

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Cleber Alexandre de Amorim

**Fabricação e Caracterização Elétrica de Dispositivos
Orgânicos Emissores de Luz Derivados de poli-
p(fenilene vinilene) (PPV)**

São Carlos
2010

**Fabricação e Caracterização Elétrica de Dispositivos
Orgânicos Emissores de Luz Derivados de poli-
p(fenilene vinilene) (PPV)**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Cleber Alexandre de Amorim

**Fabricação e Caracterização Elétrica de Dispositivos
Orgânicos Emissores de Luz Derivados de poli-
p(fenilene vinilene) (PPV)**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física, da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Mergulhão

**São Carlos
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A524fc

Amorim, Cleber Alexandre de.

Fabricação e caracterização elétrica de dispositivos orgânicos emissores de luz derivados de poli-p(fenilene vinilene) (ppv) / Cleber Alexandre de Amorim. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

116 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Física. 2. Propriedades eletrônicas. 3. Polímeros. 4. Transporte eletrônico. I. Título.

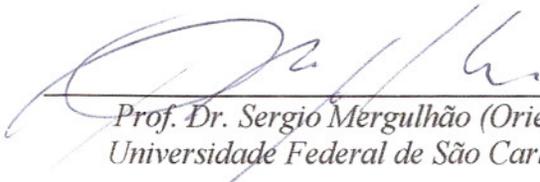
CDD: 530 (20^a)

CLEBER ALEXANDRE AMORIM

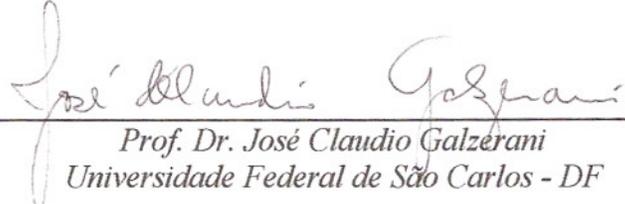
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 16 de março de 2010

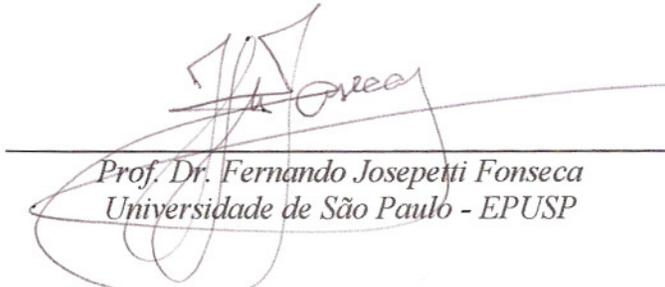
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sergio Mergulhão (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. José Claudio Galzerani
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca
Universidade de São Paulo - EPUSP

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Walter e Diomara que sempre me incentivaram a buscar meus sonhos e me apoiaram em tudo que sempre busquei em minha vida. E mesmo sem entender o que faço realmente sempre estiveram do meu lado.

À minha namorada Kate, que sempre esteve ao meu lado e participou de todas as minhas crises de nervosismo. Por todo amor.

Agradeço a família de minha namorada, Cida, Titau, Juninho e Erica que me acolheram muito bem aqui em São Carlos e suportaram minhas inúmeras implicâncias.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Mergulhão que me apoiou desde o início, e é à base de todo o conhecimento que adquiri nesta curta vida acadêmica.

Ao professor Dr. Fernando Josepetti Fonseca e ao Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) pela confiança em nós ao disponibilizar suas instalações e os materiais necessários para a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. José Claudio Galzerani pela disponibilidade do espaço físico para a instalação do laboratório e de todos equipamentos. Aos professores Dr. Paulo Sérgio Pizani e Dr. Adenilson José Chiquito pelas dicas, conselhos, inúmeras conversas e a amizade demonstrada.

Aos colegas Roberto Cavallari e Gerson dos Santos pela paciência que teve ao me ensinar e me explicar todos os detalhes da preparação das amostras e ao Gregório Faria pelos inúmeros conhecimentos transmitidos desde de minha iniciação científica até o término deste trabalho.

Aos meus amigos Márcio, Pablo, Flávio, Otávio, Leandro, Guilherme e Ricardo por me incentivar, ajudar e apoiar em todas as fases deste trabalho.

Aos professores Dra. Yara Galvão Gbalto, Dr. Gilmar Eugenio Marques e Dr. José Carlos Rossi que me concederam tão gentilmente informações importantes para este trabalho durante a participação do exame de qualificação.

Ao CNPq e Fapesp pela cessão dos equipamentos e a CAPES pelo apoio financeiro, que juntos viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Polímeros molecularmente dopados têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas, tendo aplicação na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos, diodos emissores de luz (LED) e outros. Estes materiais são bastante promissores do ponto de vista tecnológico, pois podem ser utilizados na fabricação de displays comuns e flexíveis, monitores e telas de espessura reduzida, além de apresentarem baixo consumo de energia e alta qualidade de imagem. Uma série de polímeros vem sendo estudada e apesar da importância destes materiais e de todo o conhecimento adquirido nos últimos anos, o mecanismo de transporte ainda é desconhecido. A mobilidade de portadores e a exata natureza dos estados são pouco estudadas devido às dificuldades experimentais encontradas nas técnicas convencionais de medidas de tempo de trânsito e principalmente a pouca espessura das amostras. Devido a este problema este trabalho tem como objetivo a fabricação e a caracterização óptica e elétrica de dispositivos poliméricos, além de aplicar uma recente e poderosa técnica para determinar a mobilidade de estruturas com espessuras de poucas centenas de nanômetros. Esta técnica é baseada na extração de carga por tensão linearmente crescente, do inglês - Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage, *CELIV*. Além da determinação da mobilidade estudaremos a validade dos resultados comparando-os com técnicas mais convencionais, tais como: TOF - time of flight, *DI-SCLC* - Injeção no escuro por corrente limitada por carga espacial e caracterização J vs. V , onde J é a densidade de corrente e V o tensão elétrica aplicada, chegando a um limite de espessura onde técnicas como *TOF* e *DI-SCLC* não tem mais validade. Outro enfoque do trabalho é utilizar medidas de mobilidade e estudar a degradação das estruturas utilizadas e analisar como a mobilidade de amostras armazenadas de maneiras diferentes, vácuo e ar livre se comportam com o passar do tempo e quanto este armazenamento interfere no processo de injeção de portadores.

ABSTRACT

Molecularly doped polymers have been widely studied in recent years due to their electronic and optical properties, and application in the manufacture of opto-electronic devices, light emitting diodes (LED) and others. These materials are very promising since they can be used in the manufacture of common and flexible displays and reduced thickness screens, and they also offer low power consumption and high image quality. A series of polymers has been studied and despite the importance of these materials and all the knowledge acquired in the past years, the transport mechanism is still partially unknown. The mobility of charge carrier and the exact nature of the states are little studied due to experimental problems found in a conventional measurement of transit time and especially in low thickness samples. Because of that, this present work aims the manufacturing and electrical and optical characterization of polymer devices, and implements a new and powerful technique to determine structures mobility of a few hundred nanometers of thickness. This technique is based on Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage, *CELIV*. Beside determining the mobility, we have studied result validity by comparing them to more conventional techniques such as *TOF* - time of flight, *DI-SCLC* – Dark Injection current limited by space charge and characterization J vs. V , where J is the current density and V the voltage applied, reaching thickness when techniques such as *TOF* and *DI-SCLC* are no longer valid. Another focus of this work is to use mobility to study structures degradation and examine how the mobility of samples stored behaves in different ways, vacuum and air, over time and how this interferes with the process of carrier injection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Investimento em painéis de OLED a partir de 2007, uma comparação em painéis de matriz ativa e matriz passiva.....	21
Figura 1.2 – Figura esquemática de um OLED de (a) matriz ativa e em (b) de matriz passiva, (7).	22
Figura 1.3 - Figura cronológica de algumas aplicações de OLEDs de 1990 até 2009... 23	
Figura 2.1 – Nomes, fórmulas estruturais e <i>gaps</i> (lacunas de energia) de alguns polímeros conjugados (34).....	28
Figura 2.2 – Poliacetileno: (a) Estrutura sem dimerização; (b) estrutura dimerizada devido a instabilidade de Peierls; (c) <i>cis</i> – Poliacetileno; (d) fases degeneradas do <i>trans</i> -Poliacetileno (<i>t-PA</i>); (e) sóliton no <i>trans</i> -Poliacetileno e (f) relaxação estrutural na vizinhança do domínio da fronteira, figura retirada de (35).....	31
Figura 2.3 – Níveis de energia dos sólitons em um estado polimérico degenerado (<i>t</i> – <i>PA</i>).	31
Figura 2.4 – Níveis de energia dos pólarons, dos bipólarons e do éxciton singleto e um estado polimérico não degenerado.....	32
Figura 2.5 – Esquema ilustrativo do espectro de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica.	33
Figura 2.6 – Mecanismo PL mostrando: (a) a excitação do polímero, (b) a formação do éxciton singleto e (c) a recombinação do éxciton singleto emitindo um fóton (emissão).....	34
Figura 2.7 – Estrutura típica de um PLED, contendo ITO como cátodo, PEDOT:PSS (injetor de lacunas), camada emissiva polimérica e ânodo metálico (Al).34	
Figura 2.8 – Diagrama de energias (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o cátodo (ITO), o polímero emissivo (MEH-PPV e MDMO-PPV) e o ânodo utilizado (Al).....	35
Figura 2.9 – Passos básicos da eletroluminescência: (1) injeção de portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo. ϕ_A : função trabalho do ânodo; ϕ_C : função trabalho	

do cátodo; Δ_e : barreira energética para injeção de elétrons e Δ_h : barreira energética para injeção de lacunas, (28).	36
Figura 2.10 – Síntese para a obtenção do PPV.....	38
Figura 2.11 – Estrutura química do MEH-PPV.....	39
Figura 2.12 – Estrutura química do MDMO-PPV.....	40
Figura 2.13 – Estrutura química do PEDOT:PSS.	41
Figura 2.14 – Gráfico log-log de densidade de corrente (J) versus tensão (V) característico do modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC) em um isolante com armadilhas.....	44
Figura 2.15 – Diagrama de energias de um dispositivo Metal/Semicondutor/Metal sob campo elétrico externo, (82).	48
Figura 2.16 – Representação do diagrama de injeção termiônica, em uma estrutura ITO/Polímero/Al.	50
Figura 2.17 – Configuração típica do <i>ToF</i> , onde a capacitância da amostra juntamente com a resistência do osciloscópio formam um circuito <i>RC</i> . A figura ampliada na parte superior mostra o transporte dinâmico dos portadores de carga fotogerados na superfície do filme sob uma tensão U . A figura na parte inferior esquerda apresenta o pulso de luz no tempo e o pulso de tensão e a figura inferior direita mostra a resposta do transiente de corrente no osciloscópio com o tempo de trânsito, t_{tr} , junto com os portadores de carga chegando ao contato oposto, (93).	53
Figura 2.18 – Curva típica de <i>ToF</i> de uma amostra de GaAs/MEH-PPV/Al, obtida por Mergulhão <i>et al</i> (21). Em (a) é apresentada a curva em escala log-log, onde é possível ver com maior nitidez a mudança abrupta na corrente e em (b) o sinal obtido pelo osciloscópio em escala linear. O tempo de trânsito é dado pela intersecção das suas assíntotas, mostradas pelas linhas inseridas no gráfico.	54
Figura 2.19 – Ilustração do método CELIV. Linha cheia a corresponde a um contato bloqueante ideal. A linha tracejada em b é calculado para um contato parcialmente bloqueante (1/3 do normal). A primeira figura ilustra esquematicamente o diagrama de banda de um dispositivo típico, (95)..	56
Figura 2.20 - Transiente Dark Injection – SCLC ideal.....	58
Figura 3.1 - Esquema ilustrativo de um PLED utilizado para estudo.	60

Figura 3.2 - Esquema utilizado para a realização das medidas elétricas (J vs. V) e aquisição de dados.	65
Figura 3.3 - Figura esquemática da montagem para realizar as medidas de time of flight – <i>ToF</i>	66
Figura 3.4 - Foto ilustrativa dos métodos <i>CELIV</i> e <i>foto-CELIV</i>	67
Figura 3.5 - Imagem esquemática da medida DI - SCLC.	68
Figura 3.6 - Foto da montagem da medida de Absorção UV – VIS, (96).	69
Figura 3.7 – Figura ilustrativa do esquema de aquisição de resultados do experimento de eletroluminescência.	70
Figura 3.8 - Configuração do sistema de medidas na qual varia-se a temperatura.	71
Figura 4.1 – Gráfico eletroluminescência vs. Comprimento de onda para as amostras F2, F3, F4 e F5 onde foi comparado as espessuras e o encapsulamento da amostra.	73
Figura 4.2 – A figura acima mostra o espectro de (a) absorbância e (b) transmitância das amostras testemunha F7 e F8, construídas para estimar a espessura dos dispositivos.	74
Figura 4.3 – Espectro de absorção e eletroluminescência para o dispositivo <i>F3</i> e a amostra <i>F7</i>	75
Figura 4.4 – Figura comparativa da luminescência vs. tensão, densidade de corrente vs. tensão e eletroluminescência vs. densidade de corrente. Em (a) têm-se a relação luminescência vs. tensão e densidade de corrente vs. tensão para a amostra <i>F3</i> , (b) eletroluminescência vs. densidade de corrente para a amostra <i>F3</i>	76
Figura 4.5 – Figura comparativa da luminescência vs. tensão, densidade de corrente vs. tensão e eletroluminescência vs. densidade de corrente. Em (a) têm-se a relação luminescência vs. tensão e densidade de corrente vs. tensão para a amostra <i>F4</i> , (b) eletroluminescência vs. densidade de corrente para a amostra <i>F4</i>	77
Figura 4.6 – Em (a) temos eficiência luminosa e eficiência de potência luminosa vs. tensão para a amostra <i>F3</i> (77,4 nm) e em (b) para a amostra <i>F4</i> (132,7 nm).	78
Figura 4.7 – Fotos dos dispositivos (a) <i>F3</i> e (b) <i>F4</i> em funcionamento.	79

Figura 4.8 – Curvas $vs. V$, em escala linear e mono-log obtida com a – <i>ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al</i> : (a) e (b) medida realizada em 08/2008 em escala linear e mono-log, respectivamente.....	80
Figura 4.9 – Curvas $J vs. V$, em escala linear e mono-log obtida com a – <i>ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al</i> : (a) e (b) medida realizada em 03/2009 em escala linear e mono-log, respectivamente.....	81
Figura 4.10 – Curvas $J vs. V$, em escala linear e mono-log obtidas com a amostra – <i>ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al</i> cuja espessura é de aproximadamente 70 nm.....	83
Figura 4.11 – Ajuste <i>SCLC</i> em diferentes regiões, ôhmica, armadilhas superficiais e livre de armadilhas. Em (a) densidade de corrente tensão em escala log- log e (b) mobilidade $vs.$ tensão obtida através da Figura 4.11a.	85
Figura 4.12 – Gráfico segundo o modelos de corrente limitada por carga espacial com mobilidade do tipo Poole-Frenkel.....	87
Figura 4.13 – Gráfico de Arrhenius da mobilidade a campo zero $\mu_{E=0}$ pelo inverso da temperatura (a) e $E_0^{1/2}$ em (b).	88
Figura 4.14 – Gráficos obtidos através do ajuste de modelo de tunelamento Fowler- Nordheim. Em (a) foi plotado $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ para temperaturas no intervalo 140 – 300 K para a amostra 08/2008 e em (b) gráfico corrente- tensão comparando a tensão de ligação para duas amostras de espessuras diferentes e datas diferentes.	90
Figura 4.15 – (a) Ajuste do modelo de injeção e tunelamento de Arkhipov, em (b) simulação do modelo de tunelamento e injeção de Arkhipov para 3 temperaturas e altura de barreiras diferentes.....	93
Figura 4.16 – Resultados obtidos através da técnica de vôo – <i>ToF</i> . Em (a) transiente de corrente da amostra O2 cuja espessura é de 240 nm e (b) mobilidade dos dispositivos listados anteriormente.	95
Figura 4.17 – em (a) transiente de densidade de corrente para alguns valores de tensão para o pulso aplicado no ITO, em (b) mobilidade obtida através do tempo de DI, τ_{DI}	97
Figura 4.18 – (a) Gráfico da técnica foto-CELIV para amostra E3. Na parte interna está ilustrado onde se localiza cada parâmetro necessário para estimar a mobilidade. Em (b) Gráfico de mobilidade e condutividade $vs.$ $E^{1/2}$ para amostra E3 obtida em períodos diferentes.	100

Figura 4.19 – Gráfico relativo da extração de carga em função do tempo do pulso de tensão.	101
Figura 4.20 – Configurações experimentais e respostas típicas das técnicas de tempo de voo – <i>ToF</i> , e extração de carga por tensão linearmente crescente – <i>CELIV</i>	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Tabela comparativa entre espessuras, concentração da solução e rotação do <i>spinner</i> , de todos os dispositivos estudados.	61
Tabela 4.1 – Tabela com valores da tensão de operação para os dispositivos estudados	91
Tabela 4.2 – Tabela com os informações dos dispositivos utilizados nas medidas de tempo de vôo, tais como: código, material e data de medida.....	94
Tabela 4.3 – Tabela comparativa entre as diversas técnicas utilizadas para estimar a mobilidade.	104

LISTA DE ABREVIATURAS

AMOLED	Matriz Ativa de Diodo Emissor de Luz Orgânico
CELIV	Charge Extraction in a Linearly Increasing Voltage
cis-PA	cis-Poliacetileno
DI-SCLC	Dark Injection - Space Charge Limited Current, (Injeção no Escuro – Corrente Limitada por Carga Espacial)
DOS	Distribuição de densidade de estados
EL	Eletroluminescência
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
eV	Elétron Volt
FN	Fowler-Nordheim
GEM	Grupo de Eletrônica Molecular
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, (Orbital Molecular de Maior Energia Ocupado)
HTL	Camada transportadora de lacunas
ITO	Óxido de Estanho Índio
ITO/polímero/Al	Dispositivo PLED com filme polimérico entre eletrodos de ITO e Al
J vs. V	Caracterização corrente-tensão
J_{BF}	Densidade de corrente de refluxo - " <i>backflow</i> "
LED	Light Emitting Diodes, (Diodo Emissor de Luz)
LME	Laboratório de Microeletrônica
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, (Orbital Molecular de Menor Energia Desocupado)
MDMO-PPV	poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene], poli[2-metoxi-5-[(3,7-dimetiloxi) fenileno vinileno]]
MEH-PPV	poly[2-methoxy-5-(2'-ethy-hexyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno])
OFET	Organic Field Effect Transistors, (Transistor de Efeito de Campo Orgânico)

OLED	Organic Light Emitting Diode, (Diodo Emissor de Luz Orgânico)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate), poli(3,4-etilenodioxitionfeno)/poli(estirenosulfonato)
PL	Fotoluminescência
PLED	Polymer Light Emitting Diode, (Diodo Emissor de Luz Polimérico)
PMOLED	Matriz Passiva de Diodo Emissor de Luz Orgânico
PPV	Poly(p-phenylene vinylene) (Poli(p-fenileno vinilene))
rpm	Rotações por minuto
RS	Richardson-Schottky
SCLC	Space Charge Limited Current
SSH	Su-Schrieffer-Heeger
TFL	Traps filled limited, (Limite de Armadilhas Preenchidas)
TFT	Transistor de filme Fino
ToF	Time of Flight, (Tempo de voo)
t-PA	trans-Poliacetileno
UV-VIS	Ultra Violeta na Região do Visível
α -Si	α Silício

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Condutividade eletrônica
μ	Mobilidade eletrônica
n_0	Densidade de elétrons
m^*	Massa efetiva de elétrons
τ	Tempo médio entre colisões
J	Densidade de Corrente
E	Campo elétrico
μ_i	Mobilidade do i-ésimo portador
ϵ	Permissividade do material
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
V	Tensão aplicada
d	Espessura do material
θ	Fator de modulação da mobilidade eletrônica
n_t	Densidade de portadores presos nas armadilhas
ϵ_t	Energia característica das armadilhas
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
e	Carga eletrônica
$\mu_{E=0}$	Mobilidade eletrônica a campo elétrico igual a zero
Δ	Energia de ativação
E_0	Energia característica da distribuição
$\alpha_i = \alpha_f = \alpha$	Parâmetros de dispersão
t	Tempo
\hbar	Constante de Planck
ϕ	Altura da barreira
n	Fator de idealidade
F_0	Campo Coulombiano
ν_0	Frequência de Saltos
γ	Inverso do raio de localização

t_{tr}	Tempo de trânsito
$J(0)$	Densidade de corrente devido a capacitância geométrica
τ_{σ}	Tempo de relaxação
$t_{m\acute{a}x}$	Tempo no qual a extração é máxima
ΔJ	Extração máxima de densidade de corrente
τ_{DI}	Tempo de Dark Injection
J_{DI}	Densidade de corrente – Dark Injection
J_{SCL}	Densidade de corrente limitada por carga espacial

Sumário

1	Introdução.....	20
1.1	Objetivos	25
1.2	Descrição do Trabalho	26
2	Revisão Bibliográfica.....	27
2.1	Polímeros Conjugados e suas propriedades eletrônicas.....	27
2.2	Diodos Emissores de Luz Poliméricos – PLEDs	34
2.3	Descrição dos Polímeros Utilizados.....	37
2.3.1	Poly(<i>p</i> - phenylene vinylene) – (PPV)	37
2.3.2	Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)- π -phenylene vinylene] - (MEH-PPV).....	38
2.3.3	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] - (MDMO-PPV)	39
2.3.4	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) – (PEDOT:PSS) 40	
2.4	Caracterização Elétrica dos Dispositivos Poliméricos.....	41
2.4.1	Corrente Limitada por Carga Espacial (Space Charge Limited Current - SCLC).....	43
2.4.2	Modelo de Tunelamento Fowler-Nordheim (FN).....	47
2.4.3	Modelo Richardson-Schottky (RS).....	48
2.4.4	Modelo de Arkhipov	50
2.5	Técnicas de transiente para determinar a mobilidade	52
2.5.1	Tempo de voo – (Time-of-Flight - ToF).....	52
2.5.2	Charge Extraction in Linearling Increasing Voltage, CELIV (Extração de Carga em Voltagem Linearmente Crescente)	55
2.5.3	Dark Injection – Space Charge Limited Current, DI-SCLC (Injeção no Escuro em Corrente Limitada por Carga Espacial).....	58
3	Metodologia	60

3.1	Preparação dos Dispositivos.....	60
3.1.1	Limpeza dos Substratos.....	61
3.1.2	Preparação de Solução	63
3.1.3	Deposição dos Filmes Poliméricos	63
3.2	Medidas Elétricas	64
3.2.1	Medidas de Corrente vs. Tensão (I vs. V).....	64
3.2.2	Tempo de Vôo – ToF	65
3.2.3	Extração de Carga por Tensão Linearmente Crescente – $CELIV$	66
3.2.4	Método Injeção no Escuro em Corrente Limitada por Carga Espacial – DI – $SCLC$	67
3.3	Medidas Ópticas	68
3.3.1	Absorção UV–VIS	68
3.3.2	Eletroluminescência	69
3.4	Medidas com Temperatura.....	70
4	Resultados e Discussões.....	72
4.1	Caracterização Óptica das Amostras do Tipo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al	72
4.2	Medidas de Densidade de Corrente vs. Tensão (J vs. V)	79
4.3	Modelos para J vs. V	84
4.3.1	Corrente Limitada por Carga Espacial – $SCLC$	84
4.3.2	Poole-Frenkel com $SCLC$ Livre de Armadilhas.....	87
4.3.3	Tunelamento Fowler-Nordheim.....	89
4.3.4	Modelo de Arkhipov	91
4.4	Modelos de Transiente para Estimar a Mobilidade.....	94
4.4.1	Tempo de Vôo (ToF).....	94
4.4.2	DI - $SCLC$ (Dark Injection)	96
4.4.3	$CELIV$ (Charge Extraction Linearly Increasing Voltage)	98
4.4.4	Comparação entre as técnicas utilizadas para estimar a mobilidade.....	102

5	Conclusão.....	105
6	Bibliografia.....	108

1 Introdução

Nos últimos anos vem aumentando o interesse em polímeros conjugados como resultado de suas propriedades semicondutoras e potencial aplicação em uma ampla variedade de dispositivos opto-eletrônicos como, por exemplo, diodos emissores de luz orgânicos (do inglês, *Organic Light Emitting Diode* - OLED¹), células fotovoltaicas e transistor de efeito de campo orgânico (do inglês, *Organic Field Effect Transistors* - OFET). Este interesse começou a surgir quando em 1970 descobriu-se a propriedade de ferroeletricidade intrínseca nos poli(fluoretos de vinilideno) e suas atividades piezo e piroelétricas (1). No entanto, uma grande mudança e consequentemente um enorme interesse nessa nova classe de materiais começou a surgir a partir do momento que no laboratório do Prof. H. Shirakawa foram produzidos filmes de poliacetileno que apresentavam um brilho metálico, características bem diferentes das até então conhecidas. Shirakawa *et al.*, encontraram que filmes de polímeros semicondutores, poliacetileno, mostraram um drástico aumento na sua condutividade elétrica. A condutividade elétrica encontrada apresentou onze ordens de magnitude maior, quando dopado com quantidade controladas de iodo ou pentafluoreto arsênico (AsF₅) (2). Abrindo o caminho para que nos anos 80 vários outros polímeros condutores fossem sintetizados e estudados (3,4).

O emprego do poliacetileno semicondutor em diodos e transistor de efeito de campo, OFET, no final da década de 80, abriu novas perspectivas para essa classe de materiais como elementos ativos em dispositivos eletrônicos (3). No entanto, a sua aplicação comercial ainda está limitada à dificuldade em obter filmes estáveis e homogêneos e dispositivos com alta mobilidade de portadores de carga. Nos anos 90, o surgimento do primeiro diodo emissor de luz de camada ativa completamente polimérica (do inglês, *Polymer Light Emitting Diode* - PLED) (5), marcou definitivamente o rumo da pesquisa em dispositivos eletrônicos poliméricos. O investimento até 2010 pode chegar à casa de 1,5 bilhões de dólares, (6). A figura 1 mostra o investimento desde o ano de 2007 e uma projeção até 2015, comparando o OLED utilizado como matriz ativa com o de matriz passiva.

¹ Entende-se aqui por orgânicos polímeros ou pequenas moléculas.

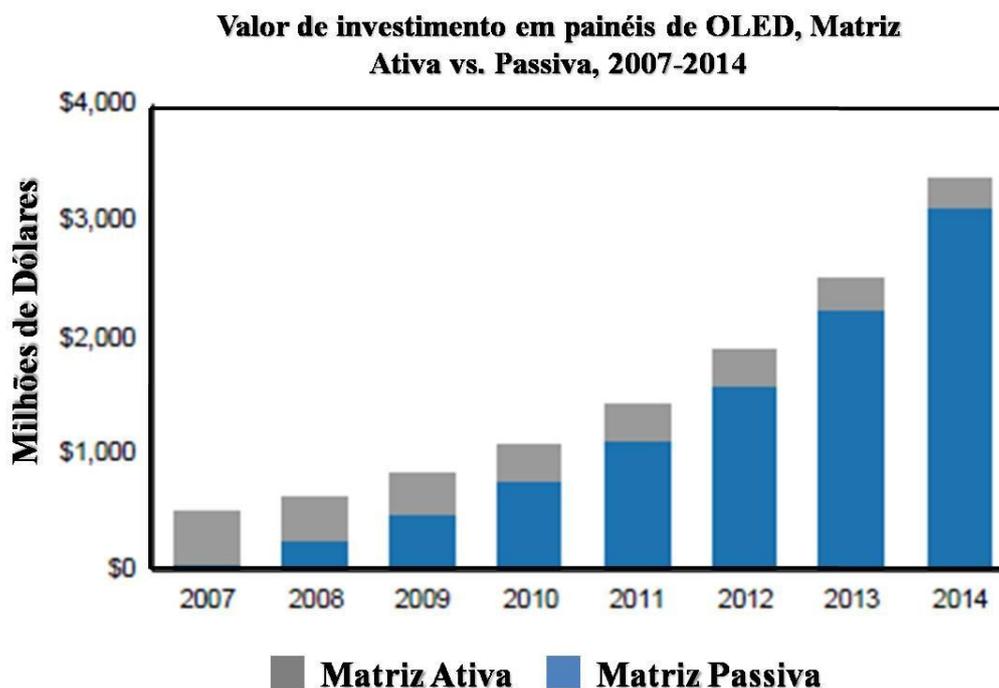


Figura 1.1 - Investimento em painéis de OLED a partir de 2007, uma comparação em painéis de matriz ativa e matriz passiva.

Os OLEDs de matriz passiva (PMOLEDs) têm tiras de cátodo, camadas orgânicas e tiras de ânodo. As tiras de ânodo são arranjadas perpendicularmente às tiras de cátodo. As interseções do cátodo com o ânodo formam os pixels onde a luz é emitida. O circuito elétrico externo aplica uma corrente às tiras selecionadas de ânodo e cátodo, determinando quais pixels serão ligados e quais permanecerão desligados. Os PMOLEDs são fáceis de fazer, mas consomem mais energia do que outros tipos de OLED, principalmente devido à energia necessária para alimentar o circuito externo. Os PMOLEDs são mais eficientes para textos e ícones e mais adequados para telas menores (2 a 3 polegadas de diagonal). Os OLEDs de matriz ativa (AMOLEDs) têm camadas completas de cátodo, moléculas orgânicas e ânodo. A camada de ânodo se sobrepõe a uma estrutura de transistor de filme fino (TFT) que forma uma matriz. A própria estrutura TFT é o circuito elétrico que determina quais pixels ficam ligados para formar uma imagem. Os AMOLEDs consomem menos energia do que os PMOLEDs porque a estrutura TFT requer menos energia do que o circuito externo, portanto, são eficientes para grandes displays. Os AMOLEDs também têm taxas de atualização mais rápidas, adequados para vídeo. Os AMOLEDs se adaptam melhor para monitores de

computadores, TVs de tela grande e avisos eletrônicos ou painéis de anúncios. Abaixo se encontra uma estrutura típica tanto de AMOLED quanto de PMOLED.

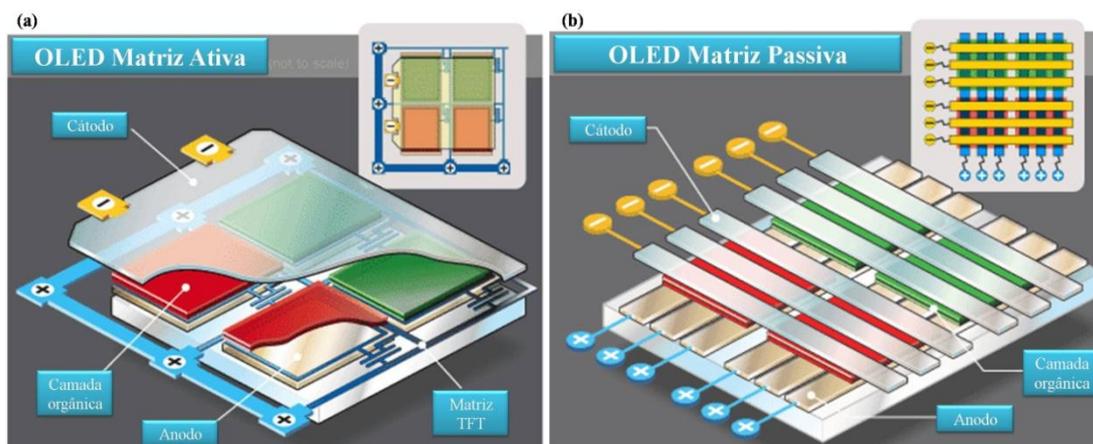


Figura 1.2 – Figura esquemática de um OLED de (a) matriz ativa e em (b) de matriz passiva. (7).

A possibilidade de grandes rendimentos com os OLEDs vem chamando a atenção de diversas multinacionais, tais como: *Philips, Sony, Pioneer, Du Pont, Kodak, LG e Samsung*. Essas empresas vêm desenvolvendo pesquisas em OLED, desde celulares, diversos tipos de displays até iluminação residencial (8,9,10). A figura 1.3 mostra o avanço tecnológico dos dispositivos poliméricos obtidos até então. Na figura é possível observar desde o primeiro diodo emissor de luz à base de Poli(p-fenilene vinilene) (do inglês, *Poly(p-phenylene vinylene)* (PPV)), semelhante ao obtido por Burroughes *et al.* (5), até chegarmos nos televisores vendidos comercialmente pela *Sony*, (9) e os protótipos da *Samsung* (11) dentre outras. Os principais desafios para a inserção desses novos materiais como componentes de bens de consumo são o aumento da eficiência e do tempo de vida destes dispositivos. Para alcançar tais níveis de desenvolvimento, muitos trabalhos têm sido publicados tendo em vista a compreensão dos mecanismos de injeção de carga entre essas camadas e a camada emissiva polimérica (12).

