

JULIANA DE FÁTIMA PRESTES SOUZA

Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos

Tese apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE, do Setor de Ciências Tecnológicas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Leni Campos Akcelrud

Co-orientador:

Prof. Dr. Edemir Luiz Kowalski

Curitiba

2014

S729t

Souza, Juliana de Fátima Prestes

Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos / Juliana de Fátima Prestes Souza. – Curitiba, 2014.

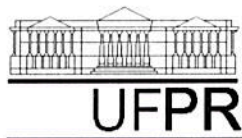
132f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia - PIPE, 2014.

Orientador: Leni Campos Akcelrud -- Coorientador: Edemir Luiz Kowalski.
Bibliografia: p. 130-132.

1. Semicondutores. 2. Polímeros condutores. 3. Condutividade elétrica. 4. Eletromagnetismo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni Campos. III. Kowalski, Edemir Luiz. IV. Título.

CDD: 620.192042972



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Ao primeiro dia do mês de agosto de 2014, no Auditório LACTEC, Sala de Reuniões 01 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a sexagésima segunda defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Leni Campos Akcelrud (UFPR), Evaldo Ribeiro (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), José Alberto Giacometti (USP), Keli Fabiana Seidel (UTFPR). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **JULIANA DE FÁTIMA PRESTES SOUZA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“TRANSPORTE DE CARGAS EM POLÍMEROS SEMICONDUTORES PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 01 de agosto de 2014.

Prof.^a Dr.^a Leni Campos Akcelrud
Orientador

Prof. Dr. Evaldo Ribeiro
Examinador

Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
Examinador

Prof. Dr. José Alberto Giacometti
Examinador

Prof.^a Dr.^a Keli Fabiana Seidel
Examinador

Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

Dedico esse trabalho à minha amiga Daisy com que compartilhei momentos de grande alegria. Sua presença é e sempre será constante na minha vida. Saudades!!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, que pelas várias intercessões de Nossa Senhora do Rocio, me deu coragem e força para seguir em frente, mesmo quando parecia ser impossível chegar ao final;

Ao meu marido José Pedro Mansueto Serbena (Nenezão) que tem sido uma grande inspiração na minha vida, sempre me acolhendo com sua calma e seu amor. Sem você nada seria possível. Eu te amo muito!

À minha família que, mesmo não compreendendo o motivo de tanta dedicação, sempre me apoiou. Agradeço principalmente à minha mãe, que me ensinou desde cedo a ser guerreira. Só nós sabemos das situações que enfrentamos juntas, mas que acabaram ajudando a moldar quem eu sou hoje. Obrigada por sempre estar do meu lado;

À Professora Leni Campos Akcelrud que me deu não apenas a chance, mas a liberdade de escolher os caminhos que levaram a construção do trabalho. Agradeço também pelo carinho nos momentos de nervosismo extremo;

Ao Professor Edemir Luis Kowalski pelo incentivo, entusiasmo e puxões de orelha. Graças a ele uma parte muito bonita do trabalho pôde ser apresentada. Foi uma honra dividir esses anos de trabalho com uma pessoa tão competente e gente boa;

Aos amigos do LACTEC: Aline, Camila (Tô com saudades), Fábio, Fran, Guilherme, Mariana (quantas risadas), Marilda, Rafael e Vitor. Todos foram importantes em algum momento, seja me ajudando a resolver problemas de equipamento, seja falando besteira só pra rir, ou ainda me ouvindo choramingar (hehehe);

Ao Clã das Vacas Vêias pela torcida, pela amizade eterna e verdadeira...sem vocês seria muito, muito, muito mais difícil. Amo vocês vacas: Ana Cristina, Celi, Cris, Dani, Daisy, Fer, Helen, Karine, Manu, Marina, Maya, Raisal, Rose, Uila, muuuuuu;

Aos colegas do LaPPS, em especial à Sandra e Isabel pela amizade, pelas discussões e conversas sobre o trabalho (ou não);

Aos professores que contribuíram para a melhora do trabalho através da participação na banca: Professor Vitoldo Swinka (UFPR-LACTEC), Professora Marilda Munaro (UFPR-LACTEC), Professora Keli Seidel (UTFPR-Ctba), Professor Evaldo Ribeiro (UFPR-Física) e Professor José Giacometti (USP-São Carlos);

Ao FINEP e FEERG pelo financiamento de projeto que possibilitou a compra de equipamentos, ao CNPq pelo incentivo da lei 8010/90 e ao LACTEC pela bolsa.

Metal Contra as Nuvens – Legião Urbana

“Não sou escravo de ninguém
Ninguém é senhor do meu domínio
Sei o que devo defender
E por valor eu tenho e temo o que agora se desfaz

Viajamos sete léguas por entre abismos e florestas
Por Deus nunca me vi tão só
É a própria fé o que destrói
Estes são dias desleais

Eu sou metal
Raio, relâmpago e trovão
Eu sou metal
Eu sou o ouro em seu braço
Eu sou metal
Sabe-me o sopro do dragão...

...E nossa história não estará
Pelo avesso assim sem final feliz
Teremos coisas bonitas pra contar
E até lá, vamos viver
Temos muito ainda por fazer
Não olhe pra trás, apenas começamos
O mundo começa agora, ahh!
Apenas começamos.”

RESUMO

O presente trabalho consiste na investigação dos processos de transporte de cargas em diferentes polímeros semicondutores: poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(9,9-diexil-2,7-fluoreno-3,4-etilenodioxítiofeno) (L32) e poli(9,9-diexil-2,7-fluoreno-2,3,5-benzotiadiazol) (L32B). Foram avaliadas as propriedades ópticas e elétricas dos filmes poliméricos tratados termicamente a 25 °C, 100 °C, 150 °C e 200 °C. A análise das propriedades térmicas foi realizada por medidas de calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria, apresentando boa estabilidade térmica com altas temperaturas de transição vítrea e degradação para todos os materiais. A caracterização óptica foi feita por medidas de absorbância, mostrando que as energias de banda proibida (energias de *gap*) dos filmes não se alteram devido aos tratamentos térmicos. Um diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares mais alto ocupado (HOMO) e mais baixo desocupado (LUMO) foi construído aliando-se espectros de absorção e voltamogramas cíclicos obtidos por método eletroquímico, onde foram observadas características muito similares dos polímeros L32 e L32B com o P3HT. As curvas características de densidade de corrente em função da tensão mostraram que o transporte de cargas é limitado, na sua maioria, por injeção termo-iônica para baixos campos elétricos aplicados e por tunelamento para altos campos elétricos aplicados para todos os materiais. A mobilidade dos portadores de carga foi estimada por espectroscopia de impedância, apresentando valor máximo de $1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para o filme de L32B tratado a 200 °C. Por meio de medidas de corrente termicamente estimulada foi possível analisar as densidades de armadilhas nos filmes poliméricos e estimar suas respectivas energias. Imagens de microscopia de força atômica mostraram que as melhores condições de interface ocorrem para filmes com crescimento granular. A análise de todos os resultados apontaram que os polímeros L32 e L32B possuem grande potencial para construção de dispositivos fotovoltaicos.

Palavras-chave: polímeros semicondutores, mobilidade de portadores de cargas e densidade de armadilhas.

ABSTRACT

The present work consists on the investigation of charge carriers transport processes in three different semiconducting polymers: poly(3-hexylthiophene) (P3HT), poly(9,9-dihexyl-2,7-fluorene-3,4-ethylenedioxythiophene) (L32) and poly(9,9-dihexyl-2,7-fluorene-2,3,5-benzothiadiazole) (L32B). Optical and electrical properties of annealed thin films at 25 °C, 100 °C, 150 °C e 200 °C were investigated. Thermal properties were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, the materials presenting good thermal stability and high glass transition, fusion and degradation temperatures. Optical characterization was made through absorbance measurements, showing that the band gap energies do not change upon annealing. An estimated flat band energy diagram was built by measuring the HOMO energies from cyclic voltammetry experiments, being observed that the materials have very similar characteristics. Current density as a function of voltage indicated that the charge carriers injection from electrodes into semiconducting polymers is limited, mostly, by thermionic emission at relatively low electric fields and tunneling at high electric fields. The charge carriers mobility was estimated by impedance spectroscopy, the highest value of $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ measured for 200 °C annealed L32B film. Density and energy of traps inside the materials were investigated from thermally stimulated current. Atomic force microscopy images revealed that the best interface conditions occurs for granular growth films. The analysis of all results pointed that L32 and L32B have great potential for photovoltaic devices.

Keywords: semiconducting polymers, mobility of charge carriers, traps density.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivo Geral	4
1.2	Objetivos Específicos	4
2	Revisão Bibliográfica	6
2.1	Materiais Orgânicos e Polímeros Conjugados	6
2.1.1	Conceito de Polímero	6
2.1.2	Polímeros Conjugados	7
2.1.3	Fluoreno, EDOT e Bz	19
2.2	Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores	21
2.2.1	Mobilidade de Portadores de Carga	22
2.2.2	Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC)	24
2.2.3	Injeção Termoiônica	26
2.2.4	Injeção por Tunelamento	27
2.3	Espectroscopia de Impedância	28
2.4	Corrente Termicamente Estimulada	31
2.5	Dispositivos Fotovoltaicos	36
2.5.1	Breve Histórico	36
2.5.2	Princípio de Funcionamento	37
3	Métodos Experimentais	41
3.1	Materiais Utilizados	41

3.2	Propriedades Térmicas	42
3.2.1	Calorimetria Diferencial de Varredura	42
3.2.2	Análise Termogravimétrica	44
3.3	Caracterização Óptica e Diagrama de Níveis de Energia	45
3.3.1	Medidas de Absorbância	45
3.3.2	Voltametria Cíclica	46
3.3.3	Diagrama de Níveis de Energia	47
3.4	Caracterização Elétrica	48
3.4.1	Preparação das Amostras	48
3.4.2	Medidas $J(V)$	50
3.4.3	Medidas de Impedância	51
3.4.4	Corrente Termicamente Estimulada	52
3.4.5	Caracterização Morfológica	53
4	Resultados e Discussões	55
4.1	Análise das Propriedades Térmicas	55
4.1.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	56
4.1.2	Termogravimetria (TGA)	59
4.2	Caracterização Óptica e Diagrama de Níveis de Energia	62
4.2.1	Medidas de Absorbância	62
4.2.2	Medidas de Voltametria Cíclica	65
4.2.3	Diagrama de Níveis de Energia	67
4.3	Caracterização Elétrica	69
4.3.1	Curvas $J(V)$	69
4.3.2	Medidas de Impedância	86
4.3.3	Medidas de TSC	92
4.3.4	Imagens de Microscopia de Força Atômica	114
5	Conclusões	118

SUMÁRIO

vi

Bibliografia

122

Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	área do dispositivo
A_b	absorbância
AC	corrente alternada
AFM	microscopia de força atômica
Al	alumínio
Au	ouro
B	susceptância
Bz	benzotiadiazol, unidade aceitadora de elétrons
C_0	capacitância geométrica
C_{60}	fulereno, molécula aceitadora de elétrons
C_{61}	[6,6]-fenil- C_{61} -ácido butírico-metil éster, molécula aceitadora de elétrons (PCBM)
d	espessura dos filmes poliméricos
D-A	doador-aceitador
D-A-D	doador-aceitador-doador
DC	corrente contínua
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DSSC	<i>dye-sensitized solar cell</i>
$d\beta$	taxa de aquecimento
E	energia
E'_{ox}	potencial de oxidação em relação ao nível de vácuo
E_A	nível de armadilha abaixo da energia de Fermi
E_{CD}	banda de condução
EDOT	etilenodioxitiofeno, unidade doadora de elétrons

E_g	energia de banda proibida (energia de <i>gap</i>)
E_n	energia dos níveis de armadilha
E_{ox}	potencial de oxidação
E_T	nível de armadilha acima da energia de Fermi
E_{VL}	banda de valência
F	campo elétrico aplicado
FF	fator de preenchimento (<i>fill factor</i>)
FTO	óxido de estanho dopado com fluor
G	condutância
h	constante de Planck
HOMO	nível de energia molecular (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
I	corrente
I(t)	corrente composta por parte real e imaginária
I(V)	curva característica de corrente <i>versus</i> tensão
ICT	transferência interna de cargas
IP	potencial de ionização
IPCE	eficiência quântica externa
IPCE	eficiência quântica externa
I_{SC}	corrente de curto circuito
ITO	óxido de estanho dopado com índio
I_{TSC}	corrente termicamente estimulada
J(V)	curva característica de densidade de corrente <i>versus</i> tensão
k_B	constante de Boltzmann
L32	polímero poli(9,9'-diexil-2,7-fluoreno-3,4-etilenodioxitiofeno)
L32B	polímero poli(9,9'-diexil-2,7-fluoreno-2,3,5-benzotiadiazol)

LUMO	nível de energia molecular (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
m^*	massa efetiva do portador de carga
MEH-PPV	poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]
M_w	massa molar
n	índice de refração
n_0	densidade de portadores gerados termicamente ou quimicamente
n_{PC}	densidade de portadores capturados por armadilhas
n_{PL}	densidade de portadores livres
n_{PT}	densidade de portadores totais
n_t	densidade total de armadilhas
N_v	densidade de estados energéticos
P_1	parâmetro do modelo de injeção termoiônica
P_2	parâmetro do modelo de injeção termoiônica
P_3	parâmetro do modelo de injeção termoiônica
P3HT	polímero poli(3-hexiltiofeno) regioregular
PCBM	[6,6]-fenil- C_{61} -ácido butírico-metil éster, molécula aceitadora de elétrons (C_{61})
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(4-estireno sulfonato)
PPV	poli(p-fenilenovinileno)
q	unidade de carga fundamental
R	resistor
RC	resistor-capacitor
S	spin
S/cm	simens por centímetro (unidade de condutividade elétrica)
SCLC	modelo de corrente limitada por carga espacial (<i>space charge limited current</i>)
T	temperatura

T_0	temperatura de início do aquecimento no TSC
T_{ct}	temperatura de cristalização
T_{dg}	temperatura de degradação
T_F	temperatura final da medida de TSC
T_g	temperatura de transição vítrea
TGA	termogravimetria
T_m	temperatura de fusão
T_n	temperatura de pico do TSC
TO	óxido de estanho
TOF	método de medida por tempo de voo (<i>time of fly</i>)
T_P	temperatura de início do resfriamento no TSC
TSC	corrente termicamente estimulada
V	tensão
v	velocidade de portadores de carga
V(t)	tensão composta por parte real e imaginária
V_{ac}	amplitude do sinal de tensão senoidal
V_{apl}	tensão aplicada num dispositivo
V_{bi}	potencial de <i>built-in</i>
V_F	tensão sobre circuito durante medida I(V)
V_{OC}	tensão de circuito aberto
V_R	queda de potencial no resistor
X	reatância
Y	admitância
Y_{ac}	admitância à corrente alternada
Y_{dc}	admitância à corrente contínua

Z	impedância
$ Z $	módulo da impedância
α	coeficiente de absorção
β	parâmetro descrito pela equação 2.9
γ	fator de TSC que depende da temperatura
$-\Delta B$	susceptância diferencial negativa
ϵ	permissividade elétrica do material
η	eficiência de conversão de potência
θ	ângulo de fase
ϑ	volume do dispositivo
λ	comprimento de onda
μ	mobilidade de portadores de carga
μ_{EFF}	mobilidade efetiva
ν	frequência
ν_r	frequência de ressonância
σ	fator de TSC que depende da temperatura
τ	tempo de trânsito
φ	altura de barreira na interface
Φ	quantidade de luz que atravessa a amostra
Φ_0	quantidade de luz incidente
Φ_F	irradiância espectral da fonte luminosa
ω	frequência angular
ω_r	frequência radial de ressonância

Lista de Figuras

2.1	<i>Estrutura química de alguns polímeros conjugados</i>	7
2.2	<i>Dupla ligação entre dois átomos de carbono</i>	8
2.3	<i>Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante</i> . .	9
2.4	<i>Elétrons π delocalizados num anel benzênico</i>	9
2.5	<i>Estrutura de uma cadeia de PPV e seu diagrama de bandas</i>	10
2.6	<i>Esquema de cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação</i>	11
2.7	<i>Representação de bandas através de distribuição gaussiana de estados</i>	12
2.8	<i>Geometrias conformacionais para do poliacetileno: trans-poliacetileno e cis-poliacetileno</i>	13
2.9	<i>Energias do estado fundamental para as geometrias conformacionais trans e cis do poliacetileno</i>	14
2.10	<i>Criação de um sóliton neutro</i>	14
2.11	<i>Diagrama de bandas dos sólitons positivo, neutro e negativo</i>	15
2.12	<i>Geometrias conformacionais para do politiofeno: fase aromática e fase quinóide</i>	16
2.13	<i>Diagrama de bandas dos pôlarons positivo e negativo, e bipôlarons positivo e negativo</i>	17
2.14	<i>Diagrama de bandas dos sólitons positivo, neutro e negativo</i>	18
2.15	<i>Mecanismo de transporte por “hopping”</i>	21
2.16	<i>Curva $I(V)$ para um dispositivo polimérico mostrando a região de carga espacial</i>	24

2.17	<i>Esquema ilustrativo dos modelos de (a) injeção termiônica e (b) injeção por tunelamento</i>	26
2.18	<i>(a) Curva $I(V)$ mostrando a diferença entre as admitância Y_{ac} e Y_{dc} e (b) a resposta $I(t)$ em função de uma $V(t)$ aplicada.</i>	29
2.19	<i>Curva característica de TSC para um polímero semiconductor</i>	31
2.20	<i>Esquema ilustrativo de um experimento de TSC</i>	32
2.21	<i>Método da superposição de Cowell e Woods</i>	35
2.22	<i>Princípio de funcionamento do dispositivo monocamada</i>	37
2.23	<i>Princípio de funcionamento de um dispositivo bicamada</i>	38
2.24	<i>Esquema do dispositivo heterojunção com eletrodos de ITO e alumínio.</i>	39
3.1	<i>Estrutura química dos polímeros (a) P3HT, (b) L32 e (c) L32B</i>	42
3.2	<i>Esquema ilustrativo de um sistema de medida de DSC</i>	43
3.3	<i>Curva de DSC obtido para o poli-eter-eter-cetona (PEEK)</i>	44
3.4	<i>Termograma característico do PVC</i>	45
3.5	<i>Esquema de uma célula eletroquímica</i>	47
3.6	<i>Etapas da Construção dos Dispositivos</i>	50
3.7	<i>Circuito para medida de $I(V)$</i>	51
3.8	<i>Sistema de medida de TSC</i>	53
3.9	<i>AFM no modo dinâmico</i>	54
4.1	<i>Curva de DSC para o P3HT</i>	56
4.2	<i>Curva de DSC para o L32</i>	57
4.3	<i>Curva de DSC para o L32B</i>	58
4.4	<i>Curva de TGA para o P3HT</i>	59
4.5	<i>Curva de TGA para o L32</i>	60
4.6	<i>Curva de TGA para o L32B</i>	61
4.7	<i>Espectro de absorção e cálculo de E_g para o P3HT</i>	62
4.8	<i>Espectro de absorção e cálculo de E_g para o L32</i>	63
4.9	<i>Medida de absorbância e cálculo de E_g para o L32B</i>	64

4.10	<i>Voltamogramas cíclicos dos filmes de P3HT, L32 e L32B</i>	66
4.11	<i>Diagrama de níveis de energia para o P3HT, L32 e L32B</i>	68
4.12	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o P3HT tratado a 25 °C</i>	70
4.13	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o P3HT tratado a 100 °C</i>	71
4.14	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o P3HT tratado a 150 °C</i>	72
4.15	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o P3HT tratado termicamente a 200 °C</i>	73
4.16	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32 tratado termicamente a 25 °C</i>	76
4.17	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32 tratado termicamente a 100 °C</i>	77
4.18	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32 tratado termicamente a 150 °C</i>	78
4.19	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32 tratado termicamente a 200 °C</i>	79
4.20	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32B tratado termicamente a 25 °C</i>	81
4.21	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32B tratado termicamente a 100 °C</i>	82
4.22	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32B tratado termicamente a 150 °C</i>	83
4.23	<i>Ajuste dos modelos de corrente limitada por SCLC, injeção termoiônica e tunelamento para o L32B tratado termicamente a 200 °C</i>	84
4.24	<i>Larguras de barreira de injeção (Δ) com predominância de (a) injeção termoiônica e (b) injeção por tunelamento</i>	86
4.25	<i>Medidas de espectroscopia de impedância para os dispositivos construídos com P3HT tratados termicamente</i>	87
4.26	<i>Medidas de espectroscopia de impedância para os dispositivos construídos com L32 tratados termicamente</i>	88

4.27	<i>Medidas de espectroscopia de impedância para os dispositivos construídos com L32B tratados termicamente</i>	89
4.28	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 25 °C</i>	93
4.29	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 100 °C</i>	94
4.30	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 150 °C</i>	95
4.31	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 200 °C</i>	96
4.32	<i>Resumo geral das medidas de TSC para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente</i>	97
4.33	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 25 °C</i>	100
4.34	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 100 °C</i>	101
4.35	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 150 °C</i>	102
4.36	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 200 °C</i>	103
4.37	<i>Resumo geral das medidas de TSC para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente</i>	104
4.38	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 25 °C</i>	107
4.39	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 100 °C</i>	108
4.40	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 150 °C</i>	109
4.41	<i>Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 200 °C</i>	110
4.42	<i>Resumo geral das medidas de TSC para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente</i>	111

4.43	<i>Imagens de AFM dos filmes de P3HT tratados termicamente</i>	114
4.44	<i>Imagens de AFM dos filmes de L32 tratados termicamente</i>	115
4.45	<i>Imagens de AFM dos filmes de L32B tratados termicamente</i>	116

Lista de Tabelas

2.1	<i>Tabela de classificação de alguns métodos experimentais para a determinação da mobilidade[70].</i>	23
4.1	<i>Valores de massa molar (M_w), temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e degradação (T_{dg}) dos polímeros.</i>	58
4.2	<i>Valores obtidos da caracterização óptica para o cálculo de E_g e das medidas de voltametria cíclica para localização do HOMO para todos os polímeros.</i>	67
4.3	<i>Resumo da análise das curvas $J(V)$ a partir do ajuste dos modelos de injeção por carga espacial (SCLC), termoiônica e tunelamento para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.</i>	74
4.4	<i>Valores de mobilidade calculadas para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente, aplicando os valores de altura de barreira estimados na região de injeção por tunelamento com armadilhas na equação 4.4 para a região de injeção termoiônica.</i>	75
4.5	<i>Resumo da análise das curvas $J(V)$ a partir do ajuste dos modelos de injeção por carga espacial (SCLC), termoiônica e tunelamento para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente.</i>	80
4.6	<i>Valores obtidos da análise das curvas $J(V)$ a partir do ajuste dos modelos de injeção por carga espacial (SCLC), termoiônica e tunelamento para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente.</i>	85

4.7	<i>Valores de mobilidade calculados a partir da equação 2.19 para os dispositivos construídos com P3HT, L32 e L32B tratados termicamente. Todos os valores são dados em unidade de $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, onde os melhores resultados para cada temperatura de tratamento térmico estão destacados em vermelho.</i>	90
4.8	<i>Valores dos níveis de energia e densidades totais de armadilhas para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.</i>	98
4.9	<i>Valores das energias de ativação e densidade total de armadilhas para o L32 tratado termicamente.</i>	105
4.10	<i>Valores das energias de ativação e densidade total de armadilhas para o L32B tratado termicamente.</i>	112

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos as propriedades de polímeros semicondutores têm sido amplamente estudadas devido ao seu potencial na construção de dispositivos orgânicos para diversas aplicações em eletrônica como células solares[1], diodos orgânicos emissores de luz[2], transistores de efeito de campo[3], entre outros. Atualmente a produção em escala industrial utiliza semicondutores inorgânicos monocristalinos, policristalinos ou amorfos, na construção de dispositivos eletrônicos. Porém, o uso desses materiais, como por exemplo o silício, enfrenta dificuldades que vão desde a necessidade de técnicas mais refinadas e instrumentação mais complexa para se produzir estruturas com alto grau de perfeição, até o problema de se obter filmes com grandes áreas ativas, que elevam o custo de produção desses dispositivos. Os semicondutores poliméricos apresentam algumas vantagens frente aos inorgânicos, que incluem: a possibilidade de construção de dispositivos em substratos flexíveis[4, 5, 6], facilidade de produzir filmes em grandes áreas[7, 8, 9], abundância de materiais disponíveis e processamento à temperatura ambiente[10]. Além disso, os filmes de materiais poliméricos, podem ser fabricados à partir de técnicas simples como deposição da solução polimérica diretamente sobre substrato (*casting*) ou por centrifugação (*spin coating*), fazendo com que o custo de produção seja menor do que os similares inorgânicos[11, 12].

O eminente esgotamento das fontes de combustíveis fósseis como o petróleo, assim como a agressão causada ao meio ambiente por seus componentes, mostram a importância da busca de suprimentos de energia a partir de fontes renováveis e não poluentes. A energia solar oferece grande potencial como fonte renovável e alternativa para conversão de energia luminosa em energia elétrica[13], trazendo vantagem

ao território brasileiro, uma vez que a superfície do Brasil está submetida a altas irradiâncias solares[14]. Essas questões fazem da aplicação de polímeros semicondutores na construção de dispositivos fotovoltaicos (células solares) uma área de grande interesse. Diferente dos semicondutores inorgânicos, a eficiência de dispositivos fotovoltaicos com camada ativa polimérica é bem menor, apresentando valores máximos de eficiências que variam de 5 % até 8 %[15, 16]. Os polímeros semicondutores são, na sua maioria, amorfos, ou seja, apresentam grande desordem estrutural com as cadeias se entrelaçando e causando rupturas na seqüência das moléculas[17]. Essa desordem estrutural dificulta a dissociação e o transporte dos portadores de carga diminuindo sua mobilidade, principal causa dos baixos valores de eficiência dos dispositivos. Por isso, construir dispositivos poliméricos com altas eficiências tornou-se um desafio.

Para obtenção de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes, é necessário o desenvolvimento de materiais que aliem grande capacidade de absorção da radiação incidente para conversão de fótons em pares elétrons-buracos, alta capacidade de dissociação desses pares e transporte dos portadores de carga até os eletrodos, para fornecer energia para o circuito externo. Além disso, é necessário aliar simplicidade de arquitetura no processo de fabricação, visando a redução de custo dos mesmos. Por essas razões, é desejável um material com alto coeficiente de absorção em toda a faixa espectral correspondente ao visível, para permitir a utilização de filmes finos, reduzindo a dificuldade de transporte dos portadores de carga e que possa, preferivelmente, ser utilizado em dispositivos de camada semicondutora única. Porém, na maioria das vezes, dispositivos fotovoltaicos poliméricos compostos por apenas uma camada ativa (monocamada), não possuem altas eficiências devido a baixa taxa de criação e dissociação dos portadores de cargas. Uma alternativa para superar este problema é construir dispositivos utilizando outros materiais na camada ativa como os derivados de fulereno C_{60} ou C_{61} (PCBM), que possuem forte característica de aceitar elétrons. O C_{60} é um dos materiais mais utilizados na construção de dispositivos bicamada, onde um material aceitador e outro doador de elétrons, compõem a camada ativa do dispositivo[18]. Por outro lado o PCBM solúvel, é vastamente utilizado para construir dispositivos monocamada, onde a camada ativa é composta por uma heterojunção de volume (*bulk*), ou seja, uma blenda polimérica composta por diferentes materiais que atuam um como doador de elétrons e outro como aceitador desses portadores de carga[19]. Os dois métodos têm como objetivo melhorar a dissociação e transporte dos portadores de carga, aumentando sua mobilidade e,

consequentemente, a eficiência dos dispositivos. Uma vez que a dissociação dos portadores de carga ocorre preferencialmente na interface entre a camada ativa e o eletrodo coletor de elétrons, a heterojunção *bulk* apresenta melhores resultados de eficiência, comparados aos resultados obtidos para as bicamadas, pois a dissociação dos pares elétron-buraco ocorre em todo o volume da camada ativa. Porém, para se obter altas eficiências em heterojunções *bulk*, o controle da morfologia das blendas é um ponto crucial durante a construção e otimização de dispositivos fotovoltaicos[20, 21], pois tem impacto direto na mobilidade dos portadores de carga.

A mobilidade é um dos mais importantes parâmetros na caracterização elétrica de um polímero semicondutor, por sua predominância na eficiência de um dispositivo. Além da morfologia, outros fatores podem influenciar em seu valor, como a densidade de armadilhas no material[22]. Dentre os diversos polímeros semicondutores disponíveis para aplicação em eletrônica, o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) é um dos mais utilizados devido ao seu alto grau de cristalinidade, espectro de absorção na região do vermelho, boa mobilidade de buracos e energia de banda proibida favorável à transferência de cargas[23]. Apesar de muitos trabalhos se dedicarem na caracterização de blendas poliméricas de P3HT e [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster (PCBM) tratadas termicamente[24, 25, 26, 27], a análise do transporte de cargas em dispositivos construídos com monocamada de P3HT é pouco discutida, uma vez que os dispositivos monocamada não apresentam bons valores de eficiência.

Copolímeros contendo o grupamento fluoreno ligado à unidades de etilenodioxítiofeno (EDOT) e benzotiadiazol (Bz) possuem grande potencial para fabricação de dispositivos fotovoltaicos, pois são classificados como polímeros tipo doador-aceitador (D-A). A utilização dessa classe de polímeros na construção de dispositivos fotovoltaicos surge como alternativa na melhora da eficiência dos dispositivos monocamada, pois sua própria estrutura age como segmentos doador e aceitador, assim como nas bicamadas ou heterojunções *bulk*. Zhang *et al.* conseguiram obter 0,60 % de eficiência de conversão de potência ao construir dispositivos fotovoltaicos com polímeros a base de EDOT[28]. Pela síntese de polímeros conjugados, Brusso *et al.* produziram polímeros com boas características para aplicação em células solares, à partir da inclusão de unidades EDOT na cadeia polimérica, obtendo baixas energias de banda proibida (*gap*) com valores entre 1,8 eV e 1,9 eV[29]. Sendur *et al.*, utilizando EDOT como unidade doadora de elétrons em polímeros do tipo doador-aceitador-doador (D-A-D), mostraram que a inserção do EDOT na molécula desloca os picos de absorção para regiões do vermelho no espectro de absorção[30]. Células solares poliméricas con-

tendo Bz como unidade aceitadora de elétrons exibiram eficiência de conversão de potência de 1,69 % [31]. Scharber *et al.* demonstraram que polímeros contendo Bz possuem maior grau de cristalinidade e boa taxa de transferência de cargas, o que leva a melhora nas propriedades de transporte em blendas com PCBM [32]. Por outro lado, no trabalho desenvolvido por Guilbert *et al.*, é mostrado que polímeros contendo Bz possuem maior faixa de absorção quando comparados ao P3HT, o que aumenta a fotocorrente gerada por dispositivos construídos com esse material [33].

Apesar de alguns trabalhos apresentarem resultados de dispositivos fotovoltaicos utilizando polímeros D-A na camada ativa, poucos se dedicam ao estudo do transporte de cargas nesses materiais, especialmente quando submetidos a tratamentos térmicos com diferentes temperaturas, o que motiva o desenvolvimento desta tese. As estruturas escolhidas para a análise conferem o carácter inovador do trabalho, uma vez que não há relatos de medidas de mobilidade e densidade de armadilhas nesses materiais. Conhecer esses parâmetros é de grande importância não só para compreender os processos de transporte de cargas nos polímeros D-A, mas também fornecer informações relevantes para a construção e otimização de dispositivos fotovoltaicos construídos com essa classe de polímeros.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar os processos de transporte de portadores de cargas em polímeros D-A cuja cadeia principal é formada por grupos fluoreno alternados com unidades EDOT ou Bz, dando ênfase aos valores de mobilidade dos filmes tratados termicamente e sua dependência com as densidades de armadilhas distribuídas em cada material.

1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, o trabalho foi dividido em diversas etapas focadas na caracterização de algumas das mais importantes propriedades térmicas, ópticas, elétricas e morfológicas dos polímeros escolhidos para a execução desta tese. Os objetivos específicos foram divididos em:

- Analisar as propriedades térmicas dos polímeros pelos métodos de calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria;
- Obter os espectros de absorção dos filmes poliméricos tratados termicamente para determinação das suas energias de banda proibida (energia de *gap*);
- Obter os voltamogramas cíclicos dos filmes poliméricos para estimar seus níveis de energia moleculares HOMO e LUMO;
- Estudar os processos de injeção de cargas nos dispositivos construídos com os filmes poliméricos tratados termicamente, por curvas características de densidade de corrente em função da tensão, para o ajuste dos modelos mais utilizados na literatura;
- Calcular a mobilidade dos portadores de carga por espectroscopia de impedância, utilizando dispositivos construídos com os filmes poliméricos;
- Calcular as densidades de armadilhas nos materiais poliméricos e suas respectivas energias, por técnica de corrente termicamente estimulada;
- Analisar a morfologia dos filmes poliméricos por microscopia de força atômica.

A tese está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 2 é feita a revisão bibliográfica abordando os tópicos necessários para a compreensão desta tese. São discutidas as principais propriedades de polímeros conjugados com ênfase a materiais com estruturas similares às estruturas dos materiais utilizados. Também é feita a abordagem detalhada das principais medidas de caracterização elétrica realizadas: curvas de densidade de corrente *versus* tensão, espectroscopia de impedância e corrente termicamente estimulada. Por fim é mostrado o princípio de funcionamento das três mais utilizadas estruturas de construção dos dispositivos fotovoltaicos e algumas de suas medidas de caracterização.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados nas caracterizações térmica, óptica, elétrica e morfológica, descritos quanto ao funcionamento e conceitos físicos envolvidos. Este capítulo aborda os procedimentos desde a preparação das amostras até a montagem dos aparatos experimentais utilizados em cada medida.

Os resultados obtidos assim como a análise dos mesmos, estão contidos no capítulo 4. As conclusões deste trabalho são apresentadas no capítulo 5.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre conceitos relevantes para o melhor entendimento deste trabalho.

2.1 Materiais Orgânicos e Polímeros Conjugados

2.1.1 Conceito de Polímero

A palavra polímero vem do grego “*poli*”, que quer dizer muitos, e “*mero*” que significa unidades de repetição. Assim, o polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades repetidas denominadas meros, ligados por ligações covalentes[34]. Essas longas cadeias são formadas, basicamente, por átomos de carbono e hidrogênio, e por isso em geral os polímeros são classificados como **materiais orgânicos**. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, ou seja, uma molécula constituída por apenas uma unidade de repetição. Muitas propriedades físicas de um polímero dependem do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligações covalentes. Uma das vantagens dos polímeros, é que pequenas alterações na constituição dos monômeros pode resultar em grandes alterações de suas propriedades físico-químicas.

Durante muitos anos, os materiais poliméricos foram utilizados em diferentes aplicações apenas por sua característica isolante, como por exemplo na fabricação de plásticos diversos, revestimentos de fios e cabos elétricos, etc. O interesse pela investigação das propriedades elétricas desses materiais teve início no final da década

de 70, com a descoberta da alta condutividade elétrica de um polímero conjugado, o poliacetileno, dopado com iodo[35, 36]. Este trabalho rendeu o prêmio Nobel em Química no ano de 2000. Desde então, novas aplicações para esses materiais não pararam de surgir. Diodos emissores de luz[37], dispositivos fotovoltaicos[38], sensores de radiação[39], transistores[40], entre outros dispositivos. A possibilidade de combinar propriedades elétricas, típicas de materiais inorgânicos, com propriedades como flexibilidade e facilidade de processamento, típica de plásticos, tem motivado uma grande atividade de pesquisa na área de polímeros semicondutores. A condutividade elétrica dos polímeros pode variar, conferindo a eles características desde isolantes, com condutividades abaixo de 10^{-10} S/cm, até metálicas, com condutividade elétrica de aproximadamente 10^3 S/cm, permitindo uma grande variedade de aplicações.

2.1.2 Polímeros Conjugados

Os polímeros semicondutores pertencem à classe dos **polímeros conjugados**, que possuem como principal característica a alternância entre ligações simples e duplas. Além da alternância entre as ligações, alguns polímeros também apresentam anéis aromáticos em sua constituição, sendo chamados de polímeros conjugados aromáticos. A estrutura química de alguns polímeros conjugados estão representados na Figura 2.1.

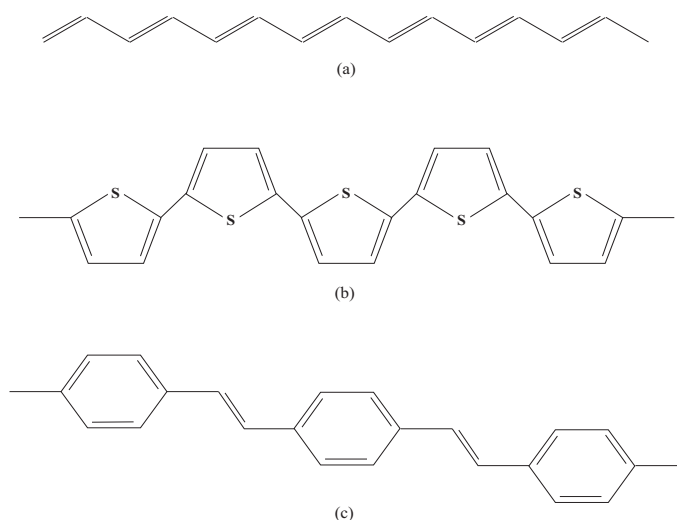


Figura 2.1: *Estrutura química de alguns polímeros conjugados: (a) poliacetileno, (b) politiofeno e (c) poli(p-fenilenovinileno)(PPV).*

A configuração atômica do carbono em seu estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. No estado excitado os orbitais moleculares do carbono são descritos por orbitais híbridos, formados por orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Em sistemas conjugados, a configuração eletrônica de menor energia é aquela onde o carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 , que acomodam três elétrons, e um orbital p_z localizado perpendicularmente ao plano que contém os orbitais sp^2 . Uma ligação dupla entre dois átomos de carbono é mostrada na Figura 2.2. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente formando uma ligação σ . Já os orbitais p_z , que se aproximam lateralmente, são responsáveis pela formação de uma ligação π .

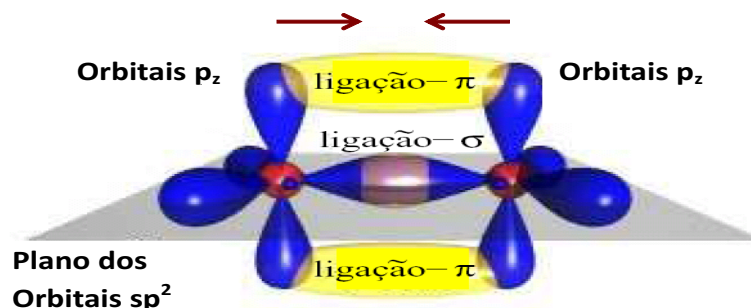


Figura 2.2: Esquema de uma dupla ligação entre dois átomos de carbono formada por uma ligação σ e uma ligação π . Figura adaptada da referência[41].

A superposição das funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação produzem um novo conjunto de orbitais moleculares. A superposição construtiva das funções de onda produz um orbital ligante, e no caso de superposição destrutiva das funções de onda o orbital produzido é um orbital antiligante (*). No estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital antiligante permanece vazio. Um diagrama de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante para a dupla ligação entre dois átomos de carbono, é representado na Figura 2.3.

É possível observar que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e σ^* antiligante é maior que a diferença de energia entre os orbitais π ligante e π^* antiligante, mostrando que as ligações π são mais fracas que as σ . Por esse motivo, são as ligações π as responsáveis pelas propriedades semicondutoras dos materiais poliméricos.

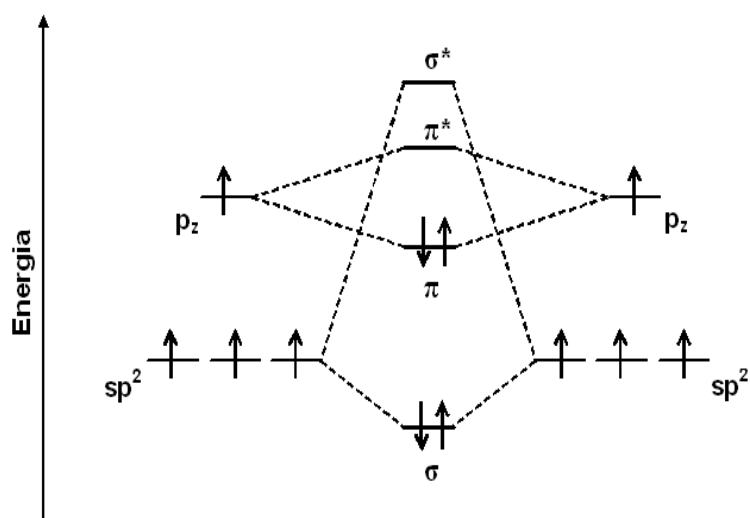


Figura 2.3: Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligante e antiligante, mostrando que as ligações π são mais fracas que as ligações σ . As setas para cima e para baixo representam os elétrons com spin up e down, respectivamente[41].

Numa cadeia polimérica infinita, a interação entre os orbitais p_z faz com que o elétron fique totalmente delocalizado, ou seja, ele pode estar em qualquer ponto da cadeia. A superposição dos orbitais p_z no anel benzênico forma um sistema de elétrons π delocalizados, como mostra a Figura 2.4.

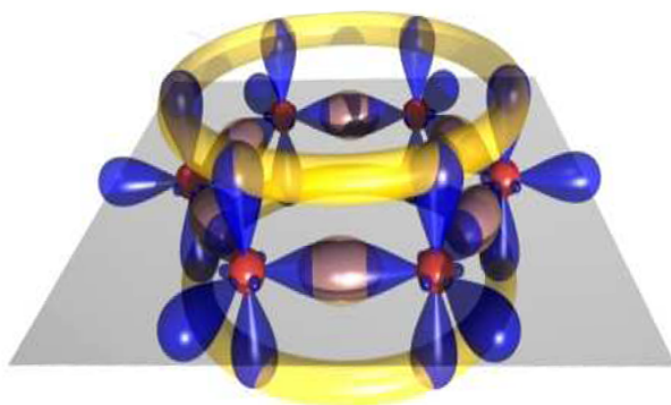


Figura 2.4: Superposição dos orbitais p_z num anel benzênico, mostrando a formação de um sistema de elétrons π delocalizados[41].

A superposição dos orbitais π para toda a cadeia dá origem a uma distribuição contínua de estados e o resultado é a formação de uma banda contínua de energia. A Figura 2.5 mostra as bandas de energia formadas para um sistema simples, cuja configuração está representada pela cadeia infinita do polímero PPV.

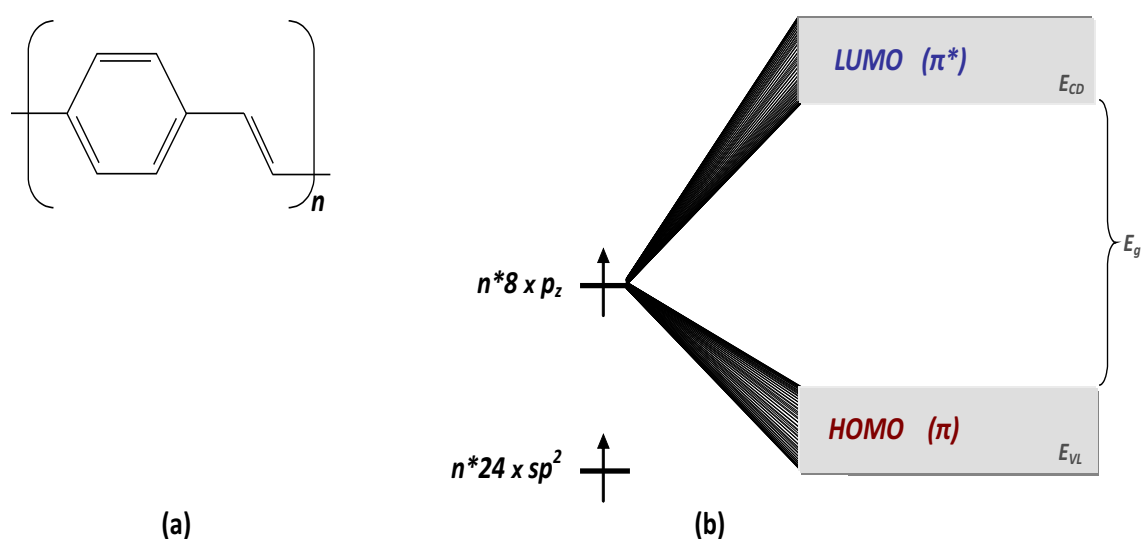


Figura 2.5: (a) Estrutura de uma cadeia de PPV onde n representa o número de repetições do mero e (b) formação das bandas contínuas de energia análogas às bandas de valência (E_{VL}) e condução (E_{CD}) dos semicondutores inorgânicos[41].

A interação entre os orbitais π ligantes (ocupados) produzirá o **orbital molecular mais alto ocupado** - HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e a interação entre os orbitais π^* antiligantes (desocupados) produzirá o **orbital molecular mais baixo desocupado** - LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), equivalentes às bandas de valência (E_{VL}) e condução (E_{CD}) dos semicondutores inorgânicos, respectivamente. A diferença de energia entre HOMO e LUMO é o valor da banda de energia proibida do material, também chamada de energia de *gap* (E_g), ou simplesmente *gap*.

O diagrama de bandas contínuas para polímeros conjugados somente ocorre no caso de uma cadeia unidimensional, infinita e isolada. Na prática não se tem tais cadeias. Materiais poliméricos apresentam uma distribuição de cadeias com diferentes tamanhos, diferentes comprimentos de conjugação efetiva, além de uma morfologia bastante desorganizada. O agrupamento de segmentos conjugados pode levar a uma interação dos elétrons do orbital π ligante em diferentes regiões da cadeia,

causando uma alteração dos níveis de energia[42]. Quanto maior o comprimento de conjugação efetiva, menor a energia E_g , devido à maior proximidade dos níveis. Por outro lado, quanto menor o comprimento de conjugação efetiva, maior o valor de E_g , devido à maior localização dos níveis[43]. A Figura 2.6 mostra a relação entre diferentes comprimentos de conjugação efetiva e a distribuição dos níveis de energia, que caracterizam os valores de E_g .

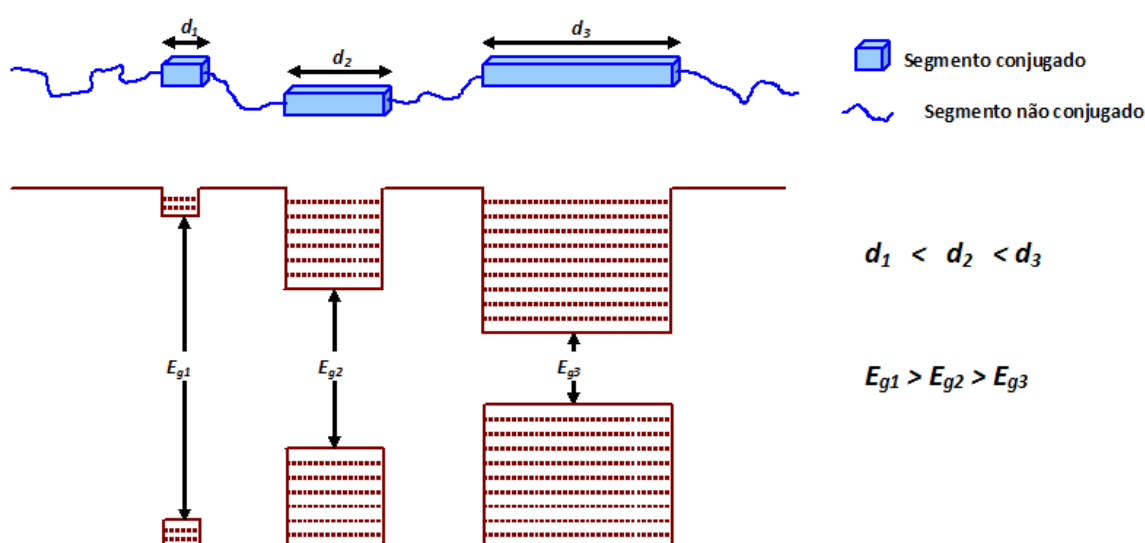


Figura 2.6: Esquema de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação efetiva e os valores de E_g associados a cada segmento. Adaptada da referência[42].

