RODRIGO DELSIN FAZENDA

**TRANSFERÊNCIA RESONANTE DE ENERGIA E MECANISMOS DE
TRANSPORTE ELETRÔNICO EM DISPOSITIVOS MOLECULARES
BASEADOS NA MOLÉCULA ORGÂNICA Alq3**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Elétrica.

São Paulo

2007

RODRIGO DELSIN FAZENDA

**TRANSFERÊNCIA RESONANTE DE ENERGIA E MECANISMOS DE
TRANSPORTE ELETRÔNICO EM DISPOSITIVOS MOLECULARES
BASEADOS NA MOLÉCULA ORGÂNICA Alq3**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo

São Paulo

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Fazenda, Rodrigo Delsin

Transferência resonante de energia e mecanismos de transporte eletrônico em dispositivos moleculares baseados na molécula orgânica Alq3 / R.D. Fazenda. -- São Paulo, 2007.

90 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Fabricação (Microeletrônica) 2.Dispositivos orgânicos 3.Nanotecnologia 4.Transferência de energia 5.Mecanismos de transporte I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico este trabalho à memória
de meu pai Albino e à
minha mãe Marlene.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo pela sua contribuição intelectual nos conhecimentos de Física, Química e na concepção desta pesquisa. Agradeço também a oportunidade da convivência no dia à dia com o pesquisador inato que é, mostrando a cada dia o quanto a dedicação ao estudo é importante...

À Jose Guilherme da Silva Lopes do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQUSP pela sua contribuição espontânea na realização de tarefas inerentes à esta pesquisa e conhecimentos compartilhados na área de Química. E aos membros deste laboratório por disponibilizar-me o seu uso.

Ao professor Frank Herbert Quina pelos seus ensinamentos em Fotoluminescência e por disponibilizar o uso de seu laboratório.

Ao CNPQ pelo apóio financeiro.

Aos funcionários do Laboratório de Microeletrônica da EPUSP pela sua contribuição na realização de tarefas inerentes à esta pesquisa e conhecimentos compartilhados. Entre eles estão Cristina, Teresa, Rita, João, Márcio, Marco, Gerson, Jair, Raimundo, Jairzão, Enrique, Pedro e Sr. Latiff.

Aos meus amigos Adriana, Aldo, Alex, Daniel, Danilo, Juliano, Graciele e Gustavo pela convivência agradável e pelo companheirismo no mesmo ambiente de trabalho.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi o estudo e análises de processos de transferência de energia e transferência de elétrons em dispositivos moleculares.

Para tal fim foi utilizado o polímero de poliestireno (PS) como matriz hospedeira das moléculas tendo sido verificado que este material apresenta uma característica de um excelente isolante mostrando-se adequado para a fabricação de dispositivos moleculares do tipo elétrico e óptico.

Os dispositivos moleculares ópticos e elétricos foram obtidos pela técnica de “spin coating” a partir de soluções contendo o polímero de PS e as moléculas de Alq3 e Rh590 em solvente orgânico, mostrando que esta técnica permite a obtenção de filmes com espessura de 200nm e rugosidade com RMS da ordem de 2nm.

Foi verificado que filmes de PS contendo moléculas de Alq3 e Rh590 podem ser utilizadas como dispositivos de transferência de energia e que a eficiência de transferência depende da sobreposição da banda de emissão do Alq3, banda de absorção da Rh590 e a concentração relativa das moléculas; tendo sido obtido dispositivos com até 86 % de eficiência de transferência.

Foi verificado que os dispositivos de ITO/PS:Alq3/Al e ITO/PS:Alq3:Rh590/Al apresentam mecanismos de transporte do tipo de transporte limitado por cargas armadilhadas nos níveis de defeito situadas na região da banda proibida entre o HOMO e LUMO das moléculas de Alq3 e Rh590.

Os dispositivos elétricos de ITO/PS:Alq3/Al mostraram a existência de efeito memória que foram atribuídos a mudanças nos estados de ocupação de níveis altamente localizados (armadilhas) e à existência de nano- partículas metálicas no interior do filme de PS:Alq3 promovendo a transferência de elétrons por efeitos de tunelamento ressonante.

Os resultados obtidos no presente trabalho em relação aos mecanismos de transferência de energia e eletrônica apresentam-se promissores para futuras aplicações em dispositivos moleculares como memórias moleculares, chaves moleculares, dispositivos de emissão (OLEDs).

ABSTRACT

The aim of the present work was to study and analyse the energy and electron transfer process in molecular devices.

The molecular devices were fabricated by using the polystyrene polymer because this material, as it was verified in this work, showed a good insulator features.

The optical and electrical molecular devices were fabricated by using the spin-coating techniques from the PS, Alq3 and Rh520 solution in organic solvent. The thin film obtained by this technique showed a 200 nm of thickness and 2 nm RMS of roughness, that it is a good parameter values in order to obtain a molecular devices.

The thin film of PS with Alq3 and Rh520 as host molecules acts as a good energy transfer device yielding the transfer efficiency of 86%. The transfer efficiency showed dependence on relative concentration of molecules in the PS film and in the good emission an absorption spectra overlapping of molecules.

The molecular device of type ITO/PS:Alq3/Al and ITO/PS:Alq3:Rh520/Al used as molecular device of electrical type showed that the electrons transfer mechanism is limited by charge trapped in the localized level between HOMO and LUMO levels of the molecules. The devices of the type ITO/PS:Alq3/Al showed additionally a memory and negative resistance features that it was attributed to the change in the charge trapped levels due to device polarization and to the existence of Al nano particles into the PS film.

The results obtained in this work showed high scientific and technological relevance in order to project and fabricate the molecular devices.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OLEDs(Organic Ligthing Emmiting Diode)	4
1.2 Engenharia de interfaces nos OLEDs	5
1.3 Espectroscopia de Fotoelétron	10
1.4 Fundamentos dos semicondutores orgânicos.....	14
1.5 Transporte de portadores de carga na interface metal-filme orgânico	15
1.6 Influência das armadilhas na característica J x V	25
1.7 Degradação da interface Alq3 / Al na curva JxV	30
1.8 Efeito eletroluminescente na interface filme orgânico - filme orgânico	31
1.9 OLEDs baseados na transferência de energia entre moléculas	36
1.10 Efeito memória na interface entre moléculas Alq3 e o eletrodo	41
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
2.1 Dispositivos de transferência de energia	42
2.2 Dispositivos de transporte eletrônico	43
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1 Dispositivos de transferência de energia PS:Alq3:Rh590	45
3.2 Dispositivos de transporte eletrônico	52
3.2.1 Dispositivo SnO2 /PS/Al.....	53
3.2.2 Dispositivo ITO/PS:Alq3/Al	56
3.2.3 Dispositivo ITO/PS:Alq3:Rh590/Al	63
3.3 Efeito memória em dispositivos ITO/PS:Alq3/Al	67
4 CONCLUSÃO	73
LISTA DE REFERÊNCIAS.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do primeiro dispositivo orgânico comercial[1].....	4
Figura 2. Algumas moléculas tipicamente utilizadas em dispositivos orgânicos, Alq3 (tri(8-hidroxiquinouline) alumínio), NPB (fenil diamina) e CuPc (ftalocianina cobre).	7
Figura 3. Ilustração das diferentes reações e transferências de carga numa interface. (a) ilustra os níveis de energia para um filme orgânico, (b) ilustra o mecanismo para a transferencia de carga, (c) ilustra a inclinação dos níveis de energia, (d) ilustra um reação química com um átomo metálico.....	10
Figura 4. Princípio de funcionamento da espectroscopia de fotoelétron, ilustrando o efeito de fotoemissão.	12
Figura 5. Características da densidade de corrente por tensão para dispositivos TPD/Alq3 com as seguintes interfaces com o cátodo Liq(0,5 nm)/Al, LiF(0,5 nm)/Al e Al. O gráfico interno mostra a luminância pela densidade de corrente [17].....	18
Figura 6. Eficiência eletroluminescente em dispositivos TPD/Alq3/Liq/Al e TPD/Alq3/LiF/Al para diferentes espessuras de Liq e LiF [17].....	18
Figura 7. Deslocamento da energia de ligação para diferentes espessuras de Al depositados em um substrato de Alq3. As energias de ligação foram calculadas a partir do espectro de elétrons dos níveis profundos [41].	19
Figura 8. Eficiência luminosa pela densidade de corrente para várias espessuras de LiF [46].	21
Figura 9. Ligação química do HMDS na superfície polar do ITO e transformação da superfície para apolar [48].	22
Figura 10. Ligação química do Fc(COOH) na superfície polar do ITO e transformação para apolar [47].	23
Figura 11. Curvas da densidade de corrente em função da tensão para OLEDs com diferentes espessuras de CuPc [53].	24
Figura 12. Curvas da eficiência em função da densidade de corrente para OLEDs com diferentes espessuras de CuPc [53].	24
Figura 13. Curva da densidade de corrente, em escala logarítmica, em função da tensão. As letras mostram quatro diferentes regiões, sendo estas associadas com diferentes mecanismos de transporte predominantes. A região (a) esta associada com	

o modelo de emissão termiônica, a (b) com o modelo de tunelamento, a (c) com o modelo de “trap-charge limited” e a (d) com uma resistência em série.	26
Figura 14. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/Alq3/Al após vários tempos de polarização. Sendo (a) medida da primeira polarização, (b) após 2h, (c) após 4h, (d) após 6h e (e) após 24h [56] Nguren,6 e 9).	30
Figura 15. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/TPD/Alq3/Al após vários tempos de polarização. Sendo (a) medida da primeira polarização, (b) após 2h, (c) após 4h e (d) após 6h [56].	31
Figura 16. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/TPD/Alq3/PBD/Al após vários tempos de polarização [56].	31
Figura 17. Níveis de energia para um OLED de duas camadas.	32
Figura 18. Espectros XPS em função da espessura do filme de NPB para o Al 2p e O 1s que são elementos únicos da molécula de Alq3 [57].	33
Figura 19. Espectros UPS da estrutura NPB/Alq3 para diferentes espessuras do filme de NPB. Os símbolos A e B indicam que os espectros correspondem exclusivamente ao filme de Alq3 e NPB respectivamente [57].	34
Figura 20. Espectro diferença UPS obtido a partir da subtração do espectro do Alq3 do espectro UPS correspondente à estrutura NPB/Alq3 com espessura do filme de NPB de 5 Å. Adicionalmente é mostrado o espectro UPS da estrutura NPB/Alq3 correspondente a uma espessura do filme de NPB de 55 Å [57].	35
Figura 21. Diagrama esquemático do alinhamento das bandas de energia na interface NPB/Alq3 sugeridas pelos resultados observados com as técnicas espectroscópicas de XPS e UPS [57].	36
Figura 22. (A) Estrutura do OLED apresentado por Tang e VanSlyke e (B) estrutura do mesmo dispositivo com dopantes [3].	37
Figura 23. (a) Representação esquemática para a transferência de energia do tipo Förster. (b) Interseção entre os espectros de emissão da molécula doadora e absorção da molécula aceitadora, a qual esta diretamente relacionada com o raio de Förster [58].	38
Figura 24. Curva para a densidade de corrente em função da tensão para o diodo EL ITO/20wt%Alq3:1,5wt%rubreno:PS/Al. A estrutura (a) é referente à molécula de Alq3 e a (b) é referente à molécula de rubreno [6].	40

Figura 25. Espectros de fotoluminescência das composições: rubreno:PS (círculos), Alq3:PS (pontos) e 20%Alq3:1,5%rubreno:PS (linha solida), e de eletroluminescência do dispositivo ITO/ 20%Alq3:1,5%rubreno:PS /Al (linha tracejada) [6].	41
Figura 26. Curva da corrente, em escala logarítmica, em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/DDQ/Al caracterizado no modo “double”, isto é, de 0V até V_{max} seguido de V_{max} até 0V. Os valores dentro da figura são os valores de V_{max} para cada curva [59].	42
Figura 27. Estrutura dos dispositivos utilizados para a análise da transferência de energia.	45
Figura 28. Espectro de absorção para a molécula Rodamina 6G [60] e ao lado a sua estrutura química.	45
Figura 29. Espectro de absorção para o filme composto por 30% de Alq3 e 20% de Rh590, em relação a massa de PS.	46
Figura 30. Espectros de emissão para filmes com as seguintes composições: Rh590:PS, Alq3:PS e Alq3:Rh590:PS. O comprimento de onda de excitação foi de 400 nm.	47
Figura 31. Espectros para a emissão em 570 nm para diferentes concentrações de pigmentos em relação à massa de PS, como indicadas dentro da figura.	48
Figura 32. Espectros para a emissão em 570 nm para um filme de Alq3.	49
Figura 33. Espectros de emissão para a excitação em 260 nm para as substâncias Rh590, Alq3 e PS, como indicadas dentro da figura.	49
Figura 34. Espectro de emissão para filmes com diferentes concentrações em relação a massa de PS, como especificadas dentro da figura. O comprimento de onda de excitação foi de 390 nm.	50
Figura 35. Espectro de absorção para filmes com diferentes concentrações de pigmentos em relação à massa de PS, como especificadas dentro da figura.	51
Figura 36. Estrutura dos dispositivos utilizados para a análise do transporte elétrico.	53
Figura 37. Medidas de espessura para um degrau formado por uma camada orgânica mais uma camada de Al (a) e para um degrau formado por uma camada de Al (b).	54
Figura 38. Imagem obtida pelo microscópio de força atômica (AFM) da superfície do filme orgânico de PS depositado por “spin-coating”.	55

Figura 39. Curva de corrente em função da tensão para um dispositivo tipo capacitor ITO/PS/Al.	56
Figura 40. Estrutura do dispositivo com a camada orgânica de PS dopado com 25wt% de Alq3.....	57
Figura 41. Curva característica I(V) do dispositivo ITO/PS:Alq3/Al.	57
Figura 42. Gráfico da curva $d\ln(I)/dV$ em função de dI/dV obtida a partir da curva I(V) da figura 40.	58
Figura 43. Curvas da densidade de corrente em função da tensão em escalas logarítmicas para o dispositivo tipo diodo ITO/PS:25wt%Alq3/Al.	60
Figura 44. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al para diferentes temperaturas de caracterização. As setas indicam o valor da inclinação para as regressões lineares.	62
Figura 45. Curvas da corrente em função da tensão, ambas em escala logarítmica, do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado antes e após a polarização de -3V. Os valores indicados(slope) estão associados com o valor do coeficiente angular para cada regressão linear.	63
Figura 46. Estrutura do dispositivo com a camada orgânica de PS dopado com 16wt% de Alq3 e 2wt% de Rh590.	64
Figura 47. Curvas da densidade de corrente em função da tensão para o dispositivo tipo diodo 16wt%Alq3:2wt%Rh590:PS. A curva preta foi obtida após 40s de polarização em 0,6 Vdc.....	65
Figura 48. Curva $d\ln(I)/dV$ obtida a partir dos dados experimentais da curva vermelha da figura anterior. A partir da aproximação linear os valores de $n=3,8$ e $R_s=92k\Omega$ do modelo de um diodo foram extraídos.	66
Figura 49. Curva I/V em escala logarítmica obtida a partir dos dados experimentais do 3º quadrante da curva vermelha da figura anterior. A partir de aproximação linear duas retas foram obtidas e com suas respectivas inclinações, as quais serão usadas para analisar os mecanismos de transporte.	67
Figura 50. Curva da corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado no modo “double”. As setas indicam a seqüência dos dados amostrados.	68

