utilizando os processos de fluorescência, fosforescência, fluorescência atrasada ativada termicamente (TADF) e Hiperfluorescência.^[29]

Atualmente o desenvolvimento de novos dispositivos para lidar com iluminação de ambientes e para melhorar a emissão de luz de aparelhos eletrônicos tem sido proposto na literatura^[29]. Nos últimos anos, vem surgindo uma demanda para encontrar novas maneiras de iluminação, sem que o ambiente seja poluído com gases ou toxinas que possam surgir do descarte irregular ou más condições dos equipamentos, respeitando as atuais diretrizes mundiais quanto à sustentabilidade ambiental e que consumam menos energia. Os LEDs são uma resposta muito interessante para a solução dessa questão, já que sua durabilidade é equiparável a dispositivos que estão a longos anos no mercado e por não emitirem qualquer tipo de poluição durante seu uso. Assim, a demanda por novos e melhores dispositivos LED tem aumentado e em alguns países houve um aumento também na quantidade de dispositivos LEDs comprados. Por exemplo, na Índia, através de um programa social, foram distribuídas mais de 362 milhões de lâmpadas com tecnologia LED em junho de 2020, reduzindo mais de 38 milhões de toneladas de CO₂ emitidos por ano. E na Indonésia, o mercado de LED também teve um rápido crescimento com a venda de lâmpadas residenciais, alcançando um valor de 120 milhões em 2016, que é o equivalente a 30% das vendas de lâmpadas no país e dois anos depois atingiu a marca de 240 milhões de lâmpadas LED vendidas no ano.^[29] Em nosso país, especificamente na cidade de Uberlândia em Minas Gerais, pode-se observar esta mudança na iluminação residencial e, principalmente, na pública com a substituição de lâmpada fluorescentes de mercúrio por lâmpadas mais eficientes e mais econômicas tendo como base os LEDs.^[30] Portanto, economicamente trata-se de um mercado bilionário e de muitas oportunidades para os próximos anos.^[29]

Com a demanda por novos dispositivos, surgiu à ideia de construir os OLEDs que fossem flexíveis e capazes de ter o mesmo tempo de vida útil que os dispositivos disponíveis no mercado. ^[31] Park e colaboradores relataram que os melhores candidatos para a próxima geração de dispositivos de iluminação de estado sólido serão os OLEDs por possuírem características atraentes como, baixa tensão de operação, flexibilidade, dobrável e assumem formas variadas desejáveis. ^[29] É possível perceber que tais dispositivos poderão se sobressair em produtos para cobertura de grandes áreas, transparentes, flexibilidade mecânica e de baixo custo energético. Baseando-se nessas hipóteses há um grande interesse de diversos grupos de pesquisa a nível mundial em conseguir o melhor material possível para construir os OLEDs flexíveis. Os dispositivos, até o momento, são produzidos utilizando substratos de óxido de estanho e índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO), que são materiais excelentes para deposição em substratos rígidos como o vidro, tendo a flexibilidade mecânica muito prejudicada. Assim, outros materiais têm sido testados e propostos visando incorporar esta propriedade de flexibilidade e manter as qualidades elétricas e óticas dos OLEDs. ^[29,31,32,33,34]

É importante mencionar também qual é a vantagem em produzir os OLEDs flexíveis. Se for estimado o valor de produção de cada dispositivo individualmente por bit em relação ao custo do material, não há significativa diferença no valor. E o tempo de vida de ambos os dispositivos são aproximados e acima de 10.000 horas de uso, como esperado para tal componente eletrônico. A vantagem dos OLEDs flexíveis está nos métodos de produção que são mais simples para implementação em larga escala devido a sua fácil confecção. Estima-se que os OLEDs têm 4 ordens de grandeza menor no custo por bit em relação aos LEDs tradicionais. ^[31] Isto vem da possibilidade de usar técnicas como a “*roll-to-roll*” ^[35].

O desenvolvimento de novas técnicas de produção de filmes poliméricos, com alta qualidade óptica, que evidenciem suas propriedades básicas é de grande importância na investigação científica. ^[36,37,38,39] Este desenvolvimento tem também levado a busca de novos eletrodos transparentes para substituir os já existentes, por exemplo o ITO ou FTO. A nova geração de dispositivos optoeletrônicos requer eletrodos que além de serem bons condutores e transparentes, também sejam flexíveis e próprios para produção em larga escala. Recentemente, o desenvolvimento de nanomateriais, como nanotubos de carbono, grafeno, nanofios metálicos e grades de metal, tem demonstrado novas perspectivas para esta área em particular. ^[40]

Em um estudo recente sobre o dispositivo poliéster/Cu_{2-x}Se/PEDOT:PSS/ MEH-PPV/Al demonstrou-se que o filme de seleneto de cobre depositado em folha de poliéster pode servir como um substituto para os eletrodos ITO e FTO. [33] É possível observar na Tabela 1 a comparação do filme de seleneto de cobre com os diversos eletrodos propostos na literatura para aplicação em EO até o presente momento. O ganho do eletrodo flexível e transparente de Cu_{2-x}Se está no seu baixo custo de produção por ser um processo de via química. Nesse estudo, ainda conclui-se que a transparência, além de cobrir grandes áreas e da flexibilidade mecânica dos filmes, permitem o surgimento de novos projetos para dispositivos eletro-ópticos com heterojunções inorgânico-orgânicas. Estudou-se também sobre a injeção de portadores de carga no dispositivo e foi observado que há uma variação do tipo de injeção de cargas na junção Cu_{2-x}Se/MEH-PPV, entre Fowler-Nordheim para tunelamento direto, independente da temperatura do dispositivo (90-370 K). Isso se deve a presença da camada intermediária de PEDOT:PSS, na qual o tunelamento direto se torna mais relevante, ou seja, altura da barreira na junção, para o desempenho do dispositivo do que a resistência de folha da camada Cu_{2-x}Se.

Tabela 1: Comparação de eletrodos para aplicações com OLEDs.

Eletrodo	Propriedades
Cu _{2-x} Se [41,42,43]	Lacuna da banda óptica ~ 2,3 eV Resistência de folha ~ 148 Ω/□ Transmitância ~50-60% σ _{RMS} ~ 11.3nm Flexibilidade: sim Síntese: Deposição por Banho Químico (DBQ)
Óxidos condutores transparentes: ITO, FTO, ZnO, InZnO, ZTO, TiO2, MoO [44,45,46]	Lacuna da banda óptica ~ 3.5 eV Resistência de folha ~ 20-36 Ω/□ Transmitância ~ 95% σ _{RMS} ~ 17.2 nm Flexibilidade: não Síntese: pulverização por rádio frequência (RF)
Grafeno [47]	Lacuna da banda óptica ~ 4.7 eV Resistência de folha ~ 43 Ω/□ Transmitância > 97.7% Flexibilidade: sim Síntese: Deposição por Vapor Químico (DVQ) em folha de cobre
Grafeno / MoO3 [48]	Lacuna da banda óptica ~ 2.8 eV Resistência de folha ~100 - 200 Ω/□ Transmitância ~90%. Flexibilidade: sim Síntese: DVQ a baixa pressão

Grafeno / TiO ₂ [49,50,51]	Lacuna da banda óptica ~ 2.4 eV Resistência de folha ~ 93 Ω/□ Transmitância ~90% Flexibilidade: não (rígido em substrato de vidro) Síntese: DC pulsado (500 W) ou RF (120 W) processo de pulverização de uma única camada de grafeno em uma folha de cobre e subsequente processo de transferência úmida para um substrato alvo
Grafeno / Nanofio de Ag [52,53]	Lacuna da banda óptica ~ 4.9 eV Resistência de folha ~ 26.4 Ω/□ Transmitância ~ 91.5% σ_{RMS} ~ 6.4 nm Flexibilidade: não (rígido em substrato de vidro) Síntese: DVQ
Nanotubos de Carbono (NTC) [54]	Lacuna da banda óptica ~ 4.1 eV Resistência de folha ~ 100Ω/□ Transmitância ~ 90% Flexibilidade: não (rígido em substrato de vidro) Síntese: impressão de microcontato de filmes de NTC com selo de polydimethylsiloxane (PDMS)
Nanotubos de Carbono de Parede Única (NTCPU) [55]	Lacuna da banda óptica ~ 4.7 eV Resistência de folha ~ 60Ω/□ Transmitância ~ 45% Flexibilidade: não Síntese: técnica de vaporização a laser pulsado
NTCPU / PEDOT [56]	Lacuna da banda óptica ~ 1.6 eV Resistência de folha ~ 160Ω/□ Transmitância ~ 86% Flexibilidade: sim Síntese: polimerização <i>in situ</i> do PEDOT no poly(ethylene naftalina) / NTCPU
Polietileno Tereftalato / polianilina: ácido canforossulfônico (PET / PANI:CSA) [47]	Lacuna da banda óptica ~ 2.5 eV Resistência de folha ~100 Ω/□ Transmitância > 70% Flexibilidade: sim Síntese: filme por <i>spin-cast</i> dissolvido em m-cresol PANI:CSA em folha de PET

Considerando o que foi exposto acima, este trabalho tem como objetivo produzir dispositivos OLEDs utilizando o MEH-PPV como camada ativa e estudar as características elétricas da barreira de injeção de buracos do novo eletrodo de poliéster/Cu_{2-x}Se. Os eletrodos foram obtidos através da técnica de banho químico a partir de filmes evaporados de cobre sobre o poliéster. [33] Foi realizado um estudo de diferentes tempos de conversão dos filmes de Cu em filmes de seleneto de cobre. Ao final, verificou-se que a propriedade de interesse neste trabalho em relação à interface apresentando o efeito de tunelamento direto depende do tempo de conversão do filme de Cu. Independentemente de seu valor de resistência de folha. Os seguintes experimentos

foram realizados para tal propósito: (i) óptica - absorção e fotoluminescência, (ii) morfologia da superfície - Microscopia de Força atômica (AFM), (iii) síntese química - Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e (iv) elétricas - curvas de corrente por tensão dc.

Nos capítulos seguintes apresentamos os conceitos fundamentais, a metodologia empregada e os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos estudados para melhor entendimento da física dos dispositivos e dos materiais estudados neste trabalho. No capítulo 3, são descritos os passos seguidos para construir o dispositivo OLED, assim como o dispositivo de teste. São descritas também as etapas do processo de montagem do sistema de medidas elétricas e os equipamentos usados para medidas de absorção, AFM e EDS. Em seguida, no capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos com suas respectivas análises e discussões. No capítulo 5, foi apresentado as conclusões desse trabalho e no capítulo 6 se encontram as referências bibliográficas consultadas. Finalmente, no capítulo 7 encontram-se os anexos contendo as seguintes informações: (i) anexo 1 – preparando a montagem experimental de aprendizado para medidas em função da temperatura, (ii) anexo 2 – as medidas de corrente-tensão para testar a montagem experimental utilizando resistores e diodos comerciais, (iii) anexo 3 – as tabelas com os dados de rugosidade quadrática média, assimetria e kurtose, obtidos das imagens de AFM dos filmes de cobre e do substrato de poliéster, (iv) anexo 4 – a tabela com os valores de espessura calculada para os filmes de cobre, (v) anexo 5 – alguns dos resultados obtidos durante os testes de conversão dos filmes de cobre para seleneto de cobre e (vi) publicações – artigo publicado durante a execução deste trabalho.

2. CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Polímeros

Os polímeros são grandes estruturas de ligações de meros, sendo esse o significado da palavra de origem grega, onde “*poli*” significa muitos e “*meros*” partes ou unidades de repetição. Sendo assim, a palavra polímero é utilizada para representar estruturas que possuem um número grande de repetições de pequenas partes, ou unidades químicas, que somadas apresentam valores de massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 . É com essa grande quantidade de meros ligados que surgem as propriedades interessantes dos polímeros e a possibilidade de variar essa quantidade para adequar às diferentes aplicações comerciais. Tais materiais podem ser de origem natural ou sintética e, além disso, podem ser orgânicos ou inorgânicos. Os polímeros orgânicos apresentam propriedades interessantes para aplicações comerciais, justificando assim o maior interesse da comunidade científica em estudá-los. [57,58,59] Na Figura 1, tem-se uma representação fictícia da estrutura de uma cadeia polimérica.

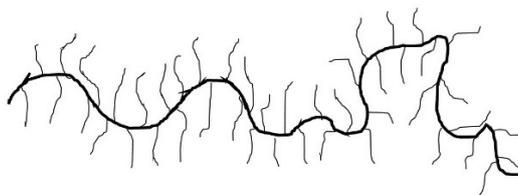


Figura 1: Representação fictícia da estrutura de uma cadeia polimérica com diversas ramificações laterais.

2.2. Física de Semicondutores

Uma propriedade encontrada por pesquisadores no passado e estudada até os dias atuais é a condução eletrônica em materiais. A partir do seu descobrimento foi possível o desenvolvimento de diversas áreas na história da humanidade, como áreas de tecnologias, da saúde, entre outras. Com o passar dos anos, o interesse em conhecer mais sobre a condução eletrônica e evoluir os equipamentos e os dispositivos eletrônicos deram início à busca em encontrar materiais que possuíssem a propriedade de condutividade elétrica controlável e que atendessem a demanda criada pelo mercado.

Existem três tipos de materiais, em geral, que foram encontrados até o presente momento: os condutores, os isolantes e os semicondutores. [60] O primeiro pertence a um grupo de materiais que possuem um número ímpar de elétrons por célula unitária, de modo que com a aplicação de um campo elétrico externo é possível modificar o estado

dos elétrons e produzir corrente elétrica relativamente com baixo gasto de energia. Esses materiais também são chamados de metais e possuem a sua última banda de energia semi preenchida. O segundo tipo refere-se a um grupo de materiais que não são capazes de conduzir corrente elétrica facilmente com a aplicação de um campo elétrico externo, diferente dos metais, sendo assim, são o oposto dos condutores. Por último, tem-se o grupo dos materiais semicondutores. Eles são os materiais que estão entre os dois grupos citados. Os semicondutores, assim como os isolantes, possuem um valor de “*gap*” (ou lacuna) de energia entre as bandas de valência e de condução, porém essa lacuna de energia é relativamente pequena, da ordem de 1-2eV e, à temperatura ambiente, eles possuem elétrons na banda de condução, por exemplo. Os semicondutores têm comportamento parecido com os elétrons livres dos condutores, mas em menores quantidades, consolidando a razão de estarem entre os condutores e isolantes, ou seja, possuem condutividade intermediária. ^[60]

Os materiais semicondutores são separados em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são os semicondutores puros, pois a relação entre a concentração de elétrons na banda de condução e a temperatura é exponencial, fazendo com que a condutividade dependa fortemente da temperatura. Devido a essa dependência, os semicondutores intrínsecos não são os mais utilizados para aplicação em dispositivos. O segundo tipo, os semicondutores extrínsecos, são os materiais que possuem impurezas em sua estrutura cristalina, ou seja, são semicondutores dopados. A justificativa em inserir elementos que não pertencem à estrutura do cristal está na mudança significativa do valor de condutividade do semicondutor. Em outras palavras, dopar o cristal com elementos diferentes ao que o compõe, pode modificar de forma significativa o valor de sua condutividade a fim de melhorá-la ou adequar o material para determinadas aplicações. ^[60]

Como já mencionado, os semicondutores possuem na banda de condução elétrons à temperatura ambiente, por meio de excitação térmica. ^[60] Por conservação de carga elétrica, um buraco é criado na banda de valência, ou seja, em temperatura ambiente o semicondutor possui elétrons na banda de condução e essa mesma quantidade numérica de buracos na banda de valência, uma vez que o material é eletricamente neutro. O que foi descrito acima vale para semicondutores intrínsecos, que são materiais puros e possuem esse equilíbrio entre os elétrons e buracos. Agora, retornando aos semicondutores extrínsecos, tem-se os processos de dopagem para quebrar esse equilíbrio entre os elétrons e buracos e, assim, conseguir artificialmente

manipular a condução eletrônica nos semicondutores. Um tipo de dopagem é criar um semiconductor com excesso de buracos. Para isso é feito uma dopagem de elementos que são chamados de aceitadores. Estes criam um nível de energia muito próximo à banda de valência com falta de elétrons e, a temperatura ambiente, são ocupados em grande parte por elétrons transacionados dos níveis eletrônicos próximos (chamados de mais altos) da banda de valência. Como consequência surgem buracos na banda de valência sem aumentar a quantidade de elétrons na banda de condução. Esse tipo de dopagem de aceitadores dá origem ao semiconductor do tipo p, que é um semiconductor que possui valor de concentração de buracos maior que o valor de concentração dos elétrons. O segundo tipo de dopagem é a de doadores. De forma similar a dopagem do tipo p, esta outra cria um nível de energia contendo excesso de elétrons próximo da banda de condução. Estes são transacionados facilmente para os níveis mais próximos (ou mais baixos) da banda de condução, resultando em um material com valor de concentração de elétrons maior que a concentração de buracos. Esse é o chamado semiconductor tipo n. [60] Na seção seguinte é apresentado o primeiro dispositivo que mostra o controle de corrente elétrica utilizando estes dois tipos de semicondutores.

(i) Junção p-n

A junção p-n [60] é a união em contato físico de dois tipos de semicondutores, o tipo p com o tipo n. Dessa junção é possível conseguir efeitos físicos interessantes para aplicações em eletrônica, com aplicações nos seguintes dispositivos: diodos, transistores, diodos emissores de luz e fotocélulas, por exemplo. [60] Para entender melhor como a junção funciona, considere o exemplo a seguir: o coração humano funciona como uma bomba impulsionando o sangue pelas veias no corpo e, para evitar que o fluxo sanguíneo não mude de direção, o coração possui os ventrículos que barram o sangue de voltar por onde ele entrou. Seguindo um raciocínio parecido com o do funcionamento do coração, a junção p-n é um sistema que é capaz de permitir a passagem de elétrons em apenas um sentido, ou seja, a corrente só pode percorrer um sentido, caso contrário ela é bloqueada. Esse comportamento da junção se assemelha com o comportamento dos ventrículos do coração para o fluxo sanguíneo. Depois de compreendido a ideia geral sobre o funcionamento da junção, é preciso saber como ela funciona de fato. Para isto observe que ao unir os dois semicondutores, um processo de difusão de cargas acontece. Essa difusão ocorre, pois como já mencionado

anteriormente, os materiais estão dopados e com isso existe um desequilíbrio de cargas de sinal opostos. Com o desequilíbrio ocorre um processo de difusão dos buracos do material do tipo p para o do tipo n e de elétrons no sentido contrário. Essa difusão pode ser entendida com um exemplo simples da difusão das moléculas de uma gota de tinta em um copo de água com um volume fixo. Ao ser colocada a tinta no copo com água, ela estará bastante concentrada e assim ela irá difundir para o meio menos concentrado que no nosso caso é a água dentro do copo. Voltando ao caso da junção p-n, tem-se em ambos os materiais alta concentração, de buracos no tipo p e de elétrons no tipo n. Ao entrarem em contato por meio da junção, a difusão das cargas acontece entre eles como já mencionado. No entanto, diferente da difusão que ocorre com a tinta na água, com as cargas existe certo limite que irá acontecer devido a interação eletrostática pelas forças Coulombianas, que será explicado no próximo parágrafo.

Com a passagem de cargas negativas para o lado p e o contrário com as cargas positivas, um campo elétrico surge com sentido contrário à direção de movimento das cargas difundidas. Esse campo faz com que as cargas voltem para o semiconductor de origem. Com esse campo o sistema está sobre duas movimentações das cargas, o primeiro é a difusão causada pelo gradiente de concentração de cargas, enquanto que o segundo é dado pelo campo elétrico resultante do novo arranjo das cargas. Isso também não só limita a quantidade de cargas que vão movimentar através dos semicondutores, como também faz com que exista um comprimento limite de penetração dessas cargas, chamado de comprimento da camada de depleção. E o que faz a junção limitar a quantidade de cargas que passam para o outro lado é o campo elétrico que surge como mostra a Figura 2. Como foi descrito anteriormente no texto, tem-se um campo elétrico contrário com o movimento de difusão das cargas e, além disso, ele representa uma diferença de potencial que impede a passagem das cargas majoritárias de ambos os lados para os lados opostos da junção. Essa diferença de potencial é também conhecida de barreira de potencial (ou barreira de potencial da junção p-n) e é o elemento físico mais importante e o responsável pelas características elétricas do diodo de junção p-n.

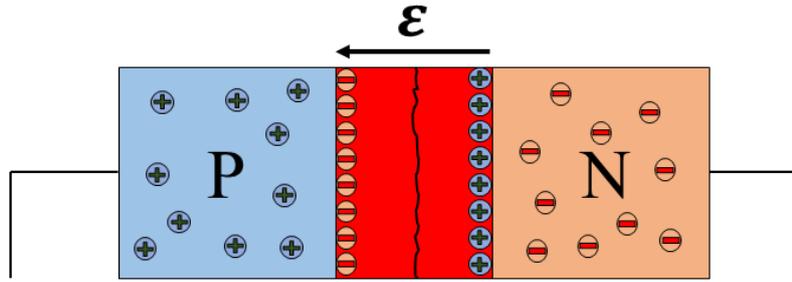


Figura 2: Representação fictícia da junção p-n com o semiconductor tipo n a direita e tipo p a esquerda. ϵ é o campo elétrico formado na junção.

É por meio do controle da barreira de potencial na junção dos semicondutores que é possível controlarem a passagem dos portadores de cargas (elétrons/buracos). Esse controle é feito através da polarização externa do campo elétrico (ou diferença de potencial) que causam um efeito de aumento ou de diminuição da barreira. Isso dificulta ou facilita a passagem dos portadores. Com esse controle que é possível obter diversos dispositivos para diversas aplicações em eletrônica, o mais impactante em nossa era são os FETs que estão presentes praticamente em todos os bens de consumo eletroeletrônicos. Na seção seguinte serão apresentadas as relações matemáticas que auxiliarão no entendimento dos OLEDs estudados neste trabalho.

(ii) Modelo matemático

Antes de começar com a apresentação das equações que definem o funcionamento da junção p-n é importante estabelecer algumas notações. p_o é a concentração de buracos na banda de valência, n_o é a concentração de elétrons na banda de condução, ambos para o semiconductor extrínseco e n_i^2 a lei de ação das massas. E_F é o nível de Fermi do material que fica entre as bandas de condução e valência, E_V é a energia da banda de valência, E_C a energia da banda de condução, N_a é a concentração de impurezas aceitadoras, N_d é a concentração de impurezas doadoras, N_c é a concentração de cargas na banda de condução e N_v é a concentração de cargas na banda de valência. E_{cn} e E_{cp} indicam as energias mais baixas e altas das bandas de condução do material tipo n e tipo p, respectivamente. Assim, ^[60]

$$n_o = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T}, \quad (1)$$

$$p_o = N_v e^{-(E_F - E_v)/k_B T}, \quad (2)$$

$$n_o p_o = n_i^2. \quad (3)$$

Como já explicado na seção anterior, a barreira de potencial surge a partir da junção dos materiais tipo p e tipo n. Para construir matematicamente a junção p-n, supomos que os níveis de energia das bandas de cada material sejam dados como segue representado na Figura 3 e que ao realizar a junção de ambos no estado de equilíbrio elétrico, o nível de Fermi é igualado nos dois materiais de tal forma que a barreira de energia (campo elétrico ou diferença de potencial entre os materiais) formada será a curva construída entre as bandas de condução e de valência. [60]

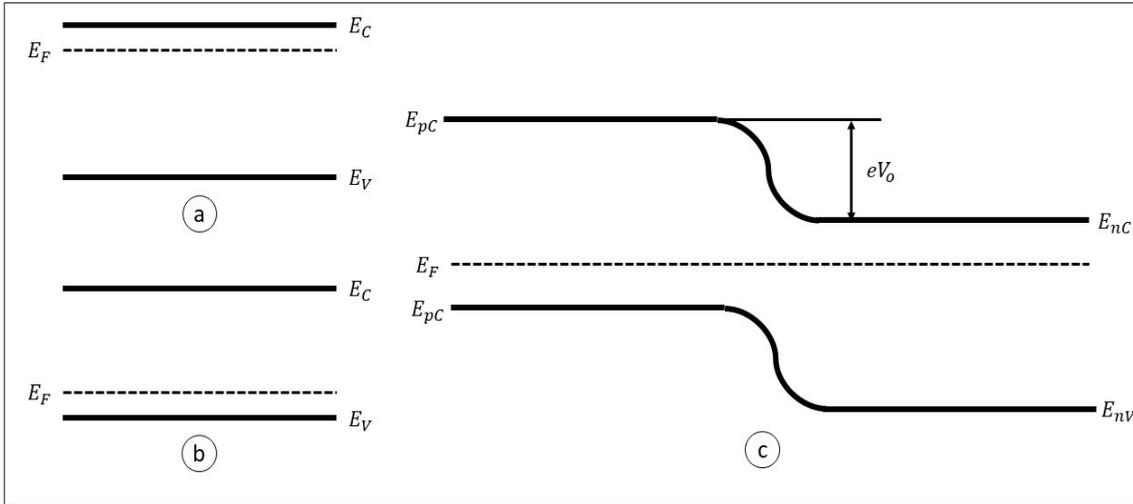


Figura 3: Esquema representativo das bandas de condução e de valência dos semicondutores (a) tipo n, (b) tipo p e (c) da junção p-n.

Pode-se entender o motivo para que os níveis de Fermi se igualem nos dois semicondutores da junção p-n tomando como exemplo um sistema de dois tanques de armazenamento de água com dimensões iguais e volumes diferentes. Quando estes últimos são contatos as moléculas de água do tanque com maior volume fluem para o tanque menor a fim de atingirem níveis iguais no equilíbrio hidrodinâmico. Semelhante a esse exemplo é o contato entre os semicondutores, onde o que se iguala após o movimento das cargas é o nível de Fermi. O valor de energia dessa barreira é eV_o , em que V_o é o potencial gerado pelo campo elétrico criado ao contrário do movimento de difusão das cargas, tal como explicado na seção anterior. Segue abaixo a equação que descreve a altura desta barreira. [60]

$$E_{cp} - E_{cn} = -e(\phi_p - \phi_n) = eV_o. \quad (4)$$

onde ϕ representa o potencial eletrostático. O valor dessa barreira de potencial V_o , também conhecido como potencial de contato, é dado pela equação: [60]

$$V_o = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}. \quad (5)$$

Para a análise e estudo dos dispositivos, se usa as curvas de corrente-tensão, veja Figura 4 (a). É por meio do estudo destas curvas que se consegue o valor de tensão da barreira de potencial de operação do dispositivo, por exemplo. O método para analisar é o de análise gráfica também conhecida como “*Piecewise linear model*”^[61] (traduzindo livremente para modelo linear por partes), que consiste em utilizar duas retas para conseguir o valor da tensão da barreira de potencial na intersecção entre as duas retas como indicado na Figura 4 (b).

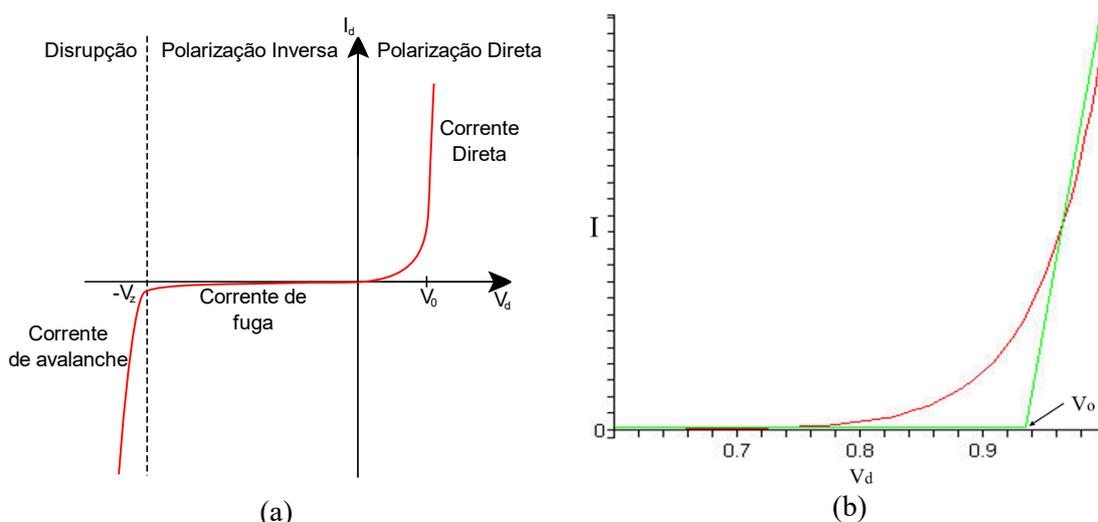


Figura 4: (a) Curva modelo de um gráfico de corrente-tensão com V_d a tensão aplicada, I_d a corrente medida e V_0 a tensão da barreira de potencial.^[62] (b) Exemplo de aplicação da técnica de análise gráfica “*Piecewise linear model*”.^[63]

Em eletrônica orgânica é essencial conhecer os diferentes mecanismos de transporte de carga que estão presentes ao longo das interfaces dos dispositivos poliméricos semicondutores. Para o caso de uma junção metal-semicondutor (MS) temos a formação da barreira de potencial Schottky (BS), que ocorre a partir da diferença entre as funções trabalho dos dois materiais e causa uma reorganização das cargas na superfície do metal e no interior do semicondutor. Esta nova distribuição de cargas elétricas distorce as bandas de valência e de condução próximo à interface da junção e principalmente no semicondutor. Para o caso de baixas temperaturas neste tipo de barreira têm-se dois mecanismos aproximadamente de maior relevância no transporte de carga através da interface MS. Para barreiras de potencial grandes o mecanismo dominante é do tipo tunelamento Fowler-Nordheim (FN), que é uma aproximação de barreira de potencial triangular na junção MS. Para as barreiras de potencial na junção menores e mais estreitas (menor penetração no semicondutor) o mecanismo mais

significativo de transporte de cargas é o tunelamento direto (DT).^[60,64] Este último é de maior interesse por ter a capacidade de injeção de cargas na camada ativa do dispositivo mais eficientes com aplicação de menor diferença de potencial. Abaixo seguem as equações de tunelamento direto e Fowler-Nordheim, respectivamente^[64]

$$\ln\left(\frac{I}{F^2}\right) \propto \ln\left(\frac{1}{F}\right) - \left(\frac{\sqrt{2m_{eff}}\phi^{\frac{1}{2}}}{\hbar}\right), \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{I}{F^2}\right) \propto -\frac{1}{F} \left(\frac{\sqrt{2m_{eff}}\phi^{\frac{3}{2}}}{3e\hbar}\right), \quad (7)$$

onde I é a corrente elétrica, F é o campo elétrico, ϕ é a altura da barreira, m_{eff} é a massa efetiva dos buracos injetados na camada polimérica, e é a carga do elétron e $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck e considerando a espessura da barreira fina ($\sim 1nm$).