Essa desordem estrutural resulta em bandas de condução e valência não tão definidas, diferente dos semicondutores inorgânicos, além de resultar em desordem energética. Os níveis HOMO e LUMO se revelam como duas regiões distintas na distribuição de energia, sendo mais conveniente representá-los por uma distribuição gaussiana em torno dos níveis de energia do material.

Uma parte do HOMO e LUMO representa os sítios de transporte de cargas. Outra parte, dentro desses níveis de energia, representa locais de armadilhas. No modelo proposto por Campbell *et al.*[44], o HOMO e LUMO formam duas distribuições gaussianas ao lado da energia E_g . Suas caudas laterais agem como armadilhas dentro da banda proibida, assumindo valores contínuos numa distribuição pseudoexponencial. Outros tipos de armadilhas com valores discretos também são considerados

neste modelo, representando as armadilhas devidas a defeitos químicos ou estruturais. A Figura 2.7, mostra o modelo para uma distribuição gaussiana de níveis de energia, onde $D(E)$ representa a densidade de estados.

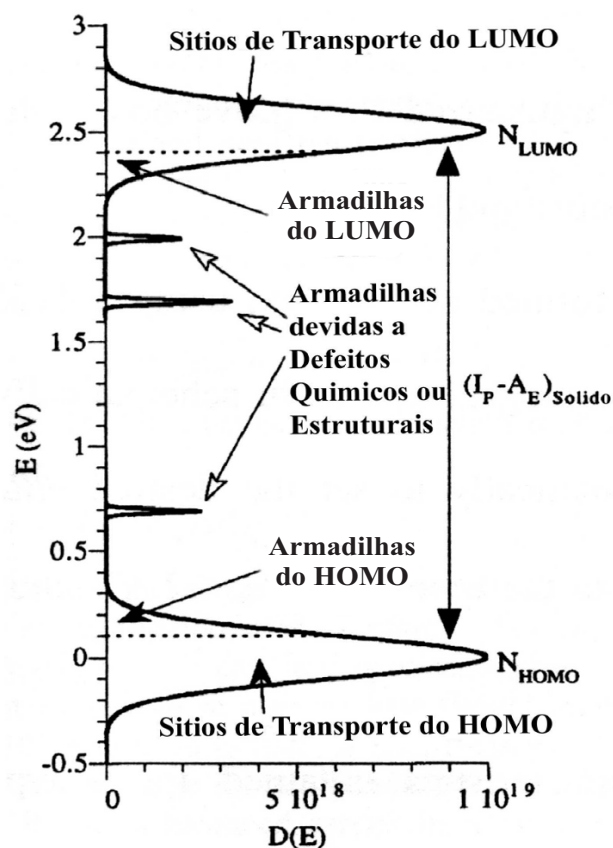


Figura 2.7: Representação dos níveis HOMO e LUMO através da distribuição gaussiana dos níveis de energia, mostrando a região de banda proibida. Adaptada da referência[45].

Os defeitos em polímeros conjugados possuem papel importante em suas propriedades de transporte. Eles criam níveis de energia entre o HOMO e LUMO do material, podendo agir como armadilhas de carga. Os defeitos podem derivar de inúmeros fatores: inserção de impurezas durante a síntese do polímero ou processo de confecção dos filmes poliméricos, fatores configuracionais ou conformacionais que levam à interrupção da conjugação, processos de relaxação devido ao movimento das cadeias, entre outros.

Os defeitos estruturais, atribuídos à modificação química de ligações da cadeia, são muito frequentes. Uma maneira de ilustrar a presença de armadilhas devido a defeitos estruturais é utilizar como exemplo a cadeia do poliacetileno. A cadeia deste polímero, uma das mais simples, é composta pela alternância entre simples e duplas ligações de carbono. A estrutura do poliacetileno pode se apresentar em duas diferentes geometrias conformacionais: a geometria *trans* e a geometria *cis*. O *trans*-poliacetileno possui dois estados conformacionais, identificados como fase A e fase B. O *cis*-poliacetileno também possui dois estados conformacionais, chamados de fase quinóide e fase aromática[46]. A Figura 2.8 mostra a estrutura para o *trans*-poliacetileno e *cis*-poliacetileno.

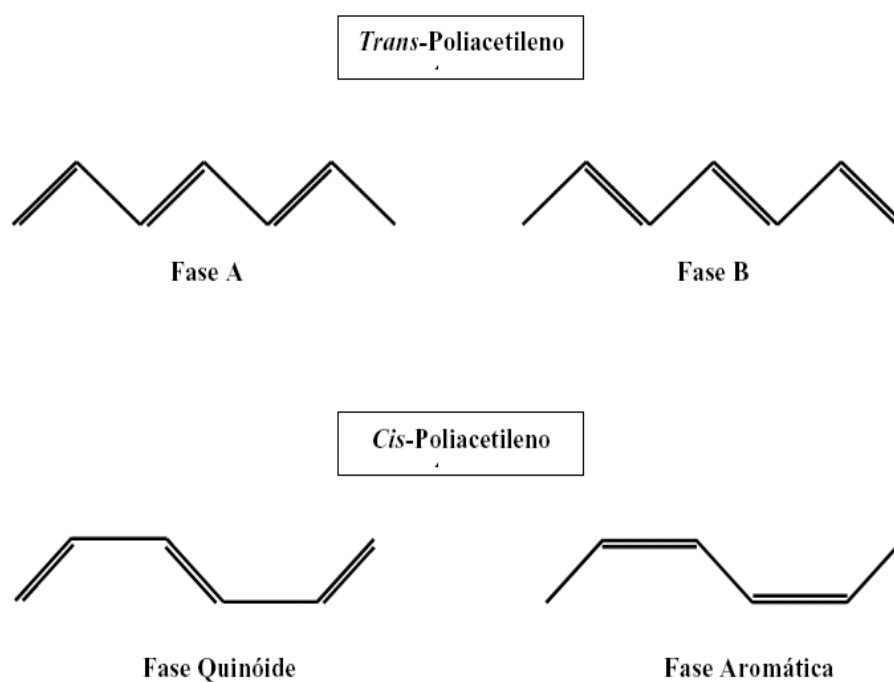


Figura 2.8: Geometrias conformacionais do poliacetileno: *trans*-poliacetileno, mostrando a formação das fases A e B e *cis*-poliacetileno, mostrando a formação das fases quinóide e aromática. Adaptada da referência[46].

Na geometria *trans*, o poliacetileno possui um estado de energia degenerado, ou seja, os dois estados conformacionais (fase A e B), levam ao mesmo valor de energia do estado fundamental. Porém, na geometria *cis*, o poliacetileno apresenta dois estados de energia não-degenerados (fase quinóide e fase aromática), onde a

fase aromática possui energia do estado fundamental menor quando comparada a fase quinóide[47]. A Figura 2.9 mostra as energias dos estados fundamentais para as geometrias *trans* e *cis* do poliacetileno.

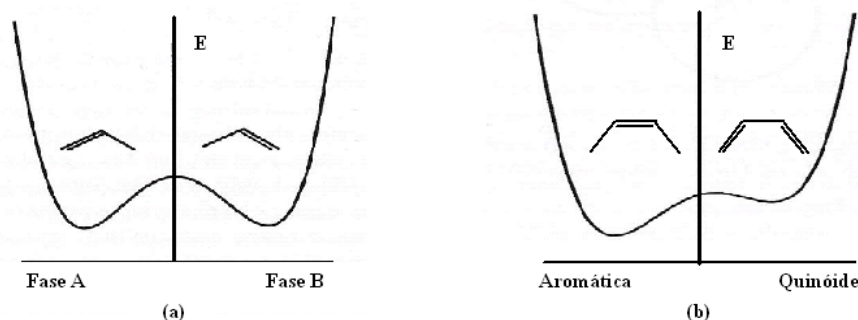


Figura 2.9: Energias do estado fundamental para as geometrias conformacionais do poliacetileno: (a) fases A e B (*trans*-poliacetileno) e (b) fases aromática e quinóide (*cis*-poliacetileno). Adaptada da referência[47].

Quando duas cadeias de *trans*-poliacetileno, com fase A e B, são colocadas em contato, ocorre uma alteração no padrão de conjugação da cadeia polimérica, caracterizado pelo defeito introduzido nas ligações alternadas. Esse defeito dá origem a uma *quasi*-partícula chamada **sóliton** neutro, que pode se mover ao longo da cadeia em ambas as direções. A Figura 2.10 mostra a formação de um sóliton neutro, a partir da junção entre as fases A e B do *trans*-poliacetileno.

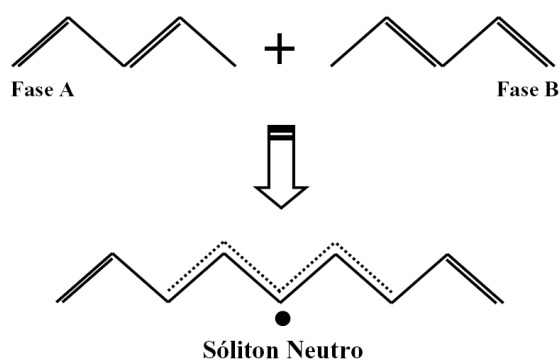


Figura 2.10: Formação de um sóliton neutro numa cadeia de *trans*-poliacetileno composta pelas fases A e B. Adaptada da referência[48].

Os sólitons criam um estado localizado de energia no meio da banda proibida que pode ser ocupado por zero (sóliton positivo), um (sóliton neutro) ou dois elétrons (sóliton negativo). A Figura 2.11 apresenta os três tipos de sólitons em função do número de elétrons localizados, mostrando os valores de carga (q) e spin (S) para cada configuração. É possível observar que os sólitons positivo e negativo podem ocorrer da retirada ou inserção de um elétron, respectivamente, promovendo as combinações de carga e spin mostradas abaixo.

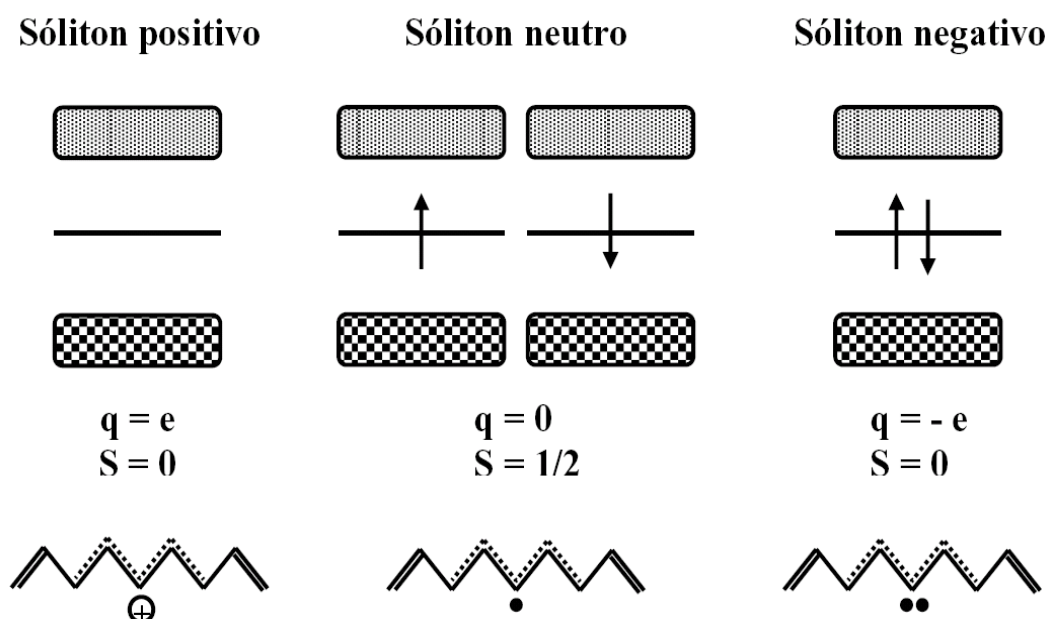


Figura 2.11: Diagrama de bandas dos sólitons positivo (esquerda), neutro (centro) e negativo (direita). As setas para cima e para baixo representam os spin up e down, respectivamente. Figura adaptada da referência[48].

Os sólitons são criados apenas aos pares, exceto quando já estão presentes no processo de síntese. Por exemplo, durante a síntese do poliacetileno somente alguns poucos sólitons são criados. A probabilidade de se ter um sóliton para cada número ímpar de carbono é muito maior que para cadeias com números pares, uma vez que a síntese do poliacetileno inicia com números pares de carbono. Num poliacetileno típico, existem cerca de 400 sólitons neutros para cada 10^6 átomos de carbono[48]. Sólitons adicionais podem ser criados numa cadeia polimérica de três diferentes maneiras: (i) por dopagem química; (ii) por fotogeração e (iii) por injeção de cargas.

A maioria dos polímeros conjugados possuem estados fundamentais de energia não-degenerados, com geometrias conformacionais apresentando diferentes valores de energia. Um exemplo são as fases aromática e quinóide do politiofeno, como mostra a Figura 2.12.

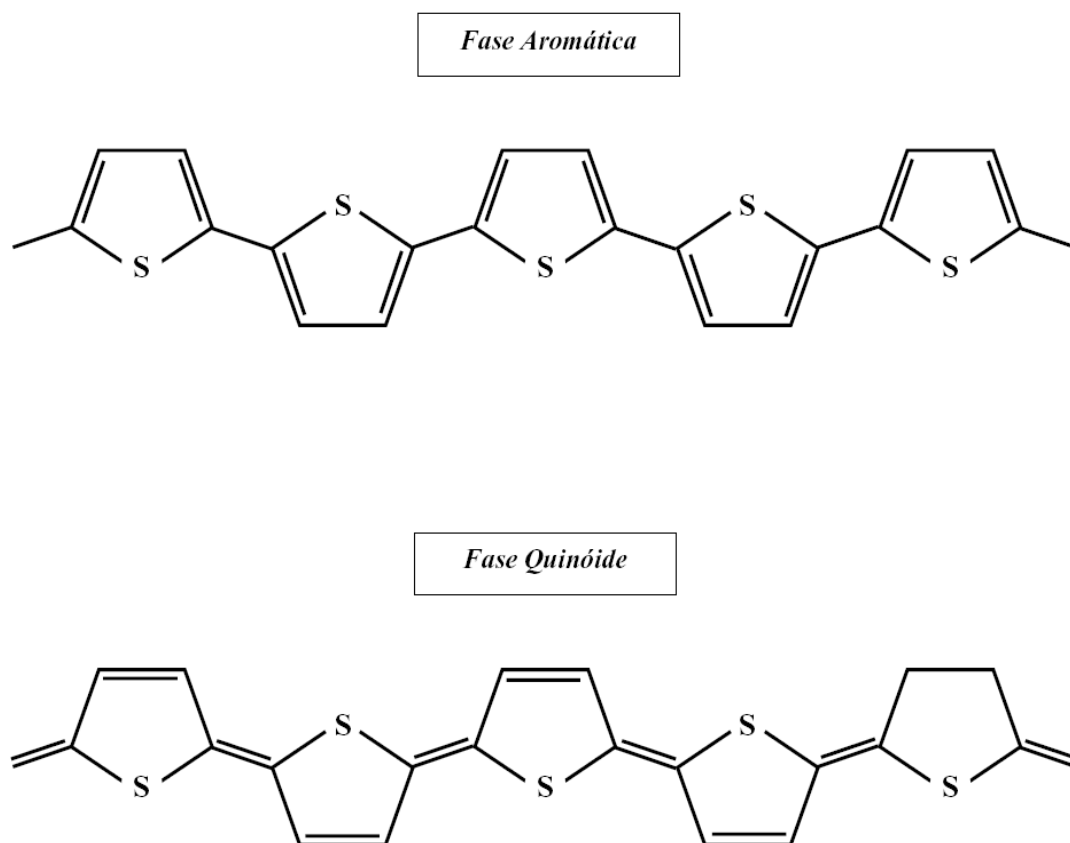


Figura 2.12: Geometrias conformacionais do politiofeno mostrando a formação das fases aromática e quinóide.

Para estabilizar os defeitos estruturais em polímeros com estados de energia não-degenerados, é necessário criar um duplo defeito de ligação. Esses defeitos recebem o nome de pôlarons. Os pôlarons podem ser considerados como espécies carregadas auto-localizadas com origem na relaxação geométrica entre as ligações. De forma geral, eles são criados à partir da existência de dois sólitons na cadeia. Por exemplo, um sóliton positivo e um negativo não podem se recombinar, porém, são empurrados um em direção ao outro, através da rede, para diminuir o comprimento da parte quinoidal da cadeia. A interação entre esses dois sólitons dá origem a um pôlaron positivo.

Os pôlarons são caracterizados por dois estados de energia dentro da banda proibida. Os estados de energia dos pôlarons podem ser ocupados por zero, um ou dois elétrons. A Figura 2.13 apresenta os tipos de pôlarons, numa cadeia de politiofeno, em função do número de elétrons localizados, mostrando os valores de carga (q) e spin (S) para cada configuração. Os bipôlarons positivo e negativo são originados devido à interação de dois sólitons de mesma carga. Um diagrama de bandas para cada tipo de pôlaron e bipôlaron também é apresentado nessa Figura.

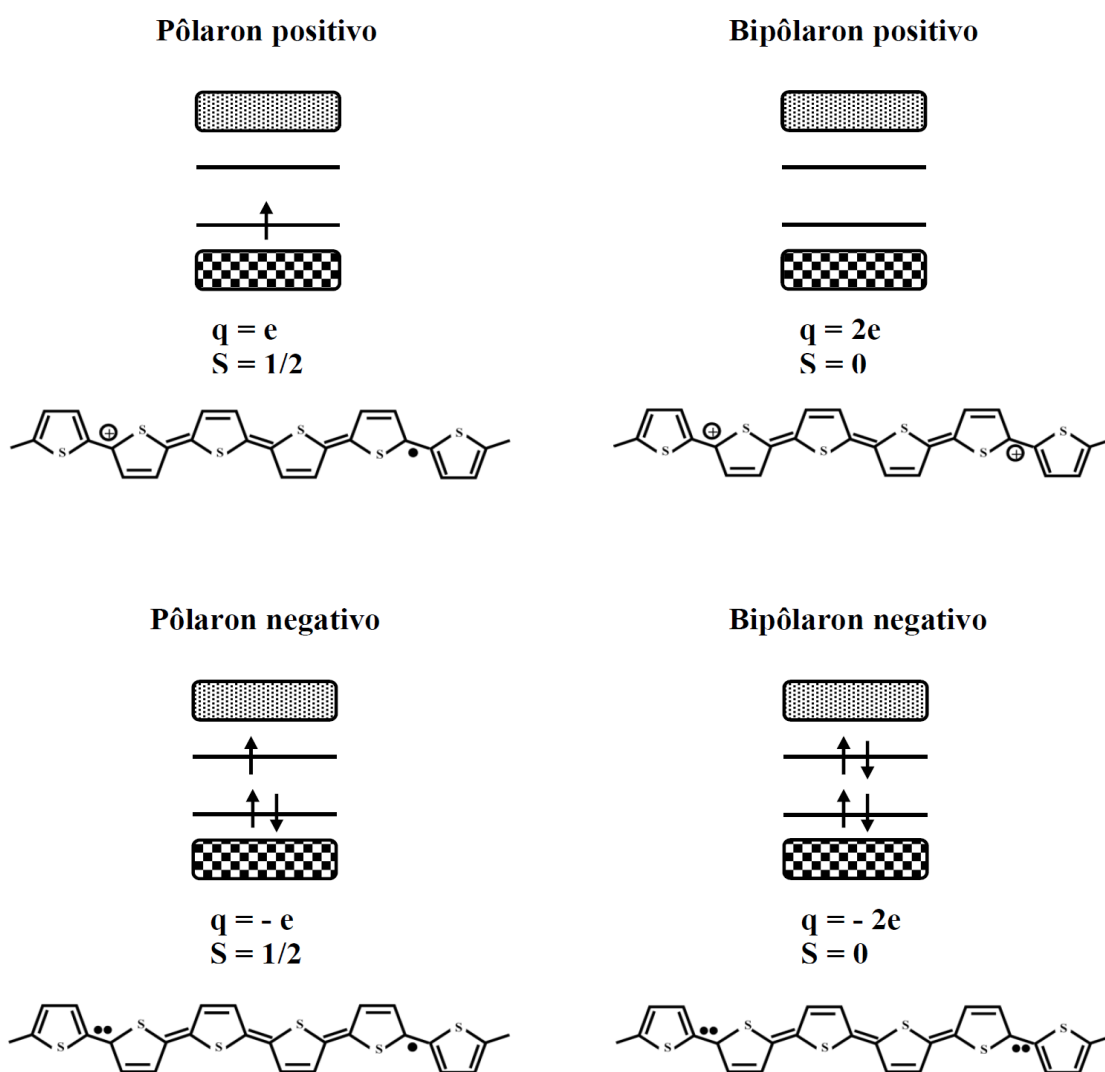


Figura 2.13: Diagrama de bandas dos pôlarons positivo/negativo e bipôlarons positivo/negativo mostrando as respectivas relações de carga e spin.

Outro exemplo de quasi-partícula formada num polímero ocorre quando ele é de alguma forma excitado, criando um elétron e um buraco na cadeia. Se a atração coulombiana entre o par é forte, ele é considerado como um par elétron-buraco acoplado, chamado de éxciton. Quando o éxciton é localizado, ele é chamado de éxciton Frenkel, porém, quando ele é delocalizado, ou seja, quando se estende por muitas unidades moleculares, ele é chamado de éxciton Mott-Wannier. Os éxcitons podem ser criados da interação de um sóliton positivo com um sóliton negativo, cuja configuração de estados pode acomodar dois elétrons. Dependendo de como os estados de energia são ocupados por esses elétrons, duas configurações são possíveis, o éxciton-pólaron singleto e o éxciton-pólaron tripleto, como mostra a Figura 2.14.

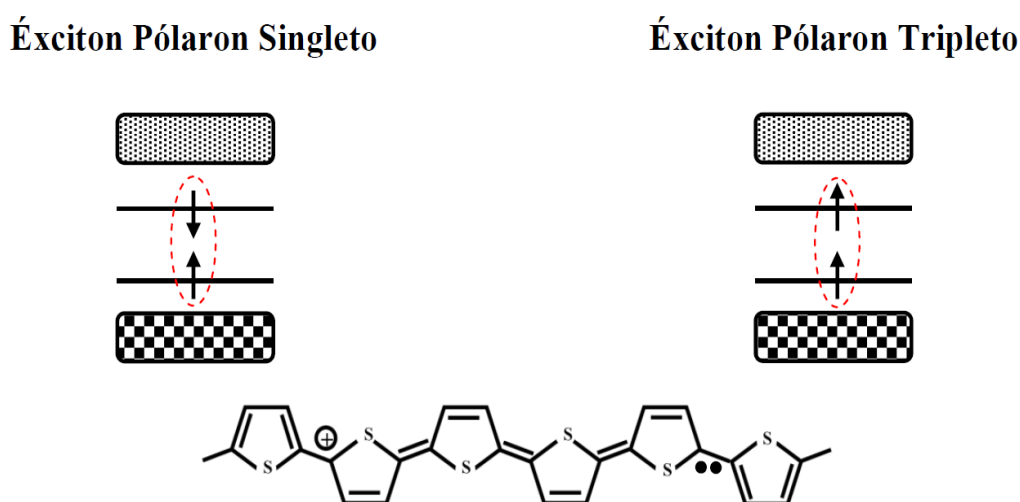


Figura 2.14: Diagrama de bandas do éxciton-pólaron singleto (esquerda) e do éxciton-pólaron tripleto (direita), formados numa cadeia de politiofeno.

Os defeitos estruturais podem ser eletricamente ativos ou não, agindo como armadilhas dos portadores de carga. Essas armadilhas são caracterizadas por níveis de energia intermediários, localizados entre o HOMO e LUMO e podem assumir diferentes formas de distribuição. As armadilhas de carga devidas a defeitos químicos e estruturais são as principais responsáveis pelos baixos valores de mobilidade dos portadores de carga em polímeros, pois limitam o transporte dos mesmos[44, 49]. Por isso, conhecer os processos de transporte de cargas num polímero, assim como a densidade de armadilhas distribuídas no material, é de extrema importância no estudo de suas aplicações na eletrônica orgânica.

2.1.3 Fluoreno, EDOT e Bz

Nas últimas décadas iniciou-se a síntese de diferentes polímeros conjugados para aplicação na eletrônica orgânica. Dentre esses materiais, os polifluorenos e seus derivados são particularmente atrativos, por terem suas propriedades óptica, elétrica e de transporte de cargas associadas a sua alta estabilidade química[50]. Sua planaridade molecular favorece a conjugação, aumentando a interação dos orbitais π , principais responsáveis pelas propriedades semicondutoras dos polímeros. A variedade de opções químicas do fluoreno e derivados permite a síntese de polímeros fáceis de processar em solventes orgânicos, além de diminuir defeitos estruturais e formação de agregados. Suas propriedades como alta resistência térmica, alto coeficiente de absorção, boas propriedades de transporte de buracos, fazem dos polímeros contendo unidades fluoreno, materiais com grande potencial para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A presença do fluoreno na cadeia principal de copolímeros tem a capacidade de aumentar sua faixa de absorção e ajustar seus níveis de energia, devido ao baixo valor do HOMO deste composto[51, 52]. Porém, por apresentar baixos valores de HOMO, ou seja, baixo potencial de ionização, a injeção de buracos nesses polímeros é bastante limitada[53]. Uma alternativa para superar esse problema é modular o nível HOMO pela síntese de copolímeros constituídos de unidades fluoreno ligadas a unidades doadoras ou aceitadoras de elétrons[54, 93].

Por ser uma unidade rica em elétrons, o 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) é um forte candidato para formar esses copolímeros, agindo como doador desses portadores de carga. A inserção do EDOT na cadeia polimérica tem como principal papel aumentar o nível HOMO do polímero, diminuindo a energia de *gap* (E_g) e melhorando a injeção de buracos no material[56, 57]. Estruturas compostas por polifluorenos e EDOT possuem E_g menor do que estruturas compostas apenas com polifluoreno[58]. Stèphan *et al.*[59] utilizaram um copolímero contendo fluoreno e EDOT na construção de dispositivos emissores de luz orgânicos, obtendo uma eficiência quântica de fotoluminescência de 42 % para o polímero em solução de clorofórmio. Neste trabalho, o estudo das propriedades ópticas mostra que a incorporação do EDOT na cadeia polimérica provoca um deslocamento do comprimento de onda de emissão do azul para o verde e laranja. Mudanças significativas nas propriedades elétricas foram observadas, devido à melhora na injeção de buracos conseguidas pela presença do EDOT. Porfirina e EDOT formaram parte da estrutura molecular do polímero sintetizado por Xiang *et al.*[60] para aplicação em células solares DSSC (*dye-sensitized solar cell*). Nesta estrutura a porfirina age como doadora, o EDOT como espaçador

tipo π e um grupo cianoacrílico como aceitador. A introdução do EDOT na porfirina foi utilizada com o objetivo de melhorar o desempenho fotovoltaico do dispositivo, uma vez que o EDOT forma um ângulo torcional com o grupamento fenila adjacente, assegurando a transferência eletrônica entre o grupo doador e aceitador. A eficiência quântica externa (IPCE) para essa molécula alcançou valor de 65 %. No trabalho desenvolvido por Ying-Li *et al.*[61], unidades de EDOT ou bitiofeno foram utilizadas para conectar grupos amino, em células solares *dye*, onde corante é utilizado na camada ativa, a fim de absorver a luz incidente. Por serem estruturas ricas em elétrons, a inserção tanto de EDOT como de bitiofeno na cadeia dos polímeros apresentou ótimos resultados de eficiência de conversão de potência em células solares, alcançando valores de 2,61 % e 2,34 %, para a inclusão de EDOT e bitiofeno, respectivamente. O melhor resultado, obtido para EDOT, foi atribuído à intensa banda de absorção centralizada em 691 nm e o alto coeficiente de absorção molar, em torno de $10,9 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$.

Por outro lado, a estrutura da unidade 2,1,3-benzotiadiazol (Bz) apresenta planaridade e aromaticidade, o que possibilita a formação de estruturas bem ordenadas ou até cristalinas[62]. A alta afinidade eletrônica do Bz faz com que ele seja utilizado como aceitador de elétrons, sendo conhecido como unidade sintetizadora de *gap*[63]. Devido a essas propriedades, o Bz é um dos grupos mais utilizados na construção de dispositivos de estrutura doador-aceitador (D-A). Nesses sistemas as propriedades dos copolímeros podem ser ajustadas pela transferência interna de cargas (ICT) através da eletrofilicidade dos grupos D-A[141]. Copolímeros D-A possuem baixa energia de *gap*, níveis HOMO e LUMO favoráveis à dissociação dos pares elétron-buraco e maiores faixas de absorção no visível devido à formação de duas bandas distintas[65]. Delbosc *et al.*[66] encontraram valores de eficiência de conversão de potência de 1,82 % para células solares construídas com blendas de PCBM e copolímeros com unidades de Bz, devido à melhora nas suas propriedades de transporte de cargas. Watters *et al.*[67] observaram um alargamento da faixa de absorção de copolímeros com Bz, devido não só ao aumento da planaridade da cadeia principal, mas também ao aumento das interações intermoleculares, além de baixa energia de *gap* ($\approx 1,89$ eV). As propriedades ópticas de um copolímero com fluoreno e Bz foram investigadas por Romero *et al.*[68], onde o Bz foi utilizado como grupo aceitador de elétrons. Esse copolímero apresentou forte ICT, além de exibir maior resistência a processos de fotodegradação, propriedades fundamentais nos materiais utilizados na construção de dispositivos fotovoltaicos.

2.2 Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores

O transporte de cargas em polímeros semicondutores é caracterizado por estados eletrônicos localizados nas moléculas individuais e pela desordem na posição de seus níveis de energia. Como resultado, o transporte entre esses estados ocorre por tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido por “*hopping*”[48]. Neste modelo o transporte de cargas se dá via saltos termicamente ativados, onde o portador de carga se move de uma molécula para outra saltando ou tunelando as barreiras de energia entre os estados localizados no interior do polímero[45]. A probabilidade do salto depende da distância e da diferença de energia entre os estados inicial e final, como mostra a Figura 2.15. O tempo que a carga permanece em cada sítio de energia é o fator que limitará seu transporte através do material.

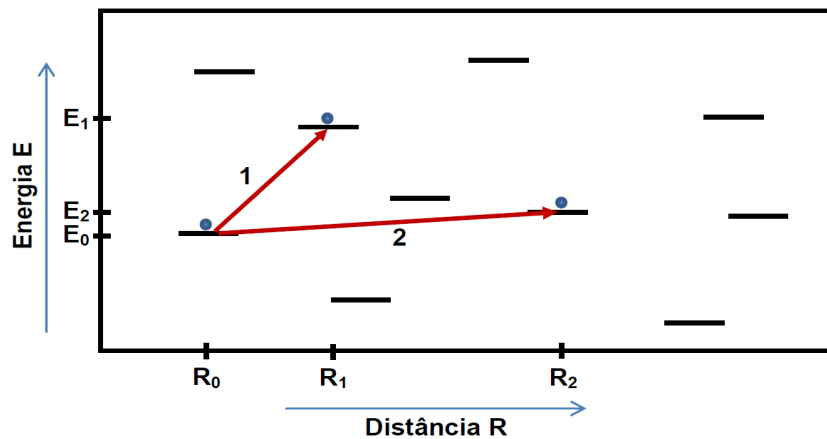


Figura 2.15: Representação do mecanismo de transporte por “*hopping*”. Os saltos ocorrem entre estados localizados de energia distribuídos aleatoriamente em função de posição e energia. Adaptada da referência[45].

São dois os processos que limitam o transporte de cargas em polímeros semicondutores: (i) acúmulo de cargas devido às propriedades de transporte do material e (ii) alturas de barreiras para injeção devido às propriedades de interface. Num dispositivo onde as alturas de barreira na interface eletrodo/polímero são desprezíveis, o transporte é limitado pelas propriedades de transporte do polímero, que causam o acúmulo de portadores próximo às interfaces, dificultando o transporte dos mesmos.

Por outro lado, quando a barreira de injeção é alta, o eletrodo não consegue injetar cargas de maneira eficiente no filme polimérico, fazendo com que o transporte seja limitado pelas propriedades das interfaces eletrodo/polímero[69].

2.2.1 Mobilidade de Portadores de Carga

A mobilidade (μ) é definida como sendo a razão entre a velocidade (v) dos portadores e o campo elétrico aplicado (F), expressa pela equação[70]

$$\mu = \frac{v}{F} \quad (2.1)$$

No caso de semicondutores poliméricos, não existe uma teoria simples para o cálculo da mobilidade. Ela é normalmente definida, de forma macroscópica, como sendo a distância média percorrida pelo portador de carga através do material, num determinado tempo, sob a ação de um campo elétrico, dada por[70]

$$\mu = \frac{d}{\tau F} \quad (2.2)$$

onde d é a distância percorrida pelo portador de carga, τ é o tempo gasto para percorrer a distância d e F é o campo elétrico aplicado. Uma vez que o campo elétrico e a tensão (V) aplicada no dispositivo estão relacionados pela espessura do filme ($V = d \cdot F$), a equação 2.2 pode ser reescrita como[70]

$$\mu = \frac{d^2}{\tau V} \quad (2.3)$$

A mobilidade em materiais poliméricos é normalmente baixa quando comparada aos semicondutores inorgânicos nos quais a estrutura cristalina facilita o transporte de cargas. Os materiais poliméricos embora possam apresentar regiões cristalinas, são materiais desordenados, com características morfológicas complexas, podendo no caso dos polímeros semicondutores, formar agregados locais que interferem no mecanismo de transporte de cargas, como no caso de derivados de politiofeno[71]. A grande quantidade de defeitos estruturais e impurezas nos materiais orgânicos,

cria uma alta densidade de armadilhas de carga que facilitam o aprisionamento dos portadores, levando a dois regimes distintos de mobilidade efetiva: regime de armadilhas preenchidas e não-preenchidas. A diferença entre os dois regimes ocorre devido à alteração do campo elétrico interno por conta das cargas acumuladas nas armadilhas e à quantidade de portadores livres disponíveis para o transporte[69, 72].

Diversos métodos experimentais podem ser utilizados para sua medida, podendo ser classificados quanto à forma de estímulo e sondagem, assim como o tipo de dinâmica da medida[70]. A Tabela 2.1 mostra alguns métodos utilizados na determinação da mobilidade e suas classificações.

Tabela 2.1: Tabela de classificação de alguns métodos experimentais para a determinação da mobilidade[70].

<i>Dinâmica</i> \Rightarrow <i>Estímulo e</i> \Downarrow <i>Sondagem</i>	<i>Estática</i>	<i>Pulsada</i>	<i>Oscilatória</i>
<i>Opto-elétrico</i>		Tempo de Vôo (TOF) TOF Modificado	
<i>Elétrico</i>	Curvas Características de $J(V)$	Pulso Elétrico	Impedância
<i>Óptico</i>			TOF Holográfico

A medida $J(V)$ é a mais utilizada na investigação dos processos de transporte de cargas em polímeros semicondutores, onde suas curvas podem ser modeladas através de três modelos de transporte de corrente estacionária: modelo de carga espacial, injeção termoiônica e tunelamento. O tipo de processo que limita a corrente através do material é o que define qual modelo é melhor ajustado para a análise do transporte de cargas no mesmo. A mobilidade dos portadores pode ser calculada das curvas $J(V)$ apenas nos regimes de carga espacial ou injeção termoiônica. Quando a mobilidade depende do campo aplicado, sua determinação se torna bastante complicada, pois o campo elétrico dentro do material não é constante, levando a valores de mobilidade que variam com o campo[73]. Nesses casos, outras técnicas devem ser utilizadas para o cálculo de μ .

2.2.2 Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC)

O modelo mais simples usado na análise do transporte de cargas é o modelo de **corrente limitada por carga espacial** (*space charge limited current-SCLC*), desenvolvido por Lampert[72]. Neste modelo as alturas de barreira para injeção são desprezíveis, de forma a não haver limitação devido às propriedades de interface[74]. As curvas características de $J(V)$, medidas numa amostra em estrutura sanduíche do tipo eletrodo₁/polímero/eletrodo₂, podem apresentar três regiões distintas. Na primeira região, para baixos campos aplicados, o transporte é feito pelos portadores intrínsecos do material e a corrente obedece a lei de Ohm. Na segunda região, para maiores campos, portadores de carga são injetados no material pelos eletrodos, possuindo energia suficiente para acessar níveis de armadilhas ou estados de transporte. O preenchimento de armadilhas leva a um aumento da corrente, uma vez que todas as cargas injetadas passam a acessar os sítios de transporte. Na terceira região, onde as armadilhas já estão preenchidas, a densidade de corrente é limitada por carga espacial, e a corrente é descrita pela lei de Mott-Gurney[75]. A Figura 2.16 apresenta o resultado da curva de corrente em função da tensão para um polímero semiconductor, mostrando as três regiões que governam o transporte de cargas[76].

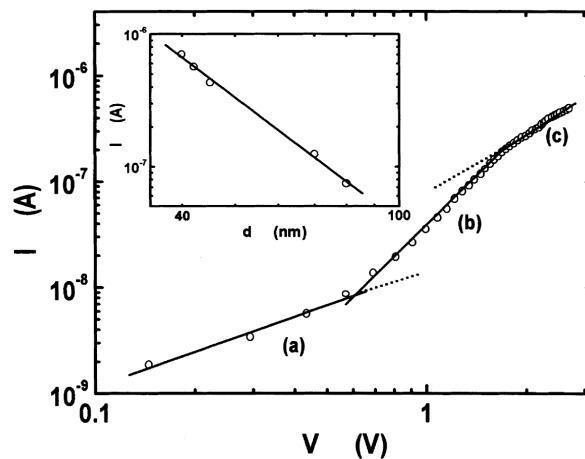


Figura 2.16: Curva de corrente em função da tensão para um dispositivo polimérico mostrando as três regiões observadas para o caso do transporte limitado pelas propriedades do material, representadas por (a) região ôhmica, (b) preenchimento de armadilhas e (c) carga espacial com armadilhas preenchidas. A curva “inset” mostra a dependência da corrente com a espessura do filme[76].

Região Ôhmica

Para baixos campos, a densidade de portadores gerados termicamente ou quimicamente (n_0) é alta em relação à densidade de portadores presos em armadilhas. Nessa situação, o campo elétrico dentro do material é uniforme e a quantidade de portadores é constante. A densidade de corrente é considerada uniforme e obedece a lei de Ohm, podendo ser escrita como[69]

$$J = n_0 q \mu F \quad (2.4)$$

onde q é a unidade fundamental de carga ($1,60 \times 10^{-19}$ C), μ a mobilidade e F o campo elétrico aplicado.

Região de Carga Espacial

No modelo de corrente limitada por carga espacial, existe uma faixa de valores de densidade de corrente que é muito bem definida pela lei de Mott e Gurney, expressa pela equação[75]

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (2.5)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do polímero, V a tensão aplicada e d a espessura do filme polimérico. A permissividade ϵ depende do campo de forma complexa, mas pode ser suposta constante em algumas aproximações[70]. A equação 2.5 é válida somente no caso de um material livre de armadilhas, ou seja, quando apenas os portadores livres participam do transporte. Quando o semicondutor possui armadilhas, as cargas aprisionadas também contribuem para a densidade de corrente, que deve ser expressa em termos da mobilidade efetiva (μ_{EFF}) dos portadores de carga, dada por[75]

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \mu_{EFF} \epsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (2.6)$$

onde μ_{EFF} depende da densidade de portadores livres (n_{PL}) em relação à densidade total de portadores (n_{PT}), dada por[70]

$$\mu_{EFF} = \mu \frac{n_{PL}}{n_{PT}} = \mu \frac{n_{PL}}{n_{PL} + n_{PC}} \quad (2.7)$$

onde n_{PC} é a densidade de portadores capturados em armadilhas.

2.2.3 Injeção Termoiônica

Quando as barreiras de injeção nas interfaces são muito altas, a limitação no transporte de cargas ocorre devido às alturas de barreira, pela dificuldade em injetar cargas no material. No modelo de **injeção termoiônica** a altura de barreira na interface é da ordem da energia térmica dos portadores de carga ($\varphi \approx k_B T$), onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura de medida. De acordo com este modelo, os portadores de carga possuem energia térmica suficiente para saltar por cima da barreira de potencial, como mostra a Figura 2.17 (a).

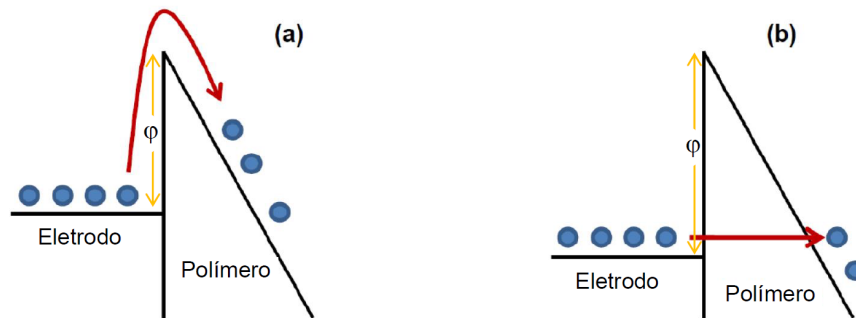


Figura 2.17: Esquema ilustrativo dos modelos de (a) injeção termoiônica e (b) injeção por tunelamento, onde φ representa a altura da barreira triangular.

O modelo de injeção termoiônica foi descrito pela primeira vez pela equação de Richardson-Schottky para interface metal/vácuo[77]. Porém essa equação não é uma boa aproximação para descrever sólidos com baixa mobilidade, como é o caso da grande maioria dos polímeros semicondutores. Para esses casos o modelo proposto por Simmons[78] é mais adequado, onde a densidade de corrente é descrita pela equação

$$J = qN_v\mu F \exp\left(\frac{-\varphi + \beta F^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

onde N_v é a densidade de estados energéticos, φ é a altura de barreira na interface, T a temperatura e β é dado pela relação

$$\beta = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

onde ϵ é a permissividade elétrica do material. A equação 2.8 mostra que a densidade de corrente é fortemente dependente da temperatura e a mobilidade só pode ser estimada se as propriedades de interface forem conhecidas.

2.2.4 Injeção por Tunelamento

Neste modelo o transporte de cargas também é limitado pelas alturas de barreira nas interfaces, dificultando a injeção de portadores dos eletrodos para o polímero. No modelo de **injeção por tunelamento**, também conhecido como emissão de campo, a altura de barreira é muito maior que a energia térmica dos portadores de carga ($\varphi \gg kT$) e eles não conseguem saltá-la. Porém, devido à existência de altos campos elétricos, os portadores podem vir a tunelar através da barreira, como mostra a Figura 2.17 (b). A densidade de corrente de tunelamento depende do formato da barreira e de sua altura e foi primeiramente descrita pelo modelo de Fowler-Nordheim[79], para uma barreira triangular, expressa por

$$J \propto F^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qhF}\right) \quad (2.10)$$

onde m^* é a massa efetiva do portador e h é a constante de Planck. O modelo de Fowler-Nordheim descreve bem o comportamento de densidade de corrente para altos campos, desde que não exista dependência com a temperatura. Para o regime de baixos campos, uma correção foi proposta por Koehler *et al.*[80], considerando a dependência da densidade de corrente com a temperatura, expressa por

$$J(T) = \frac{q^2\pi kT}{h^2} \sqrt{\frac{m^*}{2\varphi}} F \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qhF}\right) \frac{1}{\text{sen}(\beta\pi k_B T)} \quad (2.11)$$

onde β é descrito por

$$\beta = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}\varphi}{qhF} \quad (2.12)$$

A densidade de corrente, mesmo com a correção, depende fracamente da temperatura. De fato, a temperatura tem maior efeito sobre a densidade de estados. A correção proposta pela equação 2.11 considera a distribuição de Fermi a temperaturas maiores que zero Kelvin, o que insere termos dependentes de T . Os modelos de injeção por tunelamento não podem ser usados para o cálculo de mobilidade, pois a densidade de corrente não depende de μ .

2.3 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma poderosa ferramenta no estudo de transporte de cargas e processos de relaxação em dispositivos de estado sólido, onde as características elétricas do material são medidas em domínio de frequência[81]. Esta técnica permite obter, simultaneamente, os valores de mobilidade de elétrons e buracos. No domínio de frequência, a impedância exibe uma dependência específica, governada pela injeção de portadores de carga no polímero semiconductor. Dessa forma, para cada portador de carga específico, a mobilidade pode ser claramente separada[82]. Uma vez que a impedância (Z) é o inverso da admitância (Y), essa técnica é muitas vezes chamada de espectroscopia de admitância.

A admitância Y_{dc} (corrente contínua) é definida como a razão entre corrente e tensão ($Y_{dc} = I/V$). A admitância Y_{ac} (corrente alternada) é dada pela derivada da corrente em função da tensão ($Y_{ac} = dI/dV$), onde $Y_{ac} \neq Y_{dc}$, como mostra a Figura 2.18 (a). Apesar da simplicidade na definição, para materiais que não obedecem a lei de Ohm, a forma da admitância pode ser bastante complicada uma vez que: I pode ser uma função não linear de V ; I e V podem ter diferenças de fase e tempos de atraso; I pode depender de uma frequência de sondagem. A diferença de fase entre I e V , é melhor descrita utilizando a admitância em sua forma complexa dada por[83]

$$Y_{ac} = G + iB \quad (2.13)$$

onde G é a condutância e B a susceptância.

A espectroscopia de impedância consiste na aplicação de uma tensão $V(t)$ composta por um sinal **dc** e um sinal **ac**, onde[83]

$$V(t) = V_{dc} + V_{ac}\text{sen}(\omega t) \quad (2.14)$$

onde V_{ac} é a amplitude do sinal senoidal e ω a frequência angular. A resposta é uma corrente $I(t)$ constituída por uma parte **dc** e uma **ac**. Para pequenas amplitudes V_{ac} , entre 0,1 V e 1,0 V em varreduras acima de 0,1 Hz[84], a corrente $I(t)$ possui a mesma frequência ω que $V(t)$, porém defasada de um ângulo de fase θ , ou seja

$$I(t) = I_{dc} + I_{ac}\text{sen}(\omega t + \theta) \quad (2.15)$$

onde θ é a diferença de fase entre os sinais de $I(t)$ e $V(t)$. A Figura 2.18 (b), mostra uma medida de admitância a partir da aplicação de uma pequena tensão V_{ac} sobreposta a uma tensão V_{dc} , onde a resposta é a corrente $I(t)$.