Figura 51. Curva da corrente, em escala logarítmica, em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado no modo ‘double’. As setas indicam a sequência dos dados amostrados.	68
Figura 52. Modelo de armadilhamento de elétrons para o efeito memória observada no dispositivo ITO/PS-Alq3/Al.	69
Figura 53. Curvas da corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado antes e após a polarização de -3V.	70
Figura 54. Representação esquemática de um nível molecular confinado entre duas barreiras. (a) Em estado de equilíbrio. (b) Em estado de condução ressonante.....	72
Figura 55. Representação esquemática de aglomerados de metal no filme de PS-Alq3.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fração de energia radiativa emitida por cada pigmento, Alq3 e Rh590, para os filmes da figura 28. As concentrações em relação à massa de PS estão indicadas na tabela.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PS	Poliestireno
OLED	Diodo eletroluminescente orgânico
LED	Diodo eletroluminescente
NPB	N,N-bis-(1-naphyl)-N,N-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine
OTFT	Transistor de filme fino orgânico
ITO	Oxido de estanho índio
ETL	Camada de transferência de elétrons
HTL	Camada de transferência de lacunas
PET	Polietileno
FTO	Oxido de estanho dopado com fluor
EL	Eletroluminescente
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
HOMO	Maior orbital molecular ocupado
LUMO	Menor orbital molecular desocupado
UPS	Espectroscopia de fotoemissão de ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoemissão de raio-X
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
OFET	Transistor de efeito de campo molecular
FcCOOH	ferrocene dicarboxylic acid
HMDS	Hexa-metil disilasane
3-TAA	3-thiophene acetic acid
TCL	Trap charge limited
SCL	Space charge limited
TPD	N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine
PBD	2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone

LISTA DE SÍMBOLOS

NO	Óxido de nitrogênio
H ₂ SO ₄	Acido sulfúrico
NO ₂	Dióxido nitrogênio
SiO ₂	Dióxido de silício
MΩ	Megaohms
°C	Graus celsius
μA	Microampere
mV	Milivolt
mA	Miliampere
mA/cm ²	Miliampere por centímetro quadra
Ag	Prata
Å	angstrom = 10 ⁻¹⁰ metros
nm	nanômetros = 10 ⁻⁹ metros
Au	Ouro
rpm	Rotações por minuto
CuPc	Ftalocianina cobre
Alq ₃	Tris- hidroxiquinolina alumínio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
SnO ₂	Dióxido de estanho
Al	Alumínio
Ca	Cálcio
Li	Lítio
LiF	Fluoreto de lítio
Liq	Hidroxiquinolina lítio
π [*]	Anti-ligante
ΔE	Delta de energia
E	energia
V ^m	Tensão elevada ao expoente m
lm/W	Lumens por watt
V	Tensão

A	Molécula aceitadora
A [*]	Molécula aceitadora em estado excitado
D	Molécula doadora
D [*]	Molécula doadora em estado excitado
Φ_{PL}	Eficiência luminescente
Rh590	Rhodamina
$\Omega/\square$	Ohms por quadrado
Vdc	Tensão continua
μm	Micrometro
eV	Elétron-volt
Torr	Torricelli

1 INTRODUÇÃO

O objetivo do presente trabalho foi o estudo e análises de processos de transferência de energia e transferência de elétrons em dispositivos moleculares orgânicos. Utilizando um filme de poliestireno (PS) como matriz hospedeira para as moléculas orgânicas, verificou-se que o filme obtido apresenta excelentes características isolantes e que são promissoras para a fabricação de dispositivos moleculares do tipo elétrico e óptico.

Na seção 1 é realizada uma descrição do estado da arte dos conhecimentos envolvidos na análise e nos processos de filmes finos orgânicos. Principalmente aqueles relacionados com transferência de energia e transferência de elétrons em dispositivos moleculares orgânicos.

Na seção 2 é apresentado o procedimento experimental adotado para a obtenção dos diferentes filmes orgânicos e dispositivos. A estrutura destes dispositivos é baseada numa camada de elevada função trabalho (ITO ou SnO_2), seguida da deposição por “spin-coating” da camada orgânica, seguida por último, da deposição por evaporação térmica de uma camada de alumínio. As camadas orgânicas obtidas são compostas por PS:Alq3 e PS:Alq3:Rh590.

Na seção 3 são discutidos e analisados o mecanismo de transferência de energia e os mecanismos de transferência de elétrons nos dispositivos baseados nos filmes orgânicos PS:Alq3 e PS:Alq3:Rh590.

A crescente demanda de dispositivos eletrônicos que desempenham as mais diferentes necessidades da sociedade atual tem incentivado a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais para o segmento da eletrônica. As complexidades das tarefas atuais exigem uma maior velocidade de processamento de tal modo que o tempo de resposta não seja excessivo, consequentemente isso culmina na demanda de dispositivos mais rápidos. Esta característica por sua vez implica na redução dos elementos discretos que compõem o dispositivo como um todo, deste modo o atraso associado aos portadores de energia será reduzido também.

Tal redução esta associada com a diminuição das capacitâncias. No estágio atual, tem sido reportados na literatura elementos eletrônicos com tamanhos da ordem de aproximadamente $10\text{\AA}$, é dizer, dispositivos com escala molecular [1]. Por outro lado, o tamanho limite de elementos eletrônicos de estado sólido não poderão ultrapassar ordens de grandeza de aproximadamente $400\text{\AA}$, para dimensões menores que esta, as tecnologias baseados em dispositivos moleculares e pontos quânticos irão dominar.

Nesse sentido os precursores destas novas tecnologias são os dispositivos baseados em semicondutores orgânicos. Dispositivos fabricados com semicondutores orgânicos apresentam características interessantes em aplicações comerciais que fazem uso de LEDs, transistores, sensores e células fotovoltaicas; pois permitem o acréscimo de recursos sofisticados a um custo plausível em aparelhos de elevado consumo.

O trabalho pioneiro desenvolvido por Tang e VanSlyke, e publicado em 1987, com a utilização de moléculas orgânicas em aplicações optoeletrônicas demonstrou a viabilidade comercial para dispositivos LEDs constituídos de material orgânico (OLEDs) [2]. Uma vantagem associada aos OLEDs é a escolha do comprimento de onda emitido pelo dispositivo em função da adição ou combinação de dopantes cuja emissão é conhecida [3]. Além disso, OLEDs podem ser flexíveis[4], transparentes[5] e fabricados a partir de tecnologias baratas como o “spin-coating” [6], “casting” [7] e outras.

Após a descoberta de OLEDs de alta eficiência por Tang e VanSlyke, ambos do grupo Kodak, grandes avanços aconteceram na comercialização de displays baseados em moléculas orgânicas pequenas e polímeros. Em 1999 a Pioneer anunciou o primeiro display comercial baseado na configuração proposta pelo grupo Kodak que consiste basicamente na deposição de uma camada de tri-(8-hidroxiquinoline) alumínio(Alq3), fenil diamina(NPB) e Ftalocianina cobre(CuPc). Atualmente estes displays são utilizados em “backlights” para cristais líquidos, displays informativos para eletro-eletrônicos e pequenos displays coloridos para aparelhos portáteis.

Outra importante aplicação de materiais orgânicos ocorre na fabricação de transistores, e os primeiros trabalhos foram reportados em 1960 [8]. Barbe e Westgate analisaram os estados superficiais entre ftalocianinas e contatos de metal quando submetido a um campo elétrico dc. Eles associaram os estados superficiais com as propriedades de condução do transistor, determinando a região de inclinação (“bending”) do nível de energia e a densidade de estados localizados. Tsumura e outros pesquisadores realizaram uma significativa contribuição focados na aplicação comercial de transistores orgânicos baseados em filmes finos (OTFTs) [9,10]. No entanto a velocidade de resposta destes transistores é uma ordem de grandeza menor do que a dos dispositivos inorgânicos de estado sólido devido à baixa mobilidade dos portadores nos semicondutores orgânicos, e portanto eles ainda não são competitivos para aplicações que exigem elevada velocidade de processamento. Apesar das restrições de tempo de resposta, transistores orgânicos podem ser atrativos para aplicações que requerem grande área de atuação, flexibilidade, processamento em baixa temperatura e baixo custo. Tais aplicações incluem controle de matizes de OLEDs em *displays*, armazenamento de dados em “*smart cards*”, selos, notas ou crachás de identificação. Atualmente a mobilidade dos OTFTs é aproximadamente $2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, enquanto no transistores de filme fino inorgânicos a mobilidade é de aproximadamente 500 vezes maior. Em 1998 construíram um *display* completamente orgânico, composto de OTFTs e OLEDs baseados em moléculas orgânicas pequenas [11].

Outras aplicações de semicondutores orgânicos são as células fotovoltaicas com elevada eficiência de conversão de energia luminosa para energia elétrica. Em 1991, O'Regan e Gratzel reportaram a fabricação de células fotovoltaicas baseadas em filmes de TiO_2 dopados com sensibilizantes orgânicos [12]. Neste tipo de dispositivos, o mecanismo de conversão está associada com a absorção da energia luminosa, através da geração de um par elétron lacuna, pelos pigmentos orgânicos, e conseqüente transferência dos elétrons para a banda de condução do TiO_2 e das lacunas para a banda de valência do TiO_2 . Estas células apresentaram eficiência de conversão de aproximadamente 12%.

Os mecanismos de transporte de portadores neste tipo de dispositivos dependem fortemente das características e propriedades da interface Metal/moléculas orgânicas, e interfaces do tipo Moléculas orgânicas/Moléculas orgânicas. Neste sentido, o projeto e fabricação de dispositivos passam pelo estudo das interfaces envolvidas no processo.

1.1 OLEDs (Organic Ligthing Emmiting Diode)

O primeiro display comercial foi anunciado pela Pioneer e foi baseado em dispositivos projetados experimentalmente pela Kodak. A figura 1 ilustra o dispositivo de Tang e VanSlyke, o qual foi preparado através da evaporação térmica de duas camadas orgânicas sobre um substrato de vidro coberto por oxido de estanho e índio (ITO) seguidas de uma metálica. O funcionamento do dispositivo consiste na injeção de elétrons na camada de transporte de elétrons(ETL) por meio de um cátodo com baixa função trabalho, e injeção de lacunas na camada de transporte de lacunas(HTL) por meio de um ânodo com elevada função trabalho. Os portadores injetados são recombinados através das moléculas fluorescentes ou fosforescentes introduzidas na ETL. Neste caso o material do ânodo é o ITO e do cátodo é o Mg:Ag. A HTL é composta por NPB e a ETL é composta por Alq3, a qual foi dopada com coumarina.

Figura 1. Estrutura do primeiro dispositivo orgânico comercial[1].

O bom funcionamento destes dispositivos esta associada com a capacidade de transferência de cargas de uma camada para outra diferente. Tal transferência depende essencialmente das características da interface que separa as camadas. Intensas pesquisas investigam as características de diferentes interfaces na busca da otimização da eficiência dos OLEDs.

1.2 Engenharia de interfaces nos OLEDs

A estrutura dos dispositivos OLEDs consistem basicamente de um substrato de vidro ou PET recoberto por ITO, SnO_2 ou FTO(óxido de estanho dopado com flúor), que atuam como ânodo. Em seguida é feita a deposição de uma ou mais camadas orgânicas por evaporação térmica ou “spin-coating”. Por fim é feita a deposição de um cátodo de Al, Mg, Ca ou Li. A espessura do dispositivo final corresponde a dezenas de nanômetros. A espessura final das camadas permite um melhor desempenho de cada uma das diferentes camadas, e a partir disso é realizada a engenharia do dispositivo. As principais características desempenhadas por essas camadas são : transporte de portadores e recombinação de pares elétron lacuna.

Medidas de transporte de portadores e eletroluminescência (EL) mostram que metais com baixa função trabalho injetam melhor os elétrons do que metais com alta função trabalho, e conseqüentemente melhoram o brilho do dispositivo. Por outro lado metais com baixa função apresentam alta reatividade e limitam drasticamente a vida útil do dispositivo. A fim de aumentar o tempo de vida do dispositivo um metal estável e de elevada função trabalho é co-evaporado com o metal reativo, por exemplo Mg:Ag e Li:Al [13]. Outras técnicas também apresentaram efeitos semelhantes à anterior, como o crescimento de uma fina camada de óxido entre a camada orgânica e o metal do cátodo [14]. Em 1997, pesquisadores descobriram um meio de aumentar significativamente a injeção de elétron pelo cátodo, e foi através da deposição de uma fina camada de LiF entre o ETL e o cátodo de Al [15]. Em 2004 uma outra técnica importante foi proposta , este processo considera a deposição de uma camada de 8-hidroxiquinoline lítio (Liq) entre a camada ETL de Alq3 e o cátodo alumínio, de modo a evitar a reação do flúor com as moléculas orgânicas, e sem comprometer as vantagens associadas ao LiF [16,17]. Através de uma eficiente

engenharia de interface é possível se alcançar um contato cuja barreira seja pequena e conseqüentemente uma melhora na eficiência de emissão [18].

Outra área de intensa pesquisa para OLEDs é o tratamento do ITO, um importante material na construção de dispositivos optoeletrônicos. ITO é um dos poucos óxidos metálicos que combinam varias propriedades interessantes tais como alta transmitância na faixa do visível, boa condutividade elétrica e excelente aderência em vidro e PET. O tratamento das superfícies de ITO têm contribuído para um melhor desempenho dos OLEDs. Tais tratamentos incluem a deposição de uma fina camada de carbono [19], PANI [20,21] ou PEDOT[21,22], e a exposição a plasma de oxigênio [2,22,23]. Em dispositivos com pequenas moléculas a estabilidade aumenta significativamente pela deposição de uma camada de Ftalocianina(CuPc) sobre o ITO [24]. Supõe-se que o CuPc diminui a tensão de polarização devido a redução da barreira entre o ITO e a HTL. Além disso, reduz a injeção de lacunas pelo ânodo e promove um melhor equilíbrio durante a recombinação com os elétrons injetados pelo cátodo[25]. Tal equilíbrio diminui a degradação das moléculas provocadas pelo acúmulo de cargas. A maior contribuição dada pelo grupo Kodak à tecnologia de OLEDs foi a observação de que dispositivos com múltiplas camadas implicam em uma baixa tensão de polarização e em maior estabilidade [2]. Desde o anuncio do primeiro OLED de duas camadas, a maioria dos OLEDs é composta por mais de uma camada. A característica fundamental para que estes dispositivos emitam luz visível é uma diferença energética na interface de recombinação dos pares elétron lacuna superior a aproximadamente 2eV. Tal diferença esta associada com o “band gap” da molécula responsável pela recombinação.

Uma importante distinção entre semicondutores orgânicos e inorgânicos esta na origem dos níveis de energia. Para semicondutores inorgânicos, como o Si, as bandas de valência e de condução são determinadas pelas ligações da estrutura tetraedral formadas com a hibridização sp^3 . Estes semicondutores podem ser apropriadamente dopados e apresentarem características tipo N ou tipo P. No caso dos semicondutores orgânicos os níveis de energia ocupados e não ocupados são formados por ligações sp^2 e π das estruturas planares. As ligações π formam o mais energético orbital molecular ocupado (HOMO) e o estado excitado π^* o menos energético orbital

molecular não ocupado (LUMO). A figura 2 apresenta algumas moléculas tipicamente utilizadas em OLEDs.

Figura 2. Algumas moléculas tipicamente utilizadas em dispositivos orgânicos, Alq₃ (tri(8-hidroxiquinouline) alumínio), NPB (fenil diamina) e CuPc (ftalocianina cobre).

Os níveis energéticos de uma interface podem ser analisados pela técnica espectroscopia de foto-emissão que permite identificar os níveis de energia dos elétrons dos estados ocupados. Na maioria das interfaces em OLEDs várias interações podem ocorrer, como transferência de carga através da interface, reações químicas e inclinação do nível energético. As figuras 3(a)-3(d) exibem esquematicamente estes mecanismos. Figura 3(a) representa um típico sólido molecular, onde o LUMO e o HOMO são indicados como linhas sólidas. Para a maioria dos filmes orgânicos o valor do HOMO é de aproximadamente 5,6 eV abaixo do nível do vácuo, medidos através de espectroscopia de fotoelétrons no ultravioleta (UPS – “ultraviolet photoelectron spectroscopy”) ou na região de raio-X (XPS – “x-ray photoelectron spectroscopy”). Os estados não ocupados podem ser medidos com espectroscopia de fotoelétrons inversa ou por NEXAFS (“near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy”). Quando estas espectroscopias não estão disponíveis, é possível estimar o valor do LUMO por meio do “gap” óptico do sólido orgânico. Os níveis de núcleo (níveis mais profundos) correspondente aos átomos de carbono e outros estão representados pelos pontos pretos e possuem níveis de energia mais afastados, em relação ao vácuo, do que o HOMO. As linhas pontilhadas indicam as variações do HOMO e LUMO, e a linha tracejada indica o nível de Fermi.