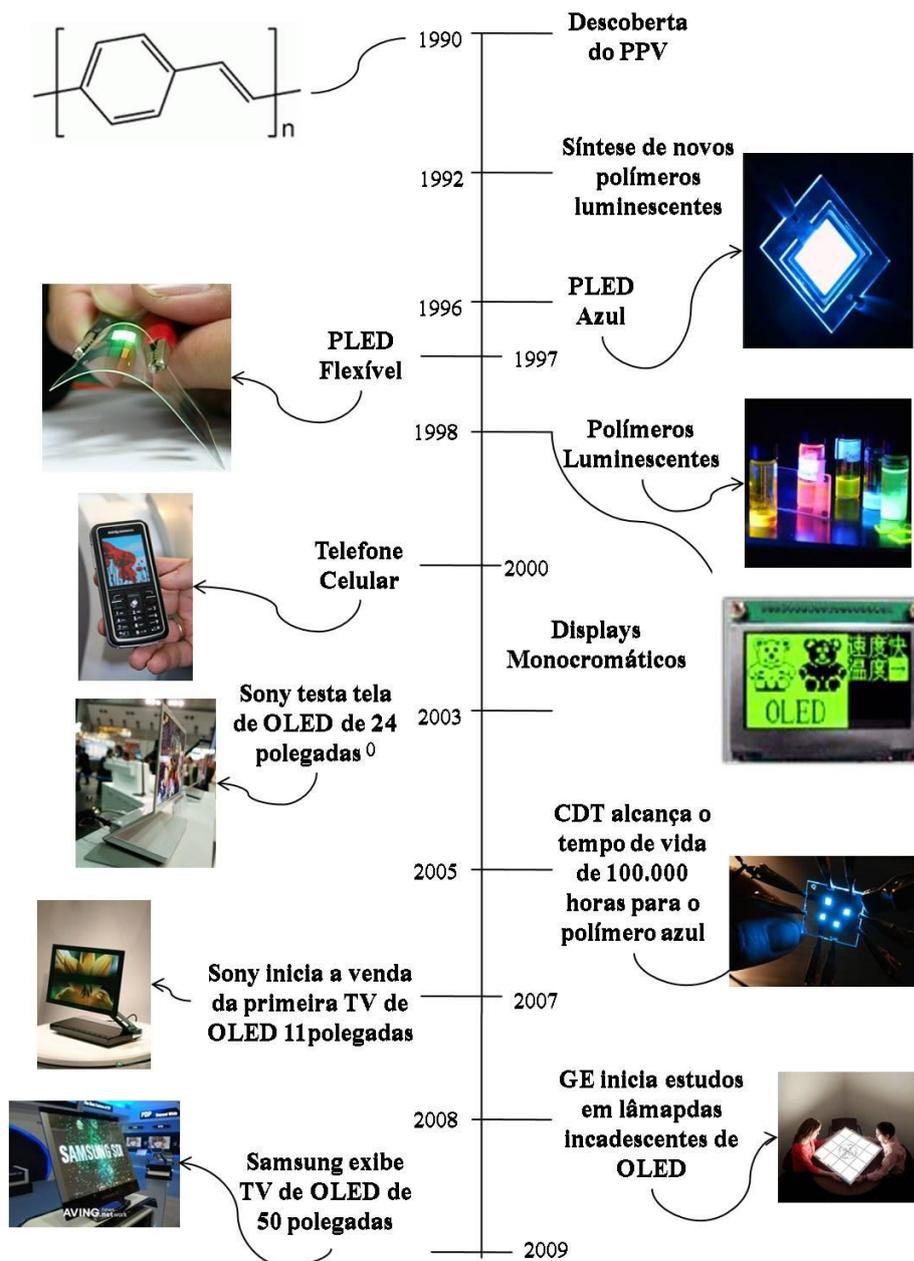


Figura 1.3 - Figura cronológica de algumas aplicações de OLEDs de 1990 até 2009.

Dentro deste contexto, a procura de dispositivos mais eficientes e comercialmente mais atrativos se faz necessária. Assim o estudo de outra característica interessante, a degradação de tais dispositivos poliméricos é também de grande interesse. Com isso, a fotoxidação dos polímeros é uma das principais causas dessa restrição (13,14). Sabe-se que a foto-oxi-degradação é um dos responsáveis pela redução da eficiência de dispositivos poliméricos. Inúmeros autores (15,16,17,18), têm se preocupado com o estudo desse problema. Um fato importante é que esse fenômeno é

maximizado quando o polímero está na presença conjunta de luz e oxigênio, (19,20). Estudar o comportamento da mobilidade, um dos objetivos desse trabalho, com base no fenômeno de fotoxidação, permitirá a contribuição no desenvolvimento de métodos mais eficientes para o encapsulamento dos dispositivos poliméricos.

Apesar do grande número de estudos (21,22,23,24) sobre a injeção e transporte dos dispositivos poliméricos, a compreensão das propriedades elétricas ainda não é entendida. Os mecanismos de condução no volume são igualmente responsáveis pelo desempenho dos dispositivos eletrônicos – diodos e transistores. Vários resultados têm mostrado que os mecanismos de injeção parecem obedecer aos processos de tunelamento de *Fowler-Nordheim (FN)*, (25), emissão termiônica de *Richardson-Schottky (RS)*, (24) e a *corrente limitada por carga espacial* (do inglês, *Space Charge Limited Current - SCLC*), (26,27). Nos dois primeiros casos a injeção de portadores dos eletrodos no polímero ocorre através de uma única barreira energética (Δ) originária da diferença entre a função trabalho do metal, usada como eletrodo, e a afinidade eletrônica dos polímeros. Impurezas nos polímeros atuam como fontes de armadilhas de portadores de carga, limitando drasticamente a sua mobilidade, o que ocorre no caso de *SCLC* (28).

A escolha dos derivados de *PPV* se deve à sua aplicação em grande área da eletrônica (29), baixo custo de fabricação e sua utilização em circuitos impressos e flexíveis (30,31). Este polímero vem sendo estudado intensivamente nas últimas décadas devido a sua alta fotoluminescência e altos valores das mobilidades de lacunas (32,28,5). O transporte de carga no *PPV* é descrito por um modelo teórico baseado em saltos de cargas entre moléculas termicamente assistido por um sistema relacionado por desordem Gaussiana (33). Entender os modelos de injeção e transporte que interpretam corretamente as propriedades elétricas dos filmes e dispositivos poliméricos estudados e a aplicação de diversas técnicas para determinar a mobilidade dos portadores de carga, um dos objetivos desta dissertação, permitirá o melhor entendimento de tais dispositivos.

1.1 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a caracterização elétrica de materiais poliméricos baseados em derivados de *PPV*. Os principais materiais a serem estudados são os polímeros poly [2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (*MDMO-PPV*) e poly [2-methoxy-5-(2'-ethy-hexyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (*MEH-PPV*), onde foram estudadas estruturas com diferentes espessuras. Este trabalho é voltado para a caracterização opto-elétrica de *OLED*. Os dispositivos foram obtidos do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) demasiada experiência nesta área de pesquisa. A caracterização elétrica é o foco principal deste trabalho e será realizadas através das seguintes medidas: caracterização corrente-tensão e a aplicação de diferentes técnicas de mobilidade (ToF, DI-SCLC e CELIV). Feita a caracterização elétrica pretendemos obter um melhor entendimento dos dispositivos utilizados e ainda saber qual a melhor técnica a ser empregada, para o estudo da mobilidade de tais dispositivos, dependendo da estrutura do mesmo.

1.2 Descrição do Trabalho

Na **seção 2**, apresentamos uma revisão bibliográfica explicando as propriedades eletrônicas em polímeros conjugados, a caracterização elétrica de dispositivos poliméricos e as técnicas empregadas para determinar a mobilidade. Na **seção 3**, descrevemos a metodologia utilizada na dissertação, iniciando pela preparação das amostras passando pelas caracterizações de corrente-tensão e técnicas de mobilidade. Na **seção 4**, apresentamos os resultados obtidos nesta dissertação, tais como os obtidos através de medidas ópticas (absorbância e luminescência), elétricas (corrente tensão e mobilidade), os ajustes realizados através das medidas de corrente-tensão (corrente limitada por carga espacial, tunelamento Fowler-Nordheim, Richardson-Schottky e Arkhipov) e as técnicas de mobilidade empregadas (*ToF*, *DI-SCLC* e *CELIV*). Apresentamos também nesta seção um comentário comparativo sobre as técnicas de mobilidade empregadas. Na **seção 5**, apresentamos a conclusão deste trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

Nesta seção apresentamos uma revisão sobre os trabalhos desenvolvidos nas áreas de polímeros conjugados, *PLEDs*, métodos de caracterização elétrica de dispositivos e técnicas de mobilidades. Em métodos de caracterização elétrica, incluímos os modelos teóricos que vêm sendo utilizados na interpretação dos mecanismos de injeção de carga em dispositivos poliméricos emissores de luz, o qual é um dos focos de estudo deste trabalho de mestrado.

2.1 Polímeros Conjugados e suas propriedades eletrônicas

Polímeros são conhecidos por serem formados por macromoléculas contendo unidades químicas que se repetem chamados monômeros. Geralmente, se tratam de hidrocarbonetos ou derivados que formam a cadeia polimérica por meio de processo de polimerização (adição ou condensação). São materiais com massas molares maiores que 10^3 g/mol e possuem unidade de repetição definida (34). Alguns exemplos de matérias poliméricas são: fibras, plásticos e borrachas. Com relação à estrutura dos polímeros, eles podem ser: termoplásticos (polipropileno, polietileno e PVC), termorrígidos (braquelite, poliéster, resina acrílica, resina epóxi e melamina), amorfos e parcialmente cristalinos.

Apesar de originalmente, os polímeros serem isolantes, hoje há uma gama de materiais poliméricos semicondutores e até condutores. Os polímeros com propriedades isolantes, ou polímeros saturados, são denominados assim, pois os quatro elétrons de valência do carbono são utilizados nas ligações covalentes. Nos polímeros conjugados a configuração eletrônica é fundamentalmente diferente. Em polímeros conjugados, as ligações químicas nos leva, a um elétron desemparelhado (o π -elétron) por átomo de carbono. Além disso, ligações π , onde os orbitais do carbono estão na configuração sp^2p_z , e os sucessivos orbitais de átomo de carbono ao longo da superposição da cadeia polimérica nos levam a uma deslocalização ao

longo da cadeia do polímero. Esta deslocalização provém o caminho para a mobilidade de cargas ao longo da cadeia polimérica (35).

Como resultado, então, a estrutura eletrônica em polímeros condutores é determinada pela simetria da cadeia (*i.e.* o número e a espécie de átomos dentro da unidade repetidora). Com o resultado estes polímeros podem exibir propriedades semicondutoras ou ainda propriedades metálicas (35). Em sua palestra no prêmio Nobel de 1991, o professor Bengt Rånby, designou os polímeros condutores como a “*quarta geração de materiais poliméricos*” (36).

As propriedades eletrônicas dos materiais poliméricos basicamente se reduzem àqueles que apresentam estrutura conjugada, isto é, alternância de ligações simples e duplas. A Figura 2.1 apresenta o nome e as fórmulas estruturais de alguns polímeros conjugados encontrados na literatura (37). Esta figura também mostra a estrutura química simplificada da polianilina, que apesar de ter sua conjugação interrompida pela presença de nitrogênios amina, também se comporta como um sistema conjugado.

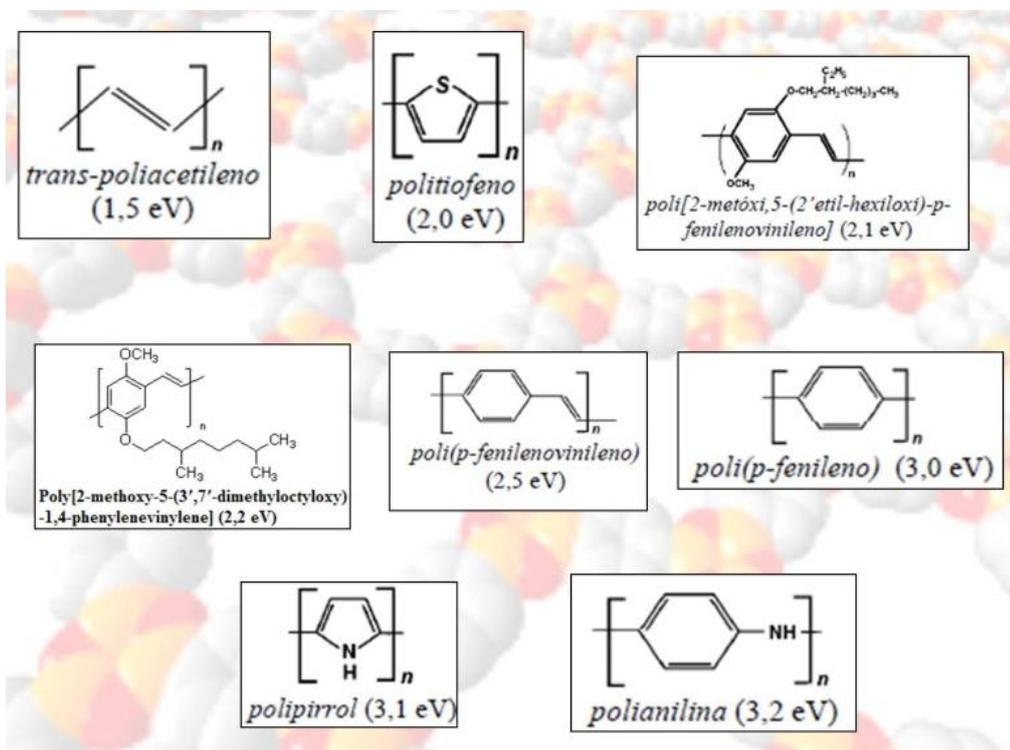


Figura 2.1 – Nomes, fórmulas estruturais e *gaps* (lacunas de energia) de alguns polímeros conjugados (34).

A estrutura eletrônica desses polímeros pode ser convenientemente descrita em termos da sobreposição de orbitais p_z provenientes da hibridação sp^2+p_z dos seus átomos de carbono (34). Nesse caso, ligações σ (formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2) unem os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, enquanto ligações π (formadas pela sobreposição dos orbitais p_z) dão origem a orbitais ocupados π e π^* , que se abre, obedecendo à instabilidade de *Peierls* (34,35,36,37), (ligações C–C são mais longas que ligações C=C). Isto origina orbitais moleculares análogos às conhecidas bandas de condução e de valência encontradas nos semicondutores inorgânicos. Denominados de *HOMO* (Highest Occupied Molecular Orbital – Orbital Molecular de Maior energia Ocupado) e de *LUMO* (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – Orbital Molecular de Menor energia Desocupado), a diferença de energia entre esses orbitais (*gap* ou *gap* π - π^*) situa-se entre 1,5 e 4,0 eV, fornecendo a esses materiais propriedades eletrônicas importantes.

O caso mais simples utilizado, como exemplo, é o poliacetileno $(-CH)_n$, no qual cada átomo de carbono tem uma ligação do tipo σ com dois átomos de carbono vizinhos e um átomo de hidrogênio com uma ligação do tipo π com um elétron. Se o comprimento da ligação carbono-carbono for igual a fórmula química, ou seja, todas as ligações simples e duplas de mesmo comprimento, $(-CH)_n$ com um elétron desemparelhado por unidade da fórmula, implicará num estado metálico. Alternativamente, se as interações elétron-eletron forem muito forte, $(-CH)_n$ será um isolante antiferromagnético de Mott². A fácil conversão para o estado metálico sobre a dopagem, (2,41), juntamente com a variedade de estudos dos polímeros tem eliminado a possibilidade de ocorrer o isolante antiferromagnético de Mott.

Em um poliacetileno real, a estrutura é dimerizada como resultado da instabilidade de Peierls com dois átomos de carbono na unidade repetitiva, $(-CH=CH)_n$. Assim, a banda π é dividida em bandas π e π^* . Visto que, cada banda pode conter dois elétrons por átomos (spin up e spin down), a banda π está preenchida e a banda π^* está vazia. A diferença de energia entre o maior estado ocupado na banda π (*HOMO*) e o menor estado desocupado na banda π^* (*LUMO*) é o *gap* de energia E_g . A estrutura de ligações alternadas do poliacetileno é características dos polímeros conjugados (ver Figura 2.1). Consequentemente, visto que não há nenhuma banda parcialmente preenchida, polímeros conjugados são

² Sem interação elétron-elétron uma única banda deve ser formada pela sobreposição dos orbitais atômicos nesse sistema. Essa banda está completa quando um par de elétrons com spins opostos ocupa cada sítio, no entanto, dois elétrons no mesmo sítio sofrem forte repulsão coulombiana, que divide a banda em duas sub-bandas, ao eliminar a degenerescência. A sub-banda de menor energia é formada por um elétron que ocupa um sítio livre e a de maior energia é formada por um elétron que ocupa um sítio onde já há um elétron. Com um elétron por sítio a banda de menor energia fica completa e o sistema torna-se isolante.

tipicamente semicondutores, pois, E_g depende da estrutura molecular da unidade repetitiva. Sínteses químicas são providas como a oportunidade e o desafio para controlar o *gap* de energia em nível molecular.

Embora inicialmente construídos sobre os alicerces da química quântica e da física da matéria condensada, logo ficou claro que novos conceitos foram envolvidos na ciência de polímeros condutores. As descobertas de excitação não – linear nesta classe de polímeros, sólitons em sistemas no qual o estado fundamental é degenerado e par de sólitons confinados (polarons e bipolarons) em sistemas nos quais a degenerescência do estado fundamental foi alçada pela estrutura molecular, abriram novas direções para o estudo da interconexão da química e estrutura eletrônica. A separação da característica do spin da carga dos solitons e a relação do spin da carga reversa (em relação ao esperado para elétrons como férmions) em poliacetileno desafiaram os fundamentos da mecânica quântica. O Estudo dos sólitons em poliacetileno, (42), estimulada por Su-Schrieffer-Heeger (*SSH*) nos artigos, (43,44), dominou a primeira metade da década de 80.

A formação de sólitons ocorre quando a estrutura polimérica, no caso do poliacetileno, no estado fundamental pode apresentar duas sequências de ligações simples/dupla e outra de ligações dupla/simples, (ver Figura 2.2). Através da introdução de defeitos estruturais a cadeia polimérica pode adotar configurações que se alternam entre essas duas sequências e mantendo a sua energia. Esses defeitos são denominados de sólitons, pela sua localização sem perda de energia, e sua presença está ligada à introdução de um nível de energia localizado no meio do *gap* do polímero, (38,39). A Figura 2.2 mostra uma cadeia do trans-poliacetileno (*t-PA*), formada pelas duas sequências degeneradas (*a* e *b*), em *c* temos a cadeia do cis-poliacetileno (*cis-PA*)

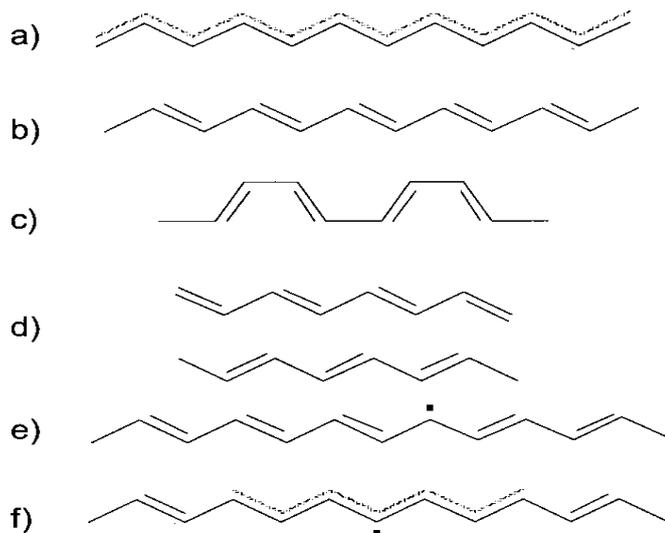


Figura 2.2 – Poliacetileno: (a) Estrutura sem dimerização; (b) estrutura dimerizada devido a instabilidade de Peierls; (c) *cis* – Poliacetileno; (d) fases degeneradas do *trans*-Poliacetileno (*t-PA*); (e) sóliton no *trans*-Poliacetileno e (f) relaxação estrutural na vizinhança do domínio da fronteira, figura retirada de (35).

O sóliton é um defeito eletricamente neutro e possui spin eletrônico $\frac{1}{2}$ (s^0). Ele também pode existir em dois outros estados, caso espécies doadoras ou receptoras sejam adicionados à cadeia do *t-PA*. Em ambos os casos, o sóliton não apresenta *spin* eletrônico, mas torna-se um portador de carga positivo (s^+), quando um elétron é removido, e negativo (s^-), quando um elétron é adicionado. A Figura 2.3 mostra simplificada a representação dos níveis desses defeitos.

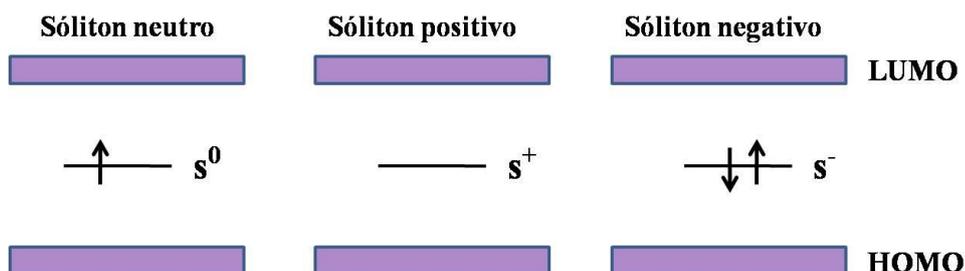


Figura 2.3 – Níveis de energia dos sólitons em um estado polimérico degenerado (*t-PA*).

O *t-PA* é o único polímero que apresenta a degenerescência de estados. Em todos os outros polímeros conjugados, inclusive o *cis*-poliacetileno (*cis-PA*), as duas regiões que são separadas por um defeito estrutural possuem energias diferentes, (37). Para estabelecer uma condição de equilíbrio, ou uma minimização de energia, os defeitos nesses materiais sempre ocorrem juntamente com a presença de um anti-defeito (ou anti-sóliton), de tal forma que a sequência de energia mais alta esteja disposta entre eles, (38,39). Esse par de

sólitons pode decair rapidamente se ambos os defeitos forem neutros, mas pode se estabelecer se forem carregados positiva ou negativamente. Esses defeitos são denominados de polarons e a sua criação está diretamente ligada a formação de estados ligantes e anti-ligantes dentro do *gap* desses polímeros. Quando carregados positivamente, eles são denominados de polarons positivos (p^+), e quando carregados negativamente de polarons negativos (p^-), (38). Esses pares possuem *spin* eletrônico $\frac{1}{2}$ e quando um polaron positivo encontra um negativo eles podem se ligar e se recombinar emitindo luz. A esse defeito dá-se o nome de éxciton singleto, (37). Por fim, quando dois pares sóliton-(anti-sóliton) se encontram eles dão origem a outro defeito, que possui *spin* eletrônico nulo, e é denominado de bipolaron. Quando seus estados são ocupados por 4 elétrons eles são denominados de bipolarons negativos (bp^{2-}) e quando não são ocupados por elétrons, de bipolarons positivos (bp^{2+}), (38,39). A Figura 2.4 mostra a representação dos níveis de energias dos estados polarons e bipolarons.

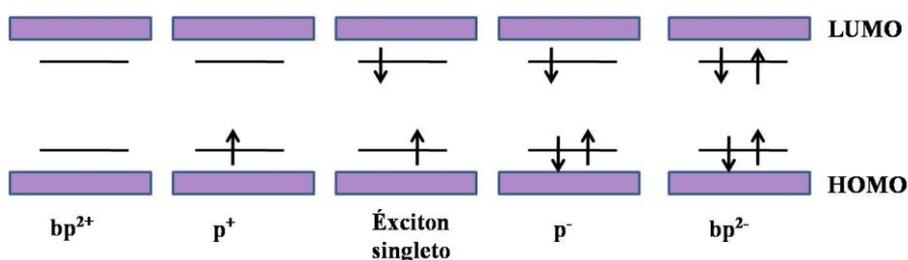


Figura 2.4 – Níveis de energia dos pólarons, dos bipólarons e do éxciton singleto e um estado polimérico não degenerado.

As propriedades eletroluminescentes nos polímeros conjugados estão diretamente ligadas aos éxcitons singletos. O fenômeno ocorre com a promoção de elétrons do estado fundamental para o excitado, que depois podem se relaxar e emitir luz, isto pode ocorrer através de injeção de cargas ou luz (excitação), (37,45). A energia característica dessa transição pode ser obtida a partir de espectros de absorção na região do ultravioleta visível, ou a partir de espectros de emissão na região visível. Polímeros também podem apresentar um espectro eletrônico com uma estrutura fina vibracional associada aos movimentos vibracionais das suas moléculas. Nesse caso, espectros de absorção fornecem as energias associadas às transições eletrônicas do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental para diferentes subníveis vibracionais de um estado eletrônico excitado, enquanto os espectros de emissão podem fornecer as energias de transição do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado para os diferentes subníveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Como consequência, uma diferença de energia pode ser

observada entre os máximos dos espectros de absorção e de emissão. Essa diferença é conhecida como deslocamento de Stokes, (46,47) e está associado às perdas por transições não-radioativas dos portadores de carga e pares excitados devido às características químicas, morfológicas e estruturais dos polímeros. Como exemplo, a Figura 2.5 mostra o processo de emissão e absorção entre os estados eletrônicos fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica e a sua respectiva estrutura fina vibracional.

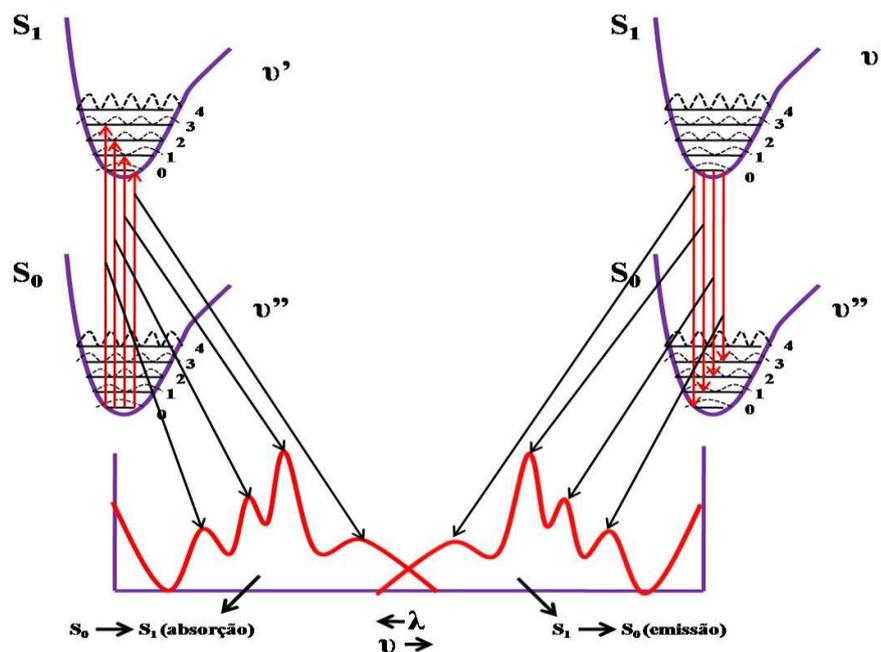


Figura 2.5 – Esquema ilustrativo do espectro de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental (S_0) e o excitado (S_1) de uma molécula orgânica.

A fotoluminescência é uma das técnicas mais usadas para se obter os espectros de emissão dos polímeros, este processo consiste na excitação do material com um feixe de luz de energia bem definida (*photoluminesce - PL*), (37,45), e ocorre através da fotoexcitação de elétrons do orbital *HOMO* para o orbital *LUMO*, que depois podem se recombinar em um segmento da cadeia, formando um éxciton singlete, e decair emitindo um fóton. A Figura 2.6 exemplifica o mecanismo *PL* mostrando: (a) a excitação do polímero, (b) a formação do éxciton singlete e (c) a recombinação do éxciton singlete emitindo um fóton (emissão). Os éxcitons também podem decair não radiativamente em estados tripletos, ou ainda serem capturados por defeitos (armadilhas), o que limita a emissão, ou eficiência, desse processo.

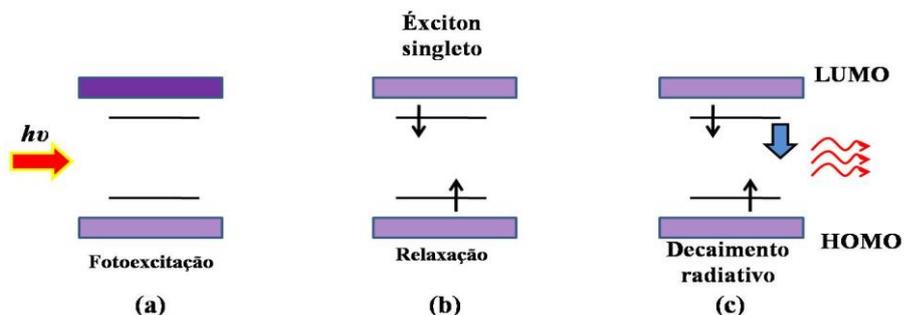


Figura 2.6 – Mecanismo PL mostrando: (a) a excitação do polímero, (b) a formação do éxciton singlete e (c) a recombinação do éxciton singlete emitindo um fóton (emissão).

2.2 Diodos Emissores de Luz Poliméricos – PLEDs

Os diodos emissores de luz poliméricos (*Polymer Light Emitting Diodes - PLEDs*) consistem neste trabalho, em uma fina camada polimérica depositada entre um eletrodo transparente, o óxido de estanho dopado com óxido de índio (*ITO*) e um eletrodo metálico, por exemplo, alumínio (*Al*). Na estrutura descrita acima, ainda é possível utilizar um segundo polímero, que servirá como “facilitador” de injeção de lacunas na camada emissiva polimérica. O polímero utilizado para tal fim, é conhecido como, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (*PEDOT:PSS*). Este polímero é depositado sobre a camada de *ITO* e diminuirá a altura da barreira de injeção de lacunas entre a interface *ITO/Polímero*. Um esquema ilustrativo de tal dispositivo é mostrado na Figura 2.7.

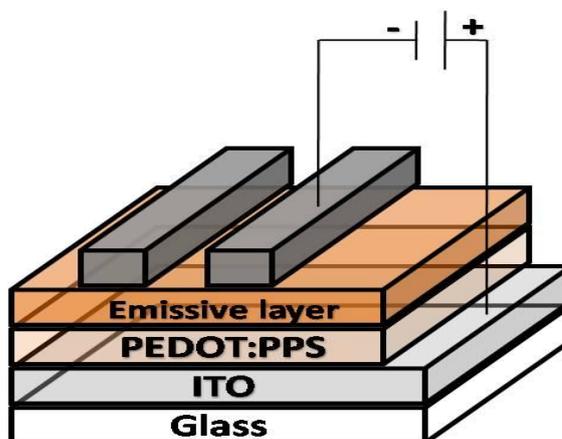


Figura 2.7 – Estrutura típica de um PLED, contendo ITO como cátodo, PEDOT:PSS (injetor de lacunas), camada emissiva polimérica e ânodo metálico (Al).

Os portadores de carga (elétrons e buracos) são injetados no volume do material com o auxílio de campo elétrico entre os dois eletrodos (*ITO e Al*). A interação de um par de portadores, conforme as condições locais da estrutura do material, leva à formação de um éxciton (como descrito na seção 2.1). No caso de recombinação desse par, há emissão de luz, dando origem ao fenômeno de eletroluminescência, (48).

A injeção de portadores é controlada pela escolha dos eletrodos, resultado da diferença dos valores entre a função trabalho do material do eletrodo e das energias *HOMO* e *LUMO* do polímero. Para a injeção de buracos o eletrodo deve possuir alto valor para a função trabalho, enquanto para a injeção de elétrons o valor da função trabalho deve ser baixo, (49). Neste trabalho utilizamos como eletrodo injetor de lacunas o *ITO*, por ser transparente no visível e possuir uma boa condutividade. O eletrodo injetor de elétrons utilizado foi o *Al*, com isso obtivemos um dispositivo ôhmico para lacunas e bloqueante para elétrons. A Figura 2.8 mostra o diagrama de energias entre o *ITO*, o polímero (*MEH-PPV* e *MDMO-PPV*) e o alumínio.

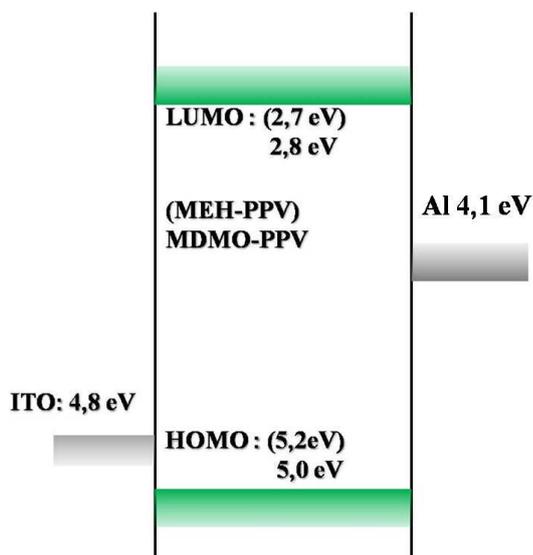


Figura 2.8 – Diagrama de energias (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o cátodo (ITO), o polímero emissor (MEH-PPV e MDMO-PPV) e o ânodo utilizado (Al).

A cor emitida dos *PLEDs* depende do valor do *gap* π - π^* dos polímeros utilizados, (32). Já a eficiência quântica dos *PLEDs* depende, entre outros fatores, da taxa de recombinação, decaimento radiativo, (37), e uma taxa de transferência ultra-rápida, (50) dos

éxcitons singletos. Quando os polarons negativos e positivos se recombinam para formar um éxciton singlete, os *spins* eletrônicos podem apontar na mesma direção (estados tripletos) ou em direções opostas (estados singletos). No entanto, segundo as estatísticas de *spins*, e não considerando efeitos cruzados, apenas os estados excitados singletos podem decair para o estado fundamental emitindo um *fóton*, limitando o máximo de eficiência em 25%, (37,51).