Avaliando as equações (6) e (7) acima, percebe-se que elas possuem uma diferença em relação a dependência I vs V , de tal forma que as curvas de $\ln(I/F^2)$ vs $1/F$, nota-se que para o caso de tunelamento Fowler-Nordheim (equação 7) a curva terá comportamento linear, enquanto que para o caso de tunelamento direto (equação 6) será um comportamento de crescimento exponencial. Tais mecanismos se comportam de acordo com a forma e a largura da barreira, de modo que o DT ocorre quando a forma da barreira é trapezoidal ou retangular e o FN ocorre quando a forma é triangular. Essa geometria da barreira é moldada principalmente pela tensão aplicada no sistema, interferindo na forma da injeção de portadores. Para o último caso, o da emissão termiônica, acontece quando os portadores de carga possuem energia térmica necessária para saltar sobre a barreira existente na interface.

Por fim, para os dispositivos estudados neste trabalho, na interface eletrodo/polímero terá a formação de uma barreira do tipo Schottky (BS) devido à diferença entre os níveis de energia dos eletrodos injetores de carga e os semicondutores orgânicos. Serão considerados principalmente para as análises das medidas elétricas em função da temperatura os mecanismos de tunelamento via modelo Fowler-Nordheim e direto e o tempo de conversão dos filmes de cobre em $Cu_{2-x}Se$.

(iii) Polímeros Semicondutores

As propriedades eletrônicas, singulares aos polímeros eletrônicos (ou conjugados), advêm do fato de existir ao longo da cadeia principal a alternância de ligações simples (σ - ligação forte) e duplas (σ e π - ligação fraca) entre os carbonos adjacentes. Essas ligações acabam por gerar uma configuração eletrônica na molécula, abrindo uma região proibida (*gap* - lacuna de energia) exatamente no nível de Fermi da distribuição eletrônica, devido à dimerização do sistema (ou instabilidade de Peierls).^[58] O *gap* do material é alterado mudando a estrutura química do monômero e, conseqüentemente, suas propriedades ópticas e eletrônicas.

A presença do sistema π -conjugado é a responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas em polímeros e para entender melhor este comportamento semicondutor, analisaremos a hibridização do átomo de carbono.^[65,66] O comportamento dos orbitais moleculares é similar ao comportamento das bandas eletrônicas dos semicondutores inorgânicos. A interação entre os orbitais adjacentes π faz com que os elétrons fiquem totalmente não localizados, contribuindo para o aparecimento de uma distribuição contínua de estados e resultando em um diagrama de bandas contínuo.^[15] As ligações formadas pela sobreposição dos orbitais p_z dão origem a orbitais ocupados π (ligantes) e orbitais vazios π^* (antiligantes), no modelo de orbitais moleculares,^[67] como pode ser visto na Figura 5 (b). A energia de *gap* pode ser obtida pela diferença de energias entre os estados HOMO (*Highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital*), a qual é um parâmetro de caracterização de materiais semicondutores.^[58,68] Semicondutores orgânicos são polímeros ou moléculas conjugadas que apresentam *gap* de energia em torno de 2eV. Quanto maior e mais conjugado for o sistema, maior será a não localização da nuvem eletrônica π e menor será a energia de *gap*.

Em geral, o comportamento eletrônico dos materiais é descrito através do diagrama de bandas de energia como mostra a Figura 5 (a), onde são demonstradas as três classes de materiais: condutores, semicondutores e isolantes.

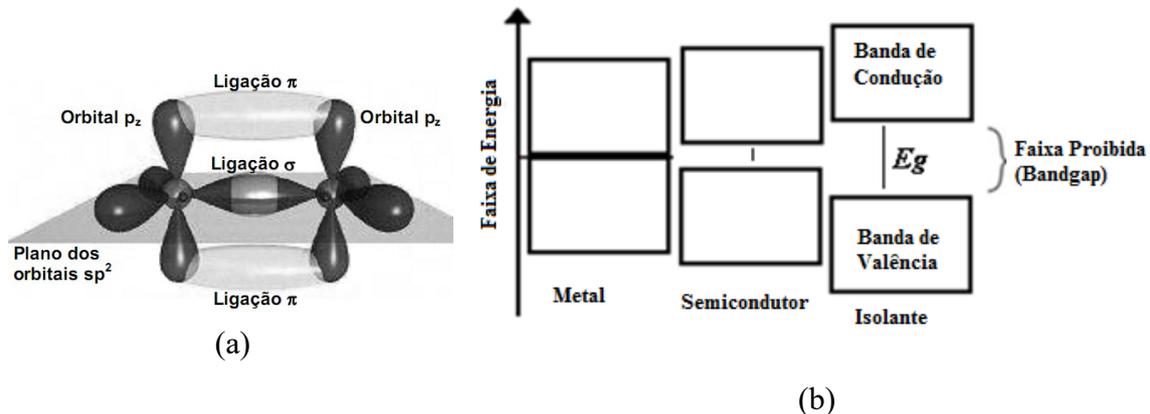


Figura 5: (a) Entre dois átomos de carbono, a superposição de dois orbitais sp^2 formam uma ligação σ e de dois orbitais p_z forma uma ligação π .^[69] (b) Diagrama de bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

A condutividade elétrica de um polímero pode ser aumentada pelo processo de dopagem, no qual os elétrons são removidos (oxidação - dopagem do tipo p) ou adicionados (redução - dopagem do tipo n). Esta dopagem geralmente se faz utilizando agentes químicos, como ácidos e bases, podendo ser controlada pela quantidade de dopante.^[70]

A descoberta dos polímeros condutores foi feita em 1977 pelo físico Alan J. Heeger e os químicos Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa. Eles descobriram que a condutividade elétrica do poliacetileno pode ser aumentada cerca de 10 ordens de grandeza por meio de tratamento (dopagem - oxidação) com iodo molecular, cloro ou bromo.^[66] Esta descoberta garantiu a eles o prêmio Nobel de Química no ano de 2000. A partir deste trabalho, a possibilidade de se obter novos materiais combinando propriedades eletrônicas semelhantes às dos semicondutores inorgânicos com as propriedades mecânicas e ópticas dos polímeros, juntamente com a vantagem de baixo custo e miniaturização, impulsionaram a crescente pesquisa sobre os polímeros semicondutores. A Figura 6 (a) apresenta os nomes, fórmulas estruturais e *gaps* de alguns polímeros conjugados.

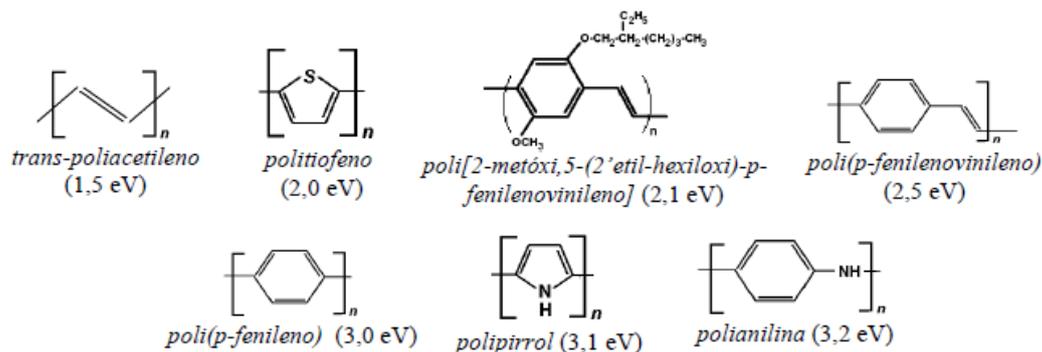


Figura 6: Nomes, fórmulas estruturais e gaps de alguns polímeros conjugados. [71]

(iv) OLEDs

Basicamente a estrutura de um OLEDs é constituída pela deposição da camada emissora polimérica entre dois eletrodos, no qual geralmente é usado o ITO ou FTO sobre vidro como ânodo, pois é um elétrodo transparente na região visível propiciando a transmissão de luz, e o alumínio como cátodo. A deposição pode ser feita utilizando uma das técnicas existentes como: *casting*, *spin coating*, *Layer-by-Layer (LBL)*, entre outras. [72,73,74] Existe também a possibilidade de produzir dispositivos com multicamadas introduzindo camadas adicionais como ETL (*electron transport layer*) entre o cátodo e a camada luminescente, e a HTL (*hole transport layer*) entre o ânodo e a camada ativa na estrutura do dispositivo. Este sistema facilita a injeção de portadores na camada emissiva e simultaneamente cria barreiras de potencial para os elétrons e os buracos nas interfaces da HTL/camada ativa/ETL, respectivamente. O que ajuda no confinamento dos portadores na camada emissiva do dispositivo aumentando sua probabilidade de emissão, o que se traduz em um aumento na eficiência de recombinação radiativa de portadores de carga. A inserção destas camadas adicionais faz surgir estados intermédios no diagrama de energias do OLED, otimizando a injeção, mobilidade e confinamento dos portadores recombinados na camada ativa. [75] Há ilimitadas possibilidades de arquiteturas na construção de OLEDs pois, para cada dispositivo, pode-se variar a espessura das camadas, número de camadas e tipos de materiais.

O desempenho dos OLEDs depende das propriedades de injeção e transporte de cargas nas interfaces entre as camadas poliméricas e os eletrodos de contato. Esta interface, ou seja, essa barreira de energia quanto maior para os portadores de cargas, mais difícil será a sua injeção na camada ativa. Assim, a busca por novas combinações

de camadas poliméricas/eletrodos tem como objetivo minimizar esta barreira. E, portanto, a energia exigida aos portadores para “saltar” do eletrodo para a camada ativa do dispositivo. E tendo como processo físico final, ou desejado, a emissão de luz na região espectral do visível com a recombinação elétron-buraco. A Figura 7(a) apresenta a estrutura de um OLED utilizando apenas uma camada adicional injetora de buraco, juntamente com o diagrama de energia do sistema (Figura 7 (b)).

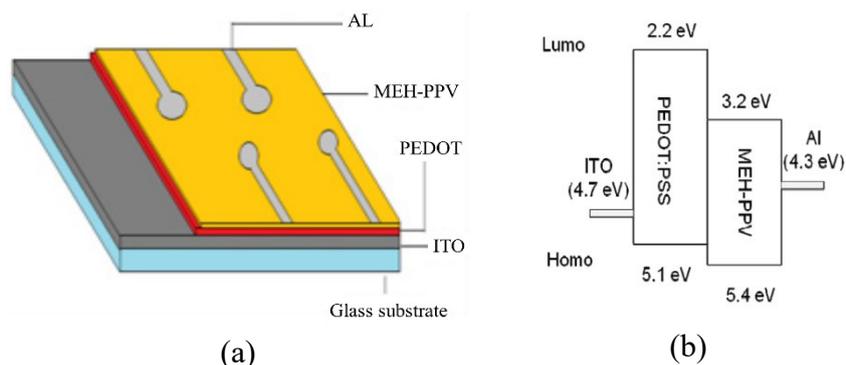


Figura 7: Representação (a) da estrutura de um OLED, (b) diagrama de energia. Imagens adaptadas da referência [76].

(v) Injeção, transporte de cargas e processos ópticos em materiais orgânicos

Para a realização deste trabalho, foi necessária uma melhor compreensão do comportamento elétrico e óptico em sistemas orgânicos, que são fundamentais no desempenho de OLEDs. No que se refere ao processo de injeção de portadores, é necessário que o cátodo tenha uma função trabalho relativamente pequena com valor aproximado ao nível LUMO da camada em contato. Como por exemplo, o Al com o MEH-PPV, veja Figura 7 (b), de forma a facilitar a injeção de elétrons. Já o ânodo requer um eletrodo com uma função trabalho grande com valor aproximado ao nível HOMO da camada polimérica ativa, como o do ITO com o PEDOT:PSS, veja também a Figura 7 (b), melhorando a injeção de buracos.

No processo de transporte de cargas, os elétrons injetados no LUMO são dirigidos através do campo elétrico em direção ao contra eletrodo. A mobilidade dos portadores é relacionada à facilidade destes se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, as quais são normalmente comparadas com “espaguete”, totalmente enoveladas, resultando num transporte desordenado de cargas nos materiais orgânicos. Neste processo os elétrons “saltam” de uma cadeia para outra, fazendo com que a

mobilidade seja limitada pela distância entre as cadeias poliméricas. Nestes sistemas orgânicos, o movimento dos portadores de cargas geralmente envolve os processos de *hopping* (saltos) entre cadeias e/ou tunelamento limitado por barreiras de energia (*energy-limited tunneling*). Além do mais, há a possibilidade de existir estados de energia no interior do *gap* devido a impurezas ou defeitos estruturais (processo de dopagem não intencionais) chamados de *traps* (armadilhas), os quais capturam e limitam o transporte de cargas (*Trap Charge Limited*).^[77,78,79,80,81] O mesmo se dá aos buracos injetados pelo ânodo, embora tenham mobilidades diferentes. O que justifica a evolução dos dispositivos OLEDs com a incorporação das várias camadas entre os eletrodos e a camada eletroluminescente como relatado no capítulo anterior.

Um dos processos ópticos dos materiais orgânicos e inorgânicos é a eletroluminescência, onde elétrons da “banda de condução” decaem para a “banda de valência” emitindo fótons, sendo este o fenômeno responsável pela emissão de luz em dispositivos OLEDs. Este fenômeno envolve processos que vão desde a injeção de portadores de cargas até a recombinação radiativa dos mesmos. A Figura 8 apresenta um esquema do processo de eletroluminescência nos materiais orgânicos. A sequência inicia na injeção de portadores de cargas nas camadas adicionais (HTL e/ou ETL) ou diretamente na camada ativa polimérica, dependendo da estrutura do OLEDs. Elétrons são injetados do cátodo para o nível LUMO do polímero enquanto buracos são injetados do ânodo para o HOMO. Assim a carga é transportada e capturada na camada ativa, formando pares de elétron-buraco (éxcitons - pólarons), finalizando na recombinação radiativa e dando origem à emissão de fótons com energia dependendo do *gap* do material.

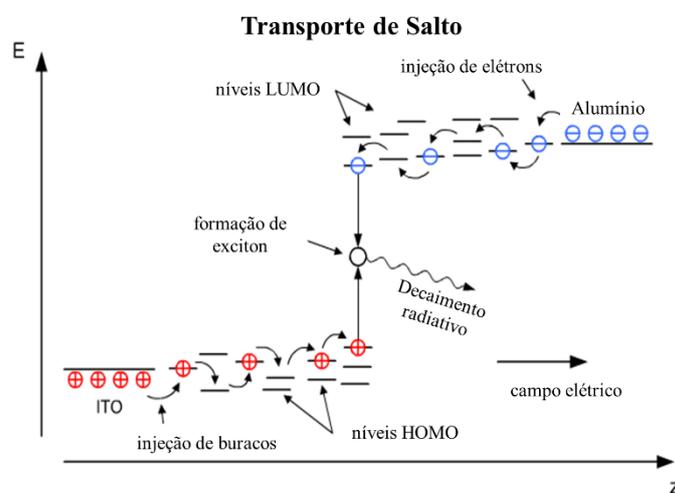


Figura 8: Processo de transporte de carga via *hopping* e recombinação de um OLED.^[82]

De maneira geral, os materiais poliméricos podem ser analisados segundo o modelo de confinamento de uma partícula em um poço quântico quadrado unidimensional, onde cada segmento conjugado corresponde a um poço de potencial, cuja largura é dada pelo seu comprimento de conjugação n , como mostra a Figura 9. As larguras dos poços são determinadas pelo comprimento de conjugação de cada segmento, onde os com maiores conjugações possuem níveis energéticos menores, enquanto que cadeias com menor grau de conjugação apresentam maior confinamento eletrônico e energia de *gap*, portanto, maior. A distribuição de diferentes comprimentos de conjugação gera diferentes confinamentos, modulando o *gap* do polímero ao longo de toda cadeia, fazendo com que os espectros de absorção desses materiais sejam bastante alargados, pois todos os segmentos conjugados contribuem para a absorção óptica do material. [83,84,85]

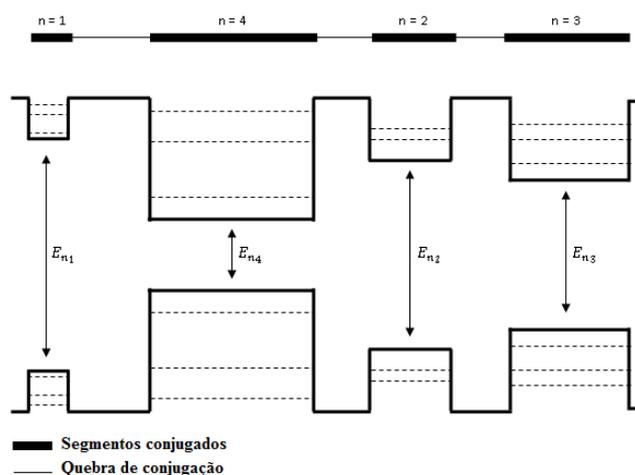


Figura 9: Modelo de confinamento unidimensional para uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação, $E_{n1} > E_{n2} > E_{n3} > E_{n4}$. [83]

O processo de emissão de luz em um material é governado pela probabilidade de ocorrer processos radiativos e não-radiativos. De forma resumida, em um sistema polimérico sob excitação, seja elétrica ou luminosa, a energia é transferida entre os segmentos conjugados, indo dos menores para os maiores, através de transferência intra ou intermoleculares. Conseqüentemente a radiação emitida será dada nos comprimentos de conjugação maiores, resultando em espectros de emissão mais estreito que os de absorção, pois a dispersão de energia é bem menor nos seguimentos poliméricos de menor *gap*. [83]

O espectro de absorção e emissão dos materiais orgânicos podem ser afetados através da inserção de grupos laterais na cadeia principal de alguns polímeros. Como exemplo tem-se o MEH-PPV (poli(2-metóxi 5-(2'-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno)), o qual é muito usado na fabricação de OLEDs. Para se obter este polímero é necessário adicionar grupos laterais à cadeia principal do PPV, ocasionando um deslocamento no espectro da luz emitida do polímero original para o vermelho. Por outro lado, estes grupos laterais facilitam o processo de solubilização do polímero e sua formação de filme ultrafinos com espessura da ordem dezenas a centenas de nanômetros. [86,87]

2.3. Absorção Óptica Linear

A absorção óptica linear é uma técnica experimental de importante aplicação na caracterização da estrutura eletrônica de materiais. [88] O processo de absorção, resumidamente, pode ser descrito como segue: considere um átomo em seu estado fundamental, que recebe energia através da incidência de um feixe de radiação eletromagnética e promove um elétron para um estado de maior energia. Deste modo, parte da intensidade do feixe incidente é absorvida pelo átomo, resultando numa redução da intensidade do feixe transmitido.

Por mais que o exemplo dado acima possa descrever de maneira prática a absorção óptica, deve-se ter em mente o que é analisado em laboratório não são necessariamente átomos isolados, mas podem ser moléculas, que são estruturas mais complexas contendo diversos átomos ligados. Entretanto, através da lei de Beer – Lambert, é possível se analisar estas estruturas do mesmo modo que se analisam átomos isolados, desde que, em ambos os casos, seu limite de validade linear (equação 8) seja respeitado ($A(\lambda) < 1$). Sendo assim, seja $I_o(\lambda)$ a intensidade do feixe de radiação eletromagnética incidente na amostra em função do comprimento de onda e $I(\lambda)$ a intensidade do feixe de radiação eletromagnética em função do comprimento de onda após sofrer absorção pela amostra. A lei de Beer – Lambert para a relação entre estas intensidades é dada por:

$$A(\lambda) = \log\left(\frac{I_o(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \varepsilon(\lambda)cl, \quad (8)$$

na qual $A(\lambda)$ é a chamada absorbância em função do comprimento de onda, $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de extinção molar (em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c é a concentração (em mol L^{-1}) e l é o caminho óptico que o feixe percorre no material (em cm). Utilizando os espectros de

absorção pode-se, por exemplo determinar E_g (*gap* de energia) através da análise de Tauc plot ^[89,90], usando a equação que segue ^[64]

$$\alpha hv = C_o(hv - E_g)^{1/2}, \quad (9)$$

na qual C_o é uma constante de proporcionalidade, hv é a energia do fóton incidente e α o coeficiente de absorção óptica. O valor numérico de $1/2$ do expoente na equação 9 está relacionado à natureza da transição óptica do material estudado. Caso a relação acima seja observada para um material pode-se afirmar que ele apresenta transições diretas permitidas (*gap* direto) do tipo Franck-Condon. ^[91,92,93] Conforme visto na literatura, este valor pode ser usado para obter a *gap* de energia do seleneto de cobre estudado neste trabalho. ^[64]

(i) Excitação e emissão em polímeros conjugados

A absorção em semicondutores é feita com a incidência de uma luz com energia maior ou igual a E_g sobre a superfície do material. Essa energia faz com que os elétrons contidos na banda de valência sejam promovidos para a banda de condução deixando para trás um buraco na banda de valência. A interação elétron e buraco se for do tipo Coulombiana há, então a formação de um éxciton, que pode se mover por todo o material. Ainda assim, pode acontecer a recombinação dos elétrons e buracos ocasionando na emissão de uma energia proporcional à E_g , que é o processo de luminescência. ^[64]

2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

AFM é a sigla para *Atomic Force Microscope*, que traduzindo do inglês é Microscopia de Força Atômica. Ela é uma técnica importante para a caracterização da morfologia superficial de amostras em escala nanométrica. Seu funcionamento consiste da interação de sua ponta com os átomos contidos na superfície da amostra, podendo ser atraída ou repelida por eles. Assim, através dessa interação é possível construir imagens tridimensionais com as informações topográficas e morfológicas sobre a superfície da amostra. É por meio da análise estatística das imagens de AFM, principalmente em superfícies de homopolímeros onde não se observa contrastes, por exemplo, devido à rigidez de diferentes materiais, que é possível uma compreensão das características da superfície da amostra. ^[94] Com a estatística de primeira ordem obtém-se quatro parâmetros importantes para o entendimento da morfologia da superfície, enquanto que

a estatística de segunda ordem permite calcular a função auto-covariância das alturas da superfície, informando se existe ou não correlação entre os pontos na imagem. O perfil da distribuição de alturas $p(h)$ do material é quantificado através do valor do momento central dado por ^[94]:

$$\sigma_n = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^n p(h) dh \quad (10)$$

onde h é a altura de um determinado pixel da imagem. Os quatro parâmetros de primeira ordem são descritos a seguir.

1. Altura média (\bar{h}) – define qual é a média de altura medida em toda a superfície analisada;

$$\sigma_1 = \bar{h} \quad (11)$$

2. Rugosidade quadrática média (σ_{RMS}) – descreve a flutuação ao redor do valor de altura média, definindo se a superfície é lisa ou rugosa. Quando as alturas da superfície apresentam comportamento aleatório, seu valor se aproxima da largura da distribuição Gaussiana;

$$\sigma_{RMS}^2 = \sigma_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^2 p(h) dh \quad (12)$$

3. Skewness ou Assimetria (σ_{SK}) – é sensível à assimetria da distribuição de alturas. Este parâmetro diz a respeito do equilíbrio que uma superfície possui com relação à presença de picos e vales. Para uma distribuição simétrica o valor do parâmetro é zero (por exemplo: distribuição Gaussiana). Valor do parâmetro negativo significa que há na superfície um grande número de vales e para o valor de parâmetro positivo tem-se na superfície um grande número de picos. Em geral, este parâmetro fornece a indicação da existência de vales profundos ou picos agudos;

$$\sigma_{SK} = \frac{\sigma_3}{\sigma_{RMS}^3} = \frac{1}{\sigma_{RMS}^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^3 p(h) dh \quad (13)$$

4. Kurtosis (σ_{KU}) – é a medição da nitidez da distribuição de altura. Para o parâmetro igual a 3 ele descreve a aleatoriedade da superfície relacionada àquela superfície perfeitamente aleatória (por exemplo: distribuição Gaussiana). Para

valores maiores que 3 a distribuição é chamada de platykurtic pois possui picos suaves e para valores menores que 3 a distribuição é chamada de leptokurtic pois possui picos agudos;

$$\sigma_{KU} = \frac{\sigma_4}{\sigma_{RMS}^4} = \frac{1}{\sigma_{RMS}^4} \int_{-\infty}^{+\infty} (h - \bar{h})^4 p(h) dh \quad (14)$$

Para mais informações sobre o assunto e melhor entendimento da análise estatística, é recomendável uma consulta no capítulo “*Statistical Analysis in Homopolymeric Surfaces*” do livro “*Scanning Probe Microscopy – Physical Property Characterization at Nanoscale*” [94].

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, com abreviatura MEV, é a técnica responsável por gerar imagens da morfologia de uma amostra com alta precisão em escala micrométrica. Ela consiste de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro incidindo sobre a superfície da amostra e resultando na geração de diversos sinais que são coletados por um detector capaz de processar essas informações e gerar a imagem. O que possibilita a geração da imagem é a maneira como o feixe é guiado sobre a superfície, que é de ponto a ponto, assim ele consegue obter como resultado uma imagem de alta precisão. [95]

(i) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Alguns dos sinais gerados pela incidência do feixe primário de elétrons na medida de MEV são coletados e analisados pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva, com abreviatura EDS. É possível, então, identificar os elementos químicos presentes na amostra por meio da análise dos valores de energias de cada fóton captado no detector, ou seja, a técnica se baseia no conceito de que cada elemento químico possui uma assinatura de Raio-X característico e com isso ela é capaz de fazer a leitura e indicar quais os elementos que compõem a amostra em análise. [95]

2.6. Resistência de Folha

A resistência de folha é um parâmetro que está relacionado à resistência de filmes finos e permite os caracterizar eletricamente, considerando-os uniformes e

homogêneos em toda sua extensão. ^[64] A vantagem em utilizar tal parâmetro é na sua invariância com relação a pequena escala do filme permitindo que seja comparado o seu valor com materiais de diferentes áreas superficiais. Para inferir a resistência de folha, basta fazer uma medida de 4 pontas no filme. Essa medida fornece valores de tensão para determinada corrente aplicada no sistema e com o uso de uma equação matemática mais um fator de correção devido à geometria do filme. A equação para o cálculo é a que segue: ^[64]

$$R_s = \frac{V}{i} F \quad (15)$$

onde R_s é a resistência de folha, V é a tensão medida, i a corrente aplicada e por fim F o fator de correção. Os valores de F são dados pela tabela abaixo. ^[64]

Tabela 2: Valores do parâmetro F . ^[64] Os parâmetros usados na tabela são: d a largura do filme, a o comprimento do filme e s a distância entre as pontas de ouro do sistema de medidas de 4 pontas.

d/s	$a/d = 1$	$a/d = 2$	$a/d = 3$	$a/d \geq 4$
1,0			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2,0		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,0	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5121	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5325	4,5324

3. CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras de Vidro/FTO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

(i) Cortando as lâminas de Vidro/FTO

A primeira etapa é adequar as lâminas de vidro/FTO nas dimensões adequadas ao layout dos OLEDs a serem processados e adequados aos equipamentos dos laboratórios para medidas elétricas e ópticas. Elas são cortadas ao meio utilizando uma caneta com ponta de diamante, a dimensão de fabricação é de 2x2 cm². Antes de marcar o risco para o corte, verifica-se qual o lado do vidro em que o FTO está depositado, pois a caneta utilizada para fazer o corte no vidro libera uma pequena quantidade de óleo durante o seu uso. Para não contaminar o FTO, faz-se o corte no lado do vidro. A verificação é feita utilizando um multímetro na função de teste de continuidade, de modo que o lado com o vidro o multímetro se mantém com valor máximo. Enquanto que no lado com o FTO o multímetro aproxima o seu valor para o mínimo e emite um sinal sonoro, indicando que possui continuidade já que o FTO é um material condutor.

Verificado o lado do vidro, as linhas são então marcadas dividindo ao meio o vidro/FTO, que em seguida são cortados com a caneta de ponta de diamante, ver Figura 10. Após esse processo elas são guardadas em recipiente (o que for disponível) para não correr o risco de danificar.