Quando um metal é depositado sobre a superfície de um sólido molecular existem três efeitos principais, os quais estão ilustrados nas figuras 3(b) a 3(d). Na figura 3(b), o metal doa um elétron para a molécula e este induz um dipolo na interface e aumenta o nível de Fermi. Neste caso os níveis energéticos profundos dos átomos não sofrem deslocamento significativo [26]. Porém, caso ocorra a formação de novos estados nos níveis profundos haverá deslocamento destes níveis energéticos preexistentes. Johansson et al mostraram que metais com baixa função trabalho quando em contato com as moléculas de Alq3 formam nesta um estado ocupado no “band gap” [27]. Este novo estado produz uma característica singular para o transporte de cargas desde o metal para as moléculas de Alq3, como observado experimentalmente [28]. Um outro efeito importante observado na interface é a inclinação dos níveis de energia da molécula em relação ao vácuo, como exibe a figura 3(c). O último efeito corresponde à reação de átomos de metal com moléculas orgânicas e a formação de novas espécies na interface, cujos níveis de energia podem ser significativamente diferentes daqueles existentes antes da reação, a figura 3(d) corresponde a este efeito. Além desses efeitos junto à interface, podem ocorrer os mesmos efeitos no “bulk” no caso da difusão do átomo metálico para o interior do filme orgânico[29].

(b)

(c)

Figura 3. Ilustração das diferentes reações e transferências de carga numa interface. (a) ilustra os níveis de energia para um filme orgânico, (b) ilustra o mecanismo para a transferência de carga, (c) ilustra a inclinação dos níveis de energia, (d) ilustra uma reação química com um átomo metálico.

1.3 Espectroscopia de Fotoelétron

As técnicas XPS(“x-ray photoelectron spectroscopy”), UPS(“ultraviolet photoelectron spectroscopy”) e NEXAFS(“near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy”) são aplicadas com sucesso na análise de interfaces metal/moléculas orgânicas. A qualidade desta análise está intimamente vinculada com a quantidade de átomos na superfície da interface em relação aos átomos de “bulk”. Quanto maior for a quantidade de átomos no “bulk” em relação aos que compõem a superfície da interface pior será a contribuição, ao sinal medido, dos átomos da superfície. Além dos átomos do “bulk” os eventuais contaminantes também devem ser eliminados a fim de se evitar interferências na medida. Tais contaminantes incluem inclusive a eliminação de partículas gasosas na câmara de medida. A pressão condizente com esta minimização de partículas é da ordem de 10^{-10} Torr [30].

Através de um modelo cinético simples podemos mostrar a importância de um ambiente extremamente limpo nas técnicas acima descritas. Da teoria cinética pode-se calcular a taxa ρ de impacto dos átomos na superfície através da seguinte equação.

$$\rho = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Onde P é a pressão ambiente, m é a massa dos átomos, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Assumindo uma câmara com nitrogênio e temperatura e pressão iguais a 300K e 10^{-6} Torr, obtém-se pela equação ρ igual a $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Supondo que todo o átomo que se choque com a superfície fique aderido nela, em 2s formar-se uma monocamada de átomos nela. Este exemplo mostra que para pressões superiores a 10^{-6} Torr a medida fatalmente sofrerá interferência do meio. Assim, estudos de superfícies pelas técnicas acima indicadas requerem de ambientes altamente controlados com pressões da ordem de 10^{-10} Torr.

Espectroscopia de fotoelétrons é baseada na criação de fotoelétrons por meio da interação entre fótons irradiados e a amostra. Os elétrons ejetados podem ter sua origem numa ampla faixa de níveis energéticos, desde níveis próximos do nível de Fermi até os níveis de núcleo (níveis profundos) do átomo. Nesta técnica, a energia cinética do elétron ejetado da amostra pode ser calculada através da seguinte equação:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (1)$$

Onde Φ representa a função trabalho e está associado com a energia para o elétron alcançar o nível de vácuo, E_B representa a energia de ligação em relação ao nível de Fermi e $h\nu$ é a energia do fóton de excitação. A figura 4 ilustra a origem dos fotoelétrons dos níveis de energia ocupados, podendo ser da banda de valência no caso de semicondutores inorgânicos, ou HOMO no caso de semicondutores orgânicos, ou dos estados de níveis atômicos profundos. Para espectroscopia de níveis atômicos profundos são utilizados fótons provenientes de uma fonte de raios-X (XPS). Já uma fonte ultravioleta é utilizada para o estudo espectroscópico de

níveis de energia do HOMO (UPS). Apesar de que, a técnica XPS esta diretamente vinculada com a energia de ligação dos elétrons pertencentes aos níveis profundos do átomo, é possível de se perceber deslocamentos no espectro de energia de ligação devido à presença dos átomos vizinhos [31]. Os picos de energia presentes no espectro são identificados através da comparação com os espectros de emissão já catalogados em livros de referência. É importante salientar que os picos encontrados não correspondem exatamente aos catalogados, pois os átomos vizinhos influem na energia dos átomos profundos e justamente esses deslocamentos permitem extrair informação da característica da interface em estudo.

Figura 4. Princípio de funcionamento da espectroscopia de fotoelétrons, ilustrando o efeito de fotoemissão.

As interações responsáveis pelas mudanças nas energias de ligação das diferentes espécies químicas podem ser modeladas de forma simples. Em uma primeira aproximação, a energia dos elétrons profundos depende da atração Colombiana que os núcleos exercem e da repulsão de todos os outros elétrons do sistema, negligenciando o efeito de muitos corpos. A variação na energia de ligação, ΔE , provocada por uma mudança de átomos vizinhos promoverá uma redistribuição de

cargas no nível HOMO. A mudança da energia de ligação $\Delta E(A,B)$ de um particular nível profundo para dois compostos diferentes, A e B, foi originalmente descrito por Gelius[32] como

$$\Delta E(A, B) = K_c (q_A - q_B) + (V_A - V_B) \quad (2)$$

O primeiro termo $K_c (q_A - q_B)$ descreve a diferença para a interação elétron-elétron entre cargas dos orbitais de núcleo “c” e cargas nos níveis de energia HOMO q_A e q_B , respectivamente. A constante K_c modela o acoplamento entre os elétrons profundos e do HOMO. O segundo termo tem a característica de um potencial de Madelung, onde a somatória esta definida sobre as contribuições dos potenciais de todas as outras cargas iônicas q_j centradas nas posições R_{ij} do elétron em relação ao átomo i, expressa através da seguinte equação.

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}}$$

Cada termo da equação (2) tem um valor da ordem de 10 eV, no entanto, a soma de ambos termos é da ordem de algumas unidades de eV devido a que os íons exercem atração sobre os elétrons, já os elétrons do nível do HOMO repelem os elétrons compensando assim a soma na equação (2).

Apesar de vários resultados bem sucedidos na análise de deslocamentos energéticos algumas discrepâncias podem ser encontradas. Estas discrepâncias não estão associadas a um erro do modelo descrito, mas sim devido a um rearranjo dos níveis do HOMO provocados pelo surgimento de uma lacuna no nível profundo do átomo[33]. Este rearranjo ocorre devido ao processo de ionização do átomo, que é inerente ao XPS. Assim, os elétrons remanescentes serão redistribuídos espacialmente promovendo uma blindagem da lacuna criada abruptamente. Este efeito abaixa a energia do estado de lacuna provocando um decrescimento da energia de ligação medida experimentalmente. Este efeito é conhecido por energia de relaxação, E_R . A correção desta energia é importante em átomos neutros em ambientes metálicos.

1.4 Fundamentos dos semicondutores orgânicos

O modelo teórico utilizado em interfaces orgânicas é semelhante ao empregado em interfaces de dispositivos inorgânicos. Deste modo, grande parte do conhecimento acumulado em dispositivos inorgânicos pode ser utilizado, mesmo sabendo que existam diferenças entre os semicondutores. Em materiais cristalinos o arranjo tridimensional dos átomos e a interação entre eles determinam as propriedades do material, mas no caso das moléculas orgânicas o arranjo é considerado zero dimensional e as propriedades elétricas não apresentam grandes variações associadas com as interações intermoleculares.

A baixa dimensão de organização influencia muitas propriedades elétricas dos dispositivos orgânicos. Particularmente, o transporte de portadores através do filme amorfo acontece pelo mecanismo “hopping” para um campo elétrico aplicado. Além disso, a falta de rigidez mecânica nas moléculas orgânicas pode resultar na formação de polarons, armadilhas de transportadores de carga estabilizadas. Estas propriedades dos semicondutores orgânicos mostram que muitos conceitos avançados dos inorgânicos não podem ser aplicados diretamente nos orgânicos.

Na maioria dos filmes finos de semicondutores orgânicos são considerados como sólidos de Van der Waals, pois a interação entre as moléculas é fraca e as moléculas conservam a sua própria identidade no meio condensado. Assim, a função de onda dos elétrons é essencialmente localizada. Esta localização e os efeitos de polarização implicam em uma certa correlação entre o excesso de carga e sólido molecular. Portanto o conceito de célula independente, tipicamente utilizado na quantificação de níveis energéticos de semicondutores inorgânicos, torna-se inválido nos orgânicos. Ao invés disso há a necessidade de se considerar a “célula” como sendo um conjunto de partículas (molécula), na qual a correlação entre N partículas é significativa.

Para a maioria dos compostos orgânicos, os níveis de energia de uma molécula isolada são deslocados em relação aos níveis de uma mesma molécula no meio condensado. A remoção de um elétron para o nível de vácuo produz um estado

catiônico com $N-1$ elétrons e resulta num potencial de ionização I_P . Contrariamente a adição de um elétron em uma molécula neutra produz um estado aniônico com $N+1$ elétrons e resulta numa afinidade eletrônica E_A . O I_P e a E_A podem ser determinados por espectroscopia de fotoemissão e espectroscopia de fotoemissão inversa. Os efeitos de polarização no meio condensado causam a redução da diferença $I_P - E_A$. A energia de polarização (PE) no processo de fotoemissão de semicondutores orgânicos pode ser definida como a diferença entre o I_P no estado gasoso e o I_P no estado sólido: $PE = I_P(g) - I_P(s)$ a qual varia de $1,0\text{eV} - 1,5\text{eV}$.

Em semicondutores cristalinos não dopados, a excitação de um elétron com energia suficiente move o elétron excitado para a banda de condução. No caso dos semicondutores orgânicos o elétron excitado forma um novo estado dentro do “band gap”.

1.5 Transporte de portadores de carga na interface metal-filme orgânico

O transporte de portadores de carga através uma interface é crucial para todos os componentes eletrônicos e optoeletrônicos. Especialmente em dispositivos baseados filmes de moléculas orgânicas. O nível energético de uma interface molecular deve ser entendido em detalhe de modo a modelar e controlar seu comportamento. Este conhecimento as vezes não é suficiente, pois a física envolvida nos mecanismos de transporte dos portadores de carga é complexa.

Com o interesse no desenvolvimento da eletrônica molecular associado à melhora das propriedades moleculares, há uma crescente necessidade na compreensão das interações e da estrutura eletrônica na interface entre as fases moleculares e não moleculares.

Os investimentos no desenvolvimento de novos materiais, instrumentação para a caracterização óptica e elétrica de filmes finos orgânicos e processos de fabricação cresceram abruptamente quando comparado com o da década passada. Tendo como meta final a obtenção de OLEDs, OFET e células solares orgânicas.

O transporte de portadores entre eletrodo e a molécula depende de diferentes fatores. Tais como, dos níveis energéticos eletrônicos da molécula ou do filme em relação ao do eletrodo. Da interação química e dos orbitais eletrônicos entre a molécula e a superfície; tais como ligações químicas e sobreposição dos orbitais associados. Da alteração dos níveis energéticos relevantes á injeção de portadores devido à interações com as moléculas vizinhas, ocasionando uma polarização ou um relaxamento na interface. Da organização das moléculas da superfície, pois isso influi na morfologia e determina as propriedades do filme. Do processo de deposição da ultima camada. Aspectos como variações na densidade do “bulk” do filme e orientação entre as moléculas influem nas propriedades ópticas e de transporte.

Na estrutura heterogênea de um OLED constituído por NPB e Alq3, a eficiência EL e o tempo de vida é fortemente dependente da corrente de injeção e das propriedades de transporte do dispositivo[34,35]. Vários modelos foram propostos para explicar o transporte de portadores nestes dispositivos, como, “trap charge limited” (TCL) [34], “hopping” e injeção [35]. No mecanismo TCL, os portadores são presos em estados profundos indefinidamente ou são liberados e substituídos por portadores num tempo menor que o tempo intrínseco do “hopping”. Deste modo, o nível efetivo de Fermi move-se para mais próximo do LUMO e resulta numa densidade de corrente dependente de V^m , sendo que m esta entre 7 e 9. Nos modelos de “hopping”, os portadores devem mover-se de uma molécula para a próxima, sendo que cada molécula apresenta uma conformação energética característica devido às interações com as moléculas que a envolvem. Sabendo disso, é plausível que a mobilidade dependa do campo elétrico aplicado pois os níveis energéticos que os portadores atravessam podem variar de uma molécula para outra. A fim de impedir grandes desníveis energéticos entre as moléculas e equilibrar as mobilidades de elétrons e lacunas, dopantes são adicionados nas diferentes camadas para balancear a quantidade de portadores[25]. Tal equilíbrio permite uma maior eficiência e estabilidade dos OLEDs.

A injeção dos elétrons no OLED depende da escolha da camada orgânica que faz o contato com o metal do cátodo e da função de trabalho deste metal, além dos efeitos desta interface formada. Os primeiros OLEDs possuíam altas tensões de

polarização(aproximadamente 100V) e baixa eficiência luminosa [36]. A emissão de luz dos OLEDs é proporcional a quantidade de corrente que flui através do dispositivo, assumindo que para um OLED ideal os contatos são ôhmicos tanto no cátodo como no ânodo. Um contato ôhmico é definido como aquele que é capaz de suprir todos os portadores demandados pelo “bulk” [37]. Em 1987, Tang e VanSlyke relataram dispositivos operando a uma baixa tensão de polarização(aproximadamente 10V) e concluíram que tal tensão foi possível devido a espessura dos filmes orgânicos(aproximadamente 100nm), correta escolha das moléculas orgânicas e do metal do cátodo com baixa função trabalho, como o Mg:Ag [2]. Outros pesquisadores mostraram que o cátodo Li:Al melhora a injeção de elétrons e a eficiência do dispositivo [38].

Hung et al mostraram que a tensão de polarização em OLEDs compostos por Alq3 podem ser reduzidas pela aplicação de uma fina camada de LiF entre o Alq3 e o cátodo de Al [15]. Por outro lado, Song et al. [39] verificaram a substituição de ligantes do Alq3 pelo F⁻ do LiF usando XPS. Como alternativa ao LiF, Schmitz et al. [16] sintetizaram o Liq (8-hydroxyquinoline-lithium) e notaram uma melhora na eficiência do dispositivos quando comparados com dispositivos baseados apenas em Alq3/Al. De modo a consolidar a aplicação de uma fina camada de Liq entre o Alq3 e o Al, Zheng et al. [17] otimizaram a espessura do Liq em diferentes dispositivos e notaram que a eficiência luminosa destes era comparável ao LiF. Além disso, foi notado que os dispositivos com o Liq são menos sensíveis à variação da espessura do que os baseados em LiF. As curvas das figuras 5 e 6 mostram estas comparações.

Figura 5. Características da densidade de corrente por tensão para dispositivos TPD/Alq3 com as seguintes interfaces com o cátodo Liq(0,5 nm)/Al, LiF(0,5 nm)/Al e Al. O gráfico interno mostra a luminância pela densidade de corrente [17].

Figura 6. Eficiência eletroluminescente em dispositivos TPD/Alq3/Liq/Al e TPD/Alq3/LiF/Al para diferentes espessuras de Liq e LiF [17].

A Alq3 se consolidou como molécula transportadora de elétrons desde a publicação de Tang e VanSlyke. Deste então outros trabalhos confirmam tais características em

diferentes configurações de OLEDs. Em 2000, Zhang et al. [40] investigaram as razões para a molécula ser uma eficiente transportadora de elétrons. Concluíram que a Alq3 apresenta delocalização das estruturas eletrônicas mediante a aproximação de cargas negativas, e como consequência, uma maior facilidade para o transporte de elétrons. Por outro lado, a Alq3 mediante cargas positivas apresenta localização do HOMO, impossibilitando o transporte de cargas.

