UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

VINÍCIUS CRISTALDO HECK

Transporte de carga e eletroluminescência em diodos orgânicos emissores de luz contendo poços de potencial

São Carlos
2015

VINÍCIUS CRISTALDO HECK

Transporte de carga e eletroluminescência em diodos orgânicos emissores de luz contendo poços de potencial

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

São Carlos
2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

C933t

Cristaldo heck, Vinícius
Transporte de carga e eletroluminescência em diodos orgânicos emissores de luz contendo poços de potencial / Vinícius Cristaldo heck; orientador Francisco Eduardo Gontijo Guimarães. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Transporte de carga . 2. Diodos emissores de luz orgânicos. 3. Poços de potencial. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **VINÍCIUS CRISTALDO HECK.**

Título da dissertação: "Transporte de carga e eletroluminescência em diodos orgânicos emissores de luz contendo poços de potencial".

Data da defesa: 02/03/2015

Comissão Julgadora: **Resultado:**

Prof. Dr. **Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (Orientador)** Aprovado
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Titular **Roberto Mendonça Faria** Aprovado
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Prof. Dr. **Lucas Fugikawa Santos** Aprovado
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - São José do Rio Preto)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Aos meus pais, irmãos e namorada
pela compreensão nos momentos mais
difíceis na realização deste trabalho

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães, que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual e de quebra me proporcionou boas conversas e risadas.

Ao Professor. Dr. Gregório Couto Faria, pela imprescindível e efetiva atenção, amizade e apoio durante o processo de desenvolvimento deste trabalho.

Aos grandes amigos de grupo, os que permanecem e os que já trilharam seus caminhos, por proporcionar o melhor destes anos de mestrado em São Carlos.

Ao Rapha, pela força dada na formatação desta dissertação.

Aos grandes amigos feitos na república Minha Tia, que antes do que qualquer coisa me presentearam com amizade inestimável e com uma nova visão de mundo.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa

Ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross, por colocar à disposição a área experimental e o laboratório, fazendo-o sempre de maneira muito amigável.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

HECK, V.C. **Transporte de carga e eletroluminescência em diodos orgânicos emissores de luz contendo poços de potencial.** 102pag. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Neste trabalho, foram realizados estudos de propriedades elétricas e de eletroluminescência em diodos emissores de luz (OLED) contendo modulação energética de poços de potencial para elétrons e buracos (tipo I), poços esses posicionados na região central da camada ativa. A camada ativa é composta por poços simples e duplos, de espessura de 5 e 10nm, de Poli (fenilenovinileno), PPV (E_g = 2,4eV), dispostos entre duas barreiras de Polifluoreno ou PFO (E_g = 3,0 eV) de espessura 40 nm. Os filmes de PFO foram obtidos a partir de uma solução em Clorofórmio via *spin coating* e os de PPV a partir de um precursor solúvel em agua via *spin assistant LbL*, técnica essa que permitiu o crescimento alternado de filmes de PFO e filmes extremamente finos de PPV mesmo em vista da ortogonalidade de seus solventes. Camadas injetoras de polieletrólitos foram depositadas adjacentes ao catodo para diferenciar injeção eletrônica da injeção de buracos. Foram feitos dispositivos contendo somente uma camada de PFO de 80 nm, chamados referência, para comparação do efeito dos poços nos dispositivos com um e dois poços de potencial. Na caracterização foram utilizadas as técnicas de microscopia confocal, com o intuito de demonstrar o crescimento efetivo das camadas, e medidas elétricas de corrente (IxV) e eletroluminescência (LxV) por voltagem. Medidas do perfil de intensidade ao longo do filmes e espectros de fotoluminescência em três regiões distintas da área total do dispositivo mostraram que as camadas de PPV de aproximadamente 5 e 10 nm estavam homogêneas e que recobriam bem as camadas de PFO. Os espectros de eletroluminescência dos dispositivos mostraram que as diferenças energéticas entre os orbitais π (ΔE_{HOMO}= 0,54 eV) e π^*(ΔE_{LUMO} = 0,37 eV) do PFO e PPV foram suficientes para causar o aprisionamento e recombinação dos portadores dentro do poço, resultando em emissões características do PPV com picos bem definidos próximos a 520 nm, bastante distintas das emissões dos dispositivos referência, contendo somente PFO (banda larga e não definida de emissão com λ>480 nm). A presença dos poços de potencial alterou significativamente as propriedades dos dispositivos levando a diminuição da voltagem de acendimento (V_{on}) para 3,5 V mesmo para dispositivos contendo camada injetora que dificultava a injeção eletrônica. Quando há apenas um poço de potencial na camada ativa dos dispositivos, com ou sem camada injetora, o regime de corrente para voltagens abaixo de 3,5 V é ôhmico e unipolar, sendo ditado por buracos, mas quando a voltagem é maior do que 3,5V o regime de corrente fica limitado pelo portador minoritário, o elétron. Supreendentemente, quando são colocados dois poços na camada ativa, separando os portadores, tanto corrente como a formação excitônica e consequente recombinação, ficam sujeitas a um processo de tunelamento do portador majoritário, o buraco.

Palavras-chave: Diodos emissores de luz orgânicos, poço de potencial, transporte de carga.

ABSTRACT

HECK, V.C. **Charge transport and electroluminescence in potential well based organic light emitting diodes.** 102pag. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

In this work, studies of electrical properties and electroluminescence in organic light emitting diodes (OLED) containing energetic modulation of potential wells for charge carriers (type I), positioned in the central region of active layer. The active layer is composed of single and double wells of Poly (phenylenevinylene), PPV (2,4eV), arranged between two barriers of polyfluorene, PFO (3.0 eV), with 40 nm thickness. The PFO films were obtained from a chloroform solution by spin coating and PPV from a water soluble precursor via spin assistant LbL technique, a technique that has allowed the alternate growth of PFO films and extremely thin PPV films from a orthogonal solvent to chloroform, water. Injection layers of polyelectrolytes were deposited adjacent to the cathode to differentiate electronic injection from hole injection. Confocal microscopy measurements showed that the PPV layer of 5 to 10nm thickness were homogeneous and covered PFO layers entirely. Electroluminescence measurements of the devices showed that the energetic difference between π (ΔE_{HOMO} = 0.54 eV) and π * (ΔE_{LUMO} = 0.37 eV) orbitals from PFO and PPV were enough to cause the charge carriers efficient trapping and recombination in the well, resulting in PPV characteristic emission peaks near to 520 nm, quite different from the reference device emission containing only PFO (broad emission band in the lower energy range). The current measurements showed that the presence of potential wells in the middle of the active layer is responsible for effective change in electrical properties of devices such as carrier density n, μ the mobility and conductivity. When there is only one potential well in the active layer, with or without injection layer, the current regime for voltages below 3.5 V is ohmic and unipolar, being dictated by holes, but when the voltage is greater than 3,5V current regime is limited by the minority carrier, the electron. Surprisingly, when two wells are placed in the active layer, separating the carriers, both current as the excitonic formation and subsequent recombination are subject to a tunneling process by the majority carrier, the hole.

Keywords: Organic Light Emitting Diodes, Potential wells, charge transport.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama das bandas de energia de um OLED contendo um e dois poços em sua camada ativa. 24

Figura 2 - Esquema mostrando os polímeros que satisfazem a estrutura do tipo poço de potencial e a disposição destes no dispositivo totalmente montado. 25

Figura 3 - Polimerização a partir do a) monômero Etileno obtendo b) o polímero Polietileno e c) representação da unidade repetitiva. 28

Figura 4 - Conjugação da cadeia central de carbono 28

Figura 5 - Hibridização sp2 do carbono na molécula de eteno. 29

Figura 6 - Estrutura molecular de alguns polímeros conjugados (LI; MENG, 2004). 31

Figura 7- Representação sem escala das camadas que compõem um OLED. 32

Figura 8 - Estrutura das bandas de energia para OLED's à tensão a) zero e b) > zero. 34

Figura 9 - Diagrama com as bandas de energia para um a) metal, b) dielétrico e c) semicondutor tipo p. 35

Figura 10 - Diagrama ilustrando o tunelamento do elétron através de barreiras de potencial. 37

Figura 11 - Diagrama ilustrando o processo de Hopping do elétron devido ao abaixamento da barreira energética. 38

Figura 12 - Hopping através de toda a camada polimérica. 38

Figura 13 - Esquema da transição entre os regimes de corrente ôhmico e SCLC. 41

Figura 14 – a) Estrutura poço de potencial e b) Polímeros que satisfazem a condição essencial para configuração de um poço de potencial. 44

Figura 15 - a) Substrato no tamanho final totalmente coberto com ITO para posterior decapagem , b) substrato com ITO decapado e na geometria do dispositivo e c) Pixels obtidos depois de posterior deposição do catodo metálico. 46

Figura 16 - Conversão de PTHT em PPV pela I) adição de DBS e subsequente II) troca iônica e formação de sal e por fim III) obtenção de PPV via tratamento térmico a 150ºC em vácuo por 15 minutos. 47

Figura 17 - a) Estrutura PEDOT:PSS b) Camada de PEDOT:PSS sobre ITO e suavização da superfície 48

Figura 18 - Diagrama com níveis de energia para dispositivos com estruturas do tipo poço de potencial 49

Figura 19 - Estrutura dos dispositivos com a) n=0 e CI b)n=1 e CI c) n=2 e CI e d) n=3..... 50

Figura 20 - Ilustração do suporte utilizado nas medidas elétricas. Cada pixel podia ser escolhido para análise de acordo com o chaveamento do suporte 52

Figura 21 - Aparato experimental para as medidas de I-V e L-V 53

Figura 22 - Planos confocais dos filmes poliméricos e espectros de fotoluminescência com perfil de intensidade obtido na direção da linha branca na imagem e histograma com distribuição de contagens da intensidade para o a) PFO e b) PPV. Os comprimentos de onda nos quais foram varridos os perfis de intensidade ao longo do plano confocal foram 434 e 513 nm para PFO e PPV respectivamente. 57

Figura 23 - Espectro de fotoluminescência, em linha azul, e eletroluminescência do PFO em dispositivos com e sem camada injetora, linhas preta e vermelha respectivamente. 60

Figura 24 - Esquema da injeção de portadores de carga para diferentes arquiteturas utilizadas em OLED's que utiliza ITO como anodo transparente e contato de Ca/Al como catodo. 63

Figura 25 – a) EL do dispositivo com poço simples com espessura do poço de 5nm e 10 nm e b) curvas IxV-LxV para os OLED's contendo as duas heteroestruturas. 66

Figura 26 – a) Emissão eletroluminescente do dispositivo com um poço sem camada injetora em linha preta e com camada injetora em linhas laranjas e b) curvas IxV-LxV para os mesmos dispositivos. As linhas com símbolos nas curvas IxV-LxV indicam sempre dispositivos que contém camada injetora (CI). 68

Figura 27 - EL do dispositivo com poço simples em diferentes voltagens. A ração entre as intensidades dos 69

Figura 28 - Estrutura do dispositivo contendo dois poços de potencial. O poço duplo é obtido a partir de inserção de uma camada de PFO de aproximadamente 5 nm entre camadas de PPV, caracterizando dessa forma diferenças energéticas que formam o duplo poço. 70

Figura 29 – a) Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com dois poços de potencial com e sem camada injetora e suas respectivas b) curvas IxV-LxV. 71

Figura 30 – a) Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com dois poços de potencial com e sem camada injetora e suas respectivas b) curvas IxV-LxV. As camadas de PPV são separadas por uma camada de PFO de 10 nm nestes dispositivos. 72

Figura 31 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura aproximada de 5nm, sem camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, fittings das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. As curvas dos dispositivos referência serão mostradas em todas as figuras desta subseção. 76

Figura 32 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura aproximada de 10nm, com camada injetora, e dispositivos referência com e sem

camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. 81

Figura 33 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura 10 nm, com camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. 82

Figura 34 - Curvas IxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura 5 e 10 nm, com e sem camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, fittings das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. 83

Figura 35 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial duplo, sem camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. A espessura do barreira central de PFO é de aproximadamente 10nm. 84

Figura 36 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial duplo, com camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. A espessura do barreira central de PFO é de aproximadamente 10nm 87

Figura 37 - Curvas mostrando a proporcionalidade entre eletroluminescência e voltagem para os dispositivos a) não contendo e b) contendo camada injetora. É mostrada em cinza uma linha que mostra a proporcionalidade ideal, ou seja, uma reta do tipo y=x. 89

Figura 38 - Curvas de condutividade dos dispositivos a) sem camada injetora e b) com camada injetora. As curvas são obtidas segundo as relações acima mostradas e tomando-se o regime ôhmico. 91

Figura 39 - Curvas mostrando o número de portadores por centímetro cubico injetados nos dispositivos a) sem e b) com camada injetora. 92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CI	Camada Injetora
DBS	Dodecilbenzeno Sulfonado
EL	Eletroluminescência
ETL	Electron Transporting Layer
FN	Fowler-Nordheim
HCl	Ácido Clorídrico
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole Transporting Layer
ITO	Óxido de Índio e Estanho
LbL	Layer by Layer
LED	Light Emitting Diode
LUMO	Lowest Nonoccupied Molecular Orbital
OLED	Organic Light Emitting Diode
PEDOT	Polietilenodioxitiofeno
PFO	Polifluoreno
PL	Fotoluminescência
PLED	Polymer Light Emitting Diode
PPV	Poli(p-fenileno vinileno)
PSS	Poliestireno Sulfonado
PTHT	Poli (p-xileno tetrahidrotiofeno)
SAM	Self Assembled Monolayers
SCLC	Space Charge Limited Current
TCLC	Trapped Charge Limited Current
UV	Ultravioleta
V_{on}	Voltagem de acendimento do OLEDs

LISTA DE SÍMBOLOS

V	Volts
eV	Elétron Volts
g/mol	Gramas por mol
σ	Ligação sigma
π	Banda de valência pi
π^*	Banda de condução pi
cm^3	Centímetros cúbicos
ns	nanosegundos
RC	Circuito resistência capacitância
Φ	Função Trabalho
E_f	Energia do nível de Fermi
E_c	Energia banda de condução
α	Eletroafinidade
E_g	Lacuna energética entre as bandas pi e pi estrela
cm^2/Vs	Centímetros quadrados por volts vezes segundos
$\mu(E,t)$	Mobilidade dos portadores de carga em função do campo e tempo
$\mu(0,t)$	Mobilidade com campo elétrico nulo
E	Campo elétrico
U	Potencial elétrico
d	Comprimento
J	Densidade de corrente
I	Corrente
mL	Mililitros
^oC	Graus celsius
g/L	Gramas por litros
nm	Nanômetros
LxV	Medida Eletroluminescência voltagem
Cd/m^2	Candelas por metro quadrado
mA	miliampere

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 27
2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS 27
2.2 HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO 29
2.3 ESTRUTURA BÁSICA DE UM OLED 32
2.3.1 Estrutura das bandas de energia de um OLED 33
2.3.2 Contatos elétricos 35
2.3.3 O modelo de tunelamento de portadores 36
2.3.4 O modelo de Hopping 37
2.4 TRANSPORTE E INJEÇÃO DE CARGAS EM OLEDS 38
3 MATERIAIS E MÉTODOS 43
3.1 MATERIAIS 43
3.2 POÇOS DE POTENCIAL 44
3.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS 45
3.3.1 Decapagem, limpeza e hidrofilização dos substratos 45
3.3.2 Condição de ortogonalidade dos solventes e obtenção do PPV 46
3.4 ESTRUTURA DOS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS 47
3.4.1 Dispositivos feitos 49
3.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS 51
3.5.1 Morfologia dos Filmes 51
3.5.2 Caracterizações elétricas dos dispositivos 52
3.5.3 Eletroluminescência 52
3.5.4 Corrente por tensão e eletroluminescência por tensão (I-V , L-V) 53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 55
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DAS CAMADAS 55
4.2 PROPRIEDADES ELETROLUMINESCENTES DOS OLED´s 59
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS REGIMES DE CORRENTE NOS OLEDs 73
4.3.1 Poços de potencial 73
4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA DE EMISSÃO NOS OLEDS 87
4.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E DENSIDADE DE PORTADORES NA CAMADA ATIVA 89
5 CONCLUSÕES 93
REFERÊNCIAS 97

1 INTRODUÇÃO

A revolução causada pelo desenvolvimento da eletrônica em meados do século XX fez crescer a atenção a uma classe de materiais de fundamental importância na manutenção deste processo. Esta é a classe do semicondutores. Essa alcunha deriva exatamente das propriedades eletrônicas destes materiais, que diferentemente dos metais, apresentam o fenômeno da condução eletrônica somente a partir de uma "ativação energética".

Essa classe de materiais pode ser dividida em duas grandes subclasses segundo a sua composição molecular. Essas são a dos inorgânicos, derivados de moléculas inorgânicas de pequena massa molar, e orgânicos, compostos por moléculas de grande massa molar derivadas do carbono. Em geral quando falamos de semicondutores orgânicos nos dias atuais, estamos falando de compostos moleculares ou polímeros. Foi em 1950 que primeiro se observou eletroluminescência em materiais orgânicos através da aplicação de alta voltagem em filmes cristalinos finos de laranja de acridina e quinacrina (BERNANOSE et al., 1953; BERNANOSE, 1955).

Em 1975, os primeiros dispositivos orgânicos eletroluminescentes utilizando-se polímeros foram feitos a partir do uso de um polivinil (PVK) (PARTRIDGE, 1976). Em 1990 Friend et al. mostraram um dos primeiros diodo emissores de luz feitos com polímeros (PLED), onde o polímero era derivado de um poli(fenilenovinileno) (PPV), obtido por conversão térmica de um precursor, e o filme foi obtido a partir da técnica de *spin-coating*, sendo depositados sobre um substrato contendo Oxido de Índio e Estanho (ITO), utilizado como ânodo (BURROUGHS et al., 1990).

Diferentemente do que se vê hoje na área, nas primeiras tentativas de se produzir dispositivos orgânicos eletroluminescentes, a voltagem aplicada para se obter emissões com intensidade razoável era relativamente grande, sendo da ordem de centenas de volts (W HELFRICH et al., 1965; J DRESNER, 1969; DF WILLIAMS; M SCHADT, 1970).

A partir daí, grande esforço foi feito com no intuito de reduzir esta voltagem aplicada a partir de diferentes técnicas de fabricação destes dispositivos, como foi o caso dos dispositivos feitos por Vincett et al. onde filmes finos de antraceno depositados termicamente mostraram uma emissão eletroluminescente significante com voltagem próximas a 30 volts (V) (VINCETT et al., 1982).

Dentro inúmeros fatores que sumarizam a importância da pesquisa e desenvolvimento em semicondutores orgânicos e dispositivos orgânicos, podemos citar alguns que levaram ao grande avanço nesta área nas últimas décadas, como a facilidade no processamento quando comparados com semicondutores inorgânicos, barateamento nos preços desde a pesquisa básica até a aplicação em larga escala, propriedades mecânicas que facilitam sua aplicação em diferentes geometrias e também sua durabilidade e sustentabilidade.

R. Sprengard et al. mostraram uma importante utilização de diodos orgânicos emissores de luz (OLED) na aplicação em sinalização por luz, trazendo aspectos econômicos, de eficiência e durabilidade, custos, vida útil, etc (SPRENGARD et al., 2004).

Muito embora consideráveis avanços foram feitos no aumento da eficiência de OLED's e PLEDs, desafios ainda maiores para um ingresso concreto no mercado de eletrônicos ainda existem, principalmente no que tange a eficiência destes dispositivos quando comparados com diodos emissores de luz inorgânicos (LEDs), já bem estabelecidos no mercado. Isso porque basicamente toda dinâmica de portadores de carga quando dentro dos filmes poliméricos está intimamente ligada com propriedades mecânicas destes materiais. Com efeito pode-se dizer que uma das maiores qualidades de dispositivos eletrônicos orgânicos, que são suas propriedades mecânicas, gera em certo grau também um do seus maiores desafios. O tempo de vida útil destes em longo prazo é também ponto a ser melhorado quando se fala em OLEDs.

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos na tentativa de confecção de OLED's com heterojunção em sua camada ativa que configuravam, segundo a disposição das camadas poliméricas e as diferenças entre lacunas energéticas das mesmas, poços de potencial para os portadores de carga injetados. Este confinamento em poços de potencial leva a um aumento da probabilidade de formação de éxcitons e consequente recombinação destes portadores de carga, como pode ser visto na figura 1.

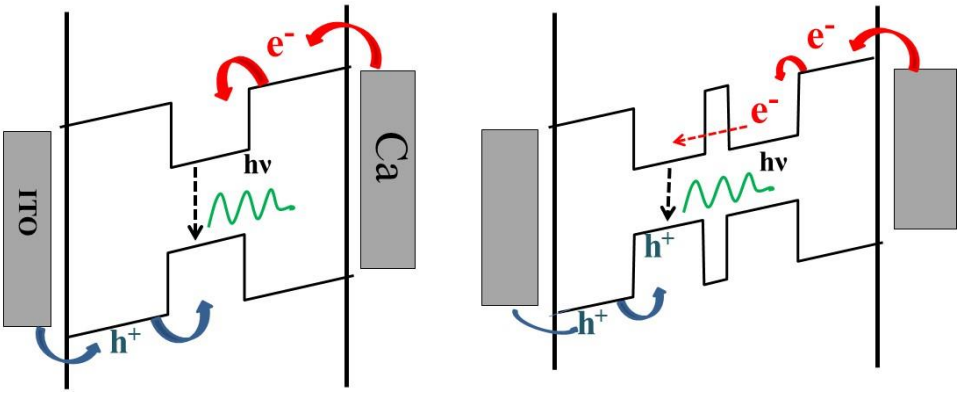

Figura 1 - Diagrama das bandas de energia de um OLED contendo um e dois poços em sua camada ativa.

Este aumento na probabilidade na formação de éxcitons se dá pelo confinamento dos portadores em uma região pouco espessa com um lacuna energética dificilmente transposta, o que por sua vez dificulta a vazão de portadores através do eletrodo oposto por onde fora injetado.

O grande desafio neste trabalho foi justamente crescer filmes poliméricos em sequência, para se caracterizar o poço de potencial, a partir de soluções poliméricas. Isso porque o solvente utilizado para cada polímero devem ser "ortogonais". Este termo foi por nós utilizado para designar solventes de natureza distinta, ou seja, polares e apolares. Com efeito, pode-se dizer que grande esforço foi dado na escolha dos polímeros que obedecessem as condições energéticas e de solubilidade, de forma que seus solventes se mostrassem ortogonais. Ademais, os eletrodos utilizados na confecção do dispositivos foram escolhidos por serem bastante recorrentes na literatura da área na atualidade. São eles o ITO, ânodo, e o cálcio, catodo.

A partir dos critérios estabelecidos para a obtenção dos dispositivos com estruturas do tipo poço de potencial, foram escolhidos os polímeros Polifluoreno (PFO) e o PPV, que obedecem as condições energéticas necessárias e ainda são solúveis em solventes ortogonais, sendo o PFO dissolvido em clorofórmio e o PPV obtido a partir de um precursor solúvel em água. A figura 2 ilustra as estruturas.

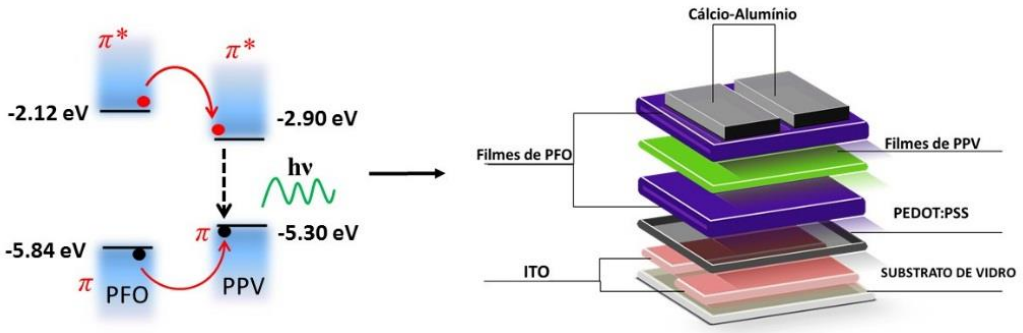

Figura 2 - Esquema mostrando os polímeros que satisfazem a estrutura do tipo poço de potencial e a disposição destes no dispositivo totalmente montado.

Quanto a obtenção dos filmes finos que compõem a camada ativa do dispositivo foi utilizada o *spin coating*, que consiste na deposição de uma alíquota de solução polimérica sobre o substrato que é então girado a altas velocidades angulares obtendo-se assim filmes bem finos do polímero. No caso do PPV houve uma mescla de duas técnicas para a obtenção dos filmes, *spin coating e Layer by Layer(LbL)*, ao que chamamos de spin assistant LbL.

Depois de confeccionados os dispositivos mostraram propriedades eletroluminescentes que confirmam o funcionamento da estrutura de poço de potencial havendo predominância na emissão da camada polimérica de menor energia, que caracteriza o poço, em detrimento das camadas de maior energia. Os resultados vistos são de extrema importância pois mostram que se pode controlar a região de emissão de um dispositivo a partir de estruturas com heterojunções que caracterizem armadilhas energéticas.

Esta dissertação apresentará quatro seções. A primeira mostrara alguns aspectos da área destaque necessários para o entendimento de alguns pontos do trabalho. Na segunda teremos uma descrição dos materiais e métodos utilizados para confeccionar e realizar medidas nos dispositivos. Serão então apresentados os resultados das medidas realizadas juntamente com a discussão concernentes na terceira seção, e finalmente na quarta e última seção disporemos algumas conclusões do trabalho realizado e perspectivas futuras no desenvolvimento das estruturas propostas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Por moléculas orgânicas entendemos aquelas que derivam de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Dentro desta classe de moléculas estão os polímeros, macromoléculas, em sua maioria hidrocarbonetos de grande massa molar (g/mol), obtidas a partir de um determinado mecanismo de polimerização de pequenas moléculas precursoras, chamadas monômeros. São compostos por entidades estruturais chamadas de unidade repetitivas, as quais se repetem ao longo da cadeia principal. É importante ressaltar a diferença entre monômero e unidade repetitiva.

O mecanismo de polimerização é determinado pela natureza do monômero precursor do polímero, o que poderia levar a uma quantidade relativamente grande de diferentes mecanismos dada a vasta gama de monômeros passiveis de polimerização. Contudo, em geral os polímeros podem ser classificados em dois grandes grupos, o de polímeros de adição e de condensação, sendo obtidos pelos mecanismos de polimerização por adição e condensação respectivamente.

A figura 3 ajuda a ilustrar a formação do polietileno a partir do seu polímero precursor, o etileno. O processo indicado pela seta é o de adição, onde a partir reação com um radical iniciador cria-se um sítio reativo no monômero levando a uma propagação da reação destes sítios reativos que são encerradas a partir das propriedades físico-químicas do meio. Como é mostrado na figura 3c a unidade repetitiva do polímero é distinta do monômero precursor.

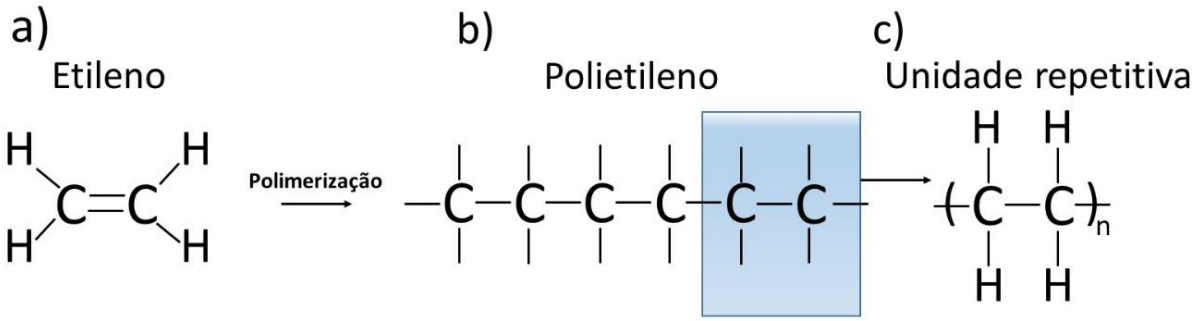

Figura 3 - Polimerização a partir do a) monômero Etileno obtendo b) o polímero Polietileno e c) representação da unidade repetitiva

O mecanismo de polimerização por condensação consiste de um modo geral na reação de dois monômeros difuncionais com a geração, ou não, de um sub-produto de baixa massa molar.