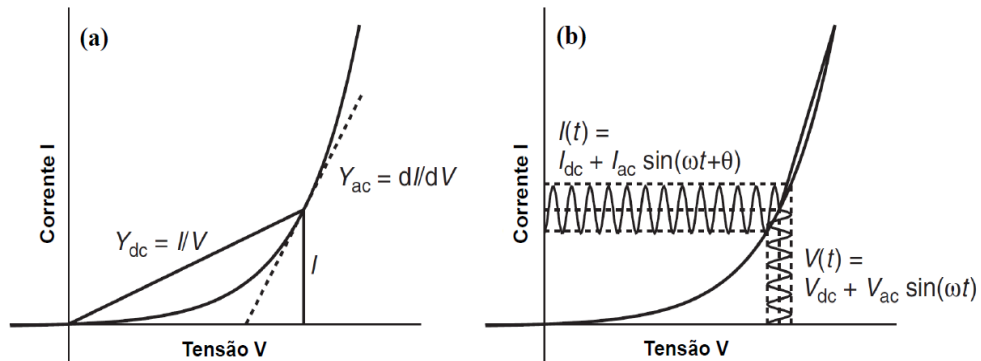


Figura 2.18: (a) Curva $I(V)$ mostrando a diferença entre as admitâncias Y_{ac} e Y_{dc} . A admitância Y_{dc} é a razão entre a corrente e tensão enquanto que a admitância Y_{ac} é a derivada da corrente em função da tensão. (b) Medida da admitância Y_{ac} pela aplicação de um pequeno sinal de tensão **ac** sobreposto a um sinal de tensão **dc**. A resposta é uma corrente **dc** e um sinal de corrente **ac** fora de fase em relação a tensão aplicada. Adaptada da referência [83]

A equação 2.13 pode ser reescrita em função da amplitude dos sinais de corrente e tensão, responsáveis pelos valores de condutância e susceptância, onde

$$Y_{ac} = \frac{I_{ac} \cos \theta}{V_{ac}} + i \frac{I_{ac} \sin \theta}{V_{ac}} \quad (2.16)$$

A análise da admitância complexa em função da frequência (f) pode ser utilizada no cálculo da mobilidade dos portadores de carga injetados num polímero. Uma das técnicas consiste em medir a susceptância diferencial negativa, cuja curva é obtida pelo negativo da diferença entre as curvas de susceptância com e sem tensão d_c aplicada. Esses valores podem ser representados por[85]

$$-\Delta B = \omega C_0 - \text{Im}(Y_{ac}) \quad (2.17)$$

onde C_0 é a capacitância geométrica ($C_0 = \epsilon A/d$). Numa condição de ressonância, a susceptância diferencial negativa apresenta um máximo em função de f . Nesta frequência a maior parte das cargas pode ser transportada de um lado a outro sem defasagem da corrente em relação ao sinal de tensão[86]. O tempo de trânsito (τ) de um portador de carga está relacionado à frequência de ressonância (f_r) pela expressão

$$\tau = \frac{1}{\omega_r} = \frac{1}{2\pi f_r} \quad (2.18)$$

onde ω_r é a frequência radial referente ao pico da susceptância diferencial negativa[87]. Substituindo τ na equação 2.3, a mobilidade pode ser calculada por

$$\mu = \frac{(2\pi f_r) d^2}{V_{dc}} \quad (2.19)$$

Como as taxas de liberação de cargas de armadilhas profundas são muito menores que 1 s^{-1} , efeitos de armadilhas podem ser desprezados. Essa aproximação só é possível uma vez que as faixas de frequências utilizadas nas medidas de impedância (entre 10^2 Hz e 10^6 Hz) são muito maiores que as faixas onde os efeitos de armadilhas são relevantes. Essa é uma das grandes vantagens em utilizar a técnica de espectroscopia de impedância na determinação de mobilidade de portadores de carga frente a outras técnicas amplamente utilizadas como as curvas $J(V)$ e TOF (*time of fly*), conhecida como tempo de voo.

2.4 Corrente Termicamente Estimulada

O método de medida de corrente termicamente estimulada (TSC) é muito utilizado na análise de concentração de portadores de carga em dielétricos, na identificação e análise de processos de reorientação de dipolos nesses materiais, bem como no estudo de relaxações moleculares de polímeros isolantes[88, 89]. Em polímeros semicondutores, o método de TSC é eficiente no cálculo da densidade de armadilhas no material e seus níveis de energia[90, 91, 148, 92]. A técnica de TSC consiste em obter picos de relaxação do polímero através da medida de corrente em função da temperatura, como mostra a Figura 2.19.

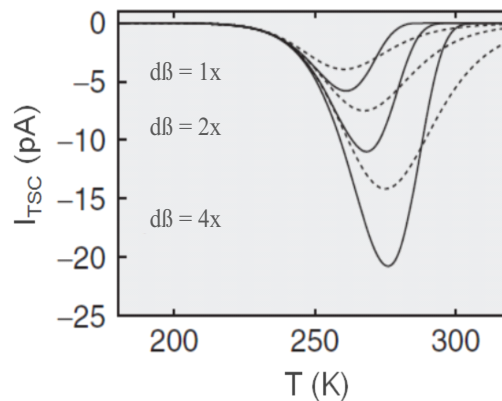


Figura 2.19: Curva característica de TSC para um polímero semicondutor. As linhas sólidas representam as curvas experimentais com diferentes taxas de aquecimento ($d\beta$) e as linhas pontilhadas os ajustes teóricos para o cálculo da área[83].

Num experimento de TSC o dispositivo é construído na forma de um capacitor de placas planas e paralelas, mostrado na seção 3.4.1. Ele é polarizado por um campo elétrico externo, numa temperatura T_P . Devido à diferença de potencial ocorre acúmulo de cargas positivas e negativas nos eletrodos, criando um campo elétrico interno no semicondutor, que atua nos portadores de carga preenchendo os níveis de armadilhas. Com o campo aplicado, o dispositivo é resfriado até uma temperatura $T_0 \ll T_P$, tirando energia térmica dos portadores e impedindo que estes possam ser liberados das armadilhas. Na temperatura T_0 o campo é retirado e o dispositivo é aquecido até uma temperatura final T_F , com uma taxa de aquecimento (β) constante. Durante o aquecimento, os portadores de carga adquirem energia suficiente para serem liberados das armadilhas alterando o campo elétrico local. Ao

serem coletados pelos eletrodos eles fornecem corrente elétrica para o circuito externo, que é registrada na forma de picos de corrente em função da temperatura. A Figura 2.20 mostra o comportamento do dispositivo durante uma medida de TSC.

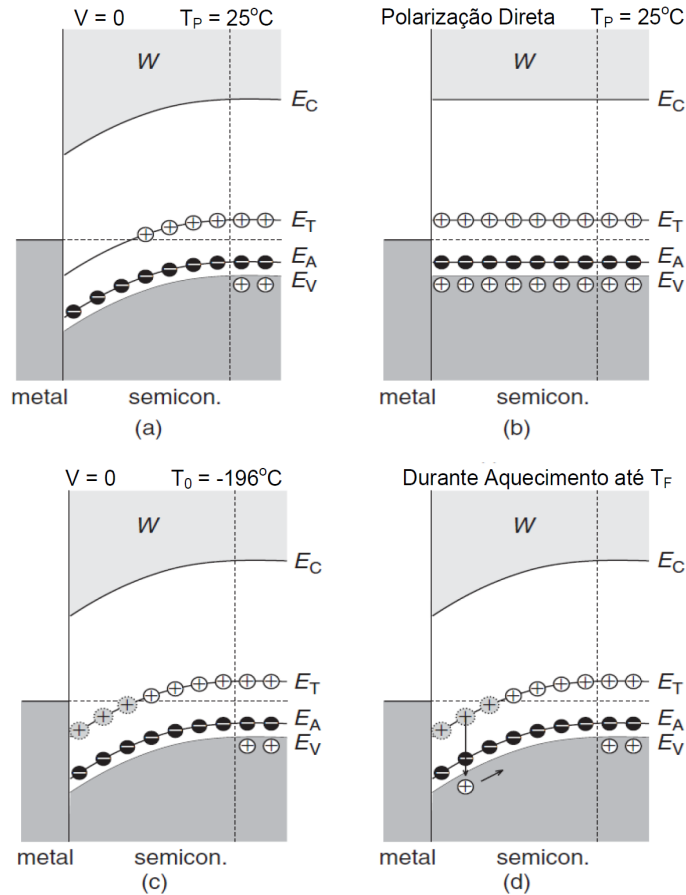


Figura 2.20: Esquema ilustrativo do dispositivo numa medida de TSC: (a) Em equilíbrio térmico à temperatura ambiente T_P sem campo elétrico aplicado, uma região de armadilhas ocupadas e outra de armadilhas desocupadas são observadas. (b) Em equilíbrio térmico sob T_P com campo aplicado, todas as armadilhas são preenchidas. (c) Em equilíbrio térmico à baixa temperatura T_0 e com o campo retirado, a taxa de emissão de buracos é quase nula. (d) Com o aumento da temperatura até T_F , a emissão dos buracos volta a ser significativa. Após todos os buracos serem emitidos o sistema retorna a situação (a). As energias E_C e E_V representam as bandas de valência e condução do material, enquanto as energias E_A e E_T são os níveis de armadilhas abaixo e acima do nível de Fermi. Adaptada da referência [83].

A resposta do material está associada à corrente necessária para reestabelecer uma condição de equilíbrio. Na temperatura T_P , o dispositivo está em equilíbrio térmico, onde todos os níveis de energia abaixo do nível de Fermi estão negativamente ionizados [Figura 2.20 (a)]. O campo elétrico é aplicado de forma a alinhar as bandas de energia na interface, o que coloca os níveis de armadilhas acima do nível de Fermi [Figura 2.20 (b)], dando tempo suficiente para buracos serem capturados por essas armadilhas. A temperatura é diminuída até T_0 , onde o campo é retirado. As bandas de energia restauram imediatamente sua configuração inicial, levando novamente os níveis de armadilhas para posições abaixo do nível de Fermi [Figura 2.20 (c)]. Porém a taxa de emissão dos portadores de carga a partir desses níveis é praticamente nula para baixas temperaturas. Em outras palavras, o dispositivo permanece fora do equilíbrio. Durante o aquecimento até a temperatura T_F , a taxa de emissão de buracos dos níveis de armadilhas aumenta gradualmente até um ponto onde a emissão torna-se substancial [Figura 2.20 (d)]. Os buracos emitidos difundem pelo material sob a ação do campo elétrico interno e são coletados pelo eletrodo negativo, contribuindo para a medida de corrente. Considerando que todos os portadores são liberados das armadilhas, o dispositivo está de volta à sua condição de equilíbrio, representada na Figura 2.20 (a), onde a corrente cai a zero.

Pelo experimento de TSC descrito acima, é possível determinar a energia de ativação (E_n) necessária para liberar os portadores de carga das armadilhas. Cada pico de corrente na curva de TSC, corresponde ao processo de relaxação de um determinado mecanismo, acionado por uma temperatura específica (T_n). Através dessa temperatura é possível calcular a energia de ativação de qualquer mecanismo envolvido no processo. As temperaturas T_n e suas respectivas energias de ativação estão relacionadas através da seguinte expressão[83]

$$\ln \left(\frac{T_n^4}{\beta} \right) = \frac{E_n}{k_B T_n} + \ln \left(\frac{E_n}{\sigma \gamma k_B} \right) \quad (2.20)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, σ e γ são fatores que dependem da temperatura e β é a taxa de aquecimento durante a medida. Reagrupando os termos obtém-se

$$\frac{E_n}{k_B T_n} = \ln\left(\frac{T_n^4}{\beta}\right) + \ln\left(\frac{E_n}{\sigma \gamma k_B}\right) \quad (2.21)$$

Para temperaturas $T_n > 100$ K, o primeiro termo do lado direito da equação 2.21 domina o segundo termo e a energia de ativação pode ser calculada usando a seguinte aproximação[93]

$$E_n = k_B T_n \cdot \ln\left(\frac{T_n^4}{\beta}\right) \quad (2.22)$$

onde cada temperatura de pico T_n está relacionada a uma energia de ativação E_n . Outra maneira de se calcular a energia de ativação é realizar várias medidas com diferentes taxas de aquecimento, como mostrado na Figura 2.19. Ao construir o gráfico de $\ln\left(\frac{T_n^4}{\beta}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_n}\right)$, o coeficiente angular da reta é igual a $\left(\frac{E_n}{k_B}\right)$, o que recai no modelo proposto por Debye, onde a corrente de TSC é expressa pela equação de Arrhenius[94], dada por

$$I(T) = I_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

onde I_0 é o fator pré-exponencial de corrente. Segundo o modelo de Debye, a energia de ativação pode ser determinada utilizando a equação linearizada

$$\ln I(T) = \ln I_0 - \left(\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

onde $\frac{E_n}{k_B}$ é o coeficiente angular da curva de $\ln I(T)$ versus $\frac{1}{T}$.

Quando o material possui um único nível de armadilha, a forma da curva de TSC é bem comportada, semelhante à curva apresentada na Figura 2.19. Porém na maioria das vezes o polímero possui vários níveis de armadilhas distribuídos dentro da banda proibida. Nesses casos, as contribuições de diferentes armadilhas podem se sobrepor, formando um padrão de curva onde é muito difícil localizar com precisão as temperaturas T_n ou determinar a diferença entre duas temperaturas muito próximas. Uma saída para analisar materiais com esse comportamento é utilizar o

método da superposição de picos desenvolvido por Cowell e Woods[95]. Neste método, a curva total de TSC, resultante de diversos níveis de armadilhas discretos, pode ser aproximada pela soma das curvas individuais de cada armadilha, como mostrado na Figura 2.21.

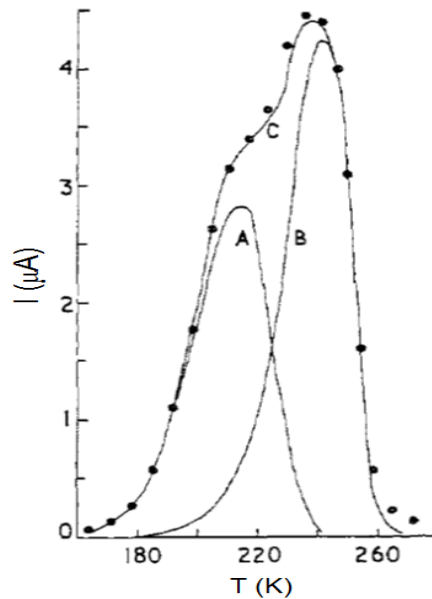


Figura 2.21: Curva de TSC analisada a partir do método de Cowell e Woods. Os pontos representam a curva experimental e a curva C representa a curva teórica resultante da sobreposição das curvas A e B . Adaptada da referência [95].

Na figura acima, as curvas A e B são referentes a dois níveis de armadilhas distintos. A sobreposição dessas duas curvas, fornece a curva teórica C , que se ajusta com excelente aproximação à medida experimental representada pelos pontos no gráfico. O método de Cowell e Woods foi primeiramente desenvolvido para níveis de armadilhas discretos, mas pode ser estendido para níveis contínuos de armadilhas tanto de elétrons como para buracos[96].

A densidade total de armadilhas (n_t) no polímero pode ser obtida pelo gráfico da corrente em função do tempo. Assumindo que todas as armadilhas foram preenchidas, a expressão para o cálculo de n_t é dada por[97]

$$\int Idt \leq e \cdot n_t \cdot \vartheta \quad (2.25)$$

onde e é a unidade fundamental de carga ($1,60 \times 10^{-19}\text{C}$), ϑ é o volume do dispositivo (área ativa x espessura do filme) e a integral equivale à carga total capturada. Num experimento de TSC a carga total também pode ser obtida da curva da corrente em função da temperatura. A equação 2.25 pode ser reescrita como

$$\frac{1}{\beta} \int I_{TSC} dT \leq e \cdot n_t \cdot \vartheta \quad (2.26)$$

2.5 Dispositivos Fotovoltaicos

2.5.1 Breve Histórico

O início do estudo de propriedades fotovoltaicas em materiais poliméricos é normalmente atribuído à Becquerel, que detectou corrente elétrica em eletrodos de platina cobertos com brometo e cloreto de prata quando iluminados em solução aquosa[98]. Os primeiros relatos de fotocondutividade foram feitos por Smith e Adams, trabalhando com selênio, em 1873 e 1896, respectivamente[99, 100]. Apenas em 1906 por Pochetino[101] e 1913 por Volmer[102], que o efeito de fotocondutividade foi pela primeira vez observado num material orgânico, o antraceno.

O interesse pela investigação das propriedades elétricas e morfológicas de compostos orgânicos, ganhou impulso ao final da década de 50 e início da década de 60. Em 1963, M. Pope *et al.*[103] descobrem o fenômeno da eletroluminescência em cristais orgânicos. Em 1977, o primeiro polímero conjugado condutor, o poliacetileno dopado com iodo, foi produzido por Shirakawa *et al.*[36]. Em 1987, Tang *et al.*[104] desenvolveram o primeiro diodo emissor de luz orgânico, constituído de uma camada de tri(8-hidroxiquinolina de alumínio) (Alq_3) e uma camada de diamina. A partir de 1990, os materiais orgânicos, mais especificamente os polímeros conjugados, passaram a despertar grande interesse tecnológico. Com a descoberta do fenômeno da eletroluminescência em filmes finos de poli(p-fenilenovinileno) (PPV)[105], iniciou-se a fase da pesquisa em polímeros visando sua utilização em dispositivos optoeletrônicos, incluindo os dispositivos fotovoltaicos. Atualmente a pesquisa voltada à síntese

e caracterização de novos polímeros com propriedades semicondutoras tem atraído o interesse de vários grupos de pesquisa no mundo.

2.5.2 Princípio de Funcionamento

A função básica de um dispositivo fotovoltaico é converter energia luminosa em elétrica. Esses dispositivos são divididos em duas classes, dependendo de sua aplicação tecnológica: detectores de luz (fotodiodos) e conversores de energia luminosa (células solares). O dispositivo fotovoltaico mais simples é composto por camada única polimérica (monocamada) disposta entre dois eletrodos de diferentes funções trabalho (Φ). Um dos eletrodos deve ser condutor e transparente para permitir a entrada da luz no dispositivo. Os materiais mais utilizados geralmente nessa função são óxido de estanho (TO), óxido de estanho dopado com índio (ITO) ou óxido de estanho dopado com fluor (FTO). O segundo eletrodo é geralmente composto por um metal (alumínio, ouro, cálcio, etc), escolhido de forma que sua função trabalho seja diferente do primeiro eletrodo. A Figura 2.22 ilustra o princípio de funcionamento do dispositivo monocamada.

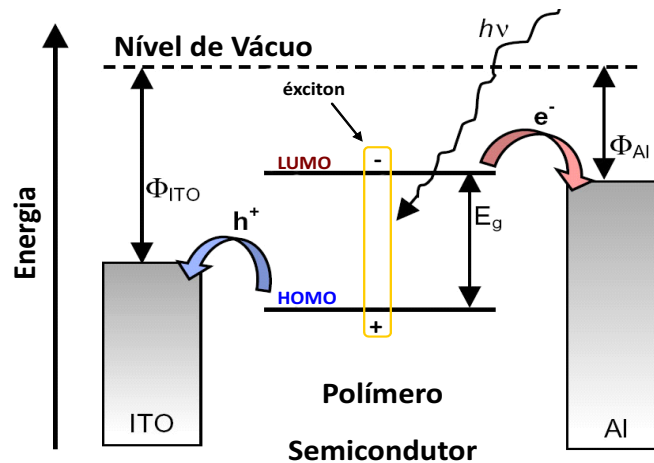


Figura 2.22: Princípio de funcionamento do dispositivo monocamada: quando luz monocromática de energia $h\nu = E_g$, incide no dispositivo (onde E_g é a energia da banda proibida do polímero), um elétron (e^-) é promovido do HOMO para o LUMO, deixando um buraco (h^+) para trás, formando um par elétron-buraco acoplado chamado de éxciton. Adaptada da referência [18].

Para o bom funcionamento do dispositivo é necessário que o polímero absorva fótons com energia $h\nu$ igual ou maior que sua energia de banda proibida E_g . Com isso, elétrons são promovidos do nível HOMO para o LUMO, formando o par elétron-buraco acoplado (*éxciton*). Para a geração de corrente elétrica, os éxcitons devem ser dissociados em cargas livres para serem coletados pelos eletrodos, como mostrado na Figura 2.22.

Dispositivos construídos com monocamadas poliméricas não costumam apresentar boas eficiências, pois a geração, transporte e dissociação dos éxcitons, assim como a coleta dos portadores de carga pelos eletrodos, não ocorre com muita facilidade. Uma maneira de resolver o problema de baixas eficiências é a construção de dispositivos com bicamada ativa, utilizando materiais com diferentes valores de HOMO e LUMO, como mostra a Figura 2.23.

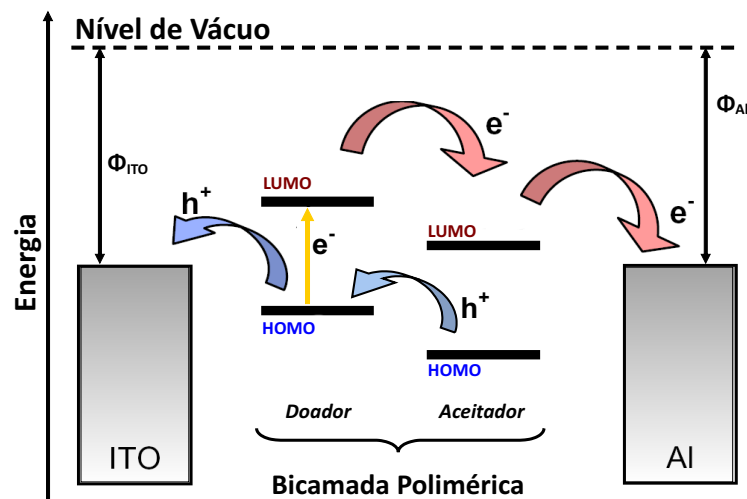


Figura 2.23: *Princípio de funcionamento de um dispositivo bicamada. Adaptada da referência [18].*

Primeiro o elétron é promovido do HOMO para o LUMO do material doador, gerando um éxciton, que pode se dissociar (seta para cima). Se o LUMO do material aceitador é suficientemente menor que o LUMO do material doador, o elétron excitado relaxa no LUMO do aceitador, separando-se do buraco[18]. De fato, a dissociação dos éxcitons é muito mais eficiente na interface doador/aceitador do que na interface com os eletrodos de um dispositivo monocamada. Um dos materiais mais utilizados na eletrônica orgânica como aceitador de elétrons é o fulereno C_{60} , que

pode aceitar até seis elétrons por molécula. Além da alta afinidade eletrônica o C_{60} apresenta boa condutividade eletrônica. A presença do filme de C_{60} na bicamada ativa melhora os processos de transferência de cargas, pois aumenta a dissociação dos pares elétron-buraco e diminui a recombinação dos portadores de carga[106]. O primeiro trabalho relatando as propriedades elétricas de um dispositivo bicamada utilizando C_{60} foi realizado por Sariciftci *et al.*[107]. Neste trabalho, o dispositivo de estrutura ITO/MEH-PPV/ C_{60} /Au, apresentou fotocorrente vinte vezes maior que para o caso do dispositivo monocamada.

Como a separação de cargas é mais eficiente na interface doador/aceitador, apesar da melhora na separação, a eficiência do dispositivo fica limitada pelas regiões em torno dessas interfaces. Na maioria dos dispositivos fotovoltaicos, as áreas ativas são da ordem de 10^{-6} m² com espessura em torno de 100 nm, de forma a absorver a maior quantidade de luz incidente. Filmes poliméricos com maiores espessuras aumentam a quantidade de luz absorvida, mas por outro lado, diminuem a quantidade de cargas dissociadas na interface, devido à baixa difusão de éxcitons[108]. Este problema pode ser superado pelo conceito de heterojunção de volume, conhecido por heterojunção *bulk*. Num dispositivo heterojunção, o filme polimérico é formado por uma blenda composta por dois materiais, um doador e outro aceitador de elétrons, onde a interface entre os dois materiais ocorre no volume do polímero. A Figura 2.24 mostra o esquema de um dispositivo heterojunção, indicando as interfaces formadas entre doador/aceitador e o processo de transferência de cargas entre eles.

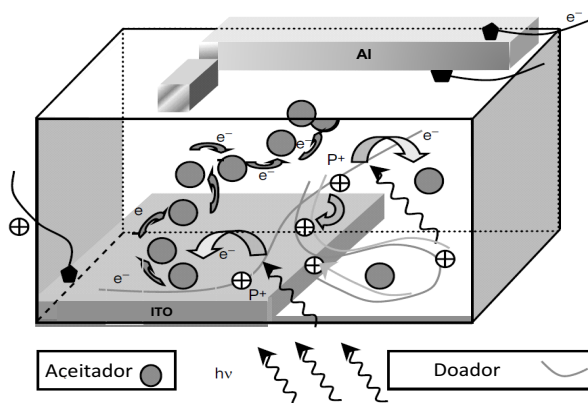


Figura 2.24: Esquema do dispositivo heterojunção mostrando as interfaces formadas no *bulk* da blenda polimérica e o processo de transferência de cargas entre os materiais doador/aceitador. Adaptada da referência[109].

Um dos pontos que mais influenciam nas propriedades de dispositivos fotovoltaicos construídos com heterojunções *bulk* é o controle da morfologia. Este importante parâmetro depende principalmente da escolha do solvente, da técnica de deposição, velocidade de evaporação, solubilidade e miscibilidade entre doador/aceitador[109]. Um dos materiais mais utilizados nessas heterojunções é o derivado de fulereno C_{61} (PCBM), que apresenta boa morfologia em blendas formadas a partir de vários tipos de solventes orgânicos[110]. A vantagem desses dispositivos vai desde a fácil processabilidade dos filmes até a grande variedade de materiais e solventes disponíveis para a confecção das blendas. Além da morfologia, os materiais dos eletrodos também desempenham um papel importante na otimização desses dispositivos.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

Este capítulo aborda detalhes dos processos experimentais envolvidos na caracterização dos materiais.

3.1 Materiais Utilizados

Os polímeros semicondutores investigados nesse trabalho foram: poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular, fabricado pela *Luminescence Technology Corporation-LUMTEC*, com massa molar de 45.000 g/mol, poli[2,7-9,9-di-n-hexil-fluoreno-*alt*-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)] (L32) e poli[2,7-9,9-di-n-hexil-fluoreno-*alt*-(2,3,5-benzotiadiazol)] (L32B), ambos sintetizados pelo Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, apresentando massas molares iguais a 19.000 g/mol e 6.800 g/mol, respectivamente. As rotas de síntese do L32 e L32B foram baseadas na reação de acoplamento Suzuki, descritas com detalhes por Casemiro[112].

O P3HT é um dos polímeros semicondutores mais utilizados na construção de dispositivos fotovoltaicos devido a algumas propriedades como alto grau de cristalinidade, espectro de absorção na região do vermelho, boa mobilidade de buracos e energia de *gap* favorável à transferência de cargas[113]. Por essa razão, ele foi utilizado como base de comparação para os resultados obtidos neste trabalho. O L32 é um copolímero contendo fluoreno conjugado com a unidade heterocíclica etilenodioxitiofeno (EDOT). O EDOT é conhecido por atuar como um bom doador de elétrons[114, 115], conferindo ao L32 uma característica de copolímero com estrutura tipo doador-aceitador (D-A)[116]. O L32B é um copolímero em blocos, onde um

bloco é composto pela estrutura do L32 e outro bloco é composto por uma estrutura contendo fluoreno conjugado com a unidade heterocíclica benzotiadiazol (Bz), que atua como um forte aceitador de elétrons, o que confere ao L32B uma característica de estrutura D-A. A Figura 3.1 mostra as estruturas químicas dos polímeros analisados neste trabalho.

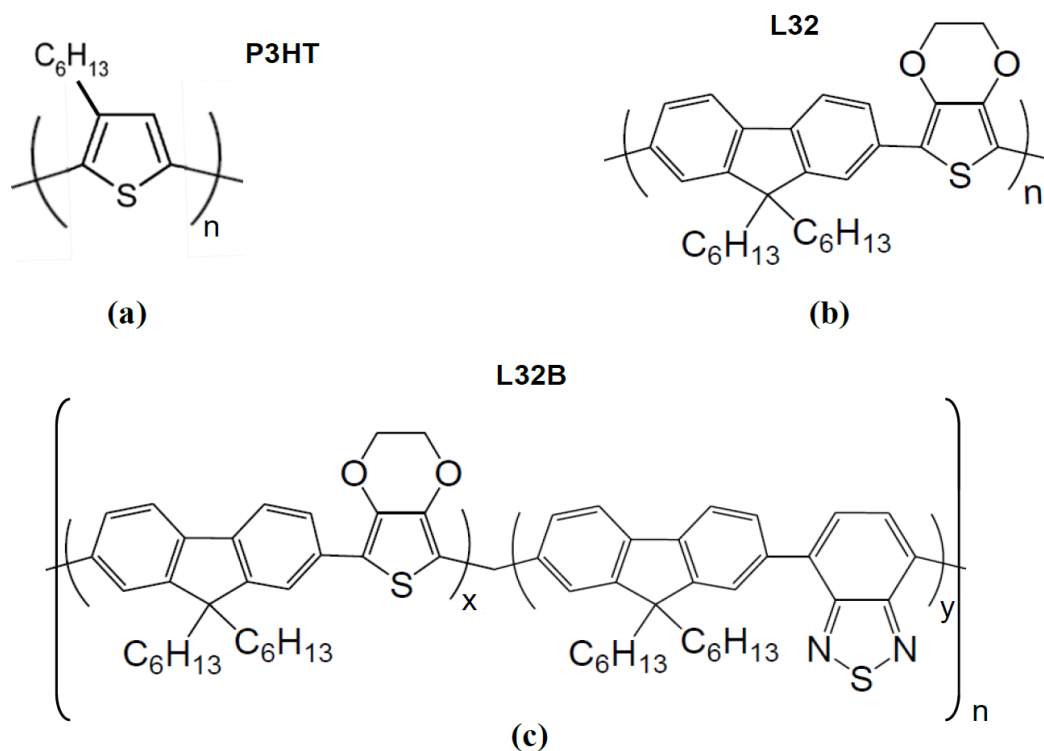


Figura 3.1: Estrutura química dos polímeros (a) P3HT, (b) L32 e (c) L32B.

3.2 Propriedades Térmicas

3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma importante ferramenta na determinação de temperaturas associadas às transições termodinâmicas de materiais poliméricos[117]. O método de DSC considera as diferenças de temperatura entre a amostra a ser investigada e um material de referência. As variações de temperatura estão relacionadas a eventos que representam transições térmicas. Essas

transições por sua vez, estão relacionadas a certas temperaturas de transição. Nessas temperaturas, energia térmica é liberada ou absorvida pela amostra, levando a um sinal característico durante uma varredura da taxa do fluxo de calor em função da temperatura[118]. A Figura 3.2 mostra o esquema ilustrativo de um sistema para medida de DSC.

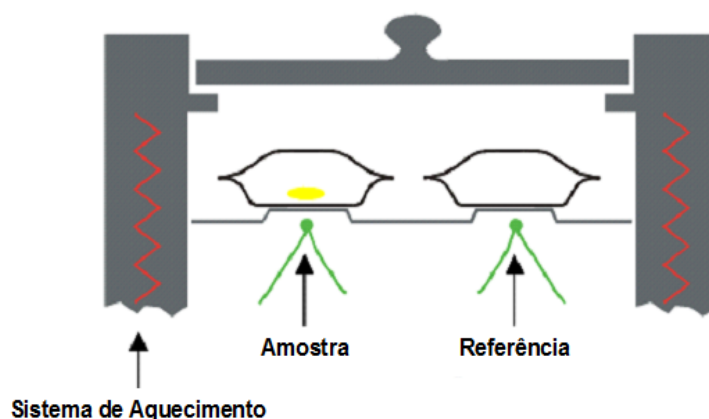


Figura 3.2: Esquema ilustrativo de um sistema de medida de DSC. A amostra a ser medida é colocada junto a um material de referência cujas transições termodinâmicas são conhecidas. Amostra e referência são aquecidas a mesma taxa, de forma que variações observadas em relação as transições do material de referência são medidas por um sensor de fluxo de calor. As variações representam calor absorvido ou liberado pela amostra durante o aquecimento. Figura adaptada da referência[117].

As principais transições térmicas são caracterizadas por: transição vítrea, cristalização e fusão. A transição vítrea (T_g) se refere à transição do estado vítreo para o estado borrachoso. Em seguida, a cristalização (T_{ct}) que indica a transição do estado borrachoso para o cristalino. Por fim, a fusão (T_m) que representa a transição do estado cristalino para o líquido[120]. A Figura 3.3 apresenta o resultado de DSC para o poli-eter-eter-cetona (PEEK), mostrando as principais transições termodinâmicas que podem ser observadas em polímeros semi-cristalinos[119]. Muitas características importantes dos polímeros podem ser analisadas através das temperaturas de transição, dentre elas grau de cristalinidade, composição, concentração de impurezas, miscibilidade em blendas poliméricas, etc[121].

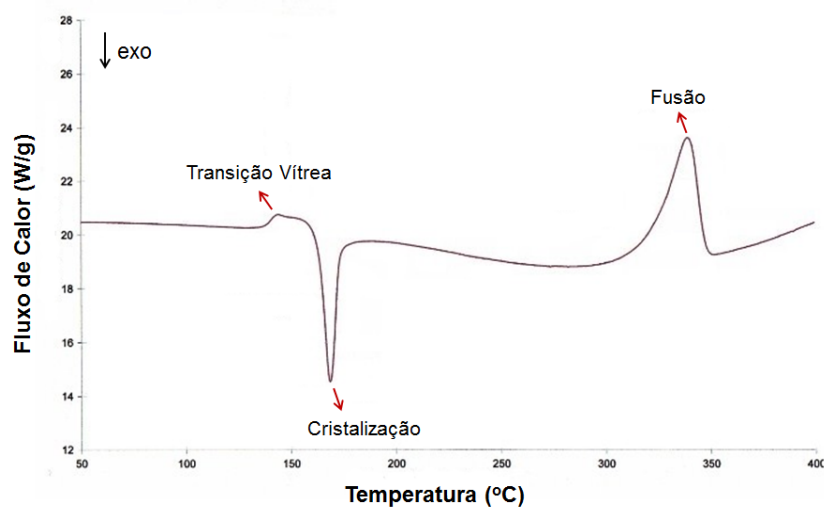


Figura 3.3: Curva de DSC obtida para o poli-eter-eter-cetona (PEEK), mostrando as principais transições termodinâmicas observadas para esse material. Adaptada da referência [119]

Neste trabalho, as medidas de DSC foram realizadas no aparelho *Netzsch* DSC 204 F1, com cadinho de alumínio como referência e configuração mostrada na Figura 3.2. Uma quantidade de 6 a 7 mg de cada polímero foi utilizada para aquisição dos resultados. Os materiais foram aquecidos de 20 °C a 350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

3.2.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) fornece informações relacionadas à perda de massa de um material em função da temperatura de aquecimento. Um polímero pode apresentar uma ou mais perdas de massa, relacionadas a diferentes temperaturas, que dependem basicamente da estrutura do material. Essas temperaturas são chamadas de temperaturas de degradação térmica (T_{dg}) do polímero. Os processos de degradação estão relacionados a reações químicas, intra ou intermoleculares, que alteram as propriedades do material. Esses processos podem ser associados ao rompimento de ligações químicas na cadeia principal ou nas cadeias laterais, reações de oxidação, despolimerização, etc. A principal informação fornecida pela análise da curva de TGA refere-se à estabilidade térmica do material[122]. A Figura 3.4 mostra o termograma obtido para o PVC (policloreto de vinila) caracterizado pela existência

de dois eventos de degradação. O primeiro com perda de massa de 65 % acima de 250 °C, referente à eliminação de HCl resultante da quebra das ligações C-Cl. O segundo evento ocorre após 400 °C com perda de massa de 35 % associado à quebra das ligações C=C.

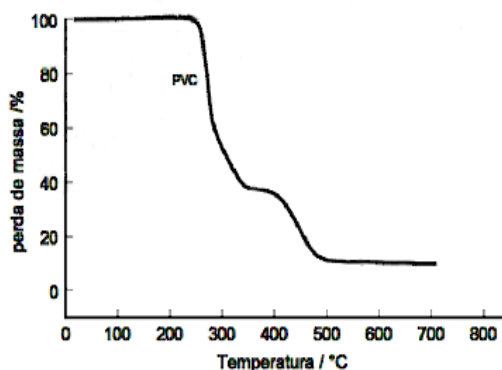


Figura 3.4: Termograma característico do PVC mostrando duas regiões de perda de massa, uma acima de 250 °C e outra após 400 °C.[122].

Neste trabalho, as análises de TGA foram realizadas no equipamento *Netzsch Thermisch Analyzer TG 209*. Foram utilizados de 5 mg a 7 mg de cada material na aquisição das medidas, que foram aquecidos de 20 °C a 800 °C, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

3.3 Caracterização Óptica e Diagrama de Níveis de Energia

3.3.1 Medidas de Absorbância

A caracterização óptica de um material, pode ser obtida pela medida da absorbância do mesmo. A absorbância (A_b) é definida como sendo o logaritmo na base 10 do inverso da transmitância[124], onde a transmitância é a razão entre a quantidade de luz que atravessa a amostra (Φ) e a quantidade da luz incidente (Φ_0). A expressão da absorbância é dada pela equação

$$A_b = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} \quad (3.1)$$

A absorvância e a espessura da amostra estão relacionadas pela lei exponencial da absorção, dada por

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (3.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção e d a espessura da amostra. O coeficiente de absorção é definido como [124]

$$\alpha = 2,3026 \cdot \frac{A_b}{d} \quad (3.3)$$

Para as medidas de absorvância foi usado o espectrofotômetro UV-VIS *Agilent* 8453. As soluções poliméricas foram preparadas em clorofórmio, na concentração de 7 mg/mL. Os filmes foram depositados em lâminas de quartzo por técnica de *spin coating* e submetidos aos tratamentos térmicos nas temperaturas de 25 °C, 100 °C, 150 °C e 200 °C por 30 minutos, em condições ambientes. Para a aquisição dos espectros de absorção, inicialmente foi obtido o espectro da lâmina de quartzo, usado como referência (amostra branca). Em seguida foram medidos os espectros das amostras, onde um *software* fez diretamente a subtração do espectro do quartzo, obtendo como resultado apenas os espectros de absorção dos polímeros analisados.

3.3.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada para determinar os potenciais de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) de filmes poliméricos. O sistema de medida consiste de numa célula eletroquímica composta por: eletrólito, eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho. O eletrólito é responsável pelo transporte dos íons onde geralmente é adicionado um sal com o objetivo de aumentar a condução no meio. O eletrodo de referência possui potencial constante e conhecido, utilizado para controlar o potencial entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. A Figura 3.5 mostra o esquema ilustrativo de uma célula eletrolítica.

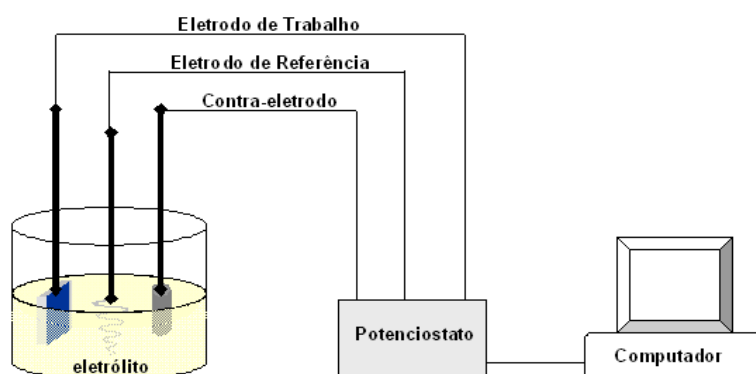


Figura 3.5: Esquema da célula eletroquímica composta por: eletrólito, eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho.

As medidas de voltametria foram realizadas no Potenciostato/Galvanostato *Ivium CompactStat Plus II*, no modo potenciostático, onde uma rampa de potencial foi aplicada e a corrente de resposta foi medida. O eletrólito utilizado foi acetonitrila com adição de perclorato de lítio (LiClO_4), na proporção de 424 mg/40 mL (0,1 mol/L). Ainda foram utilizados platina como contra-eletrodo e fio de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência. Como eletrodo de trabalho foram utilizados filmes dos polímeros P3HT, L32 e L32B depositados por *spin coating* sobre lâmina de óxido de estanho dopado com índio (ITO), da Sigma Aldrich. Após deposição, os filmes foram tratados termicamente para a aquisição dos voltamogramas.

3.3.3 Diagrama de Níveis de Energia

O diagrama de níveis de energia é um esquema ilustrativo onde são representadas, em escala de energia, as posições dos níveis HOMO e LUMO do polímero. Para construir esse diagrama, basta conhecer a energia de banda proibida e o valor de um dos níveis de energia, que pode ser estimado pelas medidas de absorvância e voltametria cíclica do material.

Quando fótons incidem em materiais poliméricos, com energia maior ou igual a sua energia E_g , os elétrons absorvem esta energia e são promovidos do nível HOMO para o LUMO. A energia E_g , pode ser extraída do espectro de absorção do polímero, uma vez que o pico de absorção representa a energia máxima necessária para promover um elétron do nível HOMO para o LUMO[43]. Como os níveis HOMO e LUMO são representados por distribuições gaussianas e a absorção depende da espessura do

filme, é mais conveniente representar o espectro de absorção em termos do coeficiente de absorção e da distribuição de energia[125]. Para a determinação da E_g do polímero, basta traçar uma reta tangente à rampa de absorção, onde o valor é dado pela intersecção desta reta com o eixo de energia.

É possível estimar os níveis HOMO e LUMO do polímero por processo eletroquímico, pela medida de voltametria cíclica. Do voltamograma cíclico é obtido o potencial de oxidação (E_{ox}) do material, traçando duas retas tangentes: uma antes da oxidação do material e outra quando inicia-se o aumento da corrente[45]. A intersecção das duas retas fornece o valor de E_{ox} em relação ao eletrodo de referência utilizado. Para se obter o potencial de oxidação (E'_{ox}) em relação ao nível de vácuo é necessária uma correção que depende do eletrodo de referência[126]. Ao multiplicar E'_{ox} pelo valor da unidade elementar de carga, é obtido o potencial de ionização (IP) do polímero, que permite a localização do nível HOMO[125]. Conhecendo-se os valores de E_g e do HOMO, o LUMO é obtido da subtração desses dois valores.

Para o eletrodo utilizado neste trabalho (Ag/AgCl) foi necessária a correção do potencial relativo ao nível de vácuo fazendo $E'_{ox} = E_{ox} + 4,4$ [127]. Esses valores, associados aos valores do HOMO, permitiram construir um diagrama de níveis de energia para o P3HT, L32 e L32B, como será mostrado na seção 4.2.

3.4 Caracterização Elétrica

Para as medidas de caracterização elétrica foram construídos dispositivos em estrutura sanduíche. Os passos para a construção desses dispositivos serão descritos a seguir. Todas as medidas foram realizadas em câmara à vácuo na temperatura de 25 °C.

3.4.1 Preparação das Amostras

Corrosão e Limpeza do ITO

Lâminas de vidro recobertas com óxido de estanho dopado com índio (ITO), foram adquiridas da Sigma Aldrich, e recortadas em pedaços de $(1,25 \times 1,0)$ cm². Parte do ITO foi removido, para evitar curto-circuito devido ao contato com o eletrodo metálico durante as medidas elétricas. Para remoção foi utilizado processo de corrosão através dos seguintes passos: (*i*) a parte do ITO, que não se queria corroer,

foi protegida com esmalte; (ii) uma mistura de pó de zinco com água destilada foi aplicada na superfície que se queria corroer e deixada em estufa a 60 °C por alguns minutos para secagem; (iii) as lâminas foram mergulhadas numa solução 1:1 de ácido clorídrico e água destilada. O ácido clorídrico reage com o zinco reduzindo o óxido de estanho, dissolvendo o ITO e liberando estanho metálico na solução[128]. Esse processo foi repetido três vezes para total remoção do ITO da superfície do vidro.

Após a corrosão as lâminas foram submetidas ao processo de limpeza em banho de ultra-som, para remoção do esmalte, gordura e sujeira. Nesta etapa as lâminas foram primeiramente mergulhadas em acetona durante 20 minutos. Em seguida o mesmo processo foi repetido em álcool isopropílico para remoção de resíduos de acetona. Por fim, repetiu-se o processo com água destilada para remoção de resíduos de isopropanol.

Preparação dos Filmes Poliméricos

Na confecção da solução, os polímeros P3HT, L32 e L32B foram diluídos em clorofórmio numa concentração de 7 mg/mL. As soluções foram deixadas em agitador magnético por 5 minutos para a melhor dissolução e homogeneização do material polimérico. Após limpeza do ITO foi depositado um filme de PEDOT:PSS sobre o substrato. Esse material foi adquirido da Sigma Aldrich e depositado por centrifugação (*spin-coating*), que consiste em pingar a solução sobre o ITO e rotacioná-lo em seguida, espalhando o material por todo o substrato. Parâmetros como quantidade de material depositada, velocidade de rotação e tempo de centrifugação, são responsáveis pelo controle de espessura dos filmes. Após a deposição as amostras foram colocadas em estufa a 60 °C por uma hora, para a secagem do PEDOT:PSS, alcançando espessura de aproximadamente 100 nm. Por fim a deposição dos filmes poliméricos foi feita por *spin-coating*. Os parâmetros de deposição utilizados forneceram filmes com espessura média de aproximadamente 65 nm. Após a deposição, os filmes foram submetidos aos tratamentos térmicos com temperaturas de 25 °C, 100 °C, 150 °C e 200 °C durante 30 minutos, em condições ambientes.

Construção dos Dispositivos

Para finalizar a construção dos dispositivos, foi depositado alumínio (Al) sobre as amostras. O Al possui alto grau de pureza ($\geq 99\%$) e a deposição foi feita por evaporação térmica à vácuo. Nesta técnica, o material a ser depositado

é colocado num cadinho específico (uma espiral cônica de tungstênio neste caso), e a evaporação ocorre quando, ao passar corrente elétrica sobre o cadinho, este aquece até uma determinada temperatura até que o metal se funde, espalhando-se numa geometria esférica. É necessário que a distância entre o cadinho e o substrato seja suficiente para que todos os pontos da superfície da amostra possam ser considerados à mesma distância. A pressão na câmara de evaporação foi de aproximadamente 6×10^{-6} torr e a temperatura do substrato, ambiente. Esta técnica permitiu obter contatos metálicos bastante homogêneos com espessuras da ordem de alguns nanômetros. A estrutura final dos dispositivos foi tipo sanduíche com ITO/PEDOT:PSS(100 nm)/Polímero(65 nm)/Al, onde as espessuras foram medidas utilizando um equipamento Dektak XT Bruker. Nesta estrutura o ITO atuou como ânodo, ou seja, como eletrodo injetor de buracos e o Al atuou como cátodo, ou seja, como eletrodo coletor de elétrons. As funções trabalho dos dois eletrodos são 4,5 eV e 4,2 eV, para o ITO e Al[129], respectivamente. A Figura 3.6 ilustra a seqüência de construção dos dispositivos para as medidas de caracterização elétrica, com área ativa de $5,0 \text{ mm}^2$ e espessura média de 65 nm.