Em termos das funções trabalho dos metais usados como eletrodos e dos processos de injeção e transporte de portadores, o mecanismo de eletroluminescência pode ser explicado seguindo os passos apresentado na Figura 2.9, (28). Nesse esquema, portadores positivos são injetados pelo ânodo e essa injeção depende, em primeira aproximação, da diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ânodo (ϕ_A) e a energia do nível *HOMO* (ϕ_{HOMO}) do polímero. Portadores negativos, por sua vez, são injetados pelo cátodo e dependem da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho do cátodo (ϕ_C) e a energia do nível *LUMO* (ϕ_{LUMO}), como mostrado no passo (1). Uma vez injetados no material, esses portadores dão origem a polarons positivos e negativos nas cadeias desse material que são transportadores pelo efeito do campo elétrico até atingirem seu contra eletrodo (2), ou relaxarem em um único seguimento formando um éxciton singlete (3), ou ainda serem aprisionados nas diferentes fontes de armadilhas dispostas no volume do polímero. No caso dos éxcitons singletos, esses ainda podem decair (4) emitindo luz.

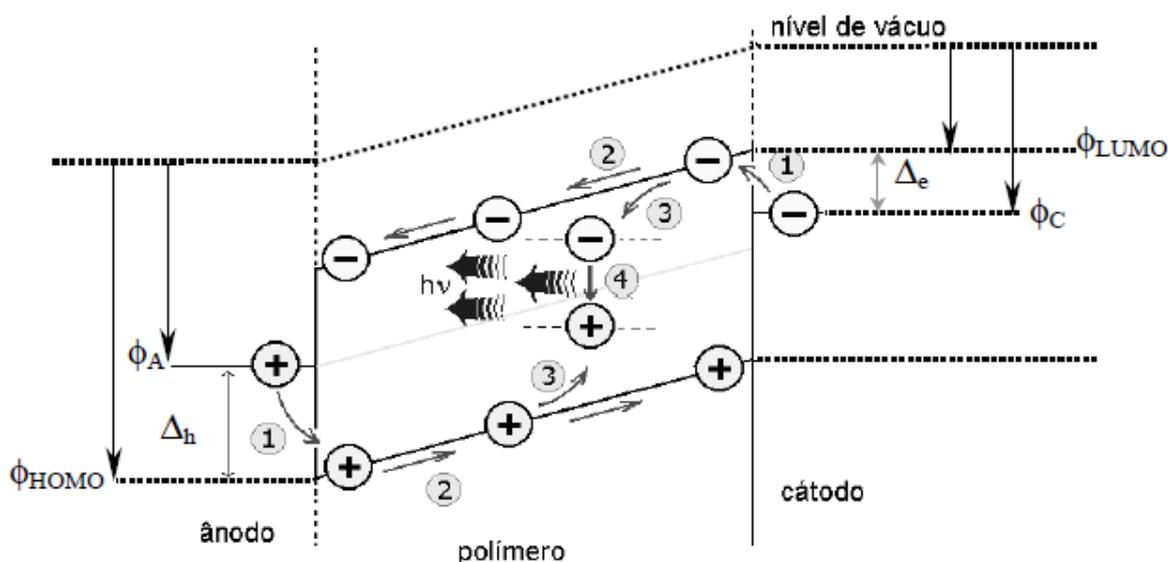


Figura 2.9 – Passos básicos da eletroluminescência: (1) injeção de portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo. ϕ_A : função trabalho do ânodo; ϕ_C : função trabalho do cátodo; Δ_e : barreira energética para injeção de elétrons e Δ_h : barreira energética para injeção de lacunas, (28).

2.3 Descrição dos Polímeros Utilizados

2.3.1 Poly(*p* - phenylene vinylene) – (PPV)

O Poly(*p* – phenylene vinylene) – (PPV) foi o primeiro polímero a ser utilizado como camada emissora de luz num diodo emissor de luz, (5). A eficiência³ encontrada foi de aproximadamente 0,01% para o dispositivo com uma configuração do tipo sanduíche de ITO/polímero/Al. Em seguida, um aumento significativo na eficiência foi relatado quando um polímero com seqüências conjugadas e não conjugadas foi usado como camada emissora, (52). A eficiência aumentou para 0,8% fótons/elétrons com uma camada transportadora de elétrons colocada entre a camada emissiva de PPV e o eletrodo negativo, (53). Atualmente há trabalhos onde a eficiência do derivado do PPV alcançou 5,2%, (54).

Um caminho para melhorar a estabilidade estrutural das camadas orgânicas é utilizar materiais macromoleculares, e os polímeros conjugados são boas escolhas para isso. Eles podem a princípio, prover ótimo transporte de carga e alta eficiência quântica para luminescência. Muitos dos interesses em polímeros conjugados têm sido em suas propriedades como materiais condutores, geralmente alcançando altos valores de dopagem química, (55) e houve pouco interesse em sua luminescência. Uma razão para isso é que o poliacetileno, o polímero mais amplamente estudado, até então, apresentava fraca luminescência. Polímeros conjugados que possuem maiores *gaps* semicondutores e que podem ser preparados numa forma suficientemente pura para controlar o decaimento não-radiativo dos estados excitados, podem apresentar alto rendimento quântico para a luminescência. Entre estes, *poly(p-phenylene vinylene)* ou PPV podem ser convenientemente feito sob filmes de alta qualidade e apresentar intensa fotoluminescência numa banda centrada próxima de 2,2 eV, logo abaixo do limite de transições na interbandas π para π^* , (56,57).

O PPV pode ser sintetizado (c) usando um polímero precursor em solução (b), como mostrado na Figura 2.10. Este polímero precursor é convenientemente preparado através do *α,α' -dichloro-*p*-xylene* (a), através da polimerização do intermediário sal *sulphonium* (a), e a polimerização é realizada numa mistura água/metanol na presença de uma base, depois de terminada, a mistura é dializada em água destilada. Então, o solvente é

³ Eficiência: fótons emitidos por elétrons injetados.

removido e o polímero precursor é novamente dissolvido em metanol. Burroughes *et al*, mostraram que este procedimento faz com que o metanol seja um bom solvente para deposição em *spin coating*, (5). O processo seguinte consiste numa etapa térmica (tipicamente ≥ 250 °C, a vácuo por 10 horas), formando os filmes de *PPV* homogêneos (espessuras em torno de 100 *nm*), densos e uniformes.

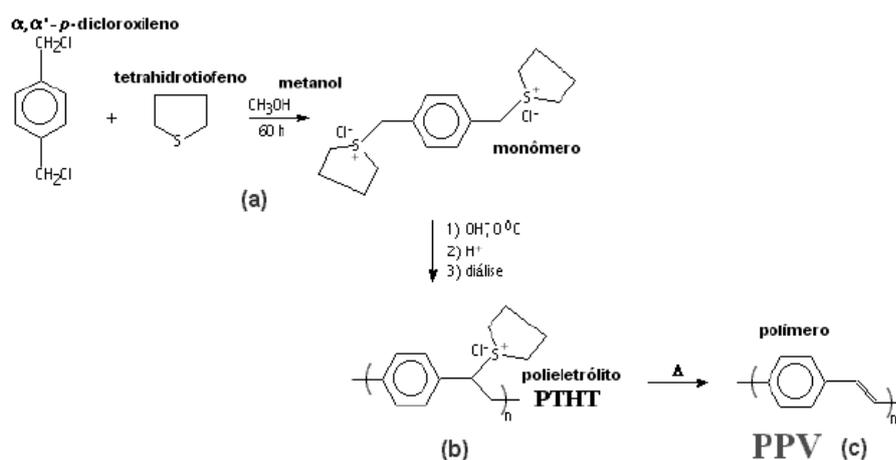


Figura 2.10 – Figura esquematizando a síntese para a obtenção do PPV.

2.3.2 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)- π -phenylene vinylene] - (MEH-PPV)

Assim como a maioria dos materiais conjugados, polímeros semicondutores apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos. Mudanças estruturais nestes polímeros foram incorporadas para superar estas dificuldades. Como se viu, o primeiro polímero eletroluminescente, (5), altamente estruturado, *PPV*, foi preparado via rota com precursor, devido à sua insolubilidade em reações de polimerização, o qual resultava apenas na obtenção de oligômeros, (58).

O *MEH-PPV* foi um dos primeiros derivados solúveis do *PPV*, preparado por uma rota via precursor, o qual emite uma coloração laranja-avermelhada. Neste polímero, foram introduzidas cadeias laterais longas e flexíveis nos anéis aromáticos da cadeia polimérica, as quais aumentam a solubilidade do material em solventes orgânicos e possibilitam a formação de filmes sem a necessidade da etapa de conversão, (59). A estrutura química do *MEH-PPV* está mostrada na Figura 2.11. Este polímero, estudado neste trabalho,

foi obtido comercialmente da empresa Σ -Aldrich®, e possui um peso molecular numérico médio, M_n , de 51.000 g/mol e uma polidispersividade de aproximadamente 6.

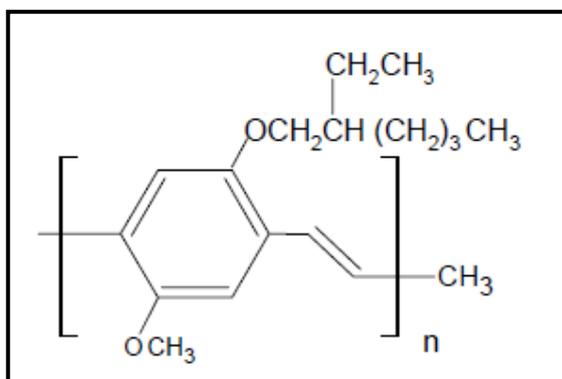


Figura 2.11 – Estrutura química do MEH-PPV.

Heeger *et al*, mostraram que as características de operação dos *LEDs* a base de *MEH-PPV* são controladas pela altura da barreira de interface causada por um *offset* das bandas do polímero e a função trabalho dos eletrodos. Para um dispositivo ideal, onde a tensão de operação é minimizada e a eficiência é maximizada, é necessário que a função trabalho dos eletrodos esteja no mesmo nível do *LUMO* e *HOMO* do polímero, de forma que a altura da barreira deles seja zero, (25,60).

2.3.3 Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] - (MDMO-PPV)

Após a descoberta dos polímeros eletroluminescentes, (5), o transporte de carga tem sido extensivamente estudado nestes materiais. Devido a muitos polímeros conjugados serem semicondutores do tipo-*p*, o foco tem sido principalmente no transporte de lacunas, (26,61,62). No entanto, é evidente que o entendimento do transporte de elétrons é essencial para a otimização de dispositivos de duplo-portadores tais como, *LEDs* e dispositivos fotovoltaicos a base de polímeros. Experimentalmente, tem sido mostrado que a corrente de elétrons em derivados de *PPV* é fortemente reduzida quando comparada com a corrente de lacunas (21,26,61). Além do mais, das medidas de tempo de voo (Time of Flight -

ToF) vários elétrons são armadilhados em *PPV*, segundo Antoniadis *et al.*, (63). Um dos primeiros estudos em dispositivos somente elétrons em polímeros conjugados, (26), foi realizado em Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene] - (*MDMO-PPV*), a forte redução na corrente de elétrons foi explicada pela condução limitada por armadilhas. A forte dependência da corrente de elétrons com a tensão aplicada e a espessura da amostra está de acordo com uma distribuição exponencial de sítios de armadilhas. O modelo de densidade exponencial de armadilhas tem sido proposto por Burrows e Forrest, (64,65), para o transporte de elétrons em *aluminum hydroxyquinoline (Alq3)*. Em estudos mais recentes usando corrente termicamente estimulada a corrente de elétrons reduzida foi também atribuída à armadilhas, (66), o qual foi relacionado a presença de oxigênio. Uma explicação para a baixa corrente de elétrons em dispositivos a base de *PPV* é a corrente limitada por carga espacial (*Space charge limited current – SCLC*), sem armadilhas, mas assumindo uma baixa mobilidade intrínseca. Este modelo foi usado para descrever a corrente de elétrons em *MEH-PPV* e *MDMO-PPV*, (61).

A escolha do *MDMO-PPV* foi devido à sua baixa solubilidade em solventes orgânicos e ele é preparado com a adição de ramos laterais a cadeia principal do *PPV*. A estrutura química do *MDMO-PPV* é apresentada na Figura 2.12.

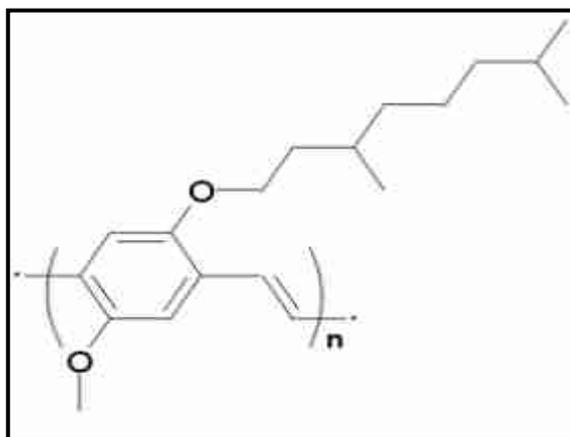


Figura 2.12 – Estrutura química do *MDMO-PPV*.

2.3.4 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) – (*PEDOT:PSS*)

De maneira geral, o interesse comercial por dispositivos polimérico emissores de luz se deve ao seu baixo custo e fácil processamento. Entretanto, dispositivos dessa natureza não apresentam grande desempenho e durabilidade, o que tem motivado muitos grupos de pesquisa em busca de soluções para estes problemas. Este fato torna dispensável a utilização de uma camada intermediária entre o eletrodo de *ITO* e a camada ativa polimérica. Contudo, átomos de índio que compõem o *ITO* difundem na camada emissiva polimérica, comprometendo o desempenho do dispositivo, (67). Além disso, a irregularidade da superfície do substrato de *ITO* também prejudica a eficiência do *PLED*. Para solucionar tais problemas propõe-se a deposição de uma camada polimérica transportadora de lacunas (*HTL*) de Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (*PEDOT:PSS*) entre o eletrodo de *ITO* e a camada emissiva. O objetivo é impedir a degradação do polímero luminescente e aumentar a regularidade da superfície de *ITO*, aumentando o tempo de vida do dispositivo.

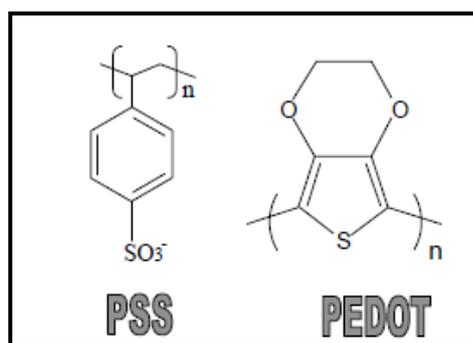


Figura 2.13 – Estrutura química do PEDOT:PSS.

2.4 Caracterização Elétrica dos Dispositivos Poliméricos

Um dos modelos mais simples para a condutividade elétrica é o modelo de Drude. Este modelo prediz que, quando os átomos dos elementos metálicos se unem para formar o metal, os elétrons de valência, fracamente ligados aos átomos, desligam-se e passam a se movimentar livremente através do metal, enquanto que os íons positivos mantêm-se relativamente fixos, formando uma rede cristalina. O metal é visualizado como um arranjo tridimensional regular de átomos ou íons com um grande número de elétrons livres para se moverem por todo o seu volume, como um gás (gás de elétrons), (68). Por esta razão, o

modelo de Drude é uma excelente aproximação para a condução eletrônica em materiais onde há uma grande densidade de elétrons livres, ou seja, metais. A condutividade e a mobilidade segundo o modelo de Drude são dadas por:

$$\sigma = \sigma_0 = en_0\mu_0 \quad 2.1$$

e

$$\mu_0 = \frac{e}{m^*}\tau \quad 2.2$$

onde μ_0 e n_0 são mobilidade eletrônica e densidade de elétrons, m^* é a massa efetiva do elétron, τ tempo médio entre colisões eletrônicas e e é a carga elementar do elétron, (69). A densidade de corrente é dada por:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad 2.3$$

com σ sendo dado pela equação 2.1, \mathbf{J} a densidade de corrente que atravessa a amostra e \mathbf{E} a intensidade do campo elétrico aplicado na amostra.

Se em primeira aproximação, a mobilidade dos portadores é independente do campo aplicado, σ_0 é uma constante e a corrente é diretamente proporcional à voltagem aplicada. Consequentemente, a corrente apresenta uma dependência linear com a voltagem, e diz-se que o dispositivo possui um comportamento ôhmico.

Todavia, se os contatos são injetores, partes dos portadores que contribuem para a corrente são portadores de carga "em excesso", *i.e.*, não gerados no volume da amostra. A condutividade pode ser expressa, portanto, de uma forma mais geral:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_e = e \sum_{i=0}^N n_i \mu_i \quad 2.4$$

onde n_i e μ_i são, respectivamente, a densidade e a mobilidade do *enésimo* tipo de portador livre presente no volume do material. Quando o segundo termo da equação 2.4, σ_e , é predominante, a dependência da corrente com o campo aplicado pode se tornar bem mais complicada, dado que μ_i pode depender da temperatura e do campo elétrico aplicado, (67), assim como n_i pode depender da temperatura e do campo aplicado, da função trabalho dos metais usados como eletrodos e da presença de impurezas que atuam como armadilhas rasas ou profundas para portadores livres (71). A equação 2.3, no entanto, é geral e continua a ser válida, qualquer que seja o regime de operação. A dependência de σ com μ e n faz com que a

corrente deixe de ter, sob certas condições, o comportamento ôhmico descrito acima. Portanto, embora se tenha consciência de que a curva I vs. V seja característica do dispositivo como um todo, e não uma propriedade intrínseca do material, a condutividade dc é definida para cada valor de voltagem aplicada através do coeficiente angular da curva I vs. V . Isto significa que a condutividade do dispositivo depende tanto das propriedades de volume do material quanto dos efeitos provenientes das interfaces com os eletrodos.

Com o objetivo de se determinar a relação funcional corrente-voltagem a partir das curvas I - V experimentais, inúmeros modelos teóricos têm sido propostos, (25). De uma forma geral, estes modelos são baseados em situações nas quais a corrente é limitada pelo transporte através dos contatos, ou por ambos simultaneamente.

2.4.1 Corrente Limitada por Carga Espacial (Space Charge Limited Current - *SCLC*)

Na presença de contatos ôhmicos, *i.e.*, que atuam como um reservatório infinito de cargas, a resistência dos contatos é muito pequena em comparação à resistência do volume, fazendo com que características elétricas dos dispositivos sejam determinadas apenas pelo volume. No caso ideal de um material isento de armadilhas de cargas e transportando somente um tipo de portador, a corrente segue a dependência característica de corrente limitada por cargas espaciais (71), do inglês *Space Charge Limited Current - SCLC*:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad 2.5$$

onde ε , é a permissividade do material, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, μ a mobilidade dos portadores de carga e d a espessura do dispositivo. A equação 2.5 é conhecida como a lei de Child para sólidos.

Além disso, a presença de armadilhas de cargas pode tornar a dependência do regime *SCLC* muito mais complexa. No caso onde temos um nível de armadilhas rasas em comparação ao nível de Fermi do material, a mobilidade passa a ser modulada por um fator $\theta = \frac{N_0}{n_0 + n_t}$ onde n_0 é a densidade de portadores livres e n_t a densidade de portadores presos

nas armadilhas. Este fator, θ , entra na equação 2.5 substituindo μ por $\mu\theta$. Com a inserção do fator θ , teremos a lei de Child para armadilhas rasas, ficando da seguinte forma, (71):

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad 2.6$$

Assumindo uma distribuição exponencial em energia de armadilhas, a corrente pode ser dada por, (71,72):

$$J = N_0 e^{1-r} \mu \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e N_t} \right)^r \frac{V^{r+1}}{d^{2r+1}} C(r) \quad 2.7$$

com $C(r) = r^r (2r + 1)^{r+1} (r + 1)^{-2r+1}$, onde $r = \frac{T_c}{T}$, sendo T_c uma constante característica dada pela distribuição em energia das armadilhas: $N_t = N_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_t}{k_B T}\right)$, é a densidade de portadores armadilhados, sendo ε_t a energia característica da distribuição de armadilhas; N_0 é a densidade de estados desocupados disponíveis no material e k_B constante de Boltzmann.

Um exemplo de caracterização I - V pode ser visto através da explicação de certos casos limites do fluxo de corrente. Na Figura 2.14 é apresentado o gráfico log-log, exemplificando o modelo de corrente limitada, da densidade de corrente J vs. tensão V , para os dois casos apresentados acima, mais um terceiro caso onde a densidade de corrente segue a lei de *Ohm*, (72).

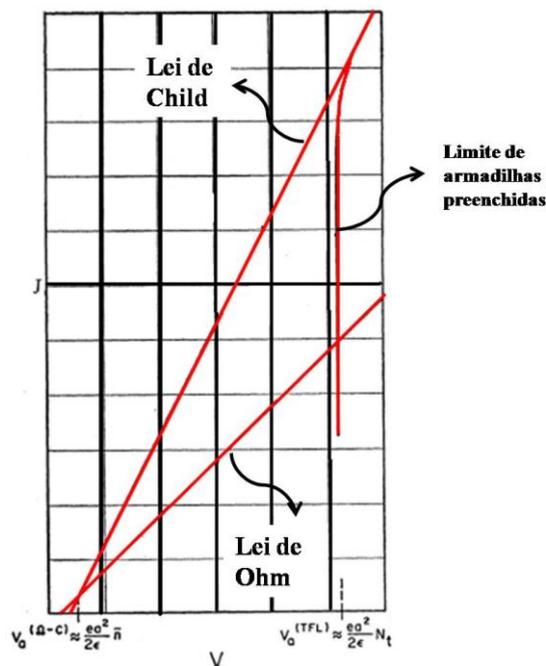


Figura 2.14 – Gráfico log-log de densidade de corrente (J) versus tensão (V) característico do modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC) em um isolante com armadilhas.

Analisando a Figura 2.14, a curva inferior representa a lei de Ohm para um cristal neutro, cuja densidade de corrente pode ser descrita da seguinte maneira:

$$J_{\Omega} = eN_0\mu E_{\Omega} \quad 2.8$$

onde, E_{Ω} é a intensidade do campo elétrico e é dado por $E_{\Omega} = V/d$, com V sendo a tensão aplicada e d a distância entre o cátodo e o ânodo, e é a carga do elétron em *Coulomb*, N_0 a densidade de portadores livre no material e μ a mobilidade destes portadores.

A curva superior representa a lei de Child para sólidos, dada pela equação 2.5, válida para um cristal livres de armadilhas, ou seja, com a densidade de portadores armadilhados, $\bar{n}_t = 0$ (72).

As curvas da lei de *Ohm* e a lei de *Child* se interceptam na tensão $V^{\Omega} = \frac{8edN_0}{9e\epsilon_0}$.

Este cruzamento ocorre quando o excesso dos portadores de carga injetados no ânodo, calculado pela lei de Child, alcança a mesma magnitude que a densidade de portadores de carga livres no escuro, N_0 .

A curva do lado direito é conhecida como limite de preenchimento de armadilhas (Traps-filled-limited - TFL), é a curva correspondente à situação em que as armadilhas no cristal vão sendo completamente preenchidas. É possível notar na Figura 2.14 que há uma voltagem limite, denominada por $V^{(TFL)} = \frac{ed^2N_t}{2e\epsilon_0}$, que marca a mudança de regime de corrente limitada por armadilhas para o regime livre de armadilhas.

A primeira correção com o intuito de dar caráter mais realista à equação 2.5, deve-se levar em conta fatores como a dependência da mobilidade com o campo elétrico do tipo Poole-Frenkel, (73), descrito pelo abaixamento por um campo elétrico E , da barreira coulombiana que o portador de carga enfrenta para um salto (processo de hopping) ou para escapar de uma armadilha (processo de transporte por armadilhas). A dependência da mobilidade é dada por:

$$\mu(E) = \mu_{E=0} \exp\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) \quad 2.9$$

onde $\mu_{E=0} = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ e $\frac{1}{\sqrt{E_0}} = B \left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0}\right)$, μ_0 a mobilidade a campo zero, Δ energia de ativação, T_0 e B são constantes relacionadas à morfologia do material que têm sido estudadas extensivamente no contexto de desordem Gaussiana e k_B é a constante de Boltzmann, (74,75). A dependência empírica de $E_0^{-1/2}$ com a temperatura foi originalmente proposta por Gill, (76), de experimentos de *ToF* em *PVK* dopado molecularmente. Para este material foi encontrado que $B \approx 2,7 \times 10^{-5} \text{ eV(m/V)}^{1/2}$ e $T_0 \approx 520\text{-}660 \text{ K}$. Este excelente acordo demonstrou que o método utilizado de determinar a mobilidade diretamente das medidas de corrente-tensão, está apto a produzir informações equivalentes na mobilidade como as obtidas por experimentos *ToF*. Aqui é importante notar que o efeito Poole-Frenkel ocorre quando a mobilidade é dominada por estados que são neutros quando ocupados, (70).

Se a mobilidade segue o comportamento Poole-Frenkel, dada pela equação 2.9 e o mecanismo de condução descrito pela equação 2.5, que segue a lei quadrática, passa a ser escrito como (77):

$$J_{PF} = \frac{9}{8} \mu_0 \varepsilon \varepsilon_0 \frac{V^2}{d^3} \exp\left[\left(\frac{e^3}{\pi \varepsilon \varepsilon_0 d}\right)^{1/2} \frac{V^{1/2}}{k_B T}\right] \quad 2.10$$

Por outro lado, o transiente de fotocorrente é analisado no âmbito da teoria estocástica do transporte dispersivo proposto por Scher e Montroll, (78). Modelos baseados na presença de múltiplos níveis de armadilhas, (79,80,81), prediz uma dependência com a lei de potência do transiente de fotocorrente e os valores assintóticos são dados por:

$$I \propto t^{-(1-\alpha_i)} \quad 2.11$$

para tempos menores do que o tempo de trânsito dos portadores e por:

$$I \propto t^{-(1+\alpha_f)} \quad 2.12$$

para tempos maiores do que o tempo de trânsito. Os parâmetros de dispersão das equações 2.11 e 2.12 são dados por $\alpha_i = \alpha_f = \alpha = k_B T / E_0$, onde $E_0 = k_B T_0$ é a energia característica da distribuição

Para barreiras de energia suficientemente altas, a resistência dos contatos torna-se consideravelmente alta comparada com a resistência do volume e as características são melhores descritas pelo modelo onde a densidade de corrente é limitada pela injeção. As duas próximas subseções apresentam importantes modelos no qual a densidade de corrente é limitada pela injeção.

2.4.2 Modelo de Tunelamento Fowler-Nordheim (FN)

As equações 2.5 – 2.7 são válidas somente quando a corrente de injeção através dos eletrodos consegue suprir a demanda de portadores pelo volume. Isto ocorre somente quando a barreira de energia na interface metal/polímero é pequena, geralmente, abaixo de 0,22 eV, (58). Portanto, para a maioria dos metais usados como eletrodos, o fator limitante da corrente total através do dispositivo é a corrente de injeção, que deve atuar como uma passagem estreita para a corrente limitada pelo transporte no volume do material, (61).

Parker, baseado em seus resultados, utilizou o modelo FN para explicar a injeção de cargas em PLED's de MEH-PPV, (25), considerando o tunelamento de portadores através de barreiras triangulares para um contínuo de estados não ligados, ignorando efeitos de carga imagem. Este modelo prevê uma dependência da corrente de injeção com o campo da seguinte forma:

$$J_{FN}(\mathbf{E}) = BE^2 \exp\left(\frac{-4\sqrt{2}m^*\phi^{3/2}}{3e\hbar E}\right) \quad 2.13$$

o que pode-se notar na equação 2.13, é que ela independe da temperatura. Temos também que m^* é a massa efetiva dos portadores de carga, ϕ é a altura da barreira triangular, $B = \frac{e^3}{8\pi\hbar\phi}$ é uma constante empírica e \hbar é a constante de Planck.

No modelo de tunelamento Fowler-Nordheim (FN) é considerada uma barreira de potencial triangular, como a mostrada na Figura 2.15, que é a forma que os níveis energéticos dos dispositivos assumem com a aplicação de um campo elétrico externo. Neste modelo não se leva em conta o efeito de carga imagem.

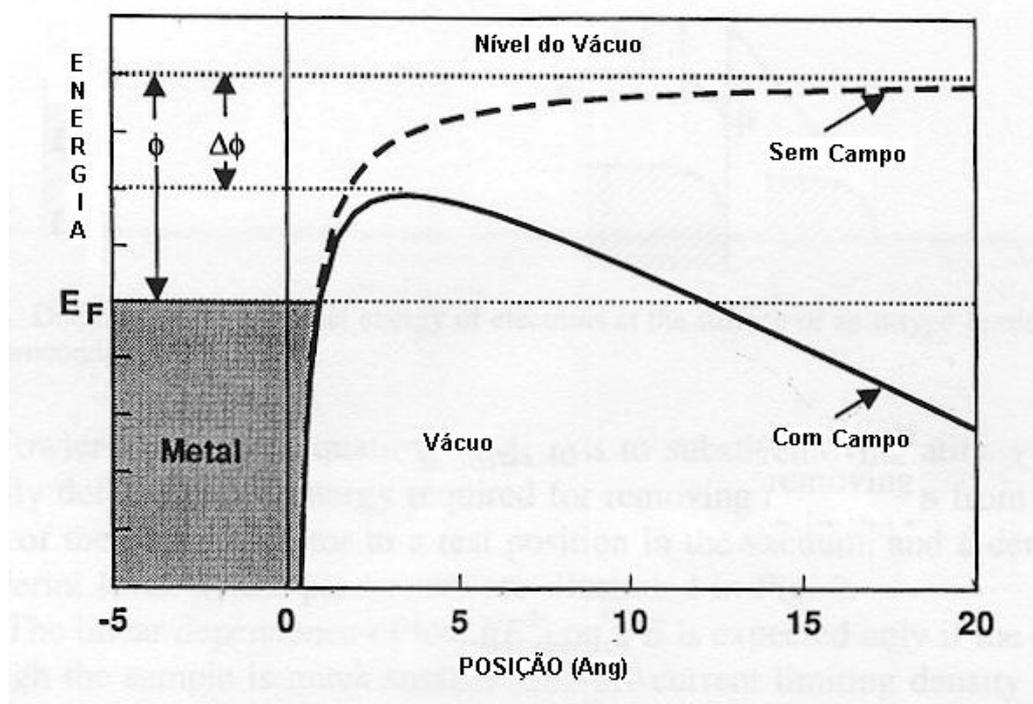


Figura 2.15 – Diagrama de energias de um dispositivo Metal/Semicondutor/Metal sob campo elétrico externo, (82).

Como se viu acima, o mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim é baseado no tunelamento quântico de portadores através de uma barreira de potencial formada na interface metal/polímero. Este mecanismo não depende da temperatura, mas depende fortemente do campo aplicado e tornam-se bastante evidente em altos campos, onde os efeitos térmicos de injeção de portadores são desprezíveis.

2.4.3 Modelo Richardson-Schottky (RS)

O diodo de barreira Schottky é uma barreira de potencial formada por uma junção metal semicondutor que tem característica de retificação e é adequado para uso como diodo. As propriedades retificantes dependem da função trabalho, *gap* do semicondutor intrínseco, o tipo de concentração de dopantes dos semicondutores e de outros fatores. A diferença entre uma barreira Schottky e um contato ôhmico é a altura da barreira. Quando a barreira para elétrons vista do metal é alta, temos um contato bloqueante. Os elétrons podem

ser injetados por emissão termiônica (*Barreira Schottky*) ou tunelamento (*Fowler-Nordheim*, *Richardson-Schottky*, *Arkhipov*). Quando a barreira para elétrons vista do metal é baixa ou inexistente, temos um contato ôhmico. A densidade de corrente segundo o modelo de barreira Schottky é dada por:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nk_B T}\right) \quad 2.14$$

onde I_0 é a corrente de saturação e n fator de idealidade e está entre 1,05 e 1,25, qualquer valor de n que se encontra fora desta faixa pode-se dizer com certeza de que o dispositivo não possui uma barreira Schottky.

Outro modelo que estudaremos é o de Richardson-Schottky (*RS*), leva em conta que um elétron no metal é injetado no material quando ele possui uma energia térmica suficiente para sobrepor a barreira de potencial proveniente da superposição do potencial de carga imagem e do potencial definido pela voltagem externa aplicada, como ilustrado na Figura 2.16. Quando a condutividade elétrica do dispositivo é limitada por este tipo de injeção termiônica, a densidade de corrente em circulação é dada por, (83,84):

$$J_{RS}(E, T) = AT^2 \exp\left[-\frac{\left(\phi - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2}\right)}{k_B T}\right] \quad 2.15$$

onde ϕ é a altura da barreira de potencial na interface metal/polímero, T a temperatura absoluta e $A = -\frac{4\pi k^2 m}{h^3}$ é uma constante empírica. A dependência de J_{RS} com a intensidade do campo elétrico E aplicado pode ser obtida considerando o efeito *Schottky*, (84,85). Este efeito consiste numa redução da altura da barreira efetiva para a injeção do portador, devido à combinação do campo elétrico e do potencial da carga imagem, sentido pela partícula emitida. A altura da barreira efetiva na interface metal/semicondutor é dada por:

$$\phi_{efetiva} = \phi - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2} \quad 2.16$$

Substituindo a relação 2.16 na equação 2.15, é possível obter a dependência da corrente termiônica com a intensidade do campo elétrico aplicado e com a temperatura.

