

Gustavo Baldissera

CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS SEMICONDUTORAS E
SUA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman.

Curitiba

2008





UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos quinze dias do mês de maio de 2008, no auditório PE - 03 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. José Viriato Coelho Vargas, coordenador do PIPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a centésima quinquagésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Lucimara Stolz Roman (UFPR), Antonio Ferreira da Silva (UFBA) e Marlus Koehler (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **GUSTAVO BALDISSERA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada "**CARACTERIZAÇÃO DE MOLÉCULAS SEMICONDUTORAS E SUA UTILIZAÇÃO EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS**". Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 15 de maio de 2008.


Prof.^a Dra. Lucimara Stolz Roman
Orientadora


Prof. Dr. Antonio Ferreira da Silva
Examinador


Prof.^a Dr. Marlus Koehler
Examinador

*“Obstáculos são aquelas coisas medonhas que
você vê quando tira os olhos do seu objetivo.”*

Henry Ford

Resumo

Dispositivos optoeletrônicos orgânicos tem recebido cada vez mais atenção na comunidade científica e industrial devido as suas vantagens em relação aos materiais inorgânicos. Pequenas moléculas emissoras de luz têm sido pesquisadas devido a sua aplicação na fabricação de displays tendo em vista o seu alto brilho, boa eficiência e possibilidade de confecção de dispositivos flexíveis. Neste ramo de pesquisa, materiais emissores de luz azul são de interesse especial, devido à possibilidade de utilização direta como pixel em displays ou a sua capacidade de utilização com a adição de dopantes, permitindo a emissão de luz branca. Neste trabalho, são apresentados duas moléculas muito interessantes, com emissão de luz na região do azul e absorção de luz na região do ultra-violeta, o 2,3,4,5-Tetrafenil-1-Feniletinil-ciclopentano-2,4-dienol (PHACE) e 4-oxi-(orto-xileno)-N-metil-1,8-naftalimida (NPPOX). Através da fabricação de dispositivos utilizando eletrodos de FTO e Al foi possível obter diodos emissores de luz na região do azul do espectro visível usando ambas moléculas. Diodos contendo filmes de PHACE como camada ativa FTO\PHACE\Al, apresentaram uma condução limitada por armadilhas e com isso foi possível obter um valor para a mobilidade dos portadores de carga $3.7 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{Vs}$. Com filmes de NPPOX, foram construídos dispositivos com a estrutura FTO\PEDOT-PSS\NPPOX\Al e através da análise das curvas de densidade de corrente versus tensão foi possível fazer uma estimativa da altura de barreira para injeção de portadores positivos do eletrodo de PEDOT para a molécula em 0.5 eV.

Abstract

Organic optoelectronic devices have gaining attention from the scientific and industrial community, they present advantages in comparison to inorganic materials. Light emitting small molecules have been researched because their application in displays, due to high brilliance, good efficiency and possibility of flexible devices fabrication. In this field of research, blue light emitting materials have special interest, because of its ability of direct application as a pixel in displays or the application with addition of dyes, allowing the white emission. In this work are presented two interesting molecules, with emission in the blue region and absorption in the ultraviolet, the 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-phenylethynyl-cyclopenta-2,4-dienol (PHACE) and the 4-oxy-(ortho-xylene)-N-methyl-1,8-naftalimide (NPPOX). Through the manufacture of devices using FTO and Al electrodes was possible to obtain LEDs emitting in blue region of the visible spectrum for both molecules. Using PHACE molecule films in the devices FTO\PHACE\Al, it was found the transport of charge carriers in this material was trap limited and an estimate for the mobility in $3.7 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{Vs}$. With the NPPOX films, were constructed devices with the structure FTO\PEDOT-PSS\NPPOX\Al and through the analysis of these current versus potential curves was possible to estimate the barrier height for holes injection from PEDOT to NPPOX around 0.5 eV.