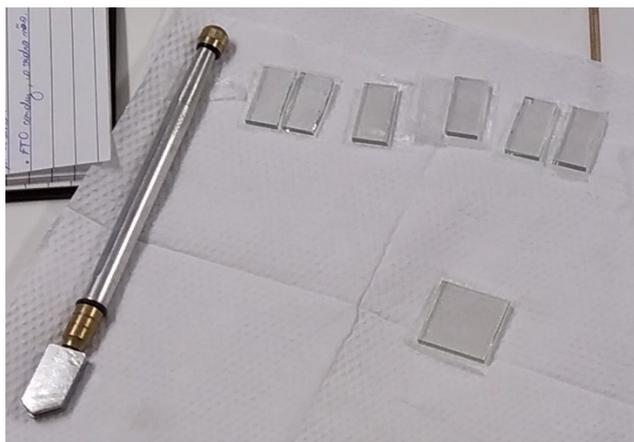


Figura 10: Lâminas de vidro/FTO com a caneta com ponta de diamante. Veja também a foto da lâmina de vidro/FTO antes do corte e a caneta com ponta de diamante utilizada para o corte das lâminas.

(ii) Decapagem do FTO

A decapagem irá permitir moldar o formato da região onde se tem o FTO depositado para a criação do dispositivo. Para o processo de decapagem do FTO, são necessários os materiais listados a seguir: Zinco (Zn) em pó, água ultrapura (milli-q), solução de ácido clorídrico a uma concentração de 1 mol/L e esmalte comum (ou esmalte para unhas comercial).

O primeiro passo é aplicar o esmalte (Figura 11) sobre a região do FTO que se deseja manter inalterada, ou seja, o esmalte será o responsável por proteger o material do ataque químico de ácido clorídrico (corrosão). Utiliza-se uma fita do tipo figura adesiva sobre a região onde sofrerá a corrosão e em seguida se aplica o esmalte até formar uma camada espessa sobre o FTO (região que se deseja proteger da corrosão). Após um período de secagem do esmalte a fita adesiva é removida.



Figura 11: Vidro/FTO após a aplicação do esmalte. A fita é mantida para limitar a região onde deseja-se aplicar o esmalte.

O segundo passo é preparar a pasta de Zinco. Pega-se uma quantidade de zinco de no mínimo 0,5g e a mistura com água milli-q. A quantidade de água é de acordo com a densidade da pasta que se busca. No nosso caso, a pasta pode conter mais zinco que água, para que a solução fique mais concentrada e por ele ser o elemento fundamental na reação para a decapagem do FTO. O zinco age como catalisador na reação de corrosão. O terceiro passo é preparar a solução de ácido clorídrico na concentração molar de 1 mol/L. O cálculo é feito como segue:

Peso molecular: 36,46g/mol

$$1\text{L} \text{ --- } 1,19\text{kg} \qquad d = m/v = 1,19\text{kg/L}$$

Dosagem (porcentagem) = 37%

Então para obter 20ml de HCl a 1mol/L:

$$1\text{mol} \text{ --- } 1\text{L}$$

$$X \text{ --- } 0,02\text{L} \qquad X = 0,02\text{mol}$$

$$36,5\text{g} \text{ --- } 1\text{mol}$$

$$X \text{ --- } 0,02\text{mol} \qquad X = 0,73\text{g}$$

$$1,19 \cdot 10^3\text{g} \text{ --- } 1\text{L}$$

$$0,73\text{g} \text{ --- } X \qquad X = 0,61\text{ml}$$

Só que 0,61ml é do HCl 37%, e queremos HCl a 100%, assim

$$0,61\text{ml} \text{ --- } 37\%$$

$$X \text{ --- } 100\% \qquad X = 1,65\text{ml de HCl}$$

Então, $20\text{ml} - 1,65\text{ml} = 18,35\text{ml}$. Assim deve-se misturar 18,35ml de água milli-q em 1,65ml de HCl.

Com a pasta de Zinco e a solução de HCl prontas (Figura 12), se inicia o processo de decapagem do FTO. Utilizando uma haste flexível com ponta de algodão, aplica-se a pasta de Zinco sobre a região onde se deseja corroer o FTO. Após a aplicação, utilizando uma pinça, coloca-se o vidro/FTO dentro da solução de HCl preparada por um período breve de 30 segundos, ou o suficiente para ocorrer a corrosão do FTO. Passando o tempo estimado, com a pinça retira-se o vidro/FTO e imediatamente o enxágua com água da torneira, esfregando com cautela com uma haste flexível com ponta de algodão, de modo que se todo o FTO foi removido o vidro/FTO pode ser deixado para secar, caso contrário, se repete os processos acima de decapagem.



Figura 12: Sistema para a decapagem do FTO do vidro. Na imagem, canto inferior direito está a solução de HCl preparada e no canto superior direito a pasta de zinco.

Ao finalizar a decapagem, deve-se remover o esmalte do vidro/FTO, veja Figura 13. Para remover o esmalte, utiliza-se acetona com uma haste flexível com ponta de algodão. Depois de removido o esmalte, lava-se o vidro/FTO com detergente para remover qualquer contaminante na superfície. Em seguida, os substratos são mergulhados novamente na acetona e depois secas com gás de argônio.



Figura 13: Vidro/FTO após o processo de decapagem do FTO. A região sem o esmalte não possui a camada de FTO.

(iii) Deposição do PEDOT:PSS sobre o Vidro/FTO

Nesta etapa utiliza-se da técnica de *spin-coating* para a deposição da camada de PEDOT:PSS sobre o vidro/FTO. Essa técnica funciona como segue. Posiciona-se o substrato no suporte de amostra do equipamento *spin-coater* e, em seguida, deposita-se a solução sobre o substrato. Após distribuir toda a solução sobre a superfície do substrato, liga-se o equipamento em uma determinada velocidade de rotação por um determinado intervalo de tempo. O equipamento ao rotacionar o substrato faz com que a solução seja distribuída uniformemente em toda a sua superfície e que o material em

excesso seja eliminado para fora do substrato. Antes da deposição faz-se o ajuste da velocidade e do intervalo de tempo necessários.

Tendo então conhecido como é o processo, faz-se deposição do PEDOT:PSS. O material (da Sigma-Aldrich, SKU: 483095-250G) a ser depositado foi colocado na concentração na qual foi adquirido. Com o auxílio de uma pipetadeira de plástico, o material foi depositado sobre o vidro/FTO, caso tenha algum defeito, basta utilizar água milli-q para a limpeza e em seguida repetir o procedimento de deposição. A velocidade de rotação do equipamento utilizada foi de 3000rpm por 60s.

Ao final da etapa de deposição é feito um tratamento térmico com as amostras. Elas são colocadas no forno a uma temperatura média de 120°C por um período de aproximadamente 60min. Em seguida são retiradas do forno e após resfriarem são guardadas em recipientes adequados.

(iv) Deposição de MEH-PPV em amostras de Vidro/FTO/PEDOT:PSS e Vidro/FTO

Para esta etapa necessita-se o preparo de alguns itens. O primeiro deles é a solução de MEH-PPV (da Sigma-Aldrich, 541443-250MG, média Mn 40.000-70.000, CAS: 138184-36-8) diluído em clorofórmio, a uma concentração de 3,3mg/ml. Para isso pesou-se uma quantidade de 8,3mg de MEH-PPV e colocou-a em um recipiente de capacidade para 4ml. Em sequência, foi adicionado um volume de 2,5ml de clorofórmio. Ao final protege-se a solução com papel alumínio, pois o polímero facilmente fotodegradado e etiqueta-se o frasco com o nome, o valor de concentração e a data em que foi produzido para controle da solução estoque.

O segundo passo é a utilização da *glove-bag*, em nosso caso uma câmara de plástico adaptada com um *trap* de nitrogênio líquido que permite controlar a taxa de umidade da atmosfera em seu interior, como mostra a foto na figura abaixo. Antes de iniciar seu uso, faz-se uma limpeza geral em todo o equipamento e, além disso, trocam-se suas luvas. Durante o processo citado anteriormente verifica-se se não há nenhuma perfuração nas paredes da *glove-bag* e se necessário faz-se o reparo dessas perfurações com fita transparente, por exemplo. Estando limpa, com luvas novas e reparada se necessário, coloca-se dentro dela a *spin-coater*, veja na Figura 14. Vejam que esta é uma solução caseira e de baixo custo quando comparado aos sistemas comerciais que custam centenas de milhares de dólares. Entretanto, a título de pesquisa de bancada são relativamente eficientes para o seu propósito.



Figura 14: *Glove-bag*, sistema experimental para a deposição do MEH-PPV. Dentro da câmara, à direita, está a *spin-coater*.

Para a deposição do MEH-PPV, utilizam-se os seguintes itens: a solução preparada de MEH-PPV, pipetador de plástico de 2ml, placa de petri, papel alumínio (para proteger as amostras após a deposição), fita dupla-face, pinça metálica, amostras de vidro/FTO com e sem PEDOT:PSS e o medidor de umidade. Todos os itens listados são colocados dentro da *glove-bag*, que é fechada em sequência garantindo a máxima vedação da câmara.

A *glove-bag* para funcionar seu controle de umidade utiliza-se um *trap* de nitrogênio líquido, que faz com que o oxigênio e, principalmente a água, do meio sejam retirados e crie uma atmosfera controlada com uma umidade de aproximadamente 20% (medido com o termo-higrômetro da Incoterm®). Aqui o objetivo é evitar que as amostras tenham contato com o oxigênio e a água da atmosfera durante a deposição para não prejudicar a qualidade do filme. Como o MEH-PPV é hidrofóbico a presença desse elemento na superfície do substrato prejudica sua adesão tendo como consequência a perda de homogeneidade e uniformidade em toda a superfície do dispositivo. Assim, o uso do nitrogênio líquido é justificado e de fundamental importância nessa etapa de preparação das amostras. O processo para reduzir a umidade da câmara pode ser demorado dependendo da umidade inicial, para a deposição descrita aqui se levou um tempo de aproximadamente 4 horas.

Durante essas 4 horas são feitos alguns ajustes. Um deles é a contínua adição de pequenas quantidades de nitrogênio líquido para auxiliar na diminuição e controle da umidade. Outro ajuste é a velocidade de giro da *spin-coater*, que precisa ser ajustado quando próximo da umidade de 20%, pois ao atingir essa umidade o equipamento altera

um pouco o valor real de rotação, já que a baixa umidade interfere no funcionamento dos dispositivos eletromecânicos do equipamento, conseqüentemente variando os valores de configuração pré-estabelecidos. Mas apesar dessa variação, a deposição da camada de MEH-PPV não foi prejudicada durante o processo.

Assim, ao atingir 20% de umidade dentro da *glove-bag*, as velocidades ajustadas para o *spin-coater* foram: 1000rpm por 9s a primeira e a segunda com 1600rpm por 60s. A deposição é então feita pelo mesmo princípio utilizado para o PEDOT:PSS, a diferença aqui está apenas no polímero depositado que exige o cuidado com a exposição à luz e o oxigênio durante a sua deposição. Estes cuidados são necessários para se evitar degradação do MEH-PPV por fotoxidação. Ao final da deposição as amostras são guardadas em uma placa de petri cobertas por papel alumínio, como mostrado na Figura 15.



Figura 15: Amostras ao final da deposição do MEH-PPV sendo armazenadas sob o papel alumínio. As três amostras à esquerda não possuem a camada de PEDOT:PSS, enquanto que todas as demais amostras possuem a camada abaixo da camada de MEH-PPV.

(v) Depositando o Alumínio sobre as amostras

Finalmente, a deposição do eletrodo injetor de elétrons é feita por evaporação do alumínio. E para essa etapa experimental é necessário produzir máscaras que darão o formato e delimitarão a região onde se quer depositar o alumínio evaporado. A seguir será descrito o processo de obtenção das máscaras.

(a) Produzindo as máscaras

A máscara de cobre faz com que exista a passagem de material evaporado exatamente na região de interesse. Uma maneira de definir seu funcionamento é como se ela fosse uma fenda que permite a passagem de matéria somente onde se deseja depositar o material. Utilizou-se para tal propósito uma folha de cobre de 0,12 milímetros de espessura. Dessa folha são retirados os recortes retangulares com tamanhos igualmente medidos. Em cada retângulo é desenhado um *layout* (formatado) da máscara. O *layout* é feito em um computador com o auxílio de um programa de desenhos vetoriais. No entanto, é importante produzir tal *layout* baseando em dimensões reais, pois ele não pode ser maior que o retângulo de cobre e a trilha do OLED não ser maior que a região da amostra onde será depositado o alumínio. Assim é indicada a utilização de um programa parametrizado para construir o *layout* no tamanho necessário.

Com o *layout* pronto, faz-se sua repetição em uma folha A4 para a obtenção da maior quantidade de modelos. O tipo de papel utilizado para imprimir o *layout* é o papel *transfer*, que é adequado para a construção das máscaras como será explicado à frente nessa seção. O *layout* é usado para auxiliar no processo de corrosão do cobre. Esse processo é feito com solução química, assim pode afetar qualquer região não devidamente protegida e por fim corroer onde não é de interesse danificando a máscara e acarretando em sua perda. Logo, para evitar a perda das máscaras a impressora utilizada para imprimir os *layouts* deve ter uma impressão de alta qualidade com relação à continuidade de tinta no papel.

A verificação da qualidade de impressão é feita por meio de um microscópio (Figura 16). Nele é possível avaliar e garantir o máximo de continuidade de tinta da impressão no papel, ou seja, se não existem muitos pontos sem tinta. Quanto maior for à continuidade, melhor é a impressora para a impressão do *layout*. Após escolhida a impressora, faz-se a impressão do *layout* no papel *transfer*.

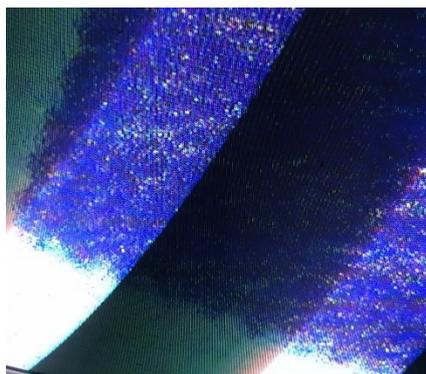


Figura 16: Imagem ampliada de uma letra impressa para avaliação da qualidade da impressora para a produção dos *layouts* das máscaras.

O motivo de utilizar o papel *transfer* é devido ao método que se aplica para proteger a área que não deve entrar em contato com a solução corrosiva. O método é transferir o *layout* do papel para o retângulo de cobre com o equipamento de transferência, que é uma prensa térmica comercial utilizada para *silkscreen*. Ela aquece a uma temperatura controlada e por um determinado período de tempo, ambos pré-estabelecidos pelo usuário. Além disso, pode-se controlar a intensidade de pressão aplicada mecanicamente feita pela prensa, porém não é um valor preciso e é ajustado (para mais ou para menos) conforme cada equipamento e quanto à qualidade resultante da transferência final do *layout*. Antes de ligar a prensa térmica faz-se o ajuste da temperatura em 160°C por um período de aproximadamente 1min como etapa de pré-aquecimento.

Enquanto a prensa é aquecida, as placas retangulares são preparadas. Faz-se o recorte do *layout* e com o auxílio de uma fita adesiva e presas na placa aquecedora com o lado de tinta no cobre. Esse preparo é feito para todas as placas. Com a prensa aquecida, coloca-se as placas na base com o papel para cima com a folha de borracha da prensa sobre elas e em seguida fecha-se o equipamento. A quantidade de placas colocadas dentro da prensa é de acordo com o que for necessário, ou seja, se pode colocar uma por vez, duas, três, etc. Ao final do período de tempo estipulado, o equipamento emite um sinal sonoro que alerta o usuário que está pronto para retirar a placa. Após a retirada da placa, espera-se um tempo com ela colocada sobre uma superfície fria (a bancada do laboratório é o suficiente) para poder retirar o papel e verificar a qualidade da transferência. Estando fria, com o auxílio de uma pinça, retira-se com extremo cuidado o papel para evitar que seja danificada e, assim que retirado, verifica-se a qualidade da transferência. O importante aqui é garantir que o desenho das

trilhas do futuro dispositivo esteja em perfeita condição. Se a transferência os deixou em bom estado (Figura 17) a placa pode ser levada para a próxima etapa, caso contrário, é colocada para repetição.

As placas colocadas para repetição passam por um processo de limpeza com acetona e ao secarem são preparadas e colocadas novamente na prensa para transferência do *layout*.



Figura 17: Máscaras após a transferência dos *layouts* e a aplicação das correções.

Com todas as placas prontas, seguem para a etapa de correção e proteção. Até então, foi garantido que apenas o formato das trilhas estivesse em perfeita qualidade, não foi considerado o restante do *layout*. Para as demais regiões, faz-se a correção com uma caneta de tinta permanente, que cobre todas as áreas onde a tinta não transferiu para a placa. Essa correção é feita no mesmo lado da placa onde transferiu a tinta, e como a placa possui dois lados, a superfície oposta é protegida com esmalte de unha comercial. Ele é passado e espalhado formando uma camada espessa sobre a superfície da placa evitando qualquer abertura que a solução corrosiva possa atravessar e danificar a placa. O esmalte também é passado na superfície ao redor das trilhas para aumentar a proteção contra a solução corrosiva.

À medida que a tinta da caneta e o esmalte secam nas placas, faz-se o preparo da solução corrosiva, responsável por corroer o cobre da placa. A solução é uma mistura de peróxido de hidrogênio e HCl a uma proporção de 60%:40% respectivamente. Para realizar a mistura coloca-se no becker o HCl e em seguida, vagarosamente, adiciona o peróxido de hidrogênio até atingir a proporção citada anteriormente. Com a mistura preparada, mergulha-se a placa na solução para corroer o cobre. É preciso aguardar um tempo até que o cobre seja corroído, o que depende da espessura da lâmina de cobre utilizada. Em seguida retira-se a placa de dentro da solução e a enxague com água Milli-Q. Se a corrosão foi realizada satisfatoriamente a placa pode seguir para a etapa de limpeza, caso contrário, deve ser reinsertada no becker com a solução por um período de tempo suficiente para que a corrosão adequada aconteça. Após a etapa de corrosão

concluída, as placas passam por um processo de limpeza com acetona para remover toda a tinta e o esmalte.

(b) Evaporando o Alumínio sobre as amostras de Vidro/FTO/PEDOT:PSS/MEH-PPV e de Vidro/FTO/MEH-PPV

Primeiramente foi preparado o equipamento para a evaporação. No caso foi feito a limpeza com Álcool Isopropílico para remover qualquer gordura dentro da câmara de evaporação. Uma película transparente foi colocada no vidro da câmara para protegê-la do alumínio usando fita dupla-face, esta é a janela de observação da câmara, ver Figura 18. Os eletrodos da câmara foram posicionados e alinhados em uma posição que facilitasse a visualização do alumínio durante o processo de aquecimento e que ele ficasse também centralizado com a placa porta amostra. O alumínio foi enrolado em uma barra de solda de tungstênio, de modo que quando fosse aquecido dentro da câmara não tivesse problemas como o de soltar da barra. Ao prender a barra com o alumínio nos eletrodos, foi usado um nível para medir a inclinação da barra de solda, pois ela não pode ficar inclinada, caso contrário o alumínio, quando atingir o estado líquido, poderá escorrer para um dos eletrodos e encadear possíveis problemas elétricos. Tanto o alumínio quanto a barra de solda foram limpos com Álcool Isopropílico.

Em seguida, foi retirado a base porta amostra (limpa com o Álcool) e colocada na mesa. As amostras foram presas às máscaras com fita do tipo durex. Nessa etapa, foi considerado um maior cuidado na forma como as amostras eram presas às máscaras tal que: a máscara foi colocada sobre a amostra com a abertura circular das trilhas na região onde tinha o FTO não decapado. No lado do vidro das amostras, foi colocada uma fita na base do porta amostras deixando as máscaras para cima. Sobre as máscaras foi fixada uma barra de sustentação. Essa barra são cliques comuns de escritório, que foram deformados e reorganizados para formarem as barras de sustentação. E para fixar as barras foi usado novamente uma fita adesiva.

Com as amostras posicionadas, a placa porta amostra foi montada na evaporadora e então a câmara foi fechada. Fez-se aqui o processo de evaporação utilizando a evaporadora tomando os devidos cuidados durante sua execução. Na Figura 18 pode-se ver através da janela de observação da câmara como está o alumínio no processo de aquecimento e evaporação e, assim, garantir que o processo aconteça sem problemas.

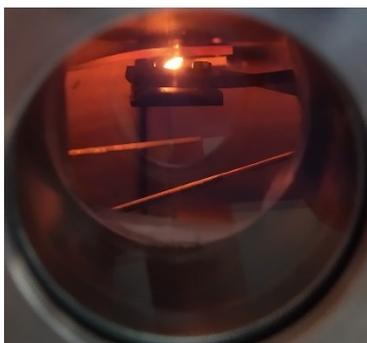


Figura 18: Janela para visualização do interior da câmara do equipamento. O ponto brilhante na figura é o alumínio começando o processo de evaporação.

Ao final desse processo, a câmara foi aberta e a placa porta amostra foi retirada, como é possível ver na Figura 19. Todas as amostras foram retiradas e guardadas dentro de porta amostra protegidas com papel alumínio.



Figura 19: Amostras ao serem removidas de dentro da câmara da evaporadora ao final da deposição do alumínio.

(vi) Fazendo o contato no dispositivo

Os contatos elétricos são fios metálicos que são colocados com tinta condutiva de prata comercial nas trilhas de alumínio do dispositivo e sobre a região com FTO. Esses fios possuem aproximadamente 9cm de comprimento e, para fazer o contato, deposita-se uma gota da tinta prata na ponta da trilha de alumínio e logo em seguida posiciona o fio metálico sobre a gota. Se necessário, é depositado outra gota para reforçar a ligação. O mesmo procedimento é feito para as demais trilhas e o FTO. Repete-se este procedimento para todos os dispositivos.

Após um tempo, com as gotas secas, é aplicado sobre os contatos (exatamente sobre o contato para evitar a perda do mesmo durante as medidas) cola epóxi do tipo Araldite para garantir que a ligação não se desfaça.

(vii) Preparando filmes de Cu_{2-x}Se

(a) Evaporando o Cobre

O processo para evaporar o cobre ocorre em duas etapas. A primeira é derreter o material de cobre na barca de tungstênio e a segunda a evaporação do mesmo.

Primeiramente, faz-se a limpeza com Álcool Isopropílico de toda a câmara de evaporação. Em seguida, ajustam-se e conectam-se os eletrodos com a barca (ela é o material que sustenta o cobre e o aquece durante todo o processo de evaporação). É importante que durante o preparo a barca fique nivelada, pois ao derreter o cobre, em sua forma líquida ele pode escorrer e sair da barca, resultando na perda do material. Tendo ela nivelada, depositamos o material sólido de cobre, travando-o nas bordas para melhorar sua aderência e evitar possíveis perdas do material durante seu derretimento. Na parte de dentro da câmara, atrás do vidro, é colocado uma película de proteção para evitar deposição de material evaporado no vidro da câmara.

Com o sistema preparado, a câmara é então fechada e travada. A bomba mecânica é ligada e coloca o sistema sobre vácuo por um período de 10 minutos. Ao fim desse período a bomba de vácuo difusora é ligada e é aguardado um minuto. Para ligar a difusora o sistema de água é ligado. Com o sistema em vácuo, o transformador é ligado e começa a passar uma corrente pelos eletrodos, por sua vez, aquecendo o material sólido de cobre. A corrente se inicia em 50 A e é incrementada de 10 em 10 A, até que o cobre derreta. Esse processo é visível a olho nu, observando através do vidro da câmara e, dessa maneira, não há necessidade de se registrar um valor máximo de corrente para o derretimento do cobre. Em cada valor de corrente são aguardados um período de 30 segundos, que é um tempo mínimo para que o sistema entre em equilíbrio elétrico e térmico, caso contrário o rápido aumento no valor de corrente pode acarretar na quebra ou rompimento da barca, levando a perda do processo de evaporação. Assim que o cobre for derretido a corrente deve ser levada a zero, do contrário o líquido poderá começar a evaporar.

O cobre já derretido agora está pronto para a segunda etapa que é a sua evaporação para deposição sobre o poliéster, pois o filme resultante será flexível, fino e

transparente. A câmara é novamente aberta e higienizada com Álcool Isopropílico. Enquanto o Álcool evapora da câmara, as folhas de poliéster são preparadas para serem colocadas na câmara. Seu preparo é feito colocando fitas do tipo durex e crepe para limitar as regiões onde o cobre irá depositar. Em seguida, as folhas são posicionadas dentro da câmara nas seguintes regiões de evaporação: central, frente baixo, frente topo, traseira baixa e traseira topo. A central é no próprio porta amostra da evaporadora e os demais são colocados nas paredes da câmara com a frente na mesma direção que a frente do equipamento e a traseira com a parte de trás do equipamento.

O mesmo procedimento é feito para fechar a câmara para iniciar o processo de vácuo, com a diferença que o cuidado deve ser redobrado, pois as folhas nas paredes da câmara podem se soltar. Ao selar a câmara, ela fica sobe vácuo da bomba mecânica por um período de 45 minutos e ao fim desse período liga-se a bomba difusora por 1 hora para garantir vácuo de $\sim 8 \times 10^{-3}$ mbar. Após o tempo estipulado experimentalmente inicia-se o procedimento de evaporação do cobre. Para realizar a evaporação, muda a chave do transformador para a posição do transformador ligado a câmara de evaporação, em seguida e com cautela, coloca-se corrente a um valor inicial de 50 A. Toda a evaporação é cronometrada, para utilizar como parâmetro de controle de espessura de camada o tempo, sendo assim, o cronômetro inicia a contagem do tempo a partir do momento que a corrente atinge o valor de 50 A. Em seguida, a corrente é aumentada de 10 em 10 A até atingir o valor de 70 A e para cada valor é aguardado um tempo de 30 segundos para que o sistema entre em equilíbrio térmico e não sofra danos por sobreaquecimento instantâneo. A partir de 70 A, o valor de corrente é incrementado de 5 em 5 A (aguardando 30 segundos em cada antes de mudar para o próximo valor) até atingir o valor de 85 A que é o valor de corrente suficiente para fazer o cobre evaporar no presente sistema. Para conseguir as amostras, foram feitas evaporações com diferentes intervalos de tempo: 30 s, 45 s, 1 min, 1min e 20 s e 1min e 45 s.

Ao atingir o tempo de cada uma das evaporações a corrente era imediatamente levada à zero, a chave para o transformador colocada na posição inicial (neutra/desativada) e a bomba difusora desligada. O sistema ainda permanecia sob vácuo da bomba mecânica até resfriar e, em seguida, era desconectado dela. As amostras com o cobre evaporado foram retiradas da câmara e do porta amostra e guardadas para os próximos procedimentos, como na Figura 20.

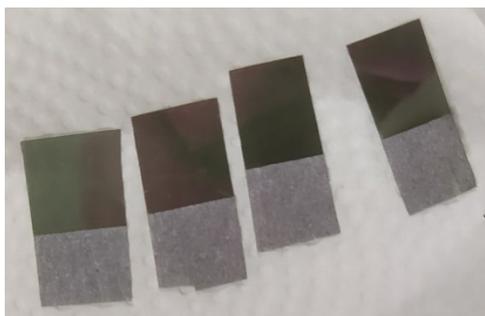


Figura 20: Alguns dos filmes de cobre ao final do procedimento de evaporação.

(b) Preparando a solução de selenossulfato de sódio

Os filmes de cobre precisam passar por um processo de conversão para formarem os filmes de Cu_{2-x}Se . Para realizar essa conversão utilizou-se a solução de selenossulfato de sódio.

Os materiais necessários para a reação são: 5 g de selênio elementar (0,063 mol), 12 g de sulfito e sódio anidro (0,095 mol), 250 ml de água ultrapura, um balão de vidro para reação de volume de 250 ml, 1 coluna de condensação, 1 haste de sustentação vertical, 2 pegadores para a haste, 1 balança de precisão, 1 manta térmica, 2 mangueiras para transporte de água, 1 espátula, 2 beakers de vidro de volume de 250 ml e 1 rolo de papel alumínio.

Com o papel alumínio, moldou-se suportes para realizar a pesagem das massas dos reagentes. Fez-se a tara na balança e pesou-se as massas, obtendo os valores de 5,0016 g de selênio elementar e 12,0091 g de sulfito de sódio. Em seguida com um becker, foram medidos 250 ml de água ultrapura. Com os reagentes preparados, montou-se o sistema para a reação, ver Figura 21. Primeiramente, foi montada a coluna de condensação com a haste de sustentação usando os pegadores. Em sequência foram conectadas as mangueiras na coluna e ligado o fluxo de água. Tomando o devido cuidado para retirar qualquer bolha de ar que tenha formado dentro da coluna. Logo abaixo da coluna foi colocada a manta térmica e dentro dela o balão, ver Figura 21. Todos os itens que entraram em contato com os reagentes ou a solução durante a reação foram lavados e higienizados para evitar qualquer contaminante que pudesse prejudicar o resultado desejado da reação.