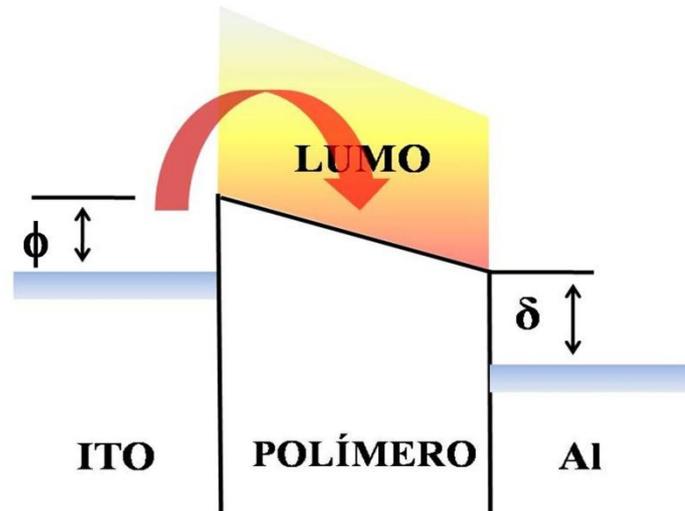


Figura 2.16 – Representação do diagrama de injeção termiônica, em uma estrutura ITO/Polímero/Al.

Como o modelo *FN* mostra que a corrente não depende da temperatura e o modelo *RS* não prevê corretamente a dependência da corrente com o campo elétrico aplicado, alguns modelos utilizam-se de uma combinação de ambos os modelos para calcular a corrente de injeção (86):

$$J_{inj} = J_{FN} + J_{RS} - J_{BF} \quad 2.17$$

onde J_{BF} é uma corrente de refluxo ("backflow ") atribuída a efeitos de espalhamento inelástico, recaptura ou recombinação superficial, que são considerados em função da discrepância entre os valores calculados e os valores experimentais, a despeito da razoável concordância qualitativa.

2.4.4 Modelo de Arkhipov

A imposição de uma barreira triangular e do tunelamento para um contínuo de estados não-ligados no modelo *FN* e a negligência do efeito de tunelamento através da interface a campos suficientemente intensos no modelo *RS* são aspectos poucos realistas à imagem de uma interface entre um metal e um sólido desordenado.

Em vista disso, modelos que consideram o transporte de carga como sendo dado através de estados localizados, levando em conta a desordem energética do meio, possuem um caráter bem mais próximo à realidade. Tais modelos foram apresentados por Abowitz *et al* (87) baseado em um mecanismo de tunelamento assistido termicamente, ou o de Garstein e Conwell (88), utilizando simulação de Monte Carlo, dão uma descrição bastante apropriada dos processos de saltos ("*hopping*") entre sítios localizados.

Recentemente, um modelo analítico, baseado na probabilidade de injeção, a partir do nível de Fermi do metal de contato para uma distribuição de estados localizados (*DOS*) nos polímeros foi proposto por Arkhipov *et al.* (89).

O modelo de *hopping* considera a injeção de cargas através da interface metal/polímero num processo em dois passos. Primeiro, os portadores saltam do nível de Fermi do contato metálico em estados localizados que estão suficientemente próximos da interface. Todo portador injetado cria uma carga imagem de sinal oposto no contato. A superposição do campo externo no contato, F_0 , e o campo Coulombiano devido à carga imagem, dão origem ao seguinte potencial $U(x)$:

$$U(x, \epsilon) = \phi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} - eF_0x \quad 2.18$$

para o portador de carga localizado próximo a interface, onde A é a altura da barreira a campo zero.

Uma vez injetado no material, em um estado de energia E_{in} , o mesmo "*escolhe*" o salto subsequente mais fácil para um estado-alvo vizinho de energia E_f . Para saltos "*para cima*" em energia, E_f é determinada pela temperatura, pela concentração de estados ocupáveis e pela distribuição em energia destes estados, mas é independente de E_{in} . Isto também é válido para o primeiro salto do eletrodo para o material. O equilíbrio termodinâmico é estabelecido na distribuição de portadores após o primeiro salto. Para barreiras suficientemente altas, o primeiro salto é o mais difícil de todos e, portanto, o que limita a taxa de injeção. O processo subsequente de arraste e difusão dos portadores dentro do polímero é considerado um processo de equilíbrio que determina a probabilidade dos mesmos migrarem para o volume do material. Em condições de equilíbrio, esta probabilidade não depende da energia E_{in} do estado localizado para o qual o portador realizou o primeiro salto. Dessa forma, a corrente de injeção pode ser expressa por:

$$J_{inj} = e\nu_0 \frac{\int_a^\infty dx_0 \exp(-2\gamma x_0) \int_{-\infty}^\infty dE \text{Bol}(E) g[E-U(x_0)] \int_a^{x_0} \left[-\frac{e}{k_B T} \left(F_0 x + \frac{e}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \right) \right]}{\int_a^{x_0} \left[-\frac{e}{k_B T} \left(F_0 x + \frac{e}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} \right) \right]} \quad 2.19$$

onde a , é a distância do eletrodo ao primeiro estado localizado no material, ν , a frequência de saltos, γ , o inverso do raio de localização e a função, $g(E)$ é a distribuição densidade de estados (*DOS*) e $\text{Bol}(\epsilon)$ é definida por:

$$\text{Bol}(\epsilon) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), & E > 0 \\ 1, & E < 0 \end{cases} \quad 2.20$$

Esta corrente de injeção prevê, além da necessária dependência com a temperatura, a dependência com outros parâmetros como a dispersão em energia causada pela desordem do sistema e a distância mínima entre os sítios vizinhos. Portanto, ela fornece uma descrição semi-quantitativa bastante razoável para o mecanismo de correntes limitadas por injeção.

2.5 Técnicas de transiente para determinar a mobilidade

2.5.1 Tempo de vôo – (*Time-of-Flight - ToF*)

A técnica de tempo de vôo, *ToF* do inglês *Time of Flight*, consiste em criar um pacote localizado de um certo tipo de portador de carga próximo da interface de um eletrodo semi-transparente, (90) e analisar seu transporte através do volume até a outra interface. Em um dispositivo de multicamadas como os *PLED's* o pacote de portadores de carga é criado por um pulso curto de luz. O comprimento de onda deste pulso luminoso deve estar próximo ao máximo de absorção do material de forma a gerar um pacote, ou uma lâmina de portadores de carga localizada próximo à interface. O transporte é realizado através de um campo aplicado externamente. O tempo médio de trânsito do pacote de cargas é determinado pela análise do sinal de corrente ou respectiva tensão sobre um resistor. Uma vez obtido o tempo de trânsito, t_{tr} , sabendo a distância entre os eletrodos, d , e o campo elétrico aplicado, E , a mobilidade, μ , é calculada por, (91):

$$\mu = \frac{d}{t_{tr} E} \quad 2.21$$

A primeira medida de *ToF* foi realizada por Kepler em 1960 em um cristal orgânico de antraceno, (92). O objetivo deste trabalho foi provar que a condução ocorre através do cristal e não sobre a sua superfície. Ultimamente o *ToF* vem sendo utilizado para a caracterização de materiais e de dispositivos compostos por várias camadas, (92), a fim de determinar a influência das interfaces entre semicondutores sobre o transporte. Para se determinar a mobilidade de um material, é construído um dispositivo de uma camada do material entre dois eletrodos, sendo um deles semitransparente, Figura 2.17.

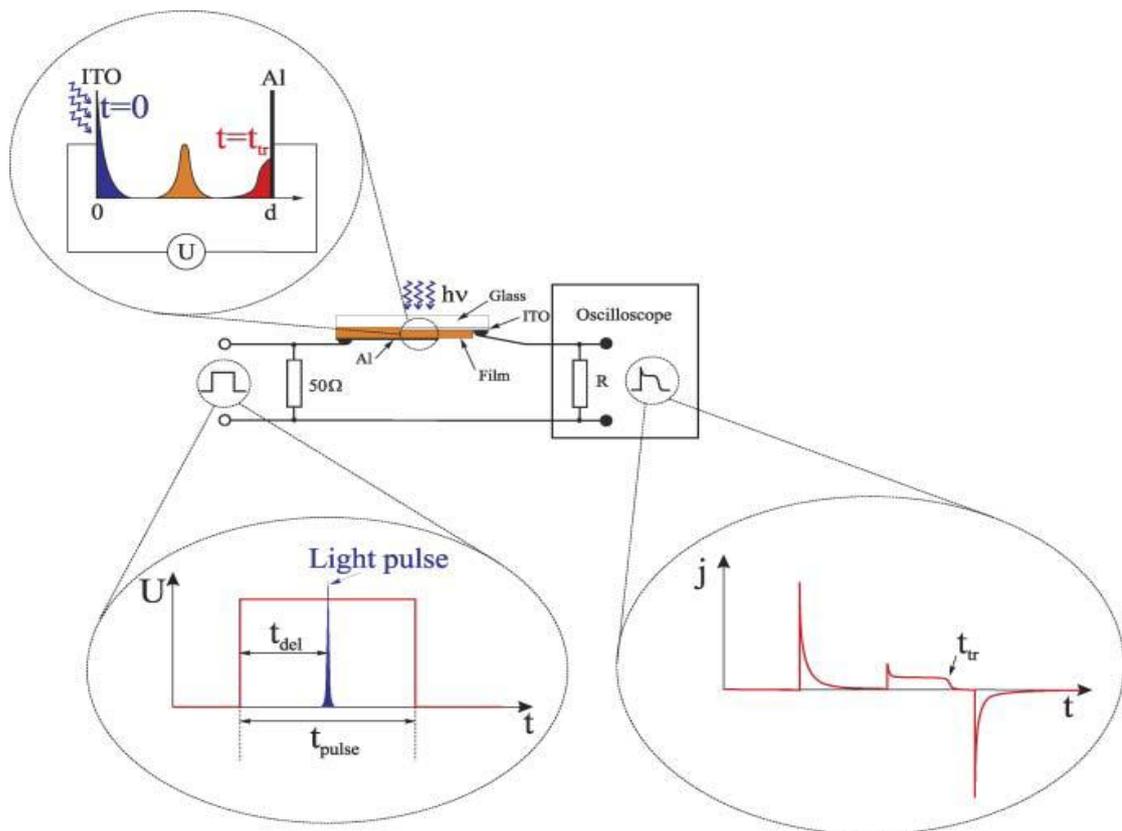


Figura 2.17 – Configuração típica do *ToF*, onde a capacitância da amostra juntamente com a resistência do osciloscópio formam um circuito *RC*. A figura ampliada na parte superior mostra o transporte dinâmico dos portadores de carga fotografados na superfície do filme sob uma tensão U . A figura na parte inferior esquerda apresenta o pulso de luz no tempo e o pulso de tensão e a figura inferior direita mostra a resposta do transiente de corrente no osciloscópio com o tempo de trânsito, t_{tr} , junto com os portadores de carga chegando ao contato oposto, (93).

Tipicamente a camada do material orgânico possui alguns micrômetros, justamente para separar o processo de absorção óptica do transporte elétrico. Um dos eletrodos deve ser um contato bloqueante para o portador a ser medido ou mesmo os dois contatos bloqueante.

Sobre o dispositivo é aplicado um campo elétrico onde o eletrodo injetor deve ser semi-transparente. Um pulso de luz de curta duração é incidido sobre o material a ser medido, através do eletrodo injetor. Num caso ideal, este pulso de curta duração é absorvido próximo à interface criando pares de portadores de carga. Portadores de carga com polaridade contrária à polaridade do eletrodo semitransparente são retidos neste eletrodo. Desta forma um pacote de portadores de um único tipo é transportado através da amostra inteira até o outro eletrodo. A curva típica de *ToF* é obtida medindo-se a corrente em função do tempo, onde este tempo é medido a partir da geração de portadores, neste caso, absorção do pulso de luz.

Este método normalmente não pode ser utilizado em camadas de dispositivos comerciais como ferramenta de caracterização, pois tem limitações quanto à espessura mínima da amostra, neste caso utilizou-se outra técnica que será detalhada logo em seguida. A camada do material a ser medida deve ser espessa, pois a região de absorção de luz do material deve ter espessura muito pequena comparada com a espessura da região de transporte. Desta forma, evita-se introduzir erro no cálculo da mobilidade devido a um valor errado de distância efetiva de transporte dos portadores. Para tanto o material precisa ter um coeficiente de absorção muito alto para o comprimento de onda da luz incidente.

A Figura 2.18 apresenta uma curva típica de *ToF*, (21). Na medida de *ToF* o tempo de trânsito é estimado, de acordo com Kepler, (92) como sendo o tempo onde ocorre uma mudança brusca no transiente de fotocorrente.

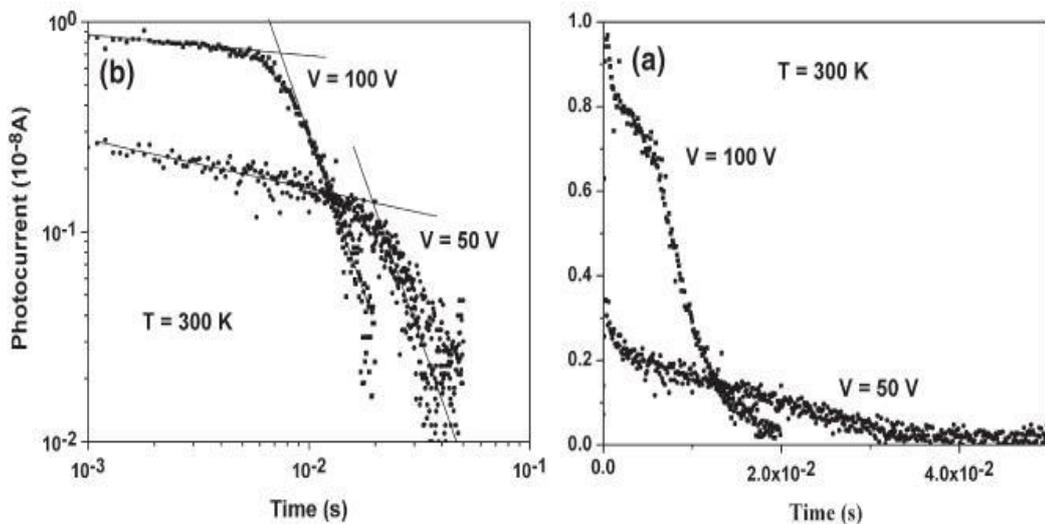


Figura 2.18 – Curva típica de ToF de uma amostra de GaAs/MEH-PPV/Al, obtida por Mergulhão *et al* (21). Em (a) é apresentada a curva em escala log-log, onde é possível ver com maior nitidez a mudança abrupta na corrente e em (b) o sinal obtido pelo osciloscópio em escala linear. O tempo de trânsito é dado pela intersecção das suas assintotas, mostradas pelas linhas inseridas no gráfico.

Na maioria dos materiais orgânicos o transporte é dispersivo e não existe esta mudança abrupta na corrente. Neste caso o valor pode ser retirado do gráfico $\log(J)$ versus $\log(t)$ como pode ser visto na figura acima. Ajustam-se retas aos dois regimes (equações 2.11 e 2.12) e a posição no tempo da intersecção destas é considerado o tempo de trânsito característico. A soma dos coeficientes lineares das duas retas no gráfico $\log(J)$ versus $\log(t)$ deve ser igual a -2, segundo o modelo desenvolvido por Scherr e Montroll, (78) baseado em movimento aleatório sob campo aplicado. Na prática a soma dos coeficientes lineares nem sempre é -2, (94).

2.5.2 Charge Extraction in Linearling Increasing Voltage, *CELIV* (Extração de Carga em Voltagem Linearmente Crescente)

A técnica de tempo de vôo é o método básico para a avaliação da mobilidade dos portadores de carga, em materiais de baixa mobilidade como semicondutores orgânicos. Juška *et al*, (95), encontraram muitos problemas em interpretar os dados de *ToF* tais como: a estrutura heterogênea e a alta condutividade no escuro do silício microcristalino – $\mu\text{-Si:H}$. A limitação do *ToF* está na dificuldade de se realizar a medida em materiais de baixa espessura, poucos nanômetros, pois nesse caso os portadores gerados pelo pulso de luz serão gerados no volume da amostra e não na superfície próxima ao eletrodo injetor. Com essa limitação o pacote de carga se espalha antes de chegar ao eletrodo oposto dificultando a medida do tempo de trânsito. Com base nas limitações do *ToF* Juška e colaboradores, (95), sugeriram um novo método para determinar a mobilidade dos portadores e a condutividade do volume, baseado em extração de portadores de carga em equilíbrio.

A idéia básica deste novo método é ilustrada abaixo:

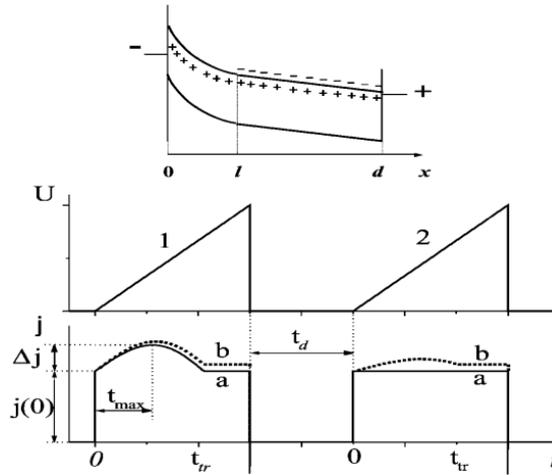


Figura 2.19 – Ilustração do método CELIV. Linha cheia *a* corresponde a um contato bloqueante ideal. A linha tracejada em *b* é calculado para um contato parcialmente bloqueante (1/3 do normal). A primeira figura ilustra esquematicamente o diagrama de banda de um dispositivo típico, (95).

O método *CELIV* consiste em aplicar dois pulsos consecutivos de tensão linearmente crescente e acompanhar o transiente de corrente relacionado à extração dos portadores em equilíbrio. A carga extraída é igual à diferença dos dois transientes para um atraso, t_d , suficientemente pequeno. O aumento deste delay entre esses pulsos permitirá o estudo da recuperação de equilíbrio. O segundo pulso é também importante para a identificação de condições não ideais, *e.g.*, imperfeições no contato bloqueante.

Podemos estimar a mobilidade através da dependência do tempo de transito em relação ao tempo de relaxação da amostra, ou seja, quando tivermos $\tau_\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\sigma} \gg t_{tr}$ a extração de carga pode ser dada por:

$$J(t) = \frac{A}{d} \left[\varepsilon\varepsilon_0 + \sigma t \left(1 + \frac{\mu A t^2}{2d^2} \right) \right] \text{ para } t < d \sqrt{\frac{2}{\mu A}} = t_{tr} \quad 2.22$$

e para $J(t) = \frac{A}{d} \varepsilon\varepsilon_0 = J(0)$ para $t > t_{tr}$. Assim a mobilidade pode ser estimada através do tempo para o qual a extração de corrente é máxima.

$$t_{m\acute{a}x} = \frac{t_{tr}}{\sqrt{3}} = d \sqrt{\frac{2}{3\mu A}}. \quad 2.23$$

para $\tau_\sigma \ll t_{tr}$, a mobilidade passa a ser estimada da seguinte relação:

$$t_{m\acute{a}x} = \sqrt[3]{\frac{\tau_{\sigma} t_{tr}^2}{2}} = \sqrt[3]{\frac{\tau_{\sigma} d^2}{\mu A}} \quad 2.24$$

A condutividade σ pode se estimada de acordo com

$$\sigma = \varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{d[J(0)]}{dt} \right)_{t=0} \quad 2.25$$

e

$$\sigma = \frac{3\varepsilon \varepsilon_0}{2t_{m\acute{a}x}} \frac{\Delta J}{J(0)} \quad 2.26$$

Durante a extração dos portadores de cargas, o campo elétrico não é constante. Isto afeta a estimativa do campo elétrico no qual o valor da mobilidade e condutividade foram calculados, quando eles são dependentes do campo. No entanto, a principal extração ocorre no momento $t = t_{m\acute{a}x}$ quando o campo elétrico é mais intenso. Então, a condutividade pode ser calculada de acordo com a equação 2.26 e o campo elétrico máximo é dado por $E = \frac{At_{m\acute{a}x}}{d}$, onde $A = \frac{V}{t}$.

Experimentalmente é mais conveniente fazer medidas quando $\Delta J \cong J(0)$. Esta condição pode ser alcançada com um valor da taxa A ou espessura adequados. Neste trabalho estimamos μ , segundo estas condições, e a mobilidade é dada por:

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{m\acute{a}x}^2 \left[1 + 0,36 \frac{\Delta J}{J(0)} \right]} \quad 2.27$$

Baseado neste novo método Juška e *et al*, (95), encontraram um bom acordo entre a mobilidade encontrada pelo método *ToF* e *CELIV*.

Com a utilização deste novo método Juška e *et al*, (95), investigaram a extração dos portadores de carga no α -Si, o que não havia sido possível com o método do tempo de vôo. Dessa forma, muito problemas apresentados no *ToF* são superados. Mas este novo método apresenta uma desvantagem em comparação com o *ToF* - apenas os portadores majoritários podem ser estudados.

2.5.3 Dark Injection – Space Charge Limited Current, DI-SCLC (Injeção no Escuro em Corrente Limitada por Carga Espacial)

No método de transiente de injeção no escuro em corrente limitada por carga espacial - do inglês, Dark injection in Space Charge Limited Current, *DI - SCLC* - um pulso de tensão na forma degrau é aplicado na amostra e o resultado do transiente de corrente é monitorado por um osciloscópio. Se o contato injetor é ôhmico e o material está livre de armadilhas será possível observar um pico no transiente de corrente. A técnica *DI - SCLC* é uma técnica baseada no *ToF* com a diferença de que não é necessário utilizar o pulso de luz. A técnica é válida na região onde a densidade de corrente segue o regime *SCLC*. A Figura 2.20, (96), mostra uma resposta de um transiente de corrente ideal para um semiconductor orgânico livre de armadilhas.

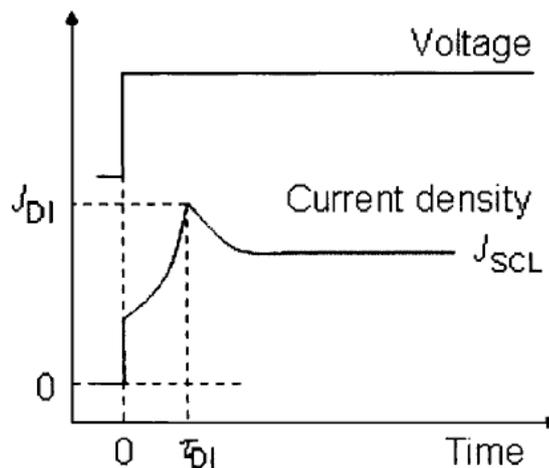


Figura 2.20 - Transiente Dark Injection – SCLC ideal.

Da Figura 2.20, em $t = \tau_{DI}$, $J(t)$ alcança um valor máximo J_{DI} . Para $t > \tau_{DI}$, o transiente de corrente decai monotonicamente e assintoticamente para o valor estacionário de J_{SCL} . Dois parâmetros críticos podem ser extraídos do transiente de densidade de corrente. Primeiro, o tempo característico, τ_{DI} , é o tempo que os portadores mais rápidos levam pra chegar ao eletrodo não injetor. O τ_{DI} é relacionado ao tempo de trânsito dos portadores livres, t_{tr} por, $\tau_{DI} = 2(1 - \exp(-0.5))t_{tr} = 0.787t_{tr}$. Com a relação entre τ_{DI} e t_{tr} pode-se determinar a mobilidade por meio da equação 2.21. O segundo parâmetro, indica que a taxa $\frac{J_{DI}}{J_{SCL}} = 1.21$, (71), partindo deste valor ideal de 1.21, pode indicar que o contato injetor desvia

de um contato ôhmico. Alternativamente, se o contato injetor for ôhmico, o desvio desta taxa será uma consequência do não desprezo da carga de difusão ou mobilidade dependente do campo. Os princípios da técnica *DI-SCLC* são bem conhecidos, mas a aplicação da técnica tem encontrado um sucesso limitado devido à falta de um contato ôhmico ideal.

3 Metodologia

3.1 Preparação dos Dispositivos

Os materiais poliméricos estudados nesta dissertação, *MEH-PPV* e *MDMO-PPV*, foram obtidos comercialmente por Σ -*Aldrich*. A escolha desses materiais se deve ao fato de que os polímeros da família do *PPV* apresentam propriedades físicas bastante favoráveis à sua aplicação em camadas emissivas de *PLEDs*, incluindo o fácil processamento na forma de filmes finos, excelente estabilidade química e alta eficiência da luminescência.

Os dispositivos consistem de um substrato de vidro recoberto com uma fina camada de óxido de estanho índio (*ITO*), usado como cátodo, sobre o qual depositamos uma fina camada do material polimérico e sobre este evaporamos um contato metálico, utilizado como ânodo, como na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Esquema ilustrativo de um PLED utilizado para estudo.

Os substratos de *ITO* foram obtidos comercialmente através da empresa, Delta polido, cuja resistividade é de 30–60 Ω /m. Os filmes poliméricos foram depositados através da técnica *spin coating*, que consiste em recobrir o substrato de vidro com a solução do polímero e rotacioná-lo, a rotação fará com que o polímero se espalhe uniformemente sobre o substrato. Após o processo de deposição do polímero é evaporado o contato metálico sobre o filme polimérico. Os dispositivos obtidos apresentaram diferentes espessuras devido a concentração utilizada e a rotação na qual o filme foi depositado. Para o estudo utilizamos as seguintes concentrações: 5 mg/ml, 7 mg/ml e 10 mg/ml. As rotações foram de 1000 rpm,

3000 rpm e 5000 rpm. Os tipos de dispositivos e suas respectivas espessuras são apresentados na tabela

Tabela 3.1 – Tabela comparativa entre espessuras, concentração da solução e rotação do *spinner*, de todos os dispositivos estudados.

Ref.	Material	Espessura (nm)	Desvio padrão (nm)	Data de Fabricação	Data de Medida
B	MDMO-PPV	186,3	2,3	21/5/2008	4/7/2008
O2		241,1	28,2	10/3/2008	12/3/2008 1/5/2008
O13		248,7	12,5	27/3/2008	7/5/2008 29/5/2008
O14		248,7	12,5	27/3/2008	9/4/2008 17/4/2008 25/2/2008
E3	MEH-PPV	458,3	9,2	25/7/2008	1/9/2008 21/11/2008 4/3/2009
#02		77	5,1	10/11/2008	16/11/2008
#03		77	5,1	10/11/2008	19/11/2008
#F1 ^(*)		71,4	4,9	27/10/2009	28/10/2009
#F2		71,4	4,9	27/10/2009	28/10/2009
#F3 ^(*)		71,4	4,9	27/10/2009	28/10/2009
#F4 ^(*)		133,7	3,1	27/10/2009	28/10/2009
#F5		133,7	3,1	27/10/2009	28/10/2009
#F7 ^(!)		71,4	4,9	27/10/2009	28/10/2009
#F8		133,4	3,1	27/10/2009	28/10/2009

(*) Amostras Encapsuladas; (!) Amostras testemunhas (somente utilizadas para medidas de absorvância e para medir a espessura).

3.1.1 Limpeza dos Substratos

É interessante obter dispositivos *PLEDs* que sejam reproduzíveis e apresentem uma boa estabilidade e eficiência luminosa. Para alcançar tais objetivos uma série de objetivos deve ser levada em conta e alguns procedimentos devem ser adotados. Os substratos

utilizados são constituídos por uma fina camada (150nm) de *ITO* depositado sobre uma lamina de vidro de 1,1 mm de espessura. Como a morfologia dos nossos dispositivos é do tipo “sanduíche” – empilhamento de camadas – para que não haja curto circuito entre os eletrodos durante a etapa de estabelecimento de contato externo é efetuado o processo de litografia do *ITO* – decapagem⁴. O processo de decapagem consiste na corrosão controlada do *ITO* através de um ataque de ácido clorídrico – *HCl* – na região na qual se deseja retirar o *ITO*, o processo é finalizado com a imersão do substrato em água destilada. Para que não ocorra à remoção do *ITO* de áreas não desejadas é feita uma máscara no substrato da seguinte maneira: inicialmente cobre-se com fita adesiva – de uso comercial – a área na qual se deseja remover o *ITO*. Em seguida, cobre-se com esmalte de unha a para na qual não deseja-se remover o *ITO*. Retira-se a fita adesiva e com o auxílio de um cotonete umedecido no *HCl* e passado no pó de zinco (*Zn*), fricciona o cotonete na parte na qual o *ITO* será retirado. Para interromper a reação o substrato é imerso em água destilada para finalizar a reação conjunta do *HCl* e *Zn* sobre o *ITO*. Após a lavagem com água destilada os substratos são limpos com acetona para a remoção do esmalte, após este processo os substratos seguem para um banho ultrasonico em acetona, por 10 minutos, para a remoção completa de todo o esmalte e outras impurezas mais pesadas, finalizado a limpeza de acetona em banho ultrassônico os substratos partem para uma limpeza mais fina.

Antes da deposição dos polímeros os substratos de *ITO* passaram pelo processo de decapagem, limpeza e tratamento químico que são fundamentais para a adesão do material polimérico a ser depositado e o melhor desempenho dos dispositivos. O processo de limpeza e tratamento das superfícies do *ITO* utilizados foi baseado no processo proposto por Kim *et al.*, o processo proposto demonstrou que o procedimento melhora a adesão do polímero sobre a superfície de *ITO* devido a um aumento em sua rugosidade (97).

Alguns dispositivos utilizados nesta dissertação foram encapsulados, ou seja, sua área ativa foi recoberta com um pequeno vidro de área $2,9 \text{ cm}^2$. Estes vidros foram limpos de maneira análoga aos substratos de *ITO*⁵.

⁴ Este processo consiste em remover uma camada de *ITO*, na região onde será feito o contato externo com o contato metálico.

⁵ O processo de encapsulamento será descrito posteriormente com mais detalhes, nesta parte será descrito somente o processo de limpeza dos substratos e outros materiais utilizados na preparação dos dispositivos.

3.1.2 Preparação de Solução

Antes de a solução ser preparada é necessária a limpeza dos vidros nos quais a solução será diluída. A limpeza desses vidros é realizada de maneira análoga a limpeza dos substratos, nestes vidros será preparada as soluções dos polímeros a serem depositados sobre os substratos.

As concentrações das soluções irão influenciar diretamente na espessura dos dispositivos finais, dessa maneira como já dito anteriormente foram utilizadas concentrações de 5mg/ml a 10 mg/ml, obtendo-se espessuras de 70 nm a 460 nm. A solução consiste em depositar, por exemplo, 5 mg de soluto (polímero) em 1 ml de solvente (clorofórmio). Um problema encontrado durante a preparação da solução é que quando a concentração era muito alta a solução ficava gelatinosa. Uma vez preparada à solução, esta permaneceu sobre agitação por 48 horas, para que na solução fique a menor quantidade possível de soluto sem ser misturado. Após o processo de agitação o filme passa por um filtro de 1 μm para segurar a maior quantidade de soluto.

3.1.3 Deposição dos Filmes Poliméricos

Uma vez que os substratos estão limpos e a solução preparada, o próximo passo é a deposição dos polímeros sobre os substratos. A deposição foi realizada em uma sala limpa através da técnica *spin coating*, que consiste em depositar sobre o substrato com o auxílio de uma pipeta a solução recobrimo completamente o substrato e através da rotação do deste o filme é espalhado uniformemente em uma fina espessura dependendo da rotação do *spinner*⁶.

Foram realizadas duas deposições, a primeira deposição foi feita com a solução de *PEDOT:PSS* a 3000 rpm durante 30 segundos, seguido de secagem em uma estufa a 100°C por 10 minutos a vácuo. Após a secagem do filme de *PEDOT:PSS* que sob esta rotação é de 40 nm, segue a segunda deposição do polímero no qual se deseja estudar. Esta segunda

⁶ Aparelho no qual a técnica *spin coating* é realizada.

deposição é feita sobre duas rotações: (a) 1000rpm a 60s seguido de secagem na estufa a 55°C por 60 min. a vácuo e a outra (b) 3000 rpm a 60s e depois estufa a 55°C 60 min. a vácuo. As espessuras dos filmes obtidos através da rotação (a) foi de ~70 nm e através do processo (b) de ~170 nm. Outras rotações e conseqüentemente outras espessuras obtidas podem ser conferidas na tabela 3.1.

3.2 Medidas Elétricas

Um dos métodos mais importantes para estudar os mecanismos de condução e os fenômenos de interfaces de sistemas sólidos desordenados e/ou dispositivos eletrônicos é o método de corrente-tensão (I vs. V), este método nos permite determinar além da relação corrente-tensão, a densidade de portadores livre e armadilhados, mobilidade dos portadores majoritários e o sinal dos portadores majoritários. Além da técnica descrita anteriormente utilizamos três técnicas distintas para estimar o valor da mobilidade dos portadores de carga: *ToF*, *DI-SCLC* e *CELIV*. A maneira como estas medidas foram realizadas será descrita abaixo.

3.2.1 Medidas de Corrente vs. Tensão (I vs. V)

Nas medidas de corrente-tensão, a tensão (V) é aplicada entre as faces de uma amostra plana e paralela, e a corrente (I) que flui pelo sistema é detectada como função de V , ao dividirmos esta corrente pela área ativa do dispositivo encontramos a densidade de corrente. Para as medidas elétricas de amostras planas de *PLEDs* foi utilizada uma fonte *Keithley* modelo 237, onde a tensão aplicada está no intervalo de -1100 V a 1100 V e leitura de corrente de 10^{-12} a 10^{-3} A. A figura 3.2 mostra um esquema de como é realizada a medida e a coleta de dados.