O Al é bem conhecido na microeletrônica em contatos metálicos de circuitos integrados de Si, e sua função trabalho é compatível para o cátodo de um OLED. Por outro lado, a ocorrência da reação do Al com a Alq3 na interface destes materiais devido à reatividade do metal impossibilitam um elevado tempo de vida do dispositivo. Le et al. [41] reportaram o estudo da interface Alq3/Al usando XPS e UPS, mostrando a reação na interface através do monitoramento dos deslocamentos das energias de ligação referentes aos níveis O 1s, N 1s, Al 2p e C 1s para diferentes espessuras de Al são mostrados na figura 7.

Figura 7. Deslocamento da energia de ligação para diferentes espessuras de Al depositados em um substrato de Alq3. As energias de ligação foram calculadas a partir do espectro de elétrons dos níveis profundos [41].

Na Figura 7, “a” e “b” representam as componentes não reagidas e reagidas respectivamente. Componente não reagida define-se no sentido que o espectro de energia de ligação é igual ao obtido para uma amostra só da substância de Alq3. A componente do C não mostrou deslocamento significativo na sua energia de ligação mostrando que após a deposição do metal de alumínio a molécula de Alq3 não é absorvida pela região dos anéis aromáticos da molécula, já as componentes de N e O mostraram significativa mudança nas suas energias de ligação sugerindo desta forma que a absorção da molécula de Alq3 no substrato de metal é através da reação dos ligantes N e O da molécula de Alq3.

A adição de uma camada passivadora pode ser realizada através da deposição de uma fina camada, aproximadamente 5Å, de LiF ou Al₂O₃ [42] entre o filme orgânico e o metal, por exemplo, Alq3/(passivação)/Al. A existência dessa camada isolante reduz dos defeitos de interface em relação a interface sem passivação, e deste modo, reduz a recombinação de elétrons por meio dos defeitos de interface. A passagem dos elétrons do metal para o filme orgânico ocorre por tunelamento devido a fina espessura da camada passivadora. No caso do LiF os defeitos gerados no “band gap” da Alq3 não comprometem no seu transporte de elétrons, pois estes estados são similares aos já existentes na Alq3. Além disso, as reações químicas com a Alq3 são significativamente reduzidas. Tanto no contato da Alq3 com o LiF como no contato com o Al os defeitos gerados estão associados com a decomposição da Alq3 [39].

A injeção de lacunas também apresenta dificuldades associadas com a interface entre o semicondutor do ânodo e o filme orgânico da HTL. O material mais utilizado para o ânodo é o ITO, pois apresenta elevada transmitância para a região do visível, aproximadamente 80%, e baixa resistência de folha, aproximadamente 20 Ω/□. Além disso, o ITO é utilizado na injeção de lacunas em tecnologias de display pioneiras, como a dos cristais líquidos.

O tratamento do ITO, visando uma melhor injeção de lacunas, é brevemente reportado desde o trabalho de Tang e VanSlyke. Neste caso o ITO foi tratado por plasma de oxigênio o que contribuiu para a baixa tensão de polarização do dispositivo. Outros pesquisadores mostraram que tratamentos por plasma e ozônio

podem melhorar o desempenho do dispositivo se comparados com o ITO sem tratamento [43,44]. Usando espectroscopia de fotoelétron, Mason et al. mediram a oxidação da superfície de ITO antes e depois do tratamento por plasma de O_2 e observaram o aumento da concentração de O_2 e da função trabalho do ITO [44]. Além disso, foi notada uma redução na densidade de estados próximos ao nível de Fermi após o tratamento. O aumento da função trabalho melhora a injeção de lacunas pois a barreira da interface é diminuída.

Li et al. [45] realizaram um estudo sobre a influência da oxidação por ozônio e por tratamentos ácidos na função trabalho, concentração de portadores, mobilidade, rugosidade e morfologia dos filmes de ITO. Também foram realizadas medidas sobre o desempenho dos OLEDs fabricados a partir de superfícies de ITO tratadas, e concluiu-se que o dispositivo mais eficiente (2.0 lm/W), ocorre quando o ITO é tratado por HCl seguido da exposição em ozônio gerado por UV. Outro processo, que produz OLEDs com elevada eficiência luminosa, foi descrito por Lee et al. [46]. Neste caso uma fina camada do isolante LiF foi depositada entre o ITO e a HTL, a camada deve ser menor que 1nm de modo a permitir o tunelamento dos portadores através do isolante. O ITO pode estar depositado em um substrato flexível de PET ou em um substrato de vidro. Este isolante pode proporcionar uma eficiência melhor do que o tratamento por plasma de O_2 , desde de que a espessura do isolante seja otimizada. A explicação para esta melhora esta associada com o equilíbrio de lacunas injetadas em relação aos elétrons injetados pelo cátodo. A figura 8 mostra a eficiência em potência para OLED flexíveis para diferentes espessuras de LiF.

Figura 8. Eficiência luminosa pela densidade de corrente para várias espessuras de LiF [46].

Outro tratamento importante está associada com a molhabilidade da superfície de ITO, isto é, tornar a superfície de ITO apolar para facilitar na deposição de filmes orgânicos, que são geralmente apolares. Substâncias como o $\text{Fc}(\text{COOH})$ e o 3-TAA são adsorvidas na superfície do ITO tornando-a apolar [47]. Outra substância com o mesmo efeito, e já conhecida na área da microeletrônica, é o HMDS. As figuras 9 e 10 ilustram estas modificações.

Figura 9. Ligação química do HMDS na superfície polar do ITO e transformação da superfície para apolar [48].

Figura 10. Ligação química do $\text{Fc}(\text{COOH})$ na superfície polar do ITO e transformação para apolar [47].

Além de tratamentos da superfície do ITO, pesquisadores da Kodak notaram que a deposição de finas camadas CuPc entre o ITO e a próxima camada orgânica aumenta a estabilidade do dispositivo. A interface entre ITO tratado e filme orgânico apresenta baixa transferência de cargas e fracas interações químicas, sabendo disso, o principal objetivo é a redução da barreira entre ITO e a HTL. Através da observação de outros pesquisadores, sobre a redução da tensão de polarização devido à adição de uma camada de CuPc ou Ftalocianinas metálicas (MPc), foi possível associar tal redução com a diminuição da barreira efetiva entre o ITO e a HTL[49, 50]. Usando a espectroscopia de UPS em superfícies de ITO cobertas por uma fina camada de CuPc, aproximadamente 2nm, foi determinado que o potencial de ionização (I_p) deste filme foi da ordem de 5eV [51,52]. A função trabalho para o ITO sem CuPc é de aproximadamente 4,3eV. Este elevado I_p possibilita um melhor alinhamento com o nível HOMO do NPB que é de aproximadamente 5,4 eV, o NPB é um conhecido como um material transportador de lacunas (HTL). Apesar da elevada injeção de lacunas para finas camadas de CuPc, uma baixa injeção de lacunas é notada para filmes com espessuras mais espessas, aproximadamente 15nm. Esta redução na injeção de lacunas pode ser vantajosa desde que favoreça o equilíbrio com os elétrons na região de recombinação [25]. As curvas da figura 11 mostram o aumento da tensão de polarização devido ao aumento da camada de CuPc e as curvas da figura 12 mostram a variação da eficiência luminosa em função da espessura de CuPc [53]. Como pode ser notado o OLED com melhor eficiência possui uma camada de CuPc igual a 15nm.

Figura 11. Curvas da densidade de corrente em função da tensão para OLEDs com diferentes espessuras de CuPc [53].

Figura 12. Curvas da eficiência em função da densidade de corrente para OLEDs com diferentes espessuras de CuPc [53].

A identificação dos mecanismos de transporte em dispositivos baseados em CuPc foram analisadas através de um dispositivo tipo “sandwich”, ITO/CuPc/Al usando espectroscopia de capacitância dependente da temperatura [54]. Os resultados experimentais apontaram à existência de dois mecanismos de transporte neste dispositivo. Em baixas tensões de polarização (menores que 1,5 V) e elevadas temperaturas (100 a 300 K) o mecanismo de transporte foi do tipo Pool – Frenkel conhecido como transporte limitado pelo substrato cuja dependência com a tensão de polarização responde à lei de $V^{1/2}$. Para elevadas tensões de polarização (maiores que 2V) o mecanismo de transporte foi limitado pela região de carga espacial respondendo à lei V^m . A correlação das medidas de capacitância e as curvas J versus V mostraram a existência de estados localizados em torno de 0,4 eV acima do nível HOMO, sendo estes estados os responsáveis pelo mecanismo de transporte limitado pela região de carga espacial.

1.6 Influência das armadilhas na característica J x V

A figura 13 mostra a característica típica de uma curva JxV em um OLED composto por Alq3 [55]. Como pode ser visto a curva exibe quatro regiões: uma região linear (a), uma região $J \sim V^{1/4}$ (b), uma região $J \sim V^8$ (c) e uma região de resistência em série. Os principais modelos usados para explicar este comportamento são: emissão termiônica, tunelamento de Fowler-Nordheim e “trap-charge limited”. Os dois primeiros modelos estão relacionados com a transferência de carga entre as moléculas orgânicas e o contato metálico, o último está relacionado com a transferência de carga entre as moléculas do “bulk”.

Figura 13. Curva da densidade de corrente, em escala logarítmica, em função da tensão. As letras mostram quatro diferentes regiões, sendo estas associadas com diferentes mecanismos de transporte predominantes. A região (a) esta associada com o modelo de emissão termiônica, a (b) com o modelo de tunelamento, a (c) com o modelo de “trap-charge limited” e a (d) com uma resistência em série.

Típicos materiais orgânicos usados em OLEDs podem ser caracterizados como semicondutores devido ao seu “band gap” (aproximadamente 3eV). Por outro lado eles podem ser considerados como isolantes devido à sua baixa mobilidade dos portadores de carga (aproximadamente 10^{-4} cm²/V.s) e alta concentração de armadilhas (aproximadamente 10^{19} cm⁻³). Devido a alta concentração de armadilhas, a corrente em função da tensão em filmes orgânicos desvia significativamente da característica ôhmica linear e é conhecida como “trap-charge limited” (TCL).

A relação JxV no mecanismo TCL pode ser equacionada de duas formas, a “single-carrier” TCL e a “double-carrier” TCL. O mecanismo “single-carrier” TCL , para portadores de lacunas(h) ou elétrons(e), possui um comportamento JxV descrito pela equação abaixo [55].

$$J_{e,h} = e\mu_{e,h}N_{\text{eff}}\left(\frac{\varepsilon}{eH}\right)^l \frac{V_{e,h}^{l+1}}{L_{e,h}^{2l+1}} \quad (3)$$

onde μ é a mobilidade, N_{eff} é a densidade de estados na banda do portador, ε é a permissividade, H é a densidade total de armadilha, L é a espessura do filme orgânico e $l = T_c / T$, sendo T_c a temperatura característica da distribuição de armadilhas.

No caso do mecanismo “double-carrier” TCL a diferença de mobilidade entre os portadores, elétrons e lacunas, é considerada num único equacionamento. No caso da Alq3 a mobilidade dos elétrons ($\mu_e \sim 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V.s}$ [55]) é muito maior que a mobilidade das lacunas ($\mu_h \sim 0.01 \mu_e$ [55]). Acredita-se que os elétrons podem viajar até a interface entre a Alq3 e a camada transportadora de lacunas para recombinarem com as lacunas.

Experimentos mostram que a injeção de corrente no “double-carrier” é duas ordens de magnitude maior que na injeção de corrente “single-carrier”. A equação abaixo relaciona $J \times V$ no caso do mecanismo “double-carrier” para isolantes livres de armadilhas.

$$J = \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V^2}{L^3} \quad (4)$$

onde μ_{eff} é a mobilidade efetiva e é definida por

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{4}{9} \mu_0 v_e v_h \left[\frac{(1, 5(v_e + v_h) - 1)!}{(1, 5v_e - 1)!(1, 5 - 1)!} \right]^2 \left[\frac{(v_e - 1)!(v_h - 1)!}{(v_e + v_h - 1)!} \right]^3 \quad (5)$$

onde $\mu_0 = \varepsilon K / 2e$ é a mobilidade de recombinação e K é a taxa de recombinação; $v_e = \mu_e / \mu_0$ e $v_h = \mu_h / \mu_0$. Para filmes inorgânicos tem-se $v_e \gg 1$ e $v_h \gg 1$, e a equação 5 pode ser reduzida para $\mu_{\text{eff}} = (2/3) (2\pi \mu_e \mu_h (\mu_e + \mu_h) / \mu_0)^{1/2}$.

Embora a relação da equação 4 tenha a mesma forma da equação 3, a magnitude da corrente pode ser muito diferente devido ao parâmetro μ_{eff} . Para a maioria dos materiais inorgânicos, a mobilidade dos elétrons é muito maior que a das lacunas ($\mu_e \gg \mu_h$). Sabendo disso, a mobilidade efetiva na equação 5 é dada por $\mu_{\text{eff}} = (2/3) \mu_e$

$(2\pi\mu_h / \mu_0)^{1/2}$ e a corrente fica $J_{\text{double}} \sim (\mu_h / \mu_0)^{1/2} J_{\text{single}}$, $J_{\text{single}} = \varepsilon\mu_e V^2 / L^3$ como na lei de Child [55]. Se $\mu_h / \mu_0 = 10^4$, tem-se $J_{\text{double}} \sim 100 J_{\text{single}}$. Em outras palavras, a injeção de corrente “double-carrier” num dispositivo pode ser muito maior que a injeção “single-carrier” para uma mesma polarização. Este resultado é a consequência direta da elevada mobilidade relativa e baixa taxa de recombinação nos materiais inorgânicos. Quando elétrons e lacunas são injetados pelos eletrodos, eles ocupam toda a amostra e cancelam a intensidade do campo elétrico. Este efeito é conhecido como limite de plasma injetado [55]. Em materiais orgânicos como a Alq3 tal efeito não se aplica, pois o limite oposto é verdadeiro, isto é, $v_e \ll 1$ e $v_h \ll 1$. Neste limite, a mobilidade efetiva na equação 5 torna-se $\mu_{\text{eff}} = \mu_e + \mu_h$. Para a Alq3, $\mu_e \gg \mu_h$, então $\mu_{\text{eff}} \sim \mu_e$ e tem-se, na equação 5 que a injeção de corrente no modelo “double-carrier” deveria ter a mesma ordem de magnitude que no caso da contribuição dos elétrons no SCL. Este resultado é inconsistente com os dados experimentais dos dispositivos OLEDs, os quais mostram que a soma algébrica das correntes associadas com elétrons e lacunas no “space charge limited”(SCL) é muito menor que a observada no dispositivo com os dois portadores.

Os resultados obtidos pela equação 4 não podem ser usados para explicar os dados experimentais dos OLEDs pois as armadilhas não foram incluídas nesta teoria. Conhecendo a baixa mobilidade em OLEDs, é possível obter uma expressão analítica para a injeção de corrente no “double-carrier” TCL.

Considerando a corrente TCL em um OLED, pode se dizer que devido a sua baixa mobilidade, a taxa de recombinação efetiva é relativamente grande e a zona de recombinação é limitada a um plano muito fino no dispositivo. Isto é, a sobreposição de carga espacial é muito pequena no sistema, em contraste ao limite de plasma injetado no caso dos materiais inorgânicos. A zona de recombinação pode ser descrita usando a queda de tensão (V_r) da zona de recombinação e a espessura (L_r) desta. A soma das espessuras e quedas de tensão num dispositivo orgânico devem ser iguais a,

$$L = L_e + L_r + L_h, \quad V = V_e + V_r + V_h \quad (6)$$

Usando as equações 3 e 6, a condição de continuidade ($J = J_e = J_h$) e a aproximação de campo constante, obtem-se a característica $J \times V$ o modo “double-carrier” TCL em termo da espessura total(L) e da queda de tensão total(V) como:

$$J = eN_{\text{eff}} \left(\frac{\varepsilon}{eH} \right)^l (\mu_e^{1/l} + \mu_h^{1/l})^l \frac{(V - V_r)^{l+1}}{(L - L_r)^{2l+1}} \quad (7)$$

$$L_h = \left(\frac{\mu_h}{\mu_e} \right)^{1/l} L_e \quad (8)$$

Para $V \gg V_r$ e $L \gg L_r$, como nos OLEDs, tem-se $J \propto V^{l+1}$, o qual tem a mesma forma para a injeção dos portadores individuais. Contudo devido ao fator $\mu_{\text{eff}} = (\mu_e^{1/l} + \mu_h^{1/l})^l$ o valor da corrente pode ser muito diferente se comparado com o caso de portadores individuais. E como pode ser notado, não condiz com $\mu_{\text{eff}} \sim \mu_e + \mu_h$, como acreditava-se para dispositivos OLEDs. Para um dispositivo livre de armadilhas ($l = T_c / T = 1$) não há aumento de corrente associada a este fator. Enquanto para um dispositivo OLED com uma elevada densidade de armadilhas ($l \gg 1$), este fator pode ser elevado. Por exemplo, para $\mu_h / \mu_e = 0,01$ o aumento é de aproximadamente 35 vezes para $l=8$ e 132 vezes para $l=10$. O aumento deste fator explica a elevada injeção de corrente no modo “double-carrier” nos OLEDs [55]. Mesmo quando a relação μ_h / μ_e é muito menor que a unidade a sua contribuição pode ser considerável devido à potência $1/l$.