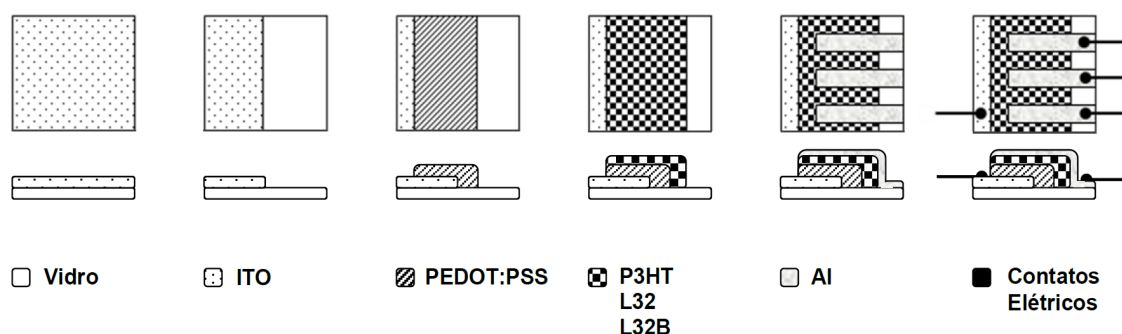


Figura 3.6: *Etapas da construção dos dispositivos: corrosão do ITO, deposição do PEDOT:PSS, deposição do filme polimérico e evaporação de contatos de Al. Ao final foram obtidos dispositivos com área ativa igual a $5,0 \text{ mm}^2$ e espessura de 65 nm.*

3.4.2 Medidas $J(V)$

As curvas características de densidade de corrente em função da tensão [$J(V)$] foram obtidas utilizando um Potenciostato/Galvanostato *Ivium CompactStat Plus II*, sob polarização direta. Nesta polaridade o contato de ITO é polarizado positiva-

mente, injetando buracos no filme polimérico, e o contato de alumínio é polarizado negativamente. A medida da corrente em função da tensão $[I(V)]$ é realizada aplicando-se uma tensão (V_F) sobre o circuito formado pelo dispositivo e um resistor (R) ligados em série. É medida a queda de potencial no resistor (V_R), cuja resistência é conhecida. A tensão sobre o dispositivo é dada por $V_F - V_R$. Da lei das malhas de Kirchhoff, a corrente através do dispositivo é a mesma que do resistor, dada por $I = V_R/R$, segundo a lei de Ohm. A Figura 3.7 mostra o esquema do circuito para obtenção da corrente em função da tensão.

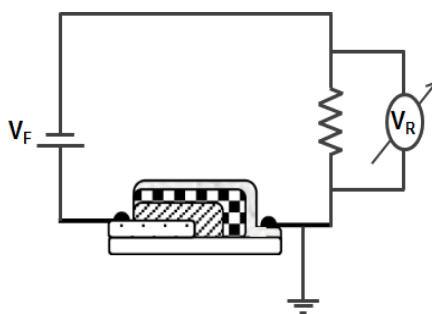


Figura 3.7: Esquema do circuito para a medida de corrente em função da tensão.

Para as as medidas $I(V)$ foi aplicada uma rampa de tensão, na forma de degraus, com valores de 0 a 3,0 V. Foram utilizados passo de 2 mV e velocidade de varredura de 40 mV/s. Para a obtenção da curva $J(V)$, os valores de corrente medidos foram divididos pela área ativa do dispositivo.

3.4.3 Medidas de Impedância

As medidas de impedância foram obtidas no Potenciostato/Galvanostato *Ivium CompactStat Plus II*, com polarização direta. Foram aplicadas duas tensões no dispositivo: tensão dc de 1 V e tensão ac de 1 V de amplitude. A varredura foi feita com valores de frequência de 1 Hz a 10^6 Hz. Nessa medida, foram coletados os valores do módulo da impedância ($|Z|$) em função da frequência (ν), além do ângulo de fase (θ). A impedância contém informações da resistência de um material e da diferença de fase entre o sinal da tensão aplicada e da corrente induzida. A impedância, para um circuito RC em série, pode ser escrita como sendo

$$Z = R + iX \quad (3.4)$$

onde R é a resistência e X a reatância. A admitância (Y) é o inverso da impedância e pode ser escrita em termos da condutância (G) e da susceptância (B) pela expressão

$$Y = G + iB \quad (3.5)$$

O cálculo da mobilidade dos portadores de carga é obtido do gráfico da susceptância diferencial negativa ($-\Delta B$) em função da frequência (ν). Para isso a susceptância (B) é calculada do módulo da impedância ($|Z|$). Uma vez que a susceptância é a parte imaginária da admitância, utilizando as equações 3.4 e 3.5 o cálculo de B é dado pela expressão

$$B = -\text{sen}\theta/|Z| \quad (3.6)$$

onde θ é a diferença de fase, ou ângulo de fase entre a tensão e a corrente. Os valores da susceptância diferencial negativa ($-\Delta B$) representam a diferença entre as susceptâncias com campo e sem campo aplicado na amostra.

3.4.4 Corrente Termicamente Estimulada

As medidas de corrente termicamente estimulada (TSC) foram realizadas numa câmara de criogenia à vácuo. Os dispositivos foram colocados à temperatura ambiente em curto circuito por 30 minutos para eliminar cargas superficiais oriundas do processo de fabricação do dispositivo. Após essa etapa uma tensão de 1 V foi aplicada ao dispositivo, com uma fonte de tensão DC HP 6521 A. Simultaneamente à aplicação da tensão, iniciou-se o resfriamento do dispositivo pela introdução de nitrogênio líquido no dedo-frio da câmara. Após resfriamento até a temperatura de -100 °C, a tensão foi retirada e o dispositivo foi novamente colocado em curto-circuito por 3 minutos para eliminar as flutuações provocadas por correntes parasitas. Iniciou-se o aquecimento do dispositivo, com taxa de aquecimento constante $\beta = 0,10$ °C/s, até a temperatura de 350 °C. As temperaturas foram monitoradas com um Multímetro Agilent 34411A 61/2 *Digits* DMM e as correntes foram medidas

com um eletrômetro Keithley 617 *Programmable*. A Figura 3.8 ilustra o sistema de medida de TSC utilizado.

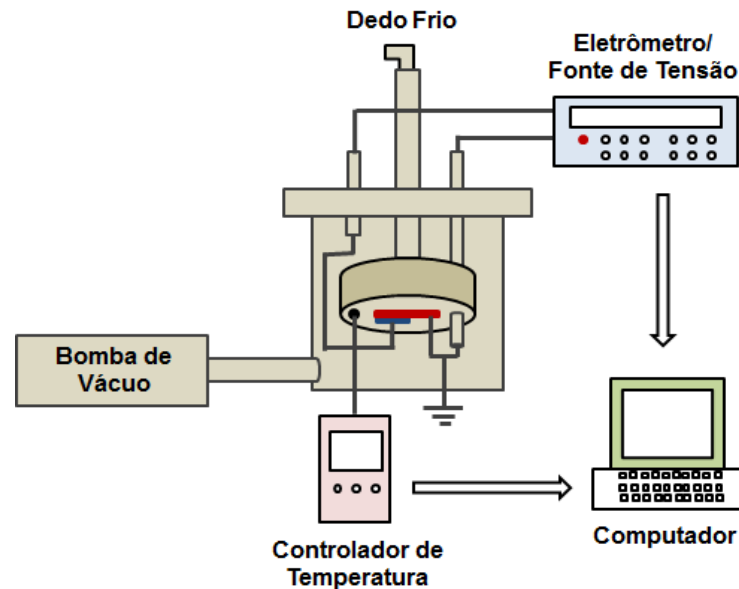


Figura 3.8: *Esquema ilustrativo do sistema de medida de corrente termicamente estimulada. Durante o resfriamento a fonte de tensão é conectada ao sistema. Durante o aquecimento, a fonte de tensão é substituída pelo eletrômetro para as medidas de corrente. Fonte: o autor.*

3.4.5 Caracterização Morfológica

A análise da morfologia de superfície dos filmes poliméricos foi feita por microscopia de força atômica (AFM) no modo dinâmico. Este modo foi desenvolvido para medir superfícies sensíveis ao contato mecânico, como superfícies de filmes poliméricos. O modo dinâmico é operado com um cantilever rígido (constante elástica ≈ 40 N/m), que oscila em torno de sua frequência de ressonância, como mostra a Figura 3.9. À medida que a ponta se aproxima da amostra sua amplitude de oscilação diminui devido às forças atrativas ou repulsivas geradas de sua interação com a superfície da amostra. A variação na amplitude durante a aproximação é usada como parâmetro para se obter a imagem. No modo dinâmico a amplitude de oscilação do cantilever é mantida constante enquanto a ponta varre a superfície da amostra, sendo

ajustada pela distância entre ponta e superfície. Quando a amplitude de oscilação é alta (≈ 2 nm), a interação é atrativa e a ponta toca a superfície da amostra, sendo também chamado de modo *tapping*[130].

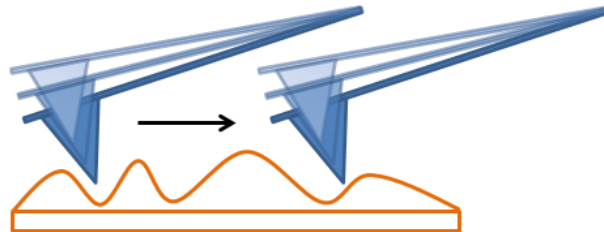


Figura 3.9: *Comportamento da ponta do AFM no modo dinâmico.*

As imagens de AFM dos filmes poliméricos foram obtidas no modo dinâmico utilizando o microscópio Shimadzu SPM-9500 J3, do Centro de Microscopia da UFPR. Primeiro foi depositado PEDOT:PSS sobre substrato de ITO, como mencionado na seção 3.4.1. Em seguida, os filmes de P3HT, L32 e L32B foram depositados sobre ITO/PEDOT:PSS e tratados termicamente para aquisição das imagens.

Observações

Todos os equipamentos utilizados na confecção dos dispositivos e na aquisição das medidas de caracterização, com exceção do microscópio de força atômica, são de propriedade dos Institutos LACTEC, unidade LAC, localizada no Centro Politécnico da UFPR.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos e discute aspectos importantes relativos ao estudo conduzido. Cada seção é dedicada a uma medida de caracterização, onde são mostrados os resultados de cada material. Ao final das seções, é feita a comparação entre os polímeros P3HT, L32 e L32B, cujas estruturas são mostradas na Figura 3.1. Primeiramente é feita a análise das propriedades térmicas de cada polímero. Na sequência, são apresentados os resultados da caracterização óptica dos filmes tratados termicamente, passando para as medidas de voltametria cíclica. Fechando esta seção, é apresentado o diagrama de níveis de energia envolvendo todos os materiais utilizados na construção dos dispositivos. As medidas de caracterização elétrica são divididas em três seções: curvas $J(V)$, espectroscopia de impedância e TSC, onde são discutidos os resultados obtidos para os dispositivos construídos com filmes de todos os polímeros tratados termicamente. Dando continuidade, são apresentadas as imagens de AFM.

4.1 Análise das Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos polímeros P3HT, L32 e L32B foram analisadas por medidas de DSC e TGA. Os resultados para cada polímero são apresentados a seguir.

4.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m) dos polímeros. As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os resultados obtidos para o P3HT, L32 e L32B, respectivamente.

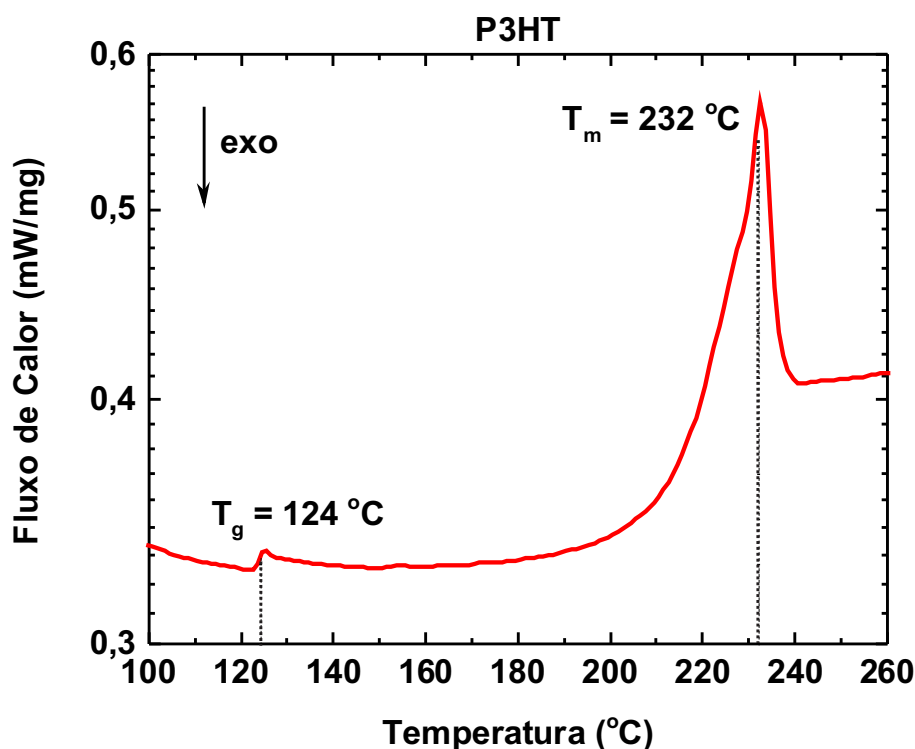


Figura 4.1: Curva de DSC para o P3HT mostrando as temperaturas de transição vítrea e fusão iguais a $T_g = 124$ °C e $T_m = 232$ °C, respectivamente. O pico de fusão indica presença de fase cristalina neste polímero.

São observados eventos de transição exotérmica, com valores de 124 °C e 232 °C para T_g e T_m , respectivamente, estando de bom acordo com valores citados na literatura[131, 132]. O alto valor da T_g indica uma cadeia mais rígida, possibilitando tratamentos térmicos a temperaturas pouco mais elevadas que a temperatura de transição vítrea, sem modificação considerável na morfologia do filme. Esta condição é muitas vezes desejável na construção de dispositivos com camada ativa composta por polímeros semicondutores.

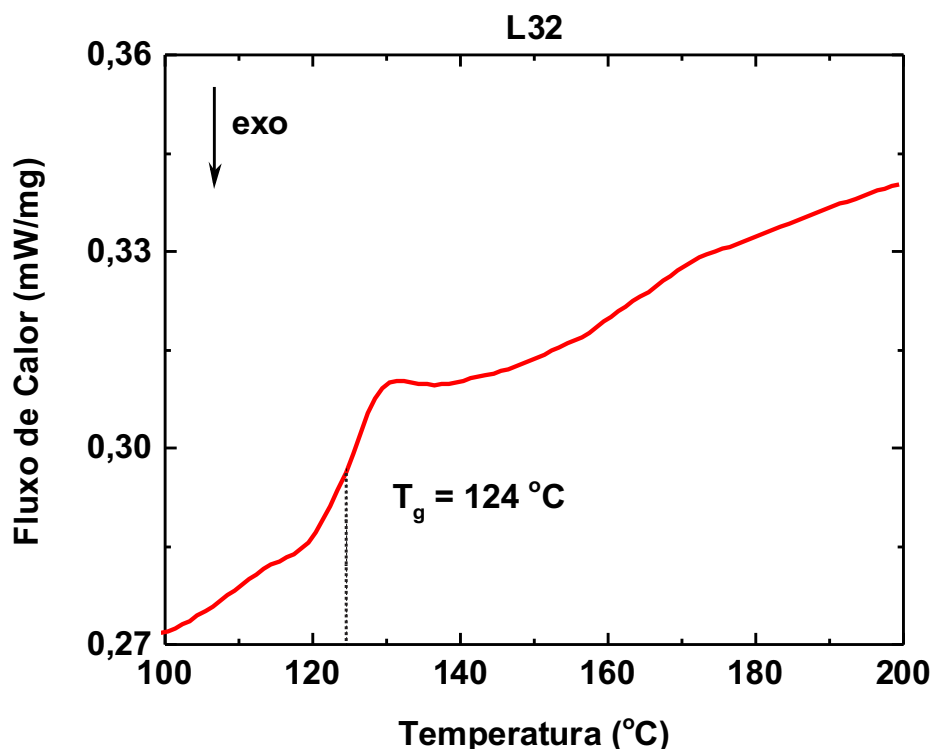


Figura 4.2: Curva de DSC para o L32 mostrando a temperatura de transição vítrea igual a $T_g = 124\text{ }^\circ\text{C}$.

Para o L32 foi observado apenas inflexão na curva da transição vítrea. Não foi observado pico de fusão, indicando ausência de fase cristalina para varredura até $200\text{ }^\circ\text{C}$. O valor da T_g foi estimado em $124\text{ }^\circ\text{C}$, na mesma região encontrada para o P3HT. Os valores das temperaturas estimados através do gráfico da Figura 4.2, estão de acordo com relatos da literatura, que indicam valores de T_g em torno de $129\text{ }^\circ\text{C}$ [133].

A Figura 4.3 mostra o gráfico de DSC para o L32B, onde é observada somente a temperatura de transição vítrea do polímero. Novamente, não foi observado pico de fusão, indicando ausência de cristalinidade. A T_g para o L32B foi estimada em $145\text{ }^\circ\text{C}$, maior valor observado entre os polímeros, indicando que o L32B possui a cadeia mais rígida comparada ao P3HT e L32. Este comportamento está associado à inserção das unidades rígidas benzotiadiazol. O L32B também não apresentou valor de temperatura de cristalização através da curva de DSC para varredura até $200\text{ }^\circ\text{C}$.

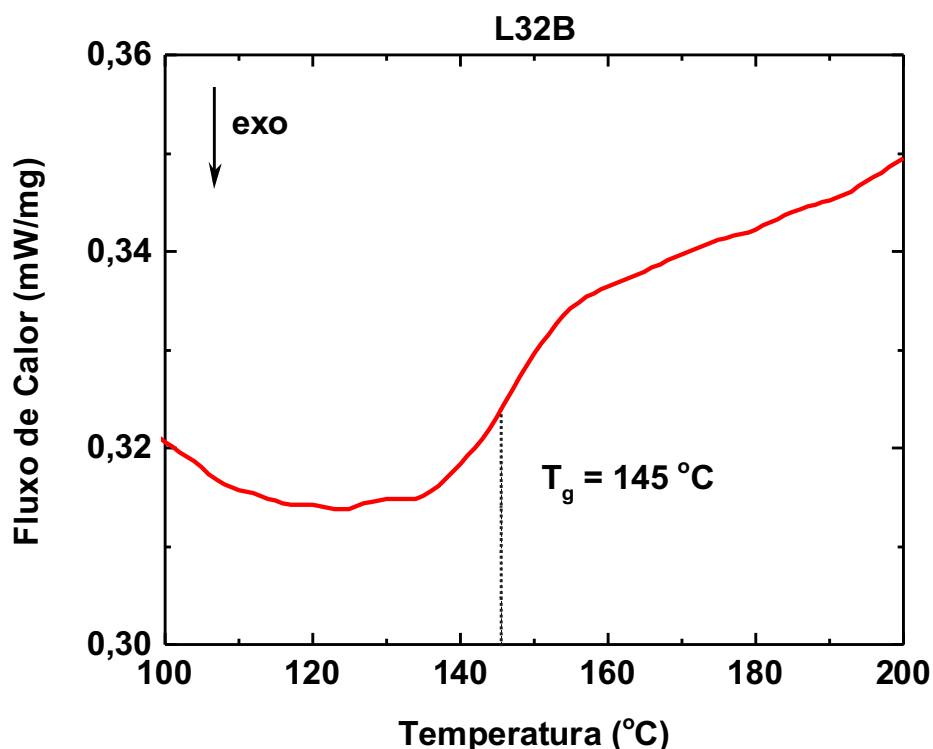


Figura 4.3: Curva de DSC para o L32B mostrando a temperatura de transição vítrea igual a $T_g = 145^\circ\text{C}$. A ausência do pico de fusão indica a ausência de fase cristalina nesse copolímero.

A Tabela 4.1 apresenta todos os valores obtidos da análise das propriedades térmicas dos polímeros, além de suas massas molares. A massa molar (M_w) é uma propriedade que influencia os valores das temperaturas de transição de materiais poliméricos.

Tabela 4.1: Valores de massa molar (M_w), temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e degradação (T_{dg}) dos polímeros.

Material	M_w (g/mol)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	T_{dg} ($^\circ\text{C}$)
P3HT	45.000	124	232	474
L32	19.000	124	--	434
L32B	6.800	145	--	422

Aumentos em M_w acarretam aumentos na T_g até certo ponto, a partir do qual ocorre uma saturação e a temperatura de transição vítrea praticamente não aumenta com o comprimento da cadeia. A massa molar correspondente a esta temperatura é característica de cada estrutura, onde cadeias mais rígidas e com fortes interações intermoleculares atingem este ponto antes daquelas mais flexíveis[120]. Apesar de possuir menor massa molar comparada ao demais materiais, o L32B apresentou o maior valor de T_g , por possuir duas unidades que aumentam a rigidez da cadeia (EDOT e Bz), dificultando essa transição.

4.1.2 Termogravimetria (TGA)

Das curvas de TGA foi possível determinar as temperaturas nas quais ocorre perda de massa, ou seja, as temperaturas de degradação térmica de cada material. A degradação ocorre ao fornecer energia para o rompimento de ligações covalentes, sejam na cadeia principal ou nas cadeias laterais. A variação na composição do polímero muda o perfil de degradação, como a presença de comonômeros por exemplo[122]. As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os resultados de termogravimetria obtidos para os polímeros P3HT, L32 e L32B, respectivamente.

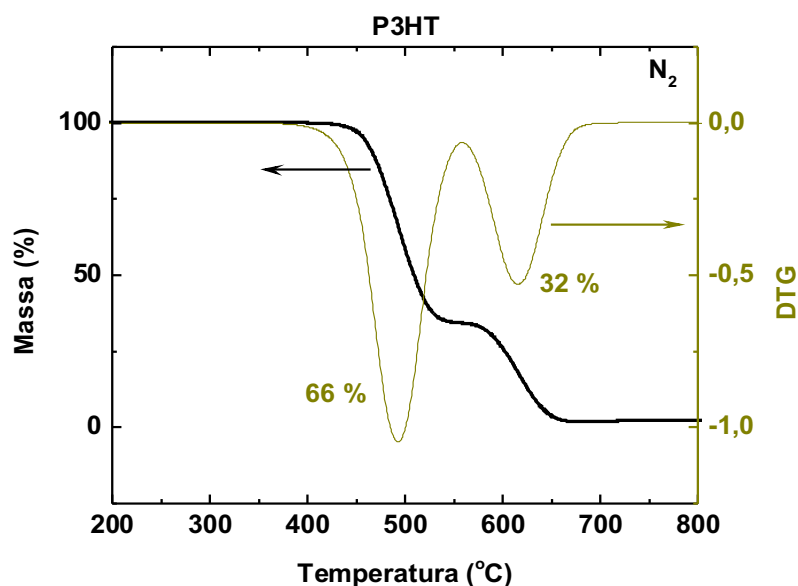


Figura 4.4: Curva de TGA para o P3HT mostrando duas regiões de perda de massa com início em 474 °C e 595 °C.

Dois eventos de degradação são observados para o P3HT. O primeiro, com início em 474 °C correspondente a uma perda de massa de 66 % e o segundo, com início em 595 °C correspondente à perda de 32 %. A primeira perda de massa se deve a perda do grupo alquila, ligado ao anel aromático do tiofeno. Em seguida, acima de 595 °C, o processo é acelerado, promovendo a decomposição dos anéis aromáticos da cadeia[135, 136].

Na Figura 4.5 é mostrado o gráfico de TGA para o L32, mostrando duas regiões de degradação. A primeira, com início em 434 °C correspondente à perda de massa de 54 % e a segunda região, com início em 597 °C e perda de 45 %.

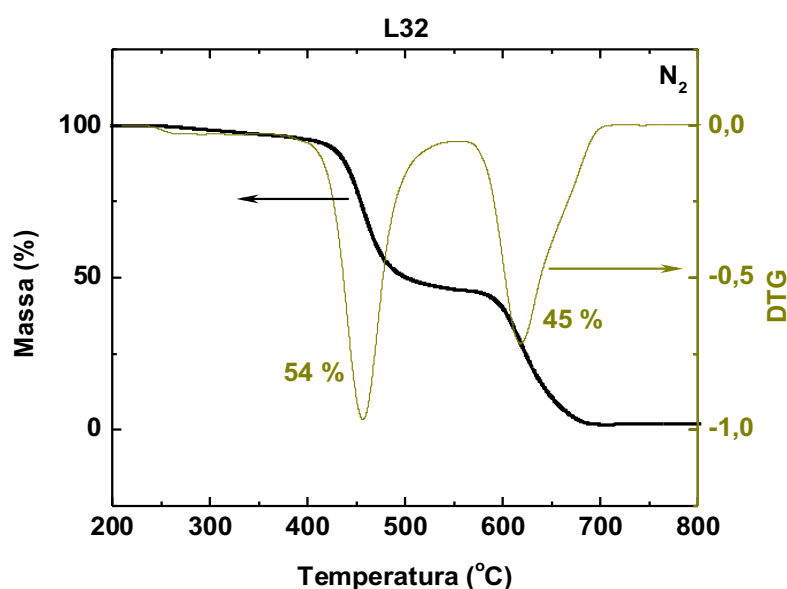


Figura 4.5: Curva de TGA para o L32 mostrando duas regiões de perda de massa com início em 434 °C e 597 °C.

A perda de massa com início em 434 °C pode estar relacionada à degradação tanto das ramificações do fluoreno, quanto das ligações C–O do EDOT. Para temperaturas acima de 597 °C ocorre a perda total dos anéis aromáticos do grupo fluoreno seguida pela completa degradação do tiofeno restantes do EDOT. A estabilidade térmica pode estar relacionada ao grau de ordenamento molecular localizado do polímero, ou seja, a presença de fases cristalinas. Quanto maior o grau de ordenamento, maior a rigidez local da cadeia, o que aumenta o valor da temperatura de degradação (T_{dg}). Apesar do grau de cristalinidade não estar diretamente ligado

aos processos de degradação, ele afeta de forma indireta as reações que ocorrem durante o processo[122]. De fato, por ter apresentado fase cristalina, o P3HT precisa de maiores temperaturas para o rompimento de suas barreiras locais.

A curva de TGA para o L32B é mostrada na Figura 4.6, onde dois eventos de degradação são observados. O primeiro com início em 422 °C correspondente a uma perda de massa de 39 %, relacionada à degradação das ramificações do fluoreno e das ligações C–O do EDOT. O segundo evento, com início também em 597 °C correspondente a perda de 59 %, relacionada a perda total dos anéis aromáticos do fluoreno e da unidade Bz, seguida da completa degradação dos tiofenos restantes do EDOT e Bz. As perdas relacionadas aos anéis aromáticos representam a maior perda de massa no L32B.

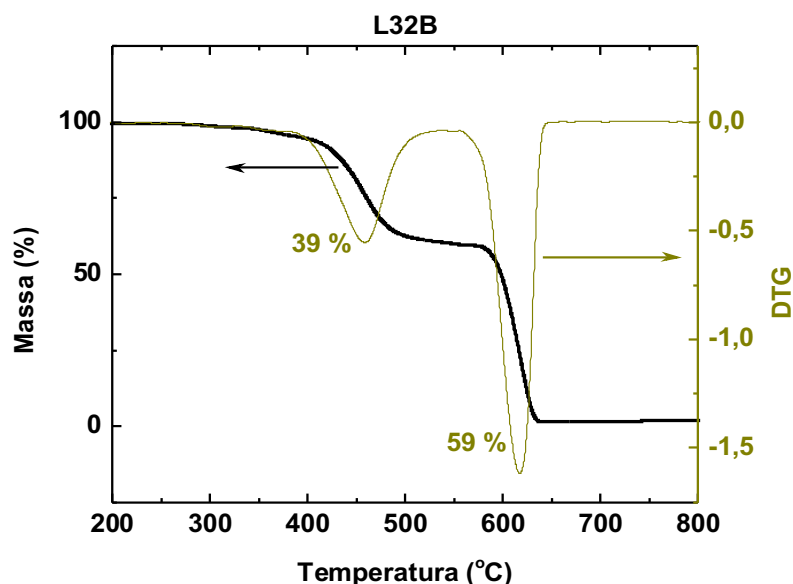


Figura 4.6: Curva de TGA para o L32B mostrando duas regiões de perda de massa com início em 422 °C e 597 °C.

Todos os materiais apresentam temperaturas de degradação acima de 400 °C, confirmando alta estabilidade térmica. Os resultados de TGA foram realizados com quantidades de material entre 5 mg e 7 mg, e como ao final da queima a quantidade de material restante foi menor do que 2 %, considerou-se a pirólise completa.

4.2 Caracterização Óptica e Diagrama de Níveis de Energia de Energia

A caracterização óptica dos materiais foi feita através da medida de absorvância. Em seguida foram realizadas medidas de voltametria cíclica, finalizando com a construção do diagrama de níveis de energia de todos os materiais.

4.2.1 Medidas de Absorvância

A absorção é uma das mais importantes propriedades de filmes poliméricos para construção de dispositivos fotovoltaicos. Seu valor é obtido por meio da medida de absorvância, que fornece a faixa onde o material absorve luz. Por depender da espessura do filme, muitas vezes a absorção é escrita em termos do coeficiente de absorção (α), definido na equação 3. Sua medida também é utilizada na determinação da energia de banda proibida (E_g) de polímeros semicondutores, como discutido na seção 3.3.3. Assumindo uma transição direta, o valor de E_g pode ser obtido do gráfico $(\alpha \times E)^{1/2}$ versus E , onde $E = 1242 \text{ eV}/\lambda$, é a energia em elétron-volt[137]. A Figura 4.7 (a) mostra os espectros de absorção normalizados para os filmes de P3HT tratados termicamente.

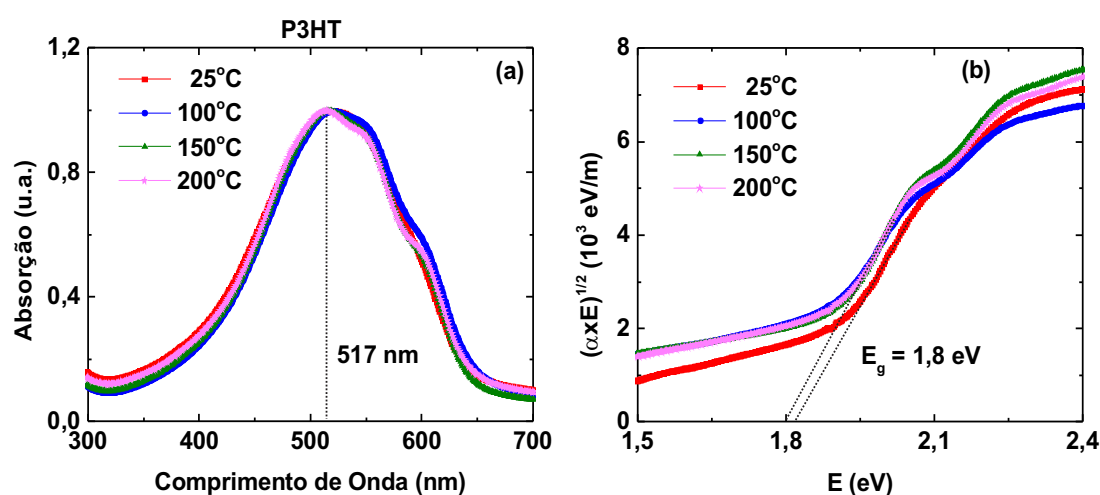


Figura 4.7: (a) Espectro de absorção e (b) cálculo de E_g para os filmes de P3HT tratados termicamente.

É observado um pico distinto, com comprimento de onda máximo de absorção $\lambda = 517$ nm, que não se altera em função dos tratamentos térmicos. Este valor está associado à diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO (transição π - π^*) do material. Por volta de 550 nm e 600 nm ocorre a formação de dois ombros, que ficam mais pronunciados com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes. Este comportamento está associado aos estados conformacionais produzidos pela rápida evaporação do solvente durante o processo de fabricação dos filmes. Esses estados diminuem os ângulos de torção entre unidades adjacentes da cadeia, alterando os níveis de energia do polímero. O tratamento térmico pode resultar num processo de rearranjo das cadeias, aumentando a cristalinidade e as interações inter-cadeias[138]. Como consequência, os ombros em 550 nm e 600 nm ficam mais pronunciados, uma vez que correspondem a estados vibracionais que indicam melhor ordem no empacotamento das cadeias[139]. O ajuste para o cálculo da energia de banda proibida do P3HT é mostrado na Figura 4.7 (b), com valor estimado em $E_g = 1,8$ eV, sem mudanças significativas para seu valor em relação às temperaturas de tratamento térmico. Todas as curvas apresentam inclinações muito próximas, o que pode indicar que as bandas de energia do HOMO e LUMO não sofrem alteração, ou seja, os comprimentos de conjugação efetiva não são modificados pelas temperaturas de tratamento térmico dos filmes. Os espectros de absorção normalizados para os filmes de L32 tratados termicamente são mostrados na Figura 4.8 (a).

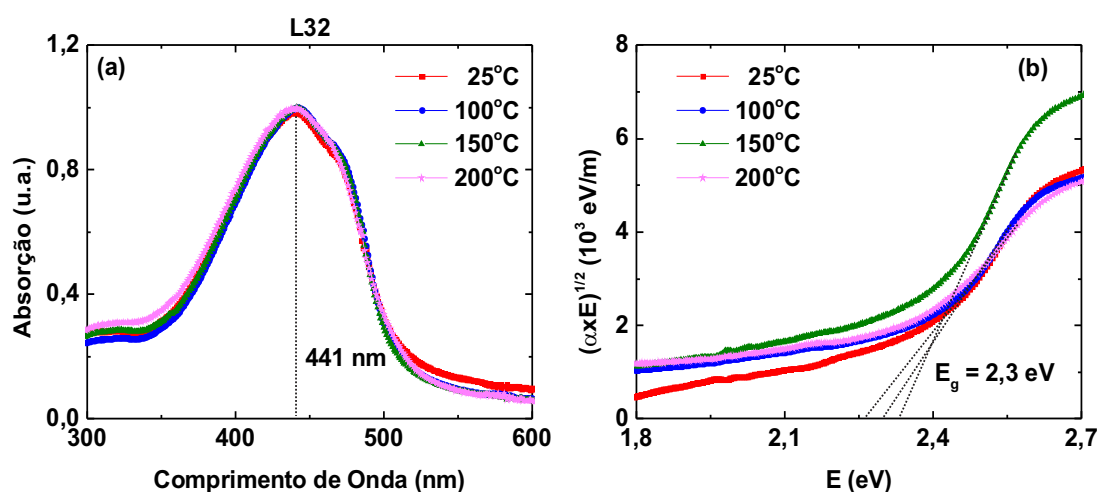


Figura 4.8: (a) Espectro de absorção e (b) cálculo de E_g para os filmes de L32 tratados termicamente.

O L32 possui comprimento de onda máximo de absorção $\lambda = 441$ nm, sem alteração em função dos tratamentos térmicos. Este valor equivale a uma energia de 2,8 eV relacionada à transição π - π^* do material. Em aproximadamente 470 nm é observado um ombro mais pronunciado para as temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C. Sua presença pode ser atribuída ao processo de transferência interna de cargas (ICT), uma vez que esse comportamento é característico em curvas de absorção de polímeros com estrutura D-A. Para o L32 os processos de transferência de cargas são afetados pelos tratamentos térmicos acima de 100 °C, pois aumentam as interações inter-cadeias. Na Figura 4.8 (b) é mostrado o ajuste para o cálculo de E_g do L32. O valor da energia de banda proibida foi estimado em $E_g = 2,3$ eV, sem mudanças significativas em relação às temperaturas de tratamento térmico. As curvas para as temperaturas de 25 °C, 100 °C e 200 °C apresentam inclinações muito próximas. Uma pequena alteração na inclinação é observada para a temperatura de tratamento de 150 °C, sugerindo mudança nas propriedades de absorção. Segundo Serbena *et al.*[140], a inclinação da curva $(\alpha \times E)^{1/2}$ versus E , é diretamente proporcional à estrutura do material e inversamente proporcional a \sqrt{n} , onde n é o índice de refração do material. Ambos os parâmetros podem ser alterados pela temperatura de tratamento térmico, levando a diferentes coeficientes angulares. A Figura 4.9 (a) mostra os espectros de absorção normalizados para os filmes de L32B tratados termicamente.

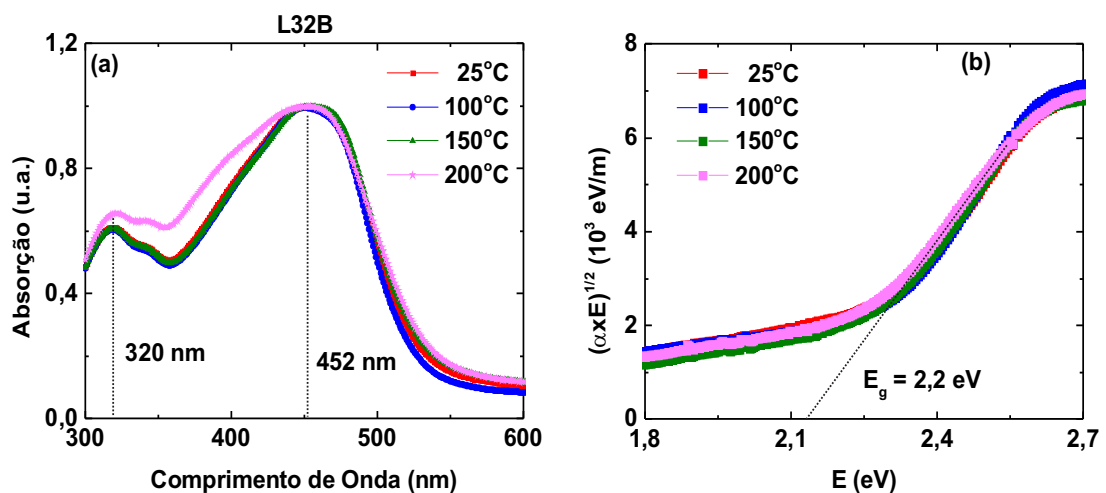


Figura 4.9: (a) Medida de absorbância e (b) cálculo de E_g para os filmes de L32B tratados termicamente.

O L32B possui dois picos de absorção com comprimentos de onda máximo localizados em $\lambda = 452$ nm e $\lambda = 320$ nm. A presença de dois picos tipo “camelo”, é característico dos processos de transferência interna de cargas (ICT), em combinações alternadas entre unidades doadores e aceitadores de elétrons[141]. O comprimento de onda com pico em 320 nm está associado à transição π - π^* , com energia igual a 3,9 eV. Por outro lado, o comprimento de onda do pico em 452 nm está associado ao ICT, apresentando energia de 2,8 eV. A baixa intensidade do pico relacionado a transição π - π^* se deve à inclusão da unidade Bz, que além de diminuir a intensidade do pico em 320 nm, leva ao surgimento da banda ICT em 452 nm[68]. Um ombro em torno de 343 nm também é observado, sugerindo uma forte interação inter-cadeia. Os valores dos picos de absorção não são afetados pelos tratamentos térmicos. Apesar da pequena mudança na curva de absorção para a temperatura de 200 °C, a energia de banda proibida não é alterada, apresentando valor de $E_g = 2,2$ eV, como mostra a Figura 4.9 (b). Novamente, as inclinações das curvas são similares. O valor de E_g levemente menor para o L32B comparado ao L32 se deve provavelmente à transferência interna de cargas entre fluoreno e a unidade aceitadora benzotriazol[67].

4.2.2 Medidas de Voltametria Cíclica

O método de voltametria cíclica foi realizado com o objetivo de obter os potenciais de oxidação (E_{ox}) dos materiais. Esse valor permitiu estimar a localização, em energia, do nível HOMO dos polímeros, como descrito na seção 3.3.3. A Figura 4.10 mostra os resultados obtidos para os filmes tratados termicamente de (a) P3HT a 25 °C e 200 °C, (b) P3HT a 100 °C e 150 °C, (c) L32 e (d) L32B. Todos os filmes foram tratados termicamente durante 30 minutos. Observando as curvas da Figura 4.10, nenhum material apresentou diferença nos potenciais de oxidação em função das temperaturas de tratamento térmico. Para o P3HT, apesar da alteração no padrão da curva, os valores do potencial de oxidação foram praticamente iguais, com $E_{ox} = 0,90$ V. Os valores do potencial de oxidação para cada material são mostrados na Figura 4.10, sendo 0,77 V e 0,67 V para o L32 e L32B, respectivamente.

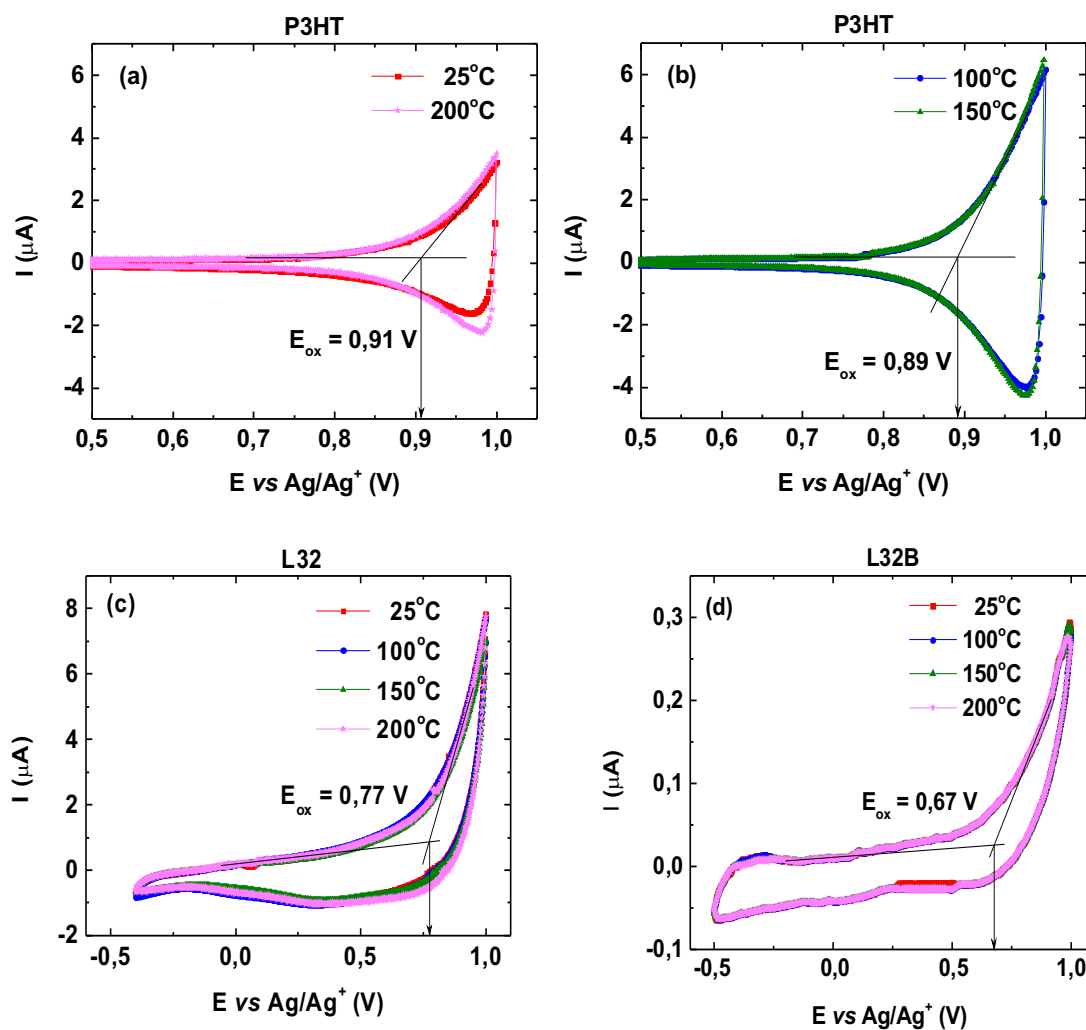


Figura 4.10: Voltamogramas cíclicos dos filmes tratados termicamente de (a) P3HT à 25 °C e 200 °C, (b) P3HT à 100 °C e 150 °C, (c) L32 e (d) L32B.

Utilizando a correção para o eletrodo de referência ($E'_{ox} = E_{ox} + 4,4$), o valor do HOMO foi obtido da seguinte relação[126]

$$IP = e \cdot E'_{ox} = HOMO \quad (4.1)$$

onde IP é o potencial de ionização, definido como sendo a tensão necessária para arrancar um elétron do material durante a voltametria. Para a localização do LUMO foi utilizada a seguinte relação

$$LUMO = HOMO - E_g \quad (4.2)$$

onde E_g foi obtida pela curva de absorvância. A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos da caracterização óptica e voltametria cíclica.

Tabela 4.2: Valores obtidos da caracterização óptica para o cálculo de E_g e das medidas de voltametria cíclica para localização do HOMO para todos os polímeros.

	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	E_{ox} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
P3HT	517	1,8	0,90	5,3	3,5
L32	441	2,3	0,77	5,2	2,9
L32B	320	2,2	0,67	5,1	2,9

Analisando os valores da Tabela 4.2, é observado que o L32 e L32B possuem comprimentos de onda máximos deslocados para o azul. As diferenças entre os potenciais de oxidação foram pequenas, fornecendo valores de energia do HOMO muito próximas. Como resultado, a injeção de buracos nos três polímeros deve ser um processo similar. As energias de LUMO do L32 e L32B foram iguais, porém menores que a energia do P3HT, mostrando que a injeção de elétrons é mais difícil para esses polímeros. Esse resultado mostra que a utilização do L32 ou L32B na camada ativa de um dispositivo fotovoltaico deve estar associado a outro material que melhore a injeção dos elétrons no dispositivo. Apesar da forte transferência de cargas entre o fluoreno e as unidades EDOT e Bz, elas podem estar sendo capturados por armadilhas, deixando de contribuir para a condução no material.

4.2.3 Diagrama de Níveis de Energia

Os resultados da Tabela 4.2 foram utilizados para a construção do diagrama de níveis de energia, mostrado na Figura 4.11. A proximidade nos valores do HOMO para o L32 e L32B pode ser atribuída à presença do fluoreno em suas cadeias, que atua diminuindo a energia de banda proibida a partir do deslocamento do nível HOMO. Os valores de E_g desses copolímeros foram aproximadamente 27 % maiores que para

o P3HT. Polímeros com espectros de absorção mais largos ou maior energia de banda proibida apresentam maior densidade de armadilhas profundas o que pode dificultar os processos de transporte de cargas. As funções trabalho do ITO, PEDOT:PSS e alumínio (Al) também são representadas no diagrama.