Agradecimentos

Meus agradecimentos são a todos aqueles que colaboraram, direta ou indiretamente, para este trabalho, em especial:

- Aos meus Pais, pelo constante apoio a minha vida acadêmica;
- A minha Irmã, Jaqueline Baldissera, não apenas pelo seu apoio, mas também pelas correções;
- A Prof. Dr. Lucimara S. Roman, que além de ser um excelente exemplo, sempre propiciou ótimas oportunidades aos seus alunos;
- A Camila Tonezer, pela ótima pessoa que é;
- Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner, por todo o apoio não apenas na correção da dissertação, mas durante todo o trabalho;
- Ao Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin e Edson Nossol, do departamento de química da UFPR, pelas medidas de voltametria cíclica;
- Ao Prof. Dr. Jordan del Nero e Marcos A. L. Reis, da UFPA, pelo estudo teórico com as moléculas;
- Aos membros da banca e pré-banca: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi da UFPR, Prof. Dr. Marlus Koehler da UFPR, e Prof. Dr. Antonio F. da Silva da UFBA, por todas as dicas e contribuições;
- A Jiusandro Kühn, pela formatação final;

- A TODOS os membros do DiNE, em especial a Carla D. Canestraro, Carlos E. Cava e Fabiano Thomazi, por “me agüentarem” desde os primórdios do DiNE;
- A Flexitec – Eletrônica Orgânica;
- Ao CNPQ / RHAÉ – Inovação;
- Aos amigos, sejam da universidade ou não, pelas idéias, ajudas, conversas, distrações, etc.

Sumário

Apresentação	1
1 Introdução	4
1.1 Ligações, Hibridização e Orbitais Moleculares	5
1.2 Absorção, Fotoluminescência e Eletroluminescência	8
1.3 Materiais Utilizados	12
1.4 Processos de Injeção de Carga	15
1.4.1 Corrente limitada no material	16
1.4.2 Corrente limitada pelo contato	17
2 Metodologia	19
2.1 Voltametria Cíclica	19
2.2 Microscopia de Força Atômica	21
2.3 Medidas Óticas	23
2.4 Construção do Dispositivos	25
2.5 Medidas Elétricas	28
2.5.1 Densidade de corrente versus tensão	28
2.5.2 Análise das medidas elétricas	29
3 Resultados Experimentais	31
3.1 Medidas Óticas: Absorbância e Fotoluminescência - Filmes	31
3.2 Medidas do Potencial de Oxidação do PHACE - Moléculas em Grafite	37

3.3	Medidas Elétricas - Dispositivos	38
3.3.1	PHACE	38
3.3.2	NPPOX	44
3.4	Análise Morfológica do NPPOX - Filmes	50
	Conclusões	54
	Trabalhos Futuros	56
	Referências Bibliográficas	57

Apresentação

Desde o início do século XX, com a descoberta da fotocondutividade em cristais de antraceno, a comunidade científica tem pesquisado materiais orgânicos e suas características semicondutoras. Com o início da era eletrônica, dispositivos que substituíssem as válvulas foram procurados e em 1946 chegou-se ao transistor inorgânico, um dispositivo de estado sólido que tem a propriedade de amplificação de sinais. Este dispositivo apresentava uma grande melhoria em relação às válvulas, pois era mais econômico, menor e não dissipava tanto calor.

Com estas vantagens apresentadas pelos dispositivos de estado sólido, novas pesquisas começaram a aparecer e, na década de 60, cristais de antraceno foram usados para a emissão de luz. Estes dispositivos tinham como eletrodos injetores de carga soluções de antraceno em diferentes sais ou então uma pasta epoxi-prata. Paralelamente, em 1962 foi anunciado um diodo emissor de luz (LED¹), um dispositivo baseado em gálio, arsênio e fósforo que emitia luz na junção e que apresentava melhor eficiência, baixa tensão de funcionamento e maior estabilidade em relação aos LEDs orgânicos. No final da década de 60, esses LEDs de gálio já eram encontrados comercialmente, enquanto que os semicondutores orgânicos continuaram sendo apenas objeto de pesquisa.

Em 1987 a comunidade científica recebeu a publicação de um dispositivo emissor de luz feito a partir de um substrato de vidro com um óxido semicondutor como eletrodo, duas camadas de moléculas orgânicas e um outro eletrodo feito de

¹LED, do Inglês Light Emitting Diode.

metal com baixa função trabalho, sendo todas as camadas montadas em uma estrutura de sanduíche. Surgia então um diodo emissor de luz orgânico (OLED²). Em 1990, foi apresentado um OLED feito da mesma maneira que o anterior, porém com uma camada ativa de polímero. Estes dispositivos apresentavam uma boa emissão na região do espectro visível e baixa tensão de funcionamento.