Outro aspecto importante da teoria descrita por [55] é a habilidade de localizar a zona de recombinação através da equação 8. A localização da zona de recombinação depende de l e de μ_h / μ_e . Para um pequeno valor de l e de μ_h / μ_e a zona de recombinação é próxima ao contato de injeção de lacunas. E para l elevados a localização da zona de recombinação é afastada do contato de injeção de lacunas e praticamente não depende de μ_h / μ_e . Por exemplo, para $l=8$ e $\mu_h / \mu_e = 0,01$, tem-se $L_h = 0,56 L_e$. Deste modo para um dispositivo Alq3 com 100nm de espessura, a zona

de recombinação esta localizada a aproximadamente 36nm do contato de injeção das lacunas. Pela equação 8, pode ser observado que a distância da zona de recombinação esta relacionada com as armadilhas do filme. O conhecimento da localização da zona de recombinação pode maximizar a eficiência ou ajustar o espectro de emissão através de uma dopagem gradual ao longo do filme.

1.7 Degradação da interface Alq3 / Al na curva JxV

Como visto anteriormente o Al pode prejudicar ao longo do tempo a injeção de portadores de carga para a camada composta por Alq3. Nguren et al [56] notaram a diminuição da corrente na curva JxV com diferentes tempos de envelhecimento para os dispositivos ITO/Alq3/Al e ITO/TPD/Alq3/Al, figuras 14 e 15 respectivamente. As letras identificam nas curvas o tempo de polarização. Sendo ‘a’ a primeira medida, ‘b’ após 2h , ‘c’ após 4h , ‘d’ após 6h. Como podem ser notados, ambos os dispositivos apresentam uma expressiva redução da corrente devido ao tempo de exposição.

Figura 14. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/Alq3/Al após vários tempos de polarização. Sendo (a) medida da primeira polarização, (b) após 2h, (c) após 4h, (d) após 6h e (e) após 24h [56].

Figura 15. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/TPD/Alq3/Al após vários tempos de polarização. Sendo (a) medida da primeira polarização, (b) após 2h, (c) após 4h e (d) após 6h [56].

E após a adição de uma camada de PBD entre a Alq3 e o Al, obtendo-se o dispositivo ITO/TPD/Alq3/PBD/Al. Notou-se uma maior estabilidade para o dispositivo, como visto na figura 16.

Figura 16. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/TPD/Alq3/PBD/Al após vários tempos de polarização [56].

1.8 Efeito eletroluminescente na interface filme orgânico - filme orgânico

O trabalho pioneiro de Tang e VanSlyke demonstrou a viabilidade da obtenção de OLEDs com baixa tensão de polarização [2]. Este trabalho também reporta a necessidade de uma camada transportadora de lacunas (HTL) e de uma camada transportadora de elétrons (ETL) de tal forma de promover uma recombinação radiativa dos elétrons – lacuna na interface destas duas camadas orgânicas, Figura 17. Para uma eficiente emissão do OLED será necessário e vital que exista uma diferença entre os níveis de energias das camadas orgânicas. A interface entre moléculas orgânicas apresenta características similares à das interfaces Metal - Molécula orgânica discutidas anteriormente. Sem embargo, existe uma diferença fundamental na interface orgânico – orgânico, e esta relacionado à insignificante interação entre as moléculas orgânicas devido a que as funções de onda das moléculas estendem-se apenas até os vizinhos mais próximos. Em algumas interfaces de filmes orgânicos - orgânicos foi reportada a formação de dipolos elétricos. Já em outras interfaces orgânicas foi reportada uma inclinação das bandas na interface.

Figura 17. Níveis de energia para um OLED de duas camadas.

No caso da interface NPB/Alq3, análises realizadas com a técnica de espectroscopia XPS (Figura 18) monitorando o espectro das energias de ligação do Al 2p e O 1s correspondentes à molécula de Alq3 foi observado um deslocamento de 0,4 e 0,5 eV respectivamente no sentido de maiores energias de ligação, evidenciando que os níveis de energia da molécula de Alq3 sofrem uma depleção na interface NBD/Alq3.

Figura 18. Espectros XPS em função da espessura do filme de NPB para o Al 2p e O 1s que são elementos únicos da molécula de Alq3 [57].

O comportamento dos níveis HOMO das moléculas NPB e Alq3 na interfase foram analisadas através da técnica de espectroscopia UPS. Na Figura 19 podemos observar o deslocamento das bandas a medida que a espessura do filme de NPB cresce evidenciando novamente o efeito da depleção das bandas de energia na interface. Para uma melhor definição desta depleção foram analisados os espectros obtidos a partir da subtração do espectro de Alq3 com 0 Å de NPB apresentados na Figura 20. Nesta figura o nível HOMO da molécula de NPB é obtido a partir do ponto de interseção da linha de base e a inclinação da ultima banda do espectro. Da figura observa-se que o nível HOMO da molécula de NPB muda de $-1,0$ eV quando o filme tem uma espessura de 5 Å para $-1,4$ eV quando a espessura é de 55 Å, mostrando assim, que o nível HOMO da molécula NPB é deslocada para energias ligação menores na interface NPB/Alq3. Um ensaio similar para a molécula de Alq3, considerando neste caso como referência o espectro de NPB com 0 Å e espessura do filme de Alq3, mostrou que o nível de HOMO do Alq3 foi deslocado para energias de ligação maiores em 0,1 eV em relação ao do substrato do filme de Alq3. Um outro fato importante que pode ser observado nas figuras 19 e 20 é a não mudança da largura da banda o que resulta numa evidência forte da baixa densidade de estados de

interface indicando desta forma a pequena ou pobre sobreposição das funções de onda ou de transferência de carga entre os dois filmes orgânicos semicondutores.

Figura 19. Espectros UPS da estrutura NPB/Alq₃ para diferentes espessuras do filme de NPB. Os símbolos A e B indicam que os espectros correspondem exclusivamente ao filme de Alq₃ e NPB respectivamente [57].

Figura 20. Espectro diferença UPS obtido a partir da subtração do espectro do Alq₃ do espectro UPS correspondente à estrutura NPB/Alq₃ com espessura do filme de NPB de 5 Å. Adicionalmente é mostrado o espectro UPS da estrutura NPB/Alq₃ correspondente a uma espessura do filme de NPB de 55 Å [57].

A partir dos resultados de XPS e UPS da interface NPB/Alq₃ pode-se representar esquematicamente o comportamento dos níveis de energia das moléculas orgânicas na interface, Figura 21. No diagrama esquemático da Figura 21, observa-se que a energia de ligação nas moléculas de Alq₃ na região da interface se deslocam para maiores energias, já no caso das moléculas de NPB as energias de ligação são deslocadas para valores menores. Adicionalmente uma região de depleção estreita é observada devido ao comportamento local das funções de onda das duas moléculas orgânicas.

Figura 21. Diagrama esquemático do alinhamento das bandas de energia na interface NPB/Alq3 sugeridas pelos resultados observados com as técnicas espectroscópicas de XPS e UPS [57].

1.9 OLEDs baseados na transferência de energia entre moléculas

A grande variedade de pigmentos moleculares fluorescentes com elevado rendimento quântico proporciona a obtenção de dispositivos EL com emissão em diferentes comprimentos de onda. Além da banda de emissão característica de cada pigmento, pode-se obter a EL dos OLEDs no qual a emissão é composta pela fluorescência dos diferentes pigmentos que compõem o dispositivo. Estes pigmentos podem se comportar como dopantes em uma certa camada, como uma camada de emissão ou como moléculas doadoras no processo de transferência de energia para moléculas aceitadoras. A dopagem de camada foi relatada com sucesso por Tang e VanSlyke em 1988 [3]. A dopagem aumentou em 100% a eficiência luminosa se comparada a um dispositivo com a mesma estrutura sem dopagem, a figura 22 ilustra estes dispositivos.

Figura 22. (A) Estrutura do OLED apresentado por Tang e VanSlyke e (B) estrutura do mesmo dispositivo com dopantes [3].

Os principais mecanismos de transferência de energia são o radiativo e o não-radioativo. O primeiro é um processo trivial no qual um fóton emitido por uma molécula doadora excitada (D^*) é absorvido por uma molécula aceitadora não excitada (A), tal processo é ilustrado abaixo.

O último mecanismo exige uma interação entre os dipolos D^* e A, tal processo é ilustrado através da seguinte equação.

A eficiência do processo de transferência de energia é dependente da distância entre a molécula doadora e da molécula aceitadora, e que pode ser sintetizada pela seguinte equação:

$$E = R_0^6 / (R_0^6 + R^6)$$

onde R_0 é a distancia critica de transferência, ou raio de Förster. Tomando $R = R_0$ obtém-se $E = 50\%$, evidente, e se $R > R_0$ obtém-se E menor que 50% . Para $R < R_0$. O parâmetro R_0 depende das características espectrais de emissão e absorção das

moléculas doadoras e aceitadoras. O procedimento experimental, para a obtenção do parâmetro R_0^6 , é mostrada na figura 23.

Figura 23. (a) Representação esquemática para a transferência de energia do tipo Förster. (b) Interseção entre os espectros de emissão da molécula doadora e absorção da molécula aceitadora, a qual esta diretamente relacionada com o raio de Förster [58].

Uma expressão analítica para a taxa de transferência de Förster foi derivada, mas a sua aplicação em sistemas aleatórios, como os que ocorrem em OLEDs, é difícil. O problema está no fato de que a interação dipolo-dipolo é dependente da distancia, e como a distancia entre as moléculas é aleatória, as taxas de transferência também serão. A aproximação mais comum para o cálculo da energia transferida é através do cálculo do raio de Förster, a expressão completa é dada por,

$$R_0^6 = \frac{0,5291 \kappa^2 \Phi_{PL}}{n^4 N_A} \int_0^{\infty} F_M(\nu) \epsilon_Q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

Este raio é definido como a distância entre o doador e o aceitador para qual a probabilidade de transferência de energia intermolecular iguala-se com o relaxamento dos doadores excitados por fluorescência ou outros meios. Um raio de Förster grande é indicativo de que o processo de transferência de energia é muito eficiente, o qual competirá com a fluorescência em distâncias menores que R_0 . Um raio de Förster pequeno é indicativo de que o processo é ineficiente e exige distâncias, R , muito pequenas entre o doador e o aceitador para ser considerado efetivo. Na equação acima κ^2 é um fator de orientação que tem valor $2/3$ para orientações aleatórias entre doador e aceitador, como encontrado nos filmes com estrutura de compósitos dos OLEDs, n é o índice de refração do meio, N_A é o número de Avogadro, $F_M(v)$ é o espectro de fluorescência do doador definido como,

$$\Phi_{PL} = \int_0^{\infty} F_M(v) dv;$$

onde Φ_{PL} é a eficiência quântica de fluorescência e $\epsilon_Q(v)$ é o coeficiente de extinção molar do aceitador e v é o número de onda.

Jin et al. [6] reportaram a fabricação de OLEDs de uma camada orgânica, cuja deposição foi feita por “spin-coating”. O substrato utilizado foi vidro coberto por ITO e tratados por plasma de O_2 por 2 min a 100 W. A solução utilizada no “spin-coating” foi preparada a partir de uma solução de 1wt% de Poliestireno (PS) em diclorometano, nesta solução foram adicionadas diferentes concentrações de Alq3 e rubreno (Rub). Tais variações tinham como objetivo a busca do dispositivo mais eficiente, no caso 20wt%Alq3:1,5wt%Rub, a porcentagem em massa é em relação ao PS. Antes da deposição a solução foi filtrada com um filtro de 0,2 μm . A espessura do filme obtido foi de 100 nm. O alumínio foi depositado por evaporação térmica sobre o filme orgânico de modo a obter o cátodo.

Após a obtenção do dispositivo, este foi caracterizado eletricamente, curvas da figura 24, e opticamente, espectros da figura 25. A figura 24 mostra a curva de densidade

de corrente por tensão, desta curva pode-se extrair a tensão de polarização do dispositivo como sendo de aproximadamente 25 V. A figura 25 mostra os espectros de fotoluminescência das composições: rubreno:PS (círculos), Alq3:PS (pontos) e 20%Alq3:1,5%rubreno:PS (linha sólida), e o espectro de eletroluminescência do dispositivo ITO/ 20%Alq3:1,5%rubreno:PS /Al (linha tracejada). Como pode ser notada a emissão do dispositivo é muito próxima da emissão da composição rubreno:PS, e isso está associado com a transferência de energia das moléculas de Alq₃ para as de rubreno.

Figura 24. Curva para a densidade de corrente em função da tensão para o diodo EL ITO/20wt%Alq₃:1,5wt%rubreno:PS/Al. A estrutura (a) é referente à molécula de Alq₃ e a (b) é referente à molécula de rubreno [6].

Figura 25. Espectros de fotoluminescência das composições: rubreno:PS (círculos), Alq3:PS (pontos) e 20%Alq3:1,5%rubreno:PS (linha sólida), e de eletroluminescência do dispositivo ITO/ 20%Alq3:1,5%rubreno:PS /Al (linha tracejada) [6].

1.10 Efeito memória na interface entre moléculas Alq3 e o eletrodo

O contato metálico com o filme orgânico desempenha um papel crucial na determinação da característica $I \times V$. Para a obtenção de dispositivos eletrônicos moleculares é importante que esse contato seja ôhmico. No caso de memórias moleculares os estados estáveis (“bistability”) dependem dos eletrodos de contato.

Murkerjee et al [59] analisaram a característica $I \times V$ para dispositivos ITO/DDQ/Al através de uma varredura de 0V até $+V_{\max}$ seguida de uma de $+V_{\max}$ até 0V(modos “double”). Deste procedimento obteve-se a curva da figura 26 abaixo. Nesta curva tem-se uma alta condutividade para a primeira varredura (“On-state”) e uma baixa condutividade para a varredura de retorno (“Off-state”).

Figura 26. Curva da corrente, em escala logarítmica, em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/DDQ/Al caracterizado no modo “double”, isto é, de 0V até $V_{\max}$ seguido de $V_{\max}$ até 0V. Os valores dentro da figura são os valores de $V_{\max}$ para cada curva [59].

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste tópico serão descritos os dois procedimentos utilizados para a obtenção dos dispositivos para a análise de transferência de energia e para a análise de transporte elétrico.

2.1 Dispositivos de transferência de energia

Para esta análise é necessária a formação de uma fina camada orgânica num substrato de vidro livre de impurezas. Após as lâminas de vidro serem cortadas, estas são alocadas em um berço e mergulhadas dentro de um bquer com solução de 3% de detergente Extran 02 em água. A solução é mantida à aproximadamente 50°C durante 10min e em seguida colocada num banho de ultrasom durante 10min. Após isso, as lâminas são enxaguadas em água corrente D.I. durante 10 min. Em seguida, as laminas são aquecidas até aproximadamente 50°C e colocadas no banho de ultrasom por 10 min para remoção de gorduras ou resíduos deixados pelo detergente.

Em seguida, as lâminas são enxaguadas e secas com IPA a aproximadamente 50°C durante 5 min para remoção de partículas residuais.