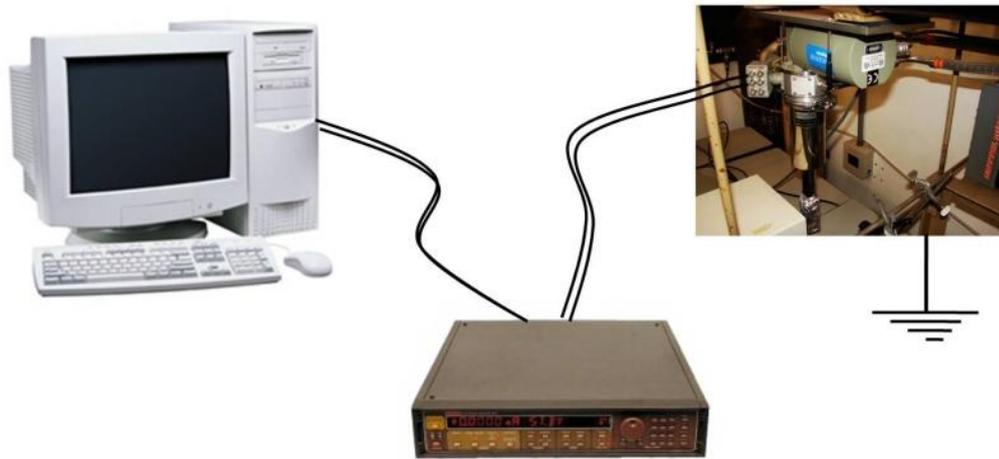


Figura 3.2 - Esquema utilizado para a realização das medidas elétricas (J vs. V) e aquisição de dados.

3.2.2 Tempo de Vôo – *ToF*

Para medir o transiente de fotocorrente utilizamos como fonte de luz um laser de nitrogênio *Oriel Instruments 79110* com comprimento de onda de 337 nm , cujo pulso tem duração de 5 ns , energia de $300\ \mu\text{J}$ e potência de pico de 60 kW . Uma tensão contínua é mantida aplicada através de uma fonte *Keithley 230*. Em seguida com auxílio do laser aplica-se o pulso de luz de curta duração, a fim de gerar uma fina camada de portadores próxima ao eletrodo iluminado. O transiente de fotocorrente gerado é amplificado por um amplificador de corrente *Stanford Research* e gravado em um osciloscópio digital *Tektronix*. Todo o equipamento é controlado por um microcomputador através dos softwares *Agilent Intuilink* e *Agilent Vee*. Abaixo é ilustrado um esquema sobre a configuração da medida.

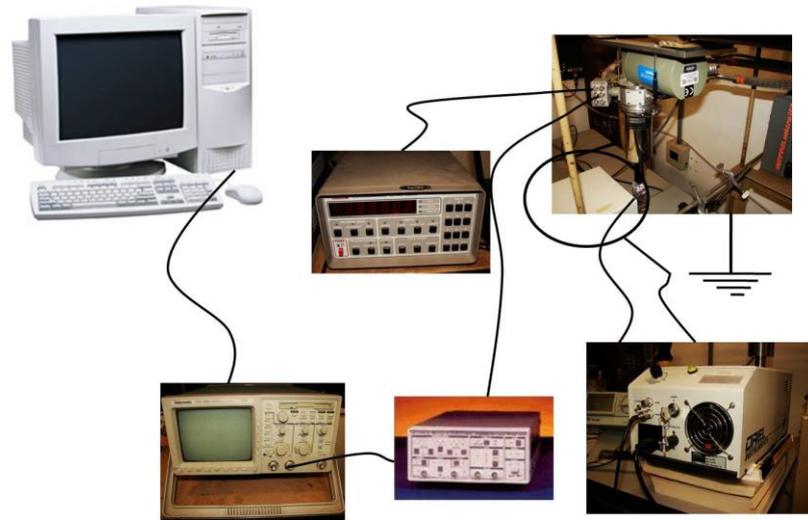


Figura 3.3 - Figura esquemática da montagem para realizar as medidas de time of flight – *ToF*.

3.2.3 Extração de Carga por Tensão Linearmente Crescente – *CELIV*

Para realizar as medidas de *CELIV*, utilizamos um procedimento similar ao *ToF* com as seguintes alterações, ao invés de aplicar uma tensão contínua aplica-se uma rampa de tensão e o procedimento para *CELIV* pode ser realizado com ou sem o auxílio de um pulso de laser. Na medida de *CELIV* um pulso de tensão linearmente crescente é aplicado à amostra através de um gerador de funções arbitrárias *Agilent*, programado para gerar uma rampa de tensão de até 10 V, com duração variável entre 1 μ s e 100 s. O transiente de corrente gerado é amplificado por um amplificador de corrente *Stanford Research* e gravado em um osciloscópio digital *Tektronix*. Todo equipamento é controlado por um microcomputador. A amostra é mantida no vácuo de 10^{-6} mbar. Em materiais onde o número de portadores em equilíbrio é baixo utiliza-se uma variação do método *CELIV*, conhecido como *foto-CELIV*. O *foto-CELIV* consiste na aplicação de um pulso de luz de curta duração, imediatamente antes do pulso de tensão, que tem como finalidade aumentar o número de portadores em equilíbrio e consequentemente aumentar a resposta do sinal de *CELIV*. O pulso de luz é aplicado com o auxílio de um pulso de laser de N_2 *Oriel Struments Model 79110*. A figura 3.4 ilustra como é a montagem dos métodos *CELIV* e *foto-CELIV*.

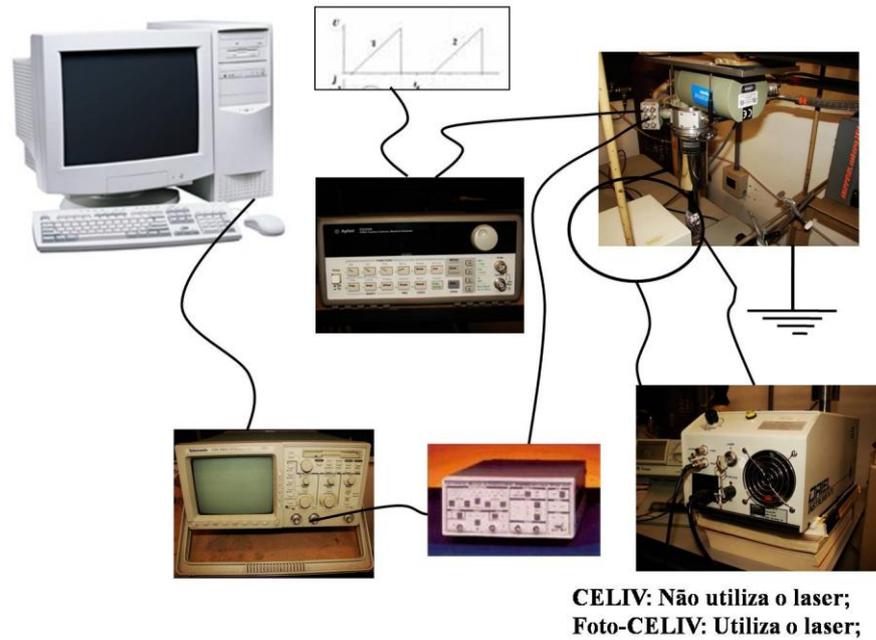


Figura 3.4 - Foto ilustrativa dos métodos *CELIV* e *foto-CELIV*.

3.2.4 Método Injeção no Escuro em Corrente Limitada por Carga Espacial – *DI* – *SCLC*

O método *DI-SCLC* consiste em aplicar na amostra no escuro um pulso retangular de tensão com o auxílio do gerador de funções arbitrárias *Agilent*. O sinal de resposta é amplificado pelo amplificador *Stanford Research* e gravado em um osciloscópio digital *Tektronix*. O método *DI-SCLC* nos permite determinar a mobilidade dos portadores de carga de maneira mais fácil do que o método *ToF*. Abaixo é apresentada a Figura 3.5 ilustrando a montagem na qual é realizado o método descrito neste parágrafo.

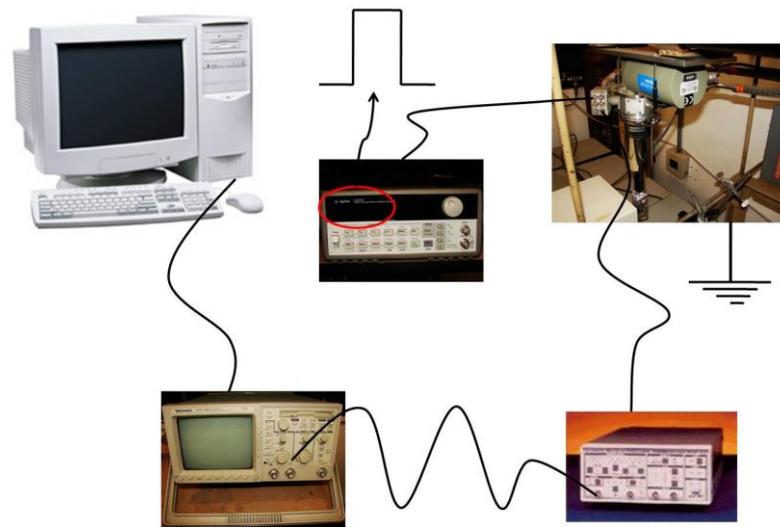


Figura 3.5 - Imagem esquemática da medida DI - SCLC.

3.3 Medidas Ópticas

Foram realizadas medidas de absorção *UV-VIS* e eletroluminescência dos polímeros com a finalidade de caracterizar algumas das propriedades ópticas dos materiais estudados.

3.3.1 Absorção UV-VIS

A medida de absorção foi realizada, no laboratório de Microeletrônica (*LME*) do Grupo de Eletrônica Molecular (*GEM*) da Escola Politécnica da USP (*EPUSP*), através de um Espectrofotômetro *UV-Visível Shimadzu UV-1650 PC*, cujo comprimento de intercâmbio da lâmpada é de 295 nm. Os dados foram gravados em um micro computador. Abaixo é apresentando uma figura ilustrativa da medida de absorção *UV-VIS*.

Os espectrômetros de ultravioleta visível, comumente usados, medem a absorção da luz na região do visível e na região do ultravioleta. Em contraste do espectro do

infravermelho, o espectro do ultravioleta-visível não é comumente utilizado para revelar a presença de determinados grupos funcionais, mas estabelece relações entre grupos funcionais, principalmente a existência de conjugação, como também para revelar transições eletrônicas entre orbitais moleculares, (98). O princípio de medição é bastante simples. Uma fonte de luz é filtrada por um seletor de comprimento de onda, esse seletor pode ser um filtro ou um monocromador. Um feixe de luz de comprimento de onda selecionado atravessa a amostra. Uma parte da energia é absorvida pela amostra, outra parte é transmitida e a terceira parte é refletida. O fotodetector coleta a energia que é transmitida. Conhecendo a energia incidente e transmitida, obtém-se assim a quantidade de energia que absorvida pela amostra, (99,100).

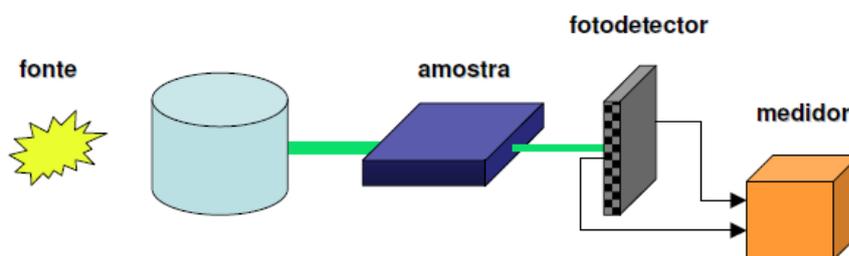


Figura 3.6 - Foto da montagem da medida de Absorção UV – VIS, (96).

3.3.2 Eletroluminescência

As medidas de eletroluminescência (*EL*) foram realizadas com um sistema disponível no *GEM*. Neste experimento de *EL* dos *OLEDs*, uma tensão V , é aplicada entre os eletrodos desse dispositivo e a luz emitida é coletada por uma câmara coletora. É aplicado um campo elétrico relativamente intenso, acima de 120 MV/m, para que o dispositivo emita uma luz visível a olho nu e então se possa ajustar o coletor de maneira a receber a maior intensidade possível de luz emitida pela amostra. Um esquema da montagem experimental é apresentado na Figura 3.7, (59).

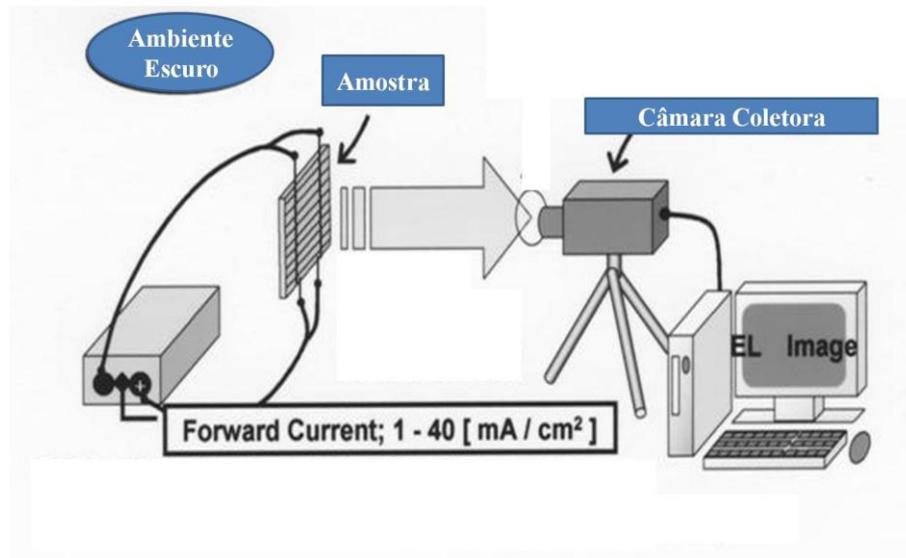


Figura 3.7 – Figura ilustrativa do esquema de aquisição de resultados do experimento de eletroluminescência

3.4 Medidas com Temperatura

Com o objetivo de evitar ao máximo a degradação dos dispositivos, todas as medidas foram realizadas dentro de um criostato *Janis*, onde as amostras foram mantidas sob vácuo de aproximadamente 10^{-6} mbar. Dentro do criostato as medidas poderiam ser realizadas sob a variação de temperatura no intervalo de 10 K a 320 K. O controle de temperatura da *Lakeshore Model 330 Autotuning*, foi utilizado. Um software *Agilent Vee* realizou a interface entre o microcomputador e o controlador de temperatura. A Figura 3.8 representa o sistema no qual se varia a temperatura.

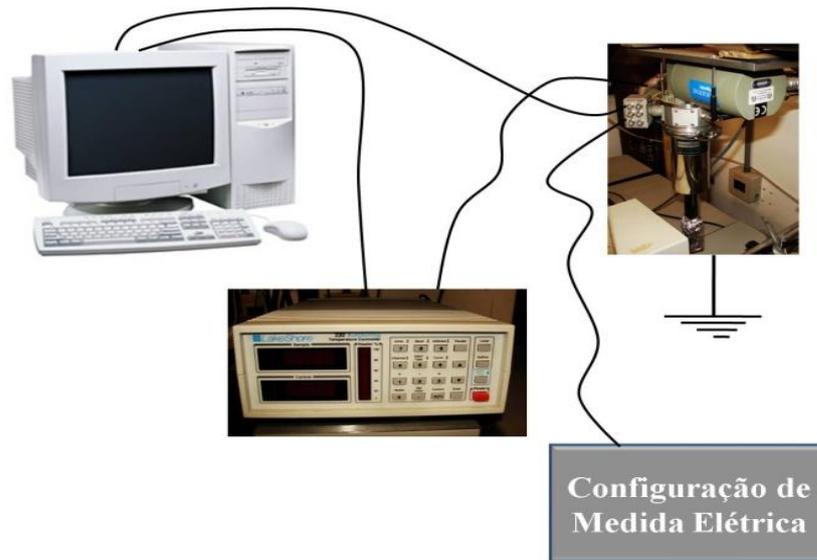


Figura 3.8 - Configuração do sistema de medidas na qual varia-se a temperatura.

4 Resultados e Discussões

Nesta seção apresentamos os resultados das medidas de corrente em campo constante obtidos de dispositivos emissores de luz à base de *MEH-PPV* e *MDMO-PPV*, óxido de estanho dopado com óxido de índio (*ITO*) como eletrodo transparente e alumínio (*Al*) como eletrodo metálico. Tais medidas foram realizadas com o objetivo principal de se investigar os mecanismos de injeção de portadores de carga nas interfaces eletrodo-polímero assim como o transporte desses portadores ao longo do filme de *MEH-PPV* e *MDMO-PPV*. Apresentamos também medidas de mobilidade estimadas através de diferentes técnicas, tais como: *ToF*, *DI-SCLC* e *CELIV*. A técnica *CELIV* ainda carece de publicações na literatura, ficando restrita ao grupo ao qual a desenvolveu, como foi descrito anteriormente

4.1 Caracterização Óptica das Amostras do Tipo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al

Como vimos anteriormente, os dispositivos foram construídos com diferentes espessuras, variando a rotação do *spinner* e/ou concentração da solução. Também foi utilizadas amostras com e sem encapsulamento. As amostras da série F (apresentadas na Tabela 3.1) foram utilizadas para a caracterização óptica. Na figura abaixo comparamos a eletroluminescência de amostras com e sem encapsulamento as amostra são listadas na tabela 3.1:

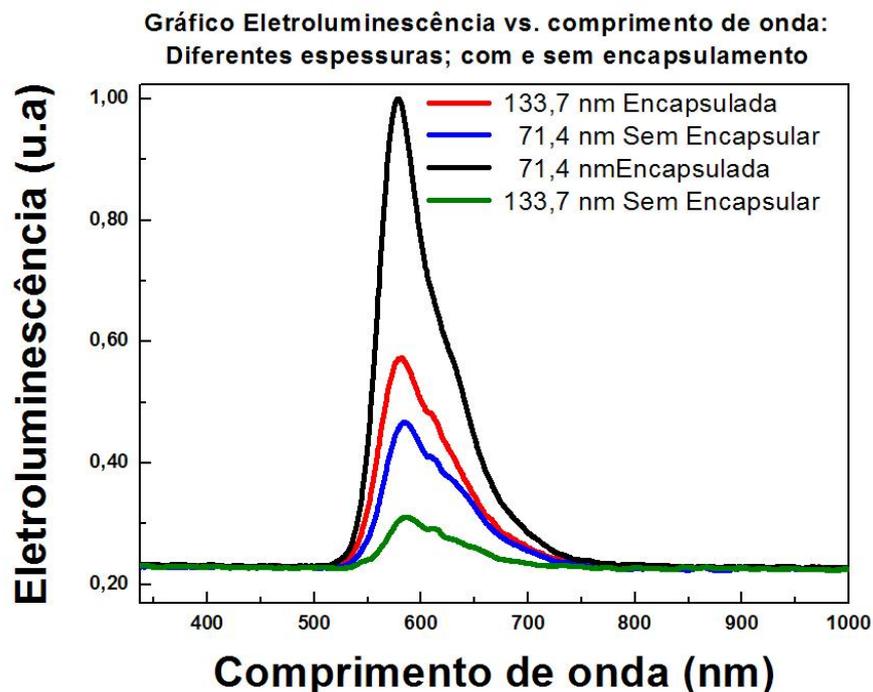


Figura 4.1 – Gráfico eletroluminescência vs. Comprimento de onda para as amostras F2, F3, F4 e F5 onde foi comparado as espessuras e o encapsulamento da amostra.

Analisando a Figura 4.1 pode-se notar que as amostras estudadas apresentaram um maior sinal de eletroluminescência quando estavam encapsuladas e sua espessura era menor (amostra F3 – encapsulada e 71,4 nm de espessura). Quando comparamos os resultados entre amostras de mesma espessura, observamos que amostras encapsuladas apresentaram melhores resultados. O fato descrito anteriormente nos levou em considerar apenas amostras encapsuladas para a caracterização óptica.

A seguir apresentamos medidas referentes às de absorbância e transmitância, onde o intervalo de comprimento de onda aplicado está entre 300 nm a 1100 nm. Essas medidas foram realizadas através de amostras testemunhas (F7 e F8). Amostras construídas apenas com o vidro-ITO e a camada polimérica com a rotação desejada, ou seja, espessura desejada.

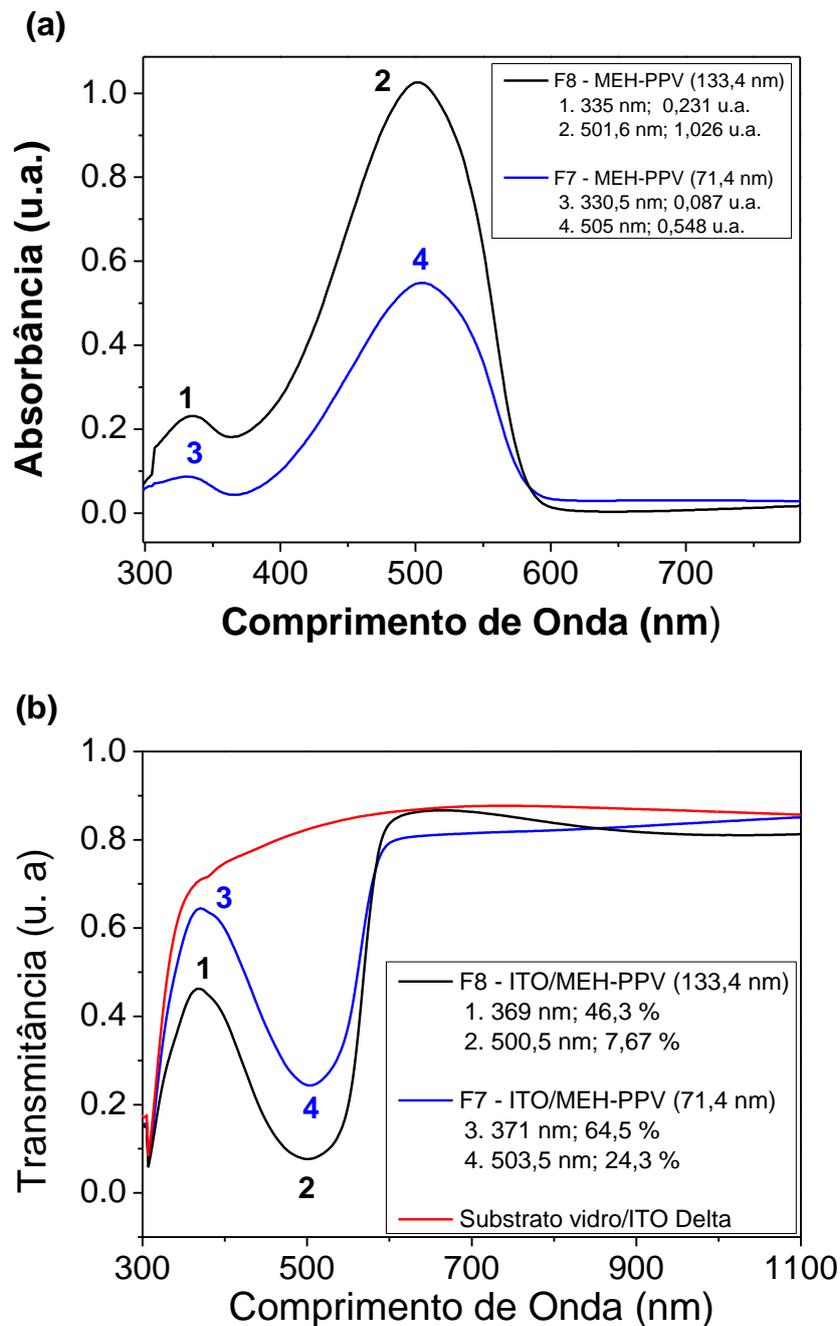


Figura 4.2 – A figura acima mostra o espectro de (a) absorvância e (b) transmitância das amostras testemunha F7 e F8, construídas para estimar a espessura dos dispositivos.

Nas medidas apresentadas acima foi subtraída a transmitância do substrato de vidro *ITO*, que é mostrada na Figura 4.2b e a absorvância. Nosso interesse neste trabalho se concentra na região de absorção do material. Na Figura 4.2a, pode-se observar dois picos para cada amostra estudada, um em ~ 335 nm e um outro a ~ 505 nm. A amostra *F8* por ser mais espessa (133,4 nm) teve absorção duas vezes maior do que a amostra *F7* (71,4 nm).

A Figura 4.3 apresenta o espectro comparativo de absorbância e eletroluminescência para o dispositivo *F3* e a amostra *F7*. O espectro de eletroluminescência apresenta dois picos, um principal em 586 nm e um secundário de menor intensidade em 634 nm, já a absorção máxima ocorre em 505 nm e apresenta um pico secundário em 330 nm. A realização da medida de absorbância é útil pois nos fornece qual a região de maior absorção da amostra. Este resultado foi utilizado nas medidas onde necessitou de aplicação de luz.

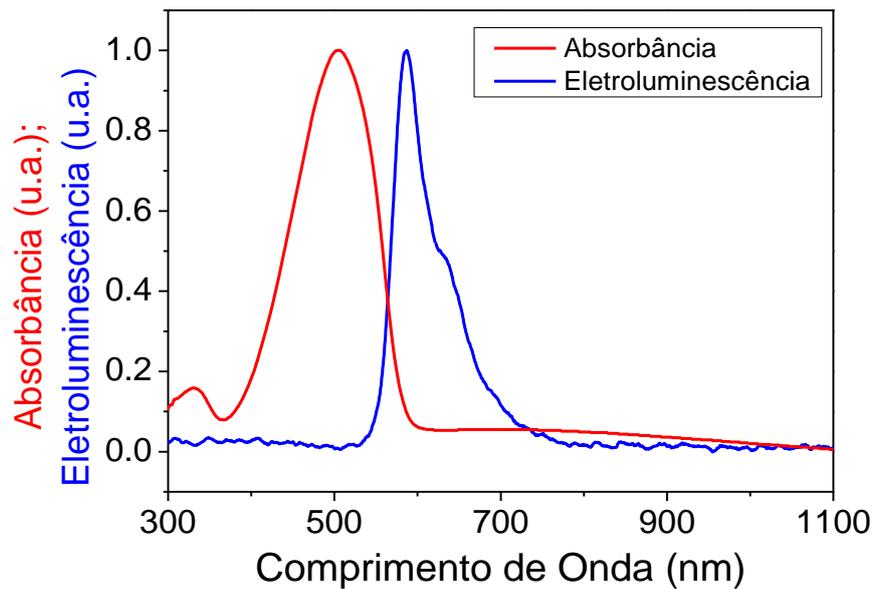


Figura 4.3 – Espectro de absorção e eletroluminescência para o dispositivo *F3* e a amostra *F7*.

A Figura 4.4 (para a amostra *F4*) mostra que a intensidade total de emissão dos dispositivos tem uma relação simples com a corrente que o atravessa.

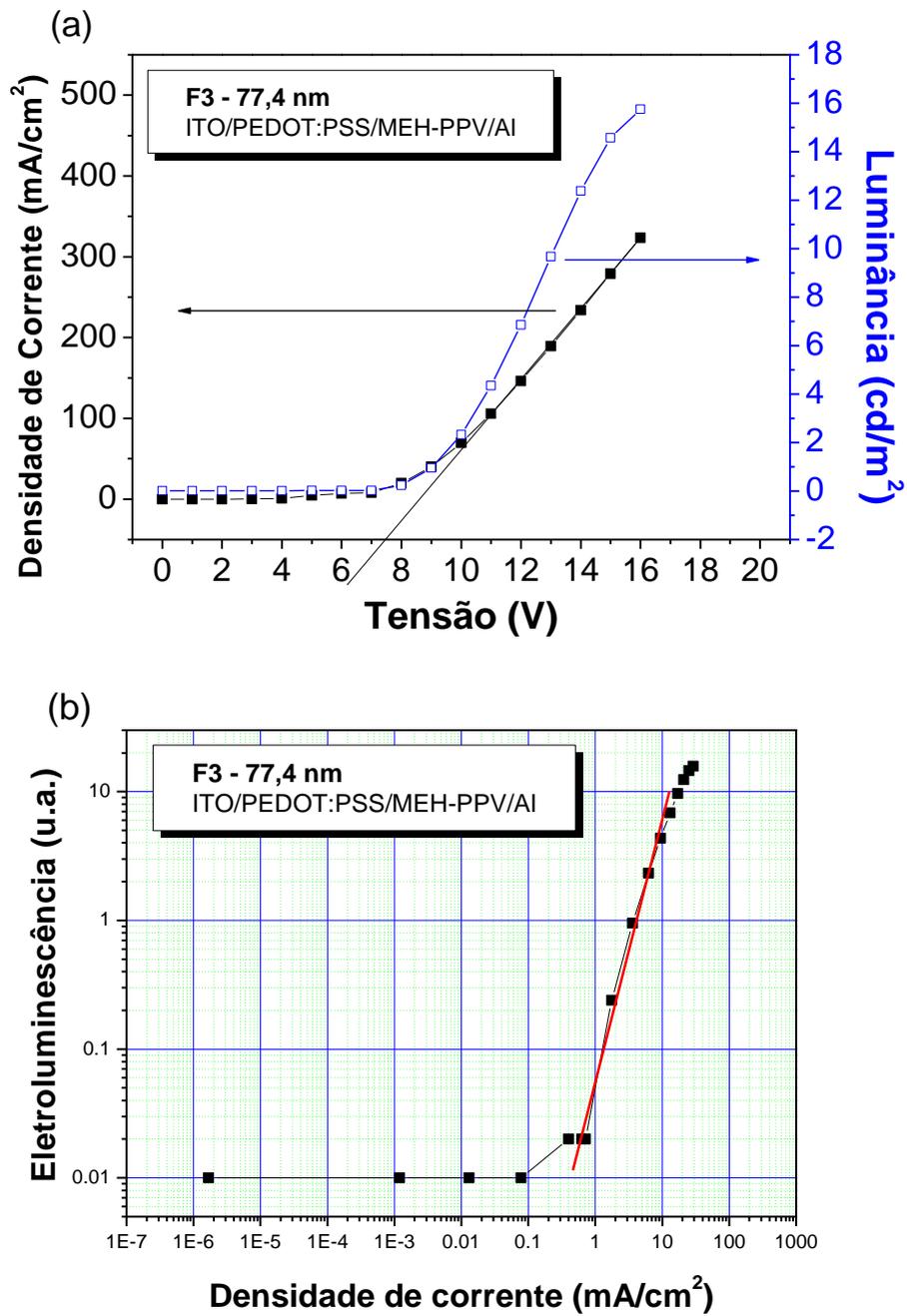


Figura 4.4 – Figura comparativa da luminescência vs. tensão, densidade de corrente vs. tensão e eletroluminescência vs. densidade de corrente. Em (a) têm-se a relação luminescência vs. tensão e densidade de corrente vs. tensão para a amostra *F3*, (b) eletroluminescência vs. densidade de corrente para a amostra *F3*.

A Figura 4.5 (para a amostra *F3*) mostra que a intensidade total de emissão dos dispositivos tem uma relação simples com a corrente que o atravessa, mostrando assim, uma relação direta entre a taxa de injeção de portadores com a recombinação responsável pela emissão de luz

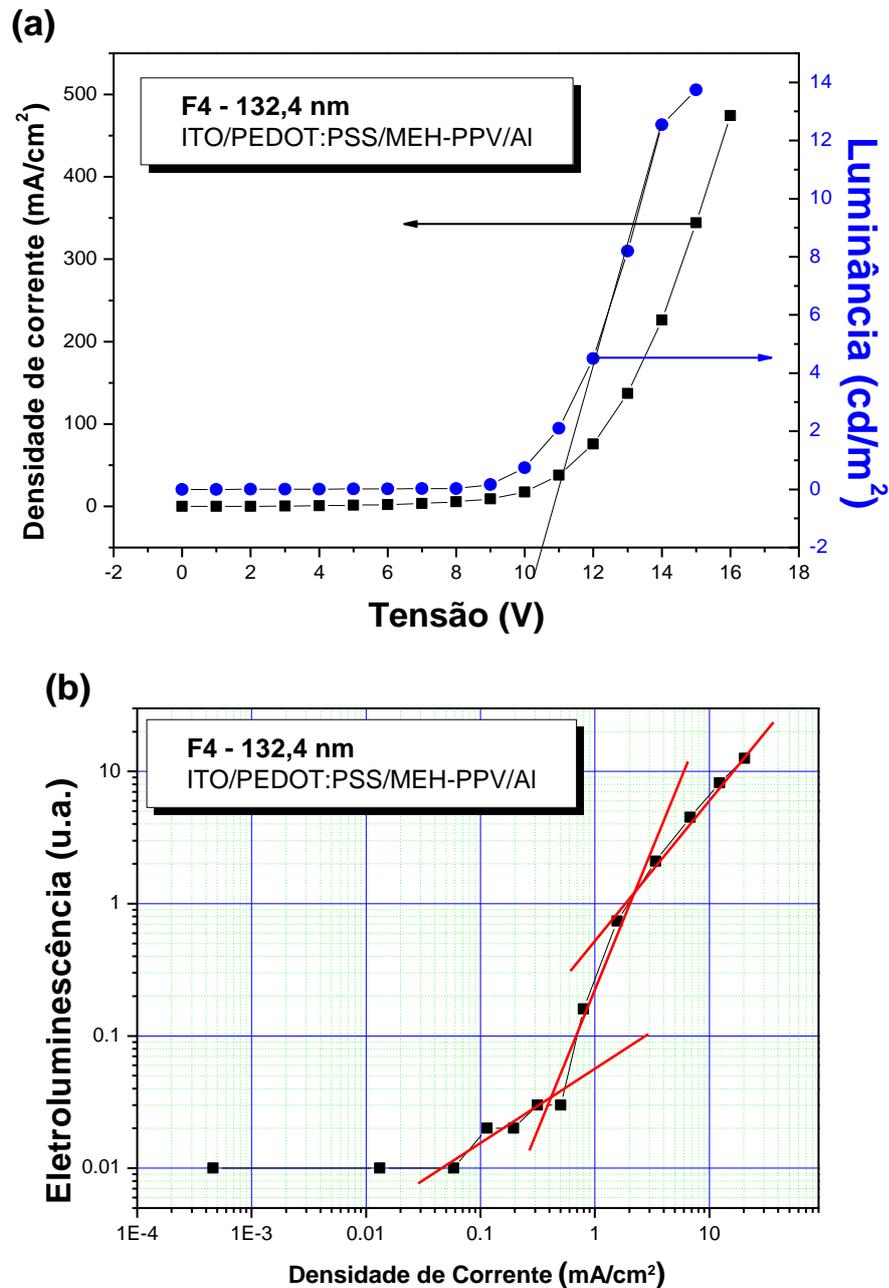


Figura 4.5 – Figura comparativa da luminescência vs. tensão, densidade de corrente vs. tensão e eletroluminescência vs. densidade de corrente. Em (a) têm-se a relação luminescência vs. tensão e densidade de corrente vs. tensão para a amostra *F4*, (b) eletroluminescência vs. densidade de corrente para a amostra *F4*.