Nos polímeros, os elétrons de valência em cada átomo de carbono da cadeia principal podem realizar ligações com diferentes radicais ou átomos que ficarão posicionados lateralmente a esta, ou seja, nas adjacências da mesma (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010; CALLISTER; RETHWISCH, 2010). É a partir destes elétrons de valência que surgem as conjugações em polímeros, pois da mesma forma que estes elétrons realizam ligações laterais, podem também realizar ligações entre carbonos da cadeia principal como mostrado na figura 4.

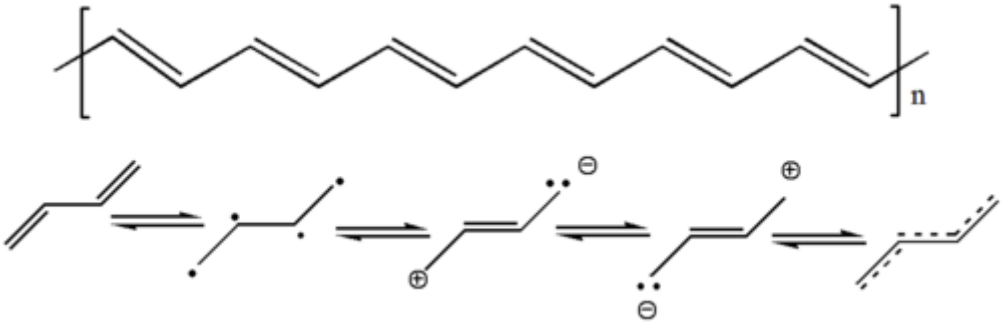

Figura 4 - Conjugação da cadeia central de carbono

A conjugação deste exemplar ocorre pela formação de duplas ligações na cadeia central. É a partir desta conjugações que surgem as propriedades semicondutoras nos polímeros, como veremos a seguir.

2.2 HIBRIDIZAÇÃO DO CARBONO

A grande maioria das moléculas orgânicas luminescentes pertence à classe dos π-conjugados, ou seja, moléculas onde há alternância da conjugação por meio da alternância entre ligações simples com ligações duplas ou triplas ao longo da molécula ou da cadeia principal no caso do polímeros.

Segundo a teoria de valência o átomo de carbono, de configuração eletrônica [He] $2s^2$ $2p_x^1$ $2p_y^1$, tem quatro elétrons de valência preenchendo assim seus orbitais a partir de quatro ligações. Contudo, dois destes elétrons já estão emparelhados sendo disponibilizadas apenas ligações a partir dos orbitais 2p incompletos, levando a uma impressão errônea de que este átomo deveria realizar apenas duas ligações. A molécula de metano (CH_4) desqualifica esta impressão rapidamente. O que acontece na verdade é um rearranjo entre os orbitais 2s e 2p levando a criação de orbitais híbridos, chamados de orbitais sp (ATKINS; JONES,2006).

Em polímeros semicondutores veremos apenas orbitais híbridos do tipo sp e sp^2 provenientes de uma dupla ligação para o caso sp e duas duplas ou uma tripla no caso sp^2. A figura 5 ilustra a hibridização sp^2 do carbono na molécula de eteno.

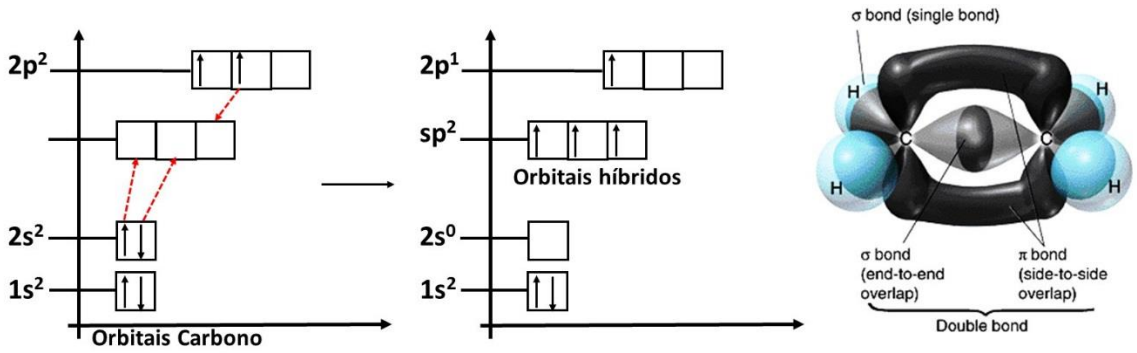

Figura 5 - Hibridização sp2 do carbono na molécula de eteno.

No desenho da molécula de eteno vemos representações de ligações π e σ. As ligações σ são as ligações feitas pelos orbitais híbridos sp, enquanto que as π são ligações dos orbitais p puro. Pode-se dizer que se tomarmos a cadeia principal de um polímero como tendo ligações σ entre os carbonos, que as ligações π são formadas pela superposição dos orbitais atômicos p_z e p_y. Como pode ser visto também na figura, os orbitais sp híbridos tem menor energia que os orbitais p, portanto o maior orbital molecular ocupado (HOMO – *Highest occupied Molecular Orbital*) π e o menor orbital molecular não ocupado π^* possuem uma

lacuna de energia que vai de 1,5-3 eV, o que por sua vez confere a moléculas como estas configurações características energéticas de semicondutores.

Uma última consideração a ser feita leva em consideração a sobreposição das funções de onda de orbitais π de carbonos adjacentes da cadeia principal que fazem com que o elétron seja delocalizado na cadeia, podendo estar em qualquer sitio onde haja esta sobreposição da sua função de onda, ou seja, se a função de onda se estender ao longo de todo a cadeia principal o elétron poderá se mover livremente ao longo da cadeia (SHINAR, 2004). A figura 6 mostra alguns dos polímeros π-conjugados mais utilizados atualmente.

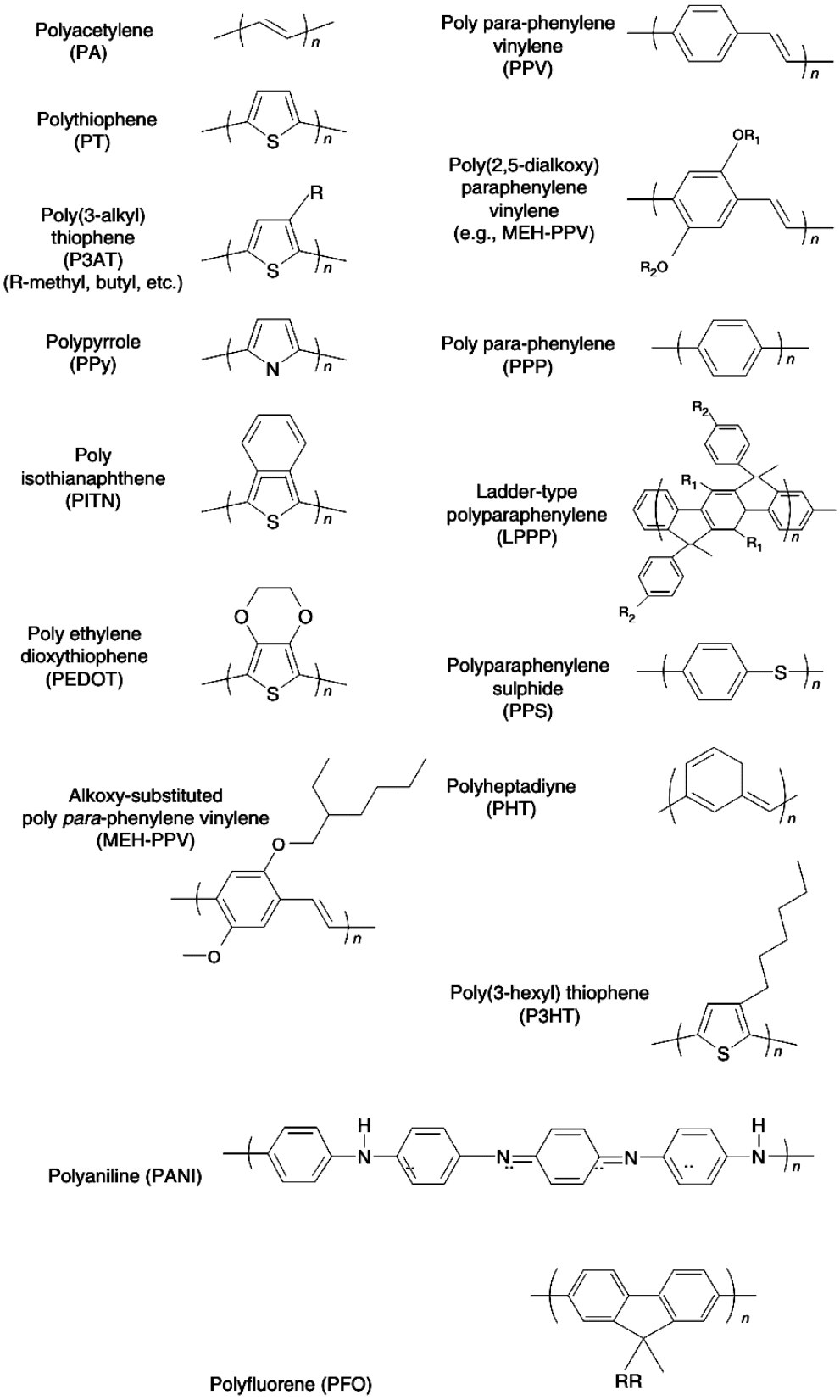

Figura 6 - Estrutura molecular de alguns polímeros conjugados (LI; MENG, 2004).

2.3 ESTRUTURA BÁSICA DE UM OLED

A figura 7 mostra a estrutura básica de um OLED.

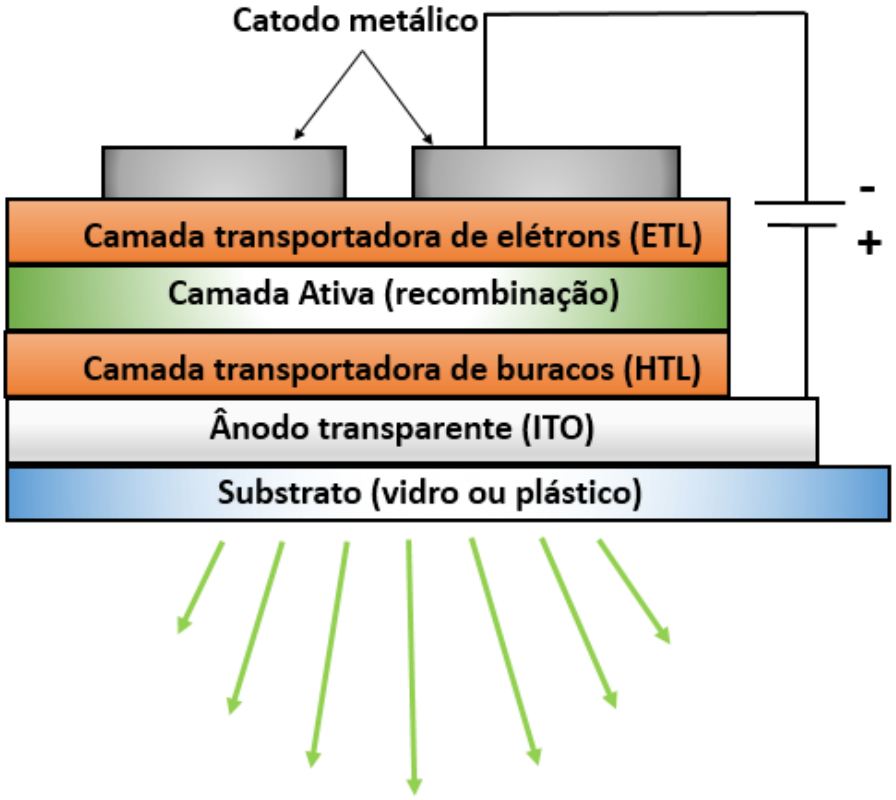

Figura 7- Representação sem escala das camadas que compõem um OLED.

Todo o dispositivo fica disposto sobre um substrato com natureza mecânica que obedece a aplicação a ser dada para o dispositivo final, podendo desta forma, os substratos, serem rígidos ou flexíveis. Opticamente devem ser transparente em toda a região do visível, principalmente quando utilizados na produção de LEDs. O dispositivo consiste em um sanduiche de camadas de materiais semicondutores, onde ocorrerá toda a recombinação de portadores de emissão de luz, dispostos entre dois eletrodos de natureza oposta, ou seja, catodo e ânodo. Diretamente sobre o substrato fica uma camada de um material de natureza condutora, compondo um dos eletrodos por onde serão injetados os portadores de carga. Para os dispositivos que serão apresentados no trabalho e segundo a figura 7, vemos uma camada de Óxido de Índio e Estanho (ITO), que desempenha o papel de ânodo e que será responsável pela injeção de buracos (h^+). Logo após esta camada temos uma camada transportadora de buracos (HTL, *do inglês Hole Transporting Layer*), ou seja, uma camada intermediaria

depositada sobre o ânodo com o intuito de facilitar a injeção de buracos na camada ativa, onde ocorre a formação e recombinação excitônica.

Após a camada transportadora de buracos temos a camada onde irá ocorrer a formação e recombinação excitônica, sendo comumente chamada de camada ativa. Na figura 7 vemos também uma outra camada, precedendo o catodo, que é algumas vezes depositada com o intuito de melhorar a injeção de elétrons na camada ativa do dispositivo, chamada de camada transportadora de elétrons (ETL, do inglês *Electron Transporting Layer*). Esta camada é pouco recorrente e seu papel é algumas vezes desempenhado pela própria camada ativa.

Por fim, uma camada de material altamente condutor é depositada para atuar como catodo. Esta camada é em geral composta por um metal ou até mesmo ligas metálicas. A escolha do metal utilizado para compor está camada depende dos polímeros utilizados na confecção da camada ativa, isso porque deve haver o máximo de correspondência possível nos níveis energéticos dos eletrodos com a camadas do dispositivo. Um outro critério usado para a escolha dos metais é a de um que não favoreça a oxidação da camada ativa, havendo muitas vezes o emprego de ligas que retardam a oxidação ou o recobrimento do catodo metálico por outro camada metálica, como é o caso da utilização de Alumínio e Cálcio. O cálcio por possuir baixa função trabalho é depositado como catodo metálico no dispositivo recebendo uma camada de alumínio em cima para evitar sua oxidação.

Com efeito, pode-se dizer resumidamente que as camadas que irão compor a camada ativa são escolhidas de maneira a melhorar a performance dos dispositivos abaixando a barreira energética para a injeção de buracos e elétrons a partir dos eletrodos e possibilitando um maior controle da eficiência e região de recombinação (LI; MENG, 2004).

2.3.1 Estrutura das bandas de energia de um OLED

Em resumo pode-se dizer que OLED’s são dispositivos pouco espessos, de dois portadores e dois terminais, com configuração do tipo eletrodo1-semicondutor-eletrodo2, onde o eletrodo 1 e 2 são assimétricos.

Um modelo que se aproxima da descrição física da energia de estrutura dos OLED’s é o modelo de bandas rígidas. Isso é devido ao fato de que a dimensão da região de depleção em um filme polimérico de alta qualidade é de ordem nanométrica, sendo na grande maioria dos

dispositivos feitos muito menor do que a espessura do dispositivo como um todo. Dessa forma efeitos como a distorção de bandas são negligenciáveis, resultado assim em um modelo rígido de bandas (MCGEHEE; MILLER; MOSES; HEEGER, 1999). Uma outra razão para adequação deste modelo reside no fato de que a concentração de portadores de carga em filmes poliméricos é tão baixa ($\leq 10^{14}$ por cm^3) que mesmo para um campo pouco intenso gerado pela diferença entre as funções trabalho dos eletrodos estes portadores são expelidos da camada ativa (LI; MENG, 2004). A figura 8 mostra um esquema deste modelos de bandas rígidas.

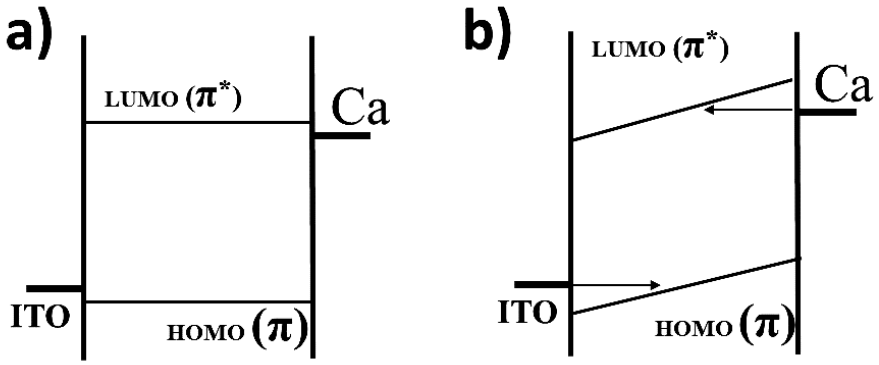

Figura 8 - Estrutura das bandas de energia para OLED's à tensão a) zero e b) > zero.

Vemos pela figura 8 que à voltagem zero não há injeção de portadores na camada ativa do dispositivo e que a partir de uma voltagem (>zero) ocorre uma distorção nas bandsas de energia fazendo com que tenha início uma injeção de portadores a partir de estados ressonantes entre os eletrodos e as camadas que compõem a camada ativa do dispositivo. Esse processo será melhor explicado mais adiante.

Vemos também que elétrons começam a ser injetados a partir do catodo metálico, de baixa função trabalho, para a banda de condução (π^*) do polímero semicondutor e buracos passam a ser injetados, a partir do ânodo (ITO), na banda de valência do polímero semicondutor.

Em seguida os portadores se encontram na camada onde ocorre a recombinação e emissão de luz. O processo de emissão de luz é um processo rápido havendo uma pequena defasagem devido ao transporte dos portadores até a zona de emissão. Isso faz com que o tempo de resposta deste tipo de dispositivos seja da ordem de $10\text{-}10^2$ ns sendo limitados apenas pela constante RC, resultante de fatores geométricos na confecção do dispositivo (WANG et al., 2002).

2.3.2 Contatos elétricos

Um contato elétrico é em geral caracterizado pela região onde se dá o contato entre um eletrodo e a camada ativa em um dispositivo eletrônico orgânico. É através destes contatos que os portadores de carga são injetados na camada ativa ou até mesmo bloqueados. É interessante notar que mesmo que o diagrama de bandas de energia possa ser usado para prever algumas consequências dos contatos elétricos, estados energéticos criados na interface devido a impurezas e defeitos estruturais tanto do polímero quanto dos eletrodos afeta fortemente a performance dos contatos.

Em um capacitor de placas paralelas disposto no vácuo, o campo aplicado para que o fluxo de elétrons lançados no vácuo não seja quase nulo dever ser bastante intenso. Isso não é devido ao fato de que não há elétrons livres no metal nem que a mobilidade destes é baixa no vácuo, mas sim que o elétron deve transpor uma barreira energética antes que possam sair do metal e entrar no vácuo, barreira essa chamada de *Função Trabalho*. À diferença entre o nível de Fermi do metal e nível de energia mais baixo dos elétrons no vácuo é dado o nome de função trabalho, Φ, e pode ser expressa por:

$$\Phi = \zeta - E \tag{1}$$

onde ζ é a diferença entre a energia potencial dos elétrons dentro e fora do metal e E a energia do nível de Fermi. A figura 9 ilustra estes níveis.

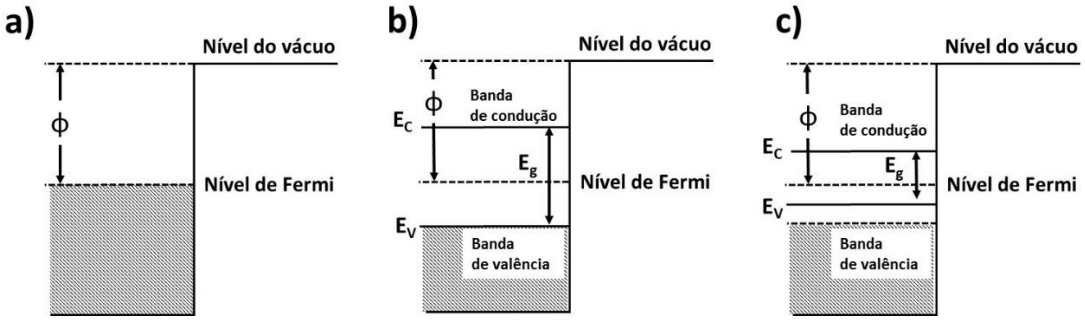

Figura 9 - Diagrama com as bandas de energia para um a) metal, b) dielétrico e c) semicondutor tipo p.

A definição de função trabalho para um semicondutor, como visto na figura 9c, é essencialmente igual à de um dielétrico, diferindo pelo fato de que em semicondutores a

lacuna de energia entre as bandas de valência e condução é menor, o que por sua vez confere a materiais desta natureza alguma propriedade condutora. Em materiais dielétricos e semicondutores não há elétrons no nível de Fermi, assim estes devem ser removidos da banda de condução ou da banda de valência.

Em semicondutores a função trabalho é descrita de maneira ligeiramente distinta a de um metal. Nestes materiais apenas uma pequena porção de elétrons na banda de condução demandam uma energia mínima (da ordem da afinidade eletrônica) para deixar a banda de condução e ir para o nível do vácuo, sendo então requerida uma energia maior para colocar um elétron da banda de valência no nível do vácuo.

Assim que recebe uma energia maior que a sua afinidade eletrônica, o elétron deixa o semicondutor e é imediatamente substituído por um elétron da banda de valência. Tendo em vista que a distribuição eletrônica dentro do semicondutor é descrita pelos níveis de energia com relação ao seu nível de Fermi, a função trabalho fica definida conforme mostra a equação 2.

$$\Phi = \alpha + (E_c - E_F) \tag{2}$$

E_c é a energia da banda de condução, E_F do nível de Fermi e α é eletro afinidade. A eletro afinidade de semicondutores podem então ser determinadas através do comprimento de onda da foto emissão correspondente a energia entre o nível do vácuo logo após a interface vácuo/semicondutor-dielétrico e o nível de maior energia ocupado no material. Resumidamente dizendo, $\alpha+E_g$.

2.3.3 O modelo de tunelamento de portadores

O modelo de tunelamento surge ao assumir que elétrons presentes no HOMO (orbital π) de uma determinada molécula podem, quando excitados a um estado de maior energia – LUMO (orbital π^*), ocupar este orbital em uma molécula vizinha conservando sua energia dessa forma (ELEY et al.,1953,1955,1960,1962,1963,1967). Ao que foi dado o nome de tunelamento. Quando excitado, o elétron pode tunelar via estados ressonantes, para uma molécula vizinha ou retornar para o seu estado de repouso, sendo contudo, mais provável que

o tunelamento ocorra. Essa probabilidade é aumentada se o elétron estiver ocupando um estado de longo tempo de vida, que o caso de estados tripletos. A figura 10 ilustra o processo de tunelamento.

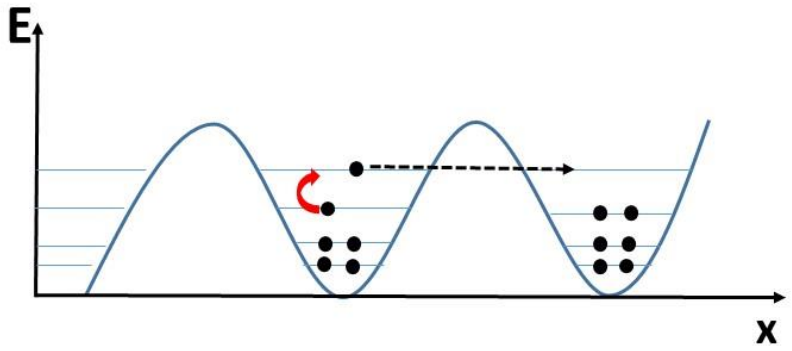

Figura 10 - Diagrama ilustrando o tunelamento do elétron através de barreiras de potencial.

O potencial experimentado pelo elétron é aproximado dessa forma pois é uma soma da atração Coulombiana por um cátion e o potencial proveniente da afinidade eletrônica da molécula originalmente neutra, variando assim de uma forma que se aproxima mais de um triangulo (KENEDY; ROSENBERG, 1970).

Deve-se apontar também, como mostra a figura 10, que assim que um elétron tunela o orbital excitado vacante é preenchido por outro elétron que se encontra inicialmente no estado de repouso da mesma molécula.

2.3.4 O modelo de Hopping

Assim como o modelo de tunelamento, o modelo de *Hopping (verbo em inglês "hop" para saltar)* visa elucidar aspectos do transporte de cargas em semicondutores orgânicos. Como visto no tópico anterior existe um probabilidade de que os portadores de carga tunelem dos eletrodos para as camadas poliméricas. Em geral vemos ocorrer um injeção adiantada de buracos, ocorrendo portanto, injeção posterior de elétrons.

Se quando um campo externo é aplicado elétrons passam a tunelar para estados em torno do LUMO do polímero haverá a criação de força Coulombiana de atração entre os elétrons já injetados e o buracos deixados para trás no metal depois da injeção eletrônica. Esta carga imagem é responsável então para uma diminuição da energia de estados muitos

próximos a interface orgânico/metal, tornando dessa forma viável que elétrons saltem do nível de Fermi do metal para estes estados de menor energia nos polímeros. Este é em essência o processo de hopping de portadores de carga. A figura 11 ilustra este processo.

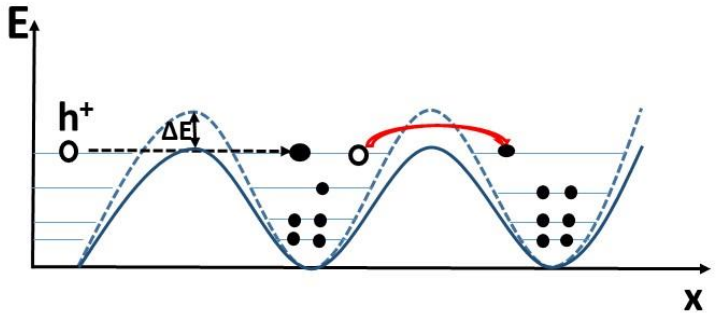

Figura 11 - Diagrama ilustrando o processo de Hopping do elétron devido ao abaixamento da barreira energética.

A aplicação do campo externo é também responsável pelo abaixamento dos níveis de energia em toda a camada polimérica, em um processo semelhante ao anterior. Isso faz com que o transporte de carga dentro da camada polimérica após a injeção dos portadores a partir dos contatos elétricos seja dada pelo processo de hopping, como mostra a figura 12.

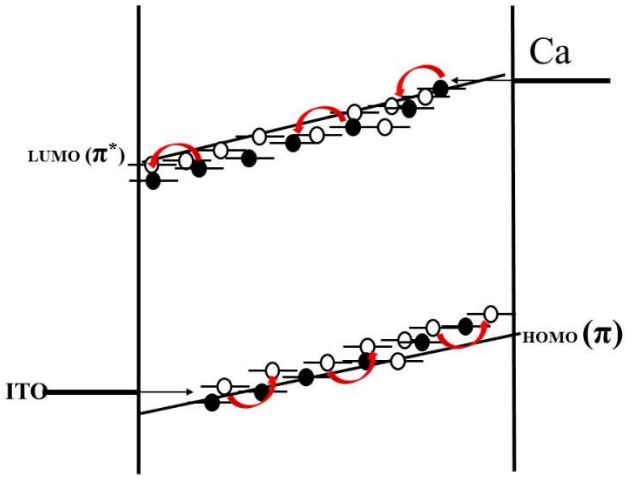

Figura 12 - Hopping através de toda a camada polimérica.