Bastaram 10 anos para aparecer um produto comercial baseado nesta nova tecnologia, um visor de rádio automotivo monocromático. Nos anos 2000 várias empresas já anunciavam a implantação de linhas de pesquisa e/ou protótipos com estes novos materiais. Em 2003 a Kodak lançou o primeiro produto com um display colorido de materiais orgânicos. A partir desta data, várias empresas começaram a ter produtos com OLEDs, como celulares, mp3-players e displays. Os OLEDs chamaram a atenção das indústrias pois apresentam algumas vantagens em relação aos seus concorrentes já estabelecidos, como o LCD e os LEDs inorgânicos.

Uma característica dos diodos orgânicos é a possibilidade de manufatura de grandes áreas ativas; além disto, as várias camadas de materiais utilizados são flexíveis, o que permite a confecção de um dispositivo que possa ser flexível. Uma das grandes vantagens dos dispositivos orgânicos é a emissão de luz em altos ângulos, e não central como ocorre com os LEDs de junção ou em um display de LCD³. Para displays, onde na tecnologia de LCD é necessário ter uma iluminação independente, em OLEDs não é preciso este *backlight*, pois o próprio material emite a luz. Este fato, além de economizar energia, faz com que o display apresente um melhor contraste.

Os materiais orgânicos apesar de ter boas vantagens em relação aos inorgânicos, apresentam alguns problemas, como baixo tempo de vida e fácil degradação, podendo esta ocorrer por causa da temperatura, da luz incidente ou por problemas do próprio material, como a cristalização de uma das camadas ou a liberação de oxigênio do eletrodo transparente. Apesar destes problemas, em dezembro de 2007

²OLED, Do Inglês Organic Light Emitting Diode.

³LCD, do Inglês, Liquid Crystal Display. Com a tecnologia em LCDs, hoje é possível encontrá-los com alto ângulo de visão, porém isto não é uma característica inicial destes produtos.

a Sony lançou no mercado um televisor de 11 polegadas com tecnologia OLED. Esta televisão tem como diferencial o seu aspecto fino (a tela tem 3 mm de espessura) e o seu contraste de 1000000:1 (atualmente, o aparelho LCD Sony mais moderno tem contraste de 16000:1). Este televisor tem um tempo de vida mais baixo que uma tela de LCD, porém devemos lembrar que este é o primeiro televisor com esta tecnologia, que está sendo aperfeiçoada.

Neste cenário de amplo desenvolvimento, a procura de novos materiais tem desempenhado um papel importante, possibilitando novos rumos e limites para a tecnologia dos OLEDs.

Com base neste quadro, este trabalho apresenta dois novos materiais, duas moléculas orgânicas que foram produzidas no Brasil e apresentam fotoluminescência na faixa do visível, característica fundamental para a camada ativa de um OLED.

Esta dissertação está dividida em 4 partes:

- Introdução: capítulo em que foi feita uma explicação das características do material e dos dispositivos;
- Metodologia: parte em que são explicadas as técnicas utilizadas neste trabalho;
- Resultados e Discussões: capítulo que apresenta os resultados obtidos e as discussões necessárias;
- Conclusão: nesta parte o trabalho é finalizado e são mostrados novos caminhos a seguir.

Capítulo 1

Introdução

A eletrônica teve um papel fundamental no desenvolvimento tecnológico apresentado nas últimas décadas. Desde a criação do transistor por Bardeen, Brattain e Shockley dos Laboratórios Bell em 1947 [1], a estruturação de componentes eletrônicos semicondutores de estado sólido têm diminuído com o conseqüente aumento da densidade de dispositivos, e se tornado cada vez melhor através da criação e aprimoramento das técnicas de construção e da descoberta de novos materiais. Os materiais orgânicos contribuíram ativamente para estes avanços, servindo como encapsulantes, isolantes ou camadas de sacrifício¹ [2]. Porém, a partir de 1987, com a publicação de Tang e Vanslike [3] a comunidade científica e industrial começou a ver os materiais orgânicos com maior atenção, agora como parte ativa de dispositivos. Até então, materiais orgânicos já tinham sido utilizados em dispositivos, mas não apresentavam boa eficiência de eletroluminescência [4]. Neste capítulo, são apresentados alguns dos conceitos básicos e algumas propriedades relevantes para a análise dos semicondutores orgânicos.

¹Traduzido do inglês: sacrificial stencils.