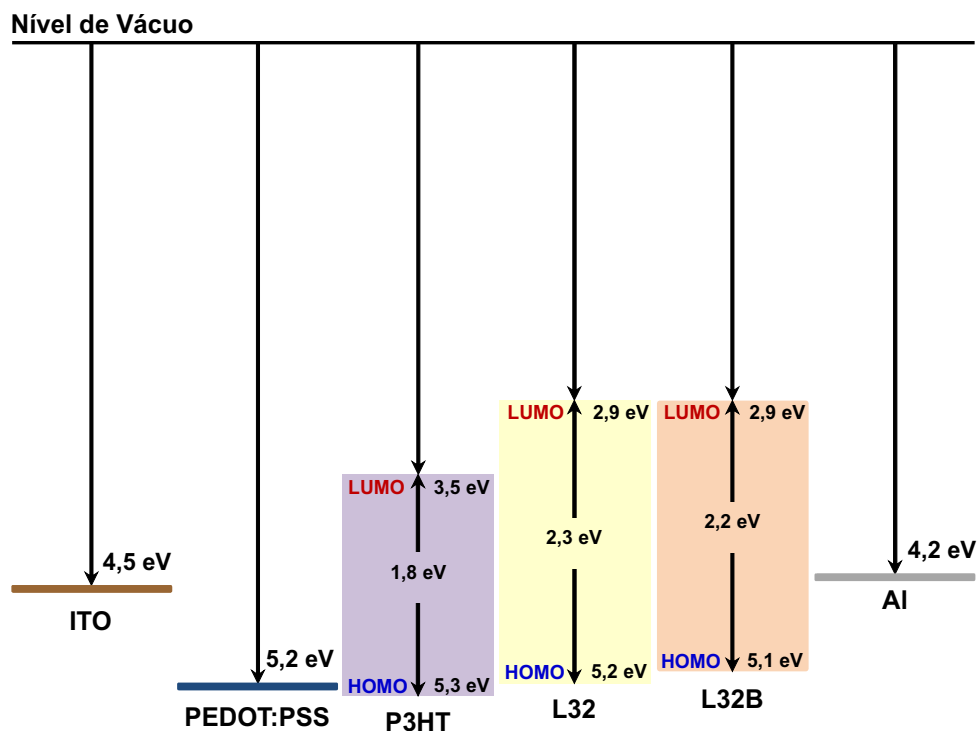


Figura 4.11: Diagrama de níveis de energia para o P3HT, L32 e L32B. As funções trabalho do ITO, PEDOT:PSS e Al também são mostradas.

4.3 Caracterização Elétrica

4.3.1 Curvas $J(V)$

A análise das curvas $J(V)$ teve como objetivo determinar os processos que limitam a corrente nos dispositivos construídos com os polímeros estudados. A validação dos processos de corrente limitada por carga espacial (SCLC), injeção termoiônica e injeção por tunelamento é feita pelo ajuste das curvas experimentais aos modelos teóricos descritos na seção 2.2. A curva $J(V)$ é analisada de forma diferente para cada modelo, validando-o ou não nas regiões de tensões aplicadas, como descrito a seguir.

Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC)

No modelo SCLC, a dependência da densidade de corrente com a tensão é dada pela lei de Mott e Gurney[75]. Ao construir o gráfico $\log(J) \times \log(V)$, se a dependência for quadrática a corrente é limitada por carga espacial, desde que o gráfico apresente duas regiões distintas, com coeficientes angulares iguais a 1 e 2, respectivamente. Esse ajuste permite o cálculo da mobilidade dos portadores de cargas pela equação 2.6.

Injeção Termoiônica

Quando a corrente é limitada por injeção termoiônica, sua dependência é descrita pela equação de Richardson-Schottky adaptada por Simmons[78]. Num gráfico $\ln(JV^{-1}) \times V^{1/2}$, o modelo é válido para a região com dependência linear. A mobilidade só pode ser calculada se forem conhecidos os valores da densidade de estados energéticos e a altura de barreira na interface eletrodo/polímero.

Injeção por Tunelamento

Se a densidade de corrente depende fortemente da barreira na interface, ela pode ser descrita pelo modelo de Fowler-Nordheim adaptado por Koehler[80]. Ao construir o gráfico $\ln(JV^{-2}) \times V^{-1}$, a região que apresenta dependência linear decrescente representa onde o ajuste para o modelo de injeção por tunelamento é válido, porém sem fornecer parâmetros para o cálculo da mobilidade.

A Figura 4.12 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 25 °C.

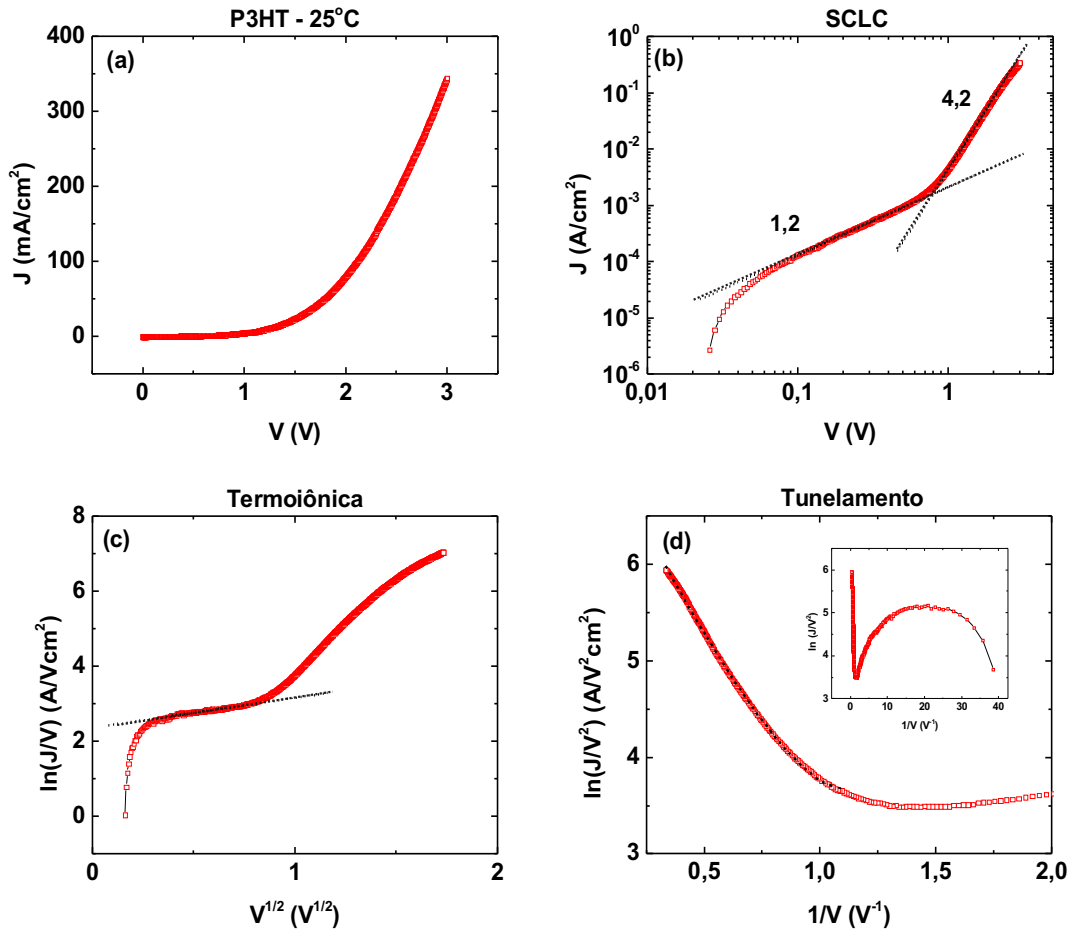


Figura 4.12: Resultados do dispositivo com P3HT tratado termicamente a 25 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento. A curva inset mostra a varredura de 0 a 3 V.

Os coeficientes da curva na Figura 4.12 (b) não apresentam valores compatíveis com regime de corrente limitada por carga espacial. A corrente é limitada pela injeção dos portadores de carga devido às alturas de barreira. Os ajustes indicados nas Figuras 4.12 (c) e (d) mostram que a corrente é limitada por injeção termiônica para baixos campos (de $2,15 \times 10^6$ V/m a $9,54 \times 10^6$ V/m) e injeção por tunelamento para altos campos (de $1,42 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões de 0,14 V a 0,62 V e de 0,92 V a 3,00 V, respectivamente.

Para os filmes tratados com as demais temperaturas foi observado um comportamento similar, como mostram as Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

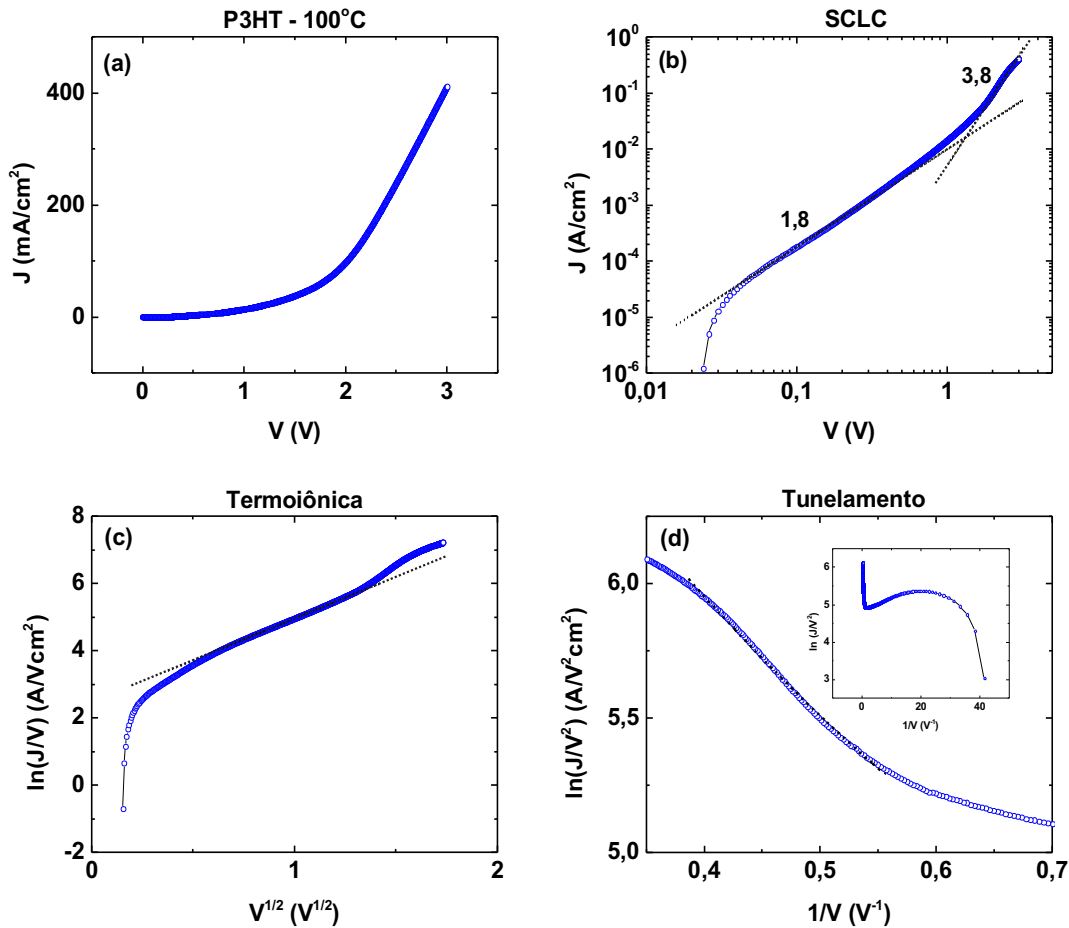


Figura 4.13: Resultados do dispositivo com P3HT tratado termicamente a 100 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento. A curva inset mostra a varredura de 0 a 3 V.

Para o dispositivo construído com o filme de P3HT tratado termicamente a 100 °C, a corrente mostrou ser limitada pelas alturas de barreira nas interfaces, pois os coeficientes da curva mostrada na Figura 4.13 (b) são diferentes de 1 e 2. Como pode ser visto em 4.13 (c) e (d), a corrente é limitada por injeção termiônica para baixos campos (de $5,69 \times 10^6$ V/m a $2,48 \times 10^7$ V/m) e injeção por tunelamento para altos campos (de $2,85 \times 10^7$ V/m a $3,85 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões de 0,37 V a 1,61 V e 1,85 V a 2,50 V, respectivamente.

A Figura 4.14 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

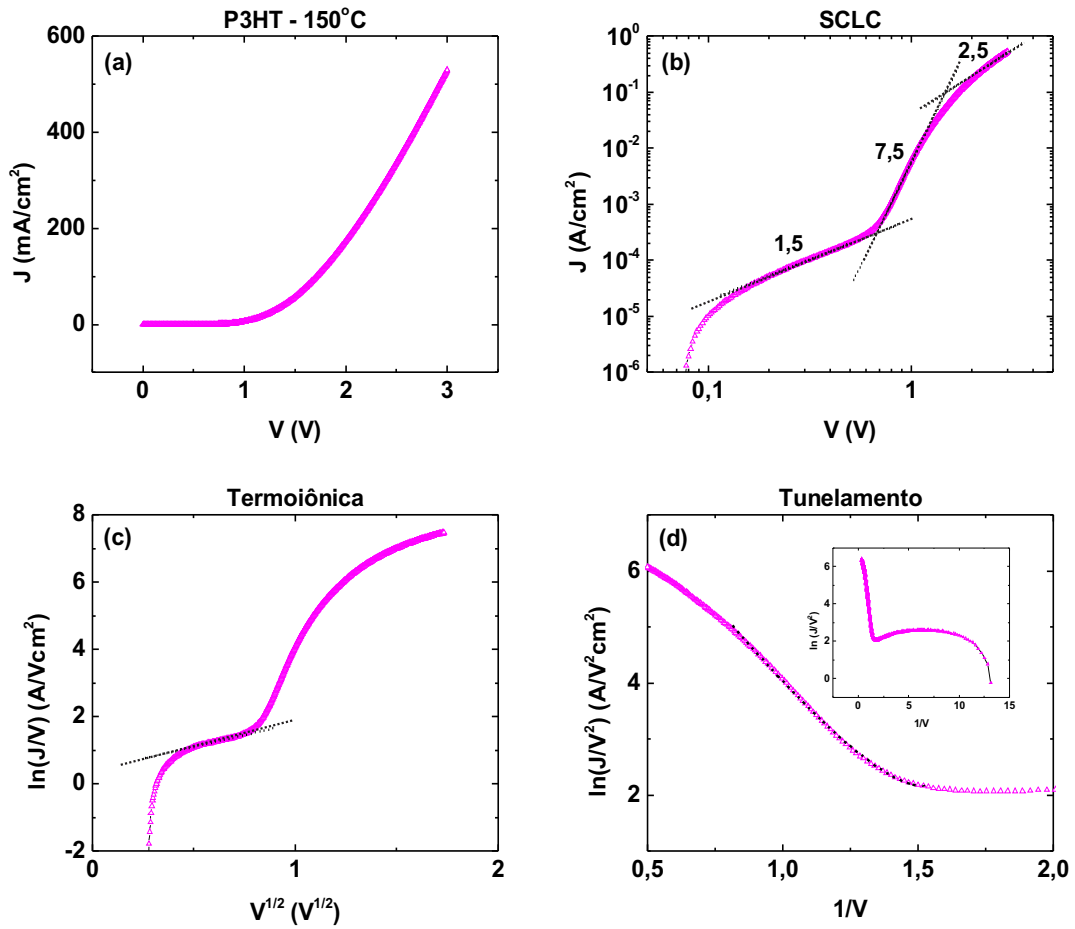


Figura 4.14: Resultados do dispositivo com P3HT tratado termicamente a $150\text{ }^\circ\text{C}$ mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento. A curva inset mostra a varredura de 0 a 3 V.

Os valores dos coeficientes obtidos na Figura 4.3.1 (b) não indicam corrente limitada por carga espacial. Aplicando os modelos de injeção para esse dispositivo, observa-se que a corrente é limitada pelas alturas de barreira nas interfaces, como indicado pelos ajustes nas Figuras 4.14 (c) e (d). A corrente é limitada por injeção termiônica para baixos campos (de $3,08 \times 10^6\text{ V/m}$ a $8,77 \times 10^6\text{ V/m}$) e por tunelamento para campos mais altos (de $1,02 \times 10^7\text{ V/m}$ a $1,80 \times 10^7\text{ V/m}$), equivalentes a tensões de 0,20 V a 0,57 V e 0,66 V a 1,17 V, respectivamente.

A Figura 4.15 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 200 °C.

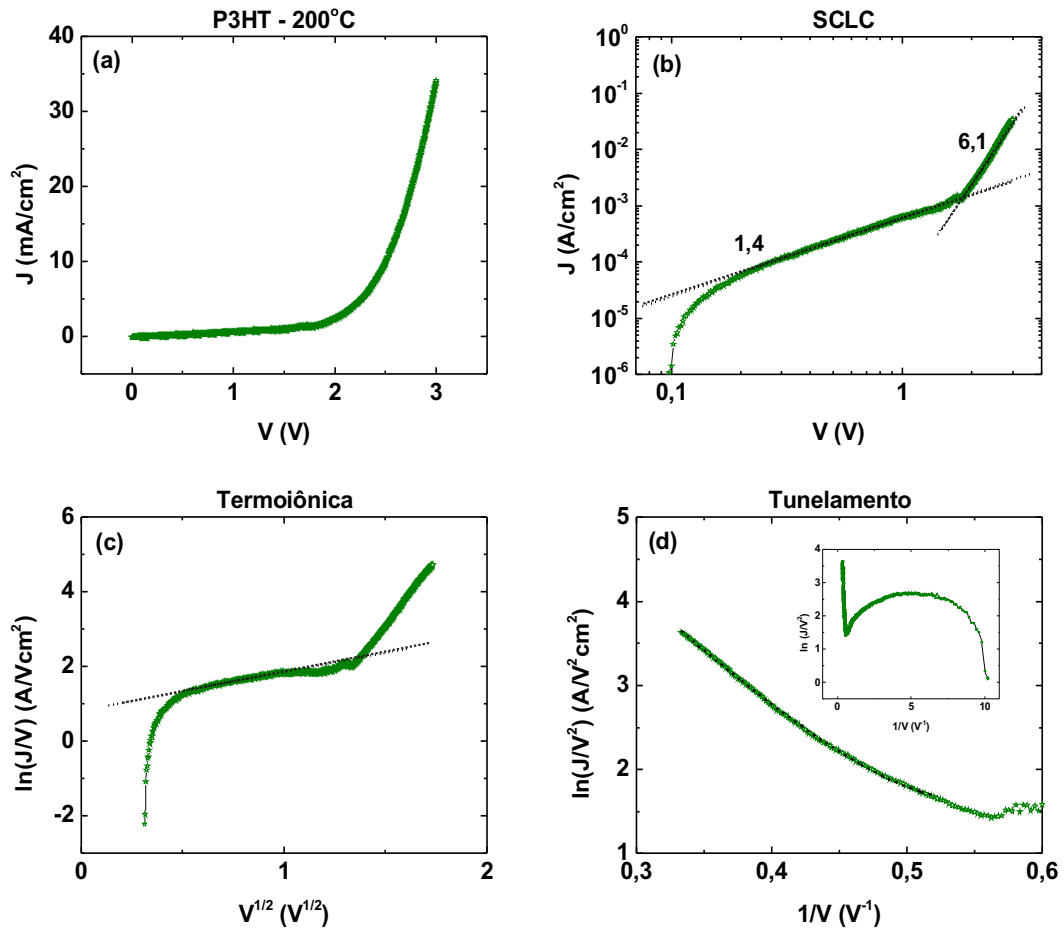


Figura 4.15: Resultados do dispositivo com P3HT tratado termicamente a 200 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento. A curva inset mostra a varredura de 0 a 3 V.

A curva mostrada na Figura 4.15 (b) não apresentou ajuste para o modelo de carga espacial. Como visto em 4.15 (c) e (d) a corrente é limitada por injeção termiônica para baixos campos (de $4,62 \times 10^7$ V/m a $1,63 \times 10^7$ V/m) e injeção por tunelamento para altos campos (de $2,97 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes à tensões aplicadas de 0,30 V a 1,06 V e 1,93 V a 3,00 V, respectivamente. A Tabela 4.3 mostra os resultados obtidos dessa análise para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.

Tabela 4.3: *Resumo da análise das curvas $J(V)$ a partir do ajuste dos modelos de injeção por carga espacial (SCLC), termoiônica e tunelamento para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.*

P3HT	SCLC	Termoiônica	Tunelamento	φ (eV)
25 °C	--	de 0,14 a 0,62 V	de 0,92 a 3,00 V	0,26
100 °C	--	de 0,37 a 1,61 V	de 1,85 a 2,50 V	0,23
150 °C	--	de 0,20 a 0,57 V	de 0,66 a 1,17 V	0,43
200 °C	--	de 0,30 a 1,06 V	de 1,93 a 3,00 V	0,41

Para que os portadores de carga possam ser injetados no polímero, eles devem vencer a barreira de potencial nas interfaces. Quando as barreiras são relativamente baixas, em torno de 0,03 eV[74], um grande número de portadores têm energia suficiente para transpor suas alturas e o processo de injeção termoiônica é o fator dominante. Porém quando as barreiras na interface são relativamente altas, o número de portadores com energia para transpor-las é reduzido e o processo de injeção termoiônica deixa de ser relevante. A injeção da maior parte dos portadores só pode ocorrer por tunelamento quântico mecânico, através da barreira de potencial. Todos os dispositivos mostraram comportamento de corrente limitada por injeção. As inclinações das curvas obtidas para o modelo de carga espacial (SCLC), foram entre 1,2 e 1,8 para baixas tensões aplicadas, sugerindo que a quantidade de portadores intrínsecos do material é muito maior que a quantidade de portadores injetados pelos eletrodos ou presos em armadilhas[69]. Para altas tensões, as inclinações variam entre 2,5 e 6,0, comportamento típico da existência de armadilhas no polímero[72]. Nota-se que para as temperaturas de 100 °C e 200 °C tensões muito maiores são necessárias para que os portadores possam tunelar através da barreira na interface, quando comparadas com as demais temperaturas de tratamento térmico. Quanto mais acentuada a dependência da corrente com a tensão, maior é a influência da distribuição de armadilhas no transporte de cargas, indicando que para essas temperaturas os filmes podem possuir maior densidade de armadilhas. Nesses casos, o tunelamento pode ocorrer dos eletrodos para estados localizados de energia ao invés de ocorrer para o HOMO do polímero, limitando ainda mais a corrente através do dispositivo, o que pode explicar a corrente uma ordem de grandeza menor observada para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 200 °C.

Na Tabela 4.3 também são mostrados os valores das alturas de barreira na interface ITO/P3HT. Os valores foram calculados pelo ajuste da curva experimental ao modelo de injeção por tunelamento assumindo uma barreira triangular, dado por

$$\varphi = \frac{3}{2}\pi k_B T \left(\frac{P_1}{P_3} \right) \quad (4.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, P_1 e P_3 são parâmetros obtidos do modelo descrito pela equação 2.11 e T a temperatura. Cada dispositivo apresentou um valor para a altura de barreira, mostrando que os filmes tratados termicamente com diferentes temperaturas formam interfaces com diferentes propriedades, o que pode ser um importante fator na formação das barreiras e no transporte dos portadores. Os valores obtidos para as temperaturas de tratamento térmico de 150 °C e 200 °C estão de acordo com valores citados na literatura obtidos também pela análise da curva $J(V)$ [143], diferente dos valores obtidos para as temperaturas de tratamento de 25 °C e 100 °C. A mobilidade de buracos foi estimada pelo gráfico construído para o modelo de injeção termoiônica. Segundo Simmons[78], o gráfico $\ln (I/V) \times V^{1/2}$ fornece uma região com dependência linear, onde o coeficiente linear (b) é dado por

$$b = \ln \left(\frac{qN_v\mu}{d} \right) - \frac{\varphi}{k_B T} \quad (4.4)$$

onde foi usado o valor de $N_v = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para a densidade de estados[142]. Os valores de mobilidade para cada temperatura estão mostrados na Tabela 4.4, onde apenas os valores estimados para as temperaturas de tratamento térmico de 150 °C e 200 °C, estão de acordo com a literatura.

Tabela 4.4: *Valores de mobilidade calculadas para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente, aplicando os valores de altura de barreira estimados na região de injeção por tunelamento com armadilhas na equação 4.4 para a região de injeção termoiônica.*

P3HT	25°C	100°C	150°C	200°C
μ (cm ² /V·s)	$7,19 \times 10^{-2}$	$2,47 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-5}$

A Figura 4.16 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 25 °C.

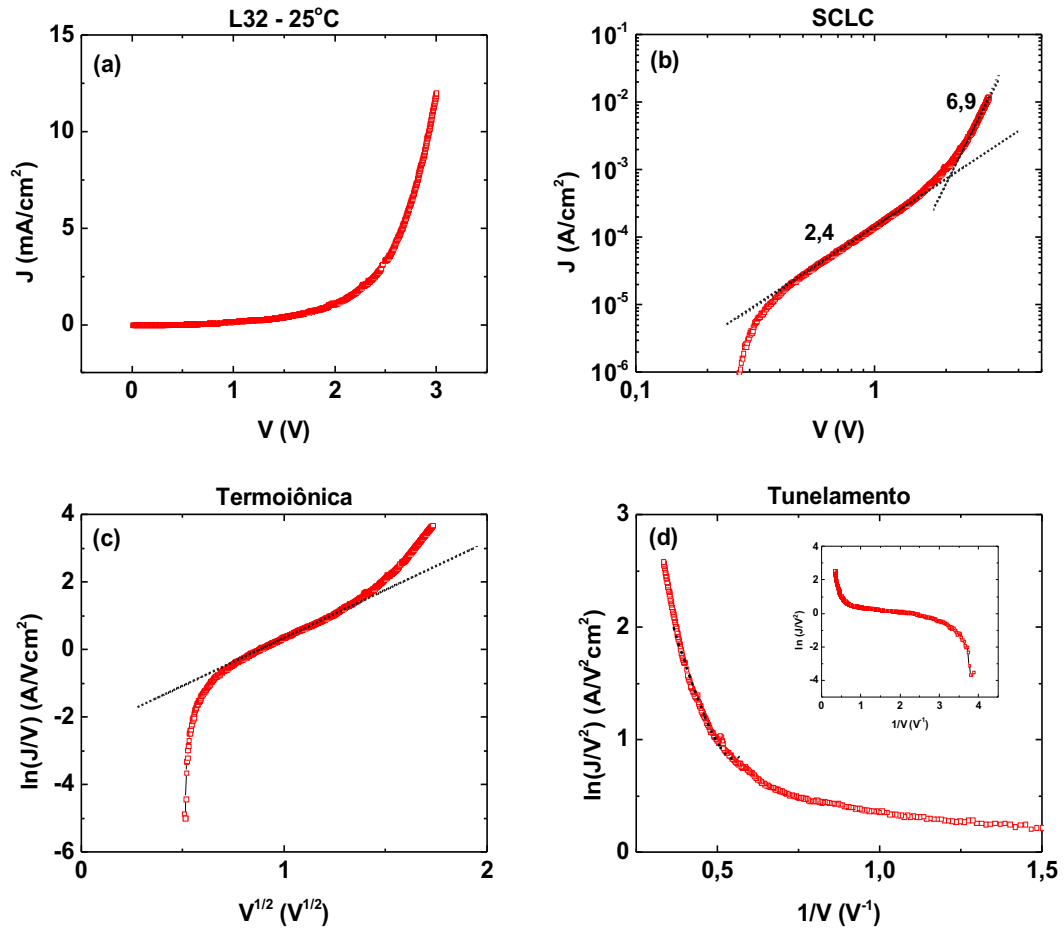


Figura 4.16: Resultados do dispositivo com L32 tratado termicamente a 25 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento. A curva inset mostra a varredura de 0 a 3 V.

Para o dispositivo construído com L32 tratado termicamente a 25 °C não foi ajustado o modelo de corrente limitada por carga espacial, pois os coeficientes obtidos na curva da Figura 4.16 (b) foram diferentes dos valores assumidos para o modelo. O transporte é dominado pelas alturas de barreira, com a corrente limitada por injeção termoiônica para baixos campos (de $8,77 \times 10^6$ V/m a $2,43 \times 10^7$ V/m) e tunelamento para altos campos (de $2,82$ V/m $\times 10^7$ a $4,17 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões de 0,57 V a 1,58 V e 1,83 V a 2,71 V, respectivamente.

A Figura 4.17 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

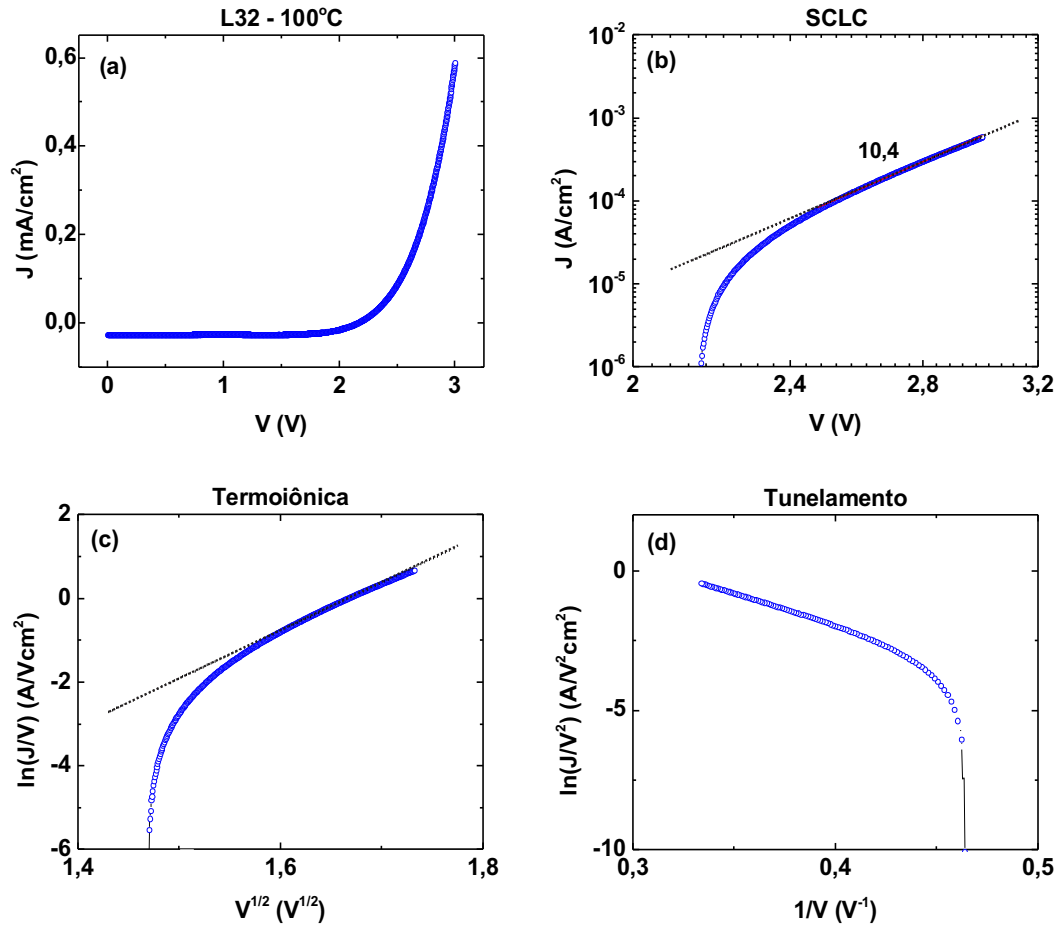


Figura 4.17: Resultados do dispositivo com L32 tratado termicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento.

Nesse dispositivo a corrente não é limitada por carga espacial, pois a curva da Figura 4.17 (a) não apresentou coeficientes compatíveis ao modelo. O transporte é dominado pela altura de barreira na interface, como indicado pelo ajuste na Figura 4.17 (c), com a corrente limitada por injeção termoiônica para altos campos (de $3,85 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões de 2,50 V a 3,00 V. Não foi observado ajuste para modelo de corrente limitada por tunelamento, como mostrado na Figura 4.17 (d).

A Figura 4.18 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 150 °C.

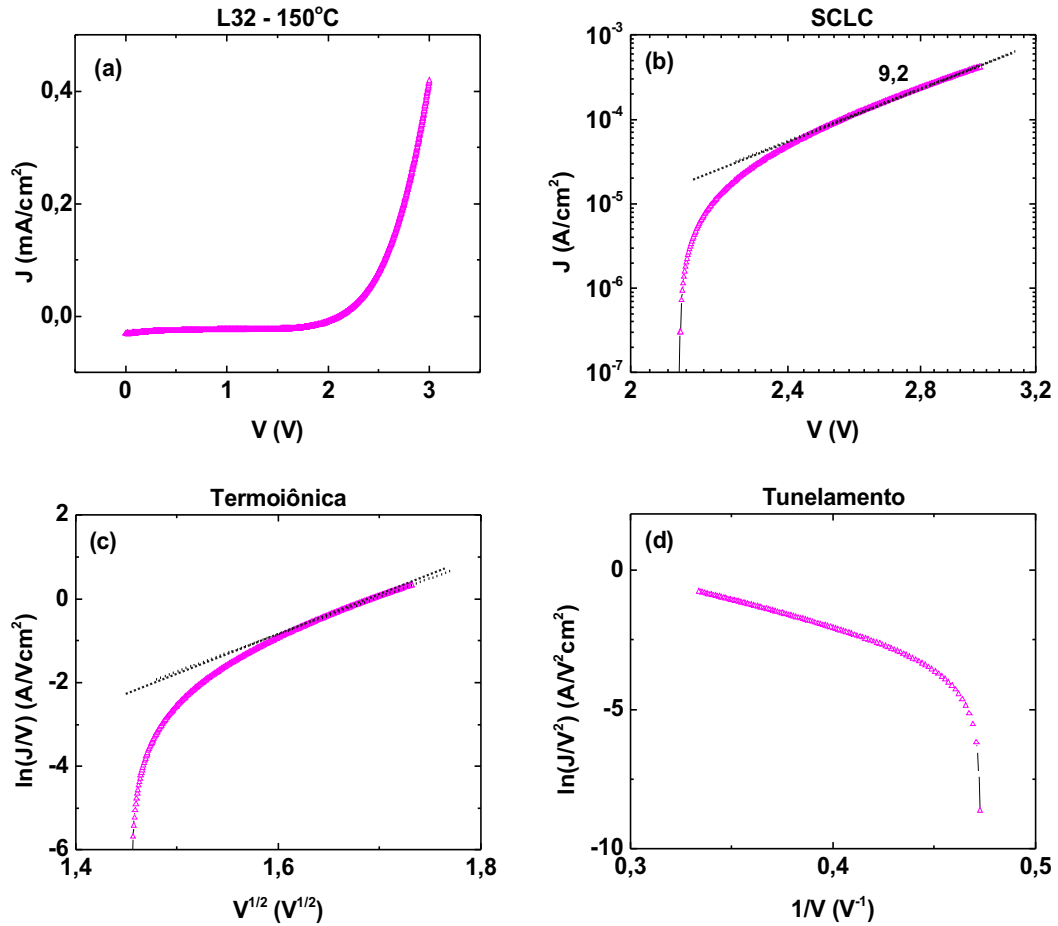


Figura 4.18: Resultados do dispositivo com L32 tratado termicamente a 150 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento.

A curva da Figura 4.18 (b) indica uma região com valor de coeficiente angular acima de 9, ou seja, esse dispositivo não apresentou ajuste para o modelo de corrente limitada por carga espacial. O transporte é dominado pela altura de barreira na interface, com a corrente limitada por injeção termoiônica para altos campos (de $3,99 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões entre 2,59 V e 3,00 V. Assim como para a temperatura de tratamento térmico de 100 °C, não houve ajuste para o modelo de injeção por tunelamento, como observado na Figura 4.18 (d).

A Figura 4.19 mostra os resultados obtidos através da da curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 200 °C.

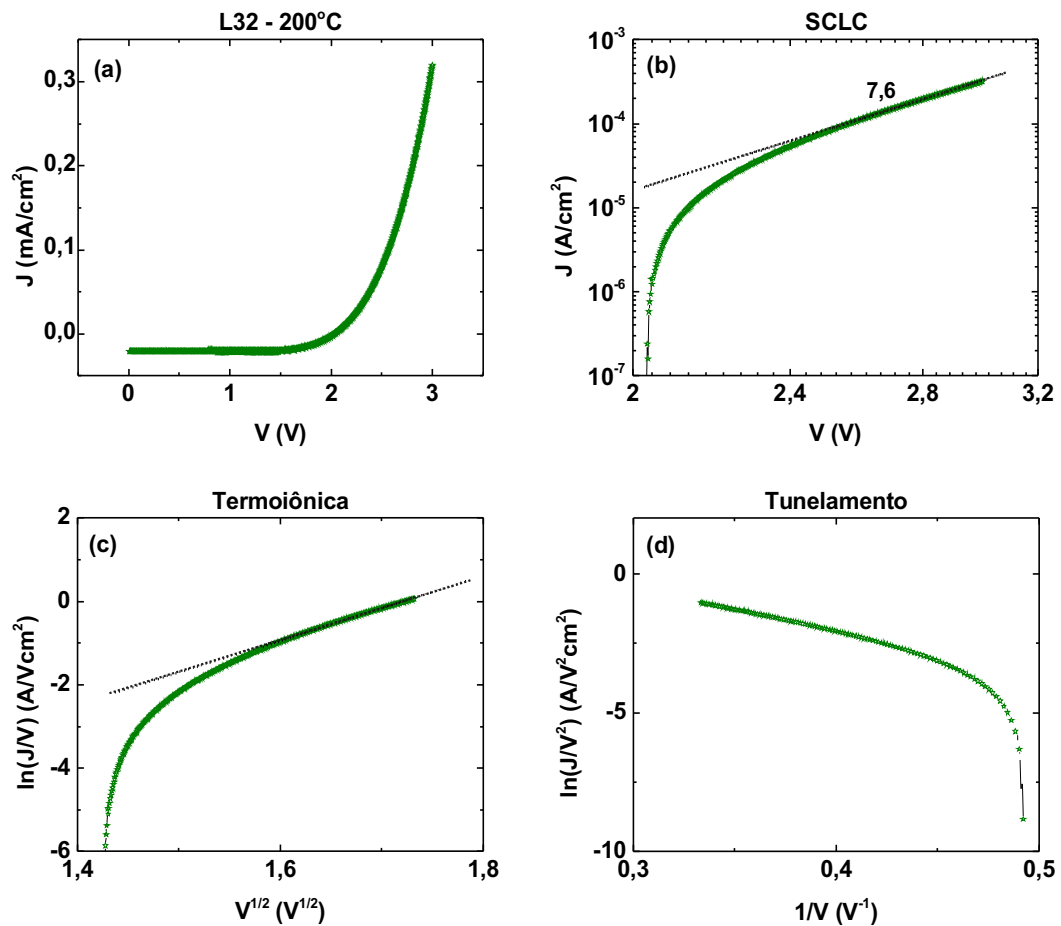


Figura 4.19: Resultados do dispositivo com L32 tratado termicamente a 200 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento.

O mesmo comportamento foi observado para o dispositivo construído com L32 tratado termicamente a 200 °C. Não houve região de carga espacial, ou seja, o transporte é dominado pela altura de barreira na interface. A corrente é limitada por injeção termoiônica para altos campos (de $3,85 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes à tensões entre 2,50 V e 3,00 V, como observado na Figura 4.19 (c). Novamente, o dispositivo não apresentou corrente limitada por tunelamento, pois a curva da Figura 4.19 (d) não mostrou região com ajuste para esse modelo.

A Tabela 4.5 mostra os resultados obtidos da análise para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente.

Tabela 4.5: *Resumo da análise das curvas $J(V)$ a partir do ajuste dos modelos de injeção por carga espacial (SCLC), termoiônica e tunelamento para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente.*

L32	SCLC	Termoiônica	Tunelamento	φ (eV)
25 °C	--	de 0,57 a 1,58 V	de 1,83 a 2,71 V	0,33
100 °C	--	de 2,50 a 3,00 V	--	--
150 °C	--	de 2,59 a 3,00 V	--	--
200 °C	--	de 2,50 a 3,00 V	--	--

Nenhum dispositivo construído com L32 apresentou ajuste para o modelo de carga espacial (SCLC). As inclinações das curvas para esse modelo mostraram coeficientes muito altos (entre 2,5 e 10,5) para altas tensões, indicando a existência de armadilhas no material. Para todos os dispositivos a corrente é limitada pela altura da barreira na interface, onde o transporte é dominado pelo processo de injeção termoiônica. Apenas o dispositivo com L32 tratado termicamente a 25 °C apresentou também uma região de injeção por tunelamento, onde foi possível calcular a altura da barreira na interface ITO(PEDOT:PSS)/L32, com valor $\varphi = 0,33$ eV. Utilizando este valor a mobilidade de buracos foi estimada em $\mu = 3,47 \times 10^{-5}$ cm²/V·s, pelo mesmo método descrito para os dispositivos construídos com P3HT. Para as temperaturas de tratamento térmico de 100 °C, 150 °C e 200 °C a injeção termoiônica ocorre apenas para altos campos, além de não apresentar ajuste para tunelamento. Esse comportamento pode indicar que seriam necessárias maiores tensões para que os portadores pudessem tunelar através da barreira. Apesar da altura de barreira na interface favorecer a injeção termoiônica pelo baixo valor, essa barreira, assumindo ser triangular[69], pode apresentar maior largura, o que impede o tunelamento dos portadores através dela, como mostra a Figura 4.24 ao final da seção (página 86). Como consequência, um número menor de portadores de carga consegue ser injetado no material, explicando as baixas correntes medidas para essas temperaturas, como mostram as curvas $J(V)$. A forte dependência da corrente com as tensões aplicadas implica maior densidade de armadilhas distribuídas no material para essas temperaturas, o que também estará influenciando no transporte de cargas.

A Figura 4.20 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 25 °C.

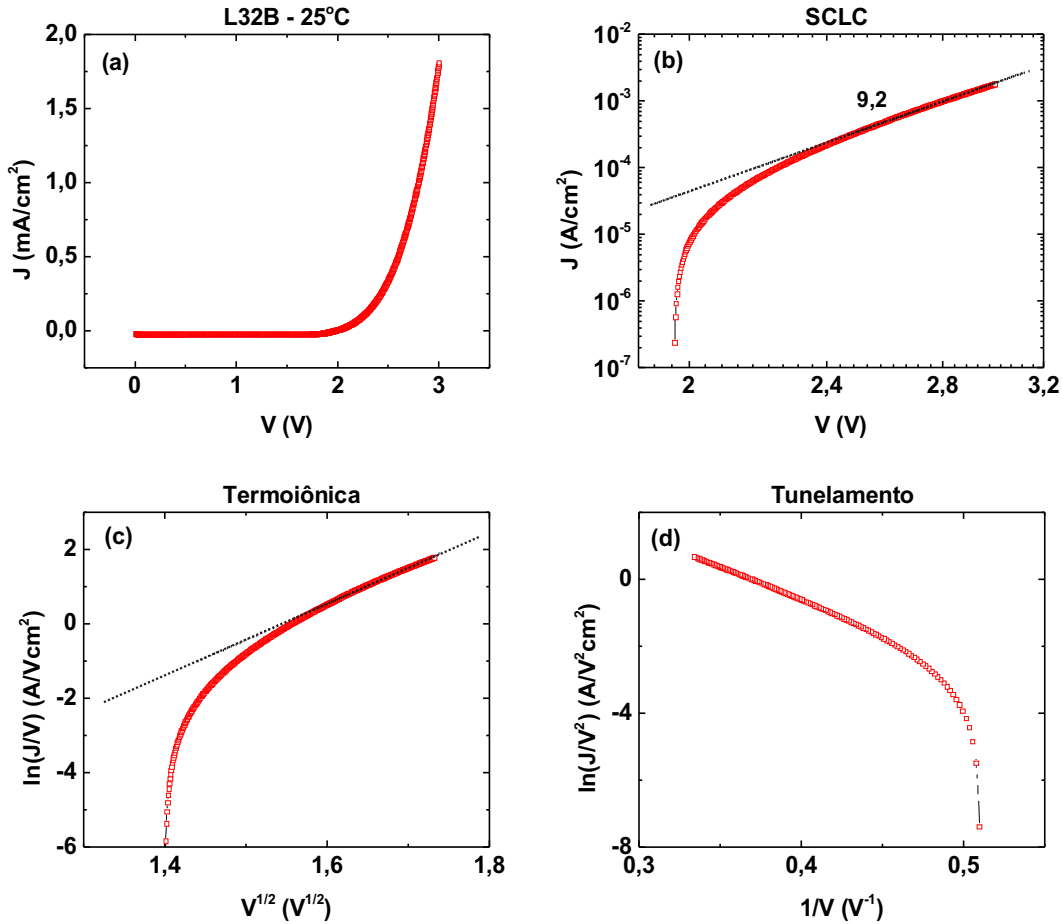


Figura 4.20: Resultados do dispositivo com L32B tratado termicamente a 25 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento.

O dispositivo com L32B tratado termicamente a 25 °C não indicou corrente limitada por carga espacial, como observado na Figura 4.20 (b), onde a inclinação da curva atingiu valor acima de 9. O transporte é dominado pela altura de barreira na interface, onde a corrente é limitada por injeção termoiônica para altos campos (de $3,85 \times 10^7$ a V/m $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões entre 2,50 V e 3,00 V, como mostrado na Figura 4.20 (c). Não foi observado região de injeção por tunelamento, pois a curva da Figura 4.20 (d) não apresentou ajuste para esse modelo.

A Figura 4.21 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 100 °C.

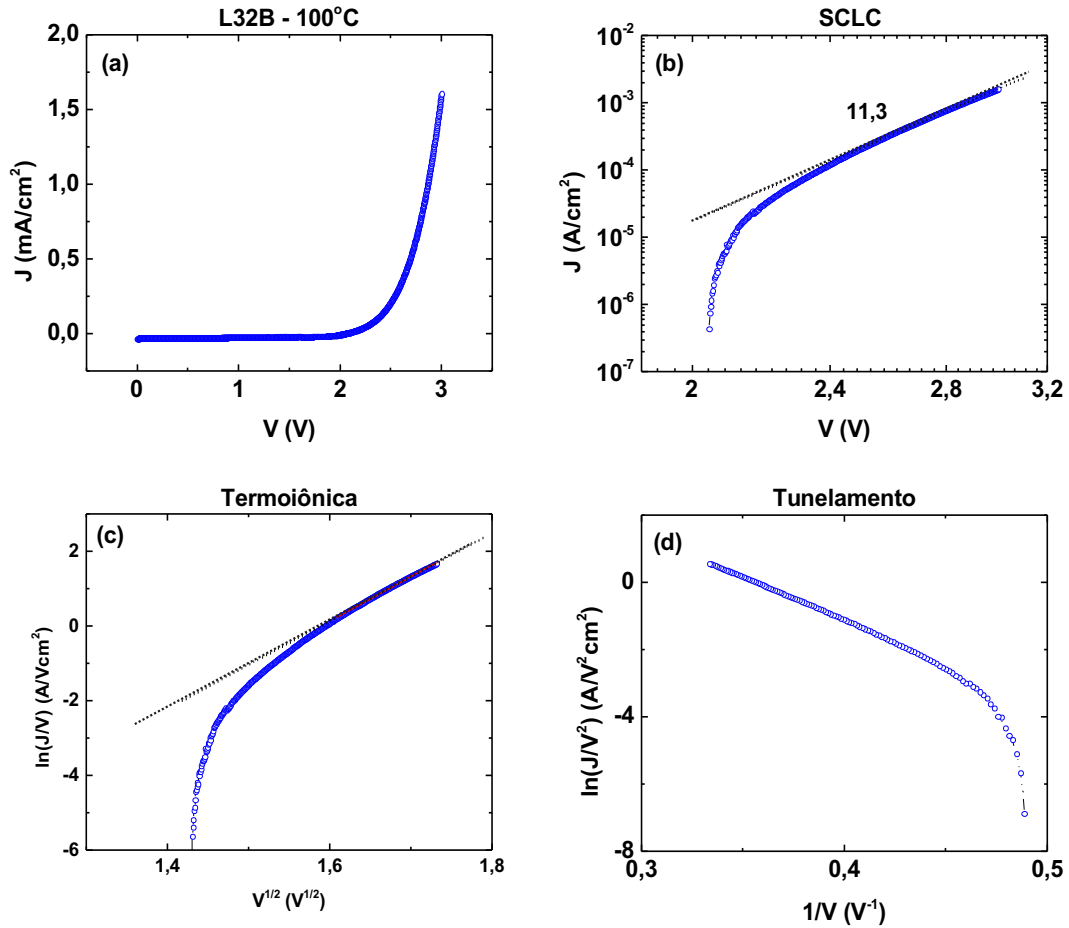


Figura 4.21: Resultados do dispositivo com L32B tratado termicamente a 100 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento.