Analisando a Figura 4.4b e a Figura 4.5b podemos verificar que a luminescência aumenta juntamente com a densidade de corrente, tendo até o mesmo comportamento visual, mostrando uma relação direta dos portadores injetados com a luminescência. Verifica-se através das Figura 4.4a e Figura 4.5a que há um aumento da tensão de operação do dispositivo quando aumentamos a espessura do mesmo, para este caso a

tensão de operação aumenta de 6,5 V para 10,5 V. Como parte complementar das medidas ópticas, mostramos abaixo um gráfico de eficiência luminosa e luminosidade vs. tensão para as amostras *F3* e *F4*.

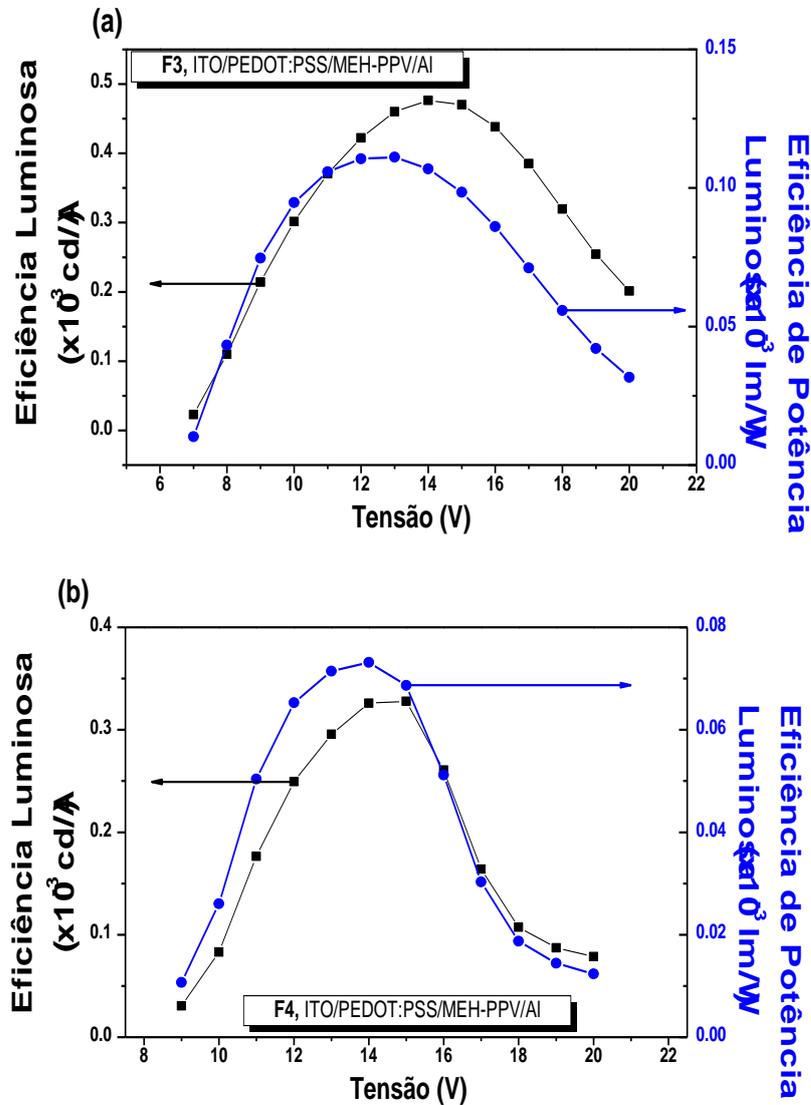


Figura 4.6 – Em (a) temos eficiência luminosa e eficiência de potência luminosa vs. tensão para a amostra *F3* (77,4 nm) e em (b) para a amostra *F4* (132,7 nm).

Na Figura 4.4a e Figura 4.5a é possível observar como a espessura influencia diretamente na taxa de recombinação e conseqüentemente na eficiência luminosa e de potência luminosa dos dispositivos. A espessura do dispositivo *F3* é quase a metade da do *F4*, assim a eficiência máxima e a eficiência de potencia luminosa observada da amostra foi o dobro da observado no dispositivo *F4*. Como foi observado nas Figura 4.4a e Figura 4.5a, a espessura modifica a tensão de trabalho do dispositivo

Como forma ilustrativa para verificar a diminuição na potência luminosa dos dispositivos *F3* e *F4*, abaixo se encontram duas fotos dos dispositivos em funcionamento.

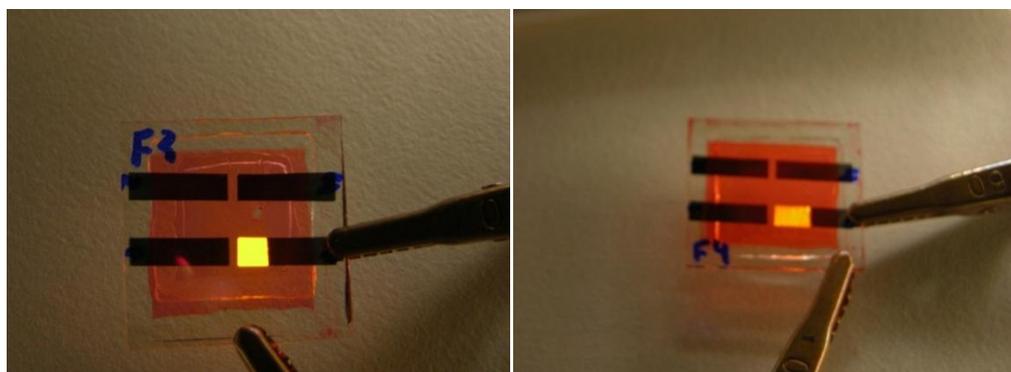


Figura 4.7 – Fotos dos dispositivos (a) *F3* e (b) *F4* em funcionamento.

Com base nas medidas apresentadas acima, podemos verificar que tanto a baixa espessura quanto o encapsulamento dos dispositivos influenciam diretamente em uma maior eficiência luminosa e potência luminosa bem como uma relação direta entre eletroluminescência e densidade de corrente. Com a apresentação da Figura 4.7 concluímos as medidas ópticas deste trabalho. Estas medidas foram realizadas apenas para as amostras da série *F*, pois estas foram fabricadas exclusivamente para este objetivo, as demais amostras apresentadas na Tabela 3.1 foram utilizadas para a caracterização elétrica.

4.2 Medidas de Densidade de Corrente vs. Tensão (J vs. V)

Neste item apresentamos as medidas de densidade de corrente vs. tensão (J vs. V) obtidas de dispositivos *ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Al* e *ITO/PEDOT-PSS/MDMO-PPV/Al*. As amostras foram preparadas seguindo os procedimentos apresentados no item 3.1. Todas as medidas foram realizadas no escuro e sob vácuo para minimizar o efeito de foto oxidação dos filmes poliméricos. Foi adotado como padrão o *ITO* como camada injetora de lacunas. As funções trabalho dos materiais usados como eletrodos foram apresentadas na Figura 2.8.

A Figura 4.8 mostra curvas J vs. V obtidas com amostra *ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/MEH-PPV(460 nm)/Al*. Sendo a função trabalho próxima à energia *HOMO* do material e a barreira da interface polímero/*Al* aproximadamente 1,4 eV é de se esperar que haverá mais injeção de lacunas do que de elétrons em dispositivos deste tipo. Dessa maneira, teremos um contato ôhmico para lacunas e bloqueante para elétrons. A figura é apresentada em duas escalas diferentes, linear e mono-log, no intervalo de tensão -15 a 15 V, no intervalo de temperatura de 140 K a 300 K sob vácuo de aproximadamente 10^{-6} mbar a amostra possui espessura $d = 460$ nm e área ativa $A = 9 \times 10^{-2}$ cm². A medida apresentada na Figura 4.8 foi realizada em Agosto de 2008, logo após a fabricação dos dispositivos.

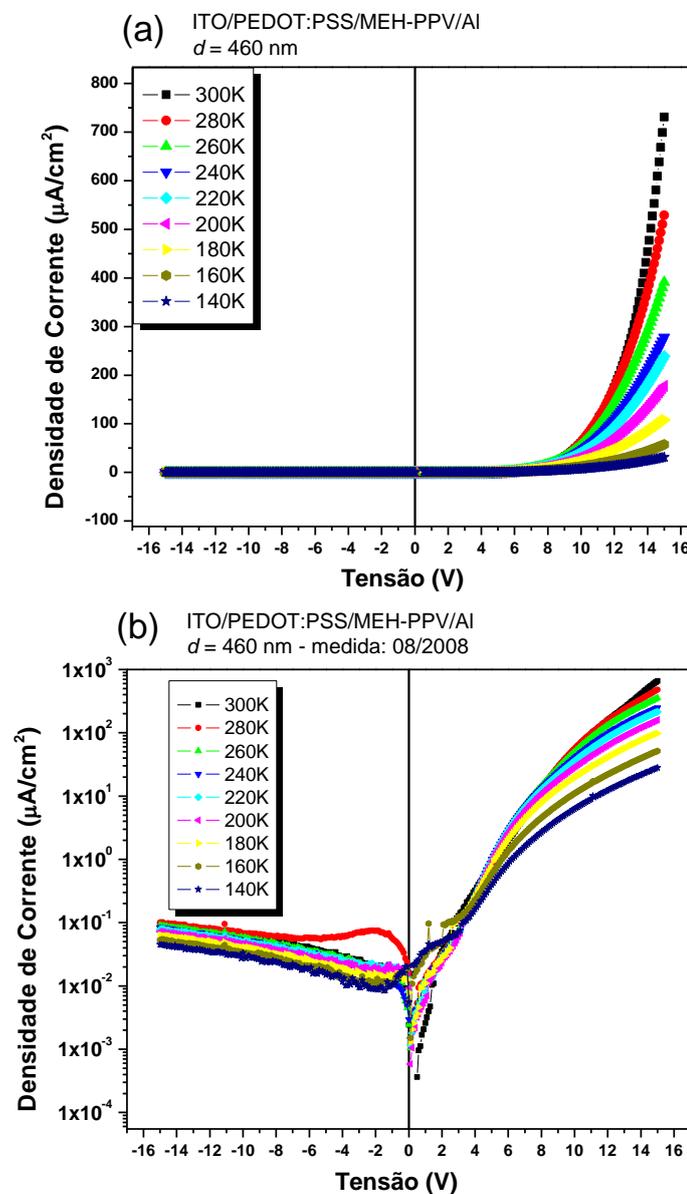


Figura 4.8 – Curvas vs. V , em escala linear e mono-log obtida com a – *ITO/PEDOT:PSS/ MEH-PPV/Al*: (a) e (b) medida realizada em 08/2008 em escala linear e mono-log, respectivamente.

A Figura 4.9 mostra curvas J vs. V obtidas com a amostra *ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/MEH-PPV(460 nm)/Al*. A figura é apresentada em duas escalas diferentes, linear e mono-log, no intervalo de tensão -15 a 15 V. No intervalo de temperatura de 140 K a 300 K sob vácuo de aproximadamente 10^{-6} mbar a amostra possui espessura $d = 460$ nm e área ativa $A = 9 \times 10^{-2}$ cm². A medida apresentada na Figura 4.9 foi realizada em Março de 2009, o dispositivo foi fabricado em Agosto de 2008.

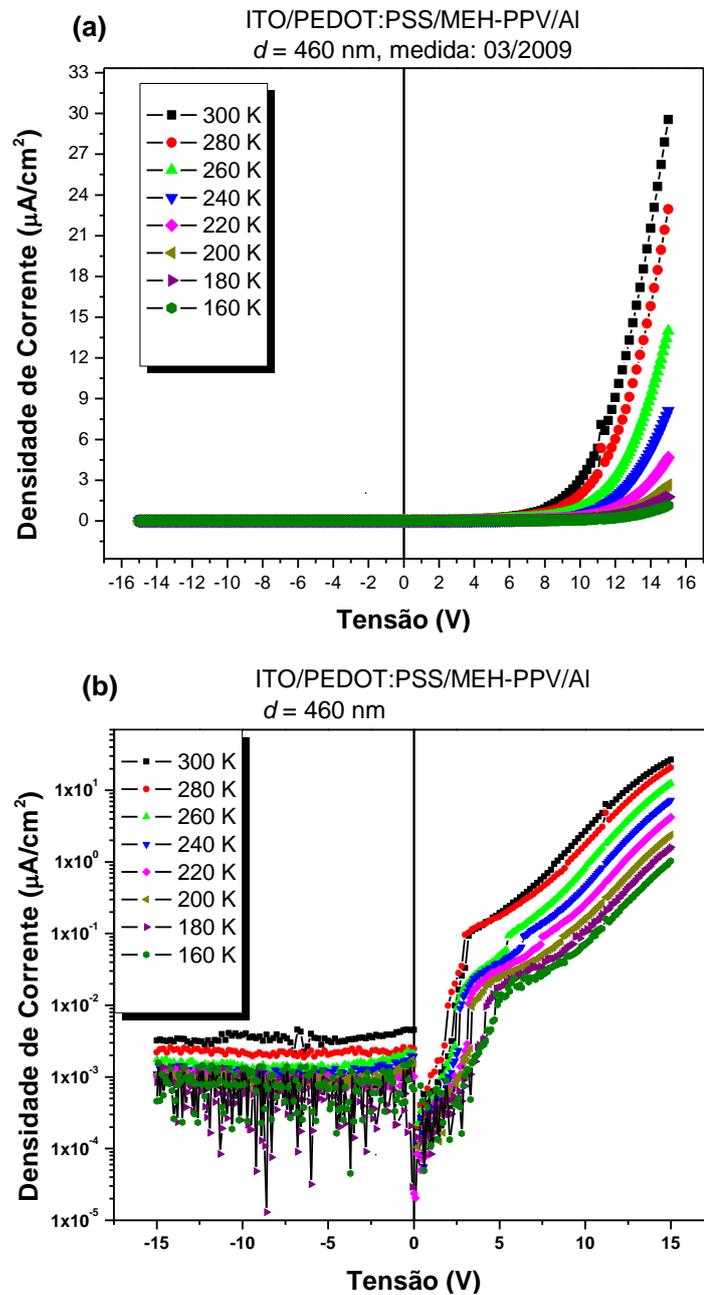


Figura 4.9 – Curvas J vs. V , em escala linear e mono-log obtida com a – *ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al*: (a) e (b) medida realizada em 03/2009 em escala linear e mono-log, respectivamente

As Figura 4.8a e Figura 4.9a mostram que a densidade de corrente da amostra *ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al* apresenta um comportamento típico de diodos retificadores. Em escala mono-log, Figura 4.9b, é possível verificar que J , em modo reverso, é praticamente constante.. Enquanto que o valor de J mantém-se constante a 10^{-2} - 10^{-3} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ no resultado apresentado na Figura 4.9b, para a medida apresentada na Figura 4.8b, J tende suavemente a 10^{-1} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ou seja, aumenta com a tensão aplicada. Em ambos os casos, observa-se um aumento em J de 3 ordens de grandeza no intervalo de tensão $0 < V < 0,5$ V e para $V > 0,5$ V a densidade de corrente sobe suavemente com a tensão tendendo a um valor de 10^3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a medida realizada em 08/2008 e de 10^1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a medida realizada em 03/2009. Das curvas obtidas, fica claro que a densidade de corrente é maior quando o *ITO* é polarizado positivamente. Esta retificação já é esperada para o caso quando o segundo eletrodo é alumínio, a função trabalho do *ITO* é de 4,8 eV e do alumínio de 4,1 eV, os portadores injetados pelo *ITO* encontram uma barreira de aproximadamente 0,2 eV já os portadores injetados no alumínio são submetidos a uma barreira de $\sim 1,4$ eV, (25).

As Figura 4.8 e Figura 4.9 mostram também a influência da temperatura nos dispositivos, é possível observar que os dispositivos chegam a ganhar até duas ordens de grandeza na densidade de corrente com o aumento da temperatura de 140K para 300K, isto tanto para medidas realizadas em 08/2008 quanto 03/2009.

Outra característica interessante na caracterização corrente-tensão, está relacionada com a espessura do dispositivo estudado, abaixo a Figura 4.10 ilustra os resultados do dispositivo do tipo *ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al*, cuja espessura da camada polimérica é de, aproximadamente 70 nm (*Amostra #02*).

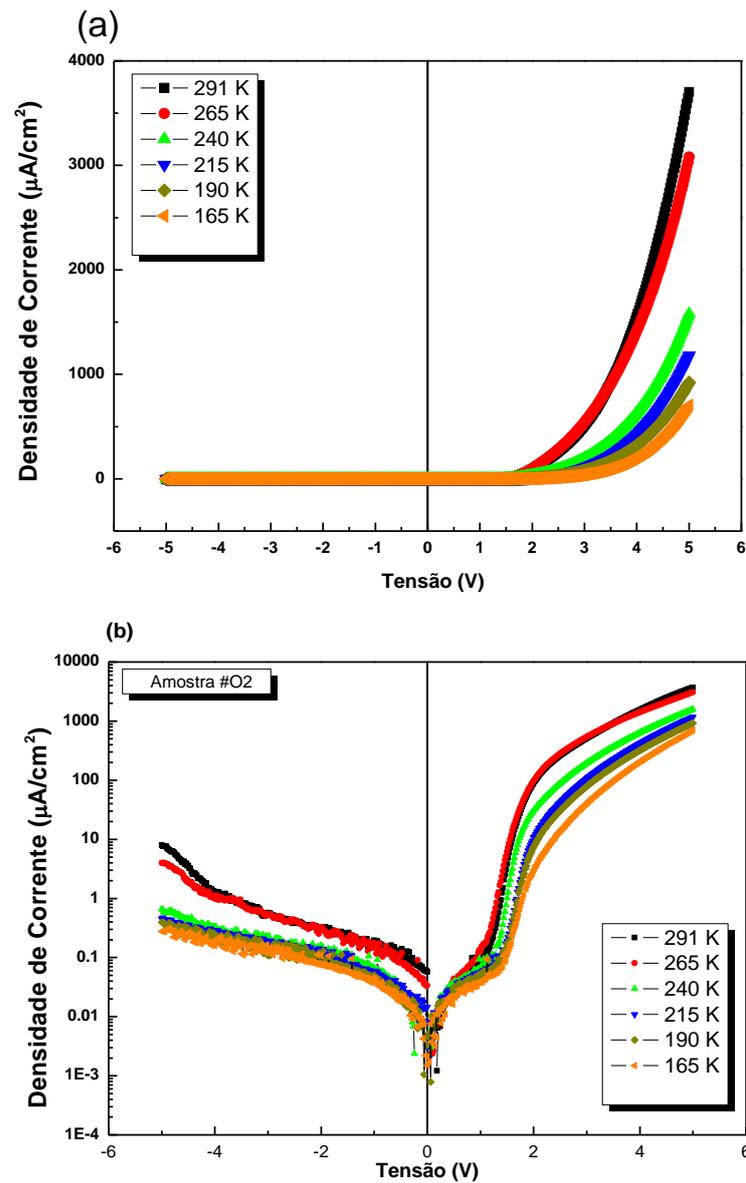


Figura 4.10 – Curvas J vs. V , em escala linear e mono-log obtidas com a amostra – ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al cuja espessura é de aproximadamente 70 nm.

Um primeiro efeito a ser observado é no valor da densidade de corrente para a amostra #02, que é cerca de 5 vezes maior do que para a amostra de espessura 460 nm. Esta medida foi realizada logo após a amostra ter sido fabricada. Para este dispositivo, em tensão direta a densidade de corrente aumenta lentamente para tensões abaixo de 1 V, seguido de uma subida abrupta no intervalo de tensão $1 < V < 2$ V, para $V > 2$ V a densidade de corrente no dispositivo tende a um valor estacionário em torno de $4000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. No modo reverso, não há injeção para as medidas 03/2009, 08/2008 e amostra #02.

É possível verificar nas figuras uma perfeita retificação, e que a tensão de operação tende a aumentar conforme diminuimos a temperatura. Acreditávamos que o efeito de injeção fosse controlado por barreira Schottky, mas o ajuste para tal mecanismo de injeção desmentiu nossa hipótese. Aplicando a equação 2.14, nas curvas experimentais apresentadas acima, encontramos que o fator de idealidade, $n = 5,17$ o que não se ajusta ao modelo de uma barreira Schottky. Algumas análises complementares são necessárias para se obter qual o mecanismo de injeção governa o dispositivo. Os ajustes que faremos são apresentados abaixo e são: *SCLC*, *Richardson-Schottky*, *Fowler-Nordheim* e *Arkipov*.

4.3 Modelos para J vs. V

Neste item serão apresentados ajustes dos modelos de condução apresentados na seção 2, dentre estes ajustes estão: Poole-Frenkel com *SCLC* livre de armadilhas, *SCLC*, Fowler-Nordheim, Poole-Frenkel e o modelo de Arkipov.

4.3.1 Corrente Limitada por Carga Espacial – *SCLC*

A condução limitada por carga espacial ocorre quando a corrente torna-se limitada pelo acúmulo de portadores no interior da amostra. O fluxo de corrente entre eletrodos será então dependente da concentração de cargas, propriedades de injeção dos eletrodos, a mobilidade dos portadores e das características das armadilhas do dielétrico. No caso de eletrodo ôhmico, e na presença de armadilhas rasas a densidade de corrente é expressa pela equação 2.5, esta equação é fortemente dependente da espessura do dispositivo. Sob campo elétrico elevado, a densidade de portadores cresce muito diminuindo a probabilidade de captura pelas armadilhas. Na situação de saturação os portadores passam a se movimentar com uma mobilidade maior (mobilidade livre). O valor de θ muda de um valor muito pequeno para o valor unitário e a densidade de corrente cresce rapidamente com a tensão. Após esta

fase a densidade de corrente passa a ser novamente determinada pela carga espacial formada pelos portadores livres, *SCLC*. A Figura 4.11 (abaixo) tem como finalidade mostrar as regiões onde a corrente é limitada por carga espacial levando em consideração uma distribuição gaussiana de armadilhas.

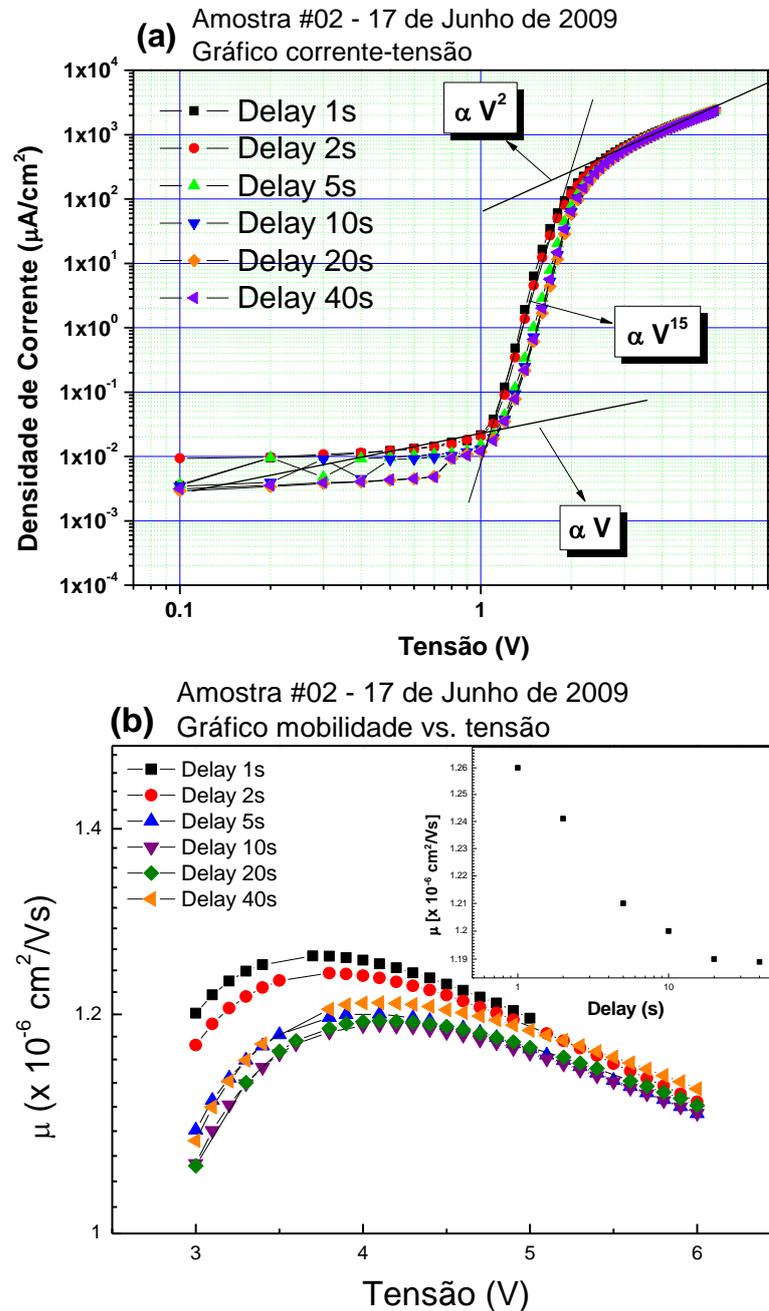


Figura 4.11 – Ajuste *SCLC* em diferentes regiões, ôhmica, armadilhas superficiais e livre de armadilhas. Em (a) densidade de corrente tensão em escala log-log e (b) mobilidade vs. tensão obtida através da Figura 4.11a.

A Figura 4.11a apresenta três regiões características de corrente limitada por carga espacial e são descritas pelas equações 2.5, 2.7 e 2.8, onde o valor de r na equação 2.7 é $r = 14$. Na região livre de armadilhas αV^2 foi possível obter a mobilidade para a amostra em questão. A mobilidade obtida está entre $1,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $1,25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, sendo o menor valor para o caso onde a tensão foi aplicada em intervalos de 40s (delay de 40s) e o valor maior foi obtido aplicando a tensão em intervalos de 1s (delay de 1s). A mobilidade foi obtida utilizando a equação 2.5. Obtido o valor da mobilidade podemos utilizar a equação 2.8 e obter a densidade de portadores livres no material. Utilizando os valores de mobilidade encontrados acima e mostrados na Figura 4.11b encontramos a densidade de portadores livres, N_0 , no intervalo de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} - 1,79 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. O dispositivo da amostra#02 não apresentou a região com armadilhas superficiais, porém é possível observar a região com uma densidade exponencial de armadilhas, onde a densidade de corrente é descrita pela equação 2.7. Utilizando esta expressão encontramos que a densidade de armadilhas no material polimérico é de $N_t = 5,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

Na Figura 4.11b apresentamos o gráfico mobilidade vs. tensão para diferentes valores de “delay” e percebemos que a mobilidade diminui conforme aumentamos o “delay” entre as tensões. A pequena discrepância na mobilidade conforme variamos o “delay” entre a tensão aplicada está relacionada com o fator de modulação da mobilidade, $\theta = \frac{N_0}{N_{Total}}$, que é relação entre a densidade de cargas livres e a densidade de carga total na amostra. Devido a presença de armadilhas (*trapping*) no material a densidade de carga livre diminui com o tempo e conseqüentemente o fator θ também diminui com o tempo de aplicação de um determinado passo de tensão e juntamente com ele a mobilidade também diminui. O gráfico dentro da Figura 4.11b mostra esta pequena variação da mobilidade em função do tempo de delay. Esperava-se encontrar a mobilidade independente do campo elétrico, porém isto não foi observado, isto se deve ao fato de a mobilidade na região livre de armadilhas depender do campo elétrico aplicado, $\mu(E)$, efeito Poole-Frenkel.

4.3.2 Poole-Frenkel com SCLC Livre de Armadilhas

A figura abaixo apresenta a caracterização corrente-tensão onde se leva em conta o efeito Poole-Frenkel dado pela equação 2.10, para a amostra E3 medida em 03/2009.

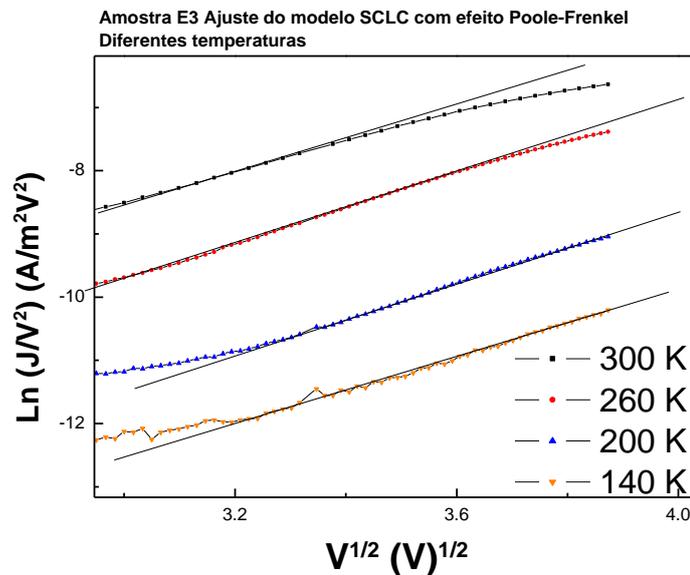


Figura 4.12 – Gráfico segundo o modelos de corrente limitada por carga espacial com mobilidade do tipo Poole-Frenkel.

A Figura 4.12 mostra o comportamento da amostra E3/03/2009 segundo o modelo de corrente limitada por carga espacial com a mobilidade do tipo Poole-Frenkel, observa-se que os resultados desviam de um comportamento linear a partir de $V = 12,25 V$ e $V = 13,7V$ para as temperaturas $T = 260 K$ e $T = 300 K$, respectivamente, e para baixas temperaturas as curvas são praticamente lineares para $V > 10 V$

Através deste modelo como foi descrito anteriormente é possível estimar a dependência da mobilidade a campo zero em função da temperatura bem como o campo zero que nos fornece informações sobre a dependência da mobilidade com o campo. A Figura 4.13 mostra estas informações para as medidas realizadas em 08/2008, 03/2009 e amostra #02.

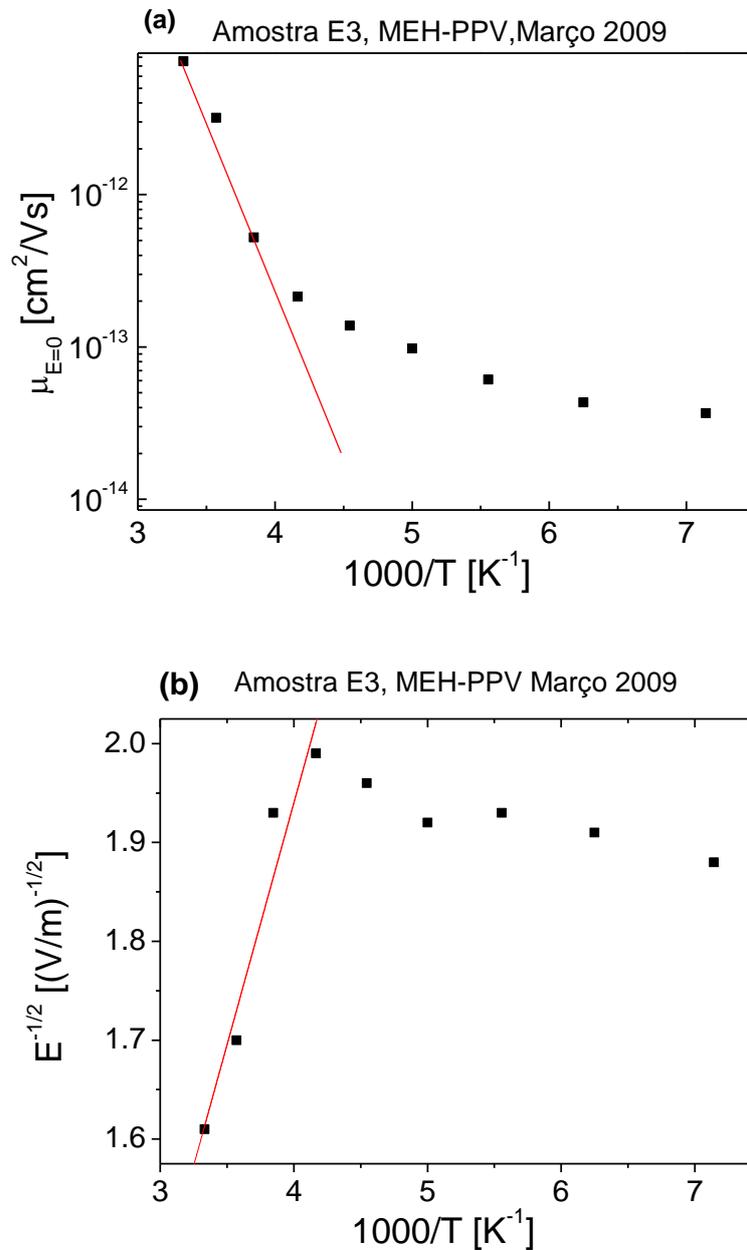


Figura 4.13 – Gráfico de Arrhenius da mobilidade a campo zero $\mu_{E=0}$ pelo inverso da temperatura (a) e $E_0^{-1/2}$ em (b).