Após a montagem do sistema, colocou-se as massas e apenas 150 ml dos 250 ml de água ultrapura e iniciou-se o processo de refluxo por um período de 12 h, a uma temperatura de fervura leve. Ao final do período, desligou-se a temperatura e o sistema foi mantido em inércia térmica até seu resfriamento natural. Enquanto isso foi preparada

uma solução de sulfito de sódio em água ultrapura para auxiliar no processo de diluição da solução estoque, permitindo um melhor controle da concentração da solução de selenossulfato de sódio. Para o preparo da solução, pesou-se novamente as 12 g de sulfito de sódio anidro e colocou no becker de 250 ml, adicionando um volume de 250 ml de água ultrapura (o sal irá dissolver com uma leve agitação manual do becker). Voltando para a solução de selenossulfato de sódio, foi feita sua transferência para um becker de 250 ml, onde seu volume total é de 150 ml e foi adicionado mais 100 ml de água ultrapura, totalizando um volume final de 250 ml de selenossulfato de sódio.



Figura 21: Sistema para preparo da solução de Na_2SeSO_3 utilizado para a conversão dos filmes de cobre.

Para saber qual a concentração da solução-estoque, fez-se um teste medindo a quantidade de selênio que reagiu e formou o Na_2SeSO_3 . O teste é feito separando em um becker o volume de 5 ml da solução e adicionando nela, gotas de HCl. O ácido irá reagir com a solução e formar uma massa de selênio e observa-se a olho nu a formação dessa massa, processo similar a titulação de soluções para se obter sua concentração. Foram adicionadas gotas até que não fosse mais observada a formação da massa decantada. Enquanto a solução reage, um filtro foi pesado e preparado para filtrar a massa da solução. Em seguida essa solução com a massa foi filtrada e lavada com água ultrapura, que foi um processo demorado, pois deve ser feito com pequenas quantidades da água para uma melhor filtragem. Depois de filtrada, ela foi levada ao forno (ainda no filtro) e ficou por 2 horas e meia a uma temperatura de 100 a 105 °C. Quando saiu do forno, ela foi deixada dentro de uma câmara de vidro fechada, para resfriar sem contato com o ambiente. Ao resfriar, o filtro com a massa de selênio foi pesado novamente e o resultado, fazendo a diferença com o que foi medido apenas com o filtro, foi de 0,042 g

de Se em 5 ml de Na_2SeSO_3 , portanto a concentração final da solução-estoque é de 41 mmol/L.

(c) Teste de conversão dos filmes de Cobre

Com a solução-estoque preparada, foram feitos testes para encontrar o melhor método de conversão dos filmes de cobre. Para realizar o procedimento, alguns materiais são necessários como 1 pinça, 1 haste de sustentação, 1 pegador para a haste, 1 becker com aproximadamente 100 ml de água ultrapura (o valor não precisa ser exato, apenas em grande volume), 1 agitador magnético, 1 vasilha plástica, 1 becker de 10 ml, agitadores magnéticos de diferentes tamanhos, 1 forma para fazer gelo, 1 multímetro com medidor de temperatura e 1 cronômetro para marcar o tempo da reação.

Primeiro fez-se testes com a concentração máxima da solução-estoque, para observar o comportamento das amostras ao serem submersas na solução. Em seguida foram feitas diluições até atingir um valor ideal de concentração da solução para o processo de conversão dos filmes de cobre.

O procedimento de conversão dos filmes é como segue: com a pinça, pega-se o filme de cobre e o prende no pegador, preso na haste de sustentação. O becker de 10ml é colocado na posição abaixo do filme e dentro dele está a solução de selenossulfato de sódio que será utilizada para a conversão, já na concentração desejada. Aqui é importante notar que essa é a estrutura base para o processo e os outros itens serão citados mais à frente. Para realizar a conversão, basta mergulhar o filme que está na pinça por um período de tempo pré determinado e ao fim deste, retirá-lo da solução (ver Figura 22). O filme é então enxaguado em água ultrapura contida em outro becker. Após o enxágue, o filme é deixado para secar sobre um papel toalha (ou qualquer outro disponível). O método descrito até então, é a forma básica para realizar a conversão dos filmes de cobre em seleneto de cobre, onde quem realiza a conversão deles é a solução de selenossulfato de sódio. Mas a reação observada durante os testes não foi como esperada e apresentaram algumas variações na aparência dos filmes.

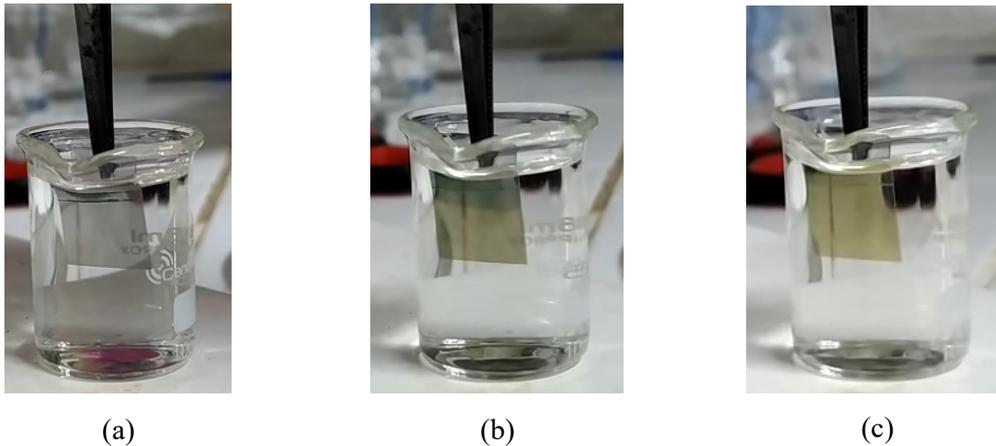


Figura 22: Sistema de conversão dos filmes de cobre para os filmes de Cu_{2-x}Se . O que está segurando o filme em conversão é uma pinça que não entra em contato com a solução para evitar contaminação. (a) é o momento em que o filme é colocado na solução, sua coloração permanece praticamente intacta a olho nu. (b) já se passado alguns segundos do início da reação e (c) o estágio final da reação com o filme convertido. Comparando as imagens é possível observar a diferença nas cores dos filmes e ainda ver como ele muda durante a reação.

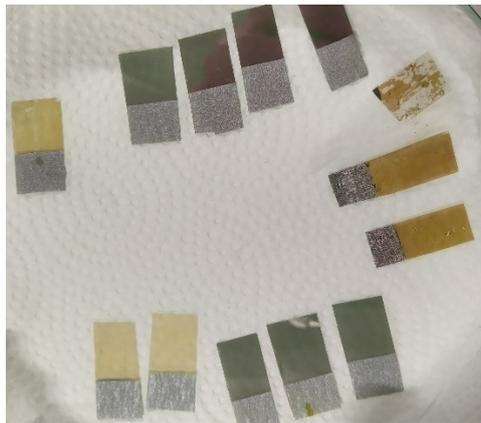


Figura 23: Resultado dos filmes após alguns testes de conversão.

Ao final da conversão, eram esperados que os filmes tivessem aparência homogênea, transparentes e com coloração amarelada, porém em algumas condições do experimento o resultado obtido não foi esse. Assim para conseguir encontrar as condições ideais para realizar a conversão dos filmes, foram feitos testes com controle de concentração, temperatura e agitação da solução de selenossulfato de sódio durante o procedimento. Mas qual a relevância em manipular tais parâmetros para uma boa conversão? A resposta está no tempo da reação, se ela ocorre uniforme em todo o filme, e se a quantidade de material para reagir é suficiente para uma reação equilibrada. Para isso, fez-se diluição para conseguir acertar a quantidade de Na_2SeSO_3 na solução; fez-se testes com duas temperaturas para modificar a velocidade da reação, permitindo ver se o ideal é reações rápidas ou lentas; fez-se testes com agitação em diferentes níveis, para

entender se a dinâmica da solução durante a reação é relevante para a conversão, como visto na Figura 23.

(viii) Deposição da camada de PEDOT:PSS nos filmes de Cu_{2-x}Se

A segunda camada dos OLEDs é o PEDOT:PSS. A sua deposição foi feita semelhante ao procedimento usado na seção 3.1(iii) com algumas poucas diferenças que serão detalhadas aqui.

Como o estudo dos filmes de seleneto de cobre leva em consideração a variação da espessura dos filmes, e, além disso, eles são filmes finos, durante as medidas de resistência de folha, vários dos filmes mais finos queimaram, romperam o dielétrico. Assim nossa solução foi produzir camadas de PEDOT:PSS mais espessas para evitar este problema dos filmes ao aplicarmos tensão elétrica para as medidas elétricas dos dispositivos.

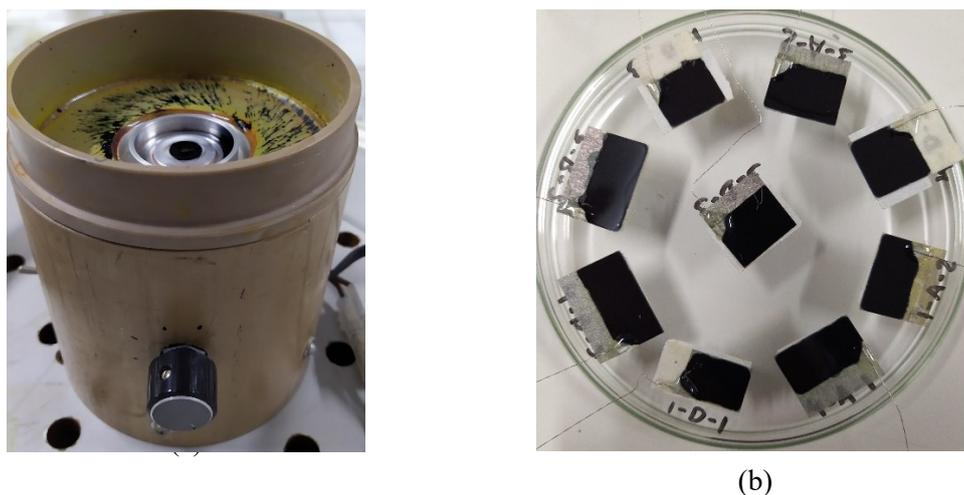


Figura 24: (a) *Spin-coater* usado para a deposição do PEDOT:PSS. (b) Filmes após a deposição e retirados da câmara a vácuo.

Para realizar a deposição da camada e consegui-la espessa, foi utilizado um equipamento de *spin-coater* de controle analógico (Figura 24 (a)), permitindo que fosse usada uma baixa velocidade de giro e que o tempo de giro fosse livre. Como visto na Figura 24 (a), o equipamento não possui indicação da velocidade de giro que é selecionada, assim para medir as rotações por minuto foram feitos vídeos em câmera lenta para a contagem das voltas em determinado intervalo de tempo conforme visto na Figura 25. A velocidade de giro média usada foi de 260 rpm e o tempo foi de 25 min.

Após o término da etapa de deposição, as amostras ficaram por um período de 12 horas em uma câmara a vácuo para a secagem dos filmes e à temperatura ambiente.



Figura 25: Método para a determinação das rotações por minuto usadas para a deposição do PEDOT:PSS nos filmes de seleneto de cobre.

(ix) Deposição da camada de MEH-PPV nos filmes de Cu_{2-x}Se

O procedimento para a deposição da camada ativa do dispositivo segue semelhante à metodologia usada para o dispositivo da seção 3.1(iv) feito para o aprendizado das técnicas, com algumas adaptações para o novo dispositivo. Aqui a principal diferença está no valor da concentração da solução de MEH-PPV, que foi aumentada devido ao mesmo problema comentado na seção anterior e o novo *spin-coater* para um controle melhor da velocidade de giro e do tempo.

Usando do mesmo *spin-coater* analógico descrito no item anterior dentro da *glove-bag*, foram feitas as deposições da camada ativa de MEH-PPV sobre os filmes de Cu_{2-x}Se /PEDOT:PSS. Eles foram protegidos com papel alumínio ao terminarem o período de rotação. Ao final eles foram levados para uma câmara de vácuo para secarem por um período de 12 horas para remoção de resíduos de solvente.

(x) Medida dos espectros de absorção

As novas amostras foram recortadas da transparência usada para depositar o cobre, retirando-as da região de deposição direta. Com essas amostras foram feitas medidas de absorção óptica. O equipamento utilizado foi o FENTO (ver Figura 26), com as seguintes configurações: faixa de comprimento de onda de 190 nm até 1100 nm e passo de 2 nm. Antes das medidas com o filme de cobre, foram realizadas medidas

com apenas as lâminas de poliéster e depois usadas como linha de base para a absorção do filme de cobre.



Figura 26: Espectrofotômetro utilizado para as medidas de absorção das amostras deste trabalho

(xi) Aquisição de imagens de AFM

As imagens de AFM foram obtidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da UFU e o equipamento com que foram feitas as medidas foi o microscópio Shimadzu SPM-9600, Figura 27. Seu funcionamento é como segue: a amostra é posicionada no porta amostra do equipamento e sobre ela é posicionado a ponta (agulha), que por sua vez é presa a uma haste (cantiléver). Acima disso, para auxiliar o operador, fica a câmera digital que filma em tempo real a posição da ponta e melhora o processo de alinhamento do sistema, facilitando a medida na região de interesse da amostra. Com o sistema preparado inicia-se o processo de medida, onde a ponta percorre por todos os pontos definidos no programa, sempre oscilando de acordo com a interação que ela sente com os átomos da amostra. É com essa frequência de ressonância que o equipamento produz as imagens de alturas, permitindo que com a análise estatística dessas imagens seja possível obter a rugosidade da superfície da amostra, por exemplo. Esse modo de operação do equipamento é conhecido como modo Dinâmico ou *tapping mode*.

As imagens foram analisadas com o software WSxM 5.0 Develop 10.0, que é um programa gratuito e de uso não comercial dedicado a análise de imagens de AFM.

[96]



Figura 27: Microscópio utilizado para medir as imagens de AFM das amostras deste trabalho.

(xii) Medidas de 4 pontas

As medidas de 4 pontas são feitas com um sistema onde são colocadas nas amostras quatro pontas metálicas com boa condutividade elétrica. As pontas são igualmente espaçadas entre si, por uma distância conhecida s . As pontas mais externas são conectadas a uma fonte de corrente i e as pontas internas a um voltímetro. Assim para uma dada corrente que passa no sistema, um valor de tensão será medido pelo equipamento. São também necessárias as medidas das dimensões dos filmes para uso no cálculo do fator de correção. Segue abaixo um esquema da montagem das 4 pontas. Para realizar as medidas de 4 pontas foram utilizados os seguintes aparatos: fonte programável Keithley 2410-C que atua como fonte de corrente e medidor de tensão (Figura 29 (a)) e o sistema de 4 pontas de ouro (Figura 29 (b)).

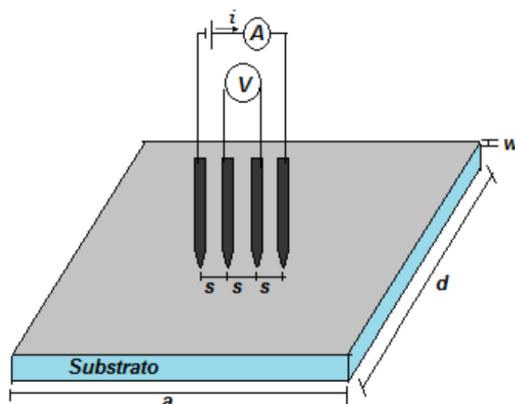
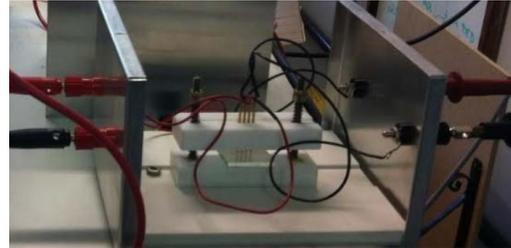


Figura 28: Representação fora de escala do sistema de medidas de quatro pontas para obtenção dos valores de resistência de folha dos filmes. Imagem retirada de ^[64].



(a)



(b)

Figura 29:(a) O Keithley utilizado para as medidas elétricas e (b) o sistema com as 4 pontas de ouro. ^[64].

(xiii) Medidas elétricas com controle de temperatura e medidas ópticas

As medidas elétricas com controle de temperatura foram feitas utilizando o Keithley (Figura 29 (a)) e o criostato (Figura 30 (a)) da CRYO Industries, modelo No.: REF – 396 – /D22 e serial No.: 2987. O intervalo de temperatura usado durante as medidas foi de 50 a 300 K e, para o controle dessa temperatura, usou-se o controlador de temperatura da Neocera LTC-11 (Figura 30 (b)) para o aquecimento do criostato e o compressor 8200 da CTI – Cryogenics Helix Technology Corporation para o resfriamento do criostato. Para melhor entendimento do funcionamento de um criostato e como operá-lo durante as medidas elétricas controlando a temperatura, um sistema mais simples foi montado. O planejamento, o desenvolvimento e os testes feitos no criostato mais simples, estão descritos nos anexos 1 e 2 no capítulo 7.



(a)



(b)

Figura 30: (a) Criostato usado para as medidas elétricas com controle de temperatura. (b) Controlador de temperatura da Neocera.

As medidas ópticas foram feitas usando o criostato da Figura 30 (a), o espectrofotômetro USB2000 da Ocean Optics e o laser LASERLine IZI, de comprimento de onda de excitação de 405nm, apresentados na Figura 31. Na mesma figura está o esquema óptico montado para as medidas de fotoluminescência dos dispositivos.

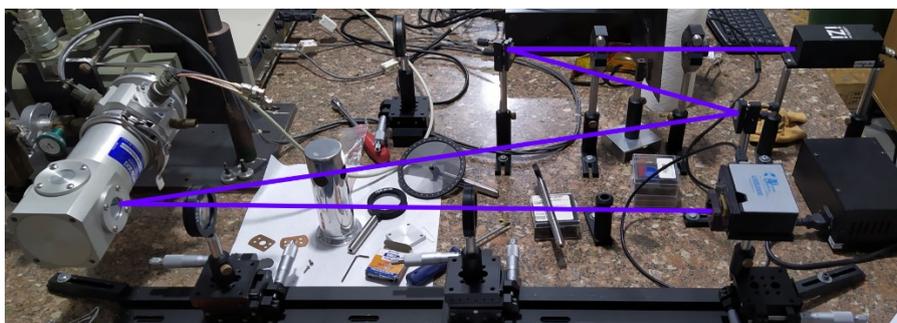


Figura 31: *Setup* óptico usado para as medidas de fotoluminescência dos dispositivos. A linha roxa indica o caminho percorrido pela luz em todo o *setup*.

(xiv) Espectros de EDS

Os experimentos e análises envolvendo microscopia eletrônica foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 LMU da Tescan, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química na Universidade Federal de Uberlândia, em Uberlândia, MG, Brasil.

4. CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos a partir dos experimentos citados anteriormente serão apresentados e discutidos nesta seção, enquanto os testes realizados em dispositivos comerciais durante o desenvolvimento deste trabalho são descritos nos anexos da seção 7.1.

4.1. Conversão dos filmes de cobre para seleneto de cobre

Depois de realizados vários testes preliminares da conversão do Cu em Cu_{2-x}Se em relação ao tempo de reação química, chegou-se a três valores de tempo de conversão dos filmes para o que segue. Selecionada uma espessura de filme de poliéster/cobre, foram feitas conversões para Cu_{2-x}Se utilizando os seguintes tempos: 20 s, 25 s e 30 s. O limite de intervalo de tempo para a conversão dos filmes foi determinado através de simples observações empíricas durante os testes. O limite mínimo inferior de 20 segundos se deve ao fato de que o filme de seleneto de cobre apresenta uma superfície homogênea no processo de conversão. Tempos menores que este se observa regiões escuras em sua superfície que ainda não foram completamente convertidas, ver Figura 32 (a). Já para o tempo de 30 segundos obteve-se o limite máximo de tempo para a conversão do Cu em Cu_{2-x}Se , pois para tempos maiores de exposição do Cu na solução de selenossulfato de sódio o material começa a se soltar do substrato, criando defeitos estruturais na superfície diminuindo drasticamente a sua integridade e homogeneidade, tornando-os inutilizáveis, ver Figura 32 (b). Por fim o tempo de 25 segundos foi escolhido arbitrariamente para analisar o comportamento entre os limites.



(a)



(b)

Figura 32: Filmes usados como testes para conseguir obter a melhor faixa de tempo de conversão, com (a) em 10 segundos e (b) em 35 segundos.

4.2. Os espectros de Absorção

As medidas de absorção óptica do substrato e dos filmes de Cu e Cu_{2-x}Se e dos polímeros foram feitas conforme descrito na seção metodologia e os gráficos obtidos são apresentados a seguir. Abaixo o espectro de absorção do substrato de poliéster. Como é possível notar, o substrato não absorve luz na região espectral de interesse de trabalho dos OLEDs, ou seja, entre ~400-700nm, do azul ao vermelho. Sendo totalmente transparente na janela ótica de limite do equipamento utilizado de 380 nm e até o máximo do equipamento em 1100nm. Sendo assim, a faixa de comprimento de onda selecionada para a análise dos dados de absorção foi na região onde não há influência do substrato de poliéster nas propriedades óticas desejadas para a utilização dos semicondutores poliméricos emissores de luz.

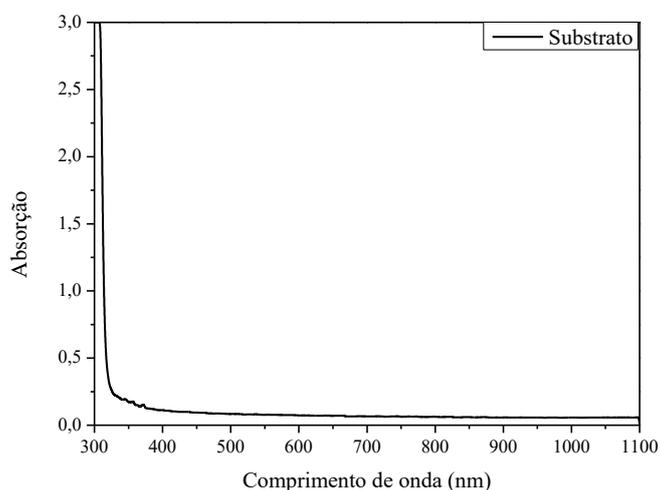


Figura 33: Espectro de absorção do substrato usado para a produção dos OLEDs.

Como já foi descrito na seção de metodologia, foram feitas 5 evaporações de cobre para confecção dos filmes finos de cobre. Foi considerado que para cada tempo de evaporação os filmes teriam determinada espessura e ainda que essa espessura fosse linearmente dependente do tempo, crescendo à medida que o tempo fosse prolongado. Uma vez que era esperado que a quantidade de material, o cobre fosse maior em cada evaporação, pois a evaporadora utilizada não possui equipamento interno de medida de espessura. Assim as amostras foram separadas em categorias de acordo com o seu tempo de evaporação de acordo com a seguinte notação: “1-D-1”. O primeiro número se refere a ordem de evaporação, a letra se refere a posição usada na evaporadora e o último número indica que filmes de poliéster/Cu foram cortados da mesma evaporação.

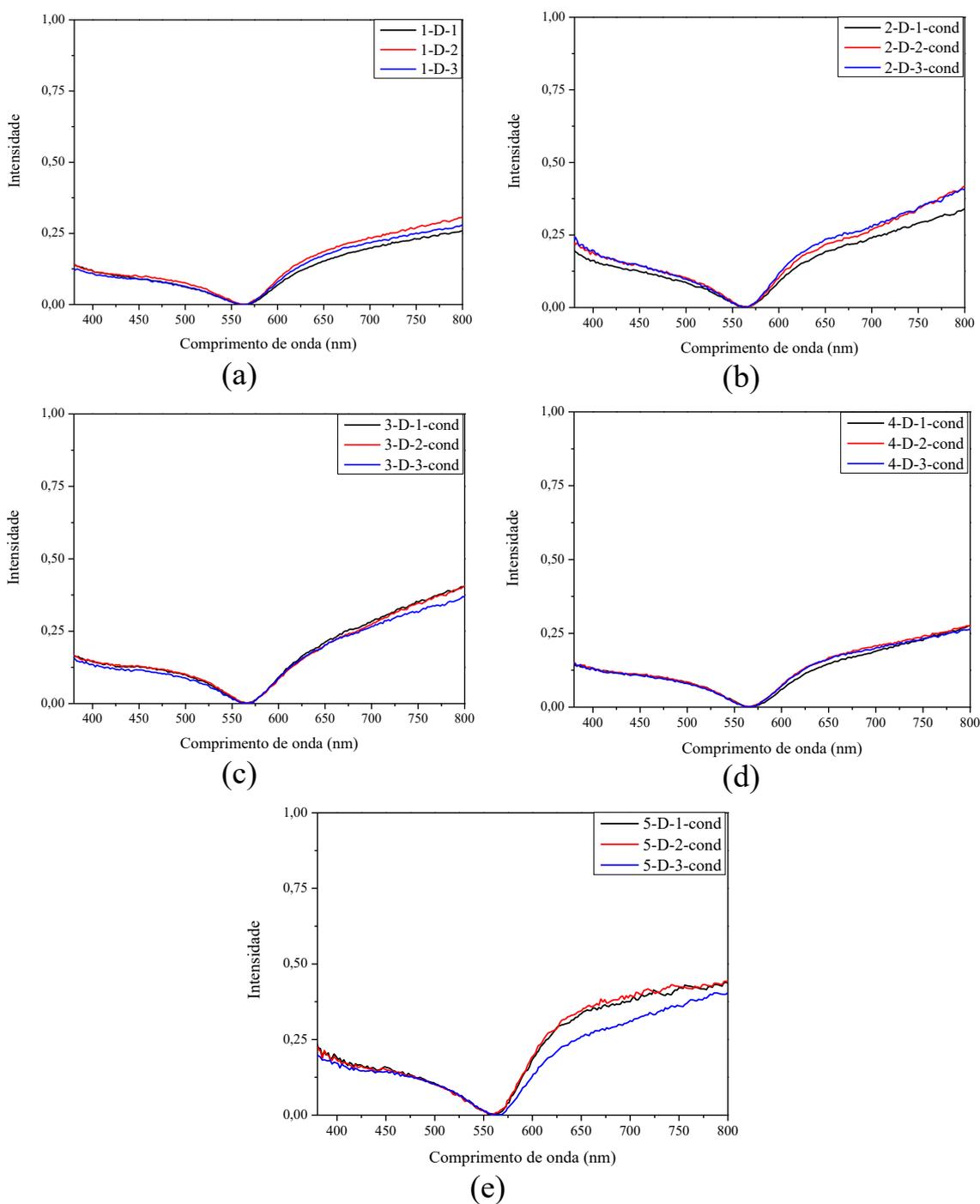


Figura 34: Espectros de absorção dos filmes de cobre para cada intervalo de tempo de evaporação.

Observe a partir das curvas de absorção na Figura 34 que os filmes de cobre ultrafino possuem duas bandas de absorção, uma para valores menores que 550 nm e outra que se estende de 575 nm até o final do espectro (limite medido pelo equipamento). Como o comportamento do espectro é o de saturar a intensidade da

segunda banda de absorção, para efeitos de apresentação, eles foram limitados até 800 nm. Não foi encontrada na literatura nenhuma referência que apresentasse um espectro de absorção de filmes de cobre com a forma das bandas observadas e, portanto, não foi possível atribuição das transições eletrônicas até o momento. Foi encontrado apenas uma referência que apresenta um espectro de transmissão de filme fino de cobre com uma banda de absorção centrada em 685 nm. ^[97] Deste modo será utilizado a intensidade dos espectro de absorção óptica neste comprimento de onda como referência para futura análise da espessura dos filmes de cobre.

A partir dos espectros de absorção na Figura 34, foi observado que a intensidade de absorção dos filmes tendia a aumentar à medida que a espessura do cobre aumentava. No entanto, levando em conta a ordem de evaporação dos filmes e que o esperado era um comportamento proporcional entre o tempo de evaporação com a espessura do cobre, foi observado que os filmes de cobre para a 4ª evaporação apresentam menor intensidade de absorção quando comparados com a 2ª evaporação. Assim, usando medidas de AFM, foi medida a espessura do filme 5-D-3 e obtido o valor de 49,91 nm. Com o uso desse valor de espessura e os espectros de absorção dos filmes de cobre, foi possível calcularmos as suas espessuras considerando a equação 8. No entanto, sabe-se que para o filme de cobre a luz percorre tanto o cobre quanto o substrato de poliéster e, assim, tem-se que a desconsiderar utilizando-o na medida de linha de base do espectro de absorção óptica. Além disso, verificou-se que o substrato não apresenta absorção óptica em 685nm relacionado então apenas ao cobre. Com esta proposição, utilizando a lei de Beer-Lambert foi possível determinar a espessura para todos os filmes de cobre. A constante de proporcionalidade entre a absorbância e a espessura do filme (concentração molar em solução) foi determinada para o filme 5-D-3 utilizando o valor de espessura obtido pela medida de AFM e assumiu-se que esta varia muito pouco para em função da espessura. Considerando então esse método de cálculo das espessuras dos filmes, os respectivos valores de espessura para todos os filmes inicialmente de cobre considerados nesse trabalho tem seus dados listados na Tabela 12 (ver anexo 7.1(iv)) em função do tempo de evaporação. ^[97] Através dos valores de espessura calculados dos filmes de cobre é possível perceber que as espessuras dos filmes não aumentam linearmente com o aumento do tempo de evaporação do cobre. Os filmes da 4ª evaporação foram mantidos por mais tempo na câmara do que os da 2ª evaporação e eles ficaram mais finos que o último. Consequentemente, a organização dos filmes deixou de ser feita em ordem crescente ou decrescente em relação aos tempos de

evaporação e passou-se a usar os valores de espessura calculados. Uma observação importante é que a notação então não segue a mesma alguma ordem relacionada a espessura do filme, sendo irrelevante a informação da letra considerada inicialmente. Para selecionar qual a espessura de trabalho, foi feito um histograma com os valores contidos na Tabela 12 e escolhidos os filmes baseando-se na quantidade e disponibilidade para realização de réplicas em determinada faixa de espessura.