A solução para a deposição por “spin-coating” é composta por 1% do peso de PS (polystyrol 168 da BASF) em relação ao peso do solvente, clorofórmio ou diclorometano. As moléculas orgânicas são então adicionadas em relação ao peso do PS. Por exemplo, 20% de Alq3 (Sigma-Aldrich) para 100mg de PS significa 20 mg de Alq3.

A camada orgânica é depositada por “spin-coating” para uma velocidade de aproximadamente 3000 RPM e um tempo de aproximadamente 30s. Após esta deposição, o filme fino passa por um recozimento em vácuo durante 10min a 70°C.

2.2 Dispositivos de transporte eletrônico

Os dispositivos obtidos neste trabalho são do tipo diodo e possuem uma camada orgânica e dois eletrodos. A camada orgânica é composta por um polímero inerte: o poliestireno (polystyrol 168 da BASF), dopado com moléculas orgânicas: Alq3 (Sigma-Aldrich), Rhodamine ou Rubreno (Sigma-Aldrich).

Os eletrodos para injeção de lacunas foram o ITO (Sigma-Aldrich), em substrato de vidro ou PET, e o SnO₂ doado pela empresa ‘Flexitec Eletrônica Orgânica’. A resistividade destes óxidos transparentes é igual a aproximadamente 60 $\Omega/\square$.

O eletrodo para a injeção de elétrons é o alumínio que é depositado por evaporação térmica ou “sputtering”.

Após as lâminas cobertas com ITO serem cortadas, estas são alocadas em um berço e mergulhadas dentro de um béquer com solução de 3% de detergente Extran 02 em água. A solução é mantida à aproximadamente 50°C durante 10min e em seguida colocada num banho de ultrassom durante 10min. Após isso, as laminas são enxaguadas em água corrente D.I. durante 10min. Em seguida, as laminas são aquecidas até aproximadamente 50°C e colocadas no banho de ultrassom por 10min

para remoção de gorduras ou resíduos deixados pelo detergente. Em seguida, as lamínas são enxaguadas e secas com IPA a aproximadamente 50°C durante 5min para remoção de partículas residuais.

Antes da deposição da camada orgânica, o substrato com ITO é submetido a um “etching” de O₂ durante 10 min com vazão igual a 30ccm/s, pressão de 100mTorr, temperatura de 20°C e potência de 100W.

A solução foi preparada através da dissolução no banho de ultrassom de Poliestireno (PS), polystyrol 168 doado BASF, em diclorometano de modo a obter uma solução com concentração de 1% de massa (wt%) de PS em relação ao solvente. Na solução de 1wt% de PS foram adicionados 16wt% de Alq3 em relação ao PS e 2wt% de Rh590 em relação ao PS. Por exemplo, 20% de Alq3 para 100mg de PS significa 20 mg de Alq3. Esta solução foi então filtrada por filtros de 0,2 e 2,0 µm de porosidade doados pela empresa ‘Millipore’. Estes foram presos em um suporte de Teflon devidamente usinado na oficina mecânica do LME.

A camada orgânica foi depositada por “spin-coating” para uma velocidade de aproximadamente 3000RPM e um tempo de aproximadamente 30s. Após esta deposição, o filme fino passa por um recozimento em vácuo durante 10min a 70°C. Após o recozimento, o alumínio é depositado sobre a camada orgânica.

A deposição de alumínio foi feita por evaporação térmica do metal sobre o filme orgânico. De modo a obter vários dispositivos, uma máscara contendo vários retângulos de 1 x 2 mm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão discutidos os mecanismos de transferência de energia e transporte elétrico nos dispositivos fabricados.

3.1 Dispositivos de transferência de energia PS:Alq3:Rh590

Figura 27. Estrutura dos dispositivos utilizados para a análise da transferência de energia.

A fim de construir um dispositivo eletroluminescente de elevada eficiência luminosa e composto por apenas uma camada, foi idealizada uma estrutura semelhante a apresentada por Jin et al [6]. Definida a estrutura do dispositivo e tomando as moléculas de Alq3 como injetoras de elétrons, escolheu-se uma molécula de elevada fluorescência de tal modo que esta fosse a aceitadora da energia doada pelas moléculas de Alq3. A molécula escolhida para satisfazer estes requisitos foi a Rhodamine590 (Rh590), pois como explicado no item 1.9 acima a interseção entre o espectro de emissão da molécula doadora com o espectro de absorção da molécula aceitadora possibilita a transferência eficiente de energia da molécula doadora para a aceitadora. A figura 28 mostra o espectro de absorção da Rh590 e ilustra a sua estrutura química.

Figura 28. Espectro de absorção para a molécula Rodamina 6G [60] e ao lado a sua estrutura química.

Antes da obtenção do dispositivo, foi realizado um estudo de fotoluminescência para diferentes filmes de PS dopados com estas moléculas.

Os espectros de absorção e emissão foram medidos pelo UV-3101PC scanning spectrophotometer e pelo f-4500 fluorescence spectrophotometer (lâmpada de xenônio de 150W), respectivamente.

Figura 29. Espectro de absorção para o filme composto por 30% de Alq3 e 20% de Rh590, em relação a massa de PS.

A figura 29 mostra o espectro de absorção de um filme composto por Alq3:Rh590:PS. As concentrações dos componentes são 30wt%Alq3 e 20wt%Rh590 em relação ao peso de PS. Este espectro mostra quatro bandas características centradas em 355, 400, 515 e 550 nm. Através dos resultados experimentais reportados em [60], as bandas 355, 515 e 550 nm podem ser atribuídas as bandas de absorção das moléculas de Rh590, sendo as bandas 515 e 550 nm de mais elevada fluorescência, e amplamente utilizadas em fontes de emissão laser [61,62]. A banda de absorção centrada em 400 nm corresponde a banda de absorção das moléculas de Alq3 [63]. A fim de estudar o processo de transferência de energia das moléculas de Alq3 para as moléculas de Rh590, três diferentes amostras foram preparadas. A primeira amostra é composta somente por moléculas ativas de Alq3(Alq3:PS), a

segunda amostra apenas por moléculas ativas de Rh590(Rh590:PS) e a ultima amostra por moléculas ativas de Alq3 e Rh590 (Alq3:Rh590:PS). Devido a banda de absorção das moléculas de Alq3 estar centrada em 400nm, os filmes compostos foram excitados com este comprimento de onda a fim de obter os seus respectivos espectros de emissão (figura 30). Como pode ser visto na figura 30, o espectro de emissão do filme de Alq3:PS tem uma forte banda de emissão em 510 nm em concordância com os resultados reportados em [63]. Por outro lado, o filme de Rh590:PS não apresenta nenhuma característica de emissão em 580 nm, a qual é a faixa de emissão com elevada fluorescência desta molécula. Contudo o filme de Alq3:Rh590:PS mostra uma forte emissão em 580 nm e uma baixa emissão em 510 nm. Estes resultados experimentais mostram claramente a existência de um processo de transferência de energia das moléculas de Alq3 para as de Rh590 no filme de Alq3:Rh590:PS.

Figura 30. Espectros de emissão para filmes com as seguintes composições: Rh590:PS, Alq3:PS e Alq3:Rh590:PS. O comprimento de onda de excitação foi de 400 nm.

É bem conhecido que os processos de transferência de energia possuem muitos modos, os processos de primeira e segunda ordem são os mais importantes e são conhecidos como processo dipolo-dipolo ou não radiativo. O mecanismo não radioativo deve acontecer se a distancia entre D^* e A é aproximadamente R_0 ,

conhecido como raio de Förster ou raio crítico, este mecanismo segue a lei do R^{-6} , isto é, a transferência de energia decresce muito rápido para $R > R_0$. O mecanismo radiativo consiste na emissão de um fóton por moléculas D^* e após viajar pelo meio alcança as moléculas A, este mecanismo é de segunda ordem, e portanto, necessita de uma fonte de luz (LASER) com elevada intensidade de emissão para excitar a amostra.

No presente trabalho as amostras foram excitadas com lâmpada comum de xenônio, e portanto, a transferência de energia observada é atribuída a um processo de interação dipolo-dipolo. A fim de estudar possíveis efeitos de interação entre as moléculas, foram obtidos filmes com diferentes concentrações em relação ao peso de PS(wt%). A figura 31 abaixo mostra os espectros para a emissão em 570 nm para diferentes amostras.

Figura 31. Espectros para a emissão em 570 nm para diferentes concentrações de pigmentos em relação à massa de PS, como indicadas dentro da figura.

Figura 32. Espectros para a emissão em 570 nm para um filme de Alq3.

Figura 33. Espectros de emissão para a excitação em 260 nm para as substâncias Rh590, Alq3 e PS, como indicadas dentro da figura.

Na figura 31 pode-se notar intensas bandas centradas em 265 nm para as amostras 8%Alq3:2%Rh590 e 16%Alq3:2%Rh590, sendo que a mais intensa corresponde à amostra que contem menos Alq3. Devido a isso, é de se esperar que a emissão em 570 nm, para uma excitação em 265 nm, não esteja somente vinculada às moléculas de Alq3. E Associando isso à existência de moléculas de Rh590 nas amostras, pode-se supor que elas estejam contribuindo para a intensificação desta banda. Por outro

lado, observando a figura 33, para a excitação em 260 nm, nota-se que a Rh590 não emite em 570 nm mas a Alq3 emite. A figura 32 também confirma a emissão da Alq3 em 570 nm. Portanto, como discutido anteriormente, pode-se associar a emissão da Rh590 em 570 nm, para uma excitação em 265 nm, por meio da transferência de energia das moléculas de Alq3 para as moléculas de Rh590. Deste modo a energia absorvida pela Alq3 correspondente à 265 nm é transferida para a Rh590 que emite em 570 nm.

A figura 34 mostra os espectros de emissão para algumas amostras excitadas em 390 nm. Este comprimento de onda foi escolhido pois na figura 31 nota-se uma emissão em 570 nm para uma faixa de excitação centrada em 390 nm.

Figura 34. Espectro de emissão para filmes com diferentes concentrações em relação a massa de PS, como especificadas dentro da figura. O comprimento de onda de excitação foi de 390 nm.

Nesta figura pode-se ver o aumento da banda de emissão referente às moléculas de Rh590 quando a concentração das moléculas de Alq3 é elevada e a de Rh590 é mantida constante (4wt%Alq3:2wt%Rh590 para 16wt%Alq3:2wt%Rh590), além disso a banda de emissão correspondente às moléculas de Alq3 se manteve constante. Deste resultado, pode-se pensar num primeiro momento, que o aumento das moléculas de Alq3 aumenta a seção efetiva de absorção proporcionando um

aumento na eficiência da transferência de energia para as moléculas de Rh590. Contudo, na mesma figura, pode-se ver que para um filme (8wt%Alq3:1wt%Rh590) a proporção relativa de Alq3 e Rh590 foi mantida constante mas ambos foram mais diluídos em relação ao PS, e houve um aumento nas bandas centradas em 510 nm e 580 nm em relação ao filme mais concentrado (16wt%Alq3:2wt%Rh590). Então, a especulação de que a intensificação da banda de Rh590 esta associada com um aumento da seção efetiva de absorção pode ser descartada. Sabendo disso, a intensificação pode ser atribuída à diminuição de dímeros e outras estruturas agregadas da Rh590, pois o aumento da Alq3 pode ter promovido a separação das moléculas de Rh590. A justificativa anterior pode ser confirmada no espectro de absorção da figura 35. Nesta figura pode-se ver que quando a concentração de Alq3 é diminuída e a de Rh590 é mantida constante, o ombro em 515 nm é mais pronunciado em relação ao da amostra com maior concentração de Alq3. É sabido que a banda de absorção em 515 nm é associada com os dímeros da molécula Rh590 [62,64]. A partir deste resultado pode-se dizer que o aumento da concentração de Alq3 evita a formação de dímeros de Rh590.

Figura 35. Espectro de absorção para filmes com diferentes concentrações de pigmentos em relação à massa de PS, como especificadas dentro da figura.

O espectro de emissão da figura 34 foi ajustado com curvas gaussianas e as áreas das bandas decompostas foram calculadas. A tabela I mostra a intensidade relativa de

cada uma das moléculas, Alq3 e Rh590. A maior eficiência de transferência (86%) foi obtida para a amostra composta por 16wt%Alq3:2wt%Rh590.

Tabela 1. Fração de energia radiativa emitida por cada pigmento, Alq3 e Rh590, para os filmes da figura 34. As concentrações em relação à massa de PS estão indicadas na tabela.

Composição do filme	Intensidade relativa de emissão	
	Alq3	Rh590
8%Alq3:1%Rh590	23%	77%
16%Alq3:2%Rh590	14%	86%
4%Alq3:2%Rh590	30%	70%

3.2 Dispositivos de transporte eletrônico

Neste capítulo serão apresentados os resultados do transporte eletrônico em dispositivos moleculares do tipo anodo/molécula orgânica/catodo, sendo que o substrato da parte ativa do dispositivo esta constituída de um filme de poliestireno (PS) onde as moléculas de interesse são fixadas, isto é, o filme de PS atua como matriz hospedeira. A escolha do poliestireno como substrato suporte das moléculas foi devido a que este polímero apresenta um comportamento elétrico de isolante como veremos mais adiante.

Na primeira parte discutiremos o mecanismo de transporte no dispositivo ITO/PS-Alq3/Al; na segunda parte analisaremos e discutiremos o efeito da adição da molécula de Rodamina 590 (Rh590) no filme de Alq3 e na parte final desta secção serão discutidos os efeitos de memória no dispositivo ITO/PS-Alq3/Al.

Os dispositivos utilizados para o estudo da transferência de elétrons foram obtidos através da deposição de um filme de poliestireno contendo a molécula de estudo sobre um eletrodo de ITO ou SnO₂, depositando finalmente o eletrodo de Al sobre o

filme orgânico, os detalhes do processo de fabricação já foram descritos na capítulo de procedimentos experimentais. Uma representação esquemática dos dispositivos fabricados é mostrada na figura 36. Nesta figura pode-se ver a seguinte estrutura: eletrodo de elevada função trabalho (ITO ou SnO_2), camada orgânica (PS dopado com Alq3 ou Alq3:Rh590) e eletrodo de baixa função trabalho (Al).

Figura 36. Estrutura dos dispositivos utilizados para a análise do transporte elétrico.

Com a finalidade de verificar a qualidade de isolante da matriz hospedeira (PS) foi fabricado um dispositivo onde o filme orgânico estava constituído apenas pelo polímero de poliestireno e cujos resultados discutiremos a seguir.

3.2.1 Dispositivo SnO_2 /PS/Al

O dispositivo tendo como camada ativa apenas o filme de PS foi fabricado seguindo o procedimento experimental descrito na secção 2. Deste dispositivo foram obtidas medidas da espessura do filme, rugosidade e condutividade elétrica.

A medida da espessura do filme de PS no dispositivo foi obtida indiretamente, a partir de duas medidas, a primeira medida era uma camada de Al mais a camada de PS, a segunda medida era só uma camada de Al. A espessura destes filmes foi medida pela técnica de perfilometria. A figura 37 abaixo mostra duas curvas obtidas no perfilometro alpha step 500 do LME. A curva (a) indica uma espessura de aproximadamente 700 nm para o filme de alumínio depositado sobre o filme de PS e a curva (b) uma espessura de aproximadamente 500 nm para o filme de alumínio. Destas curvas chega-se a espessura da camada orgânica igual à aproximadamente

200nm que é próxima da espessura desejada para dispositivos orgânicos de filmes finos [6].

Figura 37. Medidas de espessura para um degrau formado por uma camada orgânica mais uma camada de Al (a) e para um degrau formado por uma camada de Al (b).

A figura 38 abaixo mostra a imagem da superfície do filme de PS obtida pelo microscópico de força atômica (AFM). Como se pode ver na escala ao lado da imagem a rugosidade máxima para a área varrida é de 2nm, tal rugosidade é satisfatória para a obtenção de dispositivos de filmes finos orgânicos. Os processos industriais de obtenção de filmes finos orgânicos consideram uma rugosidade de 10 nm RMS como não prejudicial ao dispositivo [13].

Figura 38. Imagem obtida pelo microscópio de força atômica (AFM) da superfície do filme orgânico de PS depositado por “spin-coating”.