2.4 TRANSPORTE E INJEÇÃO DE CARGAS EM OLEDS

A grande maioria dos materiais orgânicos eletroluminescentes, ou seja, moléculas pequenas e polímeros π-conjugados, tem baixa condutividade onde buracos e elétrons

apresentam em geral mobilidades na ordem de $10^{-7} – 10^{-3}$ e $10^{-9} – 10^{-5}$ cm^2/Vs respectivamente (BRÜTTING et al.,2001; ISHII et al.,1999; RAJAGOPAL; WU; KAHN,1998; GARTSTEIN; CONWELL,1996; SZE, 1981; WOLF; ARKHIPOV; BASSLER, 1999; BORSEMBERG; WEISS, 1993). A aplicação de um campo externo em um OLED faz com que portadores de carga sejam injetados nas camadas poliméricas. Em geral quando são usados como eletrodos o ITO e metais vemos uma maior eficiência de injeção de buracos pelo ITO, levando dessa forma a uma injeção não balanceada de portadores e uma consequente perda na eficiência do dispositivo.

Em semicondutores orgânicos o transporte de carga é ditado pelo processo de *hopping* entre estados localizados, com taxa de transição entre estados sendo governada pela diferença de energia entre os estados e a distância entre estes. Esta diferença de energia para que o processo ocorra pode ser obtida via absorção de um fônon com energia de dimensão similar. Várias técnicas são utilizadas para determinar a mobilidade de portadores, podendo-se destacas a TOF (time of flight) e a análise de características de curvas corrente-voltagem.

A partir destas medidas é possível obter uma relação de dependência da mobilidade dos portadores com o campo externo aplicado segundo a relação

$$\mu(E,T) = \mu(0,T)\, e^{\gamma\sqrt{E}} \tag{3}$$

$\mu(0,T)$ é a mobilidade dos portadores para campos muito baixos e γ um coeficiente obtidos empiricamente.

A injeção dos portadores de carga na camada ativa é usualmente tratada em termos do efeito de tunelamento de Fowler – Nordheim (FN) ou da emissão termiónica de Richardson – Schottky (RS) (SZE, 1981). O modelo RS leva em consideração o abaixamento do dos níveis de energia devido ao efeito da "imagem de carga" pelo campo externo aplicado E = U / d. A densidade de corrente J_{RS} pode então ser dada em função do campo eléctrico E, segundo a relação

$$J_{RS} = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi - \beta_{RS}\sqrt{E}}{K_B\, T}\right) \tag{4}$$

onde A é a constante de Richardson dada por $A = 4\pi q m k_B^2/h^3$(aproximadamente 120 $Acm^{-2}K^{-2}$ para m* = massa do elétron livre), $\beta_{RS} = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\,\varepsilon_r\varepsilon_0}}$ e Φ é a barreira de potencial de

injeção para o campo elétrico nulo (*zero-filed injection barrier*). q é a carga elétrica elementar, k_B a constante de Boltzmann, h a constante de Plank, ε_r a constante dielétrica relativa e ε_0 a permissividade elétrica do vácuo. O mecanismo de FN desconsidera efeitos de Coulomb levando em conta apenas o efeito de tunelamento para estados contínuos através de uma barreira triangular:

$$J_{FN} = \frac{Aq^2E^2}{\Phi\alpha^2 k_B^2}\exp\left(-\frac{2\alpha\Phi^{3/2}}{3qE}\right) \quad (5)$$

Onde $\alpha = \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}$.

Sob certas condições, os modelos acima são apropriados para semicondutores inorgânicos com bandas de energia estendidas e caminhos livres médios dos portadores são maiores, porém quando tratamos de semicondutores orgânicos onde o caminho livre médio dos portadores é da ordem das distâncias moleculares e existe uma desordem muito maior em escala relativamente grande. Essa desordem crie caminhos aleatórios, com barreiras energéticas distintas, dificultando o deslocamento do portadores injetados no sentido das camadas poliméricas onde ocorre a recombinação. Existe por esse motivo um aumento do número de portadores que acabam retornando ao eletrodo por onde foram injetados.

Embora o mecanismo de injeção para dispositivos eletrônicos orgânicos se assemelhe ao modelo RS de emissão termiônica, o valor absoluto da corrente difere em várias ordens de grandeza para menos do previsto pela constante de Richardson (WOLF; ARKHIPOV; BASSLER,1999). Há também diferenças no que tange a dependência desta com o campo elétrico externo e com a temperatura. Dessa forma um modelo que possa explicar e aproximar de melhor forma a dependência quantitativa da corrente com a campo e que pudesse sustentar condições físicas como a desordem em sistemas orgânicos pode ser melhor empregado para a descrição de processos de transporte em dispositivos eletrônicos orgânicos. Um modelo que tem boa aceitação é o *Space Charge Limited Current* (SCLC), que descreve a ação da carga espacial no transporte de cargas.

O modelo do SCLC demanda algumas considerações e condições de contorno tais como que venham possibilitar uma descrição da corrente de acordo com sistemas orgânicos, onde temos a criação de muitas armadilhas geradas pela desordem no *bulk* do dispositivos, podendo-se destacar (KAO; HWANG, 1981):

- é valido o modelo de bandas de energia até então assumido no que tange a injeção de portadores de carga;

- apenas um portador é injetado;

- a mobilidade de portadores livres no *bulk* é independente do campo elétrico externo;

- o campo elétrico externo, quando aplicado, é tão intenso que componentes da corrente de difusão e portadores gerados termicamente podem ser negligenciados no modelo da densidade de corrente no dispositivo;

- a mobilidade dos portadores é independente do campo elétrico externo.

Quando pensamos em sistema ideal, livre de armadilhas energéticas, como o vácuo por exemplo, a densidade de corrente é descrita segundo a equação de Mott-Gurney (MOTT; GURNEY,1940).

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \tag{6}$$

onde d é a espessura do dispositivo e V a voltagem aplicada. Quando a voltagem aplicada é baixa, a dependência da densidade de corrente com voltagem é linear, estando desta forma em um regime ôhmico, ou seja, $J \propto V$. A dependência da corrente para o regime ôhmico e SCLC é mostrada na figura 13.

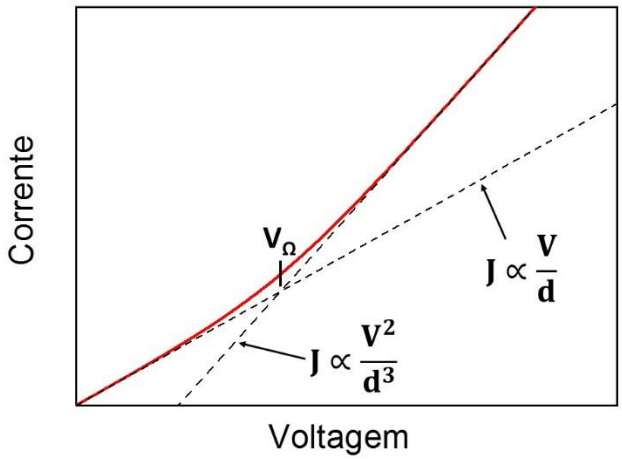

Figura 13 - Esquema da transição entre os regimes de corrente ôhmico e SCLC.

Na figura V_Ω é a voltagem em que há transição do regime ôhmico para o regime SCLC.

Quando é levada em conta a presença de armadilhas, a corrente é em geral menor e a dependência com a voltagem se mantém quadrática. Contudo, agora para que essa dependência se mantenha dessa forma os níveis de energia destas armadilhas devem ser discretos. Assim, para o regime SCLC com armadilhas temos a relação:

$$J = \frac{9}{8}\theta\ \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \tag{7}$$

onde $\theta = n/n_t$, ou seja, a razão entre o número de portadores-n- e número total de armadilhas ocupadas por portadores-n_t-. Se as armadilhas não são discretamente distribuídas então a probabilidade de um portador ser preso nesta armadilha aumenta com o aumento na injeção de portadores para maiores voltagens e consequentemente muitos portadores injetados são aprisionados. A voltagem na qual ocorre este grande aumento na corrente é denominada tensão limite de preenchimento de armadilhas (do inglês, *Trap-filled Limit Voltage* (V_{TFL})), onde vemos a corrente variar proporcionalmente a V^n , com $n > 2$, ao que chamamos de corrente limitada por armadilhas (TCLC).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais utilizados na confecção dos dispositivos que serão apresentados neste trabalho bem como as técnicas e equipamentos utilizados na caracterização dos mesmos. A seção conta com uma detalhada descrição de como foram idealizadas as estruturas de poço e barreira de potencial antes da aplicação das mesmas em dispositivos eletrônicos, e também com as condições necessárias para trazer a ideia para o experimento.

3.1 MATERIAIS

Uma parceria entre o grupo de semicondutores e o grupo de polímeros Bernhard Gross viabilizou o emprego de boa parte dos materiais utilizados. A construção dos dispositivos e o uso dos materiais para produzi-los dependem da estrutura que se espera obter, dessa forma para produzir dispositivos do tipo poço de potencial a escolha dos materiais a serem utilizados deve obedecer determinados critérios que vão desde a diferença entre as lacunas de energia destes materiais até a escolha de solventes que garantam a estabilidade estrutural destes durante o processo de construção. Para o dispositivo do tipo poço de potencial foram utilizados os polímeros Poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil) com N,N-Bis(4-metilfenil)-anilina (PFO329BE) da American DyeSource, e o Poli(para-fenilenovinileno) ou PPV, obtido através de conversão térmica de um polieletrólito, o Poli (p-xileno tetrahidrotiofeno) (PTHT), na presença de um eletrólito de carga oposta, que nesse caso foi o Dodecilbenzeno Sulfonato (DBS) em solução aquosa, processo esse que será melhor detalhado mais adiante. Ademais foram utilizados como material suporte os polímeros Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) da e Poli(estirenosulfonado)(PSS) previamente prontos como blenda PEDOT/PSS da H.C.Starck.

3.2 POÇOS DE POTENCIAL

Como foi dito anteriormente existem certas condições para a obtenção de estruturas do tipo poço de potencial. Podemos primeiramente destacar a escolha de polímeros que apresentem uma diferença de lacuna de energia, onde um dos polímeros tem relativamente ao outro, LUMO e HOMO dimensionalmente maior e menor respectivamente. O PFO329BE- massa molecular de 40.000-150.000 g/mol- é amplamente utilizado na produção de dispositivos eletrônicos e apresenta uma emissão na região próxima ao ultravioleta, mais precisamente em 405 nm, devido a uma lacuna de energia de aproximadamente 3,3 eV onde LUMO e HOMO têm valores de -2,53 e -5,84 eV respectivamente. O PPV foi utilizado como camada poço de potencial por ter uma lacuna de energia de aproximadamente 2,40 eV e LUMO e HOMO com valores de -2,90 e -5,30 eV respectivamente, o que garantia a condição essencial para configuração de um poço de potencial. A figura 14 mostra como é satisfeita esta condição.

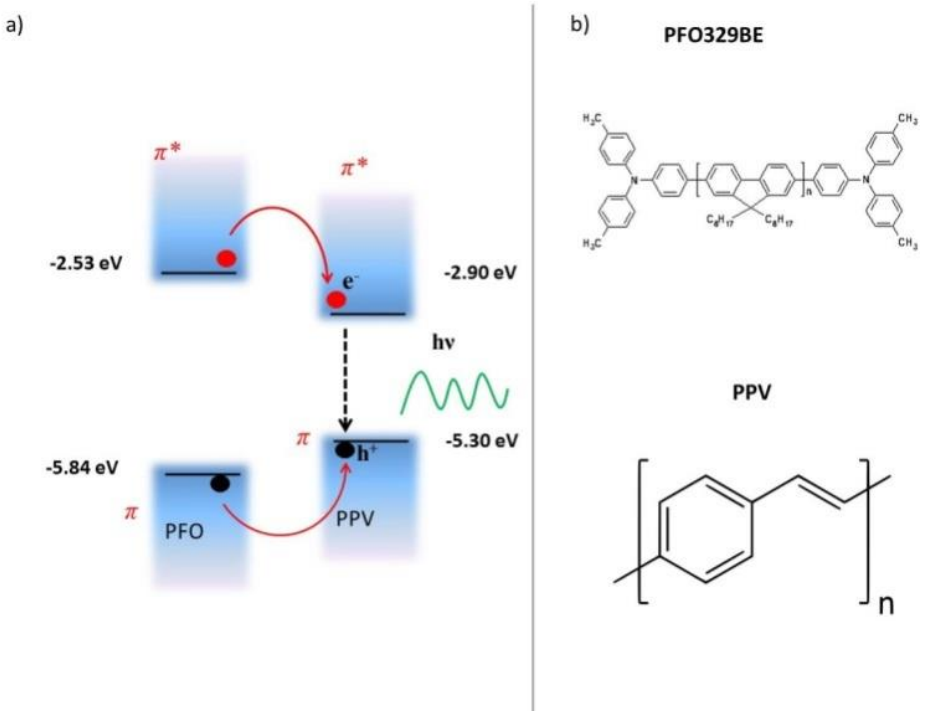

Figura 14 – a) Estrutura poço de potencial e b) Polímeros que satisfazem a condição essencial para configuração de um poço de potencial.

3.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Fotolitografia, limpeza e hidrofilização dos substratos

O Óxido de Índio e Estanho ou ITO (In_2O_3:Sn) é um semicondutor do tipo n amplamente utilizado na confecção de dispositivos do tipo OLED por ser transparente ao espectro visível e facilitar a injeção de portadores de carga nas camadas ativas destes. Os substratos utilizados na confecção dos nossos dispositivos tem (20,5x10,5) mm^2 de área superficial totalmente recoberta com ITO, sendo portanto necessário que os substratos passem por um processo de remoção parcial do ITO, ou decapagem, para se obter a geometria desejada para os dispositivos. Uma camada de solução fotoresistente é depositada via spin coating sobre os substratos que são então colocados em uma rampa de aquecimento com temperatura de (85-90) ºC por dois minutos. Em seguida os substratos são colocados em um suporte e sobre eles é colocada uma máscara de ouro com a geometria esperada para os dispositivos que irá proteger os mesmos de um subsequente banho de UV de dois minutos. Após uma imersão destes substratos em uma solução de revelador as regiões expostas a radiação UV ficam sensíveis a ação de agentes externos como ácido clorídrico (HCl). A partir daí a remoção das regiões expostas é feita com um banho dos substratos em HCl a 8 molar por mais ou menos 15 minutos. Por fim são retirados os restos orgânicos e a solução fotoresistente das regiões cobertas pela mascaras com banhos de água, acetona e álcool isoproprilico. A geometria final obtida é assim idealizada para que combinada com a posterior deposição dos catodos metálicos sejam criadas seis intersecções (pixels) independentes com dimensões de (1,5 x 3,0) mm^2, sendo assim possível a análise de seis pontos distintos do dispositivo como mostra a figura 15.

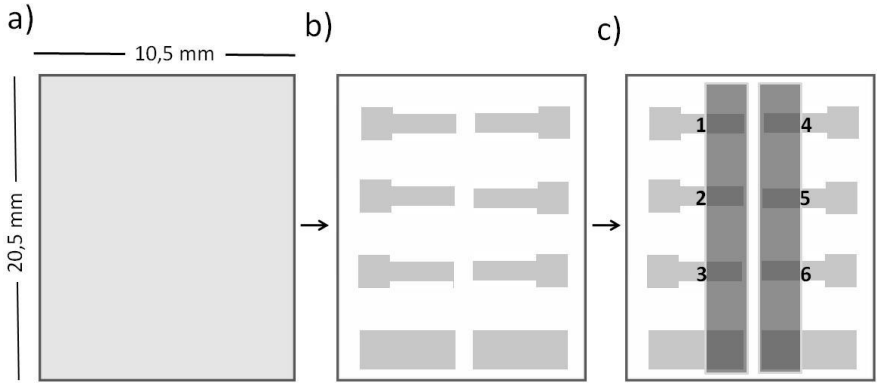

Figura 15 - a) Substrato no tamanho final totalmente coberto com ITO para posterior decapagem , b) substrato com ITO decapado e na geometria do dispositivo e c) Pixels obtidos depois de posterior deposição do catodo metálico com dimensões (1,5mm x 3,0mm).

A limpeza dos substratos consiste em colocá-los em uma solução água/detergente, EXTRAM, com proporção 100 mL /5 mL e agitando-os durante trinta minutos no ultra-som previamente aquecido a 60ºC. Em seguida os substratos são imersos em acetona por quinze minutos e finalmente em álcool isopropílico também por quinze minutos. Uma última etapa na preparação dos substratos para a confecção dos dispositivos é a hidrofilização destes. Como veremos mais adiante os dispositivos recebem antes da camada ativa uma camada de PEDOT:PSS, que estão dissolvidos em água, então para assegurar uma boa cobertura desta camada o substrato é previamente hidrofilizado através da exposição do mesmo a plasma de ozônio. O plasma é produzido a partir de um aparelho da Unitronics.

3.3.2 Condição de ortogonalidade dos solventes e obtenção do PPV

As amostras de poço potencial em dispositivos do tipo OLED carregam um cuidado a parte durante o processo de fabricação que torna necessária a escolha correta das técnicas e solventes para a deposição de camadas dos polímeros que atuarão como camada ativa nos dispositivos.

As camadas de PTHT/DBS e o filme de PPV, proveniente do tratamento térmico destas camadas, são obtidos por uma técnica que é a mescla de Spin Coating e LayerbyLayer, técnica essa chamada de Spin Assistant Layer by Layer (Spin AssistantLbL). O PTHT dissolvido em água a 0,1 g/L é depositado no substrato, via spin coating a 3000 rpm por 60 segundos, e então recebe uma camada de DBS a 0,25 g/L também via spin coating com

mesmo padrão, assim o spin assistantLbL possibilita a produção de filmes finos com maior coesão entre si. Por serem solúveis em água, as camadas de PPV e PTHT-DBS não comprometem a confecção dos poços, pois o PFO é solúvel em clorofórmio, de natureza apolar, e consequentemente ortogonal à natureza polar da água.

Cada bicamada de PTHT/DBS consiste em uma camada do poço de potencial quando convertida em PPV. Essa conversão consiste promover a troca de íons em solução do PTHT e DBS para então remover o grupo lateral tiofeno do PTHT, por meio do aumento da temperatura, obtendo-se PPV. A figura 16 ajuda a ilustrar o processo.

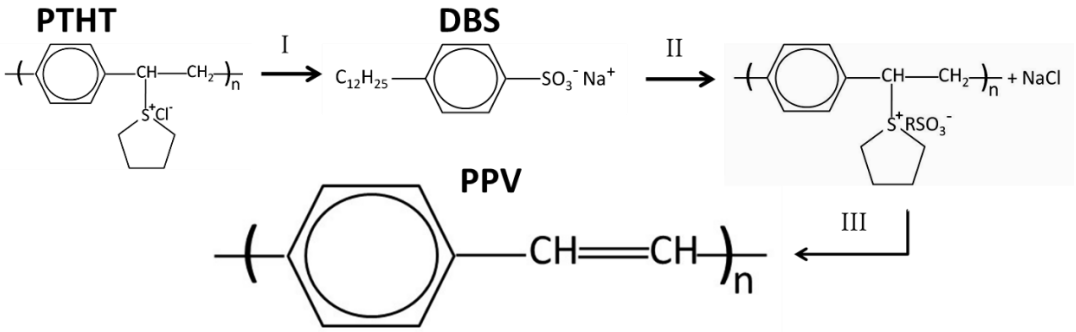

Figura 16 - Conversão de PTHT em PPV pela I) adição de DBS e subsequente II) troca iônica e formação de sal e por fim III) obtenção de PPV via tratamento térmico a 150ºC em vácuo por 15 minutos.

3.4 ESTRUTURA DOS DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS

Uma vez bem definidas as camadas que atuarão como poço de potencial (PPV) deu-se início a confecção dos dispositivos para as sequentes caracterizações. A construção dos dispositivos começa com a deposição de uma camada de PEDOT:PSS em todos os substratos. Após serem depositadas as camadas os substratos são colocados em uma rampa de aquecimento a aproximadamente 100ºC por cerca de dez minutos para que ocorra evaporação da água proveniente da solução em que se encontram o PEDOT:PSS. Essa camada promove uma melhor injeção de buracos do ITO para a camada ativa e suaviza a superfície do substrato contendo ITO para a futura deposição dos demais polímeros, favorecendo assim uma injeção mais homogênea ao longo da interface PEDOT:PSS/Camada Ativa. A figura 17 mostra a estrutura do PEDOT:PSS bem como o recobrimento da superfície do substrato.

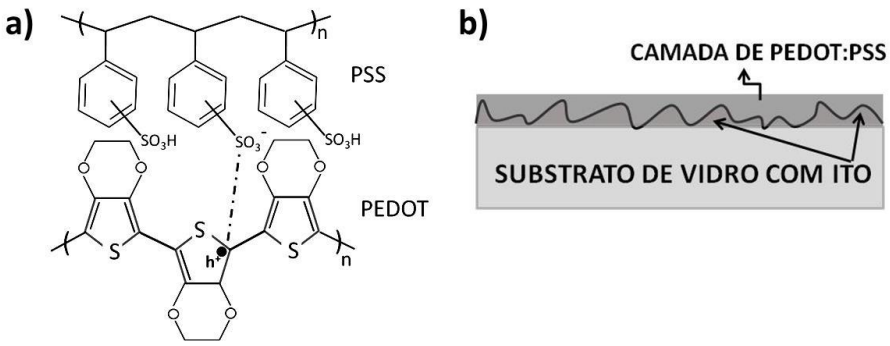

Figura 17 - a) Estrutura PEDOT:PSS b) Camada de PEDOT:PSS sobre ITO e suavização da superfície

Após a deposição da camada de PEDOT:PSS são depositadas as camadas que irão compor a camada ativa nos dispositivos, ou seja, serão crescidas em sequência as estruturas do tipo poço potencial. Para a obtenção de filmes finos de PFO foram feitas soluções em clorofórmio de 10, 5, 0,6 e 0,3g/L posteriormente depositadas nos substratos já decapados via Spin Coating a um padrão de 3000 rpm por 60 segundos.

Essa combinação do padrão de spin juntamente com as concentrações do polímero fez com que obtivéssemos filmes finos com espessuras de 80, 40, 10 e 5 nm. Esses valores foram obtidos por meio de medidas em um perfilometro Veeco, modelo DektakII. O crescimentos dos poços consiste em intercalar a camada de PPV entre camadas de PFO de 40 nm. De acordo com a espessura do poço que se espera obter ocorre a deposição de bicamdas de PTHT/DBS e consequente conversão térmica. Tendo sido depositadas as camadas ativas, a conclusão do dispositivo consiste na deposição de um cátodo metálico por onde serão injetados elétrons na camada ativa. A escolha dos metais que irão compor a cátodo leva em conta a proximidade do nível de Fermi destes metais com o LUMO dos polímeros que atuam como barreira. Dessa forma os metais escolhidos para a confecção dos nossos dispositivos foram Cálcio e Alumínio com espessuras de 30 e 70 nm respectivamente.

O alumínio é depositado sobre o cálcio na verdade com o intuito de evitar a oxidação deste. A deposição destas camadas metálicas é feita a partir da evaporação destes metais em vácuo. Para isso foi usada uma evaporadora MBRAUN com atmosfera controlada. A figura 18 mostra os níveis de energia das estruturas idealizadas em sua totalidade, ou seja, contando com os níveis de Fermi do catodo metálico.

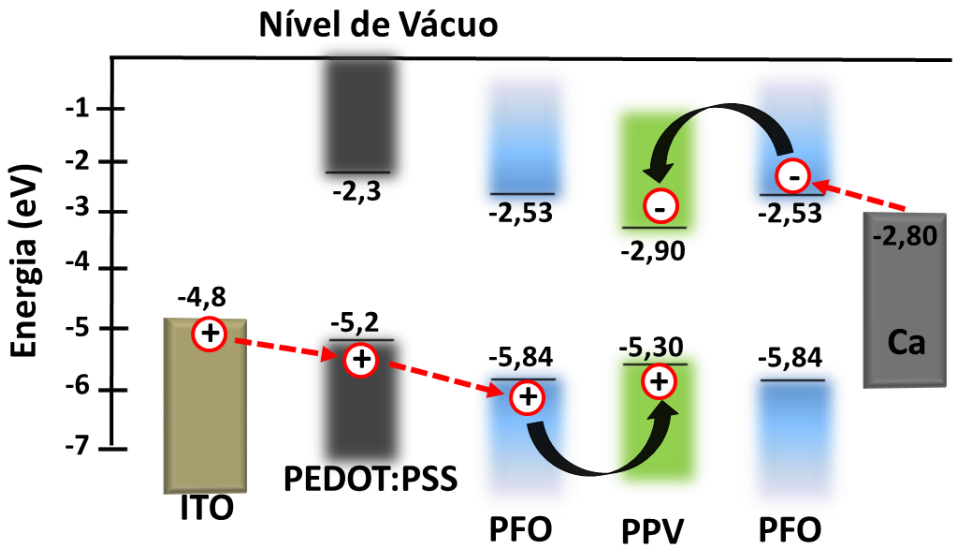

Figura 18 - Diagrama com níveis de energia para dispositivos com estruturas do tipo poço de potencial

3.4.1 Dispositivos feitos

Foram então construídos dispositivos com número n de poços, onde n = 0,1,2. Foram também feitos dispositivos com o mesmo padrão mas que apresentavam o que chamamos de camada bloqueadora (CB). Esta camada injetora consiste em duas bicamadas de PTHT/DBS, bicamadas precursoras do PPV, que não sofreram conversão, conservando desta forma a natureza carregada do PTHT, que é um polieletrólito. Os dispositivos feitos para análise do crescimento de poços estão listados abaixo.

- *Dispositivos de referência (n=0) com e sem CB* :Dispositivos contendo apenas uma camada ativa composta por PFO329 de espessura próxima a 80 nm.

- *Dispositivo com um poço de potencial (n=1) com e sem CB :* Dispositivo onde já está configurada a estrutura poço de potencial na camada ativa e que temos portanto uma dupla camada de PPV, de espessura aproximada de 10 nm, disposta entre duas camadas de PFO de aproximadamente 40nm.

- *Dispositivos com dois poços de potencial e espaçamento de 10 nm (n=2) com e sem CB:* Para configurar estes dispositivos precisou-se agora dispor uma camada de PFO de 10 nm entre as bicamadas de PPV de 10 nm. Como já foi dito anteriormente estas espessuras destes filmes que separam as bicamadas de PPV foram obtidas a partir de soluções de PFO mais diluídas, mais precisamente soluções com concentrações de 0,3 e 0,6 g/L.

- *Dispositivos com três poços de potencial (n=3):* Somente foram feitos dispositivos com três poços sem presença de camada injetora. Nestes dispositivos a separação entre as bicamadas de PPV tinham uma camada de PFO com aproximadamente 10 nm.

A figura 19 ajuda a ilustrar os dispositivos após sua confecção.