1.1 Ligações, Hibridização e Orbitais Moleculares

Os compostos orgânicos tem como principal componente o carbono, átomo este que tem seis elétrons, o que resultaria em uma distribuição eletrônica ($1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$), configuração que levaria o carbono a fazer apenas duas ligações nos orbitais ($2p_x^1$, $2p_y^1$). Porém, ocorre a hibridização. Este fenômeno leva o carbono a fazer uma melhor escolha energética, possibilitando um orbital molecular híbrido (sp^n) que tem origem na promoção de um elétron do orbital $2s^2$ para o orbital $2p_y$, formando assim uma configuração com momento orbital misto. Estes orbitais híbridos dão origem às ligações dos átomos de carbono, que podem ser simples, duplas ou triplas [5].

A ligação dupla é caracterizada por uma ligação σ e uma ligação π . As ligações σ são mais estáveis e nela os elétrons são encontrados entres os átomos. As ligações π têm origem nos orbitais p_z , por isso seu orbital molecular é paralelo ao eixo da ligação σ .

As ligações químicas apresentam orbitais ligantes e anti-ligantes. No orbital ligante o elétron tende a ficar entre os dois átomos. O orbital anti-ligante apresenta a maior probabilidade de encontrar os elétrons na região oposta ao eixo que une os átomos e por isso é nula na região central. Para ligações entre carbonos, este fato decorre das funções de onda serem pares ou ímpares, sendo que orbitais ligantes são decorrentes de funções de onda pares e os anti-ligantes de funções ímpares [5].

Os orbitais do carbono podem estar ocupados ou desocupados, sendo que cada um destes níveis terá o seu nível de energia característico. O orbital com maior nível de energia ocupado é chamado HOMO² e o orbital molecular desocupado com mais baixo nível energético é chamado LUMO³ [6]. O orbital HOMO é proveniente dos orbitais ligantes e o LUMO provém dos orbitais anti-ligantes, que apresentam maior energia [5]. Uma figura com os orbitais HOMO e LUMO de uma das moléculas

²HOMO, do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital.

³LUMO, do inglês, Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

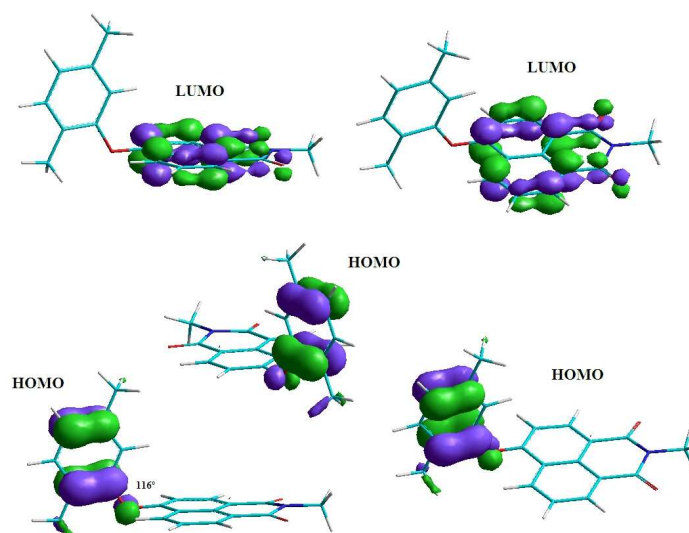


Fig. 1.1: A figura mostra uma representação dos orbitais HOMO e LUMO de uma molécula de NPPOX. As visualizações são mostradas em diferentes posições.

utilizadas neste trabalho, a 4-oxi-(orto-xileno)-N-metil-1,8-naftalimida (NPPOX), é mostrada na Fig. 1.1. Além da visualização dos orbitais, pode também ser visto o efeito da delocalização das ligações π , devido a sobreposição de orbitais.

A partir da sobreposição de muitos orbitais moleculares, a energia do nível inicial é alterada, fazendo com que os elétrons não possam ocupar o mesmo estado energético, gerando uma faixa de energia disponível em torno do nível inicial chamada de banda de energia (Fig. 1.2). Para sistemas orgânicos, que em geral apresentam uma estrutura desordenada e que podem conter irregularidades [7], usa-se esse modelo como aproximação. Esta é feita devido ao material orgânico não possuir a estrutura regular e ordenada, característica fundamental para a descrição de um modelo de bandas. Uma descrição de um sistema semiconductor orgânico pode ser observada na Fig. 1.3, em que a densidade de estados tem uma distribuição gaussiana. Esta densidade de estados é proveniente dos orbitais HOMO e LUMO de cada molécula que forma o sólido.