A fim de analisar as características elétricas do filme de PS, um dispositivo composto por uma camada de PS foi obtido. O procedimento utilizado foi baseado na concentração da solução de PS em diclorometano igual a 1wt%. O substrato utilizado era de PET coberto por ITO e a sua resistência era igual a aproximadamente $40\Omega/\square$. A deposição foi feita por “spin-coating” numa rotação de 3000RPM e tempo de 30s. A espessura estimada é de aproximadamente 200 nm como medido acima.

A caracterização elétrica do dispositivo foi realizada com o medidor HP4156 e a curva $I(V)$ do dispositivo é mostrada na figura 39. Nota-se na curva da figura 39 um comportamento linear, cuja inclinação resultou num valor de resistência elétrica da ordem de 20 G Ω . Por outro lado, foi observado que o filme resistiu até uma tensão igual a 40V. Supondo que o filme de PS depositado tenha espessura igual a 200 nm, tem-se, para uma tensão de 40V, uma resistência dielétrica igual a 2MV/cm, que condiz com o valor reportado na literatura [65]. Conhecendo a tensão de ruptura dielétrica do PS, como sendo da ordem de megavolts por centímetro, pode-se concluir que o filme de PS é um bom isolante e pode ser utilizado como uma matriz hospedeira nos dispositivos moleculares.

Figura 39. Curva de corrente em função da tensão para um dispositivo tipo capacitor ITO/PS/Al.

Verificada a qualidade de isolante do filme de PS, foram fabricados dispositivos utilizando-se as moléculas do filme de PS como hospedeiras para moléculas orgânicas, os resultados discutiremos a seguir.

3.2.2 Dispositivo ITO/PS:Alq3/Al

Como descrito na secção de procedimento experimental o filme ativo do dispositivo ITO/PS:Alq3/Al foi depositada pela técnica de “sping-coating” a partir de uma solução de Alq3 e PS em solvente orgânico.

A figura 40 abaixo mostra a estrutura do dispositivo ITO/PS:Alq3/Al, este é composto por um substrato de vidro coberto por ITO, uma camada de filme orgânico de PS:25wt%Alq3 e uma camada de alumínio como mostra a figura 40 abaixo.

Figura 40. Estrutura do dispositivo com a camada orgânica de PS dopado com 25wt% de Alq3.

A caracterização elétrica do dispositivo foi realizada com o medidor HP4156 tendo como resultado a curva característica $I(V)$ mostrada na Figura 41. A curva $I(V)$ mostra duas regiões claramente diferentes. A primeira região está na faixa de 0V a até 16V onde a corrente apresenta uma variação pequena em relação à mudança de potencial, A segunda região corresponde a potenciais de polarização maiores que 16 V, nesta região a corrente mostrou-se sensível a pequenas mudanças de potencial.

Figura 41. Curva característica $I(V)$ do dispositivo ITO/PS:Alq3/Al.

A curva $I(V)$ da figura 41 aparentemente apresenta um comportamento de um diodo retificador, desse modo ajustaremos a seguir a curva experimental com o modelo do diodo de junção na região de alta injeção cuja equação é expressa por:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nKT} \right) \right] \quad (9)$$

Como na equação acima, I está em função de V será necessário realizar algumas transformações que nos permita determinar os parâmetros n e R_s . Isto é possível se primeiro aplicarmos $\ln$ na equação acima e em seguida derivarmos em relação ao potencial V , resultando na seguinte expressão:

$$\frac{d \ln I}{dV} = \frac{q}{nKT} - \frac{q}{nKT} R_s \frac{dI}{dV} \quad (10)$$

Esta última expressão nos permitirá o cálculo dos parâmetros se o dispositivo apresentar um comportamento de diodo de junção. O gráfico de $d \ln(I)/dV$ em função de dI/dV , obtido a partir da curva da figura 41, é mostrado a seguir na figura 42.

Figura 42. Gráfico da curva $d \ln(I)/dV$ em função de dI/dV obtida a partir da curva $I(V)$ da figura 40.

Na Figura 42 observa-se que na região de alta injeção do gráfico de $\ln(I)/dV$ em função de dI/dV apresenta uma inclinação da curva de valor positivo, este resultado é totalmente contraditório com a equação do modelo teórico expressa na equação 10 acima. A partir desta análise pode-se concluir que o mecanismo de transporte do dispositivo ITO/PS:Alq3/Al não segue as leis do diodo de junção. Este resultado pode-se considerar como sendo um comportamento esperado pois a banda proibida entre os níveis mais altos ocupados (HOMO) e os níveis mais baixos desocupados (LUMO) da molécula de Alq3 é da ordem de 2,7 eV, o que configura um comportamento de isolante. A literatura reporta que o mecanismo de transporte predominante em filme isolante é do tipo limitado por carga espacial [55]. Nesse sentido, discutiremos a seguir o ajuste de modelos de transporte em filmes isolantes. O modelo teórico para o transporte de portadores em filmes isolantes em geral pode ser expressas pela seguinte equação [55,66]:

$$I = CV^n \quad (11)$$

Onde C é uma constante que depende da mobilidade dos portadores, concentração de estados de armadilha, dimensões geométricas do dispositivo e temperatura de operação do dispositivo. O coeficiente n na equação 11 determina o tipo de mecanismo de transporte, para valores de $n = 2$ o transporte é do tipo de transporte limitado pela carga espacial distribuída no corpo do filme isolante, sendo que este tipo de transporte acontece em isolantes sem defeitos. No caso de valores $n > 2$ o mecanismo de transporte começa ser do tipo limitado por cargas armadilhadas que geralmente acontece pela existência de níveis localizados na banda proibida do isolante.

A fim de analisar o mecanismo de transporte do dispositivo ITO/PS:25wt%Alq3/Al obteve-se a curva $I \times V$ em escalas logarítmicas, como vista na figura 43 abaixo.

Figura 43. Curvas da densidade de corrente em função da tensão em escalas logarítmicas para o dispositivo tipo diodo ITO/PS:25wt%Alq3/Al.

Nesta figura pode-se observar três regiões, nas quais cada uma apresenta um coeficiente angular diferente. Para a região de baixa injeção, onde a interface da junção eletrodo-filme resulta predominante, observa-se que o valor coeficiente angular igual n é aproximadamente igual a 1,6 este valor sugere que a junção entre eletrodo e filme é aproximadamente de tipo ôhmico. No entanto como o coeficiente é maior que um pode-se também sugerir que existe uma contribuição do mecanismo de transporte do tipo carga espacial. Para a região intermédia o coeficiente angular é aproximadamente 0,2, sendo um resultado surpreendente, já que sugere a possível existência de sumidouros de portadores no interior do filme que poderiam estar armazenando carga e assim promovendo uma diminuição na taxa de transferência de portadores entre os eletrodos, esta argumentação pode nos sugerir a existência de nanopartículas de Al no interior do filme que podem ter se originado durante o processo de deposição do filme de Al de tal forma que se comportam como nanocapacitores. Na secção 3.3 mais adiante será discutido o efeito de resistência negativa neste dispositivo que também pode ser argumentado pela existência destes nanocapacitores no filme orgânico do dispositivo. Na região de alta injeção (Potencial elevado) o coeficiente angular é aproximadamente igual a 15,5

caracterizando um mecanismo de transporte limitado por cargas armadilhas, no entanto o elevado valor do coeficiente também poderia ser devido à participação dos nanocapacitores.

Importante mencionar que o comportamento de $I(V)$ para potências negativas não foi analisado neste dispositivo, pois polarizações negativas apresentaram resultados de efeito memória e resistência negativa que discutiremos na seção 3.3 mais adiante.

Adicionalmente foi analisado o comportamento dos dispositivos em diferentes temperaturas e após diferentes polarizações desde que dispositivos moleculares apresentam muita sensibilidade a estes parâmetros. Nos seguintes parágrafos discutiremos o efeito da temperatura e o envelhecimento do dispositivo de ITO/PS:Alq3/Al.

As curvas da figura 44 abaixo foram obtidas com o objetivo de analisar a mudança de condutividade do filme orgânico para diferentes temperaturas, nesta figura tem-se uma caracterização $J \times V$ para as temperaturas 5°C e 15°C em escala logarítmica.

As inclinações (“slope”) nas regiões lineares foram calculadas através de uma regressão linear de cada trecho. Observa-se que as inclinações das retas nas diferentes regiões mostraram-se muito sensíveis à mudança de temperatura, justificando assim a dependência do mecanismo de transporte pelas cargas armadilhadas situadas no interior da banda proibida entre o HOMO e LUMO da molécula de Alq3.

Figura 44. Curvas da densidade de corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al para diferentes temperaturas de caracterização. As setas indicam o valor da inclinação para as regressões lineares.

A fim de identificar modificações induzidas pelo tempo de trabalho do dispositivo, a curva da figura 45 se obteve a partir do gráfico de $\ln I \times \ln V$. Nesta curva nota-se que após um processo de polarização do dispositivo existe mudança na taxa de transferência dos portadores principalmente na região de baixa injeção (diferentes valores dos coeficientes angulares) e mudança no nível da intensidade de corrente, estes resultados sugerem a existência de efeito memória deste dispositivo e que discutiremos na secção 3.3.

Figura 45. Curvas da corrente em função da tensão, ambas em escala logarítmica, do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado antes e após a polarização de -3V. Os valores indicados (“slope”) estão associados com o valor do coeficiente angular para cada regressão linear.

Moléculas de Alq3 são amplamente utilizadas em dispositivos de eletroluminescência [2,3,6], quando combinadas com outras moléculas. Nesse sentido na seguinte secção analisaremos o efeito da adição da molécula de Rh590 no filme de PS:alq3 no mecanismo de transporte.

3.2.3 Dispositivo ITO/PS:Alq3:Rh590/Al

Após o estudo de fotoluminescência, apresentado no item 3.1, para diferentes amostras e a obtenção da concentração de Alq3 e Rh590 para a maior eficiência de transferência de energia, foram obtidos dispositivos tipo junção de hetero-estrutura. A estrutura deste dispositivo é composta por um substrato de vidro coberto por SnO₂, deposição do filme de 16wt%Alq3:2wt%Rh590 e deposição de alumínio como mostra a figura 46.

Figura 46. Estrutura do dispositivo com a camada orgânica de PS dopado com 16wt% de Alq3 e 2wt% de Rh590.

Obtidos os dispositivos, como descritos acima, foram obtidas as medidas com o medidor HP4156 obtendo-se as curvas da figura 47.

As curvas mostram o comportamento da densidade de corrente (J) em função da tensão (V) aplicada, a varredura da tensão foi aplicada no ânodo do dispositivo (SnO_2). Tal polarização é conhecida como direta para o primeiro quadrante e reversa para o terceiro quadrante da figura.

A curva preta foi obtida após o dispositivo ser polarizado diretamente com 0,6V dc por 40s, a medição referente a curva vermelha foi obtida antes da medição correspondente à curva preta. Como pode ser notada, a curva preta possui uma inclinação mais suave do que a vermelha, e isso está associada com o aumento da quantidade de defeitos nas interfaces filme orgânico – eletrodo.

Figura 47. Curvas da densidade de corrente em função da tensão para o dispositivo tipo diodo 16wt%Alq3:2wt%Rh590:PS. A curva preta foi obtida após 40s de polarização em 0,6 Vdc.

Na região de maior condutividade da figura 47 (1° quadrante) o comportamento da curva se assemelha à de um dispositivo do tipo de junção semicondutora assim, o modelo de mecanismo de transporte do tipo diodo para alta injeção foi aplicado. Para determinar os parâmetros n e R_s deste modelo expressos pela equação 9 foi construído o gráfico de $d \ln I / dV$ em função de dI / dV mostrado na figura 48. A partir deste gráfico foram obtidos os valores de $n=3,8$ e $R_s=92k\Omega$. Para dispositivos tipo diodo de junção ou Schottky o valor de n está compreendido entre os valores de $1 < n < 2$, sendo que $n = 2$ representa efeitos de alta injeção. O valor de n obtido é muito elevado em relação ao apresentado por um dispositivo diodo de junção no regime de alta injeção, assim também neste dispositivo o comportamento de $I(V)$ não pode ser explicado pelo modelo de junção.

Figura 48. Curva $d\text{LN}(I)/dV$ obtida a partir dos dados experimentais da curva vermelha da figura anterior. A partir da aproximação linear os valores de $n=3,8$ e $R_s=92\text{k}\Omega$ do modelo de um diodo foram extraídos.

O comportamento de $I(V)$ do dispositivo com a adição da molécula de Rh590 continua sendo do tipo de transporte limitado pelas cargas armadilhadas como revela a inclinação das curvas Log-Log das regiões de polarização positiva e negativa mostradas nas figuras 48 e 49, respectivamente.

Figura 48. Curva I/V em escala logarítmica obtida a partir dos dados experimentais do 1º quadrante da curva vermelha da figura anterior. A partir de aproximação linear duas retas foram obtidas com suas respectivas inclinações, as quais serão usadas para analisar os mecanismos de transporte.

Figura 49. Curva I/V em escala logarítmica obtida a partir dos dados experimentais do 3º quadrante da curva vermelha da figura anterior. A partir de aproximação linear duas retas foram obtidas e com suas respectivas inclinações, as quais serão usadas para analisar os mecanismos de transporte.

Observa-se nas figuras 48 e 49 que na região de baixa injeção a inclinação da curva é da ordem de 1, o que indica novamente que a junção entre eletrodo-filme orgânico é de tipo ôhmico. Na região acima de 1V a inclinação das curvas é maior que 2 e menor que 15 indicando um mecanismo de transporte do tipo limitado por cargas armadilhadas. A diferença principal com o dispositivo de ITO/PS:Alq3/Al é que o dispositivo contendo a molécula de Rh590 não apresenta a região intermediária onde o coeficiente era menor do que 1 sugerindo que a adição desta molécula inibiu a formação de nanopartículas de Al no interior do filme.

3.3 Efeito memória em dispositivos ITO/PS:Alq3/Al

A partir das medidas obtidas com o medidor HP4156 no modo “double”, a curva da figura 50 abaixo foi obtida por meio de uma varredura da corrente em função da tensão de um dispositivo ITO/PS:Alq3/Al no modo “double”. Isto é, a varredura iniciou-se em 0V e seguiu até um limite (“compliance”) de corrente de 500uA, a partir deste valor a varredura percorreu o sentido inverso até 0V. A modificação da varredura de ida em relação à de volta está associada ao aparecimento de defeitos na interface ou no “bulk” do filme orgânico.

Figura 50. Curva da corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado no modo “double”. As setas indicam a sequência dos dados amostrados.

Figura 51. Curva da corrente, em escala logarítmica, em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado no modo “double”. As setas indicam a sequência dos dados amostrados.

O comportamento de $I(V)$ mostrados nas figuras 50 e 51 sugere que o dispositivo apresenta um efeito memória que pode ser interpretado segundo o mecanismo de transporte limitado por cargas armadilhadas descrito a seguir. Identificaremos como estados de baixa condutividade aos pontos da curva de $I(V)$ obtidos para um valor positivo do passo da varredura (ida) e estados de alta condutividade aos pontos de $I(V)$ obtidos para um valor negativo do passo da varredura (volta). Este tipo de comportamento já foi observado em alguns dispositivos moleculares reportados na literatura [67]. Em analogia com o comportamento do dispositivo molecular de “isocyanide” o efeito memória pode ser atribuído à ocupação dos níveis de armadilha pelos elétrons em diferentes níveis induzida pelo estado de polarização do dispositivo como mostrado na figura 52.

Figura 52. Modelo de armadilhamento de elétrons para o efeito memória observada no dispositivo ITO/PS-Alq3/Al.

Os diferentes níveis de armadilha ocupados por elétrons na molécula, naturalmente promoveram diferentes estados eletrônicos com uma distribuição de carga diferente

(diferente distribuição dipolar) ou diferentes estados de conformação da molécula ou simultaneamente ambos efeitos.

O estado de baixa condutividade, para um passo de varredura positivo, pode interpretar da seguinte forma. A medida que o potencial no eletrodo de ITO fica mais positiva elétrons são transferidos a estados de armadilha mais localizados promovendo o estado de baixa condutividade Figura 52(a) - (c). No caso do estado de alta condutividade podemos interpretar o resultado como a ocupação de estados de armadilhas de níveis de maior energia (estados mais delocalizados) o que promoveria o acréscimo na condutividade do dispositivo figura 52(d). Para uma justificativa mais contundente da proposta deste mecanismo para efeito memória serão necessários ensaios e experimentos a nível molecular como espectroscopias de absorção e emissão fotoluminescente com resolução temporal que estão fora dos objetivos do presente trabalho.