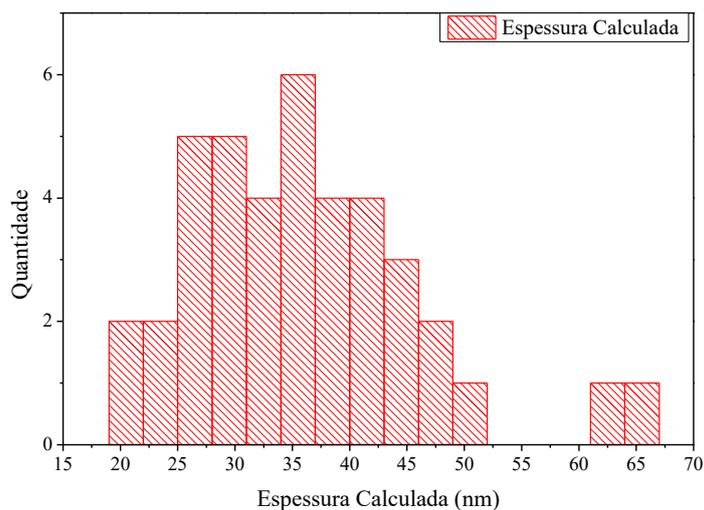


Figura 35: Distribuição da quantidade de filmes de cobre para um valor de espessura calculada.

As espessuras selecionadas para montar os dispositivos foram de 25 nm, 30 nm e 35 nm. Além disso, foram selecionados filmes que estão dentro de uma margem de ± 2 nm do valor de espessura definida. Antes de seguir para a descrição da síntese dos filmes de seleneto de cobre, foi feito um gráfico de Absorção como função da espessura calculada, veja Figura 36. É possível observar que ele é linear como esperado pela lei de Beer-Lambert em seu limite de validade.

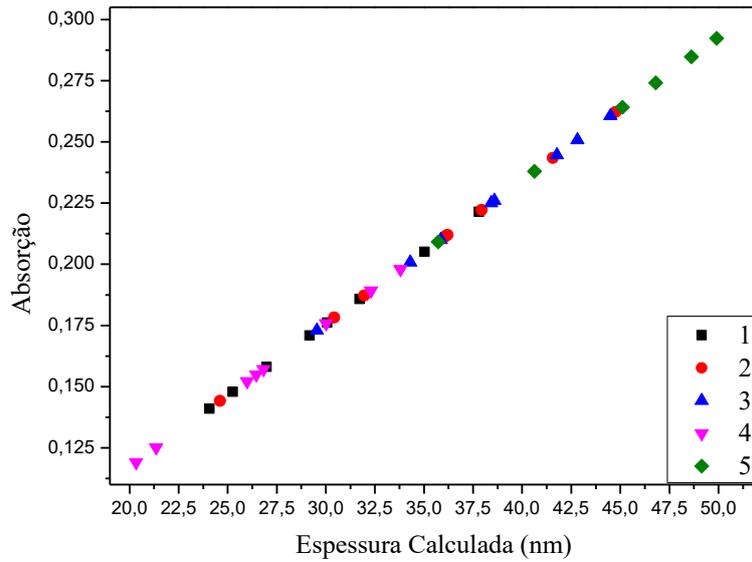


Figura 36: Gráfico para validar a linearidade da Lei de Beer-Lambert, usada para calcular a espessura dos filmes.

Agora para os filmes de seleneto de cobre, foram medidos os espectros de absorção e a partir deles foram calculadas a energia do *gap* (E_g) utilizando o método de análise de Tauc plot (equação 9) como é mostrado na Figura 37. [64,89,90] O valor médio obtido a partir dos valores dispostos na Tabela 3 foi de $E_g = 2,4$ eV, que está em acordo com o valor apresentado na literatura de $\sim 2,3$ eV. [33]

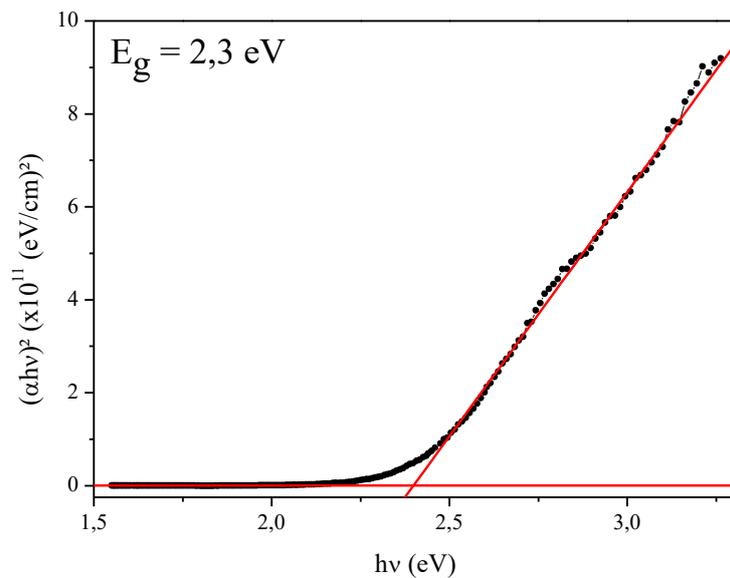


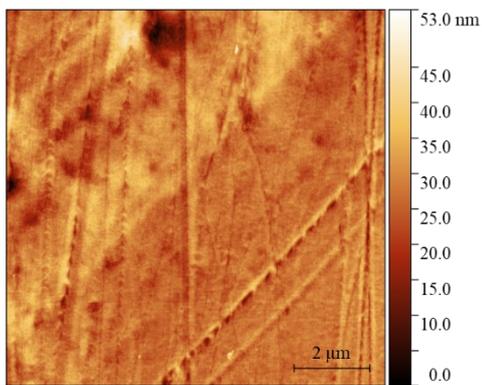
Figura 37: Gráfico para o cálculo da E_g do filme de seleneto de cobre utilizando o método de Tauc plot.

Tabela 3: Valores de E_g obtidos a partir da análise de *Tauc ploc.*

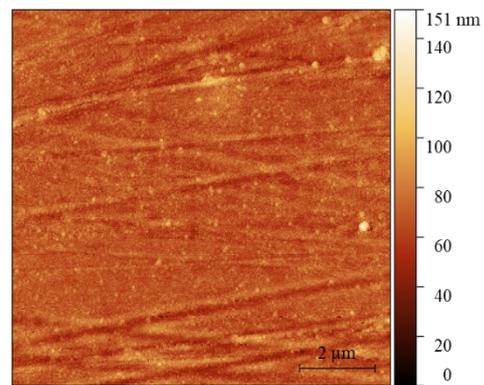
Nome	Espessura filme de cobre ($\pm 2 \text{ nm}$)	Tempo de conversão (s)	E_g ($\pm 0,2 \text{ eV}$)
1-A-1	25	20	2,4
1-B-1		25	2,4
2-B-2		30	2,4
3-B-1	30	20	2,4
1-B-2		25	2,4
2-B-1		30	2,4
3-A-1	35	20	2,3
4-D-2		25	2,5
2-A-2		30	2,5

4.3. Imagens de AFM

Para melhor entendimento da morfologia dos substratos de poliéster, cobre e selenetos de cobre foram feitas medidas de AFM. As imagens obtidas das superfícies seguem dispostas abaixo.



(a)



(b)

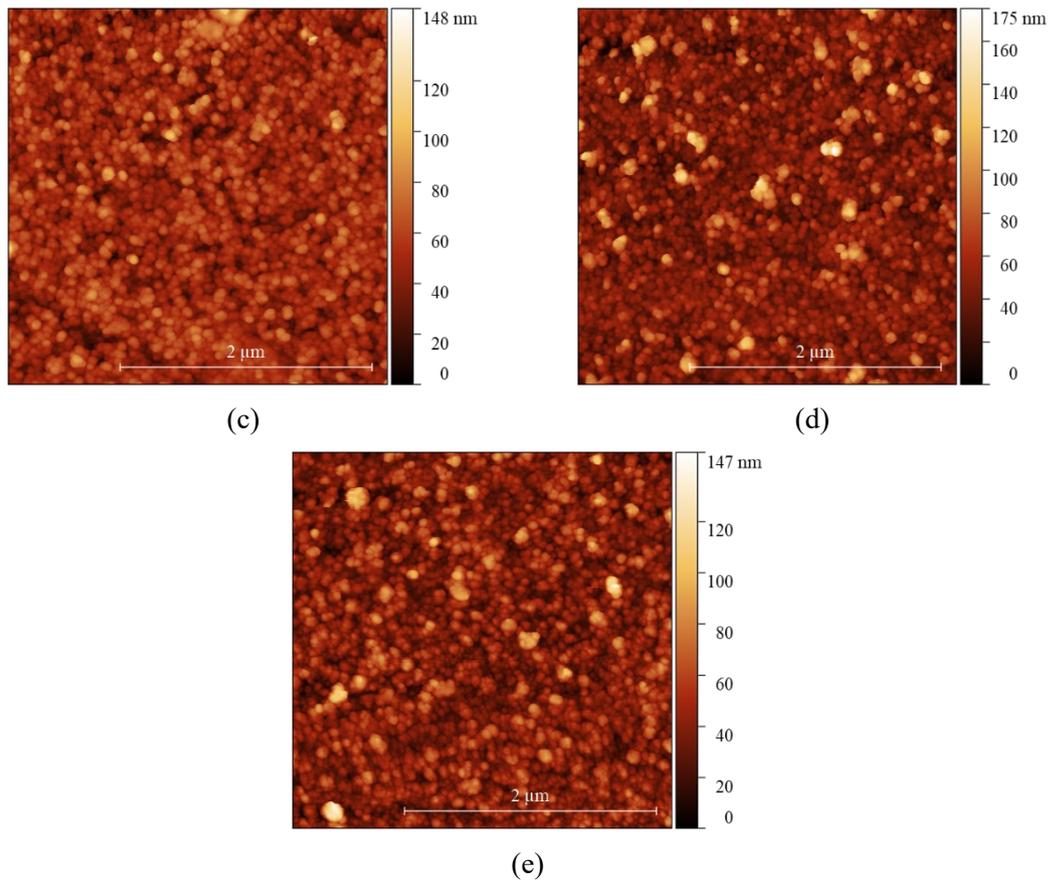


Figura 38: Imagens de AFM dos filmes (a) de poliéster na escala de $10 \times 10 \mu\text{m}$, (b) de cobre na escala de $10 \times 10 \mu\text{m}$, (c) de seleneto de cobre em 20s de conversão na escala $3 \times 3 \mu\text{m}$, (d) de seleneto de cobre em 25s de conversão na escala $3 \times 3 \mu\text{m}$ e (e) de seleneto de cobre em 30s de conversão na escala $3 \times 3 \mu\text{m}$.

Das imagens da Figura 38, foi possível extrair informações qualitativas (observações através das imagens) e quantitativas (analisando os valores obtidos do cálculo estatístico das imagens) sobre a morfologia dos filmes. Qualitativamente, observe que tanto o poliéster quanto o filme de cobre apresentam uma superfície mais homogênea e lisa comparativamente com o filme de seleneto de cobre. Observa-se também que o padrão de ranhura, por exemplo, notado na superfície do substrato na Figura 38 (a) se mantém para o filme de cobre, ou seja, a morfologia do filme de cobre segue o mesmo padrão do substrato em que ele foi depositado, independentemente do seu tempo de evaporação e, conseqüentemente, de sua espessura. Passando para a análise quantitativa, os valores dos parâmetros σ_{RMS} , σ_{SK} e σ_{KU} (equações 11 – 14) do substrato de poliéster e o filme de cobre são semelhantes, confirmando que a deposição da camada de cobre no processo de evaporação segue o mesmo relevo e morfologia da superfície do poliéster, ver anexo 7.1(iii). Os filmes de seleneto de cobre, Figura 38 (c), (d) e (e), por outro lado, apresentam mudanças significativas em sua superfície, se

aglomerando por múltiplas nucleações aleatórias e, os valores σ_{RMS} , σ_{SK} e σ_{KU} destes se aproximam dos valores do FTO, reportados na literatura. [33]

Tabela 4: Valores de rugosidade(σ_{RMS}), assimetria(σ_{SK}) e kurtosis(σ_{KU}) dos filmes de seleneto de cobre convertido em diferentes tempos.

Cu _{2-x} Se	Espessura (± 5 nm)	σ_{RMS} (nm)	σ_{SK}	σ_{KU}
20s	60	12,8	0,2	3,5
25s	44	17,8	1,3	6,1
30s	30	15,3	1,0	5,2

Usando os dados da Tabela 4 , o parâmetro de σ_{RMS} aumenta para a amostras de Cu_{2-x}Se convertida a 25s, o que este deve ser o máximo de conversão do filme de cobre. Para tempos menores este parâmetro diminui por ser mais próximo ao filme de cobre e para tempos maiores o desprendimento do seletor de cobre deve suavizar a superfície. O parâmetro σ_{SK} indica que os filmes de seleneto de cobre possuem mais picos do que vales em sua superfície e o parâmetro σ_{KU} que estes picos nas superfícies são menos agudos que os obtidos em amostras de FTO, por exemplo, como reportado na literatura. [33] Isso faz com que a deposição da próxima Camada do OLED, ou seja, o polímero PEDOT:PSS, não deve ser danificada e ter uma cobertura suave em toda a superfície do eletrodo, conseqüentemente, tendo uma melhor junção estrutural com o dos dois materiais inorgânico/orgânico. [33] Analisando as imagens (c), (d) e (e), na Figura 38 , tem-se que os filmes de seleneto de cobre convertidos em diferentes tempos. Mas, apesar dessa diferença de tempo, é visível nas figuras que o perfil de nucleações é muito similar para todos, independentemente do seu tempo de conversão. Em relação a espessuras dos filmes, esse parâmetro tende a diminuir à medida que o tempo de conversão aumenta. Esse comportamento era esperado, como visto no início deste capítulo sobre o processo de conversão, em que acima de 30 segundos de conversão, o filme degrada, se soltando do poliéster. E isto é confirmado pela mudança nos valores de espessura da camada com o aumento no tempo de conversão. Significando que iniciada a conversão de toda a superfície do substrato de cobre, parte do material convertido é desprendido para a solução enquanto a reação química avança em direção do substrato. No tempo intermediário de 25 s este processo atinge seu máximo e acima de 30s de conversão o filme se desprende do substrato. Interessante notar a rapidez, ou seja, uma janela de apenas 10s para que todo o processo de conversão do Cu seja feito mantendo a ordem estrutural e morfologia dos filmes de e Cu_{2-x}Se.

4.4. Medidas de EDS

Seguem os resultados obtidos com as medidas de EDS. O objetivo com este experimento foi o de identificar quais os elementos químicos estavam presentes em cada camada na preparação do eletrodo. E identificar também se houve algum tipo de impureza contaminante durante o processo de produção considerada de bancada. Isso se faz necessário se descartar possíveis de modo geral efeitos não desejados na produção dos OLEDs proposto neste trabalho. Na Figura 39, é possível notar que no processo de evaporação do cobre não houve contaminação, já que os elementos presentes são: o cobre, o carbono e o oxigênio, como eram esperados. O oxigênio e o carbono são referentes ao poliéster ($C_{10}H_8O_4$)_n.^[98] Na Figura 40, observe o gráfico de EDS medido para o filme de seleneto de cobre e, com ele, verifique que o processo de conversão do filme de cobre para seleneto de cobre não foi prejudicado com o surgimento de alguma impureza. O elemento Au (ouro) se deve a deposição superficial sobre o $Cu_{2-x}Se$ como parte do procedimento usado pelo laboratório para realização do experimento de EDS do filme de seleneto de cobre por ser menos condutor do que o filme de cobre, por exemplo. Esse mesmo procedimento não foi necessário para os filmes de cobre. Por fim o resultado aqui apresentado comprovou a eficiência do processo de conversão via banho químico do condutor cobre no semiconductor do tipo p seleneto de cobre como parte do objetivo deste trabalho.

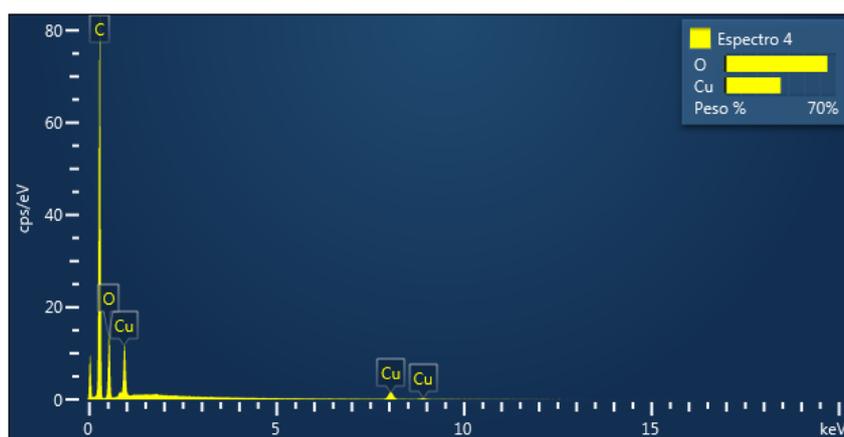


Figura 39:Gráfico de EDS apresentando os elementos que estão presentes nos filmes de cobre.

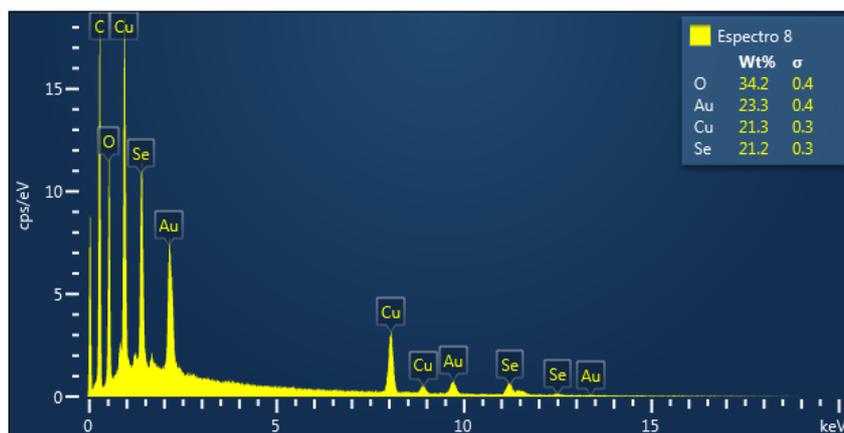


Figura 40: Gráfico de EDS para o filme de seleneto de cobre, apresentando os elementos que estão presentes no filme.

4.5. Medidas elétricas

As medidas de resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre seguiram o mesmo procedimento usado para medir os filmes de cobre, veja secção 3.1(xii). Durante essas medidas foi observado que para os filmes finos e utilizando um, a corrente elétrica aplicada de 1 mA era muito alta a ponto de queimá-los, assim, foi alterado o valor da corrente para 1 nA (um nano Ampère), limite do equipamento, para evitar a degradação dos filmes. Não foi encontrado na literatura algum estudo nessa escala de corrente elétrica que relatasse valores de resistência de folha no limite aqui utilizado para a corrente em medidas de 4 pontas. Sendo assim, as medidas de 4 pontas servirão apenas para verificar possíveis mudanças em seu valor quando se varia o tempo de conversão para seleneto de cobre.

Para mostrar a dependência não linear no valor de resistência de folha ao mudar a escala da corrente, foram feitas medidas de 4 pontas com placas de fenolite (cobre – utilizadas em circuitos impresso) com espessura da ordem de 100 μm . Os valores obtidos de resistência de folha foram: 0,3 Ω/\square para corrente de 1 mA e $3 \times 10^5 \Omega/\square$ para corrente de 1 nA. A diferença nos valores com a mudança no valor de corrente é de 6 ordens de grandeza. Em seguida, foram feitos testes de medidas com os filmes de seleneto de cobre. Com esses testes foi observado que o valor de resistência de folha tende a diminuir no processo de conversão, como visto na Figura 41, são 4 ordens de grandeza menor comparado ao valor dos filmes de cobre com espessura de 25 nm. Tal comportamento é diferente para valores de corrente da ordem de 1 mA, como visto na Figura 43, onde a resistência de folha do seleneto de cobre tende a ser maior que o do

filme de cobre. Nessa mesma figura é visto que o valor de resistência de folha do cobre tende a diminuir à medida que sua espessura aumenta, o que é um comportamento esperado baseando-se na placa de fenolite (resistência de folha de $0,3 \Omega/\square$).

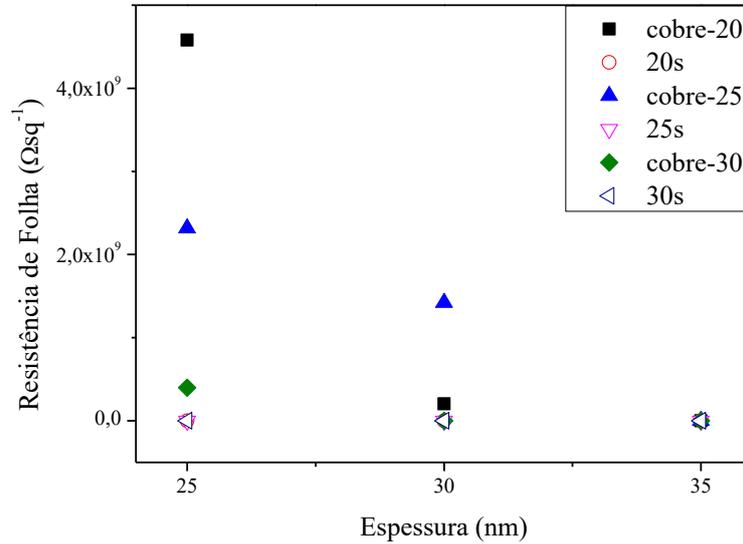


Figura 41: Gráfico da Resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre e dos filmes de cobre em função da espessura dos filmes de cobre para comparação da variação dos valores. As indicações de cores e formas são para separar os filmes pelo seu tempo de conversão e se são de cobre ou seleneto de cobre.

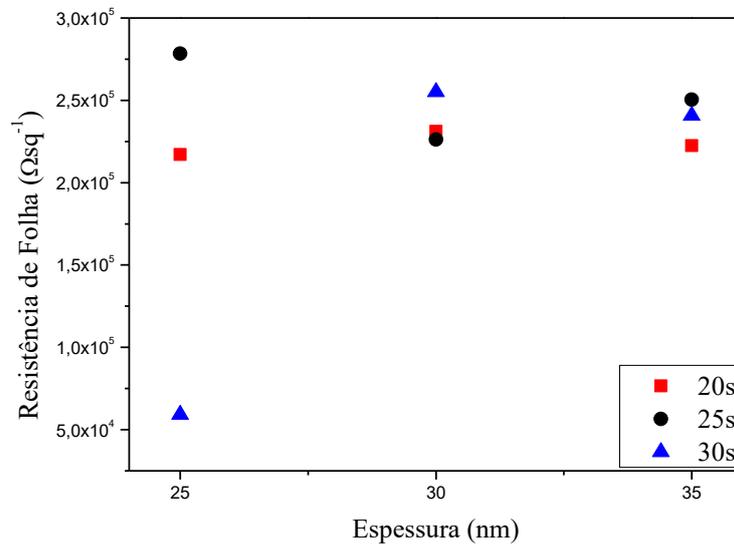


Figura 42: Gráfico da Resistência de Folha dos filmes de seleneto de cobre como função da espessura dos filmes de cobre. As cores e formas diferenciam entre os tempos de conversão dos filmes.

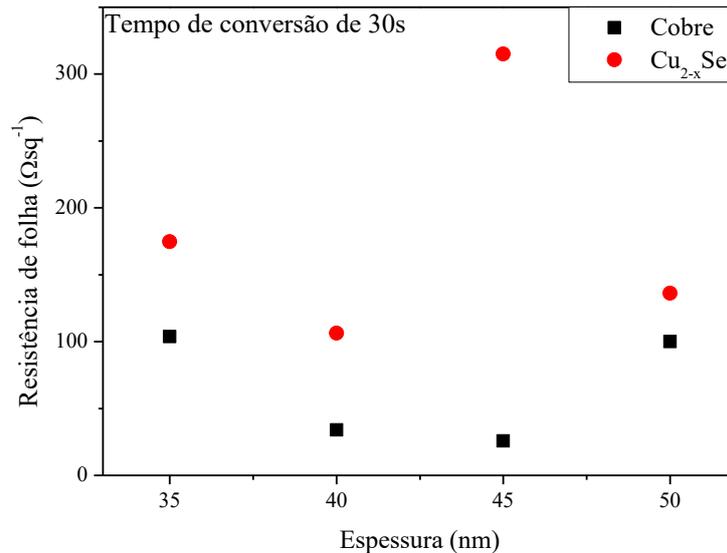


Figura 43:Gráfico de Resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre e dos filmes de cobre como função das espessuras para comparação com a literatura. A corrente usada para as medidas foi de 1 mA. A diferença nas cores e símbolos é para separar entre os filmes de cobre e os filmes de seleneto de cobre e o tempo de conversão foi o mesmo para todas as espessuras.

Na Figura 41 , estão os valores de resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre. E, independentemente do tempo de conversão, nota-se que para a corrente de 1 nA não há uma diferença significativa entre eles, como se eles houvessem. A justificativa pra isto se deve ao fato que há incerteza devido ao limite inferior de controle e detecção do equipamento, conseqüentemente, oscilavam em torno desse valor. Entretanto, os dados apresentam a tendência nos valores de resistência de folha. Especificamente para a espessura de 25 nm, sua abrupta alteração pode ser devida a vários fatores não identificados até o presente momento.

Na Figura 43 , foram feitas as medidas usando a corrente em 1 mA mostrando que os valores obtidos estão em acordo com a literatura e, portanto, seria válido a mudança do valor da corrente a título de investigação qualitativa. O valor medido de resistência de folha para o filme de espessura de 40 nm é de 106,41 Ω/\square , o que condiz com o valor obtido na literatura de 148,8 Ω/\square .^[33] Em seguida, medidas para várias outras espessuras foram feitas no intuito de evidenciar a variação da resistência de folha em função da espessura do cobre para um único tempo de conversão de 30 segundos, pois se acredita que a espessura do seleneto de cobre é a mesma para um mesmo tempo de conversão e, assim, parametrizar através da espessura os filmes de cobre. É visto no gráfico a diminuição do valor da resistência de folha para o cobre à medida que o valor de espessura aumenta, exceto para a última espessura que a dimensão (área) varia muito comparada com os demais filmes. Para os filmes de seleneto de cobre, é visto que a

diferença na resistência de folha deles acompanha a variação observada para os filmes de cobre. Como o processo de conversão do seleneto de cobre é de alguns segundos, no caso da conversão do filme de cobre de 45 nm, a sua discrepância na tendência da curva pode ter ocorrido devido à incerteza no tempo final de conversão de filme maior que os 30 segundos. Infelizmente não foi possível reproduzir este resultado neste instante para eliminar esta incerteza. Esse problema foi apresentado na seção 4.1 em que o filme pode ter começado o seu processo de degradação ao se aproximar do tempo de 35 segundos de conversão. Segue na Tabela 5 os valores que estão no gráfico da Figura 43 e também os valores calculados das diferenças e ganhos no valor de resistência de folha do seleneto de cobre em relação ao cobre. O importante é concluir que é possível alterar a resistência de folha do seleneto, que esta depende da espessura do filme de cobre e do tempo de conversão na solução selenossulfado de sódio. Isto permitiu o estudo da interface eletrodo/camada ativa em função deste processo químico e da resistência de folha.

Tabela 5: Valores de Resistência de folha dos filmes de cobre e de seleneto de cobre para determinada espessura. Ainda com os valores de diferença entre os tipos de filmes e a porcentagem de ganho do valor de resistência de folha do seleneto de cobre comparado com o cobre.

Espessura	Resistência de Folha		Diferença	Porcentagem de ganho
	Ω/\square			
nm	Cobre	Cu_{2-x}Se	Ω/\square	%
35	103,73	174,66	70,92	68,37
40	34,07	106,41	72,34	212,29
45	25,76	314,96	289,20	1122,66
50	100,11	136,28	36,18	36,14

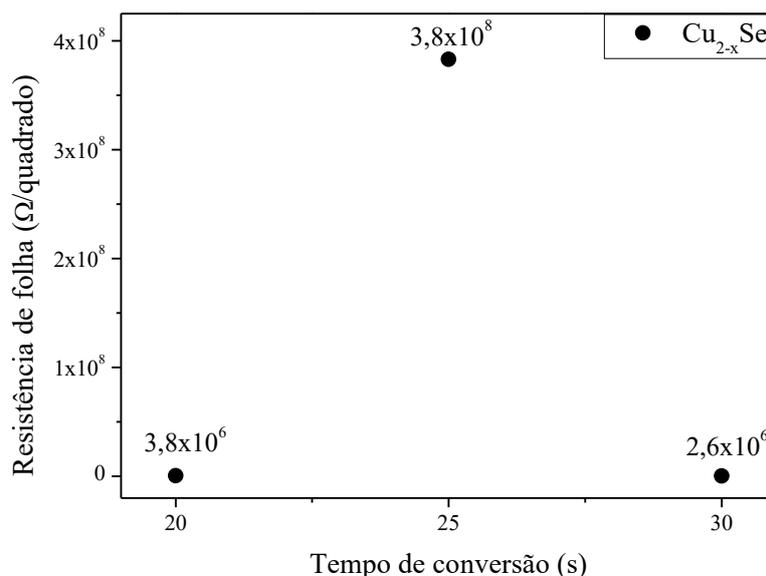


Figura 44: Resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre, usados nos dispositivos de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$.