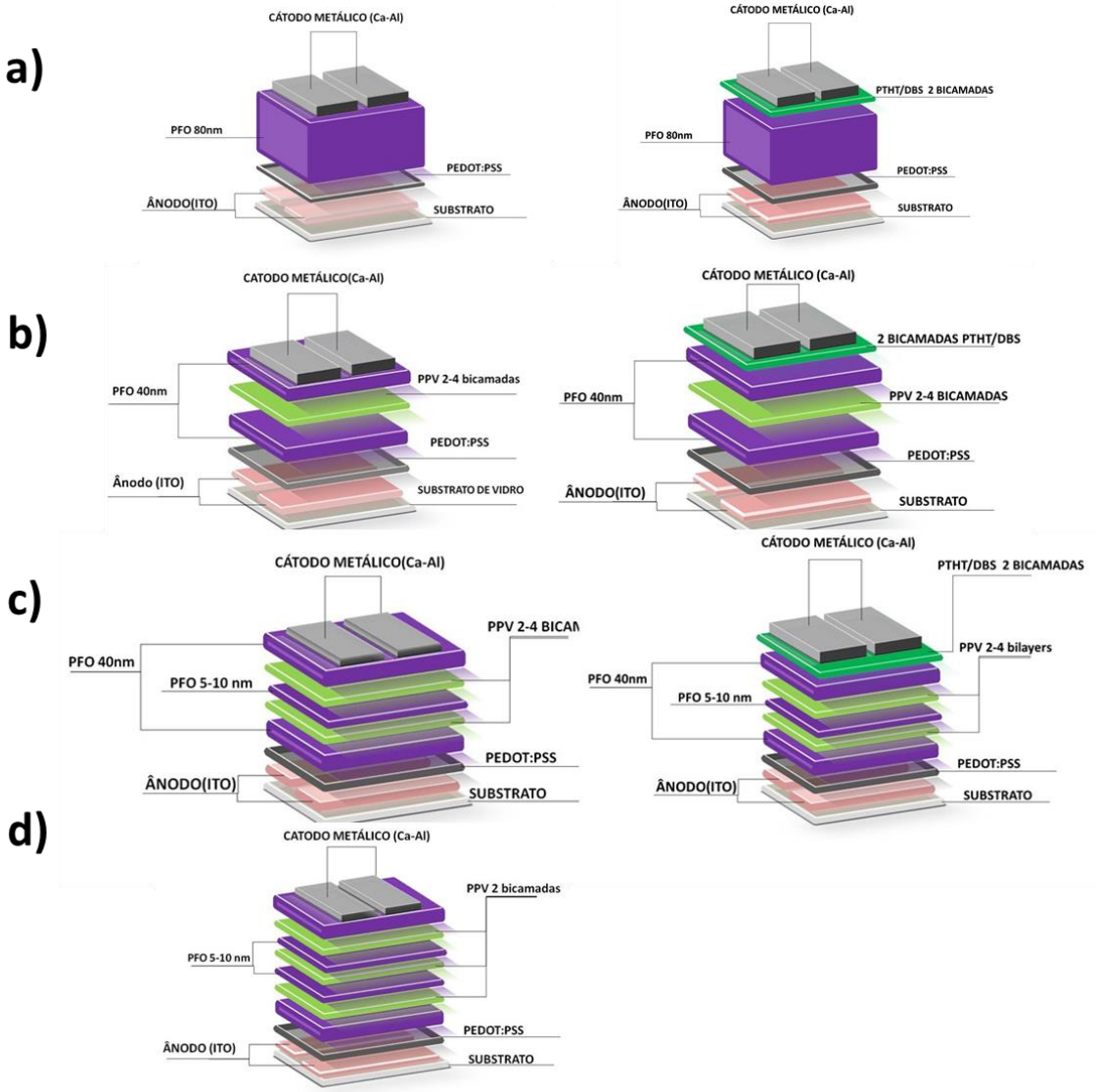

Figura 19 - Estrutura dos dispositivos com a) n=0 e CI b) n=1 e CI c) n=2 e CI e d) n=3

Para fins de simplificação na linguagem segundo a literatura na área a tabela 1 traz um resumo das estruturas feitas.

Tabela 1 - Tabela esquematizando as estruturas feitas quanto ao crescimento de poços e barreiras de potencial

n,m	**Poço de Potencial**	**Poço de Potencial com CI**
0	ITO/PEDOT:PSS/PFO80nm/Ca-Al	ITO/PEDOT:PSS/PFO80nm/ 2biPTHT-DBS /Ca-Al
1	ITO/PEDOT:PSS/PFO40nm/2biPPV/ PFO40nm/ Ca-Al	ITO/PEDOT:PSS/PFO40nm/2biPPV/ PFO40nm/ 2biPTHT-DBS / Ca-Al
2	ITO/PEDOT:PSS/PFO40nm/4biPPV/ PFO10nm/4biPPV/PFO40nm/ Ca-Al	ITO/PEDOT:PSS/PFO40nm/4biPPV/ PFO10nm/4biPPV/PFO40nm/ 2biPTHT-DBS / Ca-Al
3	ITO/PEDOT:PSS/PFO40nm/2biPPV/ PFO10nm/2biPPV/PFO10nm/2biPPV /PFO40nm/ Ca-Al	

3.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.5.1 Morfologia dos Filmes

Medidas caracterizando a fotoluminescência, homogeneidade e recobrimento das camadas foram feitas utilizando-se um microscópio confocal ZEISS LSM780LNO. O microscópio confocal é uma ferramenta muito importante nessas caracterizações, pois nos permite analisar planos confocais com maior resolução através do ajuste de um *pinhole* que evita a passagem de feixes desfocados, e é essa melhora na resolução que nos permite, em comparação com um microscópio ótico comum, analisar áreas na ordem de 200 nanômetros pixel a pixel. Para os dispositivos do tipo poço de potencial as imagens foram feitas utilizando-se fontes de excitação de 405nm (laser de diodo) e 488nm (laser de Argônio) que excitavam PFO e PPV respectivamente.

3.5.2 Caracterizações elétricas dos dispositivos

As medidas foram todas feitas nos laboratórios do grupo de polímeros Bernhard Gross em colaboração do Prof. Dr. Gregório Couto Faria, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) e membro deste grupo. Foram feitas medidas elétricas de eletroluminescência, corrente por tensão e intensidade da eletroluminescência por tensão. Para que os dispositivos fossem ligados ao sistema elétrico foram acoplados a um suporte com chaveamento que promovia o contato elétrico isolando o mesmo do ar atmosférico e permitia a escolha dos pixels a serem analisados. A figura 20 ilustra o suporte utilizado.

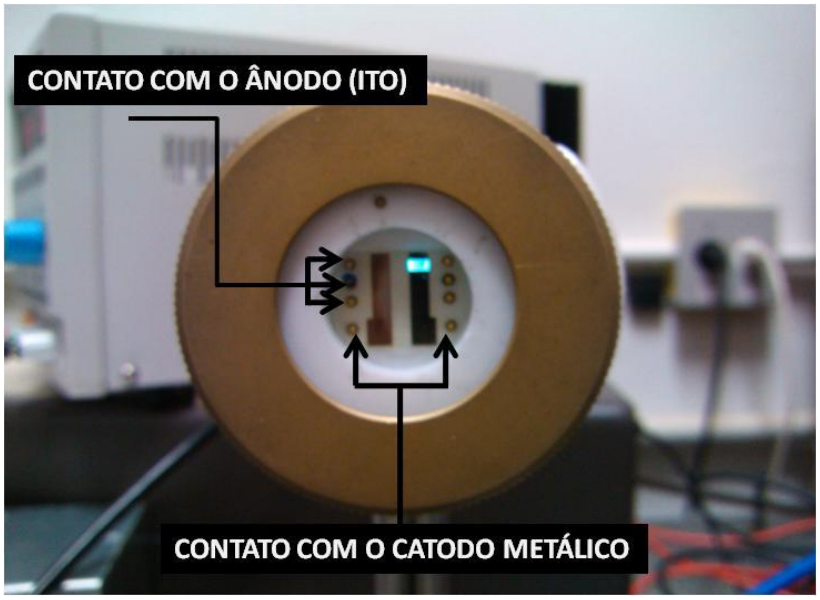

Figura 20 - Ilustração do suporte utilizado nas medidas elétricas. Cada pixel podia ser escolhido para análise de acordo com o chaveamento do suporte

3.5.3 Eletroluminescência

A eletroluminescência dos dispositivos foi obtida utilizando-se um espectrômetro OCEANOPTICS HR 2000. As tensões fornecidas pela eram ajustadas de tal forma que se pudesse verificar os valores das tensões nas quais notava-se o início da emissão eletroluminescente para a configuração posterior do equipamento usado nas medidas de corrente VS tensão e eletroluminescência VS tensão.

3.5.4 Corrente por tensão e eletroluminescência por tensão (I-V , L-V)

O aparato experimental para as medidas de corrente por tensão e eletroluminescência por tensão é ligeiramente mais complexo em comparação com o das medidas de eletroluminescência apenas, isso porque precisamos agora de uma fonte de tensão não manual e de maior precisão, de um eletrômetro de boa precisão e finalmente de um fotodiodo acoplado ao suporte do dispositivo que possa captar de maneira eficiente a emissão eletroluminescente. A figura 21 mostra um esquema simplificado do aparato experimental utilizado nas medidas I-V , L-V.

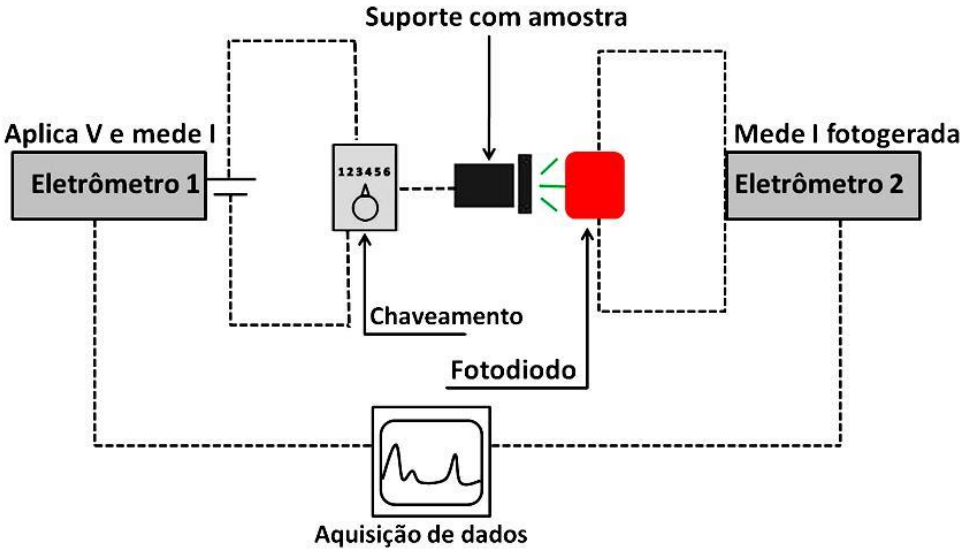

Figura 21 - Aparato experimental para as medidas de I-V e L-V

A amostra no suporte é conectada a um eletrômetro 1 - Keytheley 2400 – que aplica o campo na amostra e mede a corrente resposta. Tem início então a emissão eletroluminescente capitada pelo fotodiodo que por sua vez transmite a fotocorrente a um eletrômetro 2 - Keytheley 617 – que transmitirá a corrente. A aquisição final dos dados é feita em microcomputador através de um software de aquisição, mais precisamente o Agilent VEE. Na figura podemos ver também um aparelho de chaveamento acoplado ao suporte. Esse chaveamento possibilita a escolha de um pixel por vez para a medida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nas medidas de Microscopia Confocal e medidas elétricas dos dispositivos quanto ao comportamento da corrente pela tensão e eletroluminescência pela tensão. Serão também discutidas em ordem as estruturas de Poços potencial. A seção 4.1 apresentará os resultados obtidos acerca da homogeneidade e estabilidade das camadas ativas que compõem os dispositivos, fazendo-o por meio dos analises de microscopia confocal. A seção seguinte, 4.2, trará os resultados de medidas elétricas feitas desta nos dispositivos em si, ou seja, as medidas são feitas com o OLED já caracterizado, contando ainda o suporte para a realização destas medidas. Na terceira e última seção 4.3 serão feitas algumas considerações a respeito de algumas propriedades elétricas dos portadores de carga nos dispositivos.

A caracterização elétrica de dispositivos do tipo OLED demandam, para fins de aplicação, medidas para a determinação da eficiência desses dispositivos com uma certa ênfase dada a medidas de eficiência externa de emissão. A partir de medidas de corrente e eletroluminescência pela voltagem e utilizando as dimensões dos pixels de onde foi captada a emissão podemos converter através de uma esfera integradora a eletroluminescência em luminância (candelas/m^2) e finalmente através de equações bem estabelecidas representar estes valores em termos da eficiência do dispositivo. Contudo, para os nossos dispositivos tais medidas e conversões não foram feitas, pois como desejávamos caracterizar estruturas do tipo poço e barreira de potencial quanto aos fenômenos envolvidos nos processos elétricos e óticos, os resultados da maneira como foram obtidos eram suficientes para tal, ou seja, a partir das medidas da corrente e eletroluminescência pela voltagem fomos capazes de propor uma descrição destes fenômenos a partir destas medidas.

Como segundo passo, a ser dado em um futuro próximo, esperamos obter as medidas e conversões acima citadas de maneira a caracterizar os dispositivos desde a sua confecção até uma possível aplicação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DAS CAMADAS

O desenvolvimento de dispositivos do tipo OLED tem dois preceitos básicos: a escolha dos eletrodos por onde serão injetados os portadores de carga e a escolha da camada ativa nestes dispositivos. A escolha dos eletrodos utilizados seguiu uma linha já bem estabelecida na literatura e que portanto nos poupou o trabalho de definir eletrodos que melhor se encaixassem em nossos dispositivos. A escolha da camada ativa depende de determinadas características que se espera obter. Em nosso caso foram escolhidas como camada ativa estruturas contendo heterojunções que caracterizam poços de potencial. Partindo daí, para garantir que obteríamos boa homogeneidade das múltiplas camadas depositada e garantia de dispositivos de boa qualidade, estudos que visavam determinar características ótimas da camada ativa foram feitos através da microscopia confocal.

Foi analisada a homogeneidade no plano de deposição das camadas através do perfil de intensidade e da forma espectral de emissão fotoluminescente em diferentes pontos de imagens de planos confocais destas camadas ativas. Como dito na seção anterior a imagem das diferentes camadas que compunham a camada ativa foi obtida utilizando-se lasers com diferentes comprimentos de onda que estavam próximos aos picos de absorção de cada polímero utilizado.

A figura 22 mostra imagens espectrais por microscopia confocal de uma amostra que contem dois filmes depositados sequencialmente sobre quartzo: um filme dos polímeros PFO de 40 nm e outro de PPV de 5 nm depositado sobre o filme de PFO a partir de duas bicamadas automontadas dos polímeros precursores PTHT/DBS seguido do processo de conversão (seção 3.3.2) a 100º C por 15 minutos. O laser de 405 nm foi utilizado para excitar somente o filme de PFO (Figura 22a) e a linha de 488 nm do laser Ar^+ foi utilizada para fazer a excitação seletiva da fina camada de PPV (Figura 22b). Para as imagens de 1024x1024 pixels foi utilizada a objetiva 20x em ar (resolução ~300 nm) o que resulta em um tamanho de pixel de 370nmx370nm. Nestas imagens cada pixel contém a informação de um espectro de emissão e a composição RGB da cor da imagem considera a informação espectral em cada pixel. Assim, a cor das imagens 22a e 22b é uma representação fiel das cores emitidas pelos filmes.

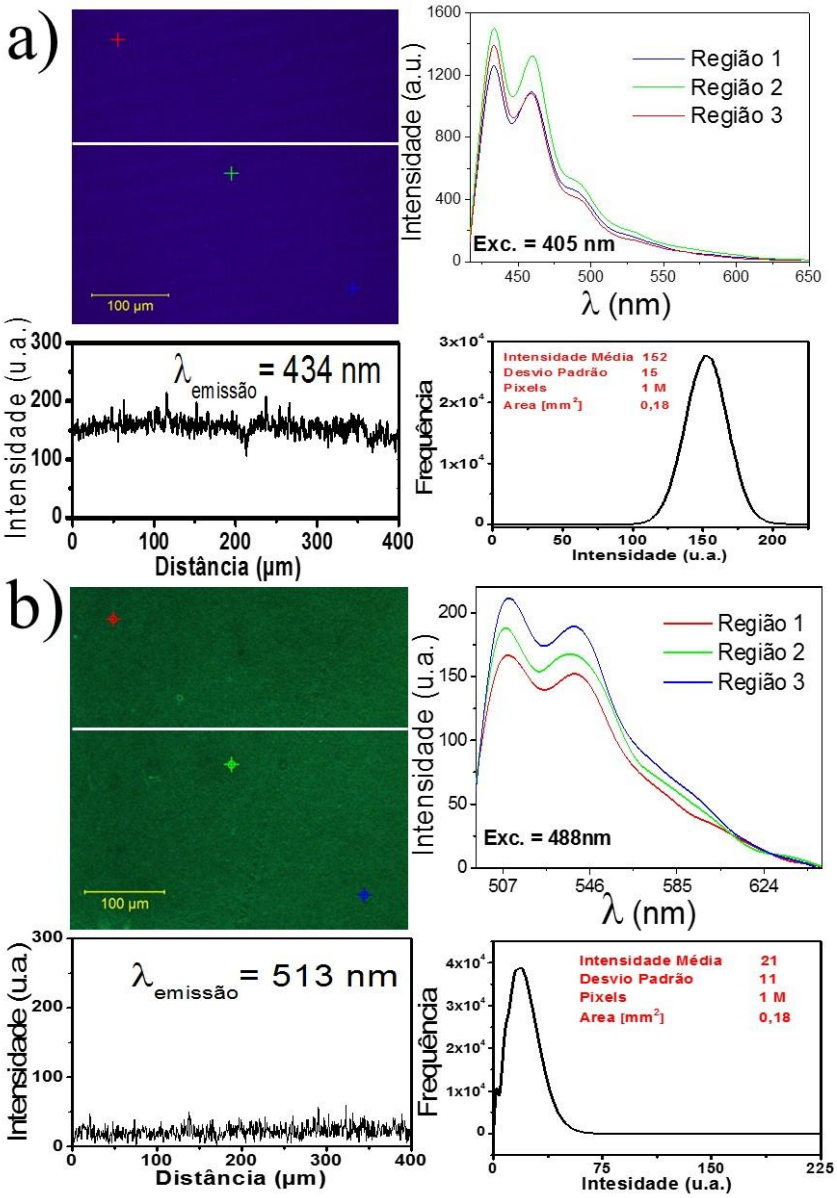

Figura 22 - Planos confocais dos filmes poliméricos e espectros de fotoluminescência com perfil de intensidade obtido na direção da linha branca na imagem e histograma com distribuição de contagens da intensidade para o a) PFO e b) PPV. Os comprimentos de onda nos quais foram varridos os perfis de intensidade ao longo do plano confocal foram 434 e 513 nm para PFO e PPV respectivamente.

Na figura 22a podemos ver como os espectros de emissão do PFO variam sobre a área da imagem. Essa figura apresenta como a forma espectral para três regiões de interesse (cruzes vermelha, verde e azul) ao longo da diagonal. Nesse caso, apenas a intensidade espectral varia enquanto que a posição e a forma espectral são mantidas constantes, indicando que a natureza química do PFO é homogênea ao longo de toda superfície de recobrimento dos filmes de PFO. Podemos ver um pico de emissão característico do PFO na região próxima a 434 nm seguido por uma sequência de picos próximo a 470 nm e a 490 nm que são transições não envolvendo fônons (0-0) e envolvendo um (0-1) e dois (0-2) fônons. Vale ressaltar que as

emissões nas três regiões distintas possuem essa estrutura vibracional praticamente igual, não havendo nenhum deslocamento dos picos garantindo a estabilidade do PFO. Medidas recentes em nossos laboratórios mostram uma grande variação da forma espectral e da estrutura vibracional em filmes ultrafinos de PFO (ARAÚJO, 2014; VALENTE, 2012). A figura mostra também o perfil de intensidade (intensidade versus distância medido em 434 nm) para cada pixel ao longo de uma linha branca na imagem e a distribuição de intensidade (frequência versus intensidade) ao longo de toda a área da imagem. Pode- se estimar destes resultados que a intensidade espectral varia 10% ao longo do filme de PFO. Estas variações na intensidade de emissão são esperadas para um filme fino de 40 nm e se devem a flutuações, como por exemplo, efeito Marangoni (STRAWHECKER et al., 2001; MYERS,1998; TROIAN; WU; SAFRAN,1989) que produz ondulações na espessura devido ao processamento por spincast. Deve-se lembrar de que o filme de PFO possui duas camadas de PPV em sua superfície, o que pode alterar sua emissão em uma faixa de 5-10 nm próxima a interface com o PPV. Medidas recentes em nosso grupo mostram uma forte transferência de energia do PFO (barreira) para poços de PPV.

As mesmas considerações podem ser feitas com relação ao PPV, figura 22b. A figura mostra agora a imagem de um filme de aproximadamente 5 nm sobre a camada de PFO. Pode-se ver em verde que a emissão máxima se processa em torno de 520 nm e que a forma (estrutura vibracional) e posição espectral pouco varia para três regiões de interesse representadas pelas cruzes vermelha, verde e azul ao longo da diagonal da imagem. Isso demonstra uma homogeneidade química dos filmes de PPV. Além disso, o filme ultrafino de PPV de 5 nm apresenta-se completo dentro da resolução lateral de 300 nm do volume confocal. Isso pode ser visto através do perfil e da distribuição de intensidade mostrados também na figura 22b, já que há poucos pixels com intensidade abaixo do ruído (intensidades menores do que 1 na imagem). No entanto, a variação da intensidade sobre toda a imagem é de 50%, o que é uma característica de filmes ultrafinos, principalmente quando depositado sobre um filme de PFO. Estas análises permitem um maior controle da qualidade dos dispositivos e asseguram que nas análises futuras pudéssemos negligenciar efeitos indesejáveis como a fluxo de carga direto entre camadas (barreiras) de PFO devido a falhas nas camadas de PPV. Contudo, para que se possa de fato garantir que este fenômeno não ocorra foi ainda mais importante assegurar a qualidade das camadas de PPV, que são muitos mais finas que as de PFO, e que fazem a separação dos filmes de PFO nas heterojunções.

4.2 PROPRIEDADES ELETROLUMINESCENTES DOS OLED´s

Nesta seção serão analisadas as propriedades de emissão dos dispositivos OLED´s com ou sem camada injetora a partir de medidas de eletroluminescência e fotoluminescência. Os resultados serão apresentados de acordo com a ordem de inserção de poços de potencial nas camadas ativas, começando dessa forma com as propriedades dos dois dispositivos considerados como referência neste trabalho, ou seja, aquele contendo como camada ativa somente o PFO (Ref.) e outro que possui a mesma camada de PFO (Ref. CI), mas contendo a camada injetora (CI), terminando com o OLED contendo três poços de potencial. Vale lembrar que a espessura final destes dispositivos foi mantida próxima a 80 nm a partir de diluições da solução "estoque" de maior concentração, mais especificadamente 10 g/L. Curvas IxV características serão consideradas mais para ilustrar o regime de funcionamento de cada dispositivo para o qual os espectros de eletroluminescência foram medidos. Uma análise mais detalhada das propriedades elétricas destes dispositivos será apresentada e discutida em detalhe na seção 4.3.

A figura 23a compara os espectros de eletroluminescência dos dispositivos de referência com e sem camada injetora, medidos a uma tensão de 10 V, com o espectro fotoluminescente do PFO do mesmo filme da camada ativa excitado com luz lazer em 405 nm. As respectivas curvas de corrente-tensão (IxV) e intensidade total por tensão (LxV) são mostradas na Figura 23b. Os espectros de eletroluminescência dos dois dispositivos de PFO contendo ou não a camada injetora apresentam características emissivas muito distintas quando comparados com espectro de fotoluminescência do mesmo material. A diferença mais marcante é a presença de uma banda de emissão mais intensa na região verde para comprimentos de onda maiores que 480nm para os dois dispositivos de referência, enquanto que emissão típica desse material deve ocorrer na faixa espectral do azul (λ<480 nm). Estas emissões estão presentes nos espectros eletroluminescentes, porém encontram-se deslocadas para maiores energias, com dois picos resolvidos próximos a 420 e 460 nm que são característicos da emissão fotoluminescente deste polímero. Resultados similares foram encontrados por (GONG et al., 2003). Pode-se ver que as emissões eletroluminescentes dos dois dispositivos são bastante similares, o que mostra que a camada injetora não tem participação direta na emissão do dispositivo que a contém.

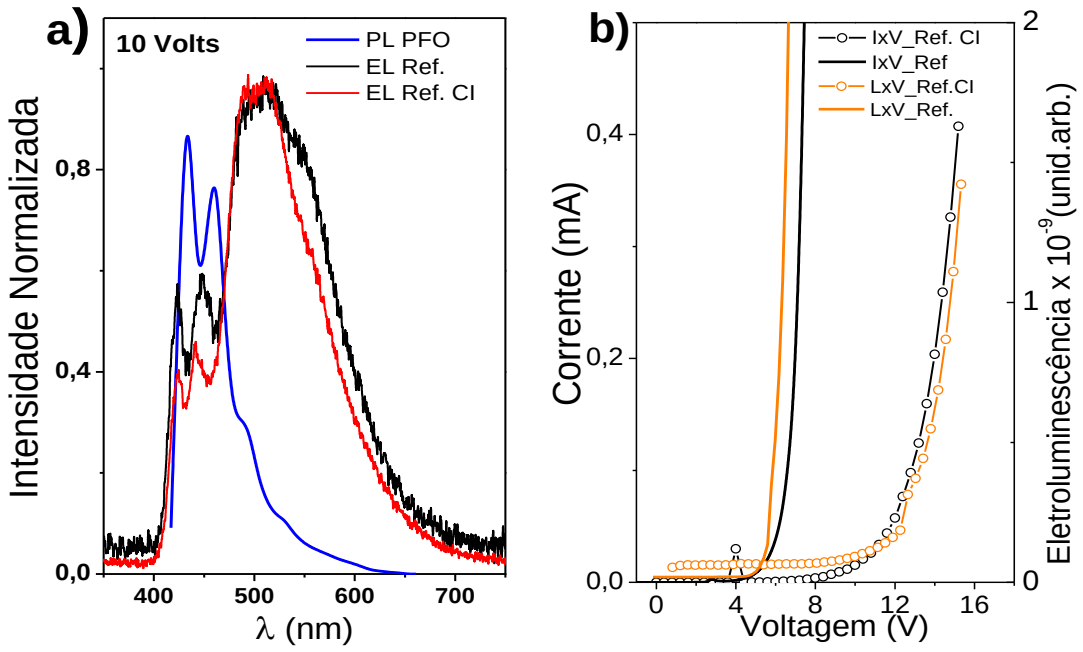

Figura 23 - Espectro de fotoluminescência, em linha azul, e eletroluminescência do PFO em dispositivos com e sem camada injetora, linhas preta e vermelha respectivamente.

Materiais semicondutores poliméricos possuem mobilidades muito pequenas (~10^{-4} cm^2/V.s para buracos e ~10^{-7} cm^2/V.s para elétrons) quando comparadas a semicondutores inorgânicos (>10^2 cm^2/V.s). Este diferença favorece a formação de uma região de carga espacial para elétrons em excesso injetados a partir do catodo metálico cuja difusão no volume é limitada pelo baixo coeficiente D_n de difusão desse portador (baixa mobilidade μ_n). A extensão dessa região de carga espacial L_n, que contem excesso de elétrons em não equilíbrio, se entende por alguns nanômetros além da interface polímero/catodo metálico, segundo mostra a relação $L_n=(D_n\tau_n)^{1/2}$, onde τ_n é o tempo de vida do portador. Como os portadores de carga recombinam radiativamente gerando uma corrente de recombinação, o valor típico ao tempo envolvido nos processos radiativos (~1 ns). A extensão da região de carga espacial L_p para os buracos injetados no catodo é muito maior que a espessura do dispositivo, e portanto, não existe excesso de buracos acumulados na interface anodo/polímero semicondutor. Como não há acumulo no anodo, espera-se que o transporte de buracos injetados se processe por arraste (limitado pela mobilidade) em toda extensão e a recombinação ocorrerá com o excesso de elétrons limitados à região de carga espacial eletrônica, ou seja, a emissão se processa muito próxima ao catodo metálico.

Assim, as emissões do PFO em longos comprimentos de onda (>480nm) originadas nos dois OLED´s tomados como referência podem estar associadas à presença de defeitos na região de carga espacial, principalmente devido exposição dos filmes de PFO à atmosfera

ambiente e a luz que favorecem a foto-oxidação, levando a incorporação de sítios como 9-fluorenona na cadeia principal deste polímero (AHN et al., 2007).