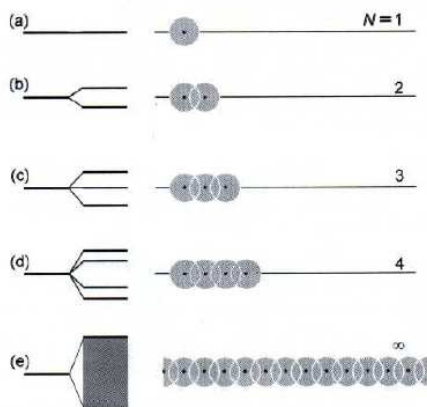


Fig. 1.2: A estrutura de banda é formada através da interação de um sistema de átomos e seus orbitais [5].

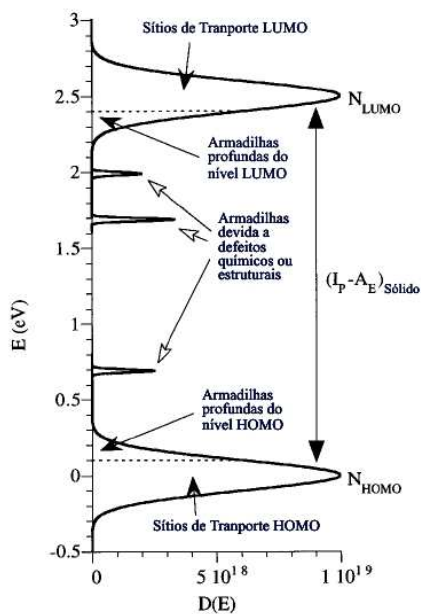


Fig. 1.3: Este diagrama mostra a densidade de estados típica para semicondutores orgânicos, extraído de [8].

Na estrutura de bandas de materiais semicondutores existe uma região de energia proibida. Esta região entre as bandas que não apresenta orbitais disponíveis é chamada de “GAP” de energia e faz com que os materiais apresentem propriedades

semicondutoras ou, ainda, isolantes, dependendo da região proibida.

Os níveis energéticos HOMO e LUMO são características próprias dos sólidos formados, e o conhecimento destes níveis é fundamental para a confecção de dispositivos, pois, através da escolha certa dos eletrodos e dos componentes, é possível melhorar a injeção de cargas, resultando em melhor eficiência do dispositivo.

1.2 Absorção, Fotoluminescência e Eletroluminescência

Devido a natureza de cada comprimento de onda do espectro eletromagnético, este é dividido em várias regiões: Raios gama e X, radiação ultravioleta, visível, infravermelho, microondas e ondas de rádio. Devido a esta diferença de energia e comprimento de onda da radiação, o processo de absorção de radiação nos materiais ocorre devido a vários fatores. Nesta parte, é descrita a absorção referente a transições eletrônicas na faixa de energia dos fótons de luz visível e ultra-violeta, que tem energia entre 1.6 e 6.2 eV [9].

O processo de absorção devido à transições eletrônicas ocorre quando um elétron em um estado absorve energia de um fóton incidente e passa para um outro estado de maior energia. Eventualmente o elétron pode ganhar energia suficiente para ser fotoemitido e sair do material. Este processo se chama de efeito fotoelétrico. Em materiais semicondutores orgânicos, os espectros de emissão e absorção ocupam uma larga faixa de comprimentos de onda [10], pois estes materiais têm uma série de estados que participam das transições. O processo de absorção pode ser dependente da temperatura e o espectro pode se alterar devido à injeção de carga no material, pois a presença de carga leva à ocupação de diversos estados que podem participar das transições eletrônicas [11].

Quando um fóton é absorvido pelo material pode também ocorrer a formação de um éxciton, que é o estado excitado formado por um par elétron e buraco

ligados [12]. Este éxciton também pode ser criado por outros processos que excitam eletronicamente as moléculas [13], como a injeção de elétrons e buracos no material.

Os éxcitons são quasi-partículas que podem sofrer a ação de fótons e interagir com a rede, ganhando ou perdendo energia via fônons (*quantum* de vibração da rede cristalina). Os éxcitons podem ser de vários tipos, devido à diferentes distribuições de carga, porém o mais comum encontrado em sistema orgânicos é o éxciton de Frenkel. Este é um estado em que o elétron e o buraco ficam bem localizados e ligados. Outros tipos, como o éxciton de Wannier e o de transferência de carga, são estados em que o buraco formado causa uma distribuição de carga no espaço ao seu redor [14].