Devido aos problemas relatados de perda dos filmes de seleneto de cobre no processo de medidas de 4 pontas, ao seguirem para a próxima etapa, a da deposição da camada de PEDOT:PSS, eles passaram inicialmente por testes de espessura de deposição desta camada. Esses testes tiveram como objetivo depositar uma camada espessa de PEDOT:PSS para evitar possíveis curtos circuitos entre os eletrodos dos OLEDs. Assim, o campo elétrico externo aplicado no dispositivo teria menos chance de queimá-lo, pois a distância das camadas seria maior. O que acontece que filme espesso deste polímero ao ser seco em estufa causa um desprendimento do eletrodo do substrato, indicando que deve-se optar por filmes de PEDOT:PSS ultrafinos. Foi então fixado a espessura do filme de cobre em 40 nm por serem mais espessos e evitar tal dano elétrico ao ser percorrido por correntes elétricas da ordem de miliampère, uma vez que filmes mais finos nas medidas de 4 pontas apresentaram danos físicos nestas medidas elétricas. Então, os filmes selecionados para formar o dispositivo tiveram seus valores de resistência de folha medidos e são apresentados na Figura 44.

As medidas de corrente-tensão para os dispositivos de FTO e Cu_{2-x}Se estão dispostas na Figura 45 . As tensões limiaries dos dispositivos foram obtidas a partir da análise dos gráficos nessa figura. Para o dispositivo de FTO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al a tensão limiar é de $\sim 44\text{MV/m}$, enquanto que para o dispositivo de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$ é de $\sim 5,9\text{MV/m}$. Lembrando que a resistência de folha do Cu_{2-x}Se é uma ordem de grandeza maior que o FTO, a diminuição da barreira de energia

na junção entre o semiconductor inorgânico (eletrodo) e o orgânico (polímero) indica que o Cu_{2-x}Se pode ser um bom substituto para o FTO. Na Figura 45 (b), (c) e (d), são apresentados os gráficos de corrente em função do campo aplicado dos filmes de Cu_{2-x}Se com diferentes tempos de conversão. Deles é possível calcular a tensão limiar para os tempos de conversão de 30s e 20s que são aproximados de $\sim 5,9\text{MV/m}$ e de $\sim 5,4\text{MV/m}$, respectivamente. Novamente, a tensão limiar para o tempo de conversão de 25s foi de $\sim 25\text{MV/m}$ aumentada consideravelmente, estando mais próximo do valor de tensão do FTO, seguindo também o que foi discutindo na análise de AFM na secção 4.3.

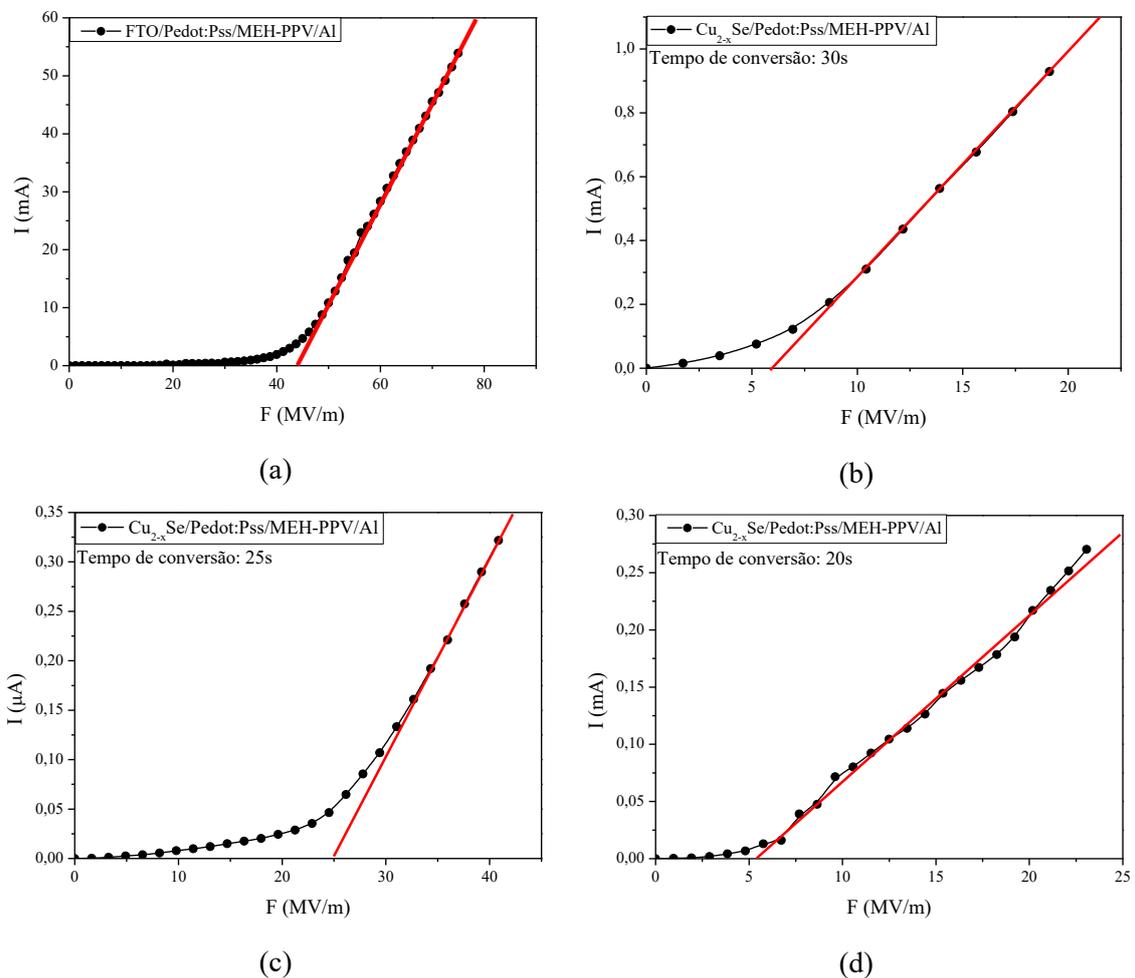


Figura 45: Curvas de corrente em função do campo aplicado no dispositivo e, as retas vermelhas indicando a tensão de operação, com (a) o FTO, (b) o Cu_{2-x}Se em 30s de conversão, (c) o Cu_{2-x}Se em 25s e (d) o Cu_{2-x}Se em 20s.

A estabilidade dos dispositivos foi testada com 17 medidas consecutivas e com polarização direta. Isto foi realizado para garantir sua estabilidade durante as medidas

com controle de temperatura, assegurando que não haveria variações ocorrendo diretamente por efeito da aplicação da tensão elétrica externa ao dispositivo. Na Figura 46, se observa uma maior estabilidade nos dispositivos de FTO, enquanto que nos dispositivos de Cu_{2-x}Se há uma variação na forma da curva em algumas medidas. Porém, essa instabilidade é restabelecida ao se fazer uma segunda varredura de corrente e tensão. Esse procedimento foi adotado durante a variação da temperatura da amostra, ou seja, uma segunda varredura a temperatura constante caso esta variação fosse identificada durante o experimento.

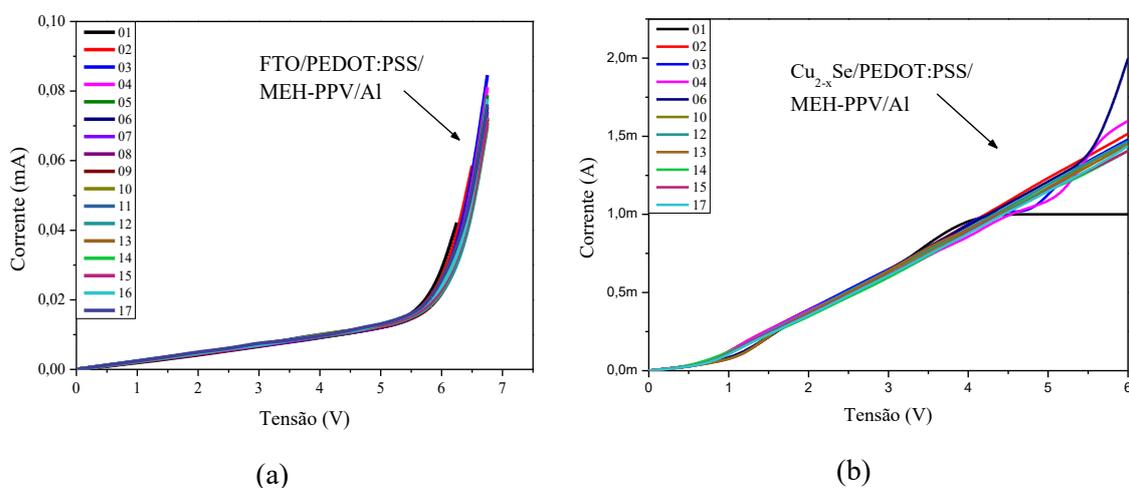


Figura 46: Teste de estabilidade dos dispositivos, com (a) FTO e (b) Cu_{2-x}Se .

Com o teste de estabilidade feito, foram medidas as curvas de corrente-tensão variando a temperatura num intervalo de 50 – 300 K. Infelizmente, para o dispositivo FTO não foi possível realizar essas medidas, pois o dispositivo “entrava em curto” à medida que a temperatura esfriava e as curvas medidas apresentavam comportamento linear como se fossem ôhmicas. Essa perda dos dispositivos de FTO foi atribuída à espessura das camadas depositadas de PEDOT:PSS e MEH-PPV, que foram produzidas muito finas, assim quando a temperatura abaixava o campo aplicado podia danificar o material, mesmo depois de feito as medidas de estabilidade, apresentadas anteriormente. À medida que a temperatura diminui tensões maiores devem ser aplicadas chegando ao limite de campo suportado pela camada dielétrica e causando sua ruptura. Na Figura 47, seguem as medidas feitas para os dispositivos de Cu_{2-x}Se com diferentes tempos de conversão e em função da temperatura. Nessas curvas, se nota que ao abaixar a temperatura o valor de corrente medido tende a diminuir, porém essa diminuição na corrente e na forma de linha das curvas são pequenas e esperadas. [64] Essa redução no

valor de corrente está associada à ativação térmica dos portadores de carga, que em baixas temperaturas tal ativação não ocorre, consequentemente mudando o valor de tensão de operação do dispositivo.

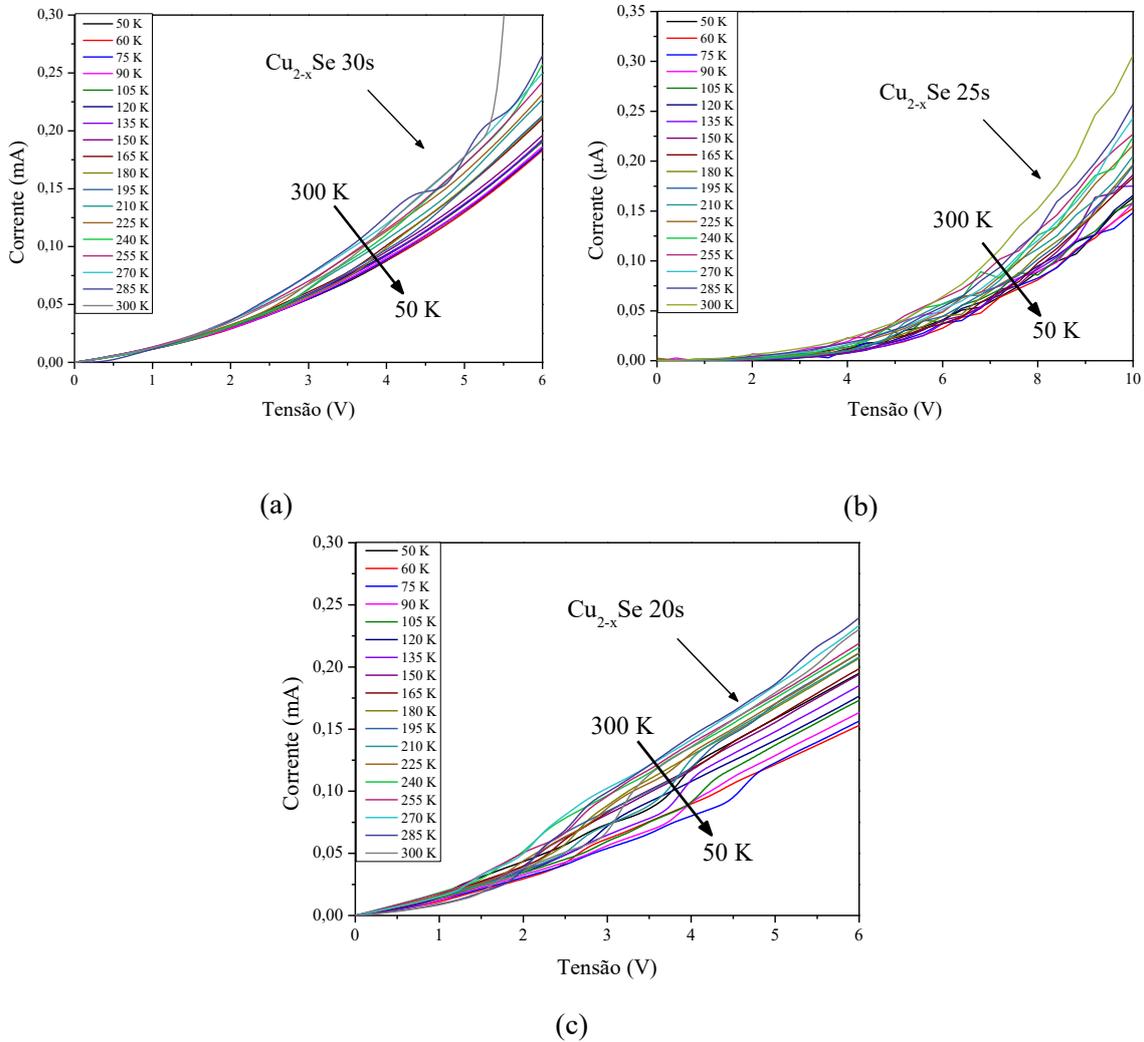
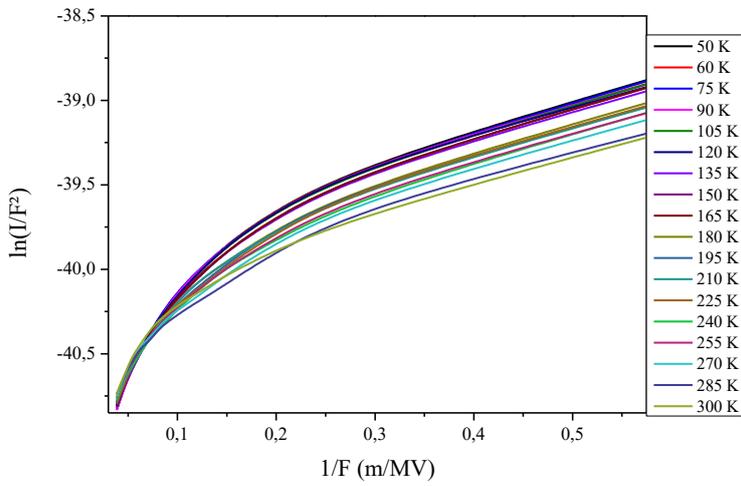
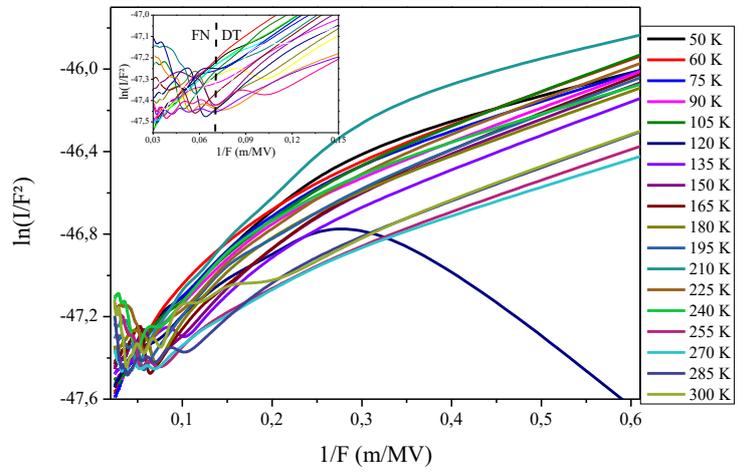


Figura 47: Curvas de corrente-tensão com controle de temperatura para os dispositivos (a) Cu_{2-x}Se em 30s de conversão, (b) Cu_{2-x}Se em 25s e (c) Cu_{2-x}Se em 20s.

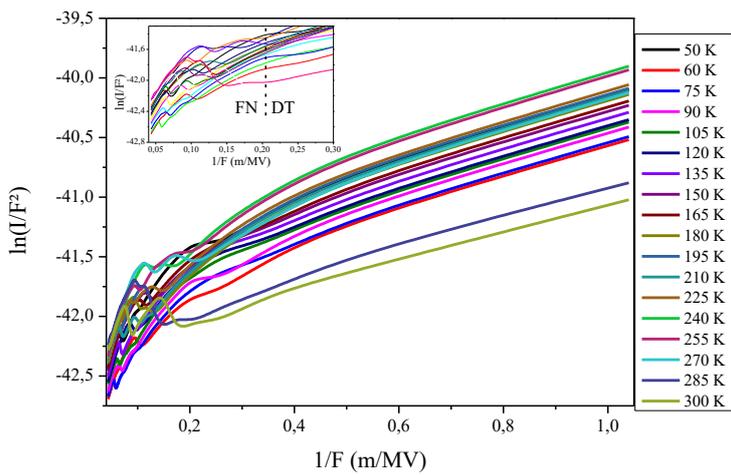
Através das curvas de corrente-tensão, na Figura 47, fez-se a análise dos mecanismos de transportes de cargas dos dispositivos na interface $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$. Uma vez que a barreira de injeção de buracos é menor que a barreira de injeção de elétrons, sendo assim a corrente elétrica devido aos buracos majoritária. Veja os resultados publicados no nosso artigo. [33] O objetivo é investigar se a variação no valor da resistência de folha dos filmes do seleneto de cobre influencia a injeção de portadores de cargas (buracos) na interface $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$. Os gráficos de $\ln\left(\frac{I}{F^2}\right)$ vs $\frac{1}{F}$ são apresentados na Figura 48.



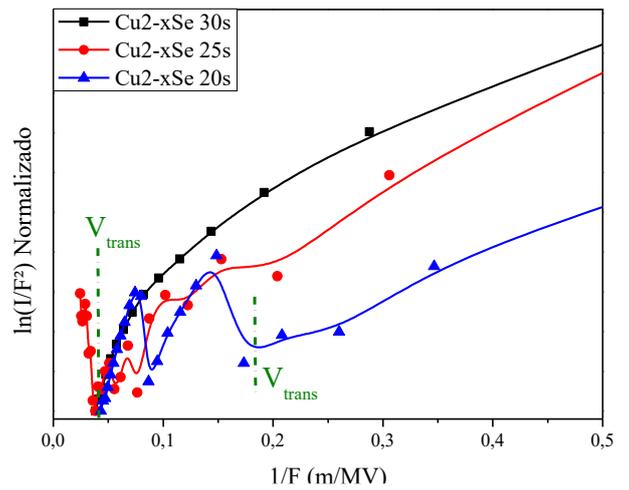
(a)



(b)



(c)



(d)

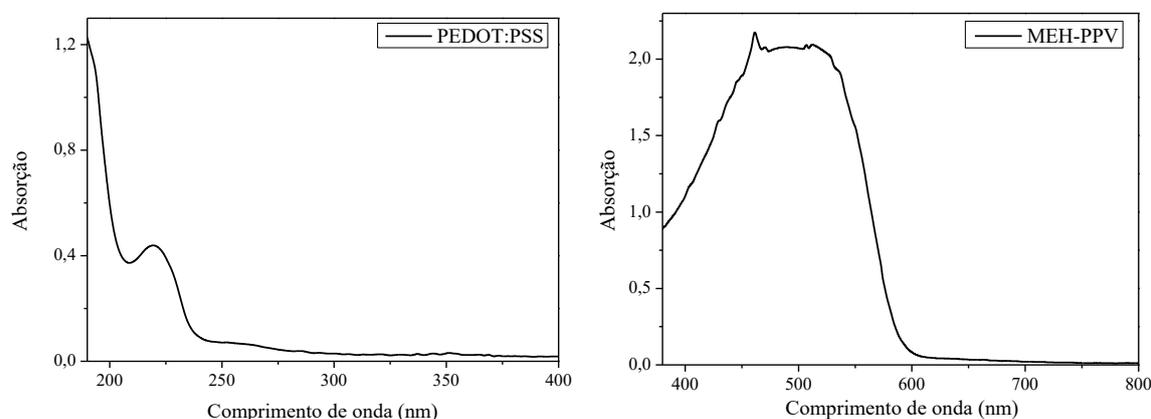
Figura 48: Curvas de $\ln\left(\frac{I}{F^2}\right)$ vs $\frac{1}{F}$ para estudo da injeção de carga através da barreira entre eletrodo e polímero para os dispositivos (a) Cu_{2-x}Se em 30s de conversão, (b) Cu_{2-x}Se em 25s e (c) Cu_{2-x}Se em 20s. Em (d) são as curvas dos 3 dispositivos, à temperatura de 300 K.

Analisando a Figura 48, tem-se que as curvas mudam dependendo do tempo de conversão do filme de Cu_{2-x}Se . No dispositivo com o eletrodo de seleneto de cobre obtido em 25s de conversão a mudança do tipo de injeção, saindo de Fowler-Nordheim para tunelamento direto é mais nítida, enquanto que, no dispositivo de 20s essa mudança aparenta ser menor. Para o dispositivo de 30s de conversão a injeção, independentemente da temperatura, acontece apenas por efeito de tunelamento direto. Com esse resultado, pode-se concluir que existe um tempo de conversão ideal para o

filme de seleneto de cobre em que o efeito de tunelamento direto irá ocorrer, mesmo à temperatura de 300 K. O filme de cobre escolhido para fabricação do dispositivo tinha espessura de 40 nm e o tempo de conversão usado que apresentou somente o efeito de tunelamento direto foi de 30s. Para os demais tempos, a justificativa para ocorrer à troca do tipo de injeção pode estar associada à forma como acontece à conversão dos filmes de cobre. Como foi descrito no início deste capítulo, existe um intervalo de tempo para realizar esta conversão preservando a estrutura física do semiconductor. Acredita-se que, no primeiro tempo de 20s, o filme está em processo inicial de conversão, de modo que, a reação não atingiu todo o volume de cobre que está no poliéster. Nos 25s, é o momento em que a reação atingiu todo o cobre e está no seu máximo, antes da degradação. E no limite final de 30s, o seleneto de cobre formado começa o processo de degradação, que foi observado no tempo de 35s (Figura 32). Como o procedimento de conversão é feito e testado de forma empírica, há a possibilidade de que depois de 25s já se inicie a lixiviação do filme. Porém, esse suposto efeito que acontece até 30s fez com que a injeção de carga do dispositivo seja do tipo tunelamento direto. Conclui-se que esse processo, nunca relatado até o presente momento, pode melhorar a interface da superfície alterando a interação entre os materiais e, mais importante ainda, mudando drasticamente o processo de injeção de cargas nos OLEDs.

4.6. Medidas ópticas

Nesta seção, serão apresentados os espectros de absorção e fotoluminescência dos polímeros usados nos dispositivos. Seguem na Figura 49 os espectros de absorção do PEDOT:PSS e do MEH-PPV, respectivamente.



(a)

(b)

Figura 49: Espectros de absorção dos polímeros (a)PEDOT:PSS e (b)MEH-PPV.

Analisando o espectro do PEDOT:PSS, Figura 49 (a), observa-se duas bandas de absorção centralizadas em ~ 200 nm e outra em 225 nm. Essas bandas, como descrito na literatura, se originam dos anéis aromáticos do PSS. ^[99,100,101] Para o espectro de absorção do MEH-PPV, Figura 49 (b), a banda de absorção centrada em ~ 500 nm está associada à transição $\pi - \pi^*$ do polímero conjugado. ^[102,103] A razão para o alargamento da banda é o filme ter sido produzido de uma solução bastante concentrada e a distribuição de segmentos conjugados tal como explorado no capítulo 2.2(iii). Além do aumentando a quantidade de absorvedores devida à interação polímero-polímero por ter sido utilizada uma solução muito concentrada e o método *casting* para deposição do filme sobre o substrato. No entanto, esse alargamento não interferiu na banda de absorção, que ainda está de acordo com a literatura.

Foram medidas as curvas de fotoluminescência dos dispositivos para estudar as propriedades óptica de emissão dos dispositivos de FTO/MEH-PPV, FTO/ PEDOT:PSS /MEH-PPV, $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{MEH-PPV}$ e $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/$ PEDOT:PSS /MEH-PPV. Os espectros foram medidos utilizando um comprimento de onda de excitação de 405 nm, à temperatura ambiente e são apresentados na Figura 50.

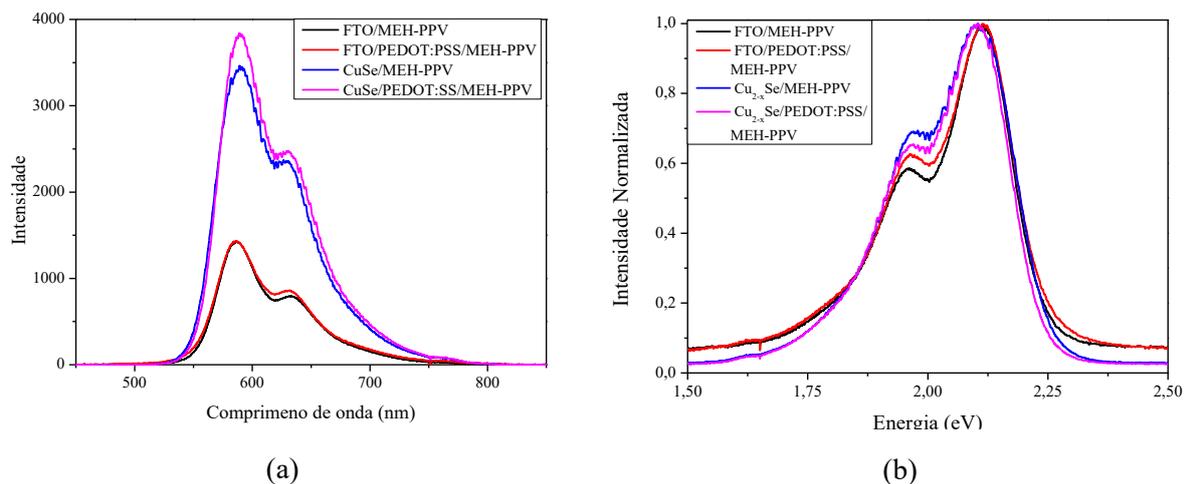


Figura 50: Espectros de fotoluminescência dos dispositivos, com comprimento de excitação de 405 nm e à temperatura ambiente.

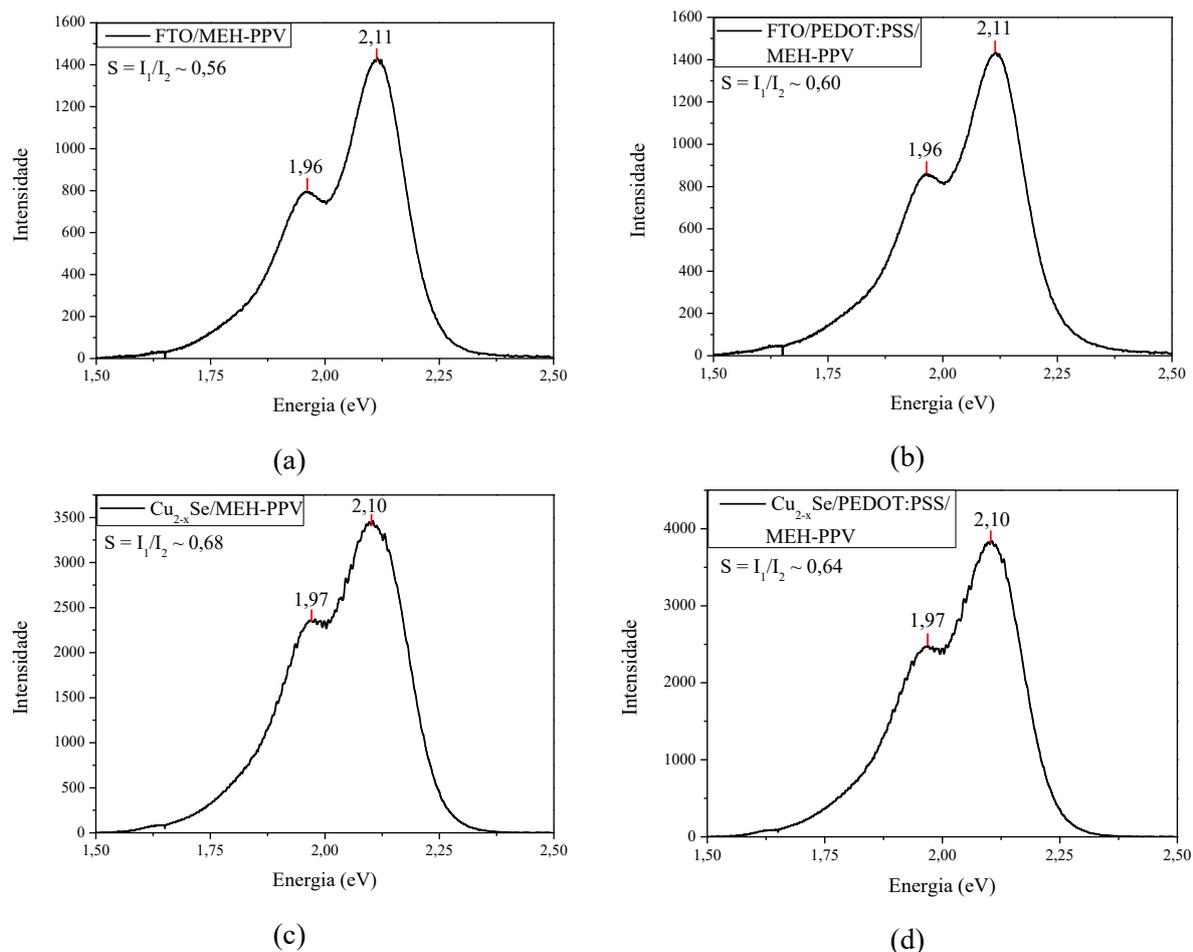


Figura 51: Espectros de fotoluminescência dos filmes, indicando o valor da energia dos picos de emissão.