Esses sítios atuam dessa forma como armadilhas (defeitos de oxidação de baixa energia) para os portadores de carga ou mesmo para éxcitons já formados. Assim a diferença entre fotoluminescência e eletroluminescência dos dispositivos contendo PFO está ligada ao fato de que defeitos por oxidação podem ser criados durante o processo de fabricação dos dispositivos e consequentemente levando a emissões na região espectral do verde. É sabido existe um aumento na oxidação das camadas poliméricas graças à presença do cálcio favorecendo ainda mais essas emissões em regiões de menor energia (LIST et al., 2002; GONG et al., 2003).

A figura 23b mostra que o início da emissão eletroluminescente (V_{on}) ocorre para tensões maiores (~8 V) para o dispositivo contendo camada injetora quando comparado com o OLED sem camada injetora, para o qual há emissão em aproximadamente 4V. Para ambos os dispositivos o início da emissão eletroluminescente é praticamente o da corrente e tem a mesma dependência com a voltagem. O atraso no início da corrente de trabalho no OLED contendo camada injetora adjacente ao catodo é uma indicação de que o aumento significativo dessa corrente se deve à injeção de elétrons e à corrente gerada pela recombinação desse portador com buracos cuja injeção e o transporte ao longo da camada ativa do dispositivo já ocorrem para tensões muito menores. Fica claro desta forma, que a presença da camada injetora foi responsável por um deslocamento da voltagem de acendimento do dispositivo que a contém, podendo-se inferir que tal camada afeta a injeção de elétrons na camada ativa, levando a um aumento do campo elétrico necessário para que se dê o início deste processo. Trabalhos recentes em nossos laboratórios mostram que camadas injetoras à base de polieletrólitos atuam como camadas dipolares que podem aumentar ou diminuir a voltagem de trabalho em OLED’s. Esse efeito está associado à orientação dos dipolos elétricos em relação à interface metálica que pode ser alterado pela mudança da ordem de deposição das camadas automontadas. No presente trabalho, o arranjo das camadas que compõem a camada injetora foi de PTHT/DBS, ou seja, o campo gerado pela presença do ânion (DBS) e do policátion (PTHT), dispostos nesta ordem, pode estar dificultando a injeção de elétrons a partir do catodo metálico (SOUZA, 2011).

Como é de se esperar, a formação da camada de carga espacial para elétrons não é influenciada pela camada injetora, já que o acúmulo de elétrons próximo ao catodo depende basicamente da mobilidade desses portadores (regime de corrente limitada por carga espacial). Porém, pode-se observar que a largura da banda de emissão verde diminui no

espectro eletroluminescente do dispositivo com camada injetora. Pode-se inferir desse resultado que nestes dispositivos a presença desta camada não só altera a injeção de elétrons, mas pode inibir parcialmente a oxidação do PFO.

Os resultados acima mostram claramente que é de suma importância evitar a recombinação do excesso de portadores de carga injetados nas proximidades das interfaces. Além da existência de defeitos, as interfaces metálicas promovem a supressão do éxciton em uma faixa de 10 nm através de sua migração até o eletrodo, seguido da separação de carga por processos de transferência de carga (BORGES et al., 2003). Além disso, nem todos os portadores injetados são capazes de formar um par elétron-buraco, mas apenas um número limitado deles, como ilustra a figura 24a. Uma fração considerável passa pelo dispositivo gerando apenas calor em detrimento de processos eletroluminescentes. Uma consequência desse desbalanço de cargas é que a emissão de luz está necessariamente associado a altas densidades de corrente (>10 mA/cm^2) e da aplicação de campos elétricos elevados (>10^5 V/cm). No entanto, estas condições de funcionamento podem levar à instabilidade de operação e à degradação do material, ou seja, à perda de propriedades elétricas e ópticas dos mesmos, afetando o desempenho dos dispositivos em longo prazo. Portanto, é essencial encontrar condições que promovam altas densidades de portadores no volume da camada ativa que, ao mesmo tempo, reduzam valores de corrente e voltagens de funcionamento.

Ao longo dos últimos anos houve grande avanço nas configurações dos OLED´s (Figura 24). Heteroestruturas promissoras têm sido preparadas, principalmente por técnicas de evaporação/sublimação de moléculas pequenas. O bom desempenho de tais dispositivos planares se deve à inserção de camadas bloqueadoras de carga (figura 24b) têm sido usadas com a finalidade de promover a recombinação radiativa dos portadores de carga longe da interface e balanceamento na injeção de portadores de carga no OLED. No entanto, a formação de estados de transferência de carga de longo tempo de vida na interface bloqueadora tem limitado o funcionamento destes dispositivos. O uso de camadas “buffer” transportadoras de buraco (HTL) e de elétrons (ETL) (Figura 24d), na estrutura do dispositivo (AMMERMANN; ACHIM; KOWALSKY, 1995; JEONG et al.,2004; ROTHBERG; LOVINGER, 1996) ou a dopagem molecular através de doadores de elétrons (tipo n) ou receptores de elétrons (tipo p) (HUANG et al.,2002) pode reduzir significativamente a tensão de funcionamento nesses dispositivos para o limite termodinâmico, que é de 2,4 eV (NGUYEN; DESTRUEL; 2003).

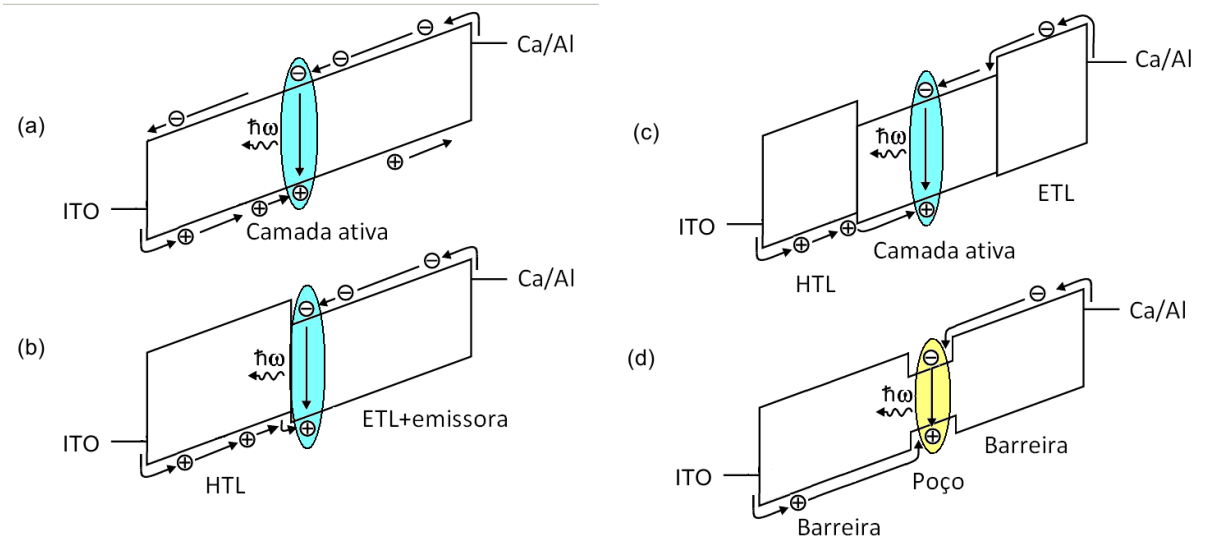

Figura 24 - Esquema da injeção de portadores de carga para diferentes arquiteturas utilizadas em OLED's que utilizam ITO como anodo transparente e contato de Ca/Al como catodo.

Reconhecendo as dificuldades apresentadas acima, o presente estudo propõe o uso de estruturas de confinamento do tipo poço em OLED's poliméricos visando um efetivo controle dos parâmetros de funcionamento. Estruturas de poços quânticos inorgânicos têm sido usadas para aumentar a eficiência em dispositivos opto-eletrônicos tradicionais. Estudos associados a Poços Quânticos Orgânicos (OQWs) tiveram início no início da década de 90 (SO; FORREST, 1991; SO et al., 1990) e utilizavam evaporação a vácuo de pequenas moléculas na deposição das multicamadas. Observou-se que o efeito de confinamento excitônico nos semicondutores orgânicos foi obtido de forma similar aos poços tradicionais constituídos por semicondutores inorgânicos (NGUYEN; DESTRUEL; 2003). Contudo, OLED's heteroestruturados à base de *polímeros luminescentes* são mais difíceis de preparar devido às técnicas de preparação de filmes finos. Filmes poliméricos são preparados principalmente por *spincast* a partir de solução do material precursor. Filmes *spincast* possuem alta homogeneidade em grandes áreas, mas a deposição em multicamadas é desfavorável devido à dissolução das camadas previamente depositadas pelo solvente das camadas subseqüentes.

A Figura 24d ilustra as principais propriedades dessa estrutura. O transporte dos portadores de carga até o poço de potencial e o armadilhamento e confinamento dos mesmos por uma camada ativa estreita formada pelo poço deve aumentar a eficiência de formação de éxcitons e de geração de luz. Dentro desse conceito, a presença dos poços longe das interfaces reduziria ainda a migração e a probabilidade de supressão do éxciton por processos não radiativos. Como veremos mais adiante, estruturas com modulação energética na forma de poços promovem injeção equilibrada de elétrons em orbitais de condução e de buracos em orbitais de valência e evita o acúmulo dos portadores próximo às interfaces. Nesse caso,

reestabelecemos o conceito de eficiência dos LEDs inorgânicos, ou seja, a corrente no dispositivo será formada apenas pela corrente de recombinação radiativa dos portadores de carga dentro desses poços.

Nos últimos anos temos preparado, em nosso grupo de pesquisa, com sucesso estruturas de multicamadas para estudo de processos fundamentais, tais como, i) transferência de energia homomolecular em estruturas com energia modulada na forma de escadas; ii) modificação do estado de polarização da luz em estruturas contendo multicamadas utilizando azocromóforos (SO et al., 1990); iii) o efeito de uma filme metálico no perfil de emissão de camadas de provas poliméricas em função da separação metal/polímero (BORGES et al., 2003); e a dinâmica do éxciton em estruturas de poços simples, poços múltiplos e super-redes poliméricas. Atualmente, estamos estudando propriedades de filmes ultrafinos e interfaces poliméricas além das propriedades de moléculas isoladas. Estes trabalhos exigiram o domínio e o aprimoramento das técnicas de deposição de filmes poliméricos. Técnicas como spincast, de deposição camada por camada (Layer-by-Layer ou LbL) foram utilizadas com sucesso e outras foram desenvolvidas em nossos laboratórios, destacando a técnica de deposição camada por camada assistida por spin (Spin assistant LbL, ou simplesmente Sa-LbL).

Neste contexto, OLED’s foram fabricados contendo camada ativa com estrutura de poço de potencial. Como já foi dito acima, a estrutura do OLED possuem 1,2 e 3 poços de potencial posicionados no meio do dispositivo entre barreiras, respeitando a espessura final de 80 nm do dispositivo via redução da concentração das soluções precursoras dos filmes poliméricos que caracterizavam as estruturas. Utilizamos como poço uma camada ultrafina (5 e 10 nm) de poli-(fenileno vinileno), ou PPV, que emite no verde/amarelo e como barreira o polifluoreno, ou PFO, que emite no ultra-violeta/azul (Eg= 3,0 eV). Os elétrons e buracos injetados (Figura 24d) a partir dos eletrodos são transportados ao longo das barreiras, caem e ficam confinados no poço de potencial, onde se recombinam radiativamente após a formação do éxciton, emitindo luz com energia associadas às emissões fotoluminescentes do PPV (poço de potencial). A combinação de um potencial com profundidade de 0,37 eV, sentido pelos elétrons, e 0,54 eV, sentido pelos buracos, devido as diferenças energéticas entre HOMO e LUMO de PFO e PPV (veja figura 14) são suficientes para confinar e favorecer a formação e recombinação excitônica nestas camadas.

Na figura 25a são comparados os espectros de eletroluminescência medidos a 8 V (linhas contínuas pretas) de dispositivos sem camada injetora contendo um único poço de potencial de PPV com espessuras de 5 nm (cima) e 10 nm (baixo) posicionado entre barreiras de PFO com espessuras de 40 nm. Para efeito de comparação, nestas figuras ainda são

mostrados o espectro de eletroluminescência do dispositivo de PFO de referência sem poço (na área cinza claro), os espectros de fotoluminescência do PFO (linha tracejada azul) e do PPV (linha tracejada verde), bem como a superposição desses dois espectros de luminescência (linha tracejada púrpura) considerando pesos distintos para cada um a fim de se obter intensidades comparáveis com os espectros de eletroluminescência. O espectro de PL de PFO possui emissões associadas uma conformação planar dos anéis ao longo da cadeia, chamada de fase β, e emissões providas de cadeias que têm conformação não planar (veja discussão mais abaixo) obtida pelo resfriamento a temperaturas criogênicas (4K) e é parte dos resultados obtidos por Gustavo T. Valente, membro do grupo de pesquisa, em sua dissertação de mestrado (VALENTE, 2012). Já o espectro de PL do PPV foi obtido de um filme fino de espessura de 10 nm, tal como este polímero é arranjado nos dispositivos. Estas comparações são importantes para fazer a diferenciação entre emissões na região verde do espectro provenientes tanto dos poços de PPV quanto da região próxima ao catodo a partir da recombinação por defeitos do tipo quetona no PFO. Já a figura 25b comparam os regimes de corrente e intensidade da eletroluminescência dos dois dispositivos contendo poço de potencial.

A boa concordância entre a superposição dos dois espectros distintos de PL (linha púrpura) do PFO e do PPV com a EL do dispositivo contendo um poço de 5 e 10 nm (linhas pretas) mostra que parte da emissão provem do poço de potencial e outra do material da barreira (PFO). No dispositivo contendo poço com espessura de 5 nm a emissão da barreira é 1,4 vezes maior que a emissão do poço. Este comportamento é invertido quando a espessura do poço é dobrada (10 nm). Nesse caso a intensidade da componente de emissão associada ao poço de PPV é 2,6 vezes maior que a eletroluminescência provinda da recombinação radiativa na barreira. Este resultado é uma indicação de que camadas ultrafinas de PPV estão servindo como armadilha para parte dos portadores de carga e sendo permeáveis para outra parte. Além disso, os resultados mostram claramente que o aumento da espessura do poço aumenta a probabilidade de captura e reduz a sua permeabilidade. Como os OLED´s são planares e de grande área, as emissões do PFO nestes dispositivos podem ser devidas a falhas ou variações na espessura nas camadas de PPV que favorecem a vazão de portadores para as camadas de PFO. No entanto, estados moleculares vibracionais de alta energia no poço podem estar mediando o transporte de carga entre as barreiras. Veremos abaixo que o uso de poços duplos reduz de forma significativa as perdas de portadores de carga para a barreira de PFO.

É valido enfatizar que, mesmo ocorrendo essa fuga significativa para o PFO principalmente para o poço de 5 nm, não observamos emissões associadas à banda verde

devido a defeitos no catodo metálico nesses dispositivos. Isto significa que a introdução do poço no dispositivo altera as suas características de injeção e de transporte de portadores de carga. Isso pode ser visto nas curvas IxV e LxV mostradas de forma comparativa na figura 25b. Pode-se ver primeiramente que estas curvas se sobrepõem para os dois OLED´s contendo poços de 5 e 10 nm, o que indica um balanço na injeção de carga nos contatos anodo de ITO e catodo de Ca. Além disso, os diodos passam a conduzir para voltagens bem menores (4V e 6V para poços de 5 e 10 nm, respectivamente), enquanto que os dispositivos sem poço iniciam a corrente de trabalho por volta de 6 V. Estas melhoras das propriedades elétricas nos dispositivos serão analisadas e discutidas com mais detalhes nas próximas seções.

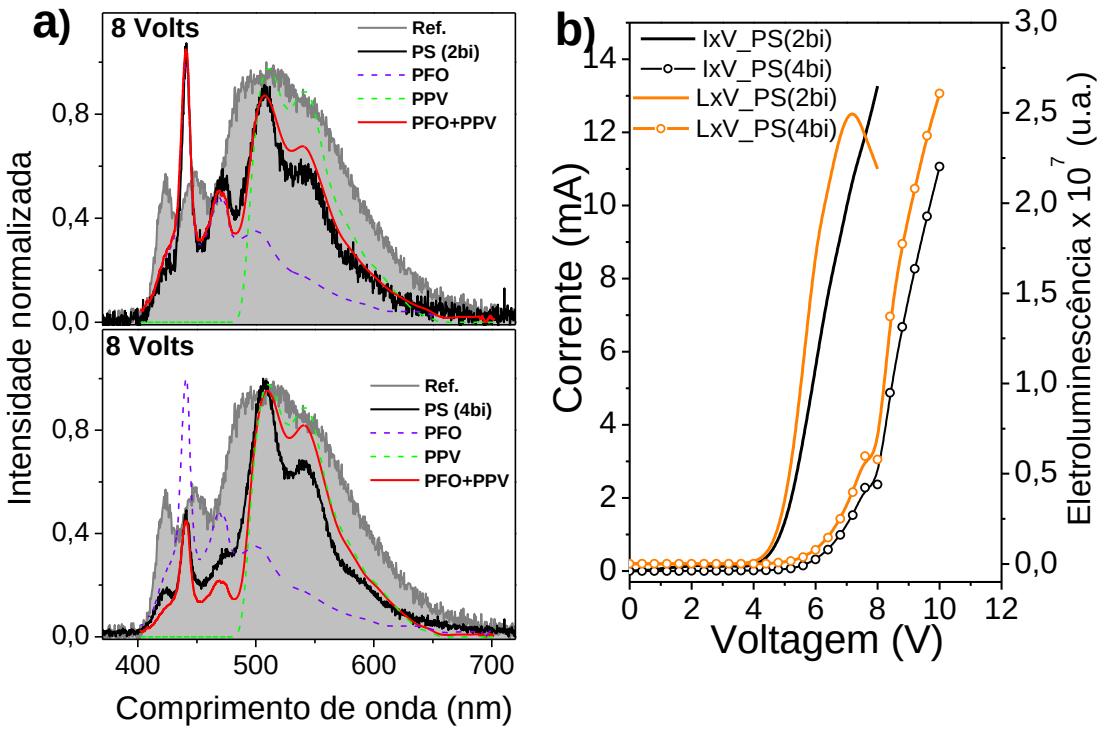

Figura 25 – a) EL do dispositivo com poço simples (PS) com espessura do poço de 5nm (2bi) e 10 nm (4bi) e b) curvas IxV-LxV para os OLED's contendo as duas heteroestruturas.

Outro aspecto que chama a atenção, no entanto, são as emissões estreitas do PFO (linha 0-0 em 440 nm, por exemplo) nestes dispositivos contendo poço de potencial e que estão deslocadas para maiores comprimentos de onda (menor energia), típicas da emissão no PFO que contêm cadeias na conformação planar (fase β) (KAWAMURA et al., 2011). Esta conformação não está presente nos espectros de EL de OLED´s sem poço da figura 23a. Isso é esperado uma vez que PFO preparados em clorofórmio não deveriam apresentar esta fase. De alguma forma a inserção do poço produziu modificações morfológicas no PFO gerando a fase

β, o que corresponde à planarização dos anéis de cada mero ao longo da cadeia. Esta conformação planar se distingue da conformação helicoidal em termos da lacuna de energia entre os estado HOMO e LUMO. Na conformação planar essa energia é ligeiramente menor (2,79 eV ou 443 nm) que a da não planar (2,94 eV ou 423 nm).

Uma demonstração de que as características de injeção e transporte são alteradas com a introdução do poço de potencial pode ser vista na figura 26a. Esta figura compara os espectros de eletroluminescência dos OLED´s medidos em 8V contendo poços com espessura de 5 nm com ou sem camada injetora (CI). Primeiramente, as características de eletroluminescência são dominadas pela emissão oriunda do poço de potencial de PPV para amostra contento CI. Nesse caso a emissão do poço é aproximadamente 4 vezes maior que a emissão da barreira. Outra característica importante pode ser observada na figura 26b, que mostra as curvas IxV-LxV para as amostra da Figura 26a. Nota-se que a injeção e a recombinação de elétrons com buracos é adiantada para voltagens menores (por volta de 5 V) para o OLED contento CI do que aquelas observadas para o dispositivo sem poço e contendo CI (por volta de 10 V). A redução drástica da voltagem de injeção de elétrons é uma característica marcante nos dispositivos contendo poços de potencial estreitos no meio da camada ativa. Esses dispositivos funcionam como se não houvesse barreiras para injeção eletrônica, de modo que o drástico aumento de corrente em torno de 5V se deve muito mais a mudanças nos regimes de corrente (por exemplo, difusão limitada por carga espacial ou mobilidade dependente do campo elétrico ou limitada pelo preenchimento de armadilhas). Outro aspecto a considerar é que dispositivos contendo poços e CI apresentam maior estabilidade e eficiência a altas densidades de corrente. Estes aspectos serão tratados mais adiante.

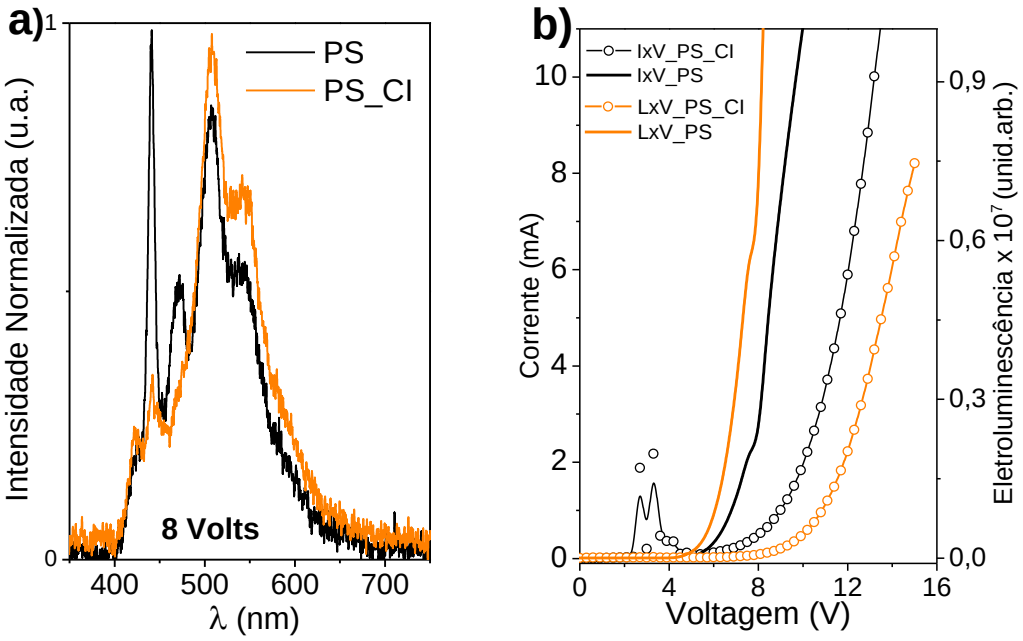

Figura 26 – a) Emissão eletroluminescente do dispositivo com um poço sem camada injetora (PS) em linha preta e com camada injetora em linhas laranjas (PS_CI) e b) curvas IxV-LxV para os mesmos dispositivos. As linhas com símbolos nas curvas IxV-LxV indicam sempre dispositivos que contém camada injetora (CI).

Uma última análise feita para os OLED's contendo poços únicos mostra o comportamento do dispositivo contendo um poço de potencial em várias voltagens. Em dispositivos com camada ativa livre de heterojunções, fenômenos como injeção e mobilidade de portadores quando dentro das camadas poliméricas são controlados diretamente pela ação do campo aplicado. Assim, é de se esperar que com o aumento do campo ocorra também um aumento na formação de éxcitons e consequente aumento na emissão do dispositivo. Isso é exatamente o que pode ser visto nos espectros de EL mostrados na figura 27 para um OLED contendo poço de 5 nm para diferentes voltagens. A estabilidade destes dispositivos para altas correntes e voltagens 3 vezes maiores que a voltagem de trabalho (V_{on}) por volta de 5V é surpreendente. Uma consequência direta da ação do poço de potencial fica evidente quando tomamos as razões entre as intensidades dos picos de 425 e 510 nm, emissões máximas do PFO e PPV respectivamente. O valor dessa razão aumenta com o valor do campo aplicado, garantindo que, mesmo havendo algumas falhas nas camadas poço, mais o aprisionamento de portadores ocorre, e mesmo em presença de campos intensos continuam a se recombinar dentro do poço de potencial. O aumento da razão entre a intensidade de emissão no poço e a emissão na barreira pode estar associado à probabilidade de formação do éxciton em dois regimes bastante distintos. No poço, o par elétron-buraco está confinado na mesma região do

espaço e não contribuem para a corrente associada à difusão e ao arraste. Já os portadores de carga nas barreiras participam desse tipo de transporte reduzindo a probabilidade do encontro de um par elétron-buraco em uma mesma cadeia, condição que desfavorece formação do éxciton. Já o aumento da corrente implica no aumento da concentração de portadores de carga no poço de potencial o que aumenta a probabilidade de interação entre eles e a formação do éxciton.

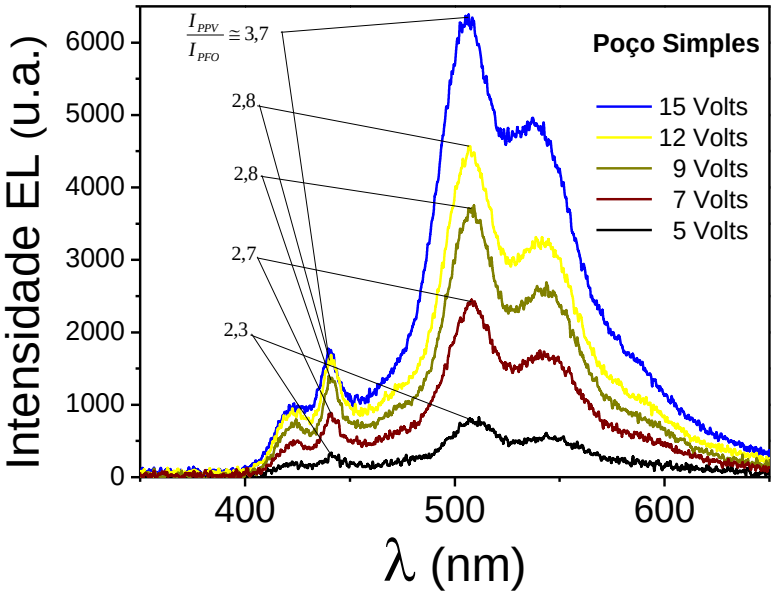

Figura 27 - EL do dispositivo com poço simples em diferentes voltagens. A razão entre as intensidades dos picos de máxima emissão do PPV e do PFO também é mostrada.

Poços duplos de potencial (PD) (figura 28) podem favorecer o aprisionamento de elétrons e buracos, eliminando fugas através do transporte através de estados vibracionais de mais alta energia. Além disso, a confecção de dispositivos com dois poços tem como intuito estudar os fenômenos responsáveis tanto pela injeção de portadores na camada ativa a partir dos contatos elétricos bem como o transporte de portadores em dispositivos com heterojunção. Nesse caso, elétrons e buracos são confinados em poços distintos, separados por uma barreira de PFO bem fina, como ilustra a figura 28. Para que éxcitons sejam formados, um dos portadores deve transpor ou tunelar por esta barreira de PFO ultrafina. Como é sabido, processos de tunelamento de efeito termiônico podem ser controlados por campo elétrico. Fenômeno como resistência negativa pode ser exemplo de tunelamento assistido por campo (GANICHEV et al. 2000).