O dispositivo construído com L32B tratado termicamente a 100 °C apresentou comportamento similar ao tratado termicamente a 25 °C. Não houve região para ajuste do modelo de corrente limitada por carga espacial. O transporte mostrou ser dominado pelas alturas de barreira na interface, com a corrente limitada por injeção termoiônica para altos campos (de $3,89 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões de 2,53 V a 3,00 V. Esse dispositivo também não mostrou região de ajuste para o modelo de corrente limitada por tunelamento.

A Figura 4.22 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 150 °C.

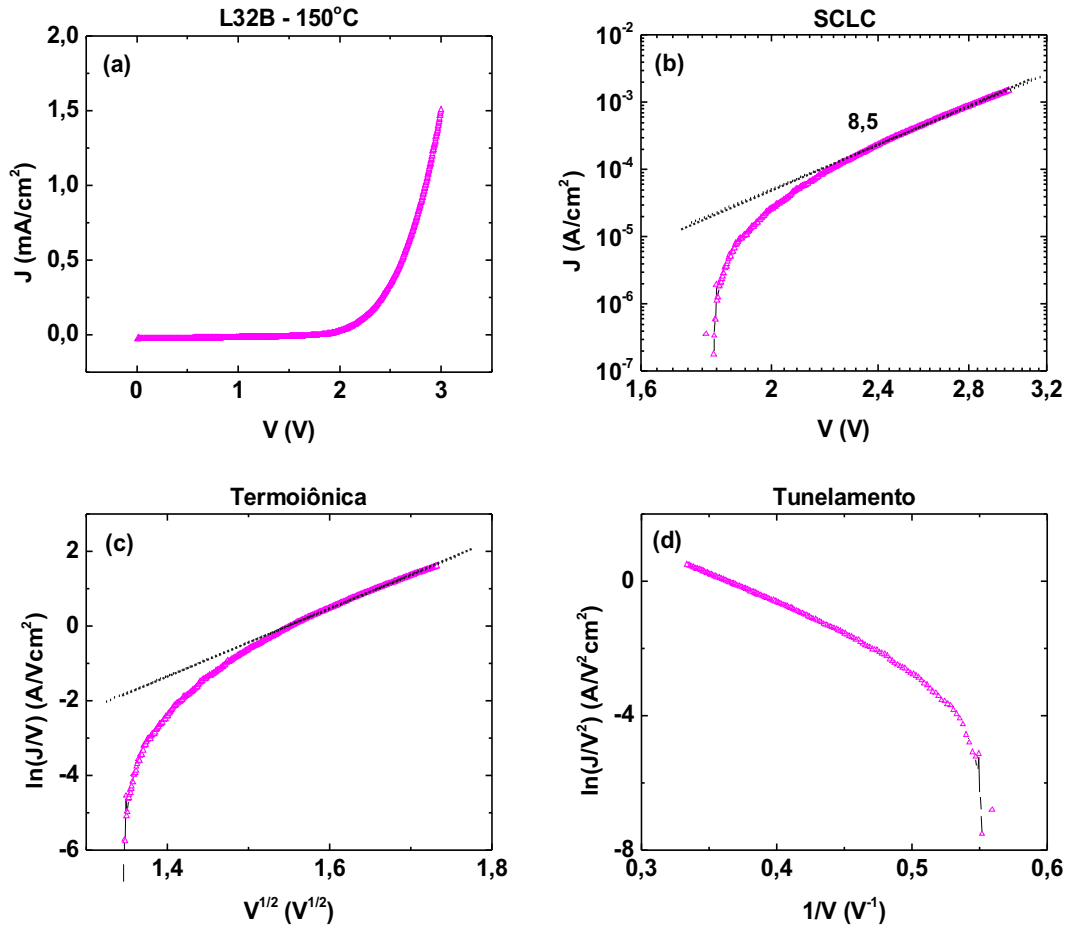


Figura 4.22: Resultados do dispositivo com L32B tratado termicamente a 150 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento.

De forma análoga, para o dispositivo construído com L32B tratado termicamente a 150 °C não houve ajuste para o modelo de corrente limitada por carga espacial, como indicado na Figura 4.22 (b). O transporte mostrou ser dominado pela altura de barreira na interface, com a corrente limitada por injeção termoiônica para altos campos (de $3,71 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões entre 2,41 V e 3,00 V. O dispositivo também não mostrou região de ajuste para o modelo de corrente limitada por tunelamento, como observado na Figura 4.22 (d).

A Figura 4.23 mostra os resultados obtidos pela curva $J(V)$ para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 200 °C.

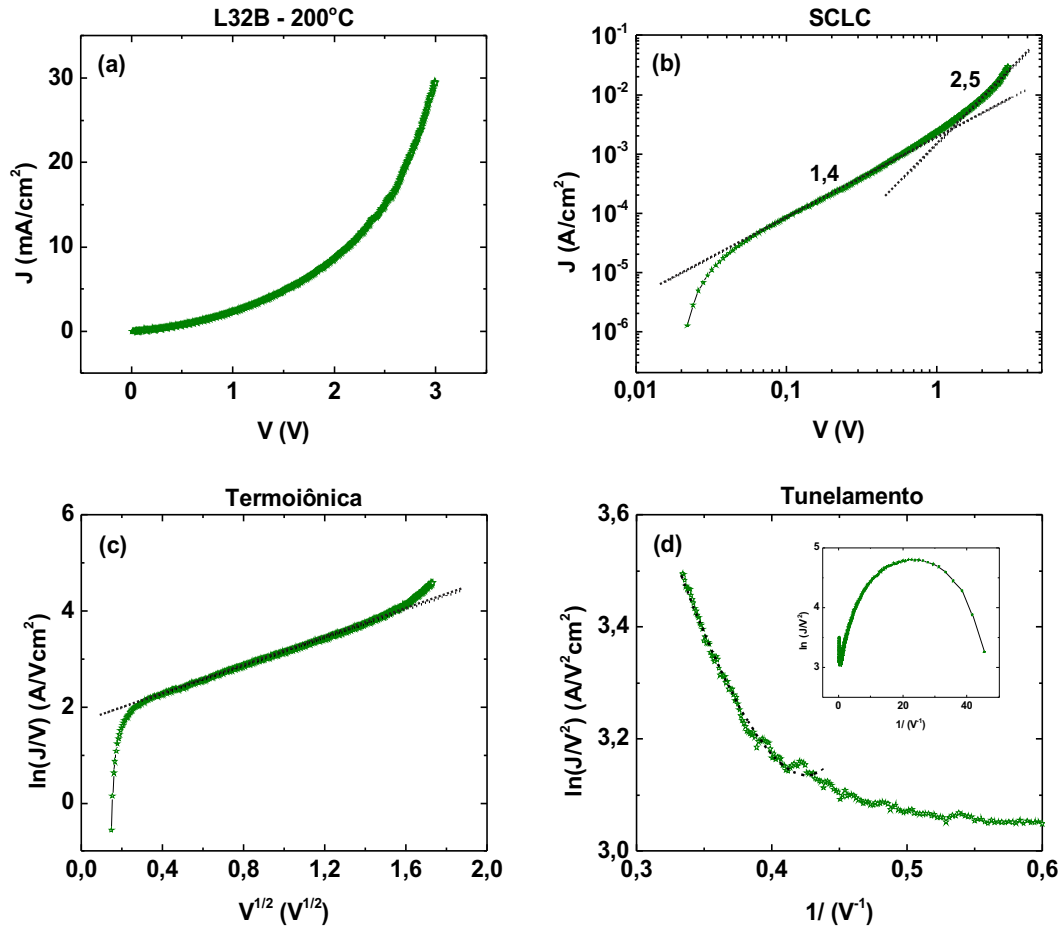


Figura 4.23: Resultados do dispositivo com L32B tratado termicamente a 200 °C mostrando (a) a curva característica de $J(V)$ e ajuste dos modelos de corrente limitada por (b) carga espacial, (c) injeção termoiônica e (d) injeção por tunelamento. A curva inset mostra a varredura de 0 a 3 V.

Para o dispositivo construído com L32B tratado termicamente a 200 °C, os coeficientes da curva mostrada em 4.23 (b) são diferentes de 1 e 2, indicando que a corrente não é limitada por carga espacial. Das Figuras 4.23 (c) e (d) verifica-se que o transporte é dominado pela altura de barreira na interface, com a corrente limitada por injeção termoiônica para baixos campos (de $1,85 \times 10^6$ V/m a $3,26 \times 10^7$ V/m) e tunelamento para altos campos (de $3,74 \times 10^7$ V/m a $4,62 \times 10^7$ V/m), equivalentes a tensões entre 0,12 V a 2,12 V e 2,43 V a 3,00 V, respectivamente.

A Tabela 4.6 mostra os resultados obtidos da análise para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente.

Tabela 4.6: *Valores obtidos da análise das curvas $J(V)$ a partir do ajuste dos modelos de injeção por carga espacial (SCLC), termoiônica e tunelamento para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente.*

L32B	SCLC	Termoiônica	Tunelamento	φ (eV)
25°C	--	de 2,50 a 3,00 V	--	--
100°C	--	de 2,53 a 3,00 V	--	--
150°C	--	de 2,41 a 3,00 V	--	--
200°C	--	de 0,12 a 2,12 V	de 2,43 a 3,00 V	0,25

Em relação à corrente limitada por carga espacial, nenhum dispositivo construído com L32B apresentou ajuste, sugerindo a existência de armadilhas no material devido às altas inclinações das curvas mostradas nos gráficos $\log(J) \times \log(V)$. O dispositivo construído com L32B tratado termicamente a 200 °C mostrou as menores inclinações, com valores iguais a 1,4 e 2,5 para baixas e altas tensões, respectivamente. Esse comportamento é supostamente devido à menor densidade de armadilhas no material tratado nessa temperatura em comparação com as demais. Todas as temperaturas de tratamento mostraram que a corrente é limitada pela injeção de cargas através dos eletrodos, com predominância de injeção termoiônica. Apenas o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 200 °C mostrou região também de injeção por tunelamento, onde a altura de barreira na interface ITO(PEDOT:PSS)/L32B foi estimada em 0,25 eV. Com a altura de barreira, foi possível calcular a mobilidade de buracos apresentando valor $\mu = 5,22 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Para as temperaturas de tratamento térmico de 25 °C, 100 °C e 150 °C não houve ajuste para tunelamento, onde a predominância da injeção termoiônica ocorre apenas para altos campos. Esse comportamento é similar ao descrito para o L32 tratado termicamente nas temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C.

Comparando os dois materiais, observa-se que as temperaturas de tratamento térmico de 25 °C e 200 °C alteram os copolímeros de formas diferentes. Para o L32 a temperatura de tratamento térmico de 25 °C mostra ser a mais adequada para o tratamento do filme. Ao submetê-lo ao tratamento com altas temperaturas, alterações na sua cadeia e morfologia, podem ser as responsáveis por alterar os meca-

nismos de transporte, levando a uma forte dependência dele com os campos aplicados ao dispositivo. Por outro lado, para o L32B o tratamento com elevada temperatura é necessário para que as alterações na sua cadeia e morfologia possam melhorar as propriedades de transporte e, conseqüentemente, diminuir sua dependência com os campos aplicados. Essas alterações estão provavelmente associadas às estruturas de cada copolímero, que apresentam diferentes propriedades como rigidez da cadeia, massa molar e comprimento de conjugação efetiva, que levam a pequenas diferenças em suas propriedades térmicas. Apesar de pequenas, essas diferenças são de grande importância para o comportamento do transporte de cargas em cada material.

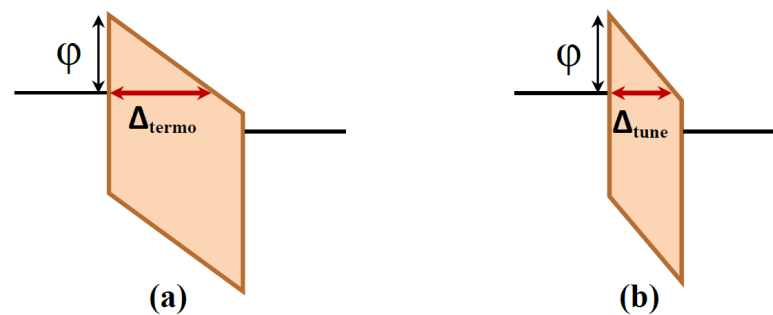


Figura 4.24: Esquema ilustrativo simplificado das larguras de barreira (Δ) para injeção dos portadores de carga. Em (a) a largura da barreira (Δ_{thermo}) é grande e poucos conseguem atravessá-la: a injeção termoiônica se torna o processo predominante. Em (b) a largura é pequena (Δ_{tune}) e a injeção por tunelamento se torna o processo predominante.

4.3.2 Medidas de Impedância

As mobilidades calculadas pelo método descrito na seção 4.3 não podem ser consideradas conclusivas, pois a altura de barreira é extraída da região de tunelamento e seu valor utilizado na equação que descreve o comportamento do dispositivo na região de injeção termoiônica, onde certamente a barreira é menor. Além disso, para alguns dispositivos as barreiras não puderam ser estimadas, impossibilitando o cálculo das mobilidades por esse método. Por isso a espectroscopia de impedância foi usada como alternativa para o cálculo da mobilidade dos portadores de carga. A vantagem desta técnica está em poder desprezar os efeitos de armadilhas, maiores responsáveis pela forte dependência do transporte com os campos aplicados.

A Figura 4.25 apresenta os resultados das medidas de impedância para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.

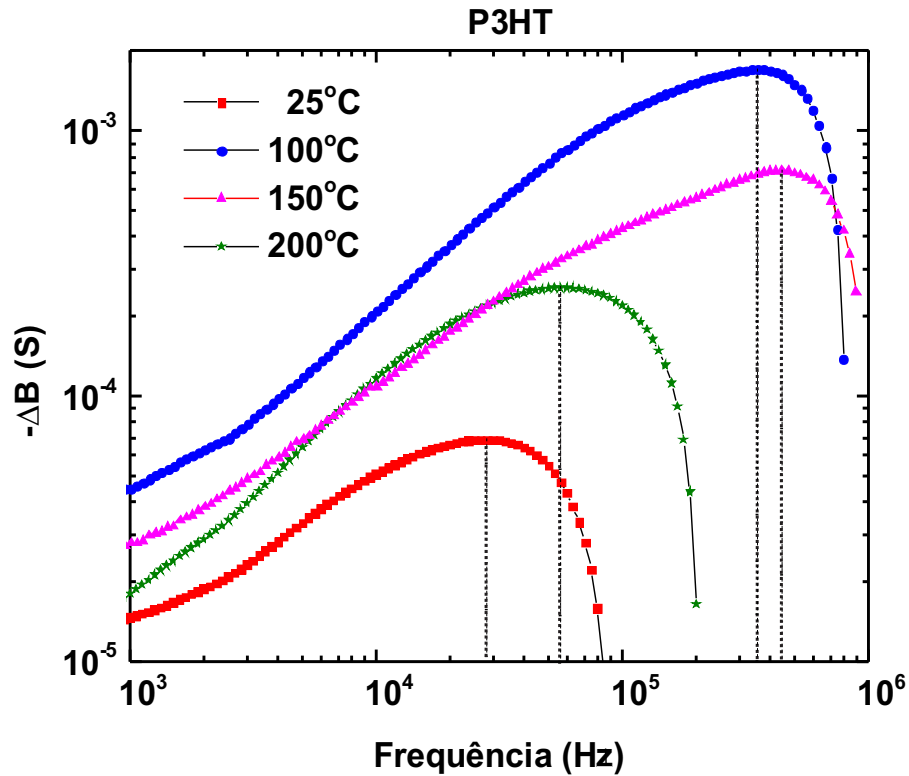


Figura 4.25: Resultado dos espectros de impedância, utilizando a susceptância diferencial negativa em função da frequência para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.

Os máximos das curvas da susceptância diferencial negativa indicam as frequências nas quais os portadores são transportados de um lado a outro da amostra durante o período onde o sinal de tensão aplicado não muda de sentido. Para as temperaturas de tratamento térmico de 25 °C, 100 °C, 150 °C e 200 °C, as frequências de ressonância foram medidas em 28.180 Hz, 355.500 Hz, 447.300 Hz e 56.230 Hz, respectivamente. As mobilidades foram calculadas a partir de equação 2.19, com $d = 65$ nm e $V_{dc} = 1$ V. Para os tratamentos térmicos a 25 °C e 150 °C as mobilidades foram estimadas em $7,5 \times 10^{-6}$ cm²/V·s e $1,2 \times 10^{-4}$ cm²/V·s, respectivamente, representando o menor e maior valor observados. Os demais valores estão mostrados na tabela 4.7.

Na Figura 4.26 são mostrados os resultados da medida de impedância para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente.

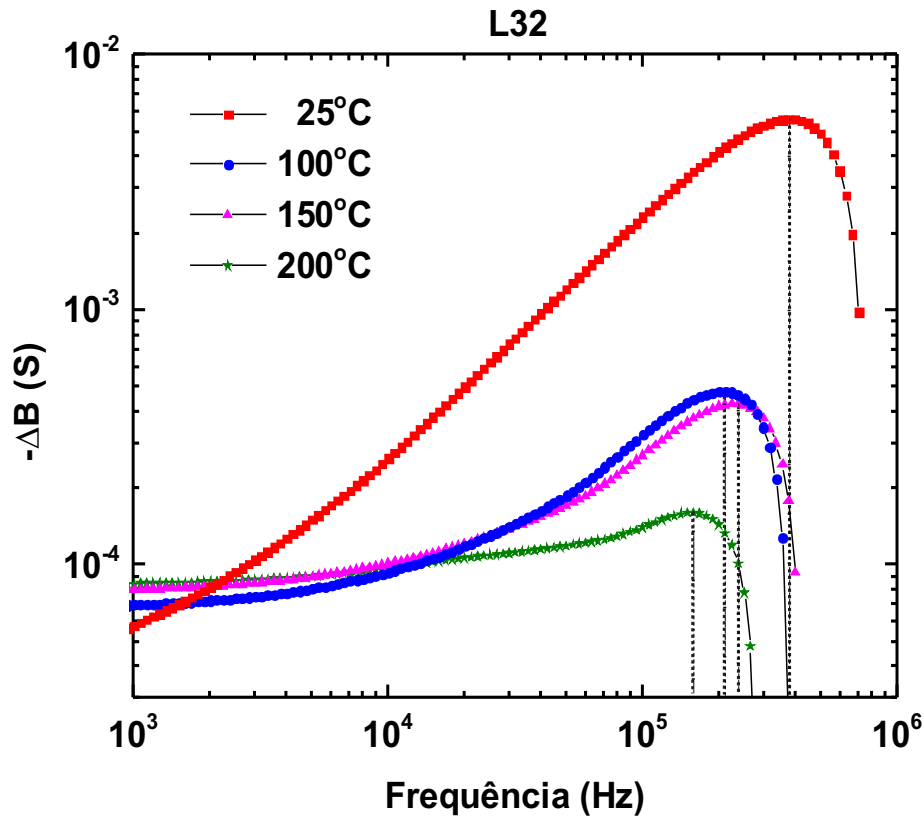


Figura 4.26: Resultado dos espectros de impedância, utilizando a susceptância diferencial negativa em função da frequência para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente.

Para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente nas temperaturas de 25 °C, 100 °C, 150 °C e 200 °C, as frequências de ressonância apresentaram valores de 376.500 Hz, 211.900 Hz, 237.800 Hz e 159.000 Hz, respectivamente. As mobilidades calculadas a partir de equação 2.19 com $d = 65$ nm e $V_{dc} = 1$ V assumiram valores iguais a $4,2 \times 10^{-5}$ cm²/V·s e $1,0 \times 10^{-4}$ cm²/V·s para as temperaturas de tratamento térmico de 200 °C e 25 °C, respectivamente. Esses resultados representam o menor e maior valores observados. Os valores de mobilidade para as demais temperaturas são mostrados na Tabela 4.7.

A Figura 4.27 apresenta os resultados da medida de impedância para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente.

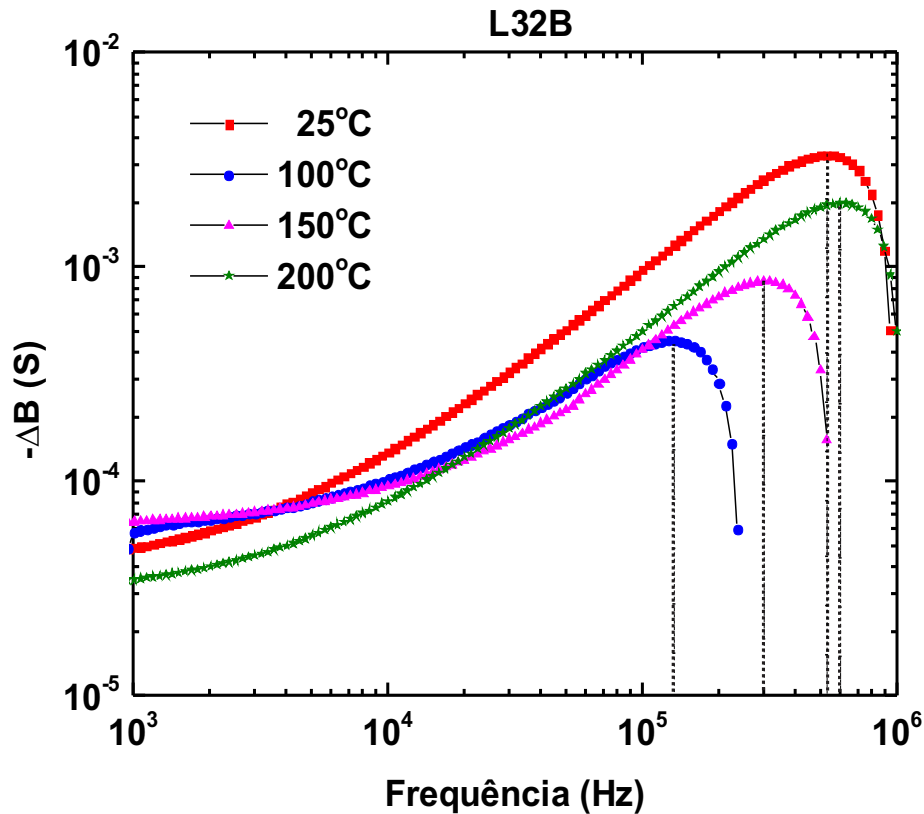


Figura 4.27: Resultado dos espectros de impedância, utilizando a susceptância diferencial negativa em função da frequência para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente.

Os dispositivos construídos com L32B tratados termicamente nas temperaturas de 25 °C, 100 °C, 150 °C e 200 °C, apresentaram valores de 531.500 Hz, 133.800 Hz, 299.200 Hz e 596.200 Hz para as frequências de ressonância, respectivamente. As mobilidades calculadas a partir de equação 2.19 com $d = 65$ nm e $V_{dc} = 1$ V, foram iguais a $3,6 \times 10^{-5}$ cm²/V·s e $1,6 \times 10^{-4}$ cm²/V·s para as temperaturas de tratamento térmico de 100 °C e 200 °C, respectivamente, representando o menor e maior valores observados. Os valores de mobilidade para as demais temperaturas também são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores de mobilidade calculados a partir da equação 2.19 para os dispositivos construídos com P3HT, L32 e L32B tratados termicamente. Todos os valores são dados em unidade de $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, onde os melhores resultados para cada temperatura de tratamento térmico estão destacados em vermelho.

	25°C	100°C	150°C	200°C
P3HT	$7,5 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$
L32	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$
L32B	$1,4 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$

Os valores de mobilidade para o P3HT estão em excelente acordo com os resultados obtidos por Chan *et al.*[144], utilizando medidas de espectroscopia de impedância, pela análise da susceptância diferencial negativa em função da frequência. Neste trabalho, mobilidade igual a $8,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ foi calculada para um dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P3HT/Au. Para a temperatura de tratamento térmico de 25 °C o L32 e L32B apresentaram valores de mobilidade duas ordens de grandeza maiores comparados ao P3HT. Apesar das curvas $J(V)$ sugerirem maior densidade de armadilhas para esses polímeros, os portadores de carga têm maior mobilidade. Em termos de estrutura química, grupamentos ricos em elétrons aumentam a capacidade de transporte de buracos através da matriz polimérica, ainda que o transporte seja influenciado por impurezas e defeitos estruturais no polímero[145], como é o caso dos copolímeros analisados nesse trabalho. O L32 é um copolímero alternado onde a rota de síntese permite formar série fluoreno-EDOT perfeitamente alternada. Por outro lado, o L32B é formado por estruturas aleatórias de fluoreno-EDOT e fluoreno-Bz, onde a inserção dos comonômeros pode ser aleatória. Uma vez que a reatividade dos comonômeros em relação ao fluoreno é muito próxima, a probabilidade do L32B em formar uma série também alternada é maior. De fato, as energias E_g calculadas para o L32 e L32B mostraram valores praticamente iguais (2,3 eV para o L32 e 2,2 eV para L32B), sugerindo um comprimento de conjugação efetiva similar entre esses dois polímeros. Ainda que o P3HT apresente o menor valor de E_g , consequentemente o maior comprimento de conjugação efetiva entre os três materiais, a estrutura conformacional do L32 e L32B deve apresentar maior quantidade e melhor distribuição de sítios para o salto dos portadores. Esse comportamento pode estar associado à melhor transferência interna de cargas (ICT) devido à presença

dos comonômeros EDOT e Bz na cadeia, o que pode explicar os maiores valores de mobilidade comparados ao P3HT. O fluoreno é um fraco doador de elétrons, pois as unidades benzeno são relativamente deficientes desse tipo de portador[53]. No caso do L32, o fluoreno atua como aceitador quando combinado com EDOT que possui forte característica de doador de elétrons, caracterizando o ICT. Para o L32B, as unidades fluoreno-EDOT atuam como doadoras de elétrons quando combinadas com Bz, que possui forte característica aceitadora de elétrons, caracterizando dessa forma o ICT[112]. Além dos processos de transferência de cargas mostrarem ter influência positiva nos valores de mobilidade para o L32 e L32B, os resultados dos espectros de absorção para esses copolímeros mostraram comportamento associado a estados conformacionais, o que podem confirmar a hipótese de aumento de sítios para o salto dos portadores.

Para as temperaturas de tratamento térmico de 100 °C e 150 °C o P3HT mostrou aumento da mobilidade de quase duas ordens de grandeza em relação a temperatura de 25 °C. O tratamento térmico dos filmes de P3HT com temperaturas poucos graus acima e abaixo de sua temperatura de transição vítrea ($T_g = 124^\circ\text{C}$), promove um aumento das regiões cristalinas em sua cadeia, o que favorece o transporte dos portadores, aumentando sua mobilidade. Em contrapartida, para essas temperaturas de tratamento térmico, os dispositivos construídos com L32 e L32B mostraram redução em até uma ordem de grandeza nos valores da mobilidade comparados a temperatura de tratamento térmico de 25 °C. Essas temperaturas de tratamento térmico podem estar alterando a estrutura conformacional desses polímeros, levando a diminuição dos sítios disponíveis para o salto dos portadores, conseqüentemente, diminuindo suas mobilidades.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 200 °C, diminuição em uma ordem de grandeza é observada na mobilidade do P3HT comparado aos valores obtidos para as temperaturas de 100 °C e 150 °C. A temperatura de tratamento térmico de 200 °C está muito acima de sua T_g , podendo promover a quebra da conjugação devido ao movimento das cadeias, levando a formação de defeitos estruturais tipo sólitons, como discutido na seção 2.1. Esses defeitos estariam agindo como armadilhas distribuídas na banda proibida do P3HT, diminuindo sua mobilidade. Para o L32 não foi observada alteração significativa da mobilidade para a temperatura de tratamento térmico de 200 °C quando comparada as temperaturas de 100 °C e 150 °C. Por outro lado, para o L32B ocorre aumento da mobilidade em quase uma ordem de grandeza comparada às temperaturas de tratamento de 100 °C e

150 °C. A alteração estrutural obtida por essas temperaturas de tratamento térmico, que influencia negativamente os valores de mobilidade, pode estar sendo restaurada de alguma forma com o tratamento a 200 °C. Nota-se que para essa temperatura a mobilidade volta a ter o mesmo valor obtido para o tratamento térmico a 25 °C. É sugerido que o tratamento térmico muito acima da temperatura de transição vítrea do L32B promove movimento da cadeia onde a configuração estrutural é novamente favorável ao transporte de cargas, levando ao aumento da mobilidade. Essa melhora pode estar associada não só à melhor distribuição dos sítios para o salto dos portadores, mas também a uma melhora na morfologia dos filmes.

De forma geral, as propriedades ópticas e elétricas do L32 e L32B caracterizadas até aqui, mostraram que os copolímeros L32 e L32B têm grande potencial para a construção de dispositivos fotovoltaicos, por apresentarem características similares e algumas vezes superiores ao P3HT. Fica evidente ao combinar os resultados dos espectros de absorção com os espectros de impedância, que a influência do ICT é mais significativo para o L32B, que mostrou melhores valores de mobilidade para os dispositivos construídos com filmes tratados termicamente a 25 °C e 200 °C, comparados aos valores obtidos para os demais dispositivos.

4.3.3 Medidas de TSC

Para analisar a influência das armadilhas no transporte de cargas, medidas de corrente termicamente estimuladas (TSC) foram realizadas nos dispositivos construídos com filmes de P3HT, L32 e L32B tratados termicamente. Através da análise das curvas de TSC foi possível estimar as densidades de armadilhas distribuídas em cada material bem como cacular os níveis de energia associados a essas armadilhas. Todas as curvas de TSC foram analisadas através do método da superposição de picos desenvolvido por Cowell e Woods[95] descrito na seção 2.4. A aplicação deste método foi feita utilizando o software Fityk de ajuste de curvas e análise de dados, onde cada pico de relaxação foi previamente observado em termos de pequenas alterações na curva de TSC. Conhecer a densidade de armadilhas e os níveis de energia de armadilhas distribuídas numa matriz polimérica é de extrema importância no estudo de transporte de cargas em polímeros semicondutores, pois esses parâmetros têm influência direta nos processos de transporte de cargas, além de representarem um dos principais fatores associados à eficiência de dispositivos fotovoltaicos.

A Figura 4.28 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 25 °C.

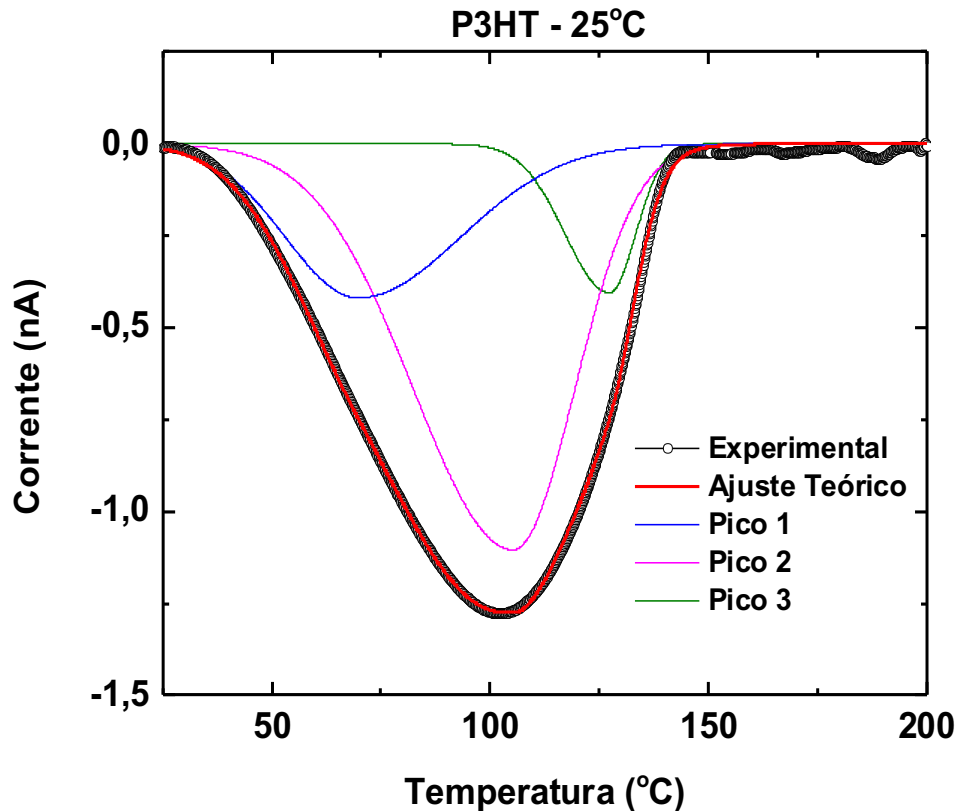


Figura 4.28: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 25 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2 e 3.

A curva experimental apresentou um pico principal caracterizado pela superposição de três curvas teóricas com picos de temperatura em $T_a = 70$ °C, $T_b = 105$ °C e $T_c = 127$ °C. O ajuste teórico mostra que o pico principal é formado pela presença de três níveis de armadilhas com profundidades $E_a = 0,75$ eV, $E_b = 0,84$ eV e $E_c = 0,90$ eV, calculadas pela equação 2.22. Considerando que todos os níveis foram preenchidos pela aplicação do campo elétrico, as densidades de armadilhas mostraram valores $n_a = 3,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, $n_b = 8,0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ e $n_c = 1,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, resultando numa densidade total de armadilhas igual a $n_t = 1,3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$.

A Figura 4.29 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 100 °C.

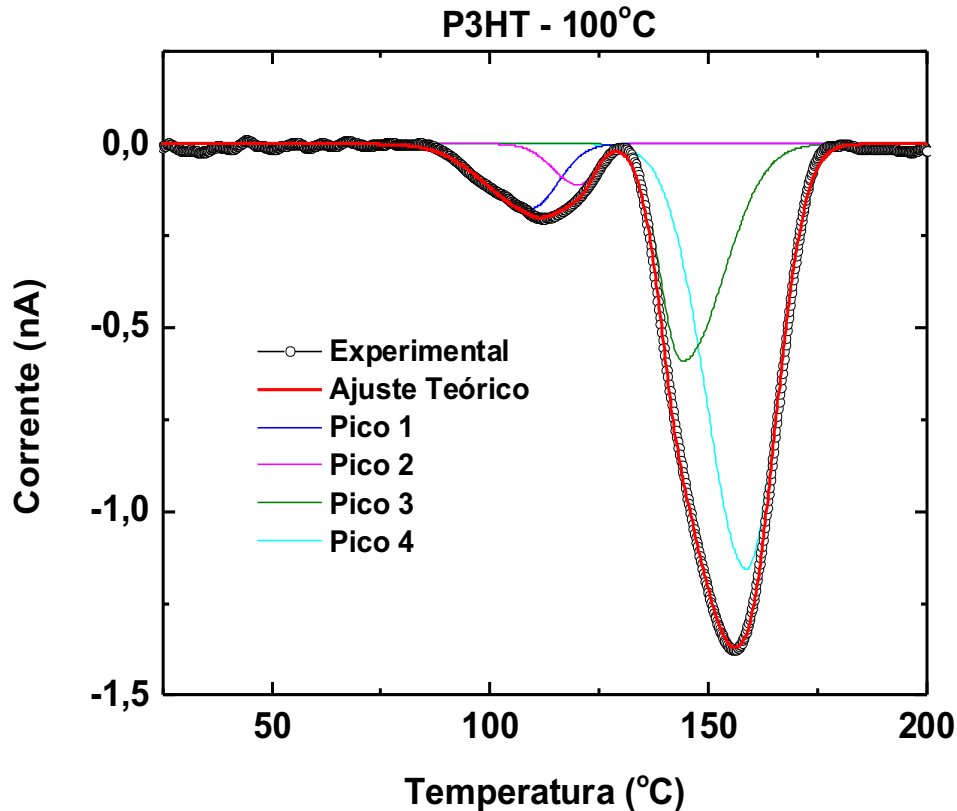


Figura 4.29: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 100 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2, 3 e 4.

Nesse dispositivo foram observados um pico secundário e um principal, representados pelos picos de menor e maior intensidade, respectivamente. O pico secundário é caracterizado pela superposição de dois sítios de armadilhas com máximos em $T_b = 109$ °C e $T_c = 120$ °C e densidades $n_b = 5,3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ e $n_c = 1,9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. As energias foram calculadas em $E_b = 0,85$ eV e $E_c = 0,88$ eV. O pico principal é caracterizado por dois níveis de armadilhas com energias $E_d = 0,94$ eV e $E_e = 0,98$ eV e máximos de temperatura em $T_d = 120$ °C e $T_e = 159$ °C. Os níveis de armadilhas do pico principal mostraram densidades $n_d = 1,5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ e $n_e = 3,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, obtendo um valor total $n_t = 5,1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

A Figura 4.30 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 150 °C.

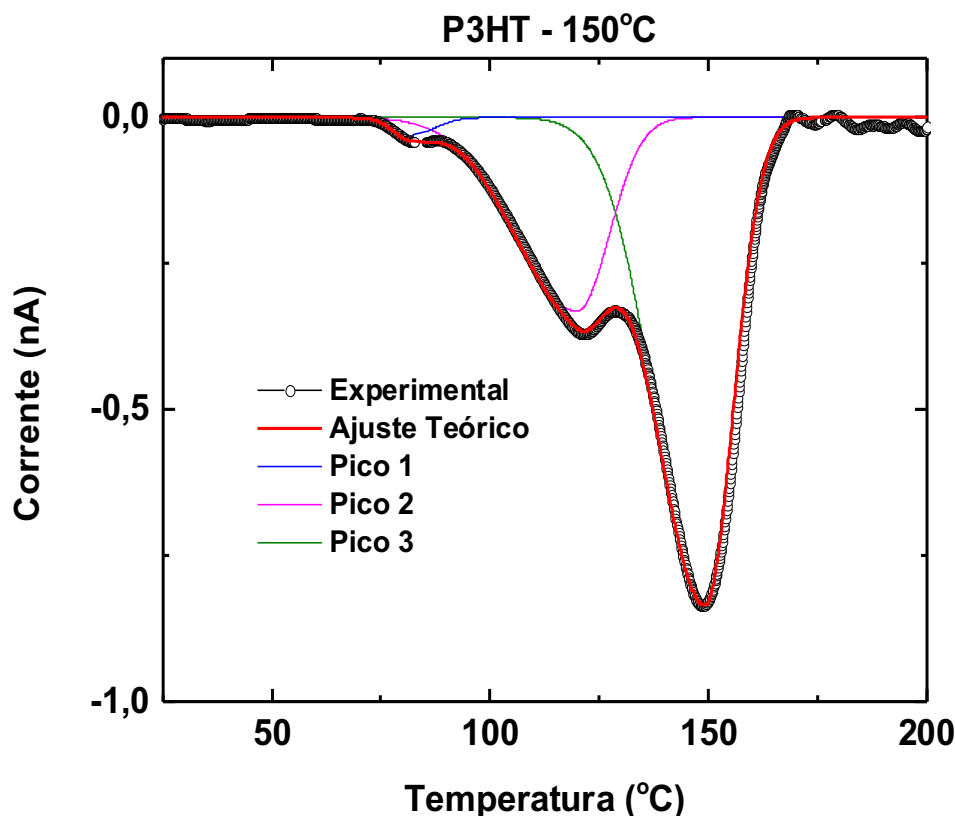


Figura 4.30: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 150 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2 e 3.

Para a temperatura de tratamento térmico de 150 °C a curva experimental mostrou dois picos secundários sobrepostos a um pico principal. Esses picos são caracterizados pela presença de três diferentes níveis de armadilhas com máximos de temperatura em $T_a = 81$ °C, $T_c = 120$ °C e $T_d = 149$ °C, respectivamente. Os níveis apresentaram energias $E_a = 0,78$ eV, $E_c = 0,88$ eV e $E_d = 0,96$ eV com densidades de armadilhas $n_a = 6,1 \times 10^{22}$ m⁻³, $n_c = 1,5 \times 10^{24}$ m⁻³ e $n_d = 3,2 \times 10^{24}$ m⁻³, totalizando numa densidade total de armadilhas $n_t = 4,7 \times 10^{24}$ m⁻³, distribuídas no filme polimérico.

A Figura 4.31 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 200 °C.

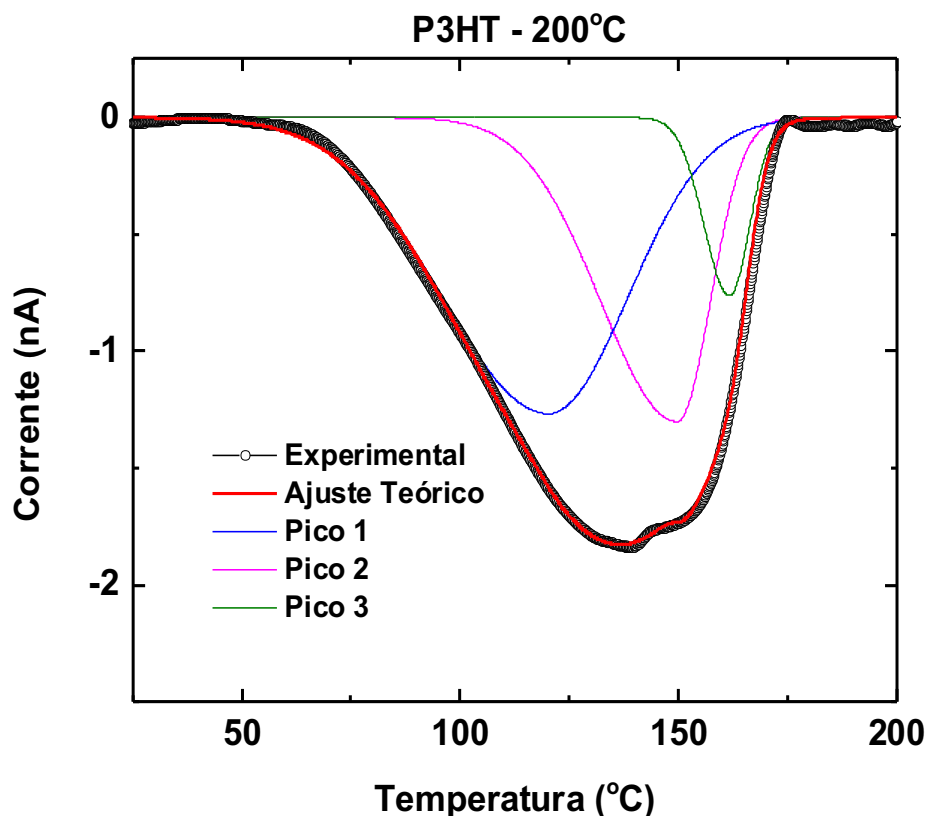


Figura 4.31: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de P3HT tratado termicamente a 200 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2 e 3.

A curva experimental apresentou um pico principal caracterizado pela superposição de três diferentes níveis de armadilhas com picos de temperatura localizados em $T_c = 120$ °C, $T_d = 150$ °C e $T_e = 162$ °C. As energias de cada nível foram estimadas em $E_c = 0,88$ eV, $E_d = 0,96$ eV e $E_e = 0,99$ eV, com densidades de armadilhas iguais a $n_c = 1,1 \times 10^{25}$ m⁻³, $n_d = 6,9 \times 10^{24}$ m⁻³ e $n_e = 1,7 \times 10^{24}$ m⁻³. Esses valores indicaram uma densidade total de armadilhas distribuídas nos filmes de aproximadamente $n_t = 2,0 \times 10^{25}$ m⁻³.

Para melhor visualização e discussão dos resultados, os gráficos anteriores foram agrupados e colocados na mesma escala na Figura 4.32.