Uma vez formado o éxciton, ele tenderá a decair para um estado mais estável, podendo, inclusive, liberar um outro fóton neste processo. Para o espectro de emissão, a sua parte mais intensa, chamada de pico do espectro, tem, caracteristicamente, energia inferior ao pico do espectro de absorção. Este desvio é chamado de Desvio de Stokes [15]. Esta perda de energia pode ter várias causas, como reorganização dos estados devido à excitação ou perda energética para estados vibracionais.

No processo de decaimento do éxciton pode haver transições não-radioativas, resultando na não emissão de fótons. A energia perdida neste processo é transferida para movimentos de torção e vibração molecular.

O éxciton, por ser formado por cargas, sofre a ação do spin do elétron, e o reflexo disso pode ser visto no seu processo de decaimento [16, 17]. As transições de decaimento estão sujeitas a regras de seleção, correspondentes aos estados tripletos e singletos, dependendo em da paridade dos elétrons que formam os éxcitons. Cada um destes estados apresenta energias diferentes.

No processo de decaimento do estado singleto, o elétron voltará para a banda original, porém perdendo pouca energia para processos não-radioativos [10, 18] até chegar no estado em que seja permitida a transição radioativa (Fig. 1.4).

No caso do estado tripleto, a transição direta do estado excitado para o estado fundamental é proibida pela combinação de spins, o que significa dizer que

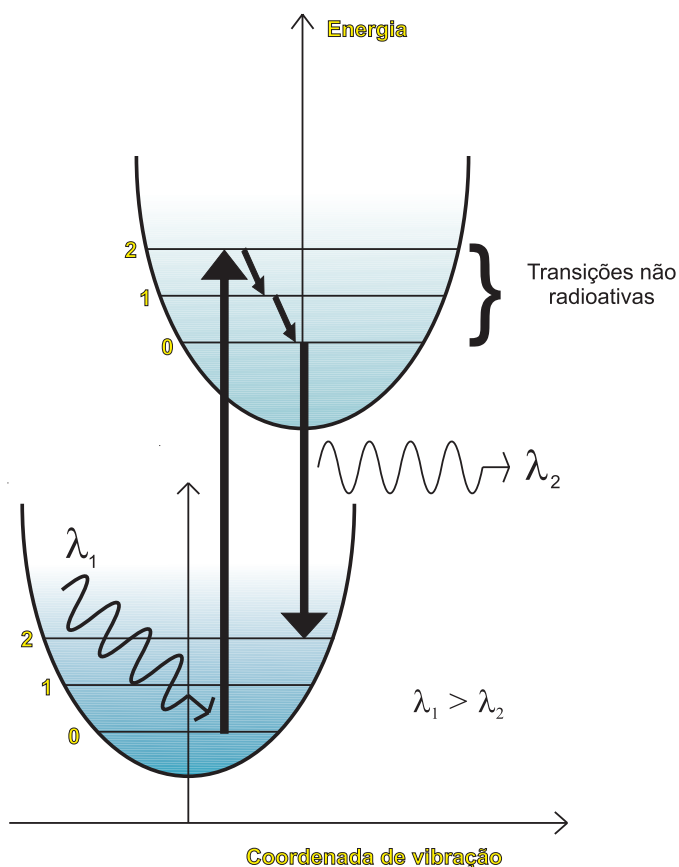


Fig. 1.4: Processo de emissão de fluorescência, onde o estado tem combinação de spin que permite a transição direta.

o sistema irá para um estado tripleto de menor energia e fará outras transições internas até que seja possível ir para o estado fundamental. Este processo é chamado de Cruzamento Intersistema e é responsável pela fosforescência dos materiais [18] (Fig. 1.5). Devido a estas transições, o éxciton tripleto tem um tempo de vida maior que o éxciton singleto.

A emissão de luz também pode ser induzida pela aplicação de um potencial elétrico nos eletrodos, sendo este processo chamado de eletroluminescência. Para tal é necessária a construção de um dispositivo. É preciso que um eletrodo injete elétrons na banda de condução do material e o outro eletrodo injete buracos na banda de valência.