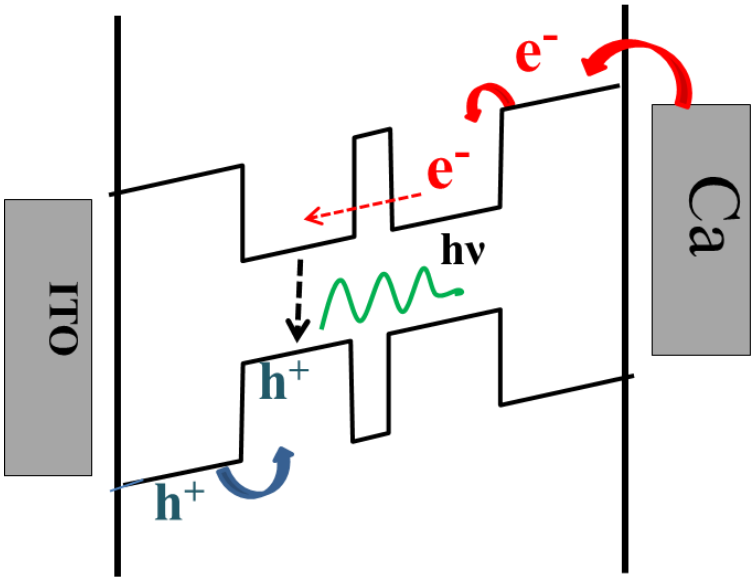

Figura 28 - Estrutura do dispositivo contendo dois poços de potencial. O poço duplo é obtido a partir de inserção de uma camada de PFO de aproximadamente 5 nm entre camadas de PPV, caracterizando dessa forma diferenças energéticas que formam o duplo poço.

Os espectros de eletroluminescência do OLED´s contendo dois poços de potencial de 5 nm separados por uma barreira intermediária de 5 nm são mostrados na figura 29a para dois dispositivos, com e sem camada injetora, medidos a 6 V e 10 V, respectivamente. Podemos ver emissões intensas características dos poços de PPV na região do verde do espectro acima de 500 nm e também emissões menos intensas provindas das barreiras de PFO abaixo de 500 nm para ambos dispositivos. É surpreendente observar que a espessura efetiva dos dois poços é de 10 nm, mas a razão entre as intensidades no poço e na barreira é aproximadamente 4 e 8 para os OLED sem e com CI, respectivamente, o que mostra uma melhora significativa no aprisionamento dos portadores de carga nos poços. O efeito das camadas injetoras também fica evidente quando observamos as curvas característica IxV e LxV na figura 29b, apresentadas em gráfico log-log para evidenciar o regime de baixas correntes. Apesar das curvas IxV estarem deslocadas, pode-se ver pelas curvas IxL que a injeção eletrônica ocorre por volta de 3 V nos dois dispositivos. Isso significa que a injeção de elétrons atrasada (em ~10 V) nos dispositivos sem poço contendo CI é reduzida de forma efetiva nos mesmos dispositivos contendo 2 poços de potencial. Esse resultado sugere que a presença de poços de potencial melhora e unifica a injeção de elétrons para valores próximos ao limite termodinâmico de 2,8 V independentemente da forma e da característica dessa injeção nos catodos metálicos. Outro aspecto a ser observado nas curvas LxV é a injeção extremamente abrupta de elétrons no dispositivo, o que será discutido mais adiante. Outra propriedade destes dispositivos emissores de luz é que portadores em um poço estão transpondo a barreira de 5

nm de PFO para recombinarem com portadores acumulados no outro poço. Este aspecto é importante, uma vez grandes densidades de éxcitons pode gerar a sua dissociação por processos não radiativos do tipo Auger (LANDSBERG, 1970). O controle de um possível tunelamento/emissão termiônico evitaria a formação de éxcitons em grandes densidades nesses poços de potencial extremamente finos. Efeitos de tunelamento tunelamento/emissão termiônico podem ser evidenciados a temperaturas criogênicas. Porém estas medidas serão realizadas em trabalhos futuros.

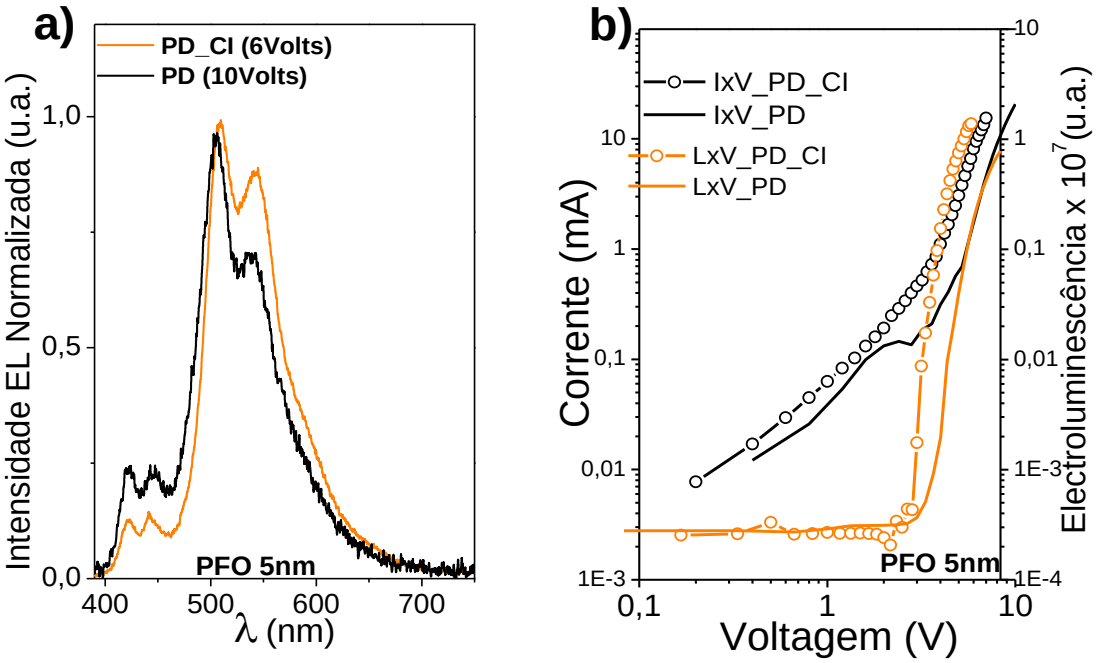

Figura 29 – a) Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com dois poços de potencial com e sem camada injetora e suas respectivas b) curvas IxV-LxV.

Os espectros de eletroluminescência do OLED´s contendo dois poços de potencial de 5 nm, agora separados por uma barreira intermediária de 10 nm são mostrados na figura 30a para dois dispositivos, com e sem camada injetora, medidos a 6 V e 9 V, respectivamente. Podemos ver as mesmas emissões características dos poços de PPV na região do verde do espectro e menos intensas provindas das barreiras de PFO na região do azul para ambos dispositivos. Agora, a razão entre as intensidades no poço e na barreira é igual para os dois OLED´s sem e com CI e tem o valor 5, o que é menor quando comparamos com o dispositivo com barreira intermediária de 5 nm. As curvas característica IxV e LxV na figura 30b, apresentadas em gráfico log-log não são muito diferentes daquelas na figura 29b, apesar de que as curvas IxL indicam que a injeção eletrônica ocorre agora um pouco atrasada por volta

de 4 V nos dois dispositivos. Os níveis de correntes nesses dispositivos são agora uma ordem de magnitude menores quando comparados com o poço duplo (PD) sem camada injetora (figura 29b). Isso significa que podemos controlar níveis de corrente em OLED´s através de ajustes na espessura da barreira de PFO entre poços de potencial.

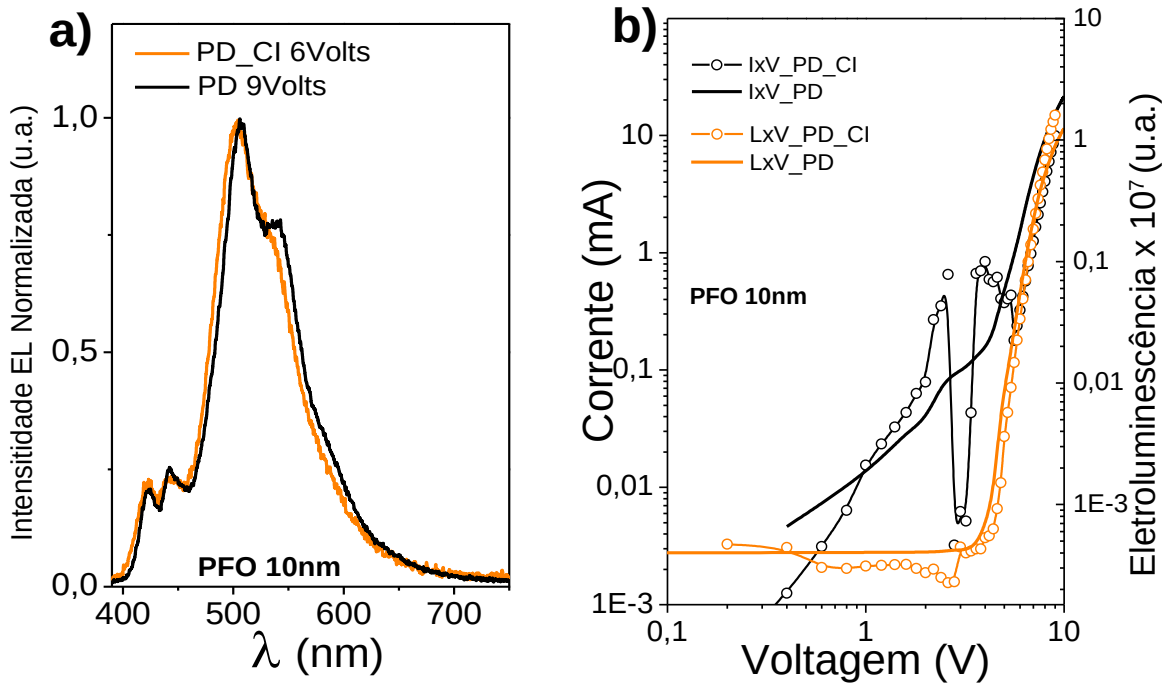

Figura 30 – a) Espectro de eletroluminescência dos dispositivos com dois poços de potencial com e sem camada injetora e suas respectivas b) curvas IxV-LxV. As camadas de PPV são separadas por uma camada de PFO de 10 nm nestes dispositivos.

Isso sugere que em dispositivos com dois poços, diferentemente dos dispositivos com um poço, a presença de camada injetora não tem efeito direto na voltagem a partir da qual o dispositivo passa a emitir, comumente chamada de voltagem *turn-on*, devido ao fato de que há uma separação dos portadores em poços distintos fazendo com que o campo aplicado seja responsável pela início da emissão nestes dois dispositivos. Contudo, mesmo em virtude disso a diferença entre a inserção de camada injetora pra dispositivos com dois poços fica clara pelo fato de que quando o dispositivo começa a emitir, os dispositivos com camada injetora possuem muitos mais portadores já aprisionados nos poços levando a uma emissão muito maior para um mesmo intervalos de voltagens.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS REGIMES DE CORRENTE NOS OLED's

Neste trabalho, lidamos com dispositivos contendo uma camada fina entre o catodo metálico e o anodo de ITO, ou seja, a direção efetiva da corrente é perpendicular à superfície desses eletrodos. Além disso, a espessura do dispositivo (~80nm) é muito menor do que o tamanho lateral (tipicamente de poucos milímetros). Nesta geometria planar, a descrição do transporte de carga pode ser simplificada ao reduzir dependência espacial a uma dimensão se os materiais poliméricos forem considerados isotrópicos e os filmes forem homogêneos lateralmente na escala da área do dispositivo. Esta suposição implica que desvios reais da homogeneidade (por exemplo, misturas de materiais separados por fase e variações na espessura) consistem em estruturas muito menores do que as dimensões laterais do dispositivo, de modo que as propriedades de transporte podem ser consideradas como uma média sobre toda a área do dispositivo. Efeitos de borda nas fronteiras da área ativa são então negligenciados.

Os dispositivos construídos possuem barreiras energéticas na interface polímero/cátodo caracterizadas pela diferença energética entre LUMO, do PFO e nível de Fermi do Cálcio (cátodo metálico). Uma diferença energética se configura nos dispositivos onde foram colocadas camadas injetoras entre a camada transportadora de elétrons e o catodo metálico. Essas características podem alterar significativamente as propriedades de corrente e transporte de portadores nestes dispositivos. Esta seção mostra as caracterizações elétricas feitas nos dispositivos contendo um e dois poços de potencial com e sem a presença de camada injetora, bem como as características de dispositivos contendo apenas uma camada de PFO, ao qual chamamos dispositivos referência.

4.3.1 Poços de potencial

Esta seção apresenta as características principais do transporte de carga ao longo de camadas poliméricas dispostas perpendicularmente aos contatos em um dispositivo OLED. Grandezas como densidade de corrente J, campo elétrico aplicado E, densidade n e

mobilidade μ de portadores de carga livres são propriedades elétricas relevantes em dispositivos em geral e que podem ser obtidas a partir de medidas simples da corrente no circuito, I, em função da voltagem externa aplicada, V (IxV). No entanto, as quedas de potencial em cada camada (principalmente da camada ativa) e nas interfaces ao longo do dispositivo não são grandezas simples de se determinar quando efeitos dos materiais orgânicos desordenados e 'quase isolantes' são considerados. Nos OLED´s convencionais, a queda de potencial V ao longo do dispositivo possui, portanto, várias contribuições e pode ser escrita de forma bastante simplificada por $V = V_{inj} + V_{vol} + V_{extr}$, que são a queda de potencial na injeção de um portador de carga específico, V_{inj}, no volume, V_{vol}, e na extração dessa carga no dispositivo, V_{extr}. A contribuição de cada componente na queda do potencial total V aplicado depende dos potenciais internos nas interfaces (barreiras Schottky) e produzidos no volume, como por exemplo, pela formação de cargas espaciais (n=n(x)) e pelas mudanças nas características do transporte por efeito de campo (μ= μ(E)), já que a mobilidade depende do campo elétrico local e de efeitos como o preenchimentos de estados profundos por cargas. Portanto, um dispositivo OLED pode ser descrito, de uma forma bem geral, por elementos de um circuito ligados em série, sendo que cada elemento é a superposição de vários efeitos, que muitas vezes, não tem uma descrição quantitativa simples e sua curva IxV não pode ser descrita corretamente segundo uma aproximação com semicondutores inorgânicos. Outra consideração relevante é a de que como a condutividade da camada de PEDOT/PSS é muito maior a da camada ativa de PFO, é uma boa aproximação considerar que a queda de potencial no volume ocorre praticamente na camada ativa do dispositivo. Portando, efeitos da camada de PEDOT/PSS podem ser desprezados nas propriedades elétricas dos dispositivos.

Finalmente, a continuidade da corrente elétrica ao longo de todo o circuito garante que a corrente medida deva refletir as propriedades elétricas e estruturais locais e as variações do campo elétrico intrínseco e da concentração de portadores na camada ativa. Desta forma, a voltagem de trabalho V_{on} (*turn-on voltage*, do inglês) não é uma característica única de processos de injeção, como em uma barreira Schottky na interface metal/semicondutor inorgânico, mas uma propriedade associada ao transporte ao longo do volume dessa camada, associada com a difusão de portadores induzida por efeitos de carga espacial e à dependência da mobilidade com o campo elétrico local.

A figura 31 compara as curvas I-V (a) e L-V (b) em escala logxlog dos dispositivos referência, sem (quadrados abertos pretos) e com (triângulos abertos azuis) camada injetora, que contêm apenas PFO, com o dispositivo equivalente que contém um poço de potencial (círculos preenchidos pretos) composto de 2 bicamadas de PTHT/DBS (~5nm) convertidas

em PPV. Nas medidas IxV, a corrente máxima em cada dispositivo foram limitadas a valores tais que efeitos de degradação térmica e por efeito de campo fossem minimizados. Além disso, todos os dispositivos não apresentaram ruptura dielétrica ou curto-circuitos. Para cada curva medida foram feitos ajustes (linhas vermelhas) com uma função de potência da forma $AV+BV^2+CV^n$, em que cada termo descreve uma dependência da corrente e da intensidade da eletroluminescência com a voltagem aplicada V a partir da potência n e dos coeficientes A, B e C. O primeiro regime é uma reta de coeficiente angular n=1 e B=0 no gráfico logxlog que corresponde praticamente a um comportamento Ôhmico para voltagens muito menores que V_{on}. Nesse caso, o transporte é feito por um único portador de carga, injetado em um dos eletrodos e o coeficiente linear A é a condutividade (σ). Outro regime ocorre para voltagens intermediárias da ordem de V_{on} em que a corrente é limitada por efeito de carga espacial (SCLC) com coeficiente angular n=2 gerado pelo acumulo de carga promovido pelo portador de carga de menor mobilidade. Nesse regime intermediário, a mobilidade não depende do campo elétrico e da densidade de portadores livres. O terceiro regime descreve o comportamento da corrente acima de V_{on} e que corresponde a uma reta no gráfico logxlog com coeficiente angular n>2. Nesse regime de voltagens a mobilidade não é mais constante ($\mu= \mu(E,n)$) e armadilhas são a causa mais frequente para uma mobilidade efetiva dos portadores de carga não-constante. A corrente é descrita por processos de aprisionamento e liberação estatística das cargas no material (TCLC - *Trapped Charge Limited Current do inglês*). Nesse caso, a posição do nível de Fermi em relação aos estados das armadilhas e a variação da densidade de carga ao longo do dispositivo definem a taxa de aprisionamento das cargas (WIDMER, 2013). Para uma distribuição exponencial de armadilhas ao longo da densidade de estados, a dependência da corrente com a voltagem aplicada é descrita por $I \propto V^{n+1}$ com n>2, onde o expoente $n=E_t/(k_BT)+1$ e E_t (geralmente maior que k_BT) é a energia característica do decaimento exponencial. As curvas IxV dos dispositivos referência, sem (quadrados abertos pretos) e com (triângulos abertos azuis) camada injetora (Figura 31a) são descritas por uma dependência $AV+CV^n$ com valores de n iguais a 10 e 7, respectivamente. O regime intermediário SCLC que descreve efeitos de carga espacial não foram mensuráveis nestes dois dispositivos. A corrente apresenta um regime Ôhmico, AV, para voltagens entre 0 e 3V. Os OLED´s não emitem nesse regime (A=0 na figura 31.b), o que é uma característica de injeção unipolar de buracos através do anodo de ITO devido a facilidade de injeção desse portador de carga promovida pela camada adjacente de PEDOT/PSS. Para a razão $A_{elet.}/d$ (igual a $5x10^{-3}$ cm) entre a área do eletrodo $A_{elet.}$ e a espessura da camada ativa d, valor da

condutividade (σ) dessa camada pode ser estimada a partir do valor da constante A e vale $1{,}7x10^{-12}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ para a amostra de referência sem camada injetora (CI) e $5x10^{-13}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ para a amostra contendo CI, valores que estão dentro da ordem de grandeza para σ nos polímeros conjugados não dopados (LI; MENG, 2006). A corrente é dominada pelo regime TCLC ou CV^n acima de V_{on}. Este regime é caracterizado pela emissão de eletroluminescência (Figura 31b), que corresponde à injeção de elétrons no catodo e ao seu transporte ao longo da camada ativa, que finaliza com a recombinação do par elétron-buraco. O expoente n é de 9 para o dispositivo sem CI e 6 com CI (Figura 31b). Já V_{on} vale aproximadamente 4 e 6 Volts para esses dispositivos de referência sem e com CI, respectivamente.

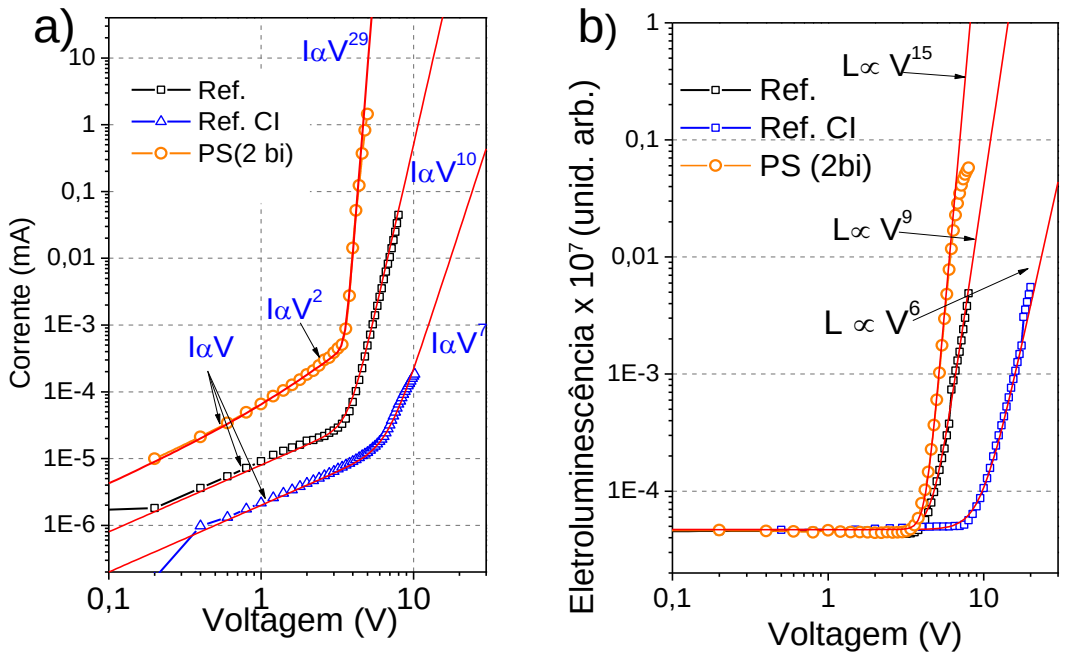

Figura 31 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura aproximada de 5nm, sem camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, fittings das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. As curvas dos dispositivos referência serão mostradas em todas as figuras desta subseção.

O papel das interfaces é preponderante em OLED´s, onde a espessura típica da camada ativa é da ordem de dezenas de nanômetros, enquanto que a área do dispositivo é microscópica. No presente trabalho, introduzimos a CI (duas bicamadas PTHT/DBS) para distinguir efeitos na injeção de elétrons através desse eletrodo na corrente total daqueles produzidos pela injeção de buracos no anodo. A inserção da CI (~5nm) produz mudanças significativas das características IxV em relação a amostra de referência sem CI. É

interessante notar que tanto propriedades de interface (V_{on}) como de transporte associadas ao volume (n e σ) estão sendo modificadas pela CI. V_{on} se desloca para maiores voltagens (aumento de 50%), a condutividade da camada ativa reduz de um fator 3 e há um significativo decréscimo de n. É importante salientar que a CI é basicamente isolante. Estudos em nossos laboratórios mostram que V_{on} cresce com o aumento da espessura de camadas de polieletrólitos adjacentes ao catodo metálico em OLED´s e que esse efeito não está relacionado com a diminuição do campo elétrico interno e com o aumento da espessura efetiva da camada ativa (SOUZA, D. O. D., 2011). Rodrigues (RODRIGUES, J. S., 2011) demonstrou que a injeção de portadores é favorecida/desfavorecida quando a última monocamada, adjacente ao metal, for um polieletrólito negativo/positivo. Monocamadas automontadas (SAM´s do inglês, *Self-assembled monolayers*) têm sido usadas para reduzir barreiras na injeção de portadores de carga através da modificação da função trabalho pela introdução de dipolos na interface e do consequente realinhamento dos estados energéticos do polímero em relação aos estados do metal (RISSNER, 2009; HEIMEL, 2006; HEIMEL ,2008). Dipolos elétricos podem estar presentes de forma intrínseca através do rearranjo da distribuição de cargas na interface semicondutor orgânico/metal (ISHII, H.,1999). A introdução de camadas SAM´s e de polieletrólitos podem alterar est ues dipolos na interface e, consequentemente, a injeção. No caso do presente trabalho, a introdução da CI deve ter reduzido o campo elétrico interno devido à injeção eletrônica ocorrer para maiores voltagens e, com isso, modificado profundamente a distribuição de carga e mobilidade dos portadores, o que pode explicar o decréscimo da condutividade (MARTÍN, J. M. M., 2010).

As mudanças nas propriedades dos dispositivos OLED´s devido à introdução da camada injetora nos dispositivos é uma demonstração clara de que o comportamento da corrente para voltagens maiores que V_{on} é produzida por elétrons após a injeção no catodo e pelo regime transporte de elétrons no volume limitado por armadilhas $I \propto V^{n+1}$, com n>2. A eletroluminescência concomitante à injeção também corroboram essa conclusão. A baixa mobilidade para elétrons em polímeros conjugados se deve ao aprisionamento efetivo desse tipo de portador por de armadilhas rasas associadas aos estados π*. É importante salientar que a presença de um segundo portador de carga, após injeção pelo catodo, aumenta de forma significativa a corrente dentro do dispositivo, como mostram os resultados da Figura 31, como resultado do transporte eletrônico limitado por SCLC e TCLC e da recombinação de elétrons e buracos em alguma posição do dispositivo.

A introdução de um poço de duas bicamadas (~5 nm) no meio do OLED também altera em muito o comportamento IxV desse dispositivo (Figura 31a). O valor de V_{on} é o mesmo tanto para a corrente quanto para o início da emissão eletroluminescente (Figura 31b), mas seu valor é menor (3,5 V) do que para os dois dispositivos de referência. Além disso, a amostra com o poço tem valor n muito maior para a corrente (n=29) e para eletroluminescência (n=15), no regime de voltagem associado ao transporte bipolar (dois portadores).

O dispositivo com um poço possui regimes de corrente para buracos do tipo ôhmico e uma contribuição de corrente limitada por carga espacial (SCLC) com I $\propto V^2$, para voltagens abaixo de V_{on}. Além disso, pode-se ver que a condutividade (σ) para buracos aumentou quase uma ordem de grandeza ($1{,}1\text{x}10^{-11}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) quando comparada com o mesmo dispositivo de referência sem poço.

Um fato importante que merece atenção é a ação do poço de potencial na camada ativa. Isso porque, aliado ao regime TCLC que é responsável por um aumento significativo na relação I $\propto V$, a ação do poço é responsável por um aumento ainda maior nesta relação, com I $\propto V^{29}$. Este resultado mostra, de maneira qualitativa, o regime TCLC, que consiste no aumento da corrente no dispositivo pelo preenchimento sucessivo das armadilhas energéticas contidas da camada ativa. É esse fenômeno também o responsável pelo aumento na relações entre corrente e voltagens nos dispositivos referência e referência com CI, onde temos I $\propto V^{10}$ e I $\propto V^7$ respectivamente. Esse resultado é coerente com o obtido por P.E.Burrows et. al que mostra um regime de corrente com dependência similar (BURROWS, P. E. et al., 1996). Entretanto, como na camada injetora CI, um poço no meio de um dispositivo deve alterar profundamente as características de transporte e injeção. Primeiramente, ele pode ser considerado uma “super-armadilha” feita para aprisionar elétrons e buracos na mesma região do espaço. No caso ideal, esses portadores de carga devem ser injetados e percorrer a metade do dispositivo, onde são aprisionados pelo poço. Como o buraco é injetado antecipadamente, este portador positivo é transportado por arraste até cair e se acumular no poço à medida que a voltagem aumenta. Um plano de cargas positivas na metade do dispositivo muda por completo os campos elétricos no seu interior: o campo elétrico deve aumentar entre o catodo, favorecendo a injeção dos elétrons, e deve diminuir na camada de PFO (40 nm) e PEDOT/PSS entre o poço e o anodo de ITO. As distribuições de carga, campo elétrico e taxa de recombinação em OLED´s estão disponíveis na literatura para o caso de dispositivos sem poço com um tipo de portador e dois portadores (BISQUERT et al.,2006; WIDMER, 2013).

Uma grande concentração de elétrons é formada nas vizinhanças da zona de injeção desses dispositivos e, como consequência, os campos elétricos devem ser pequenos nessa região. A corrente elétrica é uma consequência da formação de um grande acumulo de elétrons na interface e pela sua difusão para fora dessa zona para campos pequenos. Outra fração dos elétrons é transportada por arraste através do volume com o aumento significativo do campo elétrico longe do catodo. Estas distribuições de carga e configurações campo devem ser calculadas para as novas condições de contorno impostas pelo poço. Com o aumento da voltagem aplicada ($V>V_{on}$), o segundo portador de carga (elétrons) é injetado no catodo. Estes portadores devem ser transportados até o poço para serem eliminados a partir da recombinação radiativa com os buracos anteriormente acumulados nessa posição do dispositivo. A corrente elétrica deve, portanto, refletir estes processos e redistribuição de densidade de portadores e campos.