Do experimento de fotoluminescência foi possível identificar dois picos de emissão. O primeiro representa a emissão de zero fônon em 2,10 eV ou 588 nm (transição 0-0), enquanto que o segundo está associado a primeira réplica de fônon em 1,97 eV ou 629 nm (transição 0-1).^[64] Observa-se que a forma de linha do espectro de emissão do MEH-PPV dos dispositivos não varia entre si significativamente. Com relação a intensidade, a diferença entre eles reside no fato de que a solução utilizada de MEH-PPV depositada nos dispositivos de $Cu_{2-x}Se$ /MEH-PPV e $Cu_{2-x}Se$ /PEDOT:PSS/MEH-PPV estava mais concentrada, comparada à deposição nos dispositivos de FTO. O que pode justificar o aumento da intensidade do pico relacionado a transição 0-1 comparado com o dispositivo contendo o FTO, devido a maior interação entre cadeias aumentando o acoplamento elétron - modos vibracionais. Isso foi devido à necessidade de buscar uma alternativa para evitar um curto circuito ao longo das camadas ativas dos dispositivos durante as medidas elétricas, como foi descrito na seção de materiais e métodos. A diferença em energia de ambos os picos é

aproximadamente de 1210 cm^{-1} e 1049 cm^{-1} para o dispositivo contendo FTO e seleneto de cobre respectivamente. Isso mostra em primeira aproximação que o modo vibracional afetado na interface é o estiramento simétrico COC centrado em 1150cm^{-1} .^[83,104] Ou seja, em ambos os casos os grupos laterais do MEH-PPV é que interagem com os eletrodos ou interfaces polímero-polímero. O que se espera num futuro próximo é verificar se a eletroluminescência nestes dispositivos segue as curvas de fotoluminescência. Recentemente no artigo^[33] verificamos que a camada de seleneto de cobre contribuía para a eletroluminescência, entretanto na espessura estudada neste trabalho não foi possível fazer este experimento devido, principalmente o desequilíbrio na injeção de cargas elétricas nos dois eletrodos. Sendo necessário um estudo em função da espessura da camada ativa ou a substituição do eletrodo de alumínio por mais compatível com a banda de condução do MEH-PPV.

5. CAPÍTULO 5 – Conclusão

Os dispositivos LED têm ganhado espaço comercial cada vez maior com o aumento na demanda pelo mercado de iluminação e displays devido seu baixo custo de produção, versatilidade com devido sua miniaturização e economia de energia elétrica para seu funcionamento. Como apresentado na introdução, diversos países tem aumentado a quantidade de lâmpadas LED compradas para lidar com a iluminação de ambientes. Além de ter boa eficiência para tal, elas causam menos impacto no meio ambiente, levando a diminuição da emissão de CO₂, fundamental para controlar a emissão de gases de efeito estufa. E, na busca por melhores dispositivos, que a área de eletrônica orgânica apresentou os OLEDs, que são diodos orgânicos emissores de luz. Eles emitem luz ao serem atravessados por uma corrente elétrica consumindo até menores quantidades de energia do que os LEDs convencionais. O primeiro dispositivo OLED composto por quatro partes a saber: substrato, anodo, camada ativa e catodo), utilizou cristais de antraceno como camada ativa. Desde então, foram realizados estudos e pesquisas científicas para aprimorar a estrutura dos dispositivos e conseguir encontrar o melhor material para que ele tivesse uma maior eficiência e estabilidade.

Um dos materiais interessantes para produção de OLEDs, são os polímeros eletroluminescentes, que graças a sua conjugação e formação dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, podem ser tratados como semicondutores e utilizados na construção de tais dispositivos optoeletrônicos. Dois deles foram usados neste trabalho, que são o PEDOT:PSS e o MEH-PPV. O primeiro usado para melhorar o transporte dos portadores de carga (buracos) para a camada ativa e diminuir a barreira de potencial que existe entre o ânodo e a camada ativa. O MEH-PPV foi utilizado como camada ativa e é um material bastante conhecido e estudado na literatura. Além dos polímeros, realizou-se também um estudo para melhorar os eletrodos que fazem parte da estrutura dos OLEDs. Para a injeção de elétrons o Alumínio, que faz junção com o MEH-PPV e forma uma barreira Schottky. No outro lado do dispositivo, tem-se o anodo, responsável pela injeção dos buracos. E os materiais que já são bastante usados, são o ITO e o FTO.

Como já mencionado na introdução, um estudo foi realizado sobre o Cu_{2-x}Se, onde foi apresentado que ele é um bom material para substituição dos tradicionais ITO e FTO. Suas vantagens são: flexibilidade, transparência e transporte de carga por efeito de tunelamento direto. Tendo uma melhor injeção de buracos no sistema quando colocado

junto ao PEDOT:PSS, resultando numa possível melhor recombinação de cargas na camada ativa, consequentemente melhorando a eficiência do dispositivo.

Assim, o objetivo do trabalho foi estudar a injeção de cargas do dispositivo de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}/\text{Al}$, variando o valor da resistência de folha do filme de seleneto de cobre. Essa variação ocorreu através do tempo de conversão dos filmes de cobre para seleneto de cobre. Foram feitos diversos testes de conversão para encontrar os limites de tempo de conversão, onde os filmes ficassem transparentes e que não degradassem fisicamente. Os tempos definidos através dos testes foram de 20s, 25s e 30s para uma espessura na camada de 40nm de cobre sobre poliéster. Um estudo estrutural das camadas foi feito através de imagens de AFM e medidas de EDS. Com elas foi possível comprovar a integridade da forma estrutural dos filmes, desde o poliéster, os filmes de cobre e os filmes de seleneto de cobre. Comparando o substrato e o filme de cobre, os parâmetros de rugosidade ficaram aproximados e, com isso, tem-se que a morfologia do filme de cobre segue a mesma do poliéster. Enquanto que, para os filmes de seleneto de cobre, a sua morfologia se aproxima do FTO, com os valores reportados na literatura. Levando em consideração os tempos de conversão dos filmes de seleneto de cobre, as imagens de AFM da superfície deles apresentam a mesma morfologia, que são os grãos formados do processo de conversão.

As medidas elétricas de 4 pontas nos forneceram os valores de resistência de folha dos filmes de seleneto de cobre. E, apesar das dificuldades enfrentadas com o valor de corrente que danificava eletricamente os filmes de cobre ou seleneto de cobre muito finos, foi possível inferir os valores desta propriedade elétrica e verificar que existe uma variação no valor da resistência de folha dos filmes e, essa variação foi usada nos estudos de injeção de cargas do dispositivo.

Através das curvas de corrente e tensão foram obtidos os valores de tensão limiar dos dispositivos usados neste trabalho. E, também foi realizado os testes de estabilidade e as medidas com controle de temperatura. Com os testes de estabilidade mostrou-se que os dispositivos apresentaram estabilidade para o número de medidas que seriam feitas com o controle da temperatura. Os resultados dessas medidas de temperatura mostraram que o dispositivo tem a curva deslocada ao abaixar a temperatura. Esse comportamento foi atribuído ao fato que a energia de excitação térmica era diminuída abaixando a temperatura, consequentemente aumentando a tensão limiar de operação do dispositivo. Por último, com as medidas elétricas em função da temperatura foi possível a verificação do tipo de injeção de cargas que se tem nos

dispositivos ao variar a resistência de folha dos filmes de Cu_{2-x}Se . O resultado, analisando as curvas obtidas, foi que o tempo de conversão de 30s foi o que apresentou o efeito, ou propriedade, desejado com injeção de cargas somente pelo processo de tunelamento direto. Enquanto que o tempo de 25s foi o que mais apresentou a mudança do tunelamento Fowler-Nordheim para direto. Associando com a resistência de folha dos filmes e o tempo de conversão, a justificativa para esse resultado é através da forma como o filme é convertido. Em 20s, o filme está iniciando o processo de conversão e a solução não atingiu todo o volume. Em 25s, a solução atingiu todo o volume e a superfície de contato entre os materiais não uniforme e provavelmente com muitos defeitos. Em 30s, o filme já está no processo de degradação física, que foi explicado acontecer ao passar desse tempo. O que os resultados indicam é que esse tempo de conversão é o tempo bom para montar um dispositivo com tipo de injeção de buracos por efeito de tunelamento direto. Até onde foi pesquisado é o primeiro relato de passivação de superfície utilizando o processo do tipo lixiviação para melhora da interface de injeção de cargas eletrodo/semicondutor. As medidas ópticas forneceram informações sobre a camada ativa e a possível interação via ramo lateral entre o MEH-PPV e o eletrodo de seletor de cobre, tal com sua interação com o FTO.

5.1.Perspectivas futuras

Para a continuação deste trabalho, será feito o estudo da interface de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MEH-PPV}$ variando a espessura do filme de cobre usado para obter os filmes de seleneto de cobre, garantindo suas propriedades de flexibilidade e transparência do eletrodo. Tendo conhecido o tempo de conversão de 30s, as diferentes espessuras serão convertidas neste mesmo tempo e, em intervalos próximos a esse valor, para verificar o comportamento da resistência de folha dos filmes nesse limite de conversão. Serão realizadas medidas de AFM para estudar a morfologia dos filmes e estudar se o filme de cobre (sua espessura e rugosidade) influenciam no processo de conversão dos filmes de Cu_{2-x}Se . Em seguida, serão medidas as curvas de corrente-tensão desses dispositivos e avaliar se o efeito de tunelamento direto na interface eletrodo/polímero sofreu alguma mudança em razão da variação da espessura dos filmes de cobre. Por fim, propor novas estruturas de OLEDs para se obter efetivamente um dispositivo que apresente eletroluminescência.

6. CAPÍTULO 6 – Referências

1. MCNEILL, R. et al. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1056 - 1075, 1963. DOI: <https://doi.org/10.1071/CH9631056>
2. BOLTO, B.; WEISS, D. Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1076 - 1089, 1963. DOI: <https://doi.org/10.1071/CH9631076>
3. BOLTO, B.; MCNEILL, R.; WEISS, D. Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1090 - 1103, 1963. DOI: <https://doi.org/10.1071/CH9631090>
4. "THE Nobel Prize in Chemistry 2000". **Nobel Media**. Disponível em: <Nobelprize.org>.
5. BURROUGHS, J. H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, n. 347, p. 539 - 541, 1990. DOI: <https://doi.org/10.1038/347539a0>
6. GARNIER, F. et al. **Science**, v. 265, p. 1684, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.265.5179.1684>
7. YU, G.; PAKBAZ, K.; HEEGER, A. J. **J. Electron Mater.**, v. 23, p. 925, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02655366>
8. YU, G.; PAKBAZ, K.; HEEGER, A. J. **Appl. Phys. Lett.**, v. 64, p. 3422, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.111260>
9. HEEGER, A. J. **Trends in Polymer Science**, v. 3, p. 39, 1995.
10. ARIAS, A. C. et al. **Adv. Mat.**, v. 9, p. 972, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.19970091209>
11. BERGGREN, et al. **Nature**, v. 389, p. 466, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1038/38979>
12. POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. **J. Chem. Phys.**, v. 38, p. 2042, 1963. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1733929>
13. HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. **Physical Review Letters**, v. 14, p. 229, 1965. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.14.229>
14. CHIANG, C. K. et al. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098, 1977. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.39.1098>
15. WOLF, H. C. **Organic Molecular Aggregates, Electronic Excitation and Interaction Processes**. 2. ed. Munich: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983. 49 p.
16. AKCELROD, L. Electroluminescent Polymers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 28, p. 875, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00140-5)
17. FRIEND, R. H.; GREENHAM, N. C. **Physical Properties of Polymers Handbook**. Woodbury (NY): AIP Press, 1996. 479 p.
18. POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in Organic Crystals. **The Journal of Chemical Physics**, 1963. 2042-2043. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1733929>
19. HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. **Physical Review Letters**, 15 Fevereiro 1965. 229-231. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.14.229>
20. VANSLYKE, S. A.; TANG, C. W. **Organic electroluminescent devices having**

- improved power conversion efficiencies.** US4539507A, 03 Setembro 1985.
21. TANG, C. W.; CHEN, C. H.; GOSWAMI, R. **Electroluminescent device with modified thin film luminescent zone.** US Patent No. 4 769 292, 1988.
 22. VAN SLYKE, S. A.; CHEN, C. H.; TANG, C. W. Organic electroluminescent devices with improved stability. **Applied Physics Letters** **69**, 1996. 2160-2162. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.117151>
 23. SHIROTA, Y. et al. Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4',4'-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a hole transport material. **Applied Physics Letters** **65**, Junho 1994. 807-809. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.112238>
 24. DENG, Z. B.; DING, X. M. Enhanced brightness and efficiency in organic electroluminescent devices using SiO₂ buffer layers. **Applied Physics Letters** **74**, Fevereiro 1999. 2227-2229. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.123809>
 25. HUNG, L. S.; TANG, C. W.; MASON, M. G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. **Applied Physics Letters** **70**, 1997. 152-154. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.118344>
 26. KIDO, J.; IIZUMI, Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices. **Applied Physics Letters**, 1998. 2721-2723. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.122570>
 27. ADAMOVICH, V. I. et al. New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. **Organic Electronics**, 6 Setembro 2003. 77-87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2003.08.003>
 28. HUANG, J. et al. Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures. **Applied Physics Letters** **80**, 2002. 139-141. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1432110>
 29. PODE, R. Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Seoul, 1 Agosto 2020. 1-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110043>
 30. PPP da Iluminação chega a mais treze praças com a tecnologia LED ainda nesta semana. **Prefeitura de Uberlândia**, 2021. Disponível em: <https://www.uberlandia.mg.gov.br/2021/07/14/ppp-da-iluminacao-chega-a-mais-treze-pracas-com-a-tecnologia-led-ainda-nesta-semana/>. Acesso em: 1 julho 2021.
 31. ARIAS, A. C. et al. Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. **Chemical Reviews**, Palo Alto, 13 Janeiro 2010. 3-24. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr900150b>
 32. KWON, J.-H.; PODE, R. High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure. In: KO, P. S. H. **Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices**. [S.l.]: [s.n.], 2011. Cap. 4, p. 101-146. ISBN 978-953-307-273-9.
 33. SILVA, S. F. C. et al. Flexible and Transparent Electrodes os Cu₂-xSe with Charge Transport via Direct Tunneling Effect. **Advanced Electronic Materials**, 08 Abril 2021. 10.
 34. YIN, Y. et al. Evolution of white organic light-emitting devices: from academic research to lighting and display applications. **Materials Chemistry**, Shenzhen, 15 Março 2019. 970-1031. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9QM00042A>
 35. GRIFFITH, M. J. et al. Printable Organic Semiconductors for Radiation Detection: From Fundamentals to Fabrication and Functionality. **Frontiers in Physics**,

- Callaghan, 13 Março 2020. 1-21. DOI: <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00022>
36. HUMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; DE LIMA, J. R. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 55 - 63, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000300008>
 37. TOZONI, J. R. . E. A. De-aggregation of a polyfluorene derivative in clay nanocomposites: A photophysical study. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 12, p. 2259 - 2265, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.09.023>
 38. IYENGAR, N. A. E. A. Morphology evolution in nanoscale light-emitting domains in MEH-PPV/PMMA blends. **Macromolecules**, v. 21, n. 2, p. 16 - 19, 2006.
 39. SHEN, F. Z. E. A. Bright and colour stable white polymer light-emitting diodes.. **Semiconductor Science and Technology**, v. 21, n. 2, p. 16 - 19, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/2/L03>
 40. HAN, B. . K. K. E. A. Uniform Self-Forming Metallic Network as High-Performance Transparent Conductive Electrode. **Adv. Mater**, v. 26, p. 873 - 877, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201302950>
 41. SINGH, S. C. et al. Structural and compositional control in copper selenide nanocrystals for light-induced self-repairable electrodes. **Nano Energy**, Nova York, Setembro 2018. 774-785. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.020>
 42. THIRUMAVALAVAN, S.; MANI, K.; SAGADEVAN, S. Investigation of the structural, optical and electrical properties of copper selenide thin films. **Materials Research**, Ourubro 2015. 1000-1007. DOI: <https://doi.org/10.1590/1516-1439.039215>
 43. AL-MAMUN, A. B. M. O. I. A. H. B. Structural, electrical and optical properties of copper selenide thin films deposited by chemical bath deposition technique.. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2005. 263-268. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-005-0543-1>
 44. RAGHUPATHI, P. S. Studies on the physical properties of indium oxide, tin oxide and indium tin oxide films. **Mahatma Gandhi University**, 2006.
 45. A. E. RAKHSHANI, Y. M. H. A. R. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. **Journal of Applied Physics** , 1998. 1049. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.366796>
 46. RAM NARAYAN CHAUHAN, C. S. R. S. A. J. K. Effect of sheet resistance and morphology of ITO thin films on polymer solar cell characteristics. **Photovoltaic Materials and Devices** , 2012. 879261. DOI: <https://doi.org/10.1155/2012/879261>
 47. XU, R.-P.; LI, Y.-Q.; TANG, J.-X. Recent advances in flexible organic light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C** , 2016. 9116-9142. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TC03230C>
 48. MEYER, J. et al. Metal oxide induced charge transfer doping and band alignment of graphene electrodes for efficient organic light emitting diodes. **Scientific Reports**, 2014. 5380. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep05380>
 49. LEE, J. S.; YOU, K. H.; PARK, C. B. Highly photoactive, low bandgap TiO₂ nanoparticles wrapped by graphene. **Advanced Materials**, 2012. 1084-1088. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201104110>
 50. LEE, J. et al. Synergetic electrode architecture for efficient graphene-based flexible organic light-emitting diodes. **Nature Communications**, 2016. 11791. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms11791>
 51. TIMOUMI, A. Reduction band gap energy of TiO₂ assembled with graphene oxide

- nanosheets. **Graphene**, 2018. 31-38. DOI: <https://doi.org/10.4236/graphene.2018.74004>
52. ZHANG, J. et al. High brightness organic light-emitting diodes with capillary-welded hybrid diameter silver nanowire/graphene layers as electrodes. **Micromachines**, 2019. 517. DOI: <https://doi.org/10.3390/mi10080517>
53. LI, H. et al. Promising hybrid graphene-silver nanowire composite electrode for flexible organic light-emitting diodes. **Scientific Reports**, 2019. 17998. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54424-3>
54. CHIEN, Y.-M. et al. A solution processed top emission OLED with transparent carbon nanotube electrodes. **Nanotechnology**, 2010. 134020. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/13/134020>
55. AGUIRRE, C. M. Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, 2006. 183104. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2199461>
56. KIM, M.; CHULKIM, Y. Single wall carbon nanotube/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite film as a transparent electrode for flexible organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, 2014. 31-35. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.09.033>
57. AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1ª. ed. Barueri - SP: Manole Ltda, v. Único, 2007.
58. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência do Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, v. único, 2006.
59. POSSAGNO, R. **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**. Universidade Federal do Paraná. [S.l.], p. 77p. 2005.
60. REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. 1ª. ed. Recife: Universitária da UFPE, v. Único, 1996.
61. SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. **Microeletrônica**. 1ª. ed. São Paulo: McGraw-Hill Ltda, v. I, 1995.
62. ÉRICK LUIZ WUTKE RIBEIRO, A. K. A. D. CC BY 3.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/3.0>, via Wikimedia Commons.
63. BEKHIT, A. (talk| contribs), CC BY-SA 2.5 <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5>, via Wikimedia Commons.
64. SILVA, S. D. F. C. D. **Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, p. 116. 2016.
65. SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. **J. Chem. Soc. Chem. Commum**, 1977, p. 578 - 580. DOI: <https://doi.org/10.1039/c39770000578>
66. ROCHA-FILHO, R. C. Atualidade em Química. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc12/v12a03.pdf>>. Acesso em: junho 2010.
67. ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Físico-Química**. 9ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2012.
68. SLIVA, P. O.; DIR, ; GRIFFITHS, C. Bistable switching and memory devices. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 2, p. 316 - 333, 1970. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(70\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(70)90148-1)
69. TONIOLO, R. **Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos Usando o**

Polímero Poli-isobuteno e Dispositivos Chaveadores Feitos em Geometria de Contatos Co-Planares. Tese de Doutorado. Curitiba. 2005.

70. JUSTINO, L. D. L. G. **Estudo de Ologómeros e Polímeros Conjugados: Aplicação de Espectroscopia de RMN e de Cálculos de DFT.** Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. [S.l.]. 2006.
71. GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. Semiconductor device physics of conjugated polymers. **sol. Stat. phys.** , v. 49, p. 1, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60297-0](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60297-0)
72. QUIRINO, W. G. et al. Thin Solid Films, v. 23, p. 494, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.185>
73. MALE , N. A. H.; SALATA, O. V.; CHRISTOU,. **Synthetic Metals**, v. 7, p. 126, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00373-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00373-3)
74. YANG, et al. **Journal of Materials science: Materials in Electronics**, v. 11, p. 89, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1008968511133>
75. BRAUN, D. Semiconducting polymer LEDs. **Materials Today**, San Luis Obispo, 30 Junho 2002. 32-39. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(02\)00637-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(02)00637-5)
76. SILÉSIA DE FÁTIMA CURCINO DA SILVA, A. M. E. A. Molecular relaxation temperature effects on emission efficiency of Organic Light-Emitting Diodes. **Organic Electronics**, v. 13, n. 12, p. 2935 - 2939, December 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.07.046>
77. BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos.** Tese (doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. [S.l.], p. 141. 2002.
78. BRÜTTING, ; BERLEB, ; MÜCKL, A. G. **Organic Electronics**, v. 1, p. 2, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1566-1199\(01\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S1566-1199(01)00009-X)
79. BORSEMBERG, P. M.; WEISS, D. S. **Organic Photoreceptorsfor Imaging Systems**, Marcel Dekker, New York, 1993.
80. WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R. **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems.** [S.l.]: Lancaster: Techno print Publishing, 1997.
81. BURROWS, P. E.; FORREST, S. R. **App. Phys. Lett.** , v. 64, p. 2285, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.111645>
82. GÄRDITZ, C. OLED Technology Introduction. Disponível em: <https://www1.elfa.se/data1/wwwroot/assets/datasheets/technology_intruduction_eng_ds.pdf>. Acesso em: 25 julho 2014.
83. MARLETTA,. **Propriedades Ópticos de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz.** Tese de Doutorado. São Carlos. 2001.
84. GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics.** [S.l.]: Prentice-Hall, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2808172>
85. BASTARD, G. **Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostrutures.** [S.l.]: Les Éditions de Physique, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2809545>
86. KWON, S. H.; PAIK, S. Y.; YOO, J. S. Electroluminescent properties of MEH-PPV light-emitting diodes fabricated on the flexible substrate. **Synthetic Metals**, v. 55, p. 130, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00105-4)
87. BRAUN, ; HEEGER, A. J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 58, p. 1982, 1991. DOI:

<https://doi.org/10.1063/1.105039>

88. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1002/3527600248>
89. TAUC, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, Prague, 1968. 37-46. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
90. TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Nova Jersey, 1972. 569-585. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9)
91. GOSAVI, S. R. et al. Physical, optical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, 10 Janeiro 2008. 344-348. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.068>
92. EZENWA, I. A.; OKEREKE, N. A.; OKOLI, L. N. Optical Properties of Copper Selenide Thin Film. **International Research Journal of Engineering Science, Technology and Innovation**, Setembro 2013. 82-87.
93. LAKSHMI, M. et al. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters. **Thin Solid Films**, Julho 2000. 89-95. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00923-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00923-8)
94. THERÉZIO, E. M. et al. Statistical Analysis in Homopolymeric Surfaces. In: NALLADEGA, V. **Scanning Probe Microscopy**. [S.l.]: IntechOpen, 2012. Cap. 3, p. 59-80.
95. NETO, F. V. R. **Estudo dos Scaffolds de PMMA por salt-leaching como sistema de liberação de curcumina**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
96. HORCAS, I. et al. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. **Review of Scientific Instruments**, Madrid, 31 Janeiro 2007. 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2432410>
97. SAVALONI, H. et al. Characteristics of the Sculptured Cu Thin Films and Their Optical Properties as a function of deposition rate, Tehran. 1-18.
98. LI-NA, J. Study on Preparation Process and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET). **Applied Mechanics and Materials**, 27 Fevereiro 2013. 406-410. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.312.406>
99. KIM, Y. H. et al. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, Dresden, 2011. 1076-1081. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201002290>
- 100 SMITH, R. R. et al. Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate). **Macromolecules**, Dayton, 26 Junho 2006. 6071-6074. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma060775d>
- 101 XIA, Y.; SUN, K.; OUYANG, J. Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells. **Energy & Environmental Science**, Singapore, 09 Novembro 2011. 5325-5332. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE02475B>
- 102 OMER, B. M. Optical Properties of MEH-PPV and MEH-PPV/ [6,6]-Phenyl C61-butiric Acid 3-ethylthiophene Ester Thin Films. **Journal of Nano- and Electronic Physics**, Omdurman, 29 Dezembro 2012. 1-4. DOI: <https://doi.org/10.5121/ijoe.2013.2201>

- 103 YAHYA, N. Z.; RUSOP, M. Investigation on the Optical and Surface Morphology of Conjugated Polymer MEH-PPV:ZnO Nanocomposite Thin Films. **Journal of Nanomaterials**, Shah Alam, 29 Abril 2012. 4. DOI: <https://doi.org/10.1155/2012/793679>
- 104 MARLETTA, A. et al. Structure control of poly(p-phenylene vinylene) in layer-by-layer films by deposition on a charged poly(o-methoxyaniline) cushion. **Journal of Applied Physics**, Uberlândia, 11 Abril 2013. 144509-1 - 144509-7. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4798937>
- 105 SILVA, M. C. **Propriedades Ópticas do Poliestireno Sulfonado Dopado com Íons de Neodímio**. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG. 2004.
- 106 RANGEL, M. G.; SILVA, P. B.; GUEDE, J. R. A. **Led - Iluminação de Estado Sólido**, 2009.
- 107 RAMAKRISHNA, S. et al. An introduction to Electrospinning and Nanofibers. **World Scientific**, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1142/5894>
- 108 RABELO, A. C. **Filmes finos de compostos semicondutores: preparação de CdS e da junção Cu₂-XSe/MEH-PPV**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, p. 89. 2008.
- 109 NAIR, M. T. S.; NAIR, P. K.; ZINGARO, R. A. E. A. Conversion of Chemically Deposited Photosensitive CdS Thin-Films Ton-Type by Air Annealing and Ion-Exchange Reaction. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 3, p. 1557 - 1564, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.356391>
- 110 GLOGAUER, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. [S.l.]. 2004.
- 111 GARG, T. et al. Scaffold: a novel carrier for cell and drug delivery. **Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems**, 29, n. 1, 2012. 1-63. DOI: <https://doi.org/10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.v29.i1.10>
- 112 CRISTOVAN, F. H. E. A. Synthesis and optical characterization of poly(styrene sulfonate) films doped with Nd(III). **Chemical Physics**, v. 326(2-3), p. 514 - 520, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.03.014>
- 113 CRISTOVAN, F. H. **Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísica de Filmes de Poliestireno Sulfonado Dopados com Nd⁺³**. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG. 2004.
- 114 BURROWS, P. E. et al. Achieving Full-Color Organic Light-Emitting Devices for Lightweight, Flat-Panel Displays. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Princeton, Agosto 1997. 1188-1203. DOI: <https://doi.org/10.1109/16.605453>
- 115 GEFFROY, B.; ROY, P. L.; PRAT, C. Review Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**, Gif-sur-Yvette Cedex, 6 Fevereiro 2006. 572-582. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.1974>
- 116 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, Nova York, 20 Julho 1987. 913-915. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- 117 KALYANI, N. T.; DHOBLE, S. J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Nagpur, 22 Março 2012. 2696-2723. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.021>

118 THERÉZIO, E. M. et al. Substrate/semiconductor interface effects on the emission . efficiency of luminescent polymers. **Journal of Applied Physics**, Uberlândia, 19 Agosto 2011. 044504-1 - 044504-6. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3622143>

7. CAPÍTULO 7 – APÊNDICES

7.1. Anexos

(i) Anexo 1 – Preparando o sistema para medidas em função da temperatura

O sistema projetado para as medidas elétricas utilizou de um criostato para controlar a atmosfera ao redor do diodo por um processo de vácuo e também controlar a temperatura que irá variar entre uma faixa de 77K – 300K (temperatura ambiente). Para resfriar o criostato foi utilizado nitrogênio líquido.