Os gráficos apresentados na Figura 4.13(a) e (b) foram obtidos através da equação 2.9 e o respectivo significado de cada parâmetro apresentado em tal equação. A mobilidade das lacunas a campo zero é mostrada na Figura 4.13a. Ela aumenta até 2 ordens de grandeza quando a temperatura aumenta de 250-300K. Foi observado um comportamento termicamente ativado de acordo com a energia de ativação $\Delta=0,34 eV$ e um pré fator $\mu_0=5,51 \times 10^{-6} cm^2/Vs$. Tal comportamento tem sido observado em polímeros molecularmente dopados, (70) e em *MEH-PPV*, (101). Os resultados experimentais mostraram que há uma

dependência linear de $E_0^{-1/2}$ com o inverso da temperatura com os parâmetros $B = 4,22 \times 10^{-5}$ e $T_0 \approx 299 - 622\text{K}$, o que segundo Gill, (76), mostra um excelente acordo da mobilidade encontrada aqui com a mobilidade determinada através da técnica *ToF*.

4.3.3 Tunelamento Fowler-Nordheim

Dando continuidade ao ajuste das medidas de densidade de corrente-tensão, estudaremos agora o modelo de tunelamento Fowler-Nordheim. Este modelo despreza os efeitos de carga imagem e a corrente de injeção é descrita pela equação 2.13. Afim de determinar se há uma concordância dos dados experimentais com o modelo *FN* fizemos o gráfico $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$ vs. $\frac{1}{E}$, como está apresentado abaixo. Também apresentamos gráfico comparativo de amostras de espessuras diferentes, para identificar a influência da espessura na tensão de operação dos dispositivos estudados.

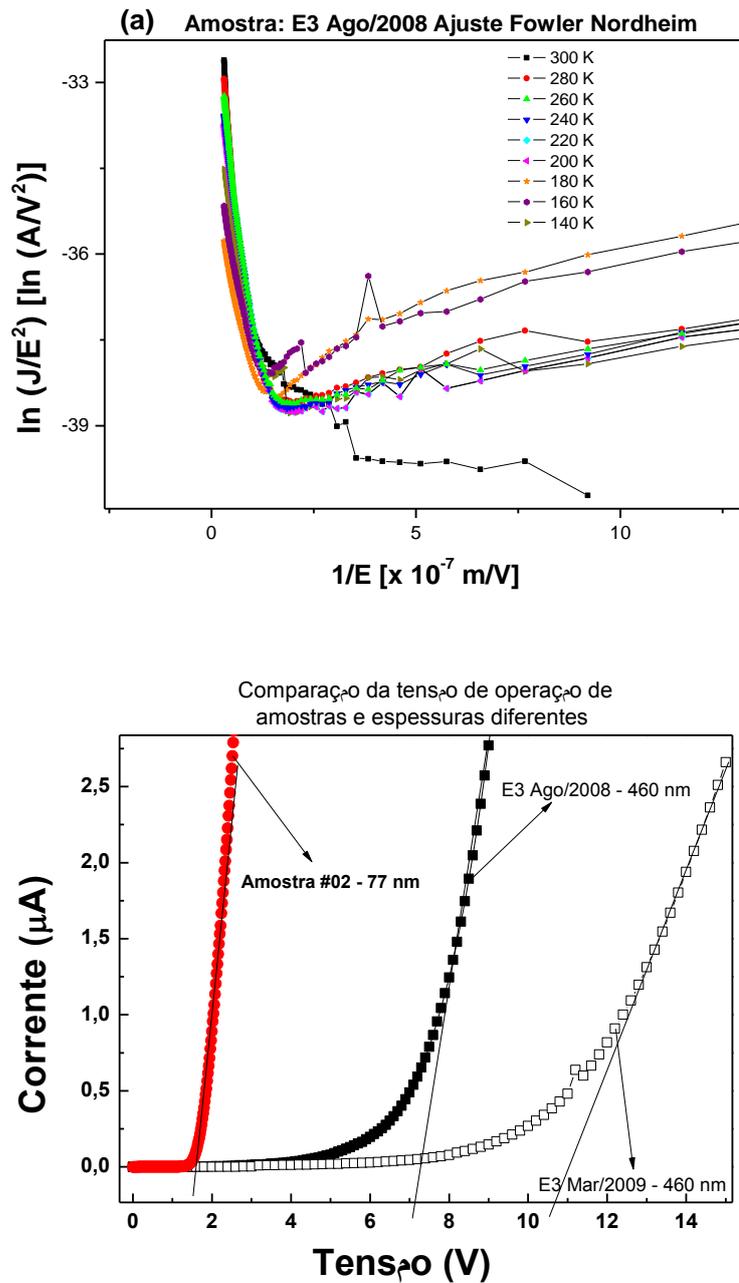


Figura 4.14 – Gráficos obtidos através do ajuste de modelo de tunelamento Fowler-Nordheim. Em (a) foi plotado $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ para temperaturas no intervalo 140 – 300 K para a amostra 08/2008 e em (b) gráfico corrente-tensão comparando a tensão de ligação para duas amostras de espessuras diferentes e datas diferentes.

A teoria *FN* prediz que o gráfico na escala $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ estará próximo de um comportamento linear, quando acima da tensão de operação⁷. Na Figura 4.14a, podemos verificar que para campo elétrico mais intenso, acima de 5 MV/m todas as curvas se

⁷ Tensão de operação: tensão no qual a densidade de corrente no dispositivo começa a aumentar exponencialmente.

aproximam de uma reta, porém contrariando a teoria, há uma forte dependência da densidade de corrente com a temperatura, como pode ser observado na Figura 4.14a e Figura 4.8a. O modelo *FN* prediz que não há dependência com a temperatura, com isso somos obrigados a descartar tal modelo. Para campos de menor intensidade o efeito do campo passa a ser desprezível e temos apenas a contribuição dos portadores termicamente ativados. Quando a região onde consideramos o modelo *FN*, começa a se afastar de uma reta o valor de tensão correspondente é exatamente a tensão de operação, estes valores são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Tabela com valores da tensão de operação para os dispositivos estudados

Amostra	Tensão de Operação (V) ^(*)	Espessura (nm)
Amostra #02	0,55	70
08/2008	6,8	460
03/2009	7,8	460

(*) Os valores da tensão de operação da tabela 4.2 diferem dos valores apresentados na figura 4.14b devido a escala.

Nota-se que o valor da tensão de operação aumenta com a espessura do dispositivo, aumenta de 0,55V da amostra #02, para 6,8V da amostra 08/2008, há um aumento na tensão de operação conforme a degradação do dispositivo se torna mais evidente, pois o período entre a fabricação e data do dispositivo ultrapassa seis meses, isso pode ser visto com as medidas realizadas em 08/2008 e 03/2009. Mostrando claramente que a caracterização *I-V* depende tanto da espessura quanto do nível de degradação dos dispositivos.

4.3.4 Modelo de Arkhipov

Considerando a natureza desordenada dos materiais poliméricos Arkhipov e colaboradores desenvolveram um modelo que supõe que o transporte de carga em um *PLED* ocorra por *hopping* através de uma distribuição gaussiana de barreiras de potencial. Na Figura 4.2 o espectro de absorção do filme de *MEH-PPV* apresenta uma larga banda com grande semelhança a uma distribuição gaussiana. Este resultado apresenta uma constatação empírica

de que a distribuição de barreiras de potencial nas interfaces eletrodos/polímero seja semelhante a tal distribuição. Além disso, o modelo de Arkhipov considera também a possibilidade de que haja recombinação do portador de carga injetado com sua carga imagem. A equação final foi apresentada na subseção 2.4.4 e é apresentada pela equação 2.19.

No modelo de Arkhipov, a densidade de corrente é fortemente dependente da temperatura, pois considera o transporte de carga via *hopping*. Este fato faz com que este modelo não apresente um bom ajuste das curvas experimentais para o modo de polarização reversa. Contudo, o modelo ajusta as curvas de polarização direta. Os ajustes dos resultados experimentais em modo direto pelo modelo de Arkhipov estão apresentados na Figura 4.15.

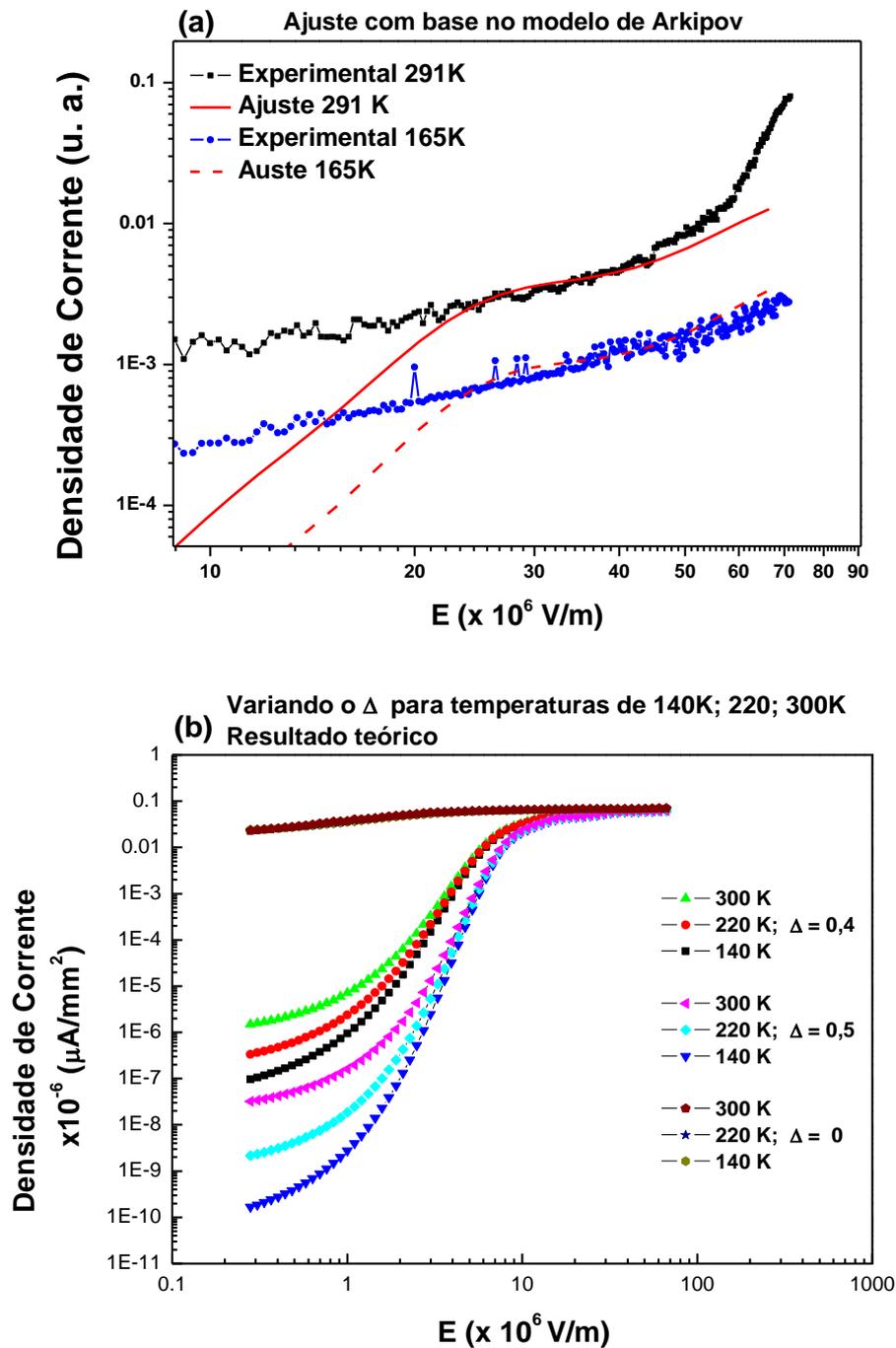


Figura 4.15 – (a) Ajuste do modelo de injeção e tunelamento de Arkhipov, em (b) simulação do modelo de tunelamento e injeção de Arkhipov para 3 temperaturas e altura de barreiras diferentes.

O ajuste do modelo de Arkhipov foi possível apenas para tensão reversa (vide 4.15) e em uma faixa reduzida de campo elétrico (25 -45 MV/m). O ajuste para tensão reversa deve-se ao fato de que o portador “enxerga” uma barreira de potencial, em $\sim 1,4$ eV, devido a interface polímero/Al. Em tensão direta o dispositivo apresenta um contato ôhmico e neste

caso temos efeitos de volume e não de injeção. Com a finalidade de analisarmos o comportamento do modelo de *Arkhipov* a Figura 4.15b apresenta os dados para as temperaturas de 140, 220 e 300K e altura de barreiras de 0, 0,4 e 0,5eV. O modelo depende fortemente da temperatura, sendo que a densidade de corrente chega a aumentar mil vezes de 140K para 300K. Outra característica importante e já esperada é a dependência com a altura da barreira, densidade de corrente chega a aumentar neste caso 7 ordens de grandeza quando comparamos os resultados obtidos para um contato completamente ôhmico ($\Delta = 0$) para o caso onde temos uma barreira próxima a da interface *ITO/polímero* (*MEH-PPV* ou *MDMO-PPV*) ($\Delta = 0,4$)

4.4 Modelos de Transiente para Estimar a Mobilidade

4.4.1 Tempo de Vôo (*ToF*)

Nesta seção serão mostrados os resultados obtidos, tanto para a amostra de *MEH-PPV* quanto para o *MDMO-PPV*, das medidas de tempo de vôo (*ToF*) para estimar a mobilidade dos portadores de carga. As medidas de *ToF* foram realizadas como descrito na subseção 2.5.1. A Tabela 4.2 mostra os dispositivos utilizados durante as medidas de tempo de vôo.

Tabela 4.2 – Tabela com os informações dos dispositivos utilizados nas medidas de tempo de vôo, tais como: código, material e data de medida

Amostras Utilizadas nas Medidas de Tempo de Vôo			
Código	Material	Data de Medida	Espessura (nm)
B	MDMO-PPV	04/07/2008	186
O14		09/04/2008	400
		17/04/2008	
		20/05/2008	
O2		12/03/2008	240
O13		07/05/2008	400
		20/05/2008	
	04/06/2008		
E3	MEH-PPV	21/11/2008	460

Abaixo, na Figura 4.16a são mostrados os resultados do dispositivo: O2 (240 nm), onde foi possível observar o transiente de *ToF* no intervalo de tensão de 4V – 10V, outros resultados também foram obtidos para as demais amostras apresentadas na Tabela 4.2 e com a tensão aplicada tanto no *ITO* quanto no *Al*, com a finalidade de obtermos também a mobilidade dos elétrons, além da mobilidade de lacunas. Na Figura 4.16b, apresentamos os resultados da mobilidade obtidos para todas as amostras citadas na tabela acima.

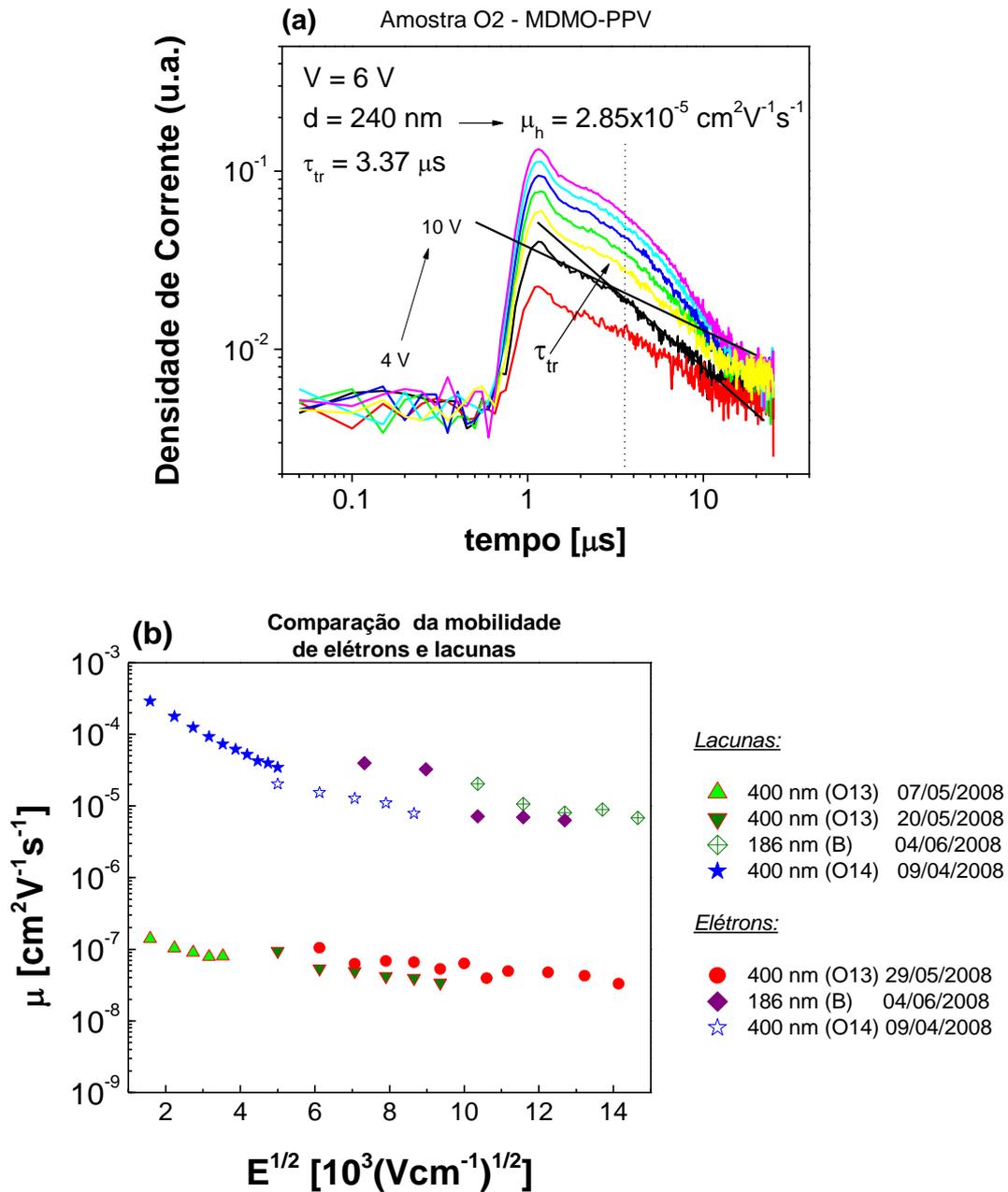


Figura 4.16 – Resultados obtidos através da técnica de voo – *ToF*. Em (a) transiente de corrente da amostra O2 cuja espessura é de 240 nm e (b) mobilidade dos dispositivos listados anteriormente.

Os dispositivos apresentados na Tabela 4.2 apresentaram uma boa resposta do transiente de corrente para o método *ToF*, sendo a faixa de operação bem ampla, de 1V até 100V para os dispositivos a base de *MDMO-PPV*, já para a amostra E3 a faixa de operação esteve no intervalo de 1V - 22V. O fato do *MEH-PPV* ter apresentado um menor intervalo de operação se deve ao fato do dispositivo ter sido submetido a campos elétricos intensos por um longo período, pois este mesmo dispositivo foi utilizado para as medidas de corrente-tensão e outras técnicas de mobilidade que ainda serão apresentadas. Apesar da limitação da faixa de tensão os resultados da mobilidade para o dispositivo E3, estão de bom acordo com os valores encontrados na literatura, (57,102), bem como para os dispositivos a base de *MDMO-PPV* apresentados na Tabela 4.2.

Analisando os resultados apresentados na Figura 4.16b é possível observar diversas relações, tais como: a dependência da mobilidade com a tensão aplicada, espessura e degradação do dispositivo, além da diferença de mobilidade das lacunas e dos elétrons. Em todos os casos a mobilidade decai com a tensão aplicada e o valor da mobilidade determinada está no intervalo de 10^{-7} – 10^{-3} cm²/V.s, sendo os maiores valores obtidos para amostras medidas logo após a sua fabricação e para baixos campos elétricos. É possível observar, também que a mobilidade é maior conforme a espessura é reduzida, chegando a ganhar até 4 ordens de grandeza. Com o intuito de analisar a degradação desses dispositivos com base ao seu valor de mobilidade, algumas medidas realizadas em datas distintas apresentaram uma redução em seu valor, cerca de uma ordem de grandeza.

4.4.2 DI-SCLC (Dark Injection)

A técnica *DI-SCLC* consiste em aplicar um pulso de tensão exatamente acima da região onde o mecanismo de condução do dispositivo é o *SCLC*. Uma vez realizado a caracterização corrente-tensão é possível obter a partir de qual valor de tensão será necessário aplicar o pulso de tensão. As medidas de *DI-SCLC* foram realizadas nos dispositivos de *MEH-PPV* variando parâmetros como, presença de luz ou não e aplicação do pulso de tensão tanto no *ITO* quanto no *Al*. Uma comparação dos resultados obtidos através da variação dos parâmetros citados acima observou que o valor da mobilidade não sofreu alteração

independente do parâmetro utilizado. Um terceiro parâmetro utilizado foi realizar as medidas em períodos diferentes e com isso foi possível observar a degradação do dispositivo.

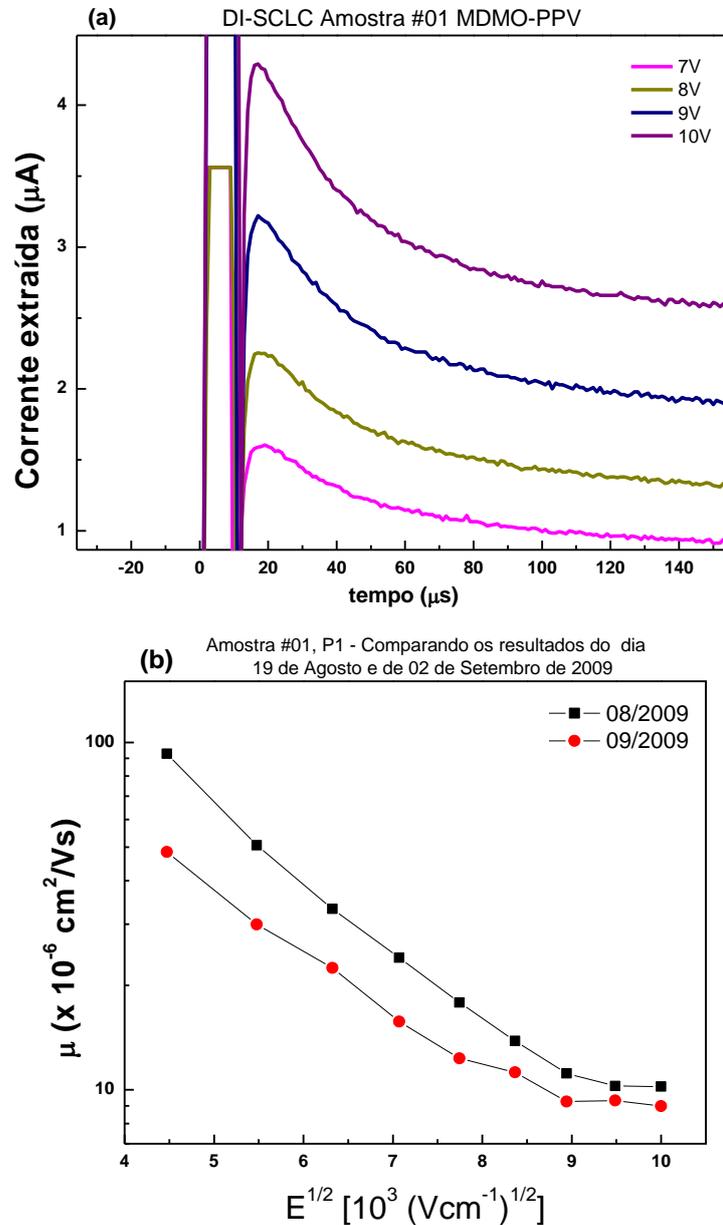


Figura 4.17 – em (a) transiente de densidade de corrente para alguns valores de tensão para o pulso aplicado no ITO, em (b) mobilidade obtida através do tempo de DI, τ_{DI} .

A utilização de uma técnica complementar para estimar o valor da mobilidade é de interesse científico devido ao fato de que técnicas convencionais, tais como o *ToF* são relativamente caras, por necessitar de um pulso de laser para gerar uma pequena lâmina de portadores de carga. A técnica *DI-SCLC* foi escolhida para estimar a mobilidade por ser

relativamente simples e não necessitar de um pulso de laser. Um fato que pode ir contra a técnica *DI-SCLC* é o valor da tensão no qual o dispositivo começa a ter seu comportamento descrito por *SCLC*. Se o valor de tensão for relativamente alto, acima de 10V há necessidade da utilização de amplificadores de pulso, o que não foi utilizado neste trabalho.

A mobilidade estimada este entre 10^{-4} – 10^{-5} cm^2/Vs para a medida realizada em agosto de 2009 e 5×10^{-5} – 1×10^{-5} cm^2/Vs para a medida realizada em setembro de 2009. Houve uma redução de uma ordem de grandeza na mobilidade quando a amostra foi medida 30 dias após a sua fabricação. O valor da mobilidade encontrada está de acordo com o valor encontrado na literatura, (103) bem como com o obtido através da técnica mais utilizada, *ToF*. Sobre os valores a mobilidade decai com o aumento da intensidade do campo aplicado, seguindo as tendências encontradas anteriormente neste trabalho. Resultados para tempos posteriores não foram possíveis devido à baixa intensidade do transiente de corrente.

4.4.3 CELIV (Charge Extraction Linearly Increasing Voltage)

A técnica de tempo de voo é o método básico para a avaliação da mobilidade dos portadores de carga. Quando se estuda materiais de baixa espessura, poucas centenas de nanômetros há a possibilidade de que o pacote de portadores gerados através do pulso de laser seja da ordem da espessura da amostra, fazendo com que o tempo de trânsito para este pacote percorrer todo o material seja menor do que o tempo real. Dessa forma, a mobilidade estimada através deste tempo de trânsito é superestimada. Assim a técnica de tempo de voo passa a não ser útil para determinar a mobilidade nestes materiais. Devido a esta limitação Juška *et al*, sugeriram um novo método para determinar a mobilidade dos portadores e a condutividade do volume, baseado em extração de portadores de carga em equilíbrio, (95).

As medidas de *CELIV* foram descritas detalhadamente na subseção 3.2.3. Em inúmeros casos a técnica *CELIV* não consegue extrair os portadores em equilíbrio, pois o material apresenta uma baixa condutividade, nestes casos é utilizado um método similar onde é aplicado um pulso de laser no dispositivo para gerar portadores e subsequentemente aplica-se a rampa de tensão para extrair estes portadores e com isso determinar o tempo máximo de

extração e através dele estimar a mobilidade. Neste trabalho utilizamos esta variação conhecida como *foto-CELIV*.

As medidas de *foto-CELIV* apresentadas nesta seção foram realizadas em um período espaçado de 50 dias (cinquenta dias) e com uma rampa de tensão variando de 5 V até 10 V, e a frequência dos pulsos aplicados foi de 1 kHz. Na teoria temos que quando $\Delta J \approx J(0)$, a mobilidade pode ser estimada através da relação apresentada na equação 2.2. Para obter a relação citada acima, transcorre de duas maneiras, a primeira variando a espessura do material, a segunda maneira é variando a taxa de tensão até ajustar a igualdade da condição desejada, com $A = \frac{V}{t}$, onde V é a rampa de tensão e t é o inverso da frequência dos pulsos aplicados.

Figura 4.18 apresenta o transiente de *foto-CELIV* para a amostra *E3* e os detalhes dos parâmetros necessários para estimar a mobilidade, na mesma figura apresentamos também o gráfico mono-log da mobilidade e condutividade versus a raiz do campo elétrico.

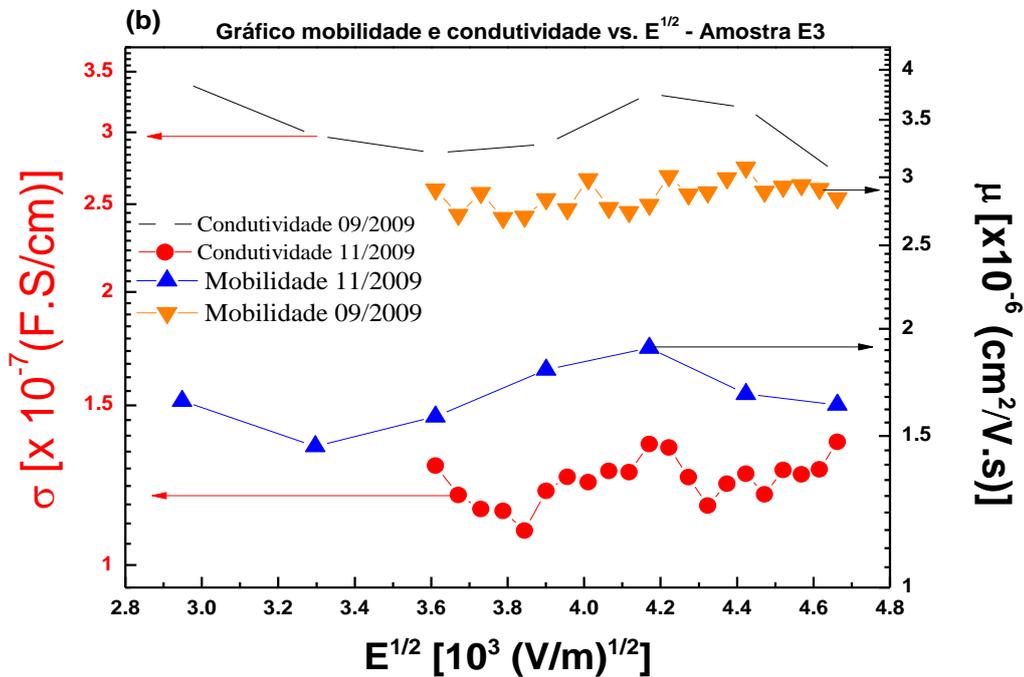
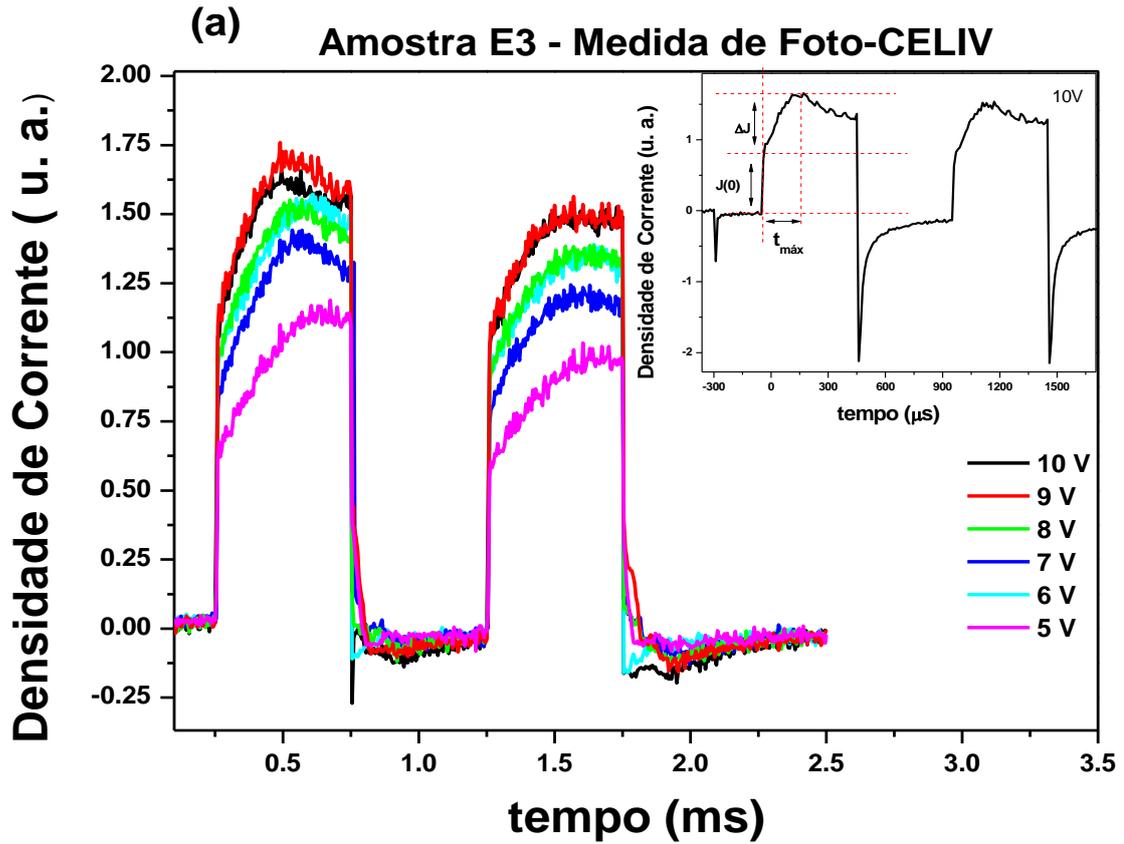


Figura 4.18 – (a) Gráfico da técnica foto-CELIV para amostra E3. Na parte interna está ilustrado onde se localiza cada parâmetro necessário para estimar a mobilidade. Em (b) Gráfico de mobilidade e condutividade vs. $E^{1/2}$ para amostra E3 obtida em períodos diferentes.