Um outro efeito de memória interessante observado no dispositivo ITO/PS-Alq3/Al esta relacionada com a geração do efeito de resistência negativa na curva I(V) como pode ser apreciado na Figura 53. O efeito de resistência negativa aparece após o dispositivo ser submetido a uma polarização de $-3V$ (eletrodo de ITO).

Figura 53. Curvas da corrente em função da tensão do dispositivo tipo diodo ITO/PS:Alq3/Al caracterizado antes e após a polarização de $-3V$.

O efeito de resistência negativa observada na figura 53, pode ser explicada em analogia à resposta dos dispositivos do tipo de hetero-estruturas em semicondutores, denominados diodos de tunelamento ressonante [68]. Neste tipo de dispositivos o mecanismo de transporte está relacionado com as transições interbanda via tunelamento do nível de valência para o nível de condução do semicondutor [69].

No presente caso pode-se sugerir que a polarização de dispositivo em -3V promove o rearranjo da molécula de tal forma a gerar um estado de armadilha altamente localizada que no estado de polarização de 0V não está alinhada com a banda de valência do eletrodo doador de elétrons (Al), na medida em que o dispositivo é polarizado positivamente (em relação ao ITO) a banda de valência e o nível localizado da molécula vão se alinhando aumentando desta forma a probabilidade de transferência do elétron para o nível molecular localizado. O pico de corrente acontece quando ambos os níveis estão alinhados (tunelamento ressonante). Continuando com o aumento da polarização os níveis vão saindo do alinhamento provocando uma diminuição da probabilidade de transferência de elétrons entre estes níveis e como consequência o efeito de resistência negativa. Uma representação esquemática deste mecanismo de transporte é apresentada na figura 54.

Figura 54. Representação esquemática de um nível molecular confinado entre duas barreiras. (a) Em estado de equilíbrio. (b) Em estado de condução ressonante.

No modelo proposto na figura 54, as barreiras não podem ser atribuídas às interfaces ITO/PS:Alq₃ e PS:alq₃/Al, já que nas discussões acima sobre mecanismos de transportes verificou-se que estas interfaces apresentam um comportamento quase ôhmico. Isto induz-nos a pensar que as barreiras que confinam o nível molecular podem ser geradas de uma outra forma. Alguns autores [70] reportaram que processos de deposição do eletrodo do metal promovem a difusão de pequenas partículas do metal no interior do filme, Figura 55. Estes aglomerados de metal podem se comportar como nanocapacitores que dependendo da sua posição relativa no filme podem ser carregados quando o dispositivo é polarizado. O nanocapacitor carregado poderá promover o confinamento do nível molecular gerando-se assim o efeito de resistência negativa.

Figura 55. Representação esquemática de aglomerados de metal no filme de PS-Alq₃.

A difusão de pequenos aglomerados de Al no interior do filme, pode também ser sustentado por outras observações experimentais realizadas no presente trabalho e no reportadas no texto. A grande maioria dos dispositivos quando submetidos a tensões acima de 10V apresentaram efeitos de curto circuito, e isto pode ser devido à existência das nanopartículas de metal no filme orgânico.

4 CONCLUSÕES

Dos resultados experimentais obtidos pode-se concluir que o poliestireno é um excelente material isolante, podendo ser utilizado como material hospedeiro para as moléculas Alq3 e Rh590.

Foi verificado que um filme de PS de espessura da ordem de 200 nm apresenta uma resistência elétrica de aproximadamente 20 GΩ, uma resistência de ruptura acima de 2 MV/cm e tem sua banda de absorção óptica na região do ultravioleta longe. Tais condições são excelentes para a utilização destes filmes como substrato hospedeiro de moléculas para a fabricação de dispositivos ópticos e elétricos.

A deposição do filme de PS pela técnica de “spin-coating” a partir de uma solução em solvente orgânico mostrou-se eficiente já que, os filmes depositados apresentaram rugosidades RMS da ordem de 2 nm sendo este valor adequado para a fabricação de dispositivos elétricos como reportado na literatura [13].

Foi verificado que filmes de PS contendo moléculas de Alq3 e Rh590 podem ser utilizadas como dispositivos de transferência de energia e que a eficiência de transferência depende da sobreposição da banda de emissão do Alq3 e banda de absorção da Rh590. Adicionalmente a eficiência mostrou-se fortemente dependente da concentração relativa das moléculas doadoras e aceitadoras, pois elevadas concentrações destas moléculas promovem a formação de dímero, e outros aglomerados tendo como consequência o decréscimo da eficiência quântica de emissão das moléculas doadoras ou absorção das moléculas aceitadoras, comprometendo a transferência de energia.

Foi verificado que os dispositivos de ITO/PS:Alq3/Al e ITO/PS:Alq3:Rh590/Al apresentam mecanismos de transporte do tipo de transporte limitado por cargas

armadilhadas nos níveis de defeito situadas na região da banda proibida entre o HOMO e LUMO das moléculas de Alq3 e Rh590.

Os dispositivos elétricos de ITO/PS:Alq3/Al mostraram a existência de efeito memória que foram atribuídos a mudanças nos estados de ocupação de níveis altamente localizados (armadilhas) quando o sentido da varredura de polarização muda de direção. Adicionalmente foi verificado que após a polarização em -3V o dispositivo apresenta o efeito de resistência negativa, tendo sido atribuído este fenômeno à existência de nanopartículas metálicas no interior do filme de PS:Alq3. Tais nanopartículas promovem a localização de níveis moleculares entre duas barreiras gerando-se assim um processo de transferência de elétrons por efeitos de tunelamento ressonante.

Os resultados obtidos no presente trabalho, relacionados aos mecanismos de transferência de energia e eletrônica, apresentam-se promissores para futuras aplicações em dispositivos moleculares como memórias moleculares, chaves moleculares, dispositivos de emissão (OLEDs) e sistemas moleculares re-configuráveis.

LISTA DE REFERÊNCIAS

- [1] S. Speiser, Towards molecular scale devices based on controlled intramolecular interactions. *J. Luminescence* 102–103 (2003) 267.
- [2] C.W. Tang, S. A. VanSlyke, C.H. Chen, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 12.
- [3] C.W. Tang, S. A. VanSlyke, C.H. Chen, Electroluminescence of organic doped thin films. *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 9.
- [4] A.N. Krasnova, High-contrast organic light-emitting diodes on flexible substrates. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3853.

- [5] G. Gu, V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2602.
- [6] Y.D. Jin, J.P. Yang, P.L. Heremans, M. Van der Auweraer, E. Rousseau, H.J. Geise, G. Borghs, Single-layer organic light-emitting diode with 2.0% external quantum efficiency prepared by spin-coating. *Chem. Phys. Lett.* 320 (2000) 387.
- [7] M. Plotner, T. Wegener, S. Richter, S. Howitz, W. Fischer, Investigation of ink-jet printing of poly-3-octylthiophene for organic field-effect transistors from different solutions. *Synth. Met.* 147 (2004) 299.
- [8] D.R. Barbe, C.R. Westgate, *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 2679.
- [9] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando, Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synth. Met.* 18 (1987) 699 .
- [10] A. Tsumura, H. Koezuka, Y. Ando, Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism. *Synth. Met.* 25 (1988) 11 .
- [11] T.N. Jackson, Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, H. Klauk, *IEEE J. Select Topics Quantum Electron.* 4 (1998) 100.
- [12] B. Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film. *Nature* 353 (1991) 737.
- [13] S. W. Kim, B. H. Hwang, J. H. Lee, J. I. Kang, K. W. Min, W. Y. Kim, 2.4-inch monochrome small molecular OLED display for mobile application. *Curr. Appl. Phys.* 2 (2002) 335.
- [14] H. Tang, F. Li, J. Shimar, Bright high efficiency blue organic light-emitting diodes with Al₂O₃/Al cathodes. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2560.

- [15] L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 152.
- [16] C. Schmitz, H. Schmidt, M. Thelakkat, Lithium quinolate complexes as Emitter and Interface materials in organic light emitting diodes. *Chem. Mater.* 12 (2000) 3012.
- [17] X. Zheng, Y. Wu, R. Sun, W. Zhu, X. Jiang, Z. Zhang, S. Xu, Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using Liq as electron injection layer. *Thin Sol. Films* 478 (2005) 252.
- [18] M. Stössel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, A. Winnacker, Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting devices. *Appl. Phys. A* 68 (1999) 387.
- [19] A. Gyoutpku, S. Hara, T. Komatsu, M. Shirinashihama, An organic electroluminescent dot-matrix display using carbon underlayer. *Synth. Met.* 91 (1997) 73.
- [20] A.J. Heeger, I.D. Parker, Y. Yang, Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim field-emission tunneling. *Synth. Met.* 67 (1994) 23.
- [21] S.A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, P.J. Brock, Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance. *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2067.
- [22] J.S. Kim, M. Gramström, R.H. Friend, Indium–tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance. *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6859.

- [23] S.K. So, W.K. Choi, L.M. Leung, C.F. Kwong, Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices. *Appl. Phys. A* 68 (1999) 447.
- [24] S.A. VanSlyke, C.H. Chen, C.W. Tang, Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2160.
- [25] H. Aziz, Z.D. Popovic, N.X. Hu, A.M. Hor, G. Xu, Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices
Science 283 (1999) 1900.
- [26] R. Schlaf, C.D. Merritt, L.A. Cisafulli, Z.H. Kafafi, Organic semiconductor interfaces: Discrimination between charging and band bending related shifts in frontier orbital line-up measurements with photoemission spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5678.
- [27] N. Johansson, T. Osada, S. Stafstrom, W.R. Salaneck, Electronic structure of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films in the pristine and reduced states. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 2157.
- [28] A. Rajagopal, A. Kahn, Photoemission spectroscopy investigation of magnesium–Alq₃ interfaces. *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 355.
- [29] S.T. Lee, Z.Q. Gao, L.S. Hung, Metal diffusion from electrode in organic lighting-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1404.
- [30] L.J. Brillson, “Handbook on semiconductors”, vol. 1, Elsevier Science, 1992.
- [31] R.L. Park, “Solid State Physics: Surfaces (Methods of Experimental Physics)”, vol. 22, Academic Press, 1985.
- [32] U. Gelius, *Phys. Scr.* 9 (1974) 133.

- [33] A. Barrie, X-ray photoelectron spectra of aluminium and oxidised aluminium. *Chem. Phys. Lett.* 19 (1973) 109.
- [34] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J.A. Cronin, J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7991.
- [35] J. Shen, J. Yang, Carrier transport in organic alloy light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3891.
- [36] J. Dessner, *RCA Rev.* 30 (1969) 322.
- [37] A. Rose, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1538.
- [38] E.A. Haskal, A. Curioni, P.F. Seidler, W. Andreoni, Lithium–aluminum contacts for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1151.
- [39] W. Song, S.K. So, K.W. Wong, W.K. Choi, L. Cao, Study of lithium fluoride/Alq3 interfacial chemistry using XPS and ToF-SIMS. *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 373.
- [40] R.Q. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, Effect of charging on electronic structure of the Alq3 molecule: the identification of carrier transport properties. *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 413.
- [41] Q.T. Le, L. Yan, Y. Gao, M.G. Mason, D.J. Giesen, C.W. Tang, Photoemission study of aluminum/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and aluminum/LiF/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces. *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 375.
- [42] K.L. Wang, B. Lai, M. Lu, X. Zhou, L.S. liao, X.M. Ding, X.Y. Hou, S.T. Lee, Electronic structure and energy level alignment of Alq3/Al2O3/Al and Alq3/Al interfaces studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Thin sol. films* 363 (2000) 178.

- [43] Y. Park, V.E. Choong, Y. Gao, B.R. Hsieh, C.W. Tang, Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2699.
- [44] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, W. Wang, Characterization of treated indium–tin–oxide surfaces used in electroluminescent devices. *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1688.
- [45] C.N. Li, C.Y. Kwong, A.B. Djurisic, P.T. Lai, P.C. Chui, W.K. Chan, S.Y. Liu, Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments. *Thin Sol. Films* 477 (2005) 57.
- [46] S. Lee, S.F. Hsu, S.W. Hwang, C.H. Chen, Effects of substrate treatment on the electroluminescence performance of flexible OLEDs. *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 651.
- [47] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, Interface modification of ITO thin films: organic photovoltaic cells. *Thin Sol. Films* 445 (2003) 342.
- [48] www.siliconresources.com/AP010.html, 10/05/05.
- [49] L. Zhu, H. Tang, Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, J. Ohshita, A. Kunaib, A relationship between driving voltage and highest occupied molecular orbital level of hole-transporting metallophthalocyanine layer for organic electroluminescence devices. *Thin Sol. Films* 396 (2001) 213.
- [50] G. Beamson, D. Briggs, “High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta Electron spectroscopy Chemical Analysis Database”, Wiley 1992.
- [51] I.G. Hill, A. Kahn, Energy level alignment at interfaces of organic semiconductor heterostructures. *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5583.

- [52] S.T. Lee, Y.M. Wang, X.Y. Hou, Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 670.
- [53] E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, Tuning the carrier injection efficiency for organic light-emitting diodes *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3948.
- [54] F.T. Reis, D. Mencaraglia, S. Ould Saad, I. Seguy, M. Oukachmih, P. Jolinat, P. Destruel, Electrical characterization of ITO/CuPc/Al diodes using temperature dependent capacitance spectroscopy and I-V measurements. *J. Non-Cryst. Sol.* 338–340 (2004) 599.
- [55] J.H. Xu, J. Shen, F. So, M. Kim, H.C. Lee, Carrier transport mechanisms in OLEDs. *The International Society for Optical Engineering* 3281 (2003) 379.
- [56] T.P. Nguyen, P. Jolinat, P. Destruel, R. Clergereaux, J. Farenc, Degradation in OLEDs. *Thin Sol. Films* 325 (1998) 175.
- [57] E.W. Forsythe, V.E. Choong, C.W. Tang, Y. Gao, Interface analysis of naphthyl-substituted benzidine derivative and Alq3. *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 3429 .
- [58] A. Shoustikov, Y. You, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Orange and red OLEDs using Alq3. *Synth. Met.* 91 (1997) 217.
- [59] B. Mukherjee, A.J. Pal, Tuning of electrical bistability in organic devices through electrochemical potential of metal contacts. *Org. Electr.* 7 (2006) 249.
- [60] V. V. Bryukhanov, S. A. Elistratova, V. C. Laurinas, Spectral-luminescent properties of deposited Rhodamine 6G films. *J. Appl. Spectr.* 70 (2003) 450.

- [61] N.Eradat, M.N. Shkunov, S.V. Frolov, W. Gellermann, Z.V. Vardeny, A.A. Zakridov, R.H. Baughman, K. Yoshino, Laser action of DOO-PPV and Rhodamine 590. *Synth. Met.* 101 (1999) 206.
- [62] R. Vogel, M. Harvey, G. Edwards, P. Meredith, N. Heckenberg, M. Trau, H. Rubinsztein-Dunlop, Dimer-to-Monomer transformation of Rhodamine 6G in aqueous PEO-PPO-PEO block copolymer solutions. *Macromolecules* 35 (2002) 2063.
- [63] S. Dirr, S. Wiese, H.-H. Johannes, D. Ammermman, A. Böhler, W. Ghnan, W. Kowalsky, Luminescence enhancement in microcavity organic multilayer structures. *Synth. met.* 91 (1997) 53.
- [64] F. Monte, J.D. Mackenzie, D. Levy, Rhodamine Fluorescent Dimers Adsorbed on the Porous Surface of Silica Gels *Langmuir* 16 (2000) 7377.
- [65] www.3d-cam.com/materials/polystyrene.asp, 07/04/05.
- [66] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, 1981.
- [67] B. L. Feringa, “Molecular switches”, Wiley-VHC, New York, 2001.
- [68] M. F. Rubner, “Conjugated polymeric conductors in molecular electronic”, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992.
- [69] L.L.chang, L.Esaki, R. Tsu, Resonant tunneling in semiconductor double barriers, *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974) 593.
- [70] Victor V. Zhirnov, Ralph K. Cavin, “Chemistry of molecules or physic of contacts”, *Nature Materials*, vol 5, 2006.