O sistema é composto de uma câmara de vácuo, que permite controlar a atmosfera e seja capaz de resfriar aproximadamente à temperatura do nitrogênio líquido (~77K). Além disso, é necessário que o sistema tenha janelas com vidros para facilitar tanto a visualização da amostra quanto a possível realização de experimentos ópticos, como a foto e eletroluminescência.

O criostato possui uma saída isolada eletricamente com fios condutores para permitir realizar conexões elétricas com as amostras, o termopar e a resistência que foram montados dentro de sua câmara. O termopar será responsável por medir o valor da temperatura próximo da amostra, enquanto que a resistência irá fornecer o calor necessário para aquecer de forma controlada o sistema, elevando o valor de temperatura de ~77K até 300K. As conexões para fora do criostato foram feitas com os equipamentos, como o controlador da resistência, o medidor de temperatura e o equipamento que irá medir a corrente – tensão da amostra, veja a Figura 52.

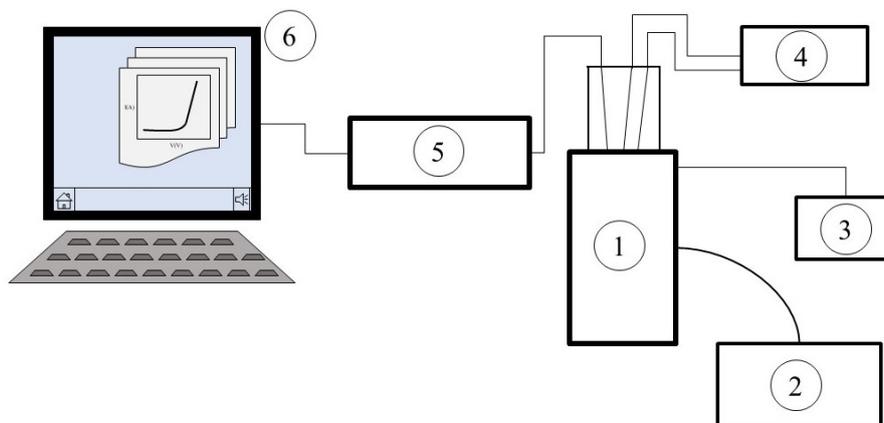


Figura 52: Sistema idealizado para medidas de corrente – tensão com controle de temperatura em um ambiente a vácuo. Na figura, (1) é o criostato, (2) é a bomba mecânica para produção do vácuo, (3) é o medidor da pressão interna do criostato, (4) o controlador de temperatura responsável por controle simultâneo do termopar e da resistência de aquecimento, (5) é o

Keithley, responsável por medir a curva de corrente – tensão e (6) o computador que controla o Keithley.

(a) Montando o criostato para as medidas elétricas e ópticas

A estrutura base mencionada para o criostato, que englobam desde a câmara de vácuo até a vedação (Figura 53), foram preparadas e a bomba de vácuo foi conectada ao sistema. Para a saída superior do criostato foi feito em uma impressora 3D uma peça com perfurações, para permitir a passagem dos fios que irão conectar todos os dispositivos de dentro da câmara do criostato para seus respectivos equipamentos de controle ou de medidas e não prejudicar a pressão interna na câmara do criostato, ver Figura 54.

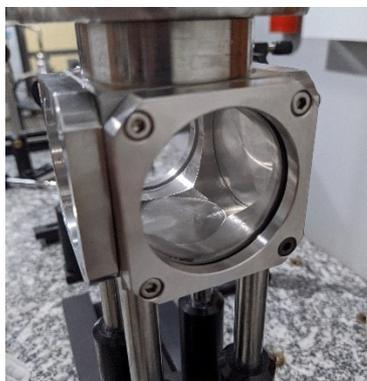


Figura 53: Câmara do criostato onde será possível ver a amostra e coletar dados de eletroluminescência.

Na peça impressa foram colocados fios de cobre para fazerem a conexão aos dispositivos eletrônicos e para melhorar tanto sua aderência à peça. Para evitar passagem de fluxo de ar, foi aplicado em ambos os lados cola epóxi (Araldite). Aos fios de cobre foram ligados eletricamente aos pinos conectores BNC para facilitar a ligação dos equipamentos externos, tal como a fonte de corrente – tensão, por exemplo.

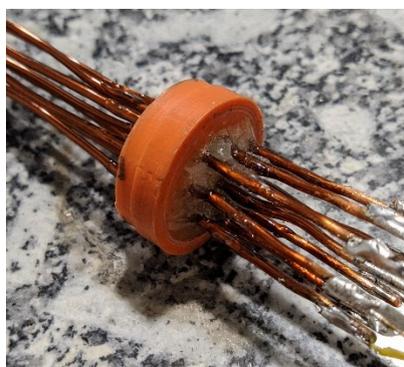


Figura 54: Peça obtida em uma impressora 3D com os fios para conexão com os itens dentro do criostato.

Os conectores BNC mencionados acima foram montados em uma estrutura plástica obtida também em uma impressora 3D com a quantidade necessária de pinos para operação de todo o sistema. Esses pinos possuem contato tanto no seu pino central quanto em sua estrutura externa (chamada carcaça do conector). Sendo assim é permitido conectar dois dos fios que saem da câmara de vácuo (Figura 55) a cada conector BNC. Portanto, um será para o controle do termopar, um segundo para a resistência de aquecimento da amostra e os 5 fios restantes para as amostras. Como foi dito anteriormente a respeito dos contatos dos pinos BNC, para os últimos 5 fios as conexões foram separadas da seguinte forma: um para o FTO e 4 para o Al. Para realizar uma medida elétrica, conecta-se o terminal ligado FTO e o Al a fonte de corrente-tensão. Para otimizar as ligações elétricas e aproveitar da dupla conexão do conector BNC, foi colocado abaixo de todos os 4 pinos uma placa de metal condutora, placa de circuito impresso, de modo que todos os conectores estivessem conectados ao mesmo potencial elétrico ao eletrodo de FTO. E os terminais internos do BNC ligados individualmente os eletros de Al do diodo.

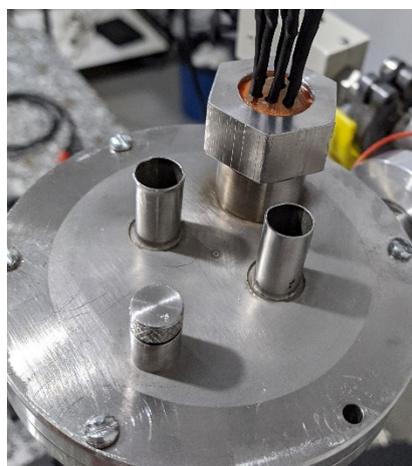


Figura 55: Sistema para conexão com os itens inseridos dentro do criostato.

O sistema é continuado com os demais componentes: o controlador de temperatura, o medidor de pressão e a fonte de corrente-tensão Keithley. Ainda nos fios que saem da câmara, foram colocados fios para ligar o termopar que permite ao controlador de temperatura medir e controlar a temperatura do porta amostra. O termopar é inserido dentro da base do porta amostras, possuindo o maior e melhor contato térmico possível com o dedo frio do criostato para garantir que o valor de temperatura medido seja o mais próximo do valor real na amostra. Sobre ele é

depositado cola do tipo Araldite para evitar que o termopar saia ou perca o contato com o cobre. Testes foram realizados e verificado que a temperatura medida estava coerente com o que foi medido em equipamentos auxiliares. O mesmo que foi feito para o termopar, foi feito para a resistência de aquecimento. Ela foi colocada na base do porta amostras, alinhada em paralelo com a chapa onde a amostra é posicionada. Os fios foram levados para fora da câmara como já descrito anteriormente e conectados no controlador de temperatura, para que ele pudesse controlar a temperatura do sistema. Em sequência o medidor de pressão foi conectado no criostato e ele é o responsável por medir o valor de pressão que está dentro da câmara. Com essa estrutura montada (Figura 56) foram realizados testes de funcionamento do controle de temperatura com a câmara sob efeito de vácuo. Para abaixar a temperatura foi utilizado nitrogênio líquido, e o valor inicial para o controle da temperatura foi de -100°C . Com teste foi observado oscilações em torno do valor definido para o controle da temperatura, porém essa oscilação diminuía à medida que o sistema atingia o equilíbrio térmico sendo capaz de melhor controle do valor de temperatura com variação de 3 %.

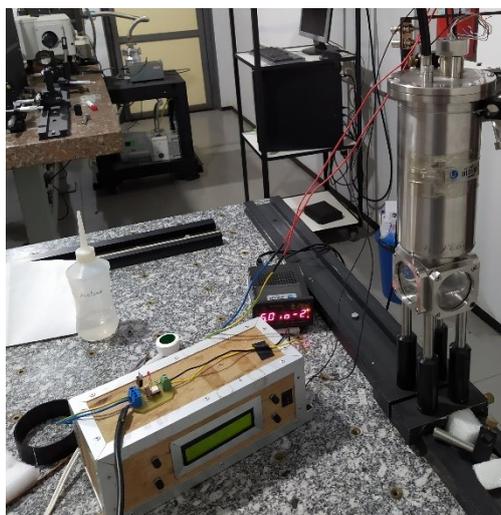


Figura 56: Montagem experimental para medidas elétricas e de eletroluminescência com controle de temperatura e em um sistema a vácuo.

O próximo componente a ser inserido e testado no sistema foi a fonte Keithley e junto a ela está conectado um computador que possibilita a medição de forma automatizada das curvas de corrente-tensão. O Keithley é conectado ao sistema por meio dos conectores BNC, mencionado nesta seção. Com isso, foram realizados testes com componentes comerciais para verificar a validade do sistema e saber se é um

sistema confiável. Utilizamos dois resistores comerciais com resistências de 560 Ω , 680 Ω e os diodos IFR104, IN4007, SB560.

(ii) Anexo 2 – Medidas teste de corrente-tensão de resistências e diodos

Para analisar e avaliar a qualidade dos diodos produzidos até o presente momento foram estudadas curvas de corrente – tensão com o equipamento Keithley. Mas antes de utilizá-lo para a coleta de dados, foi medido dentro do criostato diodos e resistores comerciais para entendimento do funcionamento do equipamento.

(a) Teste com resistências comerciais

Seguem abaixo os gráficos medidos dos resistores comerciais de 680 ohms (Figura 57) e 560 ohms (Figura 58).

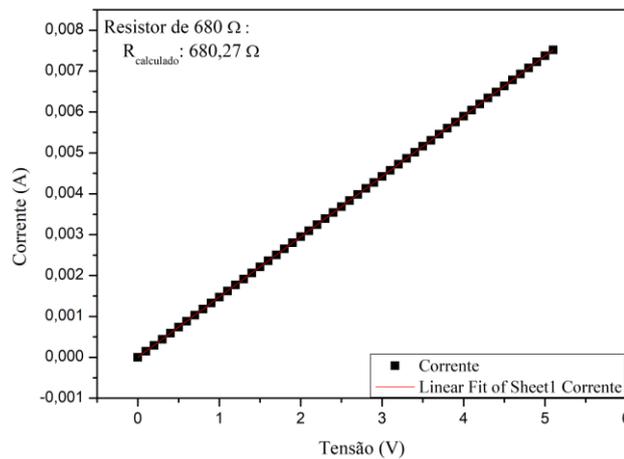


Figura 57: Gráfico de corrente – tensão do resistor de 680 Ω com ajuste linear para cálculo de valor de resistência.

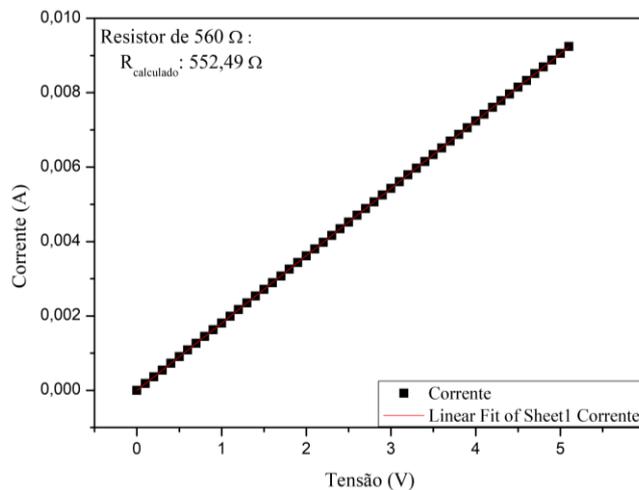


Figura 58: Gráfico de corrente – tensão do resistor de 560 Ω com ajuste linear para cálculo de valor de resistência.

Como é possível perceber com os gráficos dos resistores medidos, a curva de corrente – tensão para tais materiais que seguem a lei de ohm, $V = RI$, apresentam o comportamento linear como é descrito pela lei. E para nossa curva o coeficiente angular é o valor de $1/R$. Por meio de um ajuste linear aplicado à curva, o valor de R é calculado e comparando-o com o valor de leitura do resistor temos que este resultado está próximo do valor real, obtido por sua vez através da leitura das linhas coloridas no dispositivo.

(b) Testes com diodos comerciais

Seguem abaixo as curvas medidas dos diodos comerciais, IFRIO4 (Figura 59), IN4007 (Figura 60) e SB560 (Figura 61).

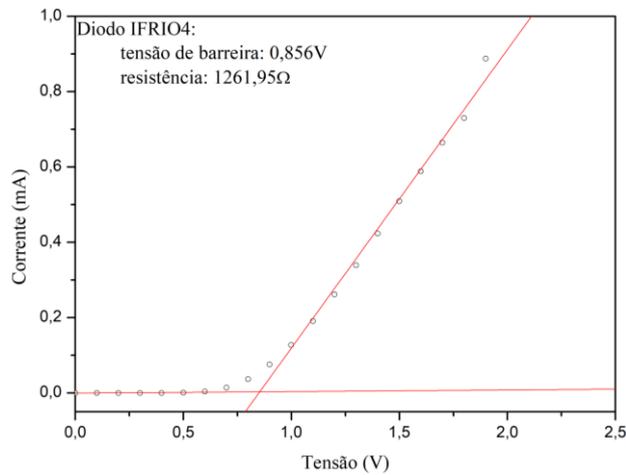


Figura 59: Gráfico de corrente – tensão do diodo IFRIO4 para cálculo de valor de potencial de contato do diodo.

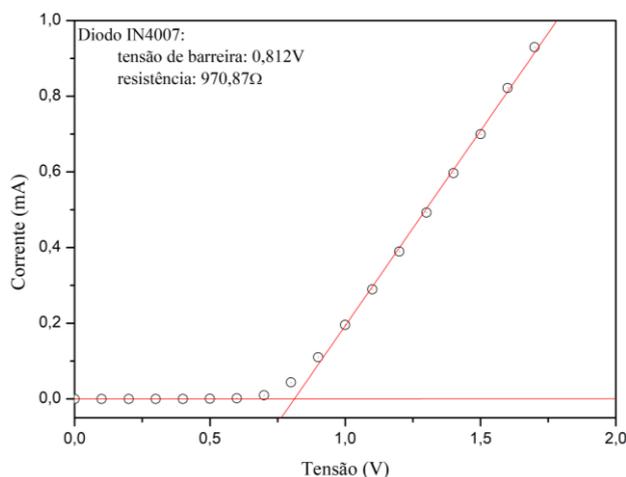


Figura 60: Gráfico de corrente – tensão do diodo IN4007 para cálculo de valor de potencial de contato do diodo.

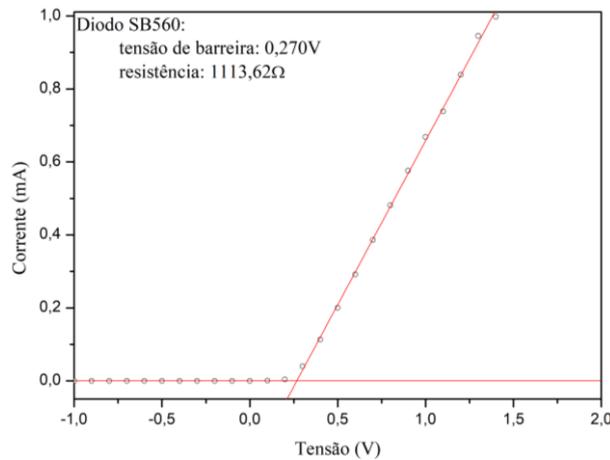


Figura 61: Gráfico de corrente – tensão do diodo SB560 para cálculo de valor de potencial de contato do diodo.

O mesmo acontece de forma aproximada com os gráficos dos diodos. Infelizmente não foi encontrado o valor exato do potencial de contato dos diodos que foram testados. No entanto foi possível fazer uma aproximação para identificar se os diodos eram de germânio ou de silício. Para analisar os gráficos dos diodos foi utilizado uma abordagem diferente da utilizada para os resistores, mas ainda sim utilizando retas. A técnica foi a “*Piecewise linear model*” [61] (traduzindo livremente para modelo linear por partes). Ela consiste em transformar a curva do diodo em duas retas ou segmentos lineares onde o ponto de encontro de ambas (ponto de interseção das retas) é o valor do potencial de contato do diodo. O valor de coeficiente angular da reta após o ponto de encontro é o valor inverso da resistência do diodo, assim como para o resistor. Aplicando então a técnica nos gráficos dos diodos, como é visto nas figuras acima, foi possível obter os valores aproximados dos potenciais de contato de cada diodo. Com o auxílio da literatura, o valor de potencial de contato para o germânio está em um intervalo de 0,1 – 0,3V, enquanto que para o silício um intervalo de 0,6 – 0,7V. Assim, temos que os diodos IFRIO4 e IN4007 são diodos a base de silício e o diodo SB560 a base de germânio.

(iii) Anexo 3 – Dados das medidas de AFM

Seguem abaixo as tabelas com os resultados obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM medidas.

Tabela 6: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM do substrato.

Escala (μm)	Substrato			
	\bar{h} (nm)	σ_{RMS} (nm)	σ_{Ssk}	σ_{kurt}
1	8,2307	2,74420	0,253684	0,0570465
3	13,2442	2,63144	-0,280863	0,726466
5	17,1144	3,09325	-0,350069	1,03776
7	17,9334	3,54832	-0,188702	0,713652
10	27,6301	4,33191	-0,464248	2,60141

Tabela 7: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 1-D-2.

Escala (μm)	Amostra 1-D-2			
	\bar{h} (nm)	σ_{RMS} (nm)	σ_{Ssk}	σ_{kurt}
1	10,5273	3,85286	1,16071	2,41291
3	21,0623	5,00203	0,644060	1,31787
5	23,1510	5,47467	0,785281	1,92527
7	21,9123	5,92702	0,972075	3,04833
10	30,870	8,65838	1,50350	5,83396

Tabela 8: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 2-D-2.

Escala (μm)	Amostra 2-D-2*			
	\bar{h} (nm)	σ_{RMS} (nm)	σ_{Ssk}	σ_{kurt}
1	26,3207	5,41936	0,713872	1,97937
3	34,0679	5,81219	0,623149	1,75350
5	45,5108	6,98090	0,344795	0,902869
7	48,855	7,76523	0,409428	1,42398
10	67,947	8,96831	0,323155	1,77144

Tabela 9: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 3-D-2.

Escala (μm)	Amostra 3-D-2*			
	\bar{h} (nm)	σ_{RMS} (nm)	σ_{Ssk}	σ_{kurt}
1	19,5059	4,47133	1,15795	2,90955

3	40,4340	4,49988	0,611908	3,72128
5	43,5398	4,64975	0,585213	2,57853
7	41,2876	4,74404	0,794019	4,16383
10	36,9937	4,76939	0,579605	3,15629

Tabela 10: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 4-D-2.

Amostra 4-D-2*				
Escala (μm)	$\bar{h}(\mu\text{m})$	σ_{RMS} (nm)	σ_{Ssk}	σ_{kurt}
1	10,4238	3,47577	2,21740	8,42394
3	10,9340	3,47835	2,56831	11,5603
5	47,6627	6,50802	0,345990	8,34732
7	49,921	7,11990	0,425900	6,61665
10	25,6555	5,64365	2,00137	9,32042

Tabela 11: Valores obtidos a partir da análise estatística das imagens de AFM da amostra 5-D-2.

Amostra 5-D-2*				
Escala (μm)	$\bar{h}(\text{nm})$	σ_{RMS} (nm)	σ_{Ssk}	σ_{kurt}
1	10,5855	2,73970	0,759696	1,42173
3	14,2540	3,14365	2,24634	16,5655
5	18,6037	4,00833	3,74799	44,3638
7	20,183	5,11454	4,01935	47,6768
10	18,677	5,70697	2,61240	23,5213

(iv) Anexo 4 – Dados das medidas de Absorção

Segue abaixo a tabela com os valores de espessura dos filmes calculados a partir do uso da lei de Beer-Lambert dentro do limite linear de validade da lei.

Tabela 12: Valores de espessura das amostras calculado através da Lei de Beer-Lambert.

	Amostra	Espessura Calculada (nm)	Absorção
1	D-1	31,71766	0,18576
	D-2	37,808	0,22143
	D-3	35,02561	0,20513
	A-1	25,26215	0,14795

	A-2	29,1761	0,17088
	B-1	24,06806	0,14096
	B-2	30,07167	0,17612
	B-3	26,98694	0,15805
2	D-1	37,93756	0,22219
	D-2	41,56197	0,24342
	D-3	44,76292	0,26216
	A-1	36,19765	0,212
	A-2	36,08002	0,21131
	B-1	30,43381	0,17824
	B-2	24,61115	0,14414
	B-3	31,96299	0,1872
3	D-1	44,49727	0,26061
	D-2	42,81997	0,25078
	D-3	41,77166	0,24464
	A-1	34,29769	0,20087
	A-2	35,86442	0,21005
	B-1	29,53948	0,173
	B-2	38,59169	0,22602
	B-3	38,41761	0,225
4	D-1	30,01856	0,17581
	D-2	33,80627	0,19799
	D-3	32,3049	0,1892
	A-1	21,35942	0,1251
	A-2	26,83378	0,15716
	B-1	25,98373	0,15218
	B-2	20,33935	0,11912
	B-3	26,45976	0,15497
5	D-1	62,47236	0,36588
	D-2	65,16561	0,38166
	D-3	49,91	0,29231
	A-1	48,61745	0,28474
	A-2	46,80049	0,2741
	B-1	40,62285	0,23792
	B-2	45,10467	0,26416
	B-3	35,71707	0,20918

(v) Anexo 5 – Teste de conversão para os filmes de seleneto de cobre

Antes de prosseguir para a fase de conversão de todos os filmes, foram feitos testes de conversão, como descrito na seção de metodologia. Os resultados obtidos serão apresentados abaixo.

(a) Espectros de Absorção

Seguem abaixo as curvas obtidas com as conversões das amostras de teste para diferentes tempos de conversão.

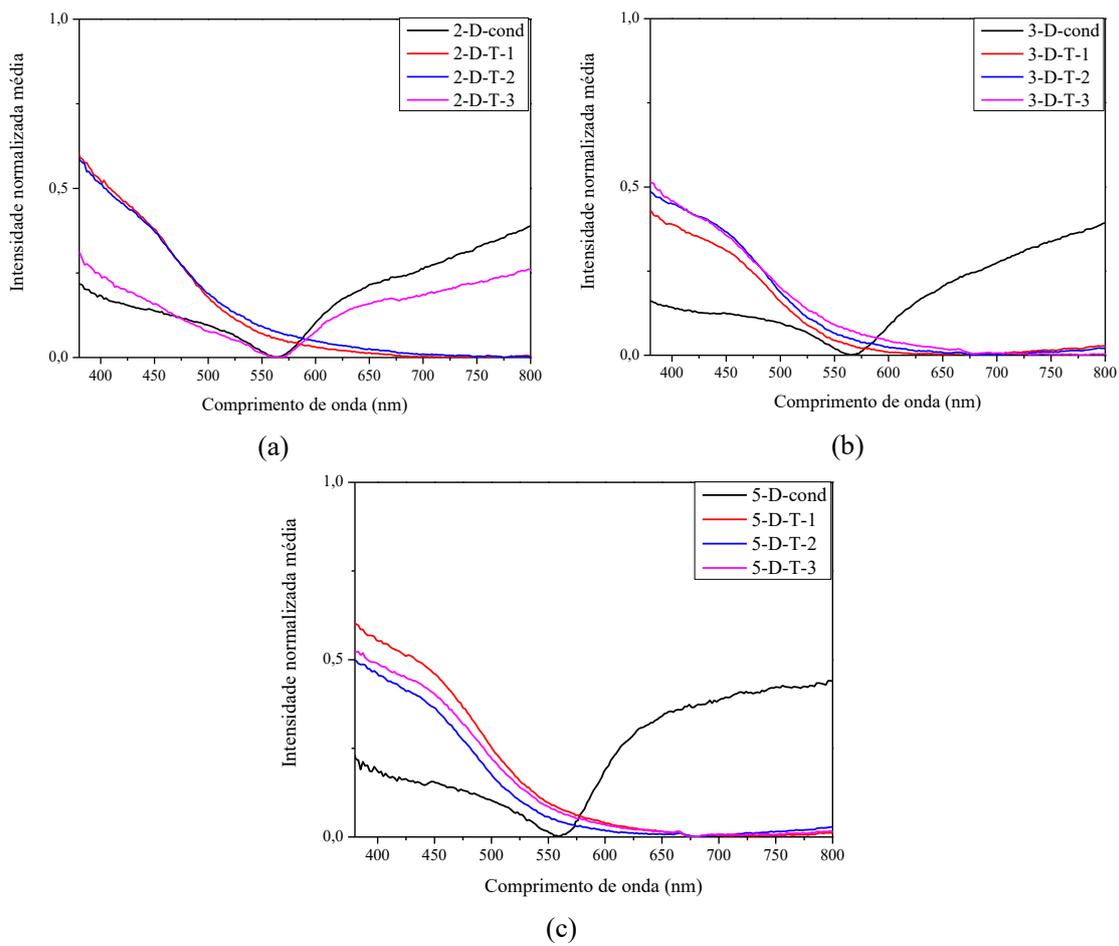


Figura 62: Espectros de absorção, comparando as diferenças entre os filmes de cobre com os filmes de Cu_{2-x}Se e comparando entre os tempos de conversão dos filmes.

(b) Valores de Resistência de Folha

Seguem abaixo as tabelas comparando os novos valores de resistência de folha medidos após a conversão dos filmes. Aqui será primeiro apresentado os dados das amostras de teste que foram convertidas primeiro para conseguir encontrar as melhores condições para a conversão das amostras principais.

Tabela 13: Comparação dos valores de resistência de folha dos filmes de cobre com os filmes de Cu_{2-x}Se , indicando as diferenças e os ganhos, para as amostras teste 2-D-T. *Indica que o ganho foi negativo, ou seja, houve uma perda no valor em porcentagem como indicado na tabela.

Tempo de Conversão	Amostras 2-D-T			
	Resistência de Folha (Ω/\square)		Diferença do valor (Ω/\square)	Porcentagem de ganho (%)
	Filme de cobre	Filme de Cu_{2-x}Se		
30	28,01	48,26	20,25	172
45	421,70	238,35	-183,35	-43*

60	849,65	155,76	-693,89	-81*
----	--------	--------	---------	------

Tabela 14: Comparação dos valores de resistência de folha dos filmes de cobre com os filmes de Cu_{2-x}Se , indicando as diferenças e os ganhos, para as amostras teste 3-D-T.

Amostras 3-D-T				
Tempo de Conversão	Resistência de Folha (Ω/\square)		Diferença do valor (Ω/\square)	Porcentagem de ganho (%)
	Filme de cobre	Filme de Cu_{2-x}Se		
30	78,69	373,13	294,44	474
45	71,71	202,13	130,42	281
60	70,76	95,71	24,95	135

Tabela 15: Comparação dos valores de resistência de folha dos filmes de cobre com os filmes de Cu_{2-x}Se , indicando as diferenças e os ganhos, para as amostras teste 5-D-T.

Amostras 5-D-T				
Tempo de Conversão	Resistência de Folha (Ω/\square)		Diferença do valor (Ω/\square)	Porcentagem de ganho (%)
	Filme de cobre	Filme de Cu_{2-x}Se		
30	25,02	75,39	50,37	301
45	67,39	126,67	59,28	187
60	17,3	59,53	42,23	344

Após esses testes foi feita a mudança no sistema de identificação das amostras como mencionado na seção das imagens de AFM. Com o novo sistema identificando a partir da espessura dos filmes, um novo teste de conversão foi feito e foi definido o intervalo de 20 a 30 segundos de conversão para os filmes. Os detalhes serão explicados na seção seguinte.

7.2. Publicações

(i) Artigos Publicados

1. Silva, S. F. C., Zanatta, B. S., Rabelo, A. C., Bottecchia, O. L., Tozoni, J. R., Oliveira, O. N., Marletta, A., Flexible and Transparent Electrodes of Cu_{2-x}Se with Charge Transport via Direct Tunneling Effect. *Adv. Electron. Mater.* 2021, 7, 2001189. <https://doi.org/10.1002/aelm.202001189>