Na Figura 4.18a observa-se que a intensidade do transiente de fotocorrente diminui conforme a tensão aplicada diminui. Observamos também que o $t_{máx}$ diminui com o aumento da tensão aplicada, por outro lado tanto a mobilidade quanto a condutividade tem uma dependência quase que constante com a raiz quadrada do campo aplicado. Os valores encontrados na literatura para derivados de *PPV* obtidos através da técnica *CELIV* ou *foto-CELIV*, foram de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, (104,105), e estes resultados também estão de acordo com os demais obtidos neste trabalho.

O método *foto-CELIV* foi desenvolvido para determinar a recombinação cinética dos portadores de carga, neste método a amostra é iluminada por um pulso de luz de energia equivalente a energia máxima de absorção do material estudado. Neste método o primeiro pulso de tensão é utilizado para determinar a mobilidade do material e o segundo foi utilizado para determinar a quantidade de portadores extraídos, a quantidade de portadores extraídos foi constante para todos os valores de tensão aplicados, vide Figura 4.18a. Na Figura 4.19 apresentamos o gráfico relativo da extração de carga versus o tempo de aplicação do pulso de tensão para os valores de 5V e 10V, para comparação.

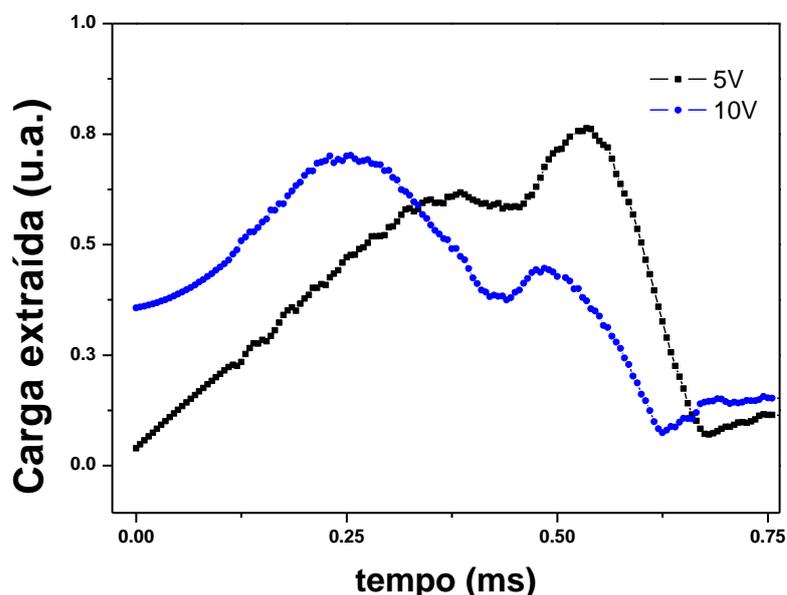


Figura 4.19 – Gráfico relativo da extração de carga em função do tempo do pulso de tensão.

Segundo a Figura 4.19 a extração de carga é máxima quando tempo é máximo, como é relatado na literatura, (95,96). A quantidade relativa máxima de carga extraída para cada tensão aplicada é a praticamente a mesma. A extração aumenta com o tempo de tensão

aplicada atingindo o máximo para o $t_{máx}$, seguindo de uma queda na extração dos portadores quando o pulso de tensão é removido. A quantidade de portadores extraídos encontrada é de $1,3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

4.4.4 Comparação entre as técnicas utilizadas para estimar a mobilidade

As configurações das técnicas *ToF* e *CELIV* e suas respectivas respostas são ilustradas na Figura 4.20, a configuração da técnica *DI-SCLC* foi omitida por ser similar a técnica *CELIV*, substituindo apenas a rampa por um pulso de tensão. No *ToF*, a estrutura tipo sanduíche é iluminada através de um eletrodo transparente por um curto flash de laser, e as cargas são geradas dentro de uma estreita região l_g . As cargas fotogeradas são levadas de um eletrodo a outro de distância d sob um campo elétrico externo E . Se a largura da região onde as cargas são geradas é muito menor do que a distância entre os eletrodos $l_g < d/10$, a resposta da corrente tem uma formato retangular na ausência de dispersão. Porém os materiais estudados são bastante dispersivos, dessa forma para analisar o “momento” no qual o pacote de cargas fotogeradas alcança o eletrodo oposto é necessário fazer o gráfico de $\ln(J)$ vs. $\ln(t)$ e o tempo de trânsito é determinado pela intersecção de duas retas de inclinações diferentes, em regra a soma das inclinações dessas retas é -2. Para materiais dispersivos nem sempre o valor encontrado é este, (78). Neste trabalho os valores da inclinação estiveram no intervalo -1,3 a -4,9. A mobilidade é calculada através da relação 2.21 e requer que o campo elétrico seja distribuído uniformemente por toda a amostra e bem definido. A condição é mantida limitando o número de cargas a 10% da carga capacitiva – CV , onde C é a capacitância geométrica da amostra e V a tensão aplicada. Segundo Skotheim *et AL.* (106) a concentração de carga é, então, $c(\text{cm}^{-3}) = 0,1 \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 E}{ae} \right)$, usando $d = 460 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $E = 2,1 \times 10^5 \text{ V/cm}$ e $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ e $\varepsilon \approx 3$ e $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$, a concentração de portadores encontrada foi de $c \approx 7,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

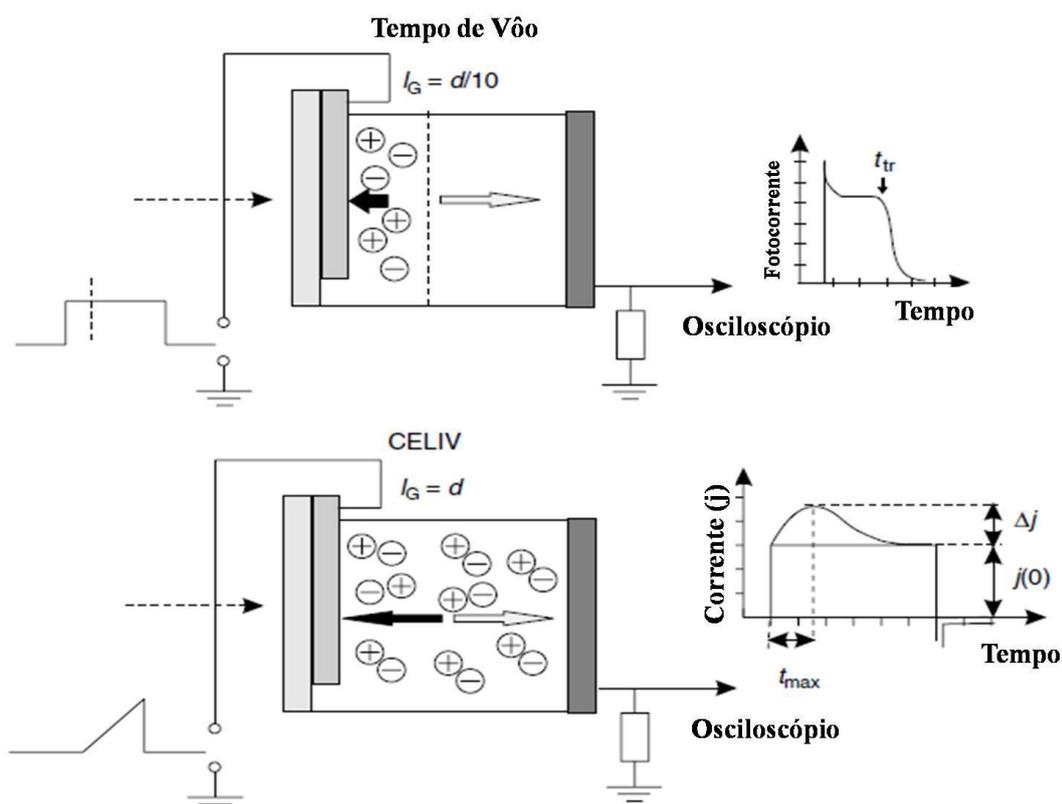


Figura 4.20 – Configurações experimentais e respostas típicas das técnicas de tempo de voo – *ToF*, e extração de carga por tensão linearmente crescente – *CELIV*.

Uma limitação do *ToF* apontada por Juška *et al* e discutida na subseção 2.5.2, (107), diz que o tempo de relaxação dielétrica, $\tau_\sigma = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma}$, relacionado com a condutividade por, $\sigma = ne\mu$, deve ser menor do que o tempo de transito dos portadores de carga, de outra forma, as cargas que são extraídas quando a voltagem DC é aplicada na amostra são suficientes para redistribuir o campo elétrico levando a uma dependência irregular (algumas vezes negativa) da mobilidade com o campo elétrico.

Juška e colaboradores desenvolveram uma técnica complementar ao *ToF*, no qual as cargas que causam a condutividade no escuro, são extraídas por um pulso de tensão triangular aplicado a um contato bloqueante da amostra (*CELIV*), (108). O campo elétrico arrasta as cargas através dos eletrodos, o qual dá um aumento no transiente de corrente, como está ilustrado na Figura 4.20.

Nas técnicas empregadas, o *ToF* é a única que nos permite determinar a mobilidade de ambos os portadores de carga, como foi demonstrado na subseção 4.4.1. A técnica *DI-SCLC* não distingue qual o tipo de portador está sendo medido já a *CELIV* estima a

mobilidade dos portadores majoritários. A utilização de diferentes técnicas nos permitiu a comparação das técnicas e verificar a concordância dos resultados. Em métodos mais utilizados, como o *ToF* muitas vezes é complicado encontrar a resposta do transiente de corrente quando se estuda dispositivos com espessuras menores do que 100 nm, pois neste caso temos que o pacote de portadores fotogerados seja da ordem do volume do dispositivo. O *CELIV* é uma poderosa técnica para determinar a mobilidade, permite uma medida precisa em função do campo elétrico e a forma do transiente, pode fornecer informações sobre a distribuição de armadilhas.

Para ilustrar melhor nossos resultados e a comparação com todas as técnicas – tanto de corrente de transiente quanto de corrente estacionária – utilizadas, apresentamos abaixo uma tabela comparativa de todos os resultados obtidos para a mobilidade.

Tabela 4.3 – Tabela comparativa entre as diversas técnicas utilizadas para estimar a mobilidade.

Material	Mobilidade		Técnicas			Fonte ⁺
	μ_h (cm ² /Vs) [*]	μ_e (cm ² /Vs) [*]	CELIV	ToF	DI-SCLC	
MEH-PPV	3,5-4,0 x 10 ⁻⁶	X	✓	X	X	(104,105)
MDMO-PPV	10-100 x 10 ⁻⁶	X	X	X	✓	(103)
	10 ⁻⁷ – 10 ⁻³	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁸	X	✓	X	(57,102)

^(*) Resultados obtidos neste trabalho; ⁽⁺⁾ Referências com resultados compatíveis com os encontrados neste trabalho.

Nota-se na Tabela 4.3 que foi possível estimar a mobilidade através de todas as técnicas. Os resultados obtidos são comparáveis entre si e com os valores encontrados na literatura. Cada técnica utilizada apresenta informações importantes sobre a amostra estudada. O *CELIV* fornece informações sobre a mobilidade dos portadores majoritários e também é possível estudar a recombinação dos portadores. O *DI-SCLC* não distingue qual portador está sendo medido e o *ToF* pode ser utilizado para estimar a mobilidade tanto de lacunas quanto de elétrons, desde que tenhamos um contato bloqueante e outro ôhmico.

5 Conclusão

Os materiais poliméricos vêm apresentando uma grande importância em aplicações tecnológicas, e este interesse iniciou após os trabalhos de A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger e H. Shirakawa, no final dos anos 1970, que descobriram a condutividade eletrônica nos polímeros conjugados e as facilidades de processamento desses polímeros em forma de filmes. A partir dessas descobertas inúmeras propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas foram sendo descobertas, além do surgimento de novas famílias dos politiofenos alquilados, das polianilinas e, sobretudo, dos poli(p-fenilenos vinilenos) - *PPVs*. Os *PPVs* ganharam um destaque ainda maior pelo alto índice de luminescência exibido, tanto em processos fotoluminescentes quanto eletroluminescentes. O fenômeno da luminescência nos *PPVs* não é ainda totalmente entendido, mas é muito forte a hipótese de que a recombinação de portadores em éxcitons moleculares é a origem da emissão de luz. Muitos problemas tecnológicos relacionados à eficiência e ao tempo de vida dos dispositivos ainda não foram vencidos, e é necessária a realização de estudos em fenômenos de degradação da estrutura dos polímeros e sobre efeitos danosos nas interfaces metal-polímero. Tem-se observado que em contínua operação os dispositivos, quando sob tensão aplicada e em contato com a umidade, a luz e atmosfera ambiente, se degradam. A luz combinada com o oxigênio causa um efeito de fotodegradação na estrutura do polímero conjugado e o campo elétrico estimula processos físico-químicos na interface metal-polímero, ambos os efeitos levando à falência as propriedades elétricas e/ou ópticas dos dispositivos e, conseqüentemente, à sua inoperância.

Este trabalho teve como objetivo dar uma contribuição ao entendimento de mecanismos de injeção e transporte elétrico em diodos emissores de luz fabricados com os polímeros, *MEH-PPV* e *MDMO-PPV* ambos derivados do *PPV* que emite na cor laranja-avermelhada. O trabalho partiu desde a fabricação dos dispositivos, seguido da caracterização das propriedades ópticas e finalizando com a caracterização elétrica dos mesmos, com base nas medidas de corrente-tensão e mobilidade. A primeira parte desta dissertação focou-se na fabricação dos dispositivos e em seguida a realização das medidas ópticas. Foram fabricados dispositivos de diferentes espessuras, com e sem encapsulamento. Pode-se observar que os dispositivos que possuíam encapsulamento e menor espessura apresentaram uma maior eficiência luminosa, cerca de 10 vezes maior para os dispositivos encapsulados e menos

espessos. Esses resultados estão diretamente ligados com o fato de dispositivos encapsulados demorarem um tempo maior para começar a apresentar degradação.

Em uma segunda etapa, utilizaram-se dispositivos para a realização da caracterização elétrica, corrente-tensão e mobilidade. Os ajustes para determinarmos o mecanismo de condução nos dispositivos apresentaram uma boa concordância em pelo menos algum intervalo de campo elétrico, exceto o modelo de Arkhipov, onde para tensão direta não foi possível obter um bom acordo, porém para tensão reversa houve um bom acordo para campos elétricos na faixa 23-45 MV/m, acima ou abaixo desse campo o modelo de Arkhipov se afasta dos dados experimentais, e este modelo apresenta uma forte dependência da densidade de corrente com a temperatura e altura da barreira de potencial. Todas as tentativas para interpretar os resultados observados nas curvas de corrente-tensão no intervalo de temperatura de $T = 140K$ a $T = 300K$ em termos dos modelos *PF*, *RS* e *FN* falharam. Utilizamos o modelo apresentado por Murgatroyd para explicar o SCLC com mobilidade do tipo Poole-Frenkel e através dele foi possível concluirmos que para baixa temperatura, abaixo de 200 K, o modelo se ajusta perfeitamente para $V > 10V$, para temperaturas superiores a 200K o modelo de PF não explica perfeitamente os resultados. O modelo de corrente limitado por carga espacial foi utilizado para estimar a densidade de portadores livres e armadilhas nos dispositivos e além de estimar a mobilidade dos portadores. Devido aos resultados apresentados e a estrutura dos dispositivos, podemos concluir neste trabalho que temos na interface ITO/polímero um contato ôhmico para lacunas e na interface polímero/Al um contato bloqueante para elétrons.

Após a realização dos ajustes para os modelos de injeção, seguiu-se com a aplicação das técnicas de mobilidade, onde foi possível estimar a mobilidade por todas as técnicas e obter um ótimo acordo com os resultados publicados na literatura. A mobilidade encontrada está no intervalo de $10^{-4} - 10^{-7} \text{ cm}^2/V.s$ a discrepância nos resultados se deve exclusivamente ao período no qual as medidas foram realizadas. As medidas realizadas logo após os dispositivos serem fabricados apresentaram uma mobilidade maior, cerca de 3 ordens de grandeza maior do que os dispositivos medidos até 210 dias após a fabricação das amostras.

Encontramos que a mobilidade de elétrons é comparável com a mobilidade obtida para lacunas. Analisando cada técnica separadamente, sabe-se que o CELIV fornece a mobilidade dos portadores majoritários e o DI-SCLC não distingue qual o tipo de portador

medido. Pela estrutura do material, tem-se que os portadores majoritários são lacunas. Logo, a mobilidade obtida pela técnica CELIV é a mobilidade das lacunas e por comparação, a mobilidade obtida por DI-SCLC também é de lacunas. Resultados encontrados na literatura fornecem que a mobilidade dos elétrons é menor do que a mobilidade das lacunas. Com isso, o ToF superestimou a mobilidade dos elétrons. Este fato ocorreu devido às amostras estudadas serem de baixa espessura (poucas centenas de nanômetros). Dessa forma o pacote de fotoportadores é gerado no volume da amostra e não interface, como se esperava.

Neste trabalho foi possível mostrar com aptidão todos os processos, desde a fabricação dos dispositivos até a caracterização óptica e elétrica deles, bem como seu funcionamento como OLEDs, onde obtivemos uma eficiência luminosa maior para os dispositivos encapsulados mostrando que a ação mútua do oxigênio com umidade e radiação luminosa degrada consideravelmente os dispositivos. Fato este, comprovado nas medidas de corrente-tensão onde a densidade de corrente é mil vezes maior para as medidas realizadas logo que os dispositivos foram fabricados e a maior valor de mobilidade também foi encontrada para os dispositivos mais novos.

Este trabalho proporcionou meu contato com todas as técnicas de fabricação de dispositivos OLEDs, desde a preparação da solução, passando pelas técnicas de fabricação de filmes finos, de deposição de contatos e, até a sua caracterização. Também foi extremamente útil no que diz respeito ao conhecimento e domínio, experimental e teórico, das técnicas de mobilidade e dos estudos detalhados de mecanismos de injeção em interfaces metal/polímero. O mundo dos materiais poliméricos apresentou ser de grande interesse tecnológico e de difícil correlação de suas propriedades físicas com a estrutura semicristalina e muito desordenada desses sistemas. No entanto, esses sistemas acabam nos surpreendendo pelos improváveis resultados, quase sempre repetitivos, e nos desafiam a mergulhar cada vez mais nesse complexo mundo amorfo, mas de enorme potencial tecnológico.

6 Bibliografia

- 1 SESSLER, G. M. **Topics in Applied Physics**. [S.l.]: Springer - Verlag, v. 33, 1987.
- 2 CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letter**, 39, n. 17, 1977.
- 3 BURROUGHES, J. H.; JONES, C. A.; FRIEND, R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. **Nature**, 335, 1988.
- 4 GREENE, R. L.; STREET, G. B. *Science*, Vol. 226, 1984.
- 5 BURROUGHES, J. H. et al. Light emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, 347, 1990.
- 6 JAKHANWAL, V. <http://www.isuppli.com>. Disponível em: <http://www.isuppli.com/Abstract/P10689_20090724105221.pdf>. Acesso em: 06 Novembro 2009.
- 7 HOW OLEDs Work? **How stuff Works?**, 19 mar. 2010. Disponível em: <<http://electronics.howstuffworks.com/oled3.htm>>.
- 8 SAMSUNG. www.samsung.com. Disponível em: <http://www.samsung.com/br/consumer/detail/detail.do?group=cellularphone&type=cellularphone&subtype=touchscreen&model_cd=GT-S8000KKBZVV>. Acesso em: 06 Novembro 2009.
- 9 SONY. www.sony.net. **Sony Global**. Disponível em: <<http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200710/07-1001E/>>. Acesso em: 06 Novembro 2009.
- 10 MINOLTA, K. www.konicaminolta.com. Disponível em: <<http://www.konicaminolta.com/about/research/oled/about/comparison.html>>. Acesso em: 06 Novembro 2009.
- 11 SAEKI, S. I. <http://techon.nikkeibp.co.jp/english>. Disponível em: <http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20091030/177155/>. Acesso em: 06 Novembro 2009.

12 LEE, H. M. et al. Use of ionomer as an electron injecting and hole blocking material for polymer light emitting diodes. **Applied Physics Letter**, 72, 1998.

13 CUMPSTON, B. H.; JENSEN, K. L. Photo-oxidation of electroluminescent polymers. **Trip** 4, 5, 1996.

14 PARKER, I. D.; CAO, Y.; YANG, C. Y. Lifetime and degradation effects in polymer light emitting diodes. **Journal Applied Physics**, 85, 1999.

15 POPOVIC, Z. D.; AZIZ, H. Reliability and Degradation of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). **IEEE J. on Sel. Top. in Quantum Elect.**, 8, 2002. 362-371.

16 HAN, E. et al. Crystallization of organic thin film for electroluminescent devices. **Thins Sol. Films**, 273, 1996. 202–208.

17 INFLUENCE of temperature and drive current on degradation mechanisms in organic light-emitting diodes. **Appl. Phys. Lett.** , 18, 2002. 3430-3432.

18 AZIZ, H.; XU, G. A degradation mechanism of organic light-emitting devices. **Synthetic Metals**, 80 , 1996. 7-10.

19 ZARDAREH, S. Z.; BOROUMAND, F. A. Degradation in Organic Light Emitting Diodes. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, 50 , 2009.

20 AZIZ, H. E. P. Z. Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices. **Chem. Mate.**, 16, 2004. 4522-4532.

21 MERGULHÃO, S. et al. Transition from dispersive to non-dispersive transport of holes in poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1-4-phenylene vinylene) light emitting diodes investigated by time of flight measurements. **Thin Solid Films**, 515, 2007.

22 KIM, H. et al. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. **J. Appl. Phys.**, 86, 1999. 6451.

23 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Appl. Phys. Lett.**, 51, 1987. 913.

24 BOHNEMBUCK, B. et al. Current-limiting mechanisms in polymer diodes. **J. Appl. Phys.**, 99, n. 2, 2006. 024506-1 - 024506-6.

25 PARKER, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. **J. Appl. Phys.**, 75, 1994.

26 BLOM, P. W. M.; DE JONG, M. J. M. E. V. J. J. M. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. **Appl. Phys. Lett.**, 68, 1996. 3308.

27 REID, O. G.; MUNESHIKA, K.; GINGER, D. S. Space Charge Limited Current Measurements on Conjugated Polymers Films Using Conductive Atomic Force Microscopy. **Nano Letters**, 8, 2008. 1602-1609.

28 BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A. G. Device Physics of organic light emitting diodes based on molecular materials. **Organic electric**, 2, 2001.

29 SEKITANI, T. et al. Organic Nonvolatile Memory Transistor for Flexible Sensor Arrays. **Science**, 326, 2009. 1516-1519.

30 CHUA, L. L. et al. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. **Nature**, 434, 2005. 194-199.

31 BRISENO, A. L. et al. Patterning organic single-crystal transistor arrays. **Nature**, 444, 2006. 913-917.

32 FRIEND, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, 397, 1999.

33 NOVIKOV, S. V. et al. PROCURAR TÍTULO. **Phisycs Review Letters**, 81, 1998.

34 CRUZ, S. A. et al. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD Virgem/ PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 18, 2008.

35 HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, 125, 2002.

36 SALANEK, W. R.; LUNDSTRÖM, I.; RANBY, B. **Conjugated polymers and Related Materials. The Interconnection of Chemical and Electronic Structure**. Oxford: Oxford University Press, 1993.

37 GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. Semiconductor device physics of conjugated polymers. **Solid State Physics**, 49, 1996.

- 38 SKOTHEIN, T. A. **Handbook of conducting polymers**. 1a. ed. New York: Marcel Dekker Inc., v. 1, 1986. ISBN 0-8247-0050-3.
- 39 FRIEND, R. H. et al. Electronic Properties of Conjugated Polymers. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, 314, 1985. 37-49. 10.1098/rsta.1985.0006.
- 40 PEIERLS, R. E. **Quantum Theory of Solids**. Oxford: Clar. Press, 1955. ISBN 19 850781 X.
- 41 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. **Phys. Rev. Lett.**, 16, 1977. 578-580.
- 42 HEEGER, A. J. et al. Solitons in conducting polymers. **Rev. Mod. Phys.**, 60, 1988.
- 43 SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.**, 42, 1979.
- 44 SU, W. P.; SCRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons excitation in polyacetylene. **Phys. Rev. B**, 22, 1980.
- 45 HOLMES, A. B. et al. Photoluminescence and electroluminescence in conjugated polymeric systems. **Synthetic Metals**, 57, 1993.
- 46 LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Plenum Press, 1983. ISBN ISBN 0-387-31278-1.
- 47 GUILBAULT, G. G. **Practical Fluorescence**. Second Edition. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1990. ISBN ISBN 0-8247-8350-6.
- 48 BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A. G. Devices physics of organic light emitting diodes based on molecular materials. **Organic Eletronics**, 2, 2001. 1-36.
- 49 SALANECK, W. R. A. L. M. Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces in Polymer-based Light-emitting Diodes. **Polym. Adv. Technol.**, 9, 1998. 419-428.
- 50 LEE, C. H. et al. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C60: Photoinduced electron transfer. **Phys. Rev. B**, 48, n. 20, 1993. 15425–15433.
- 51 POPE, M.; SWENBERG, C. E. **Electronic process in organic crystals and polymers**. [S.l.]: Oxford University Press, 1999. ISBN 13: 9780195129632.

52 BURN, P. L. et al. Synthesis of a segmented conjugated polymer chain giving a blue-shifted electroluminescence and improved efficiency. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1, 1992. 32-35.

53 BROWN, A. R. et al. Poly(p-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement. **Appl. Phys. Lett.**, 61, 1992.

54 ZHANG, Y.; HOU, Q. A. M. Y. Q. High-efficiency red polymer light-emitting diodes based on optimizing blend polymer host. **Synthetic Metals**, 159, 2009.

55 BASESCU, N. et al. High electrical conductivity in doped polyacetylene. **Nature**, 327, 1987.

56 FRIEND, R. H.; BRADLEY, D. D. C.; AND TOWNSEND, P. D. Photo-excitation in conjugated polymers. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 20, 1987. 1367-1384.

57 GAMBINO, S.; BANSAL, A. K.; SAMUEL, D. W. L. Comparison of hole mobility in thick and thin films of a conjugated polymer. **Organic Electronics**, 2010.

58 AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, 29, 2003. 875-962.

59 BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. Área de Interunidades e Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2002.

60 HEEGER, A. J.; PARKER, I. D. A. Y. Y. Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim. **Synthetic Metals**, 67, 1994. 23-29.

61 BOZANO, L. et al. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. **Appl. Phys. Lett.**, 74, 1999.

62 MARTENS, H. C. F.; BLOM, P. W. M.; SCHOO, H. F. M. Comparative study of hole transport in poly(p-phenylene vinylene) derivatives. **Phys. Rev. B**, 61, 2000.

63 ANTONIADIS, M. A.; ABKOWITZ, M. A. A. H. B. R. Carrier deep-trapping mobility-lifetime products in poly(p-phenylene vinylene). **Appl. Phys. Lett.**, 65, 1994.

64 BURROWS, P. E. A. F. S. R. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices. **Appl. Phys. Lett.**, 64, 1994.

65 SHEN, Z. et al. Temperature Dependence of Current Transport and Electroluminescence in Vacuum Deposited Organic Light Emitting Devices. **Jpn. J. Appl. Phys.**, 35, 1996.

66 KAZUKAUSKAS, V.; TZENG, H. A. C. S. A. Trap levels and effect of oxygen in poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] diodes. **Appl. Phys. Lett.**, 80, n. 11, 2002.

67 WONG, K. W. et al. Blocking reactions between indium-tin oxide and poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer. **App. Phys. Lett.**, 80, 2002. 2788-2790.

68 PÉREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de Drude completa 100 anos. **Cad. Cat. Ens. Fís.**, 17, 2000. 348-359.

69 ASCROFT, N. W. A. M. N. D. The Drude theory of metals. In: _____ **Solid State Physics**. Orlando: Saunders College Publishing, 1976. Cap. 1, p. 1-29.

70 PAI, D. M. Transient Photoconductivity in Poly(N-vinylcarbazole). **J. Chem. Phys.**, 52, 1970. 2285.

71 LAMPERT, M. A. A. M. P. **Current injection in solids**. New York: Academic Press, 1970.

72 LAMPERT, M. A. Simplified theory of Space Charge Limited Current in an insulator with traps. **Phys. Rev.**, 103, 1956.

73 RAKHMANOVA, S. V. A. C. E. M. Mobility variation with field in conducting polymer films. **Synthetical Metals**, 116, 2001. 389-391.

74 BÄSSLER, H. Charge transport in disordered organic photoconductors. **Phys. Status Sol.**, 15, n. 1, 1993. 175.

75 DUNLAP, D. H.; PARRIS, P. E.; KENKRE, V. M. Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers. **Phys. Rev. Lett.**, 77, 1996. 542-545. DOI: S0031-9007(96)00689-8.

76 GILL, W. D. Drift mobilities in amorphous charge transfer complexes of trinitrofluorene and poly-n-vinylcarbazole. **J. Appl. Phys.**, 43, 1972. 5033.

77 MURGATROYD, P. N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 3, 1970. 151-156.

78 SCHER, H.; MONTROLL, E. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. **Phys. Rev. B**, 12, 1975. 2455.

79 RUDENKO, A. I.; ARKHIPOV, V. I. Drift and diffusion in materials with traps. **Philo. Mag.B: Phy. of Cond. Matt.; Elect., Opt. and Mag. Prop.**, 85, 1982. 177-187.

80 NOOLANDI, J. Multiple-trapping model of anomalous transit-time dispersion in a-Se. **Phys. Rev. B**, 16, 1977. 4466-4473.

81 SCHIMIDLIN, F. W. Theory of trap-controlled transient photoconduction. **Phys. Rev. B**, 16, 1977. 2362-2385.

82 LÉSNIR, F. P. Biblioteca Digital da Unicamp. **Unicamp**, Dezembro 2005. Disponível em: <<http://libdigi.unicamp.br/document/?down=vtls000377008>>. Acesso em: 11 Janeiro 2010.

83 LAMB, D. R. **Electrical conduction mechanisms in thin insulating films**. Londres: Methuen, 1967. ISBN 67077634.

84 KAO, K. C. **Electrical transport in solids**: with particular reference to organic semiconductors. New York: Pergamon Express, v. 14, 1981. ISBN 0080239730.

85 DALVEN, R. **Introduction to Applied Solid State Physics**. Londres e New York: Plenum Press, 1980. ISBN 10.1002/crat.19800151207.

86 SCOTT, J. C.; KARG, S.; CARTER, S. A. Bipolar charge and current distributions in organic LED. **J. Appl. Phys.**, 82, 1997.

87 ABKOWITZ, M. A.; MIZES, H. A. Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer. **Appl. Phys. Lett.**, 66, 1995.

88 GARTSTEIN, Y. N.; CONWELL, E. M. Field dependent thermal injection into a disordered molecular insulator. **Chem. Phys. Lett.**, 255, 1996.

89 ARKHIPOV, V. I. et al. Charge injection into LED: Theory and experiment. **J. Appl. Phys.**, 84, 1998.

90 WARTA, W.; KARL, N. L. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. **Phys. Rev. B**, 32, 1984. 1172-1182.

91 FARCHIONI, R.; GROSSO, G. **Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids** (Springer Series in Materials Science). Berlin: Springer-Verlag, 2001.

92 KEPLER, R. Charge Carrier production and mobility in anthracene crystals. **Phys. Rev.**, 1960. 119-126.

93 PIVRIKAS, A. et al. A Review of Charge Transport and Recombination in Polymer/Fullerene Organic Solar Cells. **Prog. Photovolt: Res. Appl.**, 15, 2007. 677–696.

94 TOHGE, N.; YONESAKI, T.; MINAMI, T. Time-of-Flight study of chalcogenide glasses chemically modified by bismuth. **J. Appl. Phys.**, 58, 1985. 4225.

95 JUSKA, G.; ARLAUSKAS, K.; VILIUNAS, M. A. K. J. Extraction current transients: New method of study of charge transport in microcrystalline silicon. **Phys. Rev. Lett.**, 84, n. 21, 2000. 4946-4949.

96 JUSKA, G. et al. New method of drift mobility evaluation in mc:Si:H, basic idea and comparison with time-of-Flight. **J. Non-Crys. Sol.**, 266-269, 2000. 331-335.

97 KIM, J. S. et al. Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, 84, 1998.

98 SILVA, E. A. B. **Estudo das Características de polímeros submetidos à radiação e sua aplicação, como dosímetros**. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2004.

99 LIMA, J. P. H. **Redes neurais artificiais aplicadas à otimização de processos de deposição de filmes finos**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.

100 BAZANI, D. L. M. **Caracterização de polímeros semicondutores para uso em sensores de radiação gama**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

101 MARTIN, S. J. et al. Modelling temperature-dependent current–voltage characteristics of an MEH-PPV organic light emitting device. **J. Phys.: Condens. Matter**, 14 , 2002. 9925–9933.

102 TANASE, C. et al. Optimization of the charge transport in poly(phenylene vinylene) derivatives by processing and chemical modification. **J. Appl. Phys.** **10.1063/1.1928314**, 97, 2005.

103 JAIN, S. C. et al. Injection- and space charge limited-currents in doped conducting organic materials. **J. of Appl. Phys.** , 89, n. 7, 2001.

104 DENNLERA, G. et al. Charge carrier mobility and lifetime versus composition of conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Organic Electronics**, 7, 2006. 229-234.

105 MOZER, A. J. et al. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. **App. Phys. Lett.**, 86, 2005. 112104.

106 SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS. J. R. **CONJUGATED POLYMERS: PROCESSING AND APPLICATIONS**. Londres: Taylor & Francis Group, 2007.

107 JUSKA, G. et al. Charge transport at low electric fields in pi-conjugated polymers. **Phys. Rev. B**, 65, 2002. 233208.

108 JUSKA, G. et al. Charge transport in pi-conjugated polymers from extraction current transients. **Phys. Rev. B**, 2000. R16235.