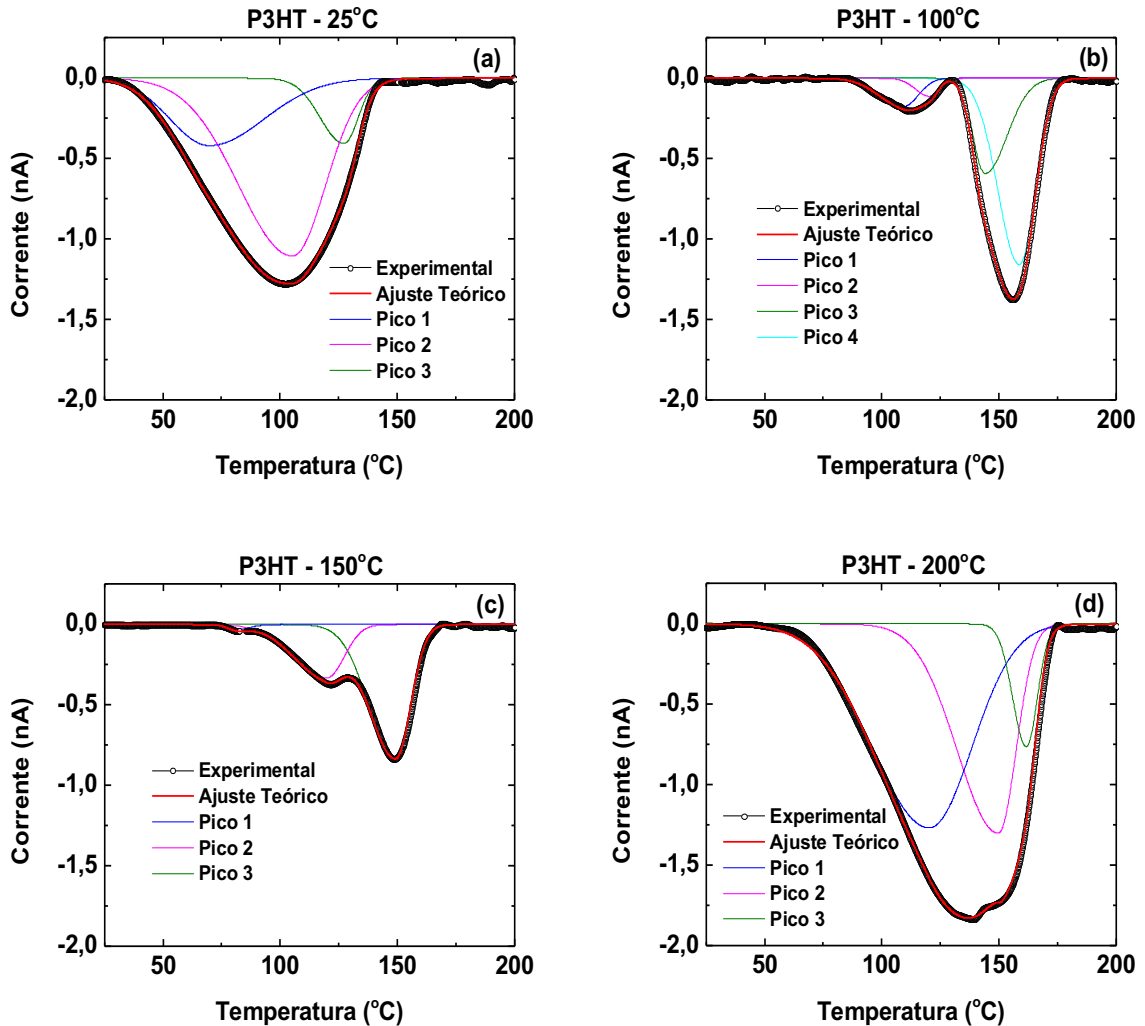


Figura 4.32: *Resumo geral das medidas de TSC para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.*

A Figura 4.32 mostra que as características das curvas são modificadas pelos tratamentos térmicos. O pico principal para o tratamento térmico de 25 °C possui centro de distribuição de energia em $T_b = 105$ °C, representando o nível dominante de armadilhas com $n_b = 8,0 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, onde a maior parte dos portadores são capturados. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 100 °C ocorre uma modificação nos níveis de armadilhas. O pico principal para o tratamento térmico de 25 °C é parcialmente diminuído passando a ser secundário, representado por

apenas dois níveis de armadilhas. O centro de distribuição permanece praticamente inalterado, mas a densidade de armadilhas neste sítio é diminuída em uma ordem de grandeza. Em contrapartida, surge um pico principal caracterizado pela formação de dois novos sítios de armadilhas, com centro de distribuição em $T_e = 159$ °C representando o nível dominante com densidade $n_e = 3,3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. É neste sítio de armadilhas que a maior parte dos portadores é capturada. Para a temperatura de tratamento térmico de 150 °C ocorre uma sobreposição parcial das curvas observadas nas Figuras 4.32 (a) e (b). O centro de distribuição do nível dominante é deslocado para $T_d = 149$ °C mantendo praticamente inalterada a densidade de armadilhas. A diferença é que o pico principal agora é representando por apenas um nível de armadilha, diferente do padrão observado para a temperatura de tratamento térmico de 100 °C. Como resultado, a densidade total de armadilhas é diminuída para o filme tratado termicamente a 150 °C. Com o aumento do tratamento térmico para 200 °C ocorre o crescimento e sobreposição total dos picos observados na Figura 4.32 (c), voltando ao padrão inicialmente encontrado para o tratamento a 25 °C. O pico principal passa a ter um centro de distribuição em $T_c = 120$ °C, representando o nível dominante de armadilhas com densidade $n_c = 1,1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Este sítio de armadilhas também é observado nas demais temperaturas, porém para o tratamento térmico a 200 °C a maior parte das cargas é capturada, uma vez que a densidade de armadilhas apresentou valor de uma até duas ordens de grandeza maior comparada com as demais temperaturas. A Tabela 4.8 sumariza os resultados obtidos, onde os valores de energia foram agrupados em função das posições dos picos de TSC.

Tabela 4.8: *Valores dos níveis de energia e densidades totais de armadilhas para os dispositivos construídos com filmes de P3HT tratados termicamente.*

P3HT	E_a (eV)	E_b (eV)	E_c (eV)	E_d (eV)	E_e (eV)	n_t (m^{-3})
25 °C	0,75	0,84	0,90	--	--	$1,3 \times 10^{25}$
100 °C	--	0,85	0,88	0,94	0,98	$5,1 \times 10^{24}$
150 °C	0,78	--	0,88	0,96	--	$4,7 \times 10^{24}$
200 °C	--	--	0,88	0,96	0,99	$2,0 \times 10^{25}$

As energias expressas na Tabela 4.8 representam níveis de armadilhas dentro da banda proibida, localizados acima do HOMO do P3HT[146]. Para as temperaturas de tratamento térmico de 100 °C e 150 °C as densidades totais de armadilhas (n_t)

diminuem uma ordem de grandeza comparadas aos tratamentos de 25 °C e 200 °C. Esses resultados mostram que a densidade de armadilhas nos filmes de P3HT são fortemente dependentes das temperaturas de tratamento térmico. Classificá-las quanto sua natureza, seja devido a defeitos químico ou estruturais, é muito difícil. Para isso, experimentos onde esses defeitos são inseridos no material por dopagem ou degradação podem ser conduzidos[147, 148]. Mesmo que o objetivo deste trabalho tenha sido calcular as densidades totais de armadilhas e relacioná-las ao transporte de portadores de carga nos materiais, algumas suposições foram consideradas.

Segundo o trabalho de Kawano *et al.*[149], uma energia de 0,71 eV foi calculada por TSC para um dispositivo ITO(PEDOT:PSS)/P3HT-PCBM/Al, atribuída a processos de interface entre ITO(PEDOT:PSS)/P3HT-PCBM. A densidade de buracos capturados nesta interface foi de $1,1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, compatível com os valores da Tabela 4.8. Supondo uma energia maior devido à ausência do PCBM, pode-se relacionar as energias E_a a níveis de armadilha próximos à mesma interface. Esses sítios ocorrem para as temperaturas de tratamento térmico de 25 °C e 150 °C, porém com uma densidade duas ordens de grandeza maior para o tratamento a 25 °C, onde aproximadamente 40% dos portadores são capturados. O transporte nesses dispositivos é prejudicado principalmente pela presença desses sítios de armadilhas, o que pode ser confirmado pelo menor valor de mobilidade observado para esse tratamento térmico, como mostrado na Tabela 4.7. As energias E_b são comuns apenas para as temperaturas de tratamento térmico de 25 °C e 100 °C. Uma diminuição de uma ordem de grandeza na densidade de armadilhas é observada com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sugerindo que esses sítios de armadilhas podem estar associados a defeitos químicos devidos à presença de impurezas ou formação de agregados, dissipados pelo tratamento térmico acima de 100 °C. As energias E_c ocorrem para todos os tratamentos térmicos, com picos entre 120 °C e 127 °C, muito próximos a temperatura de transição vítrea do P3HT, sugerindo que E_c estão relacionadas as energias de ativação dessa transição térmica. Por outro lado, as energias E_d não são encontradas para o tratamento térmico a 25 °C. Estes níveis podem estar relacionados a defeitos estruturais devido a modificações conformacionais e morfológicas de um modo geral, como ordenação para cristalinidade ou agregação que ocorrem pela movimentação das cadeias para temperaturas de tratamento acima da temperatura de transição vítrea do P3HT. Essa suposição pode ser confirmada ao avaliar as densidades de armadilhas nesses sítios, que mostraram um aumento gradual de portadores capturados em função do aumento da temperatura de tratamento térmico.

A Figura 4.33 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 25 °C.

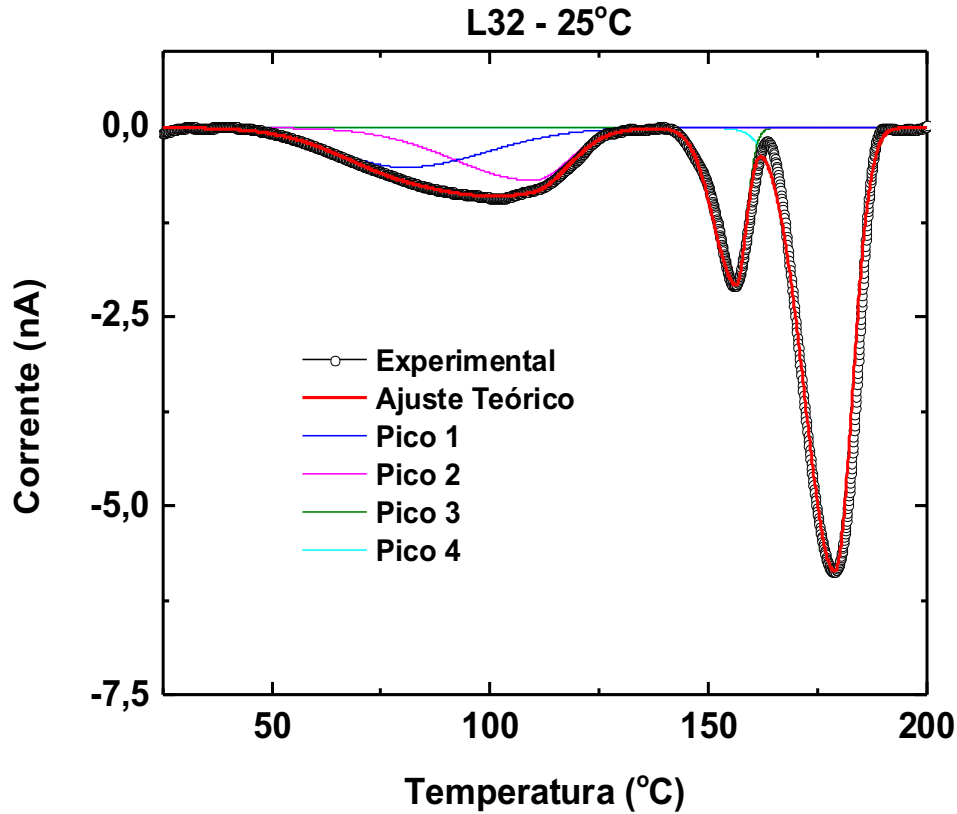


Figura 4.33: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 25 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2, 3 e 4.

A curva mostrou dois picos secundários e um principal. O primeiro pico secundário é formado pela superposição de dois níveis de armadilhas com máximos de temperatura em $T_a = 80$ °C e $T_b = 110$ °C. O segundo pico secundário e o pico principal são representados por um único nível de armadilhas separadamente, com picos de temperatura em $T_d = 156$ °C e $T_e = 179$ °C. Os níveis de armadilhas apresentam energias de $E_a = 0,78$ eV, $E_b = 0,86$ eV, $E_d = 0,98$ eV e $E_e = 1,04$ eV. Os valores das densidades de armadilhas foram calculadas em $n_a = 4,1 \times 10^{24}$ m⁻³, $n_b = 4,1 \times 10^{24}$ m⁻³, $n_d = 3,4 \times 10^{24}$ m⁻³ e $n_e = 1,4 \times 10^{25}$ m⁻³, com densidade total de aproximadamente $n_t = 2,6 \times 10^{25}$ m⁻³.

A Figura 4.34 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 100 °C.

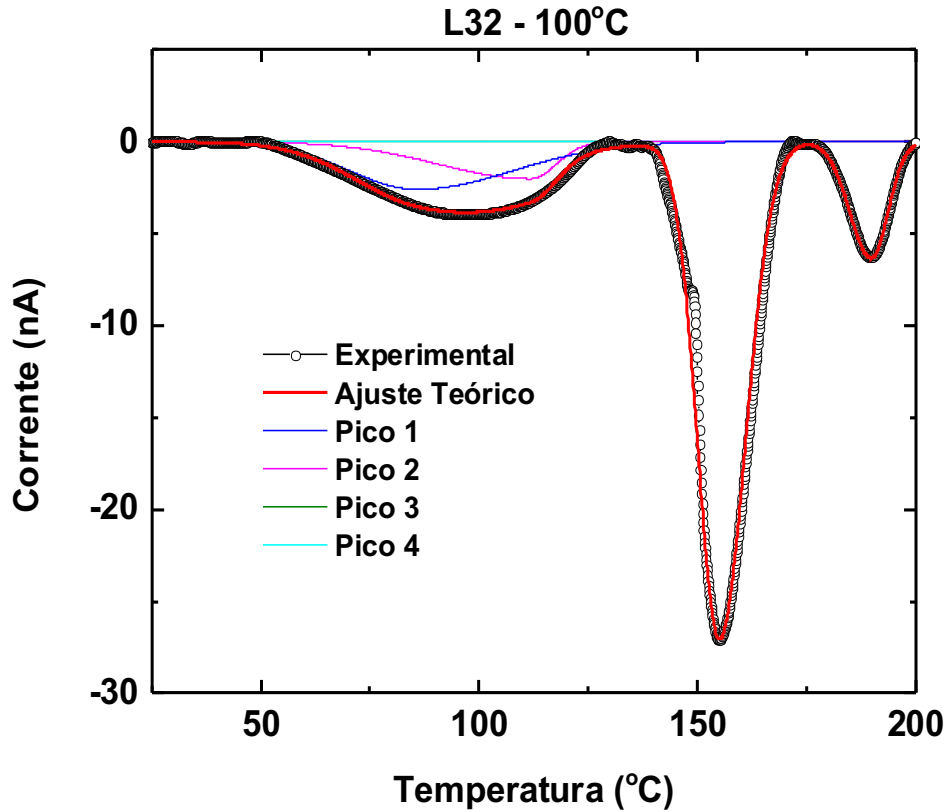


Figura 4.34: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 100 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2, 3 e 4.

A curva experimental mostrou dois picos secundários e um pico principal. O primeiro pico secundário é ajustado pela superposição de dois níveis de armadilhas com picos de temperatura em $T_a = 86$ °C e $T_b = 112$ °C. O pico principal e o segundo pico secundário são representados por apenas um nível de armadilha cada, com picos de temperatura localizados em $T_d = 155$ °C e $T_e = 190$ °C. Os quatro níveis de armadilhas mostraram energias iguais a $E_a = 0,80$ eV, $E_b = 0,86$ eV, $E_d = 0,98$ eV e $E_e = 1,07$ eV. As densidades de armadilhas foram estimadas em $n_a = 2,2 \times 10^{25}$ m⁻³, $n_b = 1,2 \times 10^{25}$ m⁻³, $n_d = 6,3 \times 10^{25}$ m⁻³ e $n_e = 1,3 \times 10^{25}$ m⁻³, com densidade total de armadilhas $n_t = 1,1 \times 10^{26}$ m⁻³.

A Figura 4.35 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 150 °C.

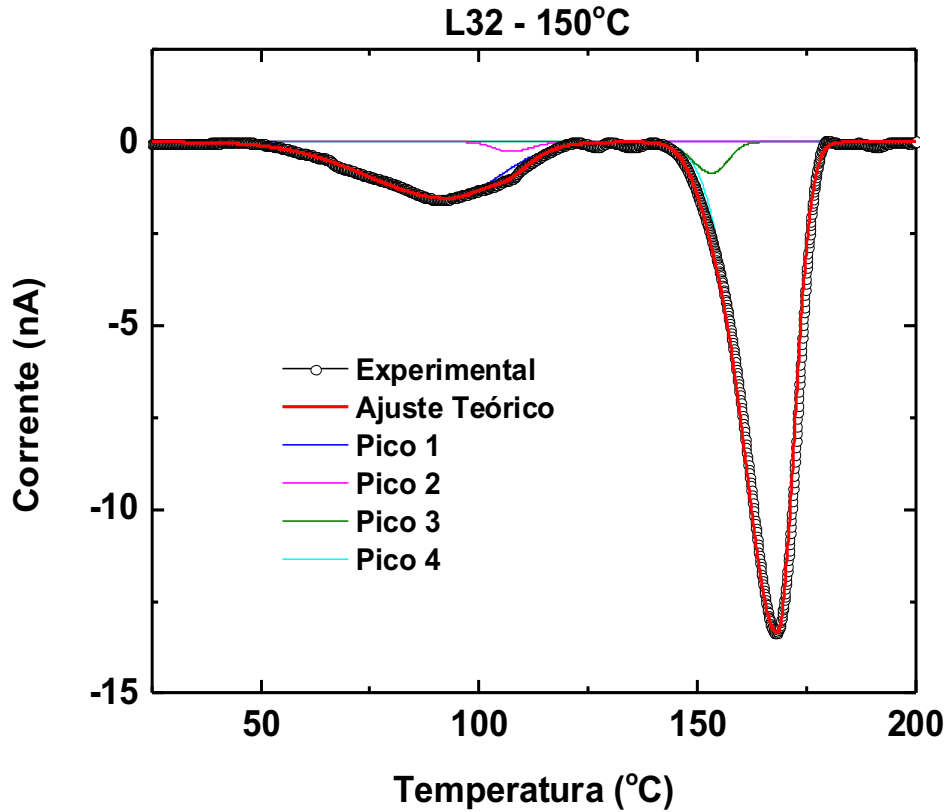


Figura 4.35: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 150 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2, 3 e 4.

Para o tratamento térmico de 150 °C foram observados um pico secundário e um pico principal. O secundário é caracterizado pela superposição de dois níveis de armadilhas com máximos de temperatura em $T_a = 93$ °C e $T_b = 107$ °C. As energias foram calculadas em $E_a = 0,82$ eV e $E_b = 0,85$ eV com densidades de armadilhas $n_a = 1,1 \times 10^{25}$ m⁻³ e $n_b = 5,1 \times 10^{23}$ m⁻³. O pico principal é caracterizado pela superposição de dois níveis de armadilhas com energias $E_d = 0,97$ eV e $E_e = 1,01$ eV e picos de temperatura localizados em $T_d = 153$ °C e $T_e = 168$ °C. Os níveis de armadilhas do pico principal mostraram densidades $n_d = 1,6 \times 10^{24}$ m⁻³ e $n_e = 3,6 \times 10^{25}$ m⁻³, obtendo um valor total igual a $n_t = 4,8 \times 10^{25}$ m⁻³.

A Figura 4.36 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 200 °C.

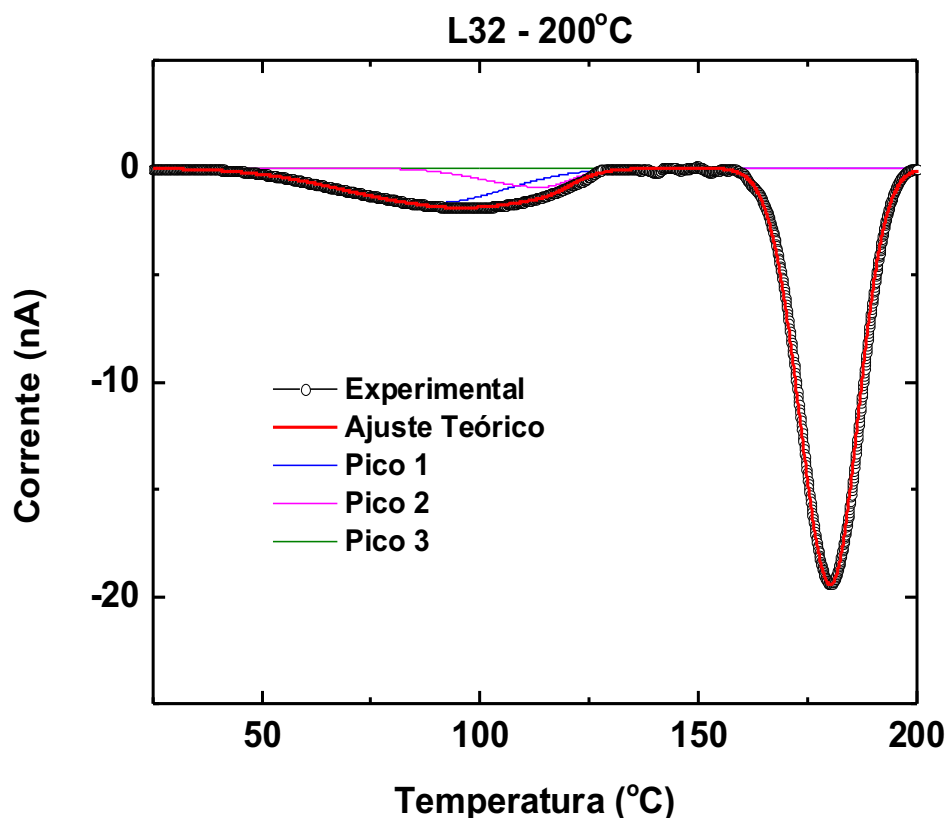


Figura 4.36: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente a 200 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2 e 3.

A curva apresentou um pico secundário e um pico principal. O secundário é formado pela sobreposição de dois níveis de armadilhas com picos de temperatura em $T_a = 90$ °C e $T_b = 114$ °C. Esses sítios de armadilhas mostraram energias iguais a $E_a = 0,81$ eV e $E_b = 0,87$ eV, com densidades de armadilhas $n_a = 1,4 \times 10^{25}$ m⁻³ e $n_b = 3,9 \times 10^{24}$ m⁻³. O pico principal é caracterizado por apenas um nível de armadilha, com pico em $T_e = 180$ °C, energia igual a $E_e = 1,04$ eV e densidade de armadilhas $n_e = 5,7 \times 10^{25}$ m⁻³. A densidade total de armadilhas distribuídas no filme apresentou valor $n_t = 7,4 \times 10^{25}$ m⁻³.

Para melhor visualização e discussão dos resultados, os gráficos anteriores foram agrupados e colocados na mesma escala na Figura 4.37.

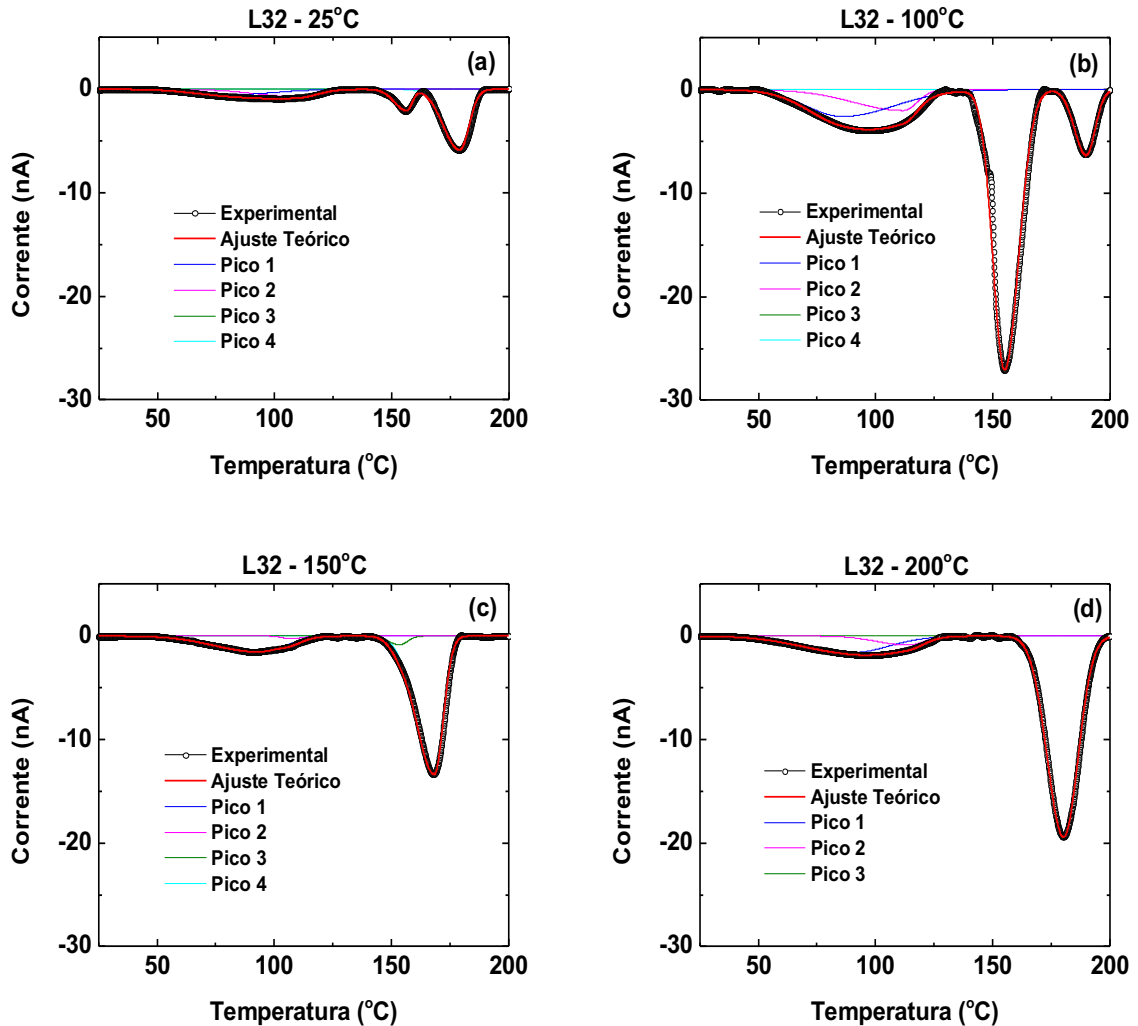


Figura 4.37: *Resumo geral das medidas de TSC para os dispositivos construídos com filmes de L32 tratados termicamente.*

Para o tratamento térmico de 25 °C o primeiro pico secundário é formado por dois níveis de armadilhas com centro de distribuição localizado em $T_b = 110$ °C e densidade de armadilhas $n_b = 4,1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. O segundo pico secundário é formado por um sítio de armadilhas com centro de distribuição em $T_d = 156$ °C e densidade $n_d = 3,4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. O pico principal é caracterizado por um nível de armadilha centrado em $T_e = 179$ °C, representando o nível dominante com densidade $n_e = 1,4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, onde a maior parte dos portadores são capturados. Com o aumento do

tratamento térmico para 100 °C ocorre aumento do primeiro pico elevando em uma ordem de grandeza a densidade de armadilhas neste sítio. O centro de distribuição de energia é deslocado para $T_a = 86$ °C. O segundo pico secundário observado para o tratamento térmico de 25 °C é fortemente aumentado, passando a representar o nível dominante de armadilhas com densidade $n_d = 6,3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ e centro de distribuição em $T_d = 155$ °C. O terceiro pico observado nas curvas experimentais das Figuras 4.37 (a) e (b) tem centro de distribuição levemente deslocado, mantendo quase inalterado o valor da densidade de armadilhas, mostrando que esse sítio não é fortemente afetado pelo tratamento térmico de 100 °C. Para a temperatura de tratamento de 150 °C ocorre um leve aumento do primeiro pico secundário observado para o tratamento térmico a 25 °C. O centro de distribuição é levemente deslocado para $T_a = 93$ °C causando aumento na densidade de armadilhas neste sítio. O segundo pico secundário e o pico principal vistos na Figura 4.37 (a) são sobrepostos, dando origem a um pico principal com centro de distribuição em $T_e = 168$ °C representando o nível dominante de armadilhas com densidade $n_e = 3,6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Esse comportamento sugere que para o tratamento térmico de 150 °C ocorre um rearranjo das armadilhas distribuídas no L32, aumentando a densidade de portadores capturados. Para o tratamento térmico a 200 °C ocorre um aumento do primeiro pico secundário, comparado ao tratamento de 25 °C. A densidade de armadilhas aumenta em torno de uma ordem de grandeza, sem deslocamento do centro de distribuição. O segundo pico secundário é totalmente suprimido, acompanhado de um aumento do pico principal, representando o nível dominante de armadilhas com densidade quatro vezes maior que o observado para o tratamento de 25 °C. A Tabela 4.9 sumariza os resultados obtidos onde os valores foram agrupados em função das posições dos picos de TSC.

Tabela 4.9: *Valores das energias de ativação e densidade total de armadilhas para o L32 tratado termicamente.*

L32	E_a (eV)	E_b (eV)	E_c (eV)	E_d (eV)	E_e (eV)	n_t (m^{-3})
25 °C	0,78	0,86	--	0,98	1,04	$2,6 \times 10^{25}$
100 °C	0,80	0,86	--	0,98	1,07	$1,1 \times 10^{26}$
150 °C	0,82	0,85	--	0,97	1,01	$4,8 \times 10^{25}$
200 °C	0,81	0,87	--	--	1,04	$7,4 \times 10^{25}$
\Rightarrow	EDOT	Fluoreno	—	Impurezas	D-A	\Leftarrow

Os valores de energia expressos na Tabela 4.9 representam níveis de armadilhas distribuídos dentro da banda proibida acima do nível HOMO do L32, onde as densidades totais de armadilhas (n_t) também apresentaram forte dependência com as temperaturas de tratamento térmico. O maior e menor valores de n_t foram observados para as temperaturas de tratamento térmico de 100 °C e 25 °C, respectivamente. Esse resultado está de acordo com os valores de mobilidade obtidos por espectroscopia de impedância, onde o maior valor de mobilidade foi encontrado para o dispositivo construído com filme de L32 tratado termicamente à 25 °C, como mostrado na Tabela 4.7.

Para classificar a natureza das armadilhas existentes nos filmes de L32 tratados termicamente algumas suposições foram propostas. As energias E_a ocorrem para todas as temperaturas de tratamento térmico podendo estar relacionadas à presença do EDOT na cadeia polimérica do L32. Esses sítios de armadilhas seriam o resultado de estados conformacionais gerados devido aos ângulos de torção formados pelas unidades EDOT ligadas ao fluoreno. Essa teoria é fundamentada no fato dessas energias também serem comuns aos dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente, como será mostrado na sequência. As energias E_b também são comuns para todas as temperaturas de tratamento térmico. Esses sítios não podem ser relacionados ao movimento das cadeias, pois seus picos de temperatura estão abaixo da temperatura de transição vítrea do L32 ($T_g = 124$ °C). É sugerido que esses níveis de armadilhas estão relacionados diretamente à presença do fluoreno na cadeia polimérica do L32. Essa teoria também é sustentada no fato dessas energias serem comuns ao L32B, como será mostrado a seguir. Estudos em dispositivos construídos com polímeros contendo fluoreno na cadeia principal mostram que estados de armadilhas são facilmente criados devido à foto-oxidação do polifluoreno[150, 151]. As energias E_d podem estar associadas a impurezas ou formação de agregados, uma vez que não ocorrem para a temperatura de tratamento térmico de 200 °C, sugerindo que este tratamento dissipa esses sítios de armadilhas. As armadilhas com energias E_e são responsáveis pela maior captura de portadores de carga para todas as temperaturas de tratamento térmico. Elas não são comuns ao P3HT, sugerindo que estão associadas à estrutura específica do fluoreno-EDOT na cadeia. É sugerido que os pontos de transferência de elétrons do EDOT para o fluoreno (ICT) agem como centros de recombinação de cargas, gerando estados de armadilhas para buracos, afetando o transporte dos mesmos.

A Figura 4.38 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 25 °C.

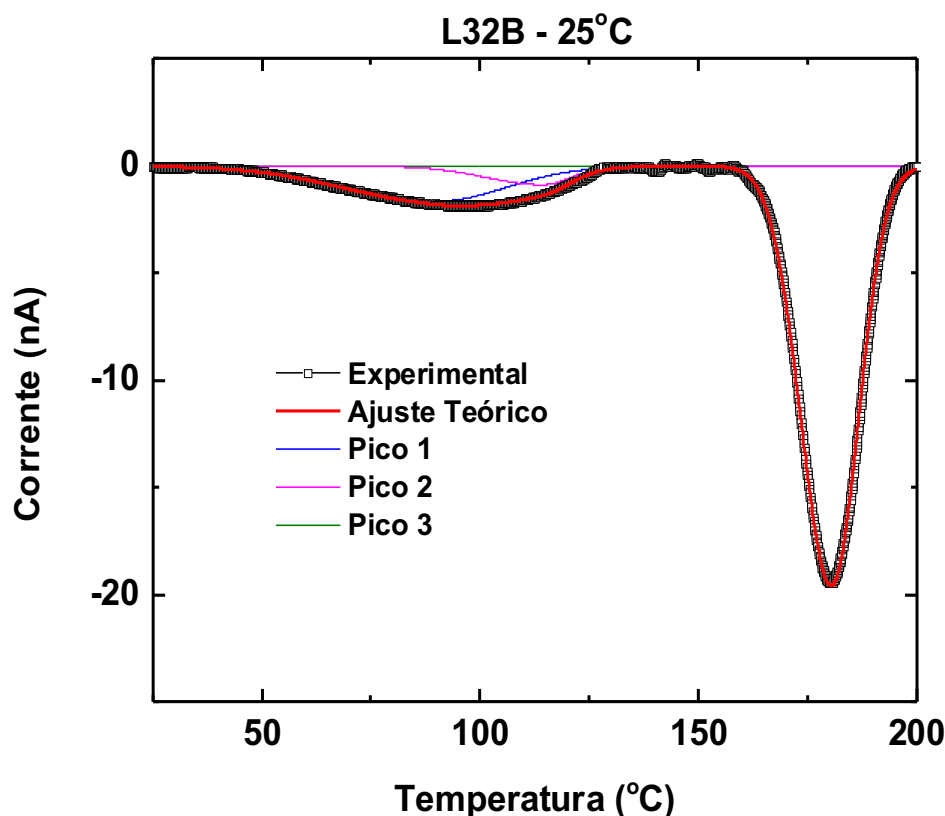


Figura 4.38: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 25 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2 e 3.

Na curva experimental foram observados um pico secundário e um principal. O pico secundário é caracterizado pela superposição de dois níveis de energia com máximos de temperatura em $T_a = 90$ °C e $T_b = 114$ °C. As energias foram calculadas em $E_a = 0,81$ eV e $E_b = 0,87$ eV com densidades de armadilhas $n_a = 1,4 \times 10^{25}$ m⁻³ e $n_b = 3,9 \times 10^{24}$ m⁻³. O pico principal é caracterizado pela presença de um nível de armadilha com energia igual a $E_e = 1,04$ eV, pico de temperatura localizado em $T_e = 180$ °C e densidade de armadilhas $n_e = 5,9 \times 10^{25}$ m⁻³, resultando numa densidade total de armadilhas igual a $n_t = 7,7 \times 10^{25}$ m⁻³.

A Figura 4.39 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 100 °C.

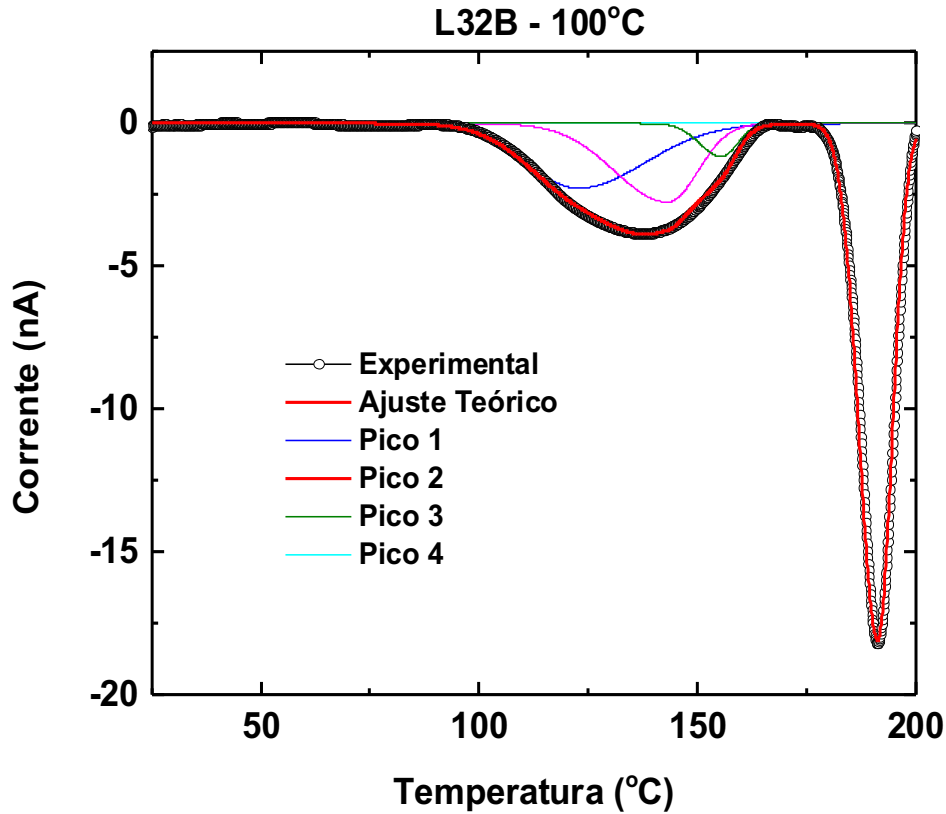


Figura 4.39: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 100 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2, 3 e 4.

Para a temperatura de tratamento térmico de 100 °C foram observados um pico secundário e um pico principal. O pico secundário é caracterizado pela superposição de três níveis de armadilhas com máximos de temperatura em $T_b = 123$ °C, $T_c = 143$ °C e $T_d = 155$ °C. Os níveis de energia foram calculados em $E_b = 0,89$ eV, $E_c = 0,95$ eV e $E_d = 0,98$ eV, com densidades de armadilhas $n_b = 1,5 \times 10^{25}$ m⁻³, $n_c = 1,3 \times 10^{25}$ m⁻³ e $n_d = 2,4 \times 10^{24}$ m⁻³. O pico principal é formado por um nível de armadilha com energia $E_e = 1,07$ eV, pico de temperatura localizado em $T_e = 191$ °C e densidade de armadilhas $n_e = 3,3 \times 10^{25}$ m⁻³. A densidade total mostrou valor $n_t = 6,2 \times 10^{25}$ m⁻³.

A Figura 4.40 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 150 °C.

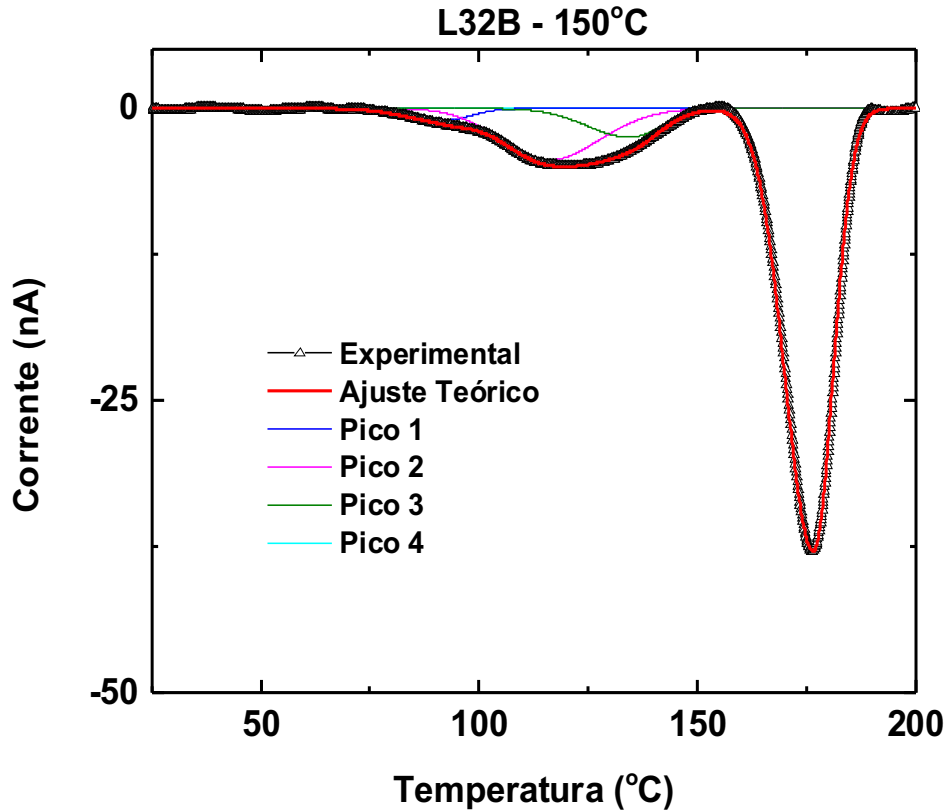


Figura 4.40: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 150 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2, 3 e 4.

Para o filme tratado termicamente à 150 °C também foram observados um pico secundário e um pico principal. O secundário é formado pela superposição de três níveis de energia com picos de temperatura em $T_a = 92$ °C, $T_b = 116$ °C e $T_c = 135$ °C. Os níveis de energia foram calculados em $E_a = 0,81$ eV, $E_b = 0,88$ eV e $E_c = 0,92$ eV, com valores de densidades de armadilhas $n_a = 3,6 \times 10^{24}$ m⁻³, $n_b = 2,4 \times 10^{25}$ m⁻³ e $n_c = 9,8 \times 10^{24}$ m⁻³. O pico principal é formado por um nível de armadilha com máximo de temperatura localizado em $T_e = 177$ °C, energia igual a $E_e = 1,04$ eV e densidade de armadilhas $n_e = 9,7 \times 10^{25}$ m⁻³. A densidade total mostrou valor $n_t = 1,3 \times 10^{26}$ m⁻³.

A Figura 4.41 mostra a curva de TSC obtida para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 200 °C.

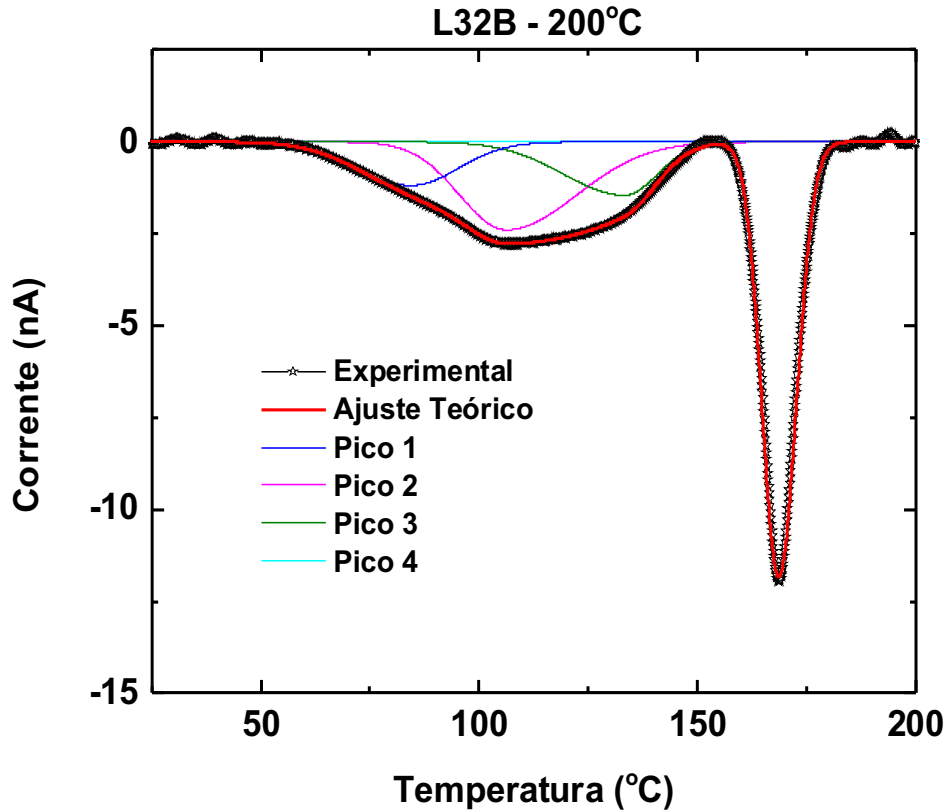


Figura 4.41: Curva de TSC para o dispositivo construído com filme de L32B tratado termicamente a 200 °C, mostrando a curva experimental e o ajuste teórico devido à superposição dos picos 1, 2, 3 e 4.

Para a temperatura de tratamento térmico de 200 °C, um comportamento similar foi observado. A curva experimental mostrou um pico secundário formado pela presença de três níveis de armadilhas com máximos de temperatura em $T_a = 84$ °C, $T_b = 106$ °C e $T_c = 133$ °C, níveis de energia iguais a $E_a = 0,80$ eV, $E_b = 0,85$ eV e $E_c = 0,92$ eV e densidades de armadilhas $n_a = 6,5 \times 10^{24}$ m⁻³, $n_b = 1,5 \times 10^{25}$ m⁻³ e $n_c = 7,4 \times 10^{24}$ m⁻³. Um pico principal também é observado, formado por um nível de armadilha com pico de temperatura localizado em $T_e = 168$ °C, nível de energia igual a $E_e = 1,01$ eV e densidade de armadilhas $n_e = 2,2 \times 10^{25}$ m⁻³, obtendo um valor de densidade total igual a $n_t = 5,1 \times 10^{25}$ m⁻³.

Para melhor visualização e discussão dos resultados, os gráficos anteriores foram agrupados e colocados na mesma escala na Figura 4.10.

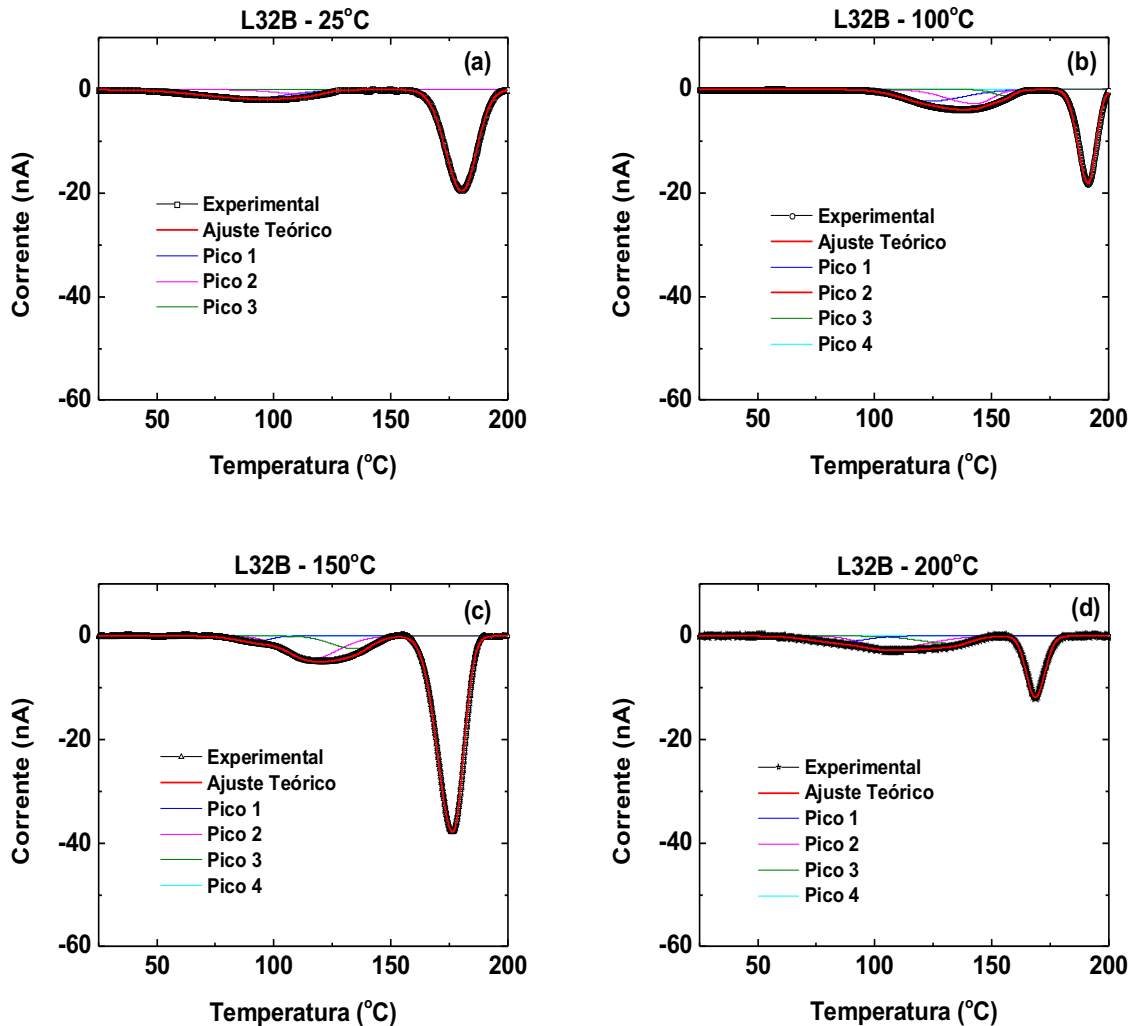


Figura 4.42: *Resumo geral das medidas de TSC para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente.*

Na Figura 4.42 é mostrado que as curvas experimentais são levemente modificadas pelas temperaturas de tratamentos térmicos. Todas as curvas apresentaram a formação de um pico secundário e um pico principal, com este último descrito por um único nível de armadilha. Para a temperatura de tratamento térmico de 25 °C, o pico secundário é representado por dois sítios de armadilhas, com centro de distribuição em $T_a = 90$ °C e densidade de armadilhas em torno de $n_a = 1,4 \times 10^{25}$ m⁻³. O pico principal é formado por um sítio de armadilha com centro de distribuição em

$T_e = 180$ °C e densidade de armadilhas $n_e = 5,9 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, representando o nível dominante onde a maior parte dos portadores são capturados. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 100 °C dois novos sítios de armadilhas são formados. O pico secundário passa a ser representado por três níveis de armadilhas, com centro de distribuição deslocado para $T_b = 123$ °C e valor da densidade de armadilhas praticamente inalterado. O pico principal tem seu centro de distribuição deslocado para $T_e = 191$ °C além de uma leve diminuição na intensidade, ainda representando o nível dominante de armadilhas com densidade $n_e = 3,3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Comparada com a temperatura de tratamento térmico de 100 °C, a curva para o tratamento de 150 °C, não apresentou alterações de grande relevância. A maior diferença é observada no pico principal, que tem seu centro de distribuição novamente deslocado para $T_e = 177$ °C, representando o nível dominante com maior densidade de armadilhas $n_e = 9,7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Para a temperatura de tratamento térmico de 200 °C, uma diminuição do pico principal é observada quando comparado com o tratamento térmico de 25 °C. O pico principal é formado por um novo sítio de armadilhas com centro de distribuição localizado em $T_e = 169$ °C, representando o nível dominante com densidade igual a $n_e = 2,2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, onde a maior parte dos portadores é capturada. A Tabela 4.10 sumariza os resultados obtidos através do experimento de TSC para os dispositivos construídos com filmes de L32B tratados termicamente.