Vimos que o aumento da corrente em V_{on} para os dispositivos de referência se deve à formação da região de carga espacial para elétrons injetados e ao processo de recombinação dentro da região de carga espacial próxima ao catodo (MARTÍN, J. M. M., 2010). A formação da banda verde em torno de 520 nm é uma indicação de a recombinação se processa nessa região (seção 4.2). No entanto, é interessante notar que elétrons são transportados de forma eficiente até o poço de potencial mesmo para campos baixos (~3,5 V) onde recombinam com buracos. A inexistência da banda azul e a emissão típica do PPV nesses dispositivos com poço é forte indicação de que elétrons e buracos se encontram nessa camada central extremamente fina. Já a existência de um regime de corrente do tipo SCLC, $I \propto V^2$, nas curvas IxV para voltagens intermediárias menores que V_{on} pode ser indicação do transporte de elétrons antes de caírem no poço. A introdução de camadas transportadoras de buracos (HTL), bem como de elétrons (ETL), entre a camada ativa e o anodo/catodo, respectivamente, produz deslocamentos da zona de recombinação na direção do centro da camada ativa (MARTÍN, J. M. M., 2010).

Deve-se considerar ainda que os valores de n no regime TCLC são menores para a eletroluminescência do que para a corrente. Esse efeito é maior para a amostra com o poço. Isso significa que nem toda carga injetada no dispositivo é utilizada no dispositivo para gerar luz com a mesma taxa. Uma explicação pode ser a baixa eficiência quântica de emissão do material do poço (estimamos para o PPV da ordem de 2%). Outra explicação é de que a injeção e o transporte de carga não balanceados podem ser causas mais prováveis para esse efeito. No caso da amostra com poço de potencial, o aumento da condutividade associada a buracos na faixa de voltagens menores que V_{on} é uma evidência de que o transporte deste tipo

de portador de carga foi alterado em termos de um aumento da mobilidade ou da concentração de portadores livres no volume. Como as voltagens são baixas, a mobilidade deve permanecer constante nesse regime. Portanto, o número de portadores livres na camada da barreira inferior de PFO (do lado do anodo de ITO) deve ter aumentado de um fator 10. Provável causa do número de portadores livres (buracos) pode estar associada à dopagem do PFO devido ao processo de preparação da amostra. Este efeito de dopagem será tratado com detalhe mais adiante.

Considerações similares podem ser feitas com respeito ao dispositivo contendo também um poço de potencial com o dobro de espessura, proporcional a 4 bicamadas (~10nm) de PTHT/DBS convertidas em PPV. A figura 32a e 32b compara as curvas IxV e LxV (círculos abertos laranja) dessa amostra com os OLED´s de referência sem e com CI. Como na figura 31 ajustes (linhas vermelhas). As amostras com poços mais espessos (figura 32) apresentam um pico transiente de corrente que aparece para voltagens menores que V_{on}, ou seja, para regime que envolve transporte de carga de um único portador. No caso da Figura 32a, este pico ocorre para voltagens em torno de 2,3 V (correspondendo a campos elétricos de aproximadamente $3x10^5$ V/cm). A corrente é praticamente Ôhmica para voltagens menores que 1 V e a condutividade é da mesma ordem de grandeza que o dispositivo com poço de 2 bicamadas (10^{-11} $\Omega^{-1}cm^{-1}$). Já a voltagem V_{on} ocorre, como para o dispositivo de 2 bicamadas, por volta de 3,8 V. Para voltagens maiores que V_{on}, o valor do expoente n pode ser estimado com valor próximo a 16 tanto para a corrente quanto para a eletroluminescência. Este dispositivo apresenta um melhor balanceamento de cargas para esse regime de corrente quando comparado com dispositivo de 2 bicamadas.

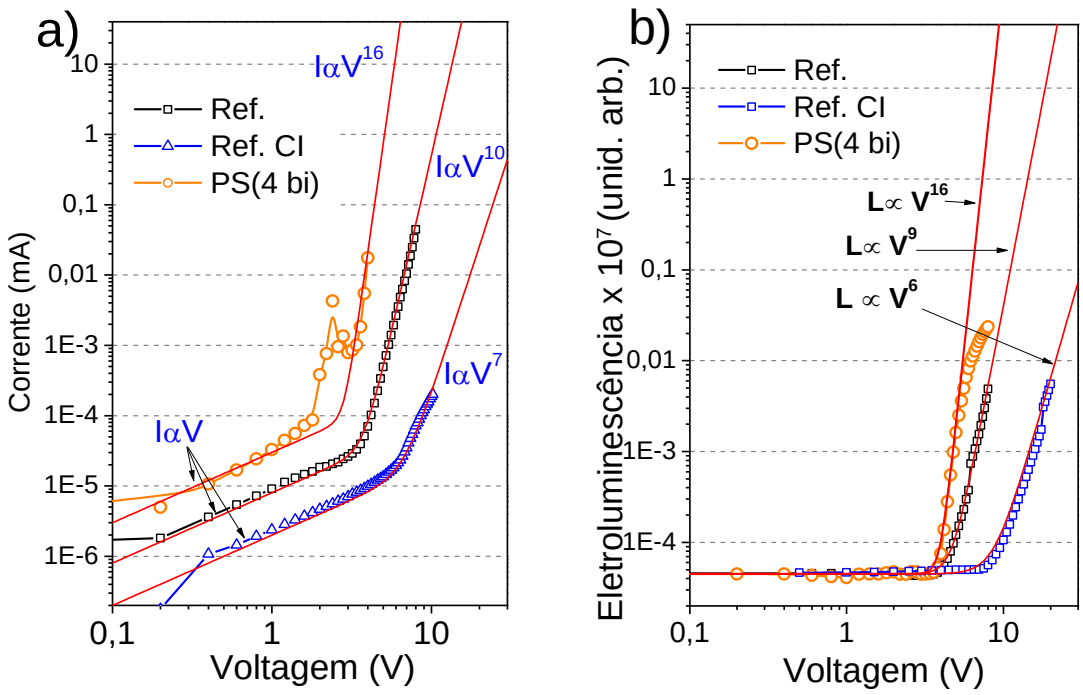

Figura 32 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura aproximada de 10nm, com camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem.

No caso da eletroluminescência, pode-se observar uma tendência a uma saturação da intensidade luminosa para altas voltagens, tanto para a amostra com poço de 2 (Figura 31b) quanto para o de 4 (Figura 32b) bicamadas. O mesmo não ocorre com a corrente. Como não há corrente elétrica no poço de potencial, uma possível degradação dessa camada por efeitos de campo e corrente podem ser descartados. Como a concentração de éxcitons confinados no poço é grande, é provável que efeitos como a aniquilação de éxcitons dentro do seu tempo de vida se tornem observáveis, levando à saturação na intensidade da emissão.

Vimos anteriormente que a introdução da CI no dispositivo referência levou a mudanças significativas, tais como um atraso da injeção eletrônica na interface orgânico/catodo metálico e nas propriedades de volume (menores valores de σ e do expoente n). É interessante estudar estas propriedades para dispositivos contendo poços posicionados na região intermediaria dos OLED´s.

As Figuras 33a e 33b comparam curvas IxV e LxV do dispositivo OLED contendo um poço de 4 bicamadas (~10 nm) e camada injetora, com os OLED´s de referência sem e com CI. Quando comparado com o dispositivo com poço e sem camada injetora (Figura 32a), a introdução do poço na metade da camada ativa restaura os valores do expoente n=29 e de

V_{on}=3,5 V. Acima de V_{on}, a corrente e a eletroluminescência variaram três ordens de grandeza. Nota-se também que a condutividade aumenta com a introdução do poço (1,7x10^{-12} $\Omega^{-1}cm^{-1}$) em comparação com dispositivo contendo CI (5x10^{-13} $\Omega^{-1}cm^{-1}$), repetindo a tendência de aumento de σ com a presença do poço. Estes resultados mostram claramente que a presença do poço de potencial de PPV no meio da camada ativa altera de forma substancial as propriedades dos dispositivos cuja injeção foi de alterada pela presença de camadas injetoras. É interessante notar que as propriedades do dispositivo são restauradas com a introdução do poço, mesmo que a interface metal/semicondutor orgânico esteja comprometida em termos de injeção, ou pela presença de dipolos ou por defeitos, como induzido pela camada injetora. Este resultado é de fundamental importância para a engenharia de dispositivos, pois as propriedades como distribuição de cargas (acumulação por efeito de carga espacial, depleção e preenchimento de níveis profundos) e campos internos que regem o transporte podem ser alteradas de forma benéfica através da introdução de camadas estreitas do tipo poço de potencial.

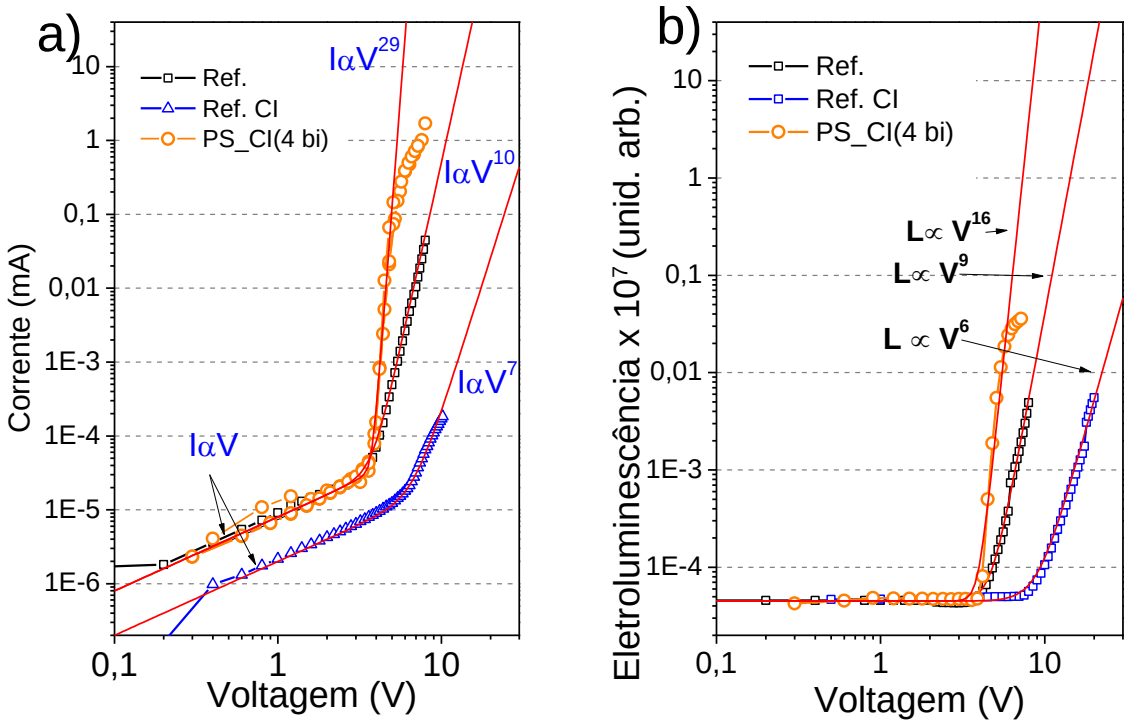

Figura 33 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura 10 nm, com camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem.

O efeito da inserção do poço nos dispositivos com camada injetora pode ser melhor avaliado na Figura 34. Esta figura compara curvas IxV de três dispositivos idênticos contendo poço de 4 bicamadas e camada injetora (círculos coloridos abertos) com dispositivos de referência sem poço com (quadrados pretos) e sem CI (triângulos azuis), além de mostrar a curva IxV de um dispositivo com poço de duas bicamadas sem CI (círculos fechados pretos). Vemos que as propriedades de injeção e transporte dos três dispositivos contendo um poço de potencial e camada injetora são praticamente idênticas, indicando a reprodutibilidade do método de deposição das camadas e de processamento dos dispositivos. Porém uma mudança do regime de corrente associado a menores valores de n pode ser observada para valores de voltagens maiores que 5,5 V.

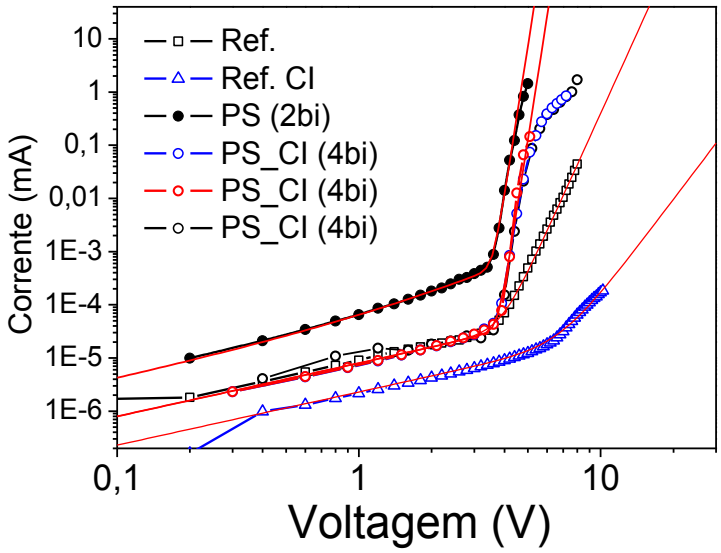

Figura 34 - Curvas IxV para os dispositivos contendo um poço de potencial de espessura 5 e 10 nm, com e sem camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, fittings das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem.

Vimos na Figura 32 que as amostras contendo poços com 4 bicamadas e sem CI apresentaram geralmente picos transientes de corrente que aparecem para voltagens menores que V_{on}. Estas instabilidades não estão presentes com a inserção da CI nesses dispositivos. Camadas injetoras podem melhorar a homogeneidade dos campos elétricos na interface entre polímero e catodo, que reflete diretamente na corrente elétrica associada à injeção de elétrons.

A introdução dos poços fez o perfil de emissão se deslocar para a parte central do dispositivo, o que é uma demonstração clara dessa redistribuição de cargas ao longo do dispositivo. Nesse caso, elétrons minoritários e buracos majoritários já acumulados se recombinam na região do plano formado pelo poço. A intensidade de emissão do dispositivo

depende, portanto, da taxa (corrente) com que elétrons minoritários são entregues ao poço pelo processo de transporte envolvendo a barreira de PFO e a injeção no catodo.

Quando restringimos a recombinação direta do par elétron-buraco em poços de potencial distintos (poço duplo) separados por uma barreira de 10 nm (poço duplo, ver seção 3.4.1) a formação de éxcitons, bem como a posterior recombinação radiativa desse par de cargas, fica limitada por processos de tunelamento através da fina barreira central.

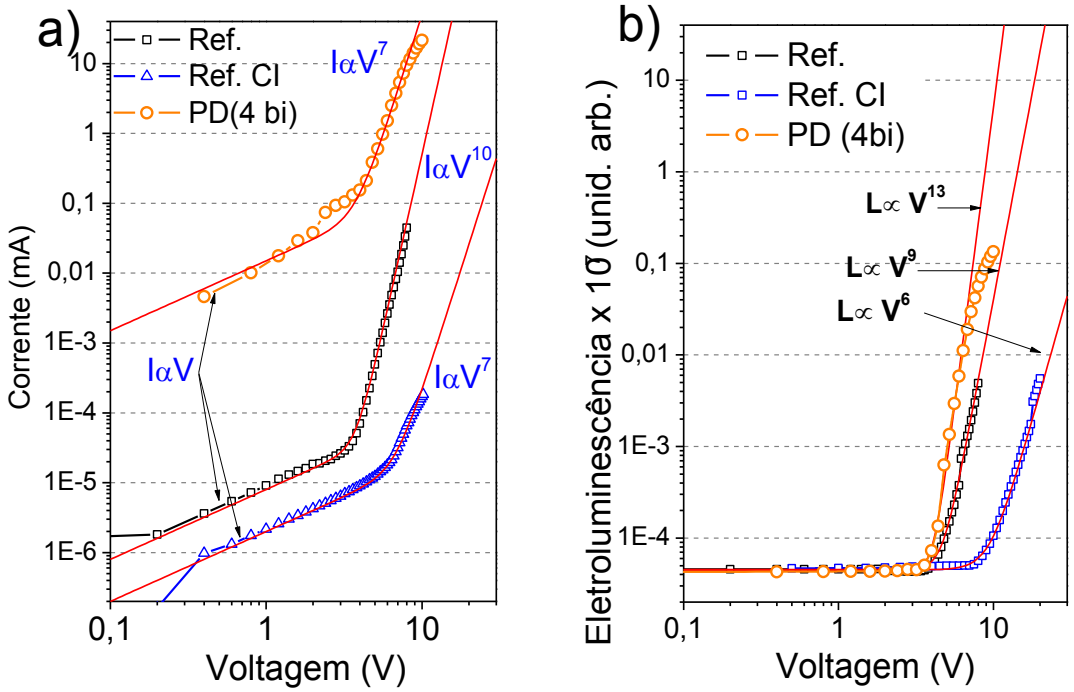

Figura 35 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial duplo, sem camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. A espessura do barreira central de PFO é de aproximadamente 10nm.

As Figuras 35a e 35b mostram as curvas IxV-LxV de dispositivo contendo dois poços de potencial de PPV de espessuras de 4 bicamadas (~ 10 nm cada um) separados por uma barreira de PFO com espessura de 10 nm. Nesse caso, o dispositivo não possui camada injetora. As figuras mostram também as curvas características dos dispositivos referência com (triângulos abertos azuis) e sem (quadrados abertos pretos) camada injetora para efeito de comparação. No OLED contendo poço duplo a curva IxV está deslocada para regiões de alta corrente que, no gráfico logxlog, corresponde a um aumento da condutividade na região ôhmica de aproximadamente 3 ordens de grandeza associado a buracos livres na barreira de

PFO. Esse aumento substancial na condutividade do tipo p será tratado com detalhe mais abaixo.

O comportamento da curva IxV para o caso do poço duplo pode ser aproximado por um regime ôhmico I $\propto V$ para baixas voltagens e por um termo I $\propto V^7$ na região de altas voltagens que é muito próximo ao dispositivo de referência com CI. Este regime de corrente é muito diferente daquele apresentado pelo dispositivo de poço único com dependência I $\propto V^{29}$ (Figura 32a) e por aquele sem poço, I $\propto V^{10}$.

O que torna este dispositivo ainda mais interessante é o comportamento de sua curva LxV (Figura 35b). O dispositivo acende para V_{on}=3,5 V, ou seja, para a mesma voltagem que o mesmo dispositivo de poço simples apresentado na Figura 32. A partir de V_{on} a intensidade da eletroluminescência cresce quase três ordens de magnitude com L $\propto V^{13}$ enquanto que a variação da corrente com a voltagem é muito menor, ou seja, I $\propto V^7$. O regime corrente do tipo I $\propto V^7$ observado para o poço duplo se deve ao controle imposto à corrente de buracos imposto pela barreira de PFO.

Os resultados acima demonstram que a introdução do segundo poço altera por completo as propriedades de corrente e emissão do dispositivo OLED. Este sistema de poço duplo impôs um novo regime de corrente e de eletroluminescência muito diferente do que foi apresentado até agora nos diodos orgânicos emissores de luz contendo um único poço.

Primeiramente, buracos são acumulados no poço adjacente ao anodo após o transporte, basicamente ôhmico, no regime de baixas voltagens, como foi observado para o sistema de poço único. Da mesma forma, a formação do plano de carga positiva irá favorecer a injeção precoce de elétrons que serão transportados no regime SCLC e TCLC ao longo da barreira adjacente ao catodo de Ca até o poço. Esses portadores acumulados na parte central em poços distintos são forçados a tunelar através fina barreira separadora de PFO envolvendo estados desse material e do PPV que são sintonizados ressonantemente com a variação do campo interno na região central da camada ativa para, então, formarem éxcitons e se recombinarem no poço adjacente. No caso do poço simples, a taxa com que éxcitons recombinam é muito maior que a taxa que elétrons e buracos são entregue ao poço pela corrente, ou seja, a corrente do portador minoritário impõe limites ao processo de emissão, como é esperado. A introdução do tunelamento entre poços impõe um regime adicional à corrente que depende do campo elétrico e que irá regular a formação do par elétron-buraco e, consequentemente, a emissão.

Vimos acima que uma corrente de três ordens de magnitude menor é suficiente para acender o OLED. O aumento da voltagem acima de V_{on} leva a recombinação radiativa com elétrons minoritários que são aprisionados por esse poço. O excesso de buracos majoritários é suprido a uma taxa que depende do tunelamento, ou seja, depende da intensidade do campo e da largura da barreira. Assim, as características de corrente no OLED de poço duplo são basicamente ditadas pelo tunelamento de buracos, o que é surpreendente. No caso do OLED de poço simples as características IxV e LxV são determinadas pelo transporte de elétrons através da densidade de estados π*.

Já a taxa de suprimento de elétrons no caso de poço duplo deve ser praticamente igual à do OLED de poço simples. Ele depende apenas do transporte na barreira e da injeção no catodo. Isso explica o comportamento L $\propto V^{13}$ para a eletroluminescência no poço duplo. Este resultado é novo na eletrônica orgânica: a corrente é limitada pelo tunelamento de buracos majoritários na barreira entre os dois poços e a emissão é determinada pela corrente de elétrons minoritários. Este resultado é de fundamental importância, já que toda eletrônica contemporânea é ditada pelo controle preciso da corrente em sistemas que saem da linearidade da lei de Ohm. Estudos mais detalhados, variando temperatura e largura de poço, estão em andamento.

As Figuras 36a e 36b mostram, respectivamente, as curvas IxV-LxV para o dispositivo com poço duplo contendo camada injetora entre a interface PFO/catodo metálico. É interessante notar que há um decréscimo da corrente para a regime ôhmico, onde I $\propto V$. A condutividade do PFO é decrescida em quase uma ordem de grandeza, quando comparado com o dispositivo contendo dois poços sem camada injetora. Porém, o regime I $\propto V^{9}$ para $V>V_{on}$ é praticamente igual ao mesmo do dispositivo sem CI, ou seja, a corrente nessa região de voltagens é também controlada pelo tunelamento de buracos (efeito de campo) através da barreira entre os dois poços duplos. A eletroluminescência tem a mesma dependência L $\propto V^{13}$ e V_{on} possui o mesmo valor, indicando que o transporte de elétrons minoritários ditam, da mesma maneira, as características de emissão do dispositivo. Este aspecto fundamental é uma demonstração de que a camada injetora não altera o transporte de buracos no dispositivo de poço duplo, porém altera as propriedades do transporte e injeção de elétrons em dispositivos de um único poço.

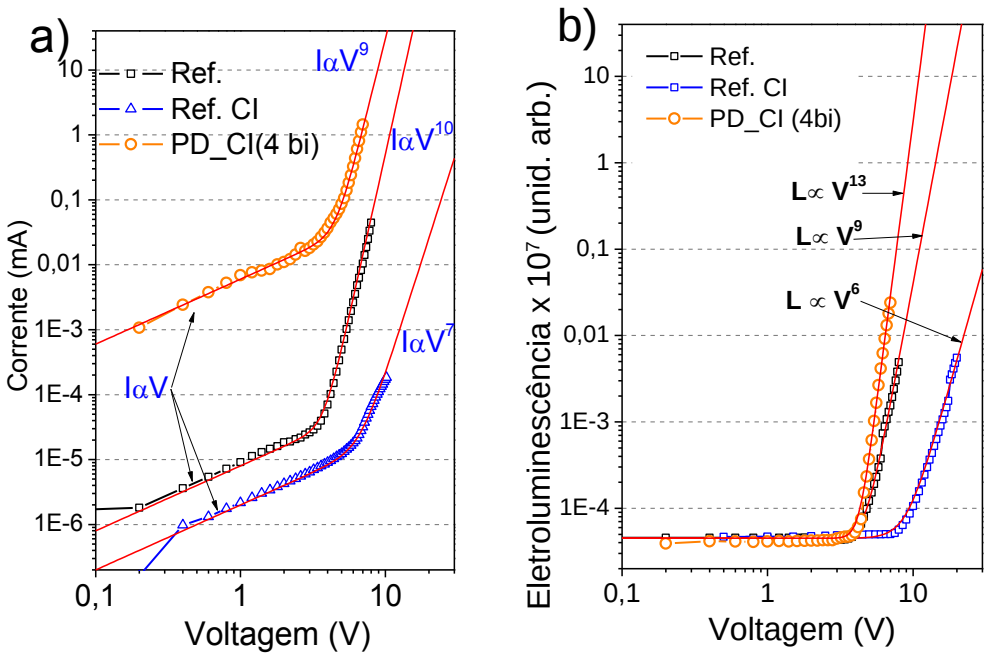

Figura 36 - Curvas a) IxV e b) LxV para os dispositivos contendo um poço de potencial duplo, com camada injetora, e dispositivos referência com e sem camada injetora. São mostrados, em vermelho, ajustes das curvas para evidenciar a dependência de I e L com a voltagem. A espessura do barreira central de PFO é de aproximadamente 10nm

4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EFICIÊNCIA DE EMISSÃO NOS OLED's

No presente trabalho apresentamos a intensidade luminosa emitida por OLED incidente na superfície em um fotodetector em unidades arbitrárias. O objetivo primeiro foi demonstrar o funcionamento e os efeitos da corrente na emissão do dispositivo sem considerar uma grandeza fotométrica especifica que permitisse uma comparação com outros dispositivos OLED publicados na literatura. Geralmente, a intensidade luminosa é dada em termos da grandeza luminância L. No sistema internacional, a unidade de luminância é dada em termos de candela/m^2 (cd/m^2). Para tal, precisávamos preparar uma montagem de medida que mantivesse fixo todos os aspectos geométricos da média. Como medida de luz emitida por unidade de área, a luminância é frequentemente usada para especificar o brilho de dispositivos luminosos de exibição, como 'displays' ou monitores. A maioria dos monitores de cristal líquido de mesa tem luminância de 200 a 300 cd/m^2, enquanto que a especificação sRGB para

TV de alta definição variam de 450 a cerca de 1000 cd/m^2. Tipicamente, monitores calibrados devem ter um brilho de 120 cd/m^2. Porém, é interessante fazer uma estimativa da faixa de luminância operadas pelos OLED´s que foram apresentados nesse trabalho.

Sabemos que a corrente acima de V_{on} se deve à eliminação do par elétron-buraco (éxciton) através da recombinação radiativa e não radiativa no poço de PPV (emissão verde em 530 nm). Vamos assumir que todos os portadores caem no poço. Portanto, é interessante estimar a corrente elétrica necessária para gerar, por exemplo, uma luminância de 100 cd/m^2. Para isso, deve-se considerar que uma candela é igual a 1/683 W/sr e que a esfera possui ângulo sólido de 4π estéreo-radianos (sr). Desse modo, 100 cd/m^2 = (4π.10^{-4}/6,83) W/cm^2 = 1,84x.10^{-4} W/cm^2. Como 1 W = (1/1.6x10^{-19}) eV/s, então 100 cd/m^2 = (1,84 x10^{-4}/1.6x10^{-19}) eV/cm^2.s. Esta consideração pode ser feita se assumirmos que o catodo metálico reflete toda a emissão contrária à saída da luz pelo anodo transparente. Já para a energia do fóton em 530 nm (2,4 eV), a luminância de 100 cd/m^2 produz um fluxo luminoso de 5x10^{-14} fótons/cm^2.s. Como cada fóton corresponde à recombinação de 1 par elétron-buraco, a densidade de corrente de recombinação que gera essa fluência é de 7,5x10^{-5} A/cm^2. Nessa estimativa, as perdas devem ser consideradas ao assumir que a eficiência quântica do PPV no poço é 2% e que 25 % da luz se perde por processos de reflexão e refração total nas interfaces ao sair do dispositivo. Portanto, a eficiência externa o OLED é 1.5 %. Levando-se em conta estas perdas, a densidade de corrente necessária para gerar a luminância de 100 cd/m^2 é de 5x10^{-3} A/cm^2. Considerando que o dispositivo tem uma área de 4x10^{-2} cm^2, a corrente elétrica que produz luminância de 100 cd/m^2 correspondente ao processo de recombinação deve ser de 2x10^{-4} A, o que equivale a uma voltagem de trabalho de 4,5 V para o dispositivo em questão. Portanto, uma corrente de 0,2 mA (Figura 36) corresponde a uma emissão de 100 cd/m^2. Assim, podemos concluir que os dispositivos contendo poços já estão dentro dos padrões, mesmos considerando que limitamos em muito a corrente máxima pelo circuito para evitar efeitos de degradação.