Tabela 4.10: *Valores das energias de ativação e densidade total de armadilhas para o L32B tratado termicamente.*

L32B	E_a (eV)	E_b (eV)	E_c (eV)	E_d (eV)	E_e (eV)	n_t (m^{-3})
25 °C	0,81	0,87	--	--	1,04	$7,7 \times 10^{25}$
100 °C	--	0,89	0,95	0,98	1,07	$6,2 \times 10^{25}$
150 °C	0,81	0,88	0,92	--	1,04	$1,3 \times 10^{26}$
200 °C	0,80	0,85	0,92	--	1,01	$5,1 \times 10^{25}$
\Rightarrow	EDOT	Fluoreno	Bz	Impurezas	D-A	\Leftarrow

Os valores de energia expressos na Tabela 4.10 representam níveis de armadilhas dentro da banda proibida do L32B, localizados acima do nível HOMO. As densidades totais de armadilhas (n_t) mostraram leve dependência com as temperaturas de tratamento térmico. O maior e menor valores de n_t foram obtidos para os

tratamentos térmicos de 150 °C e 200 °C, respectivamente. Dos resultados de obtidos por espectroscopia de impedância, o maior valor de mobilidade para os filmes de L32B foi observado para a temperatura de tratamento térmico de 200 °C com $\mu = 1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Esse resultado mostra que as mobilidades para os filmes de L32B possuem dependência com a densidade de armadilhas distribuídas no filme polimérico, uma vez que o maior valor de mobilidade foi observado para o tratamento térmico que forneceu a menor densidade total de armadilhas.

Algumas suposições foram propostas para classificar a natureza das armadilhas distribuídas nos filmes de L32B tratados termicamente, baseadas nos resultados expressos na Tabela 4.10. As energias E_a podem ser atribuídas a presença do EDOT na cadeia, como resultado de estados conformacionais alcançados devido aos ângulos de torção entre o fluoreno e a unidade EDOT. Essa suposição é baseada no fato dessas energias serem comuns também para os filmes de L32 tratados termicamente, como mostrado na Tabela 4.9. As energias E_b ocorrem para todas as temperaturas de tratamento térmico, sugerindo que esses sítios de armadilhas também estão relacionados a presença do fluoreno, assim como descrito para os filmes de L32 tratados termicamente. Esse sítios de armadilhas teriam origem nos processos de foto-oxidação do fluoreno. As energias E_c não foram observadas para o L32, podendo ser atribuídas a estados conformacionais associados à presença da unidade Bz. Os sítios de armadilhas E_e são os responsáveis pela maior captura de portadores de carga para todas as temperaturas de tratamento. Essas armadilhas também são comuns ao L32, sugerindo que estão relacionados diretamente à cadeia com estrutura D-A, devido à presença do fluoreno-EDOT e fluoreno-Bz. Novamente os pontos de transferência de cargas podem estar agindo como centros de recombinação dos portadores de carga, gerando armadilhas para os buracos.

Tanto para o L32 quanto para o L32B, os sítios de armadilhas com energias E_e são os maiores responsáveis pela captura de buracos nos filmes poliméricos. Foi sugerido que esses sítios estão relacionados aos processos de ICT. Porém a formação de defeitos estruturais do tipo sóliton não podem ser totalmente descartadas, uma vez que esses defeitos geram níveis de armadilhas no meio da banda proibida, compatíveis com os valores encontrados para esses materiais ($E_g = 2,2 \text{ eV}$). Não é possível afirmar que esses sítios são exclusivamente devidos à presença de sóliton, pois geralmente seus níveis são discretos, o que não é observado nas curvas de TSC. É possível que exista uma contribuição dos sólitons para essas armadilhas com predominância dos processos de ICT.

4.3.4 Imagens de Microscopia de Força Atômica

Para analisar a morfologia dos filmes, imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas nos filmes de P3HT, L32 e L32B. Os filmes foram depositados sobre substrato de ITO(PEDOT:PSS) e tratados termicamente nas diferentes temperaturas. A Figura 4.43 mostra as imagens de AFM obtidas para os filmes de P3HT tratados termicamente.

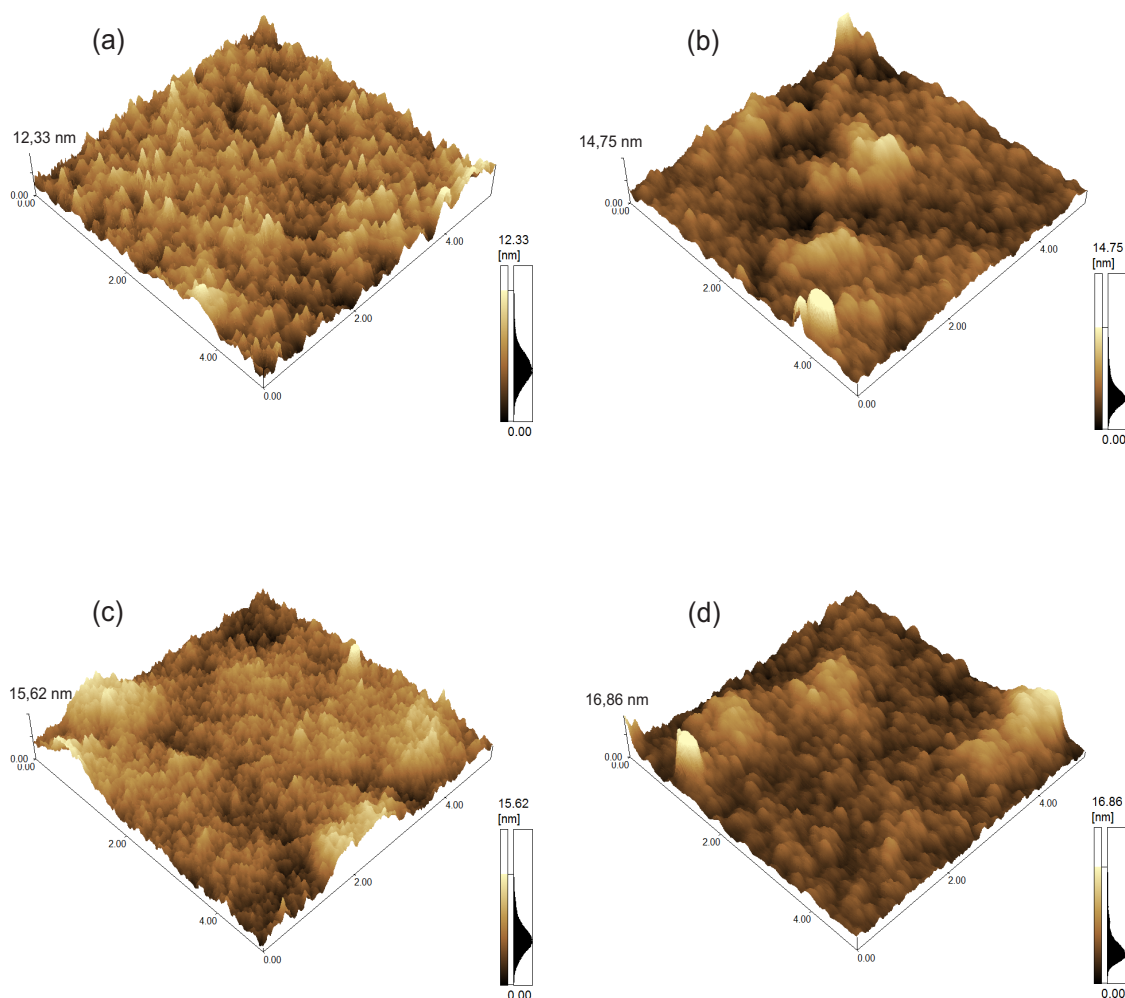


Figura 4.43: *Imagens de AFM dos filmes de P3HT, indicando valores de rugosidade de 12,33 nm, 14,75 nm, 15,62 nm e 16,86 nm para as temperaturas de tratamento térmico de (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C e (d) 200 °C, respectivamente.*

Todos os filmes de P3HT são formados basicamente de pequenos aglomerados com rugosidades muito próximas. O filme tratado termicamente a 150 °C mostra uma característica granular com superfície mais uniforme. Esse padrão é o mais favorável para o transporte de cargas, apresentando a menor densidade de armadilhas e consequentemente a maior mobilidade medida por espectroscopia de impedância.

A Figura 4.44 mostra as imagens de AFM obtidas para os filmes de L32 tratados termicamente.

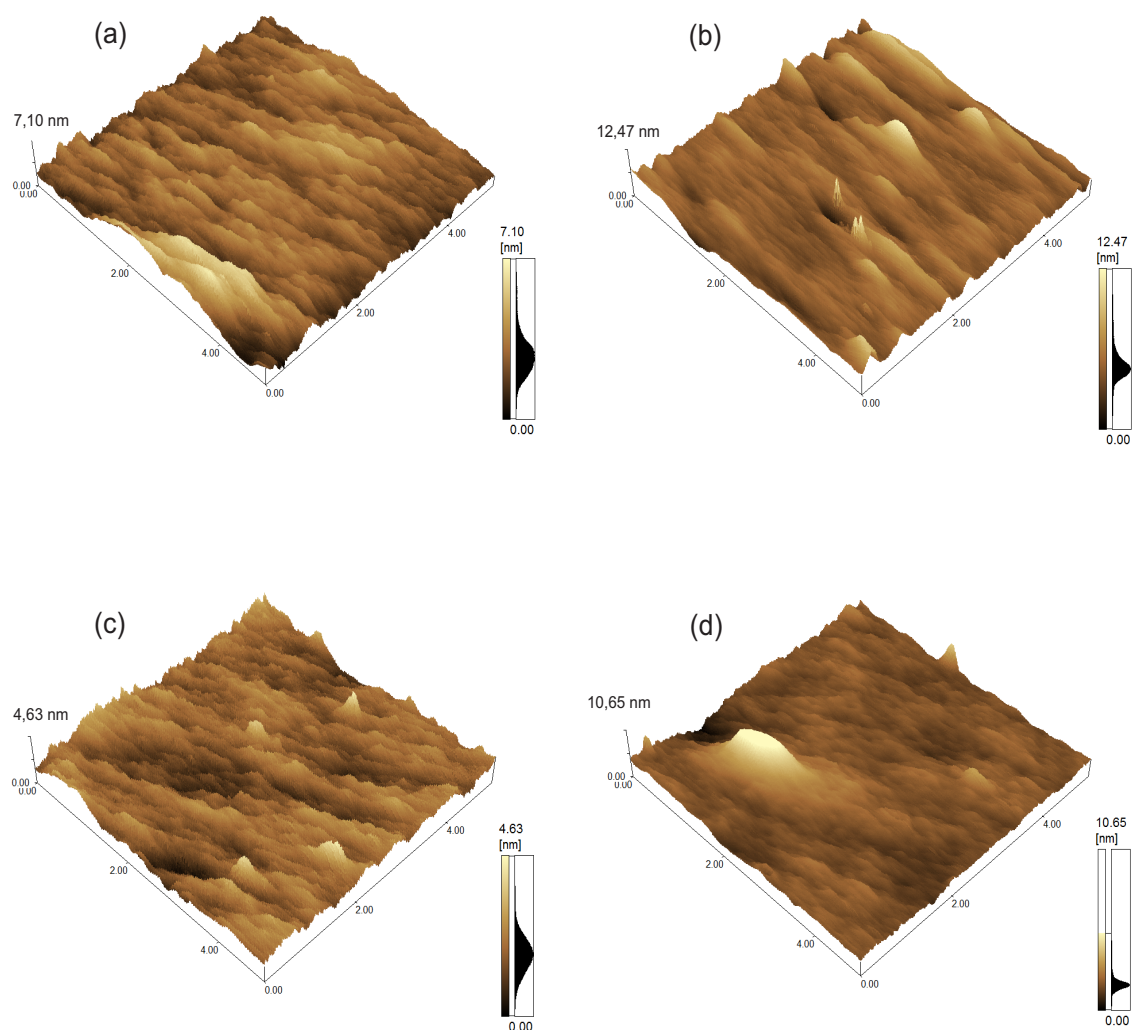


Figura 4.44: *Imagens de AFM dos filmes de L32, indicando valores de rugosidade de 7,10 nm, 12,47 nm, 4,63 nm e 10,65 nm para as temperaturas de tratamento térmico de (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C e (d) 200 °C, respectivamente.*

Todos os filmes de L32 apresentam padrão similar formado por fileiras paralelas onde ocorre o crescimento dos aglomerados. Os filmes tratados termicamente a 25 °C e 150 °C apresentam baixa rugosidade comparados às demais temperaturas. Esse padrão de morfologia fornece as melhores condições para o transporte, uma vez que esses tratamentos térmicos geraram os maiores valores de mobilidade.

A Figura 4.45 mostra as imagens de AFM obtidas para os filmes de L32B tratados termicamente.

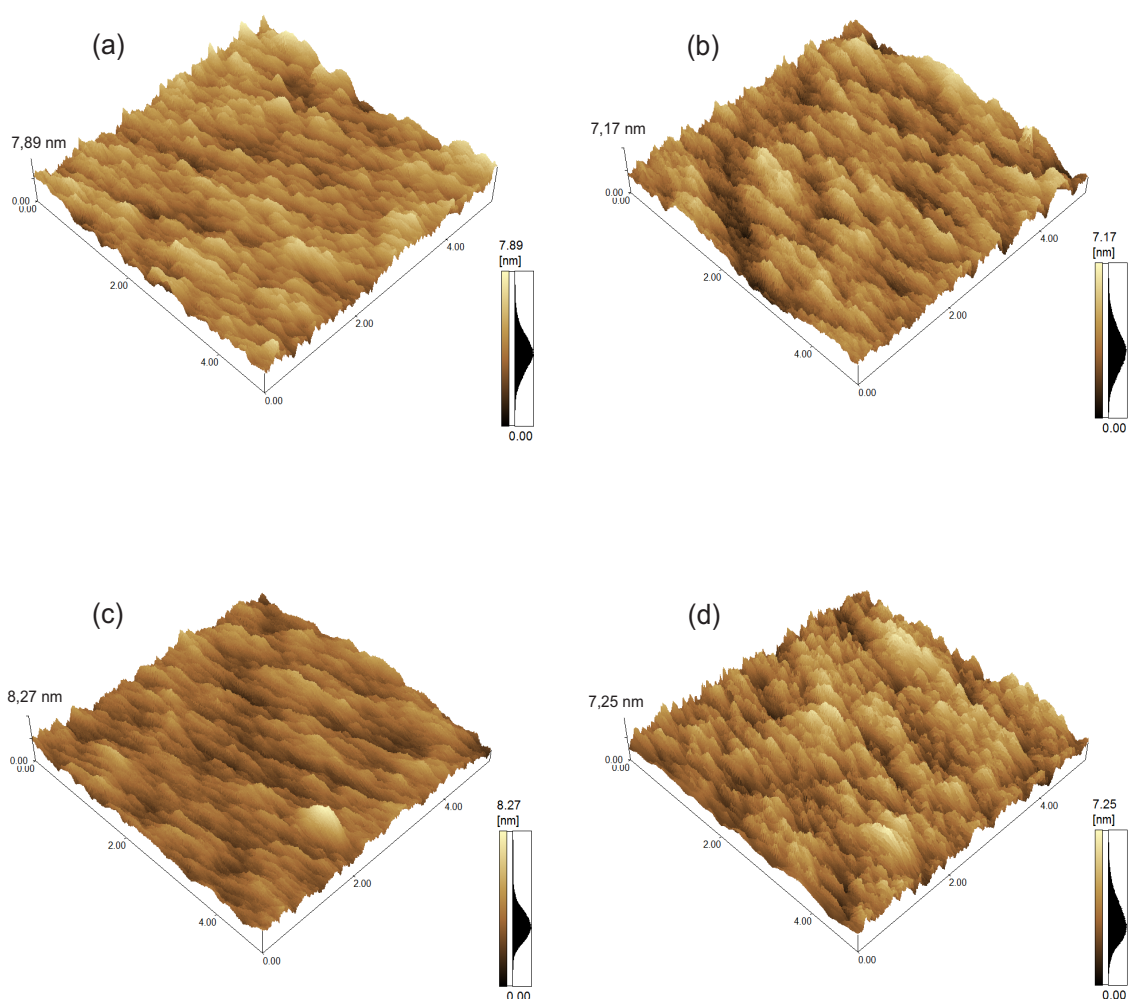


Figura 4.45: *Imagens de AFM dos filmes de L32B, indicando valores de rugosidade de 7,89 nm, 7,17 nm, 8,27 nm e 7,25 nm para as temperaturas de tratamento térmico de (a) 25 °C, (b) 100 °C, (c) 150 °C e (d) 200 °C, respectivamente.*

O padrão granular novamente é observado para todas as temperaturas de tratamento térmico. Os filmes tratados a 25 °C e 200 °C apresentam maior concentração de aglomerados, distribuídos de forma quase homogênea ao longo do filme, com rugosidades entre 7,10 nm e 10,65 nm. Esse padrão de morfologia é o mais favorável ao transporte, pois esses tratamentos forneceram as maiores mobilidades medidas para os dispositivos construídos com filme de L32B.

As propriedades de transporte mostram ser dependentes da morfologia dos filmes para todos os materiais. Os padrões de filme com morfologia granular apresentaram as melhores propriedades de transporte, provavelmente devido ao aumento da área de contato entre filme e eletrodo, que proporciona maiores regiões de interface para a injeção de cargas, comparado com filmes com padrão mais plano. O aumento da área de contato entre eletrodo/polímero é uma característica desejável na construção de dispositivos fotovoltaicos, principalmente por que a dissociação dos éxcitons ocorre preferivelmente na interface metal/polímero num dispositivo monocamada.

Capítulo 5

Conclusões

Foram analisadas as propriedades térmicas, ópticas, elétricas e morfológicas de dois novos copolímeros do tipo D-A (doador-aceitador) contendo fluoreno alternado com unidades doadora e aceitadora de elétrons, representadas pelo EDOT e Bz, respectivamente. Este trabalho deu ênfase nos valores de mobilidade e densidade de armadilhas distribuídas nos filmes poliméricos.

O P3HT é um polímero semiconductor amplamente estudado na literatura, onde todas as medidas realizadas neste trabalho já foram publicadas por outros grupos. Porém, um estudo sistemático de dispositivos construídos com monocamadas de P3HT tratadas termicamente com diferentes temperaturas, como o apresentado aqui, conta com um número reduzido de contribuições. Ainda assim, foi possível comparar todos os valores encontrados através dos diferentes métodos de medida e caracterização com os valores apresentados por outros trabalhos, o que validou todas as técnicas utilizadas, principalmente os métodos de espectroscopia de impedância e corrente termicamente estimulada. Através dessas técnicas foi possível calcular os valores de mobilidade de buracos nos filmes tratados termicamente e relacioná-los às densidades de armadilhas distribuídas no material. O maior valor de mobilidade para os dispositivos construídos com filmes de P3HT foi encontrado para a temperatura de tratamento térmico de 150 °C, com $\mu = 1,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e $n_t = 4,7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

O L32 é um copolímero contendo fluoreno alternado com unidades EDOT. A energia de banda proibida desse copolímero foi o maior dentre os demais materiais analisados, mostrando que seu comprimento de conjugação efetiva é o menor

comparado aos demais. Essa característica pode ser determinante nas propriedades de transporte de cargas, uma vez que a menor conjugação resulta numa maior quantidade de defeitos tipo sólitons, que agem como armadilhas de buracos, diminuindo a mobilidade dos mesmos. Nos dispositivos construídos com L32 na estrutura ITO(PEDOT:PSS)/L32/Al, o transporte de cargas se mostrou ser limitado pelas alturas de barreira na interface para todas as temperaturas de tratamento térmico dos filmes poliméricos, com predominância de processo de corrente limitada por injeção termoiônica. Apenas para a temperatura de tratamento térmico de 25 °C o dispositivo também apresentou comportamento de corrente limitada por tunelamento, o que pode explicar o maior valor de corrente obtido da curva $J(V)$, devido à maior injeção de cargas nesse dispositivo. Esse tratamento térmico apresentou maior valor de mobilidade com $\mu = 1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e menor densidade de armadilhas com $n_t = 2,6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Os resultados mostraram que a mobilidade no L32 é dependente da densidade total de armadilhas distribuídas nos filmes poliméricos. Analisando as energias dos sítios de armadilhas foi possível relacioná-los à diferentes naturezas como: estados conformacionais devido à presença do EDOT, defeitos estruturais devido a foto-oxidação do fluoreno e presença de impurezas ou agregados. Os níveis dominantes de armadilhas foram relacionados à estrutura D-A, uma vez que os locais de ICT podem agir como centros de recombinação de cargas, atuando como armadilhas para buracos. A presença de sólitons também pode estar contribuindo para esses níveis, porém de forma menos relevante. Apesar do processo de ICT dar origem a níveis de armadilhas dentro da banda proibida, sua ação facilitadora de separação de cargas sobrepujou a formação de armadilhas.

O L32B é um copolímero onde blocos fluoreno-EDOT e fluoreno-Bz são dispostos de forma alternada. Defeitos tipo sólitons também se mostram presentes nessa matriz polimérica, porém sua contribuição na densidade de armadilhas é menor quando comparada ao L32, fato comprovado pelas medidas de absorção, onde o comprimento de conjugação efetiva se mostrou menor, além das medidas de TSC, onde a análise quantitativa das densidades de armadilhas mostrou valores menores. Para os dispositivos construídos com L32B o transporte também se mostrou ser limitado pelas alturas de barreira na interface. Para todas as temperaturas de tratamento térmico o transporte foi dominado pelo processo de injeção termoiônica. Apenas para a temperatura de tratamento térmico de 200 °C o dispositivo também apresentou comportamento de corrente limitada por tunelamento, concordando com a maior corrente

observada na curva $J(V)$ para esse dispositivo. O maior valor de mobilidade foi observado para essa temperatura de tratamento térmico com $\mu = 1,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e densidade total de armadilhas $n_t = 5,1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, a menor observada pelas curvas de TSC. As mobilidades são dependentes das densidades totais de armadilhas, cuja natureza pode estar relacionada a estados conformacionais devido à presença do EDOT e Bz, defeitos estruturais devido à foto-oxidação do fluoreno e impurezas ou agregados na matriz polimérica. Novamente os níveis dominantes foram atribuídos aos centros de recombinação de cargas devido aos processos de ICT que, apesar de gerar sítios de armadilhas, contribuem mais de maneira positiva para o transporte que o contrário.

De forma geral, as propriedades ópticas e elétricas dos copolímeros L32 e L32B são muito similares as do P3HT, mostrando que esses são materiais com forte potencial para a construção de dispositivos fotovoltaicos. Na temperatura de tratamento térmico de 25 °C as mobilidades desses copolímeros apresentaram valores duas ordens de grandeza maiores comparados ao P3HT. Esses valores podem ser ainda melhores com a escolha de diferentes interfaces, uma vez que a corrente se mostrou ser limitada pela injeção dos portadores devido às alturas de barreira. Quanto à morfologia, ambos L32 e L32B, mostraram as melhores propriedades de transporte para filmes com padrão granular e rugosidade controlada.

Os métodos de espectroscopia de impedância e TSC foram utilizados pela primeira vez para os copolímeros L32 e L32B, onde os resultados de mobilidade e densidade de armadilhas apresentados são inéditos para esses materiais. Ambos mostraram forte dependência da mobilidade com a densidade total de armadilhas e a morfologia dos filmes. Os resultados obtidos neste trabalho fornecem um indício de quais materiais e temperaturas são mais indicados na construção de dispositivos fotovoltaicos de maior eficiência. Além disso, fica comprovado que as técnicas de espectroscopia de impedância e TSC são ferramentas poderosas na caracterização elétrica de polímeros semicondutores, surgindo como alternativa na análise do transporte de cargas dos mesmos.

Trabalhos Para Publicação

- Magnetoresistance in Electrochemically Deposited Polybithiophene Thin Films, *Journal of Solid State Electrochemistry*. Publicado.
- Charge Transport in P3HT Studied by Impedance Spectroscopy and Thermally Stimulated Current. Em fase de correção.
- Artigo com as medidas de caracterização dos copolímeros L32 e L32B. Em fase de preparação.
- Artigos com medidas de impedância. Após finalização da tese.

Trabalhos Futuros

Baseado nos resultados apresentados, as seguintes etapas de trabalho são sugeridas:

- Utilização de polarização direta e reversa nas medidas de $J(V)$ dos dispositivos, com o objetivo de estimar as alturas de barreira;
- Utilização de polarização direta e reversa nas medidas de espectroscopia de impedância, com o objetivo de calcular a mobilidade de elétrons nos dispositivos;
- Construção e caracterização de dispositivos construídos com L32 e L32B mudando os eletrodos, com o objetivo de obter corrente limitada por carga espacial e calcular a mobilidade, comparando com os valores encontrados;
- Construção e caracterização de dispositivos bicamada e heterojunção *bulk*, utilizando os polímeros L32 e L32B com C_{60} e PCBM;
- Avaliar o potencial desses materiais na construção de outros dispositivos como transistores, sensores, memórias, entre outros;
- Utilizar as técnicas de espectroscopia de impedância e TSC na caracterização de outros materiais sintetizados pelo LaPPS;
- Investigar outras técnicas de caracterização dos materiais, como por exemplo TOF, e comparar com os valores obtidos neste trabalho.

Bibliografia

- [1] I. R. Grova, A. G. Macedo, L. S. Roman, L. C. Akcelrud, *European Polymer Journal*, **49** (2013) 3539-3547
- [2] A. Roigé, M. C. Quiles, J. O. Osso, M. I. Alonso, L. F. Vega, M. Garriga, *Synthetic Metals*, **161** (2012) 2570-2574
- [3] K. Ali, U. Pietsch, S. Grigorian, *Journal of Applied Crystallography*, **46** (2013) 908-911
- [4] M. Manceau, D. Angmo, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Organic Electronics*, **12** (2011) 566-574
- [5] W. Cao, Y. Zheng, Z. Li, E. Wrzesniewski, W. T. Hammond, J. Xue, *Organic Electronics*, **13** (2012) 2221-2228
- [6] W. Aloui, A. Ltaief, A. Bouazizi, *Superlattices and Microstructures*, **46** (2013) 581-589
- [7] Y. J. Cho, J. Y. Lee, S. R. Forrest, *Applied Physics Letters*, **103** (2013) 193301pp1-193301pp4
- [8] Y. C. Huang, H. C. Chia, C. M. Chuang, C. S. Tsao, C. Y. Chen, W. F. Su, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **114** (2013) 24-30
- [9] J. Y. Oh, M. Shin, T. II Lee, W. S. Jang, Y. J. Lee, C. S. Kim, J. W. Kang, J. M. Myoung, H. K. Baik, U. Jeong, *Macromolecules*, **46** (2013) 3534-3543
- [10] K. Schulze, C. Uhrich, R. Schüppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bäuerle, *Advanced Materials*, **18** (2006) 2872
- [11] M. A. Rahman, A. Rahim, M. Maniruzzaman, K. Yang, C. Lee, H. Nam, H. Soh, J. Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95** (2011) 3573-3578

- [12] I. Etxebarria, J. G. Tait, R. Gehlhaar, R. Pacios, D. Cheyns, *Organic Electronics*, **14** (2013) 430-435
- [13] E. Kymakis, I. Alexandrou, G. A. J. Amaratunga, *Journal of Applied Physics*, **93** (2003) 1764
- [14] www.cresesb.cepel.br, *Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sérgio de Salvo Brito*, FAQ Solar
- [15] W. J. Yoon, P. R. Berger, *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 013306
- [16] K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M. A. Empl, P. Heremans, *Nature Communications*, **5** (2013) 3406pp1-3406pp6
- [17] R. Valaski, Investigação do Potencial Fotovoltaico de Dispositivos Tendo Como Camada Ativa Filmes Poliméricos Eletroquimicamente Sintetizados, *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR (2004)
- [18] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **83** (2004) 125
- [19] S. S. Sun, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices*, Taylor Francis, Nova York, 2005
- [20] T. Salim, L. H. Wong, B. Bräuer, R. Kukreja, Y. L. Foo, Z. Bao, Y. M. Lam, *Journal of Materials Chemistry*, **21** (2011) 242
- [21] J. C. Bijleveld, M. Fonrodona, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **94** (2010) 2218
- [22] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Research*, **19** (2004) 1924-1945
- [23] O. Oklobia, T. S. Shafai, *Solid State Electronics*, **87** (2013) 64-68
- [24] G. Paternó, F. Cacialli, V. G. Sakai, *Chemical Physics*, **427** (2013) 142-146
- [25] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Advanced Functional Materials*, **15** (2005) 1617-1622
- [26] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nano Letters*, **5** (2005) 579-583

- [27] J. Y. Kim, S. Noh, J. Kwak, C. Lee, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13** (2013) 3360-3364
- [28] G. Zhang, Y. Fu, Q. Zhang, Z. Xie, *Polymer*, **51** (2010) 2013
- [29] J. L. Brusso, M. R. Lilliedal, S. Holdcroft, *Polymer Chemistry*, **2** (2011) 175
- [30] M. Sendur, A. Balan, D. Baran, B. Karabay, L. Toppare, *Organic Electronics*, **11** (2010) 1877
- [31] C. D. Bathula, S. J. Park, J. C. Lee, W. S. Shin, S. J. Moon, S. K. Lee, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14** (2014) 6002-6007
- [32] M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H. J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C. J. Brabec *Advanced Materials*, **22** (2010) 367-370
- [33] A. A. Y. Guilbert, J. M. Frost, T. Agostinelli, E. Pires, S. Lilliu, J. E. Macdonald, J. Nelson, *Chemistry of Materials*, **26** (2014) 1226-1233
- [34] S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros*, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2002
- [35] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, **16** (1977) 578
- [36] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Physical Review Letters*, **39** (1977) 1098
- [37] J. F. Deus, G. C. Faria, R. M. Faria, E. T. Iamazaki, T. D. Z. Atvars, A. Cirpan, L. C. Akcelrud, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **253** (2013) 45-51
- [38] I. R. Grova, D. J. Coutinho, R. M. Faria, L. C. Akcelrud, *Journal of Polymer Research*, **20** (2013) 119pp1-119pp6
- [39] L. C. Akcelrud, R. Bianchi, *Medical Engineering Physics*, **35** (2012) 140-144
- [40] A. C. Tavares, J. P. M. Serbena, I. A. Hümmelgen, M. S. Meruvia, *Organic Electronics*, **15** (2014) 738-742

- [41] A. R. V. Benvenho, Caracterização Elétrica e Óptica de Novos Poli(bifenilenovinilino)s e utilização do Poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno-vinileno) na Construção de Dispositivos Emissores de Luz com Novas Combinações de Materiais, *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR (2005)
- [42] C. D. Canestraro, Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos, *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, UFPR (2010)
- [43] L. M. Harwood, T. D. W. Claridge *Introduction to Organic Espectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1997
- [44] A. J. Campbell, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Journal of Applied Physics*, **82** (1997) 6326
- [45] J. P. M. Serbena, Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio, *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR (2005)
- [46] N. C. Greenham, Electroluminescence in Conjugated Polymers, *Tese de Doutorado*, Universidade de Cambridge, Clare College (1995)
- [47] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics - Concepts and Realization*, Springer, Germany, 2003
- [48] S. Roth, *One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science*, VCH Publishers, New York, 1995
- [49] M. Pope, C. E. Swenberg, *Oxford Science Publications*, (1997)
- [50] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Applied Physics Letters*, **73** (1998) 629
- [51] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Solar Energy Materials Solar Cells*, **91** (2007) 954-985
- [52] G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Advanced Materials*, **21** (2009) 1-16

- [53] T. Yamamoto, Z. Zhou, T. Kanbara, M. Shimura, K. Kizu, T. Maruyama, Y. Nakamura, T. Fukuda, B. L. Lee, N. Ooba, S. Tomaru, T. Kurihara, T. Kaiano, K. Kubota, S. Sasaki, *Journal of the American Chemical Society*, **43** (1996) 10389-10399
- [54] P. H. Aubert, L. Beouch, F. T. Van, O. Stephan, C. Chevrot, *Synthetic Metals*, **156** (2006) 898
- [55] Q. Fang, A. Tanimoto, T. Yamamoto, *Synthetic Metals*, **150** (2005) 73-78
- [56] M. F. Pepitone, S. S. Hardaker, R. V. Gregory, *Chemistry of Materials*, **15** (2003) 557-563
- [57] Y. S. Jeong, H. Goto, J. R. Reynolds, K. Akagi, *Current Applied Physics*, **6** (2006) 956-959
- [58] B. Bezgin, A. Yagan, A. M. Onal, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **632** (2009) 143
- [59] O. Stéphane, F. T. Van, C. Chevrot, *Synthetic Metals*, **131** (2002) 31
- [60] N. Xiang, X. Huang, X. Feng, Y. Liu, B. Zhao, L. Deng, P. Shen, J. Fei, S. Tan, *Dyes and Pigments*, **88** (2011) 75
- [61] J. Y. Li, C. Y. Chen, C. P. Lee, S. C. Chen, T. H. Lin, H. H. Tsai, K. C. Ho, C. G. Wu, *Organic Letters*, **12** (2010) 5454
- [62] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules*, **45** (2012) 607-632
- [63] M. T. S. Ritonga, H. Sakurai, T. Hirao, *Tetrahedron Letters*, **43** (2002) 9009-9013
- [64] W. C. Wu, C. L. Liu, W. C. Chen, *Polymer*, **47** (2006) 527-538
- [65] P. C. Rodrigues, L. S. Berlim, D. Azevedo, N. C. Saavedra, P. N. Prasad, W. H. Schreiner, T. D. Z. Atvars, L. C. Akcelrud, *Journal of Physical Chemistry A*, **116** (2012) 3681-3690
- [66] N. Delbosc, W. Z. N. Yahya, N. Lemaitre, S. Berson, F. Fuchs, B. Grévin, J. F. Vincent, J. P. Travers, R. Demadrille *RSC Advances*, **4** (2014) 15236-15244

- [67] D. C. Watters, H. Yi, A. J. Pearson, J. Kingsley, A. Iraqi, D. Lidzey *Macromolecular Rapid Communications*, **34** (2013) 1157-1162
- [68] J. R. Romero, L. A. Ixta, M. Rodrigues, G. R. Ortiz, J. L. Maldonado, A. J. Sánchez, N. Farfán, R. Santillan, *Dyes and Pigments*, **98** (2013) 31-41
- [69] K. Kao, H. Hwang, *Electrical Transport in Solids, With Particular Reference to Organic Semiconductors*, Pergamon Press, Cap 1 e 2, 1981
- [70] R. Lessmann, Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos, *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR (2005)
- [71] A. Salleo, T. Vhen, A. Völkel, Y. Wu, P. Liu, B. Ong, R. Street, *Physical Review Letters*, **70** (2004) 115311
- [72] M. Lampert, *Physical Review*, **103** (1956) 1648
- [73] D. Natali, M. Sampietro *Journal of Applied Physics*, **92** (2002) 5310-5318
- [74] P. Davis, I. Campbell, D. Smith, *Journal of Applied Physics*, **82** (1997) 6319
- [75] N. Mott, R. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*, Dover, 2^a ed., Nova Iorque, 1940
- [76] D. Ma, I. A. Hümmelgen, B. Hu, F. E. Karaz, X. Jing, L. Wang, F. Wang, *Solid State Communications*, **112** (1999) 251
- [77] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley Sons, New Jersey, 1981
- [78] J. G. Simmons, *Physical Review Letters*, **15** (1965) 967-968
- [79] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **119** (1928) 173-181
- [80] M. Koehler, I. A. Hummelgen, *Applied Physics Letters*, **70** (1997) 3254-3256
- [81] E. Barsoukov, J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experimental and Applications*, John Wiley Sons, 2a edição, New Jersey, 2005
- [82] H. C. Martens, H. B. Brom, *Physical Review B*, **60** (1999) 8489-8492

- [83] P. Stallinga, *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*, John Wiley Sons, 1ª edição, Inglaterra, 2009
- [84] J. Scherbel, P. H. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting, M. Schwoerer, *Journal of Applied Physics*, **83** (1998) 5045-5055
- [85] P. Stallinga, A. R. V. Benvenho, E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, M. Cölle, H. L. Gomes, D. M. Leeuw, *Organic Electronics*, **9** (2008) 735-739
- [86] H. C. Martens, N. J. Huiberts, P. W. M. Blom, *Applied Physics Letters*, **77** (2000) 1852-1854
- [87] S. W. Tsang, N. S. K. So, *Journal of Applied Physics*, **99** (2006) 013706pp1-013706pp8
- [88] K. S. Suh, J. Tanaka, D. Damon, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **8** (1992) 13-20
- [89] E. L. Kowalski, Estudo Comparativo Entre as Amostras de Polietileno com Negro de Fumo Comercial e com Negro de Fumo Tratado Superficialmente pela Técnica da Corrente Termicamente Estimulada (TSC), *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR (2003)
- [90] A. A. Alagiriswamy, K. S. Narayan, *Synthetic Metals*, **116** (2001) 297-299
- [91] V. R. Nikitenko, H. Heil, H. von Seggern, *Journal of Applied Physics*, **94** (2003) 2480-2485
- [92] S. Neugebauer, J. Rauh, C. Deibel, V. Dyakonov, *Applied Physics Letters*, **100** (2012) 263304pp1-263304pp4
- [93] Z. Fang, L. Shan, T. E. Schlesinger, A. G. Milnes, *Materials Science and Engineering B*, **5** (1990) 397-408
- [94] D. M. Gomes, Estudo dos Mecanismos de Relaxações Dielétrica e Mecânica na Borracha Natural, *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE, UFPR (2008)
- [95] T. A. T. Cowell, J. Woods, *British Journal of Applied Physics*, **18** (1967) 1045-1051
- [96] J. G. Simmons, G. W. Taylor, *Physical Review B*, **5** (1972) 1619-1629

- [97] J. Schafferhans, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov, *Applied Physics Letters*, **93** (2008) 093303pp1-093303pp3
- [98] A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Science*, **9** (1839) 145 e 561
- [99] W. Smith, *Nature*, **7** (1873) 303
- [100] W. G. Adams, R. E. Day, *Proc. R. Soc. London*, **25** (1876) 113
- [101] A. Pochettino, *Acad. Lincei. Rend.*, **15** (1906) 355
- [102] M. Volmer, *Ann. Physik*, **40** (1913) 775
- [103] M. Pope, H. Kallman, P. Magnante, *Journal of Chemical Physics*, **38** (1963) 2042
- [104] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters*, **51** (1987) 913
- [105] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. C. Burms, A. B. Holmes, *Nature*, **347** (1990) 539
- [106] N. Martín, L. Sanchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chemical Reviews*, **98** (1998) 2527-2547
- [107] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synthetic Metals*, **59** (1993) 333-352
- [108] L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganäs, *Journal of Applied Physics*, **86** (1999) 487-496
- [109] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Bulk Heterojunction Solar Cells*, Editado por B. J. Thompson - Taylor Francis Group, Nova York, 2005,
- [110] I. Riedel, M. Pientka, V. Dyakonov, *Physics of Organic Semiconductors: Charge Carrier Photogeneration and Transport in Polymer-fullerene Bulk-heterojunction Solar Cell*, Editado por W. Brütting - Wiley VCH, Weinheim, 2005
- [111] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott, *Journal of Applied Physics*, **84** (1998) 1583-1587

- [112] S. M. Casseiro, Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclios para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos, *Tese de Doutorado*, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), UFPR (2013)
- [113] O. Oklobia, T. S. Shafai, *Solid State Electronics*, **87** (2013) 64
- [114] M. Sendur, A. Balan, D. Baran, B. Karabay, L. Toppare, *Organic Electronics*, **11** (2010) 1877
- [115] B. Bezgin, A. M. Önal, *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 779
- [116] L. Bonoldi, A. Calabrese, A. Pellegrino, N. Perin, R. Po, S. Spera, A. Tacca, *Journal of Materials Science*, **46** (2011) 3960
- [117] C. Schick, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **395** (2009) 1589-1611
- [118] V. B. F. Mathot, *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publications, Nova York, 1994
- [119] <http://chasqueweb.ufrgs.br/ruth.santana/analiseinstrumental/aula2p.html>, Acessado em 23/09/2014 às 13:29 hrs
- [120] L. C. Akcelrud, *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*, Editora Malone, São Paulo, 2006
- [121] R. J. Seyler, *Assignment of the Glass Transition*, ASTM Publication, Baltimore, 1994
- [122] M. A. de Paoli, *Degradação e Estabilização de Polímeros*, Editado por João Carlos de Andrade, 2a Versão on-line, 2008
- [123] N. T. Schneider, Síntese, Caracterização e Comportamento Térmico dos 3,4-Metilenodioxinamatos de Samário(I), Európio(I), *Trabalho de Conclusão de Curso*, Curso de Química do Departamento de Ciências Exatas, UFGD (2012) Disponível em:<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAgFhIAA/monografia-naiadja>, acessado em 20/05/2014
- [124] J. R. Meyer - Arendt, *Introduction to Classical and Modern Optics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1995

- [125] R. M. Q. Mello, J. P. M. Serbena, I. A. Hümmelgen, A. R. V. Benvenho, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **7** (2003) 463
- [126] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen, R. L. Elsenbaumer, *Journal of Chemical Physics*, **91** (1989) 1303
- [127] L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **7** (2002) 55
- [128] A. C. Arias, Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Estanho e sua Aplicação a Diodos Emissores de Luz Orgânicos, *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR (1997)
- [129] Q. Qiao, J. Beck, R. Lumpkin, J. Pretko, J. T. Mcleskey Jr., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90** (2006) 1034-1040
- [130] C. F. G. Ferreira, Adsorção da Proteína GIBDE *Herbaspirillum seropedicae* Sobre a Superfície da Mica Analisada por Microscopia de Força Atômica, *Dissertação de Mestrado*, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia-PIPE, UFPR (2008)
- [131] J. Zhao, A. Swinnen, G. V. Assche, J. Manca, D. Vabderzande, B. V. Mele, *Journal of Physical Chemistry B*, **113** (2009) 1587-1591
- [132] R. Ramani, J. Srivastava, A. Alam, *Thermochimica Acta*, **499** (2010) 34-39
- [133] A. D. Bouillud, I. Lévesque, Y. Tao, M. D'lorio, S. Beaupré, P. Blondin, M. Ranger, J. Bouchard, M. Leclerc, *Chemistry of Materials*, **12** (2000) 1931-1936
- [134] I. R. Grova, Correlações entre Composição, Propriedades Fotofísicas e Comportamento Fotovoltaico de Copolímeros Fluoreno-Tiofeno, *Tese de Doutorado*, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia-PIPE, UFPR (2012)
- [135] A. R. Adhikari, M. Huang, H. Bakhru, M. Chipara, C. Y. Ryu, P. M. Ajayan, *Nanotechnology*, **17** (2006) 5947-5953
- [136] G. F. Malgas, C. J. Arendse, S. Mavundla, F. R. Cummings, *Journal of Materials Science*, **43** (2008) 5599-5604
- [137] S. Morita, T. Akashi, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshimoto, T. Kawai, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, K. Yoshino, *Synthetic Metals*, **69** (1995) 433-434

- [138] M. C. Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Atavrinou, D. D. C. Bradley, J. Nelson, *Nature Materials*, **7** (2008) 158-164
- [139] P. G. Karagiannidis, D. Georgiou, C. Pitsalidis, A. Laskarakis, S. Logothetidis, *Materials Chemistry and Physics*, **129** (2011) 1207-1213
- [140] J. P. M. Serbena, K. D. Machado, M. C. Siqueira, I. A. Hümmelgen, R. J. O. Mossaneck, G. B. Souza, J. H. D. Silva, *Journal Physics D: Applied Physics*, **47** (2014) 015304pp1-015304pp6
- [141] W. C. Wu, C. L. Liu, W. C. Chen, *Polymer*, **47** (2006) 527-538
- [142] P. W. M. Blom, M. J. M. Jong, C. T. H. F. Liendenbaum, *Polymer Advanced Technologies* **9** (1998) 390-401
- [143] Z. Chiguvare, J. Parisi, V. Dyakonov, *Journal of Applied Physics* **94** (2003) 2440-2448
- [144] K. K. H. Chan, S. W. Tsang, H. K. H. Lee, F. So, S. K. So, *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, **51** (2013) 649-658
- [145] L. Akcelrud, *Progress in Polymer Science*, **28** (2003) 875-962
- [146] N. von Malm, J. Steiger, R. Schmechel, H. von Seggern, *Journal of Applied Physics*, **10** (2001) 5559-5563
- [147] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpfahl, C. Deibel, V. Dyakonov, *Organic Electronics*, **11** (2010) 1693-1700
- [148] M. Pranaitis, V. Janonis, A. Sakavicius, V. Kazukauskas, *Semiconductor Science and Technology*, **26** (2011) 085021pp1-085021pp5
- [149] K. Kawano, C. Adachi *Advanced Functional Materials*, **19** (2009) 3934-3940
- [150] A. Kadashchuk, R. Schmechel, H. von Seggern, *Journal of Applied Physics*, **98** (2005) 024101pp1-024101pp8
- [151] C. Renaud, C. H. Huang, C. W. Lee, P. L. Rendu, T. P. Nguyen, *Thin Solid Films*, **516** (2008) 7209-7213