A figura 37 mostra a quão eficiente é a formação de éxcitons e recombinação nos dispositivos, no sentido da proporcionalidade entre corrente e intensidade da eletroluminescência. A curva em cinza representa uma proporção ideal, ou seja, 1:1. As demais curvas são curvas obtidas por medidas elétricas do dispositivo.

Um ponto interessante de se notar é que as curvas para os dispositivos referência se comportam de maneira bastante similar ao esperado, de forma que indica que os dispositivos construídos tem estrutura bastante regular. Assim, qualquer efeito visto neste sentido da

análise dos dispositivos é de fato gerado pela presença dos poços de potencial e da camada injetora.

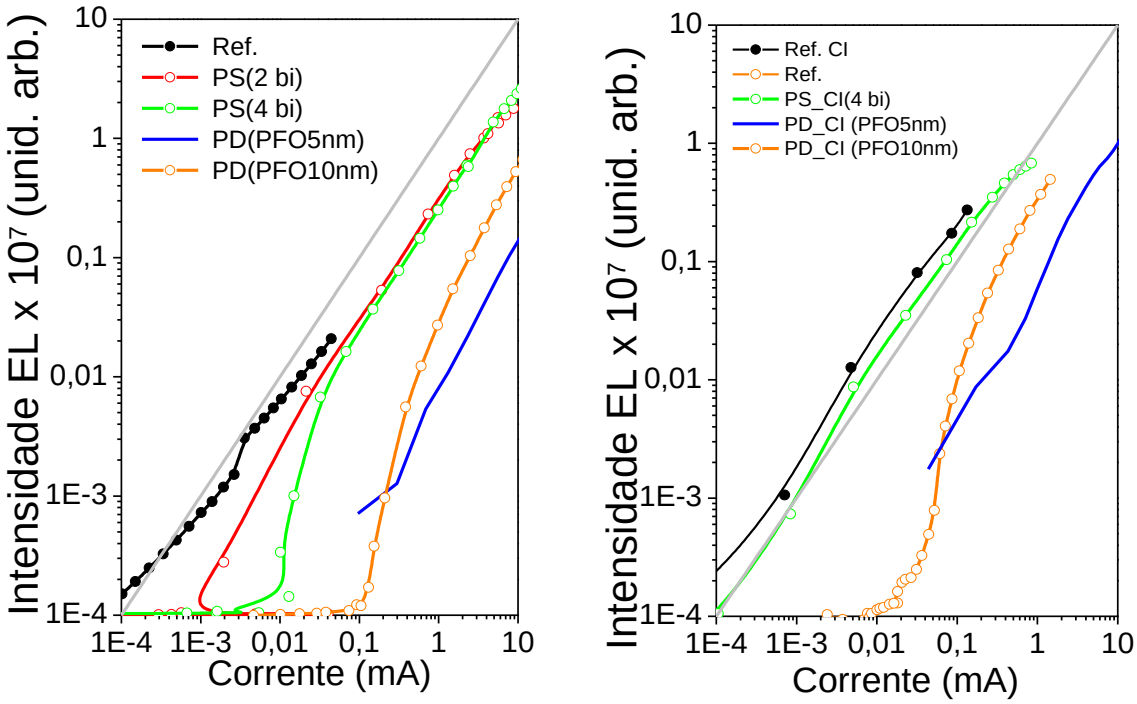

Figura 37 - Curvas mostrando a proporcionalidade entre eletroluminescência e voltagem para os dispositivos a) não contendo e b) contendo camada injetora. É mostrada em cinza uma linha que mostra a proporcionalidade ideal, ou seja, uma reta do tipo y=x.

Deve-se notar que o coeficiente angular das curvas é praticamente o mesmo, havendo distinção apenas nos coeficientes lineares. Isso implica que conforme são adicionados poços há um descolamento da corrente, podendo este efeito, estar intimamente relacionado com a presença de dopantes nas camadas de PFO.

4.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E DENSIDADE DE PORTADORES NA CAMADA ATIVA

A condutividade da camada ativa nestes dispositivo pode ser obtida para a região das curvas IxV onde $V<V_{turn\text{-}on}$, ou seja, na região onde o regime de corrente é ôhmico. Na verdade, para estes sistemas a determinação de certas propriedades físicas demanda um conhecimento das condições de contorno para obtenção de valores experimentais precisos. No

entanto a aproximação feita, mostrada nesta seção, nos encaminha para um melhor entendimento de tais propriedades, sendo portanto uma boa aproximação.

Para circuitos com corrente no regime ôhmico a equação 8 descreve a resistividade ρ do circuito.

$$\rho = R\,\frac{A}{l} \tag{8}$$

Onde: **R** é a resistência equivalente da camada ativa, **A** é a área por onde passa a corrente (neste caso é a área do pixel, aproximadamente 10^{-2} cm^2) e $\boldsymbol{l}$ é a distância entre os pontos onde é medidas a voltagem. É sabido que $R = \frac{V}{I}$, onde V é tensão no circuito e I a corrente medida. Desta forma a equação 8 pode ser reescrita como:

$$\rho = \frac{V}{I}\,\frac{A}{l} \tag{9}$$

A partir da equação 9 podemos obter o valor da resistividade experimentalmente. E a partir da resistividade é que obtemos a condutividade σ e densidade de portadores n na camada ativa, segunda as seguintes equações.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{10}$$

$$n = \frac{\sigma}{e\mu} \tag{11}$$

Onde e é a carga elementar ($1{,}6 \times 10^{-19}$ C) e μ é a mobilidade dos buracos ($\cong 10^{-4}\ \frac{cm}{Vs}$). Dessa forma, partir das equações 8, 9, 10 e 11 podemos obter estes valores e plotar as medidas da condutividade e densidade de portadores nos dispositivos.

Na figura 38 temos as curvas de condutividade para dispositivos com e sem camada injetora incluindo agora dispositivos com poço duplo onde a separação entre os poço foi feita pela inserção de uma camada fina de PFO de aproximadamente 5 nm. A condutividade dos dispositivos que contem dois poços de potencial, com e sem camada injetora, é muito maior se comparada a dispositivos com apenas um poço de potencial e nenhum poço. A presença da camada injetora nos dispositivos com dois poços não afetou significativamente a condutividade dos mesmos uma vez que ambos possuem valores próximos à 10^{-9} Ω^{-1} cm^{-1}. O mesmo não pode ser dito para os dispositivos com apenas um poço de potencial, como valores próximos a 10^{-11} Ω^{-1} cm^{-1} na ausência de camada injetora e 10^{-12} Ω^{-1} cm^{-1} quando há camada injetora, e também aqueles que não possuem poços (Ref.), com valores próximos a 10^{-12} Ω^{-1} cm^{-1} quando não há camada injetora e decréscimo de uma ordem de grandeza quando há.

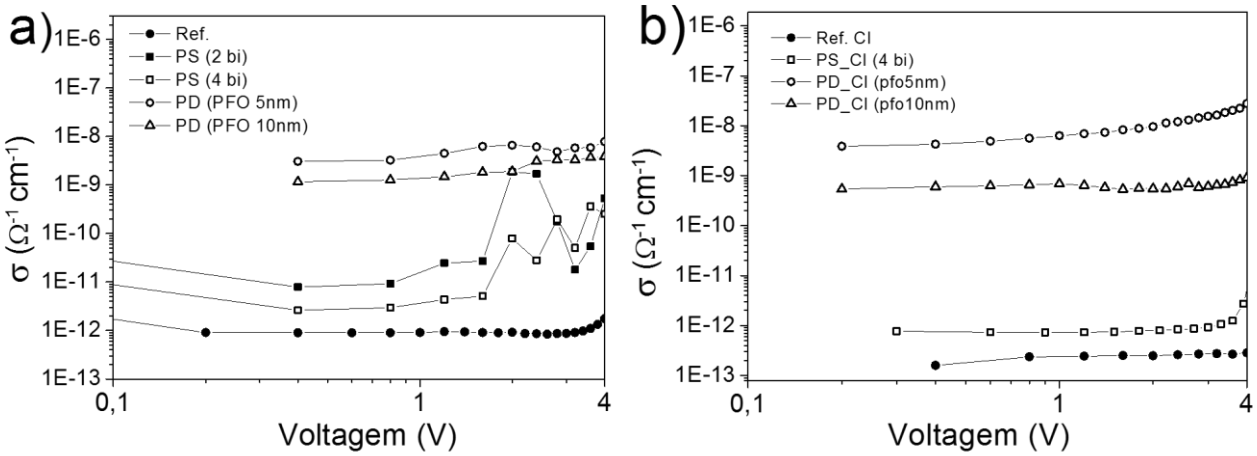

Figura 38 - Curvas de condutividade dos dispositivos a) sem camada injetora e b) com camada injetora. As curvas são obtidas segundo as relações acima mostradas e tomando-se o regime ôhmico.

O que realmente chama a atenção nestes resultados é que independente da presença de camada injetora, a inserção de poços na camada ativa aumentou a condutividade dos dispositivos. Quando a inserção de um poço, é visto um aumento da condutividade dos dispositivos quando comparados com os contendo somente PFO. O mesmo acontece quando passamos de um para dois poços, onde o aumento é ainda maior e temos um salto de quase três ordens de grandeza. Isso é provavelmente devido ao fato de que está ocorrendo dopagem durante o processo de obtenção do PPV, como mencionado anteriormente.

Isso se reflete na densidade de portadores do dispositivo onde vemos o mesmo comportamento, como mostrado na figura 39.

O que estas oscilações podem indicar é que temos corrente características de meio onde há dopagem da camada ativa. A dúvida consiste em como, não sendo desejada ou produzidos meio ativos com dopantes, vemos comportamento de materiais dopados. A conclusão que chegamos é que durante o processo de obtenção do PPV, a partir da conversão térmicas de bicamadas de PTHT/DBS, mostrado na seção anterior, temos a dopagem dos filmes de PFO pelos eletrólitos resultantes desta conversão. Neste caso temos RSO^{3-} dopando os filmes de PFO no momento em que é feita a conversão à 150 ºC. O próprio aumento da temperatura pode estar favorecendo esta dopagem. Esse efeito fica dessa forma mais pronunciado quando dobramos o número de bicamadas de PTHT/DBS, como foi feito para os dispositivos com 4 bicamadas.

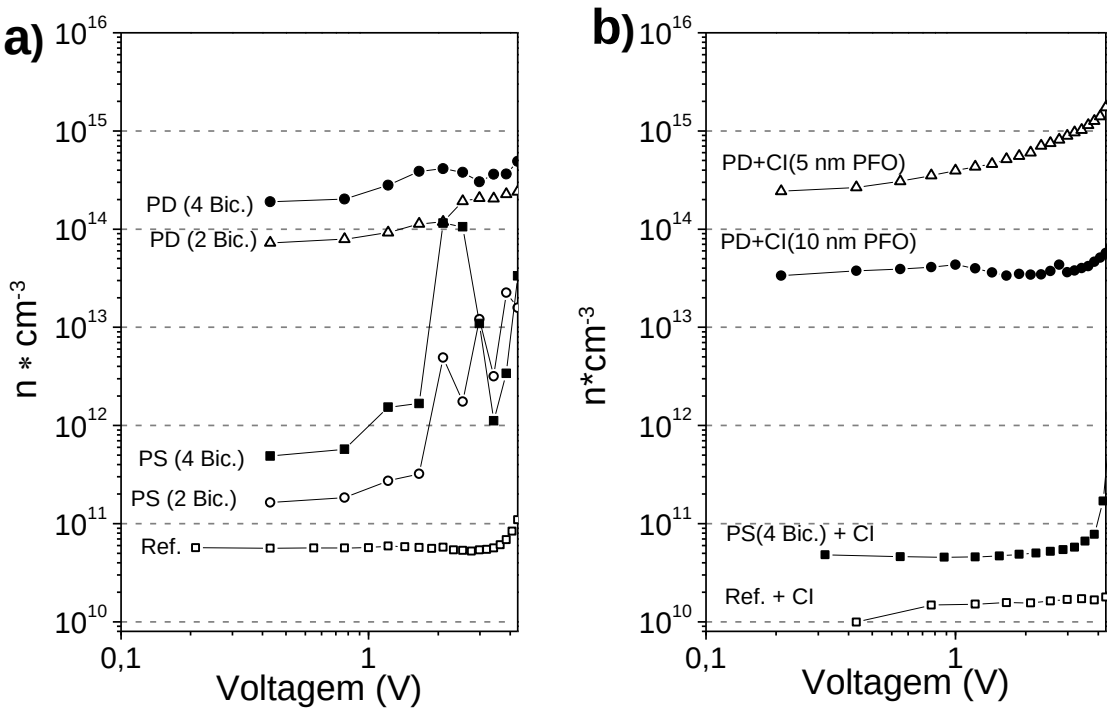

Figura 39 - Curvas mostrando o número de portadores por centímetro cubico injetados nos dispositivos a) sem e b) com camada injetora.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram feitas caracterizações dos processos físicos, propriedades elétricas e efeitos de interface na confecção de dispositivos eletrônicos orgânicos do tipo diodo emissor de luz (OLED) que continham em sua camada ativa camadas poliméricas heteroestruturadas energeticamente, que davam origem a sistemas de aprisionamento de portadores de carga com modulação energética de poços de potencial, bem como os efeitos da inserção de camadas dielétricas entre o contato elétrico das camadas com o catodo metálico. Os poços de potencial são produzidos a partir do crescimento alternado de camadas poliméricas de maior (pol1) e menor (pol2) lacuna energética entre as bandas de valência (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e condução (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de forma que para se configurar o poço de potencial as camadas foram dispostas com o polímero de maior lacuna energética compondo as camadas que iniciavam e finalizavam a alternância de camadas (**pol1**/n x **pol2/pol1**). . O crescimento dos poços contudo, demandou um cuidado para que uma camada não danificasse a camada subsequente, de forma que esta condição de contorno delimitava o emprego dos polímeros a serem utilizados à candidatos que satisfizessem esta condição. Para evidenciar a atuação do poço de potencial a espessura dos poços deveriam ser muito menores que as barreiras, camadas do polímero de maior lacuna. Por isso, os polímeros utilizados foram o PFO (pol1) com lacuna energética de 3,0 eV e o PPV de lacuna energética 2,4eV. As camadas de PFO foram obtidas via *spin coating* a partir de solução em clorofórmio e as camadas de PPV a partir de *Spin Assistant LbL*, técnica essa que mescla o *spin coating* na obtenção de filmes a partir de soluções precursoras de PTHT e DBS em agua, com a *Layer by Layer (LbL)* que consiste na coesão entre os filmes de PTHT e DBS via interação coulombiana gerada pela natureza elétrica das duas camadas. Após a formação das bicamadas de PTHT/DBS, o PPV é obtido via tratamento térmico das mesmas. As caracterizações foram feitas a partir de medidas de microscopia confocal e medidas elétricas de corrente e emissão eletroluminescente dependentes da voltagem (IxV, LxV). Os espectro de fotoluminescência e eletroluminescência comparados dos dispositivos mostraram claramente que a presença de poços de potencial nos dispositivos atuou de maneira eficiente no confinamento dos portadores de carga nesta região, uma vez que a emissão eletroluminescente mostrou características dominantes do PPV em detrimento do PFO, evidenciando portanto um confinamento efetivo dos portadores de carga nas camadas de PPV

independentemente do fato de sua espessura ser consideravelmente menor que a do PFO. Tais resultados eram bastante conclusivos e indicaram a ação dos poços de potencial em dispositivos desta natureza. Contudo, uma melhor descrição é dada sobre os efeitos destas estruturas no dispositivo quando analisamos os regimes de corrente nos mesmos.

Resultados das medidas IxV e LxV mostraram que a presença dos poços de potencial na camada ativa dos dispositivos é responsável pela alteração das propriedades elétricas dos dispositivos a partir de efeitos como a redistribuição dos campos internos e mudanças na condutividade das camadas poliméricas. Quando há, na camada ativa, a inserção de um poço de potencial, a injeção adiantada de buracos a partir do anodo leva a um acumulo destes portadores no poço antecipadamente ao segundo portador, o elétron. Este acumulo rearranja os campos internos, criando um plano de carga (poço) positivas, que favorece a injeção de elétrons, mesmo para dispositivos contendo camadas injetoras que dificultavam a injeção eletrônica. Quando olhamos as curvas IxV e LxV destes dispositivos vemos um comportamento ôhmico da corrente para região de voltagens menores que V_{on} (voltagem de acendimento do dispositivo), corrente esta majoritária em buracos. Desta forma, a partir de V_{on} todo os processos físicos como mobilidade, transporte de carga e condutividade do dispositivo foi determinada pela portador minoritário, o elétron.

Dispositivos com dois poços de potencial mostraram comportamento semelhante para voltagens menores que V_{on}. Contudo, a partir desta voltagem todo os processos ficaram condicionados a um fenômeno distinto. Quando existem dois poços os portadores injetados são confinados em poços de potencial distintos. Desta forma, para que haja a formação excitônica e subsequente recombinação dos portadores deve transpor a barreira de PFO que os separa. Assim, diferentemente dos dispositivos contendo apenas um poço de potencial, quando há dois poços o buraco tunela através da barreira de PFO, formando o éxciton que se recombina radiativamente provocando todas as mudanças que vemos nos regimes de corrente e eletroluminescência, mostrando que nestes dispositivos há dependência maior com o portador majoritário, o buraco.

Com relação a inserção da camada injetora vemos que a ação do poços fica ainda mais evidente quando comparamos dispositivos contendo e não contendo esta camada, onde a presença dos poços foi determinante nas mudanças observadas, restaurando propriedades intrínsecas dos dispositivos, como V_{on}.

Pode-se concluir desta forma, que a presença de heteroestruturas do tipo poços de potencial altera de forma significativa uma gama de propriedades de OLED’s e que a

entendimento de sua aplicação é imprescindível para um melhor descrição de processos físicos que envolvem o funcionamento de tais dispositivos.

[1]REFERÊNCIAS

A BERNANOSE. The mechanism of organic electroluminescence. **J. Chim. Phys**, v.52, p. 396–400, 1955.

A BERNANOSE; M COMTE; AND P VOUAUX. A new method of emission of light by certain organic compounds. **J. Chim. Phys**, v. 50, p.64–68, 1953.

AHN, J. H. et al. Blue organic light emitting devices with improved colour purity and efficiency through blending of poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene) with an electron transporting material. **J. Mater. Chem**, v.17, p. 2996–3001, 2007.

AMMERMANN, D. ACHIM, KOWALSKY, W. Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Flat Panel Displays. **Annual report.** 1995

ARAÚJO, F. L. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas.**2014. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Mateirias) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The science and engineering of materials**. Stanford: Cengage Learning Inc., 2010.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química.** Porto Alegre. Bookman, 2006. 3ªedição. 968p.

BISQUERT, J. et al. Negative capacitance caused by electron injection through interfacial states in organic light-emitting diodes. **Chemical Physics Letters**. V.422, p.184–191,2006.

BORGES, C. A. M. et al. Interfacial effects in ultrathin PPV layers. Synthetic Metals, v. 135, p. 383-384, 2003.

BORSEMBERG, P.M.; WEISS, D.S. **Organic Photoreceptors for Imaging Systems**. Marcel Dekker. New York, 447 páginas, 1993.

[1]De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A.G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. Organic Electronics. **Volume 2, Issue 1**, p.1–36, 2001.

BURROUGHES, J.H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**. v.347, p.539-541,1990.

BURROWS, P. E. et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. **J. Appl. Phys**. v. 79, nº 10, 1996.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais:** Uma introdução. WILEY, 2008. 7ª edição.

DRESNER, J. Double injection electroluminescence in anthracene. **RCA Rev**, v.30, p.322–334, 1969.

ELEY, D.D. Energy gap and pre-exponential factor in dark conduction by organic semiconductors. **Journal of Polymer Science**. v.17, p.73-91, 1967.

ELEY, D.D. et al. The semi-conductivity of organic substances: Part. 1. **Trans. Faraday Soc**. v. 49, p.78-86, 1953.

ELEY, D.D.; LESLIE, R.B. Conduction in nucleic acid components. **Nature**. v.147. p.898, 1963.

ELEY, D.D.; PARFITT, G.D. The semi-conductivity of organic substances: Part. 2. **Trans. Faraday Soc**. v. 51, p.1529-39, 1955.

ELEY, D.D.; SPIVEY, D.J. The semi-conductivity of organic substances: Part. 6: A range of Proteins. **Trans. Faraday Soc**. v. 56, p.1432-42, 1960.

ELEY, D.D.; SPIVEY, D.J. The semi-conductivity of organic substances: Part. 9: Nucleic acid in dry state. **Trans. Faraday Soc**. v. 58, p.411-15, 1962.

FRIEND, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**. v.397, p.121-128, 1999.

GANICHEV, S. D. et al. Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors. **Phys. Rev. B** v.61, 10361, 2000.

GARTSTEIN, Y.N.; CONWELL, E.M. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. **Chemical Physics Letters**. v.245, Issues 4–5, p.351–358, 1995.

GONG, X. et al. Stabilized Blue Emission from Polyfluorene-Based Light-Emitting Diodes: Elimination of Fluorenone Defects. **Adv. Funct. Mater**. v.13, issue 4, p.325-330, 2003.

HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W.G.. Recombination radiation in anthracene crystals. **Phys. Rev. Lett**, v.14, p.229–231, 1965.

HUANG, Q. et al. Small molecule organic light-emitting diodes can exhibit high performance without conventional hole transport layers. **Appl. Phys. Lett**. v.81, p.3528-3530, 2002.

ISHII, H. et al. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. **Advanced Materials**. v.11, p.605-625,1999.

JEONG, S. M. et al. Effects of aluminum cathodes prepared by ion-beam-assisted deposition in organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters.** v.85, p.1051-1053, 2004;

KAO; K.C.; HWANG, W. **Electrical Transport in Solids, with particular reference to organic semiconductors**. Pergamon Press, 1981. v.14. ISBN 0-08-023973-0

KAWAMURA, T. et al. Crystalline thin films of b-phase poly(9,9-dioctylflourene). **Thin solids films**. v. 519, p. 2247-50, 2011.

LANDSBERG, P.T. Non-Radiative Transitions in Semiconductors. **Physica Status Solidi (b)**. *v. 41*, p. 457–489. 1970.

LI; Z.; MENG, H. **Organic light‐emitting materials and devices.** 2006.

LIST, E. J. W. et al. The Effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials. **Adv. Mater**. v.14, issue 5, p. 374–378, 2002.

MARTÍN, J. M. M. **Charge transport in organic semiconductors with application to optoelectronic devices**. 2010. 178 f. PhD Thesis (Física Aplicada) – Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales – Departamento de Física – Universitat Jaume. 2010.

MCGEHEE, M.D.; MILLER, E.K.; MOSES, D.; HEEGER, A.J. Twenty years of conducting polymers: from fundamental science to applications. P. Bernier; S. Lefrant; G. Bidan. **Advance in Synthetic Metals:** Twenty years of progress in Science e Technology. Lausanne, Switzerland. Elsevier. p. 98-205, 1999.

MOTT, N.F.; GURNEY, R.W. **Electronic Processses in Ionic Crystals**. Clarendon Press, 1940.

MYERS, T. G. Thin films with high surface tension. **Siam Rev**., v. 40, nº3, p.441–462,1998.

NGUYEN, T.P.; DESTRUEL, P. Electroluminescent Devices based on Organic Materials and Conjugated Polymers, in Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices, Organic Light-Emittng Diodes, Edited by Hari Singh Nalwa and Lauren Shea Rohwer, American Scentific Publishers, v.1, p.2-108, 2003.

QIU, Y. et al. Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells. **Appl. Phys.Letters.** v. 80, nº 15, 2002.

RAJAGOPAL, A.; WU, C.I.; KAHN, A. Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions. **Journal Applied Physics**. v.83, p.2649, 1998.

Radiation Sources. PARTRIDGE, R.H. U.S. Patent 3,995,299, 1976.

RODRIGUES, J. S. **Efeitos de interface sobre as propriedades eletrônicas em dispositivos orgânicos**. 2011. 69 f. Dissertação (Pós-Graduação em Física (PPGF) da Universidade Federal do Piauí (UFPI). 2011.

ROTHBERG, L. J.; LOVINGER, A. J. Status of and prospects for organic electroluminescence. **J. Mater. Res**. v.11, p.3174-3187, 1996.

SHINAR, J. **Organic Light Emitting Devices: A Survey**. Springer, 2004. Ed. XVI, 309 p. ISBN. 978-0-387-21720-8

SO, F. F. et al. Quasi-epitaxial growth of organic multiple quantum well structures by organic molecular beam deposition. **Appl. Phys. Lett**. v.56: p.674-677, 1990.

SO, F. F.; FORREST, S. R. Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum wells. **Phys. Rev. Lett**. v.66, p.2649–2652, 1991.

SOUZA, D. O. D. **Propriedades optoeletrônicas de interfaces híbridas metal/semicondutor orgânicos preparadas por deposição assistida por feixe de íons (IBAD).** 2011. 135 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

SPRENGARD; K. BONRAD; T.K. DÄUBLER; T. FRANK; V. HAGEMANN; I. KÖHLER; J. POMMEREHNE; C. OTTERMANN; F. VOGES; B. VINGERLING. Organic Light-Emitting Materials and Devices VIII, edited by Zakya H. Kafafi, Paul A. Lane, Proceedings of SPIE Vol. 5519 (SPIE, Bellingham, WA, 2004) 0277-786X/04/$15 · doi: 10.1117/12.567131.

STRAWHECKER, K.E. et al. The Critical Role of Solvent Evaporation on the Roughness of Spin-Cast Polymer Films. **Macromolecules**, v.34, p. 4669-4672, 2001.

SZE, S.M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**, John Wiley & Sons,3 nov. 2006, 832 pages.

TROIAN, S. M.; WU, X. L.; SAFRAN, S. A. Fingering Instability in Thin Wetting Films. **Phys. Rev. Lett**., v. 62, nº13, p. 1496-1450, 1989.

VALENTE, G. T. **Fotogeração, migração e dissociação do éxciton em filmes de Polifluorenos (amorfos e ordenados) próximos de interface orgânico/inorgânico.**2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Mateirias) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.

VINCETT, P.S. et al. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. **Thin Solid Films**. v.94, p.171–183, 1982.

WANG, J.; SUN, R.G.; YU, G.; HEEGER, A.J. Fast pulsed electroluminescence from polymer light emitting diodes. **J. Appl. Phys**. v.91, p.2417–2422, 2002.

WIDMER, J.. **Charge transport and energy levels in organic semiconductors**. 2013. 275f. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat. - Institut für Angewandte Photophysik Technische Universität Dresden, 2013.

WILLIAMS, D.F.; SCHADT, M. DC and pulsed electroluminescence in anthracene and doped anthracene crystals. **J. Chem. Phys**. v.53, p.3480–3487, 1970.

WOLF, U.; ARKHIPOV, V.I.; BASSLER, H. Current injection from a metal to a disordered hopping system. I. Monte Carlo simulation. **Physical Review B**. v.59, p.7507, 1999.

ZHANG, S. T. et al. Buffer-layer-induced barrier reduction: Role of tunneling in organic light-emitting devices**. Appl. Phys. Lett.** v. 84, nº 3, 2004.