Uma vez injetada a carga no material, poderá ocorrer a formação do éxi-

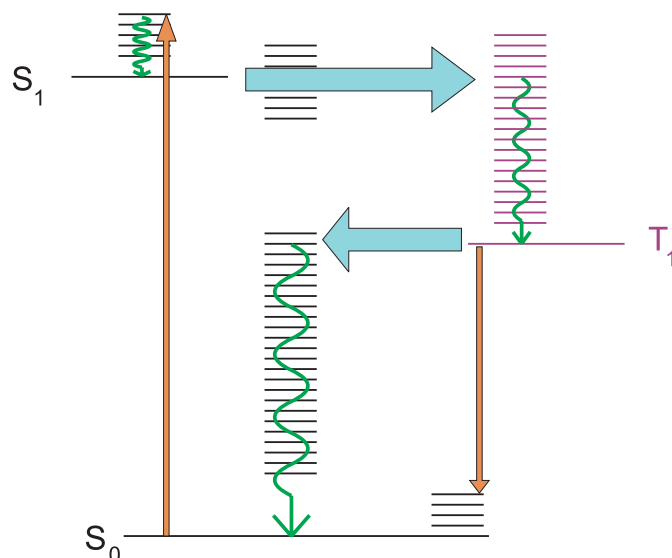


Fig. 1.5: Esta representação mostra as possíveis transições de um estado excitado para o estado fundamental via cruzamento intersistema. Nesta figura, as setas laranjas representam transições radioativas, as setas verdes, transições internas e as setas azuis, o cruzamento intersistema. No estado tripleto, a transição para o estado fundamental pode ou não ser radioativa.

ton e a sua dissociação com emissão ou não de luz. Porém, como a aplicação de corrente injeta portadores com spin arbitrários, a dissociação do éxciton é sujeita à combinação de spin e a eficiência do processo é limitada [19].

Além destes processos, a dissociação de éxcitons está sujeita a outros fatores, como cargas armadilhadas e defeitos que geram outros níveis energéticos no material. Um exemplo disso pode ser encontrado quando uma região do material, que pode ser uma molécula ou o segmento de um polímero, apresenta uma carga extra que causa relaxação elástica na rede. Isto é conhecido como polaron, o qual pode ser formado devido à algum defeito no material ou com a adição de dopantes. Este polaron tem um nível energético que fica entre os orbitais da banda de valência e de condução do material, criando um novo estado que pode causar novas rotas de dissociação para os éxcitons [20].

1.3 Materiais Utilizados

As moléculas orgânicas têm suas propriedades semicondutoras estudadas desde o início do século XX com a descoberta da fotocondutividade em cristais de antraceno [21]. Apenas na década de 60 foram feitos dispositivos emissores de luz com estas moléculas [4]. Estes dispositivos inicialmente não apresentavam boa eficiência e, na mesma década, surgiram os diodos emissores de luz baseados em materiais inorgânicos, que logo ganharam uma aplicação comercial, pois eram mais estáveis e eficientes.

Materiais que emitem luz na região azul são interessantes do ponto de vista tecnológico pela sua ampla utilização e a disponibilidade de materiais que tenham eletroluminescência nesta região. Na gama de utilização destes materiais destacam-se o uso em displays RGB⁴ [22] e a emissão de luz branca [23]. Os visores RGB estão presentes na grande maioria dos equipamentos eletrônicos coloridos e, para estes funcionarem, é necessário a existência de três pixels diferentes, um vermelho(R), um verde(G) e um azul (B). Quando combinadas em intensidade, estas três cores podem formar outras cores e tons. Já para a emissão de luz branca, usada para iluminação de ambientes ou em fontes de luz de estado sólido, um método empregado é a utilização de materiais que apresentem a emissão de luz azul juntamente com materiais dopantes fluorescentes. Devido ao grande GAP de energia necessário para a emissão de luz azul, a energia dos éxcitons formados é, em parte, transferida para os dopantes, materiais emissores na região do vermelho ou verde. Assim os dopantes se tornam centros de emissão, que, com uma precisa estruturação do dispositivo, a combinação resultante tem emissão de luz branca.

Neste trabalho estudamos moléculas que foram especificamente sintetizadas para terem a sua emissão no azul e assim serem utilizadas em dispositivos emissores de luz.

Na Fig. 1.6, é mostrada a rota de síntese e a estrutura da molécula 4-oxi-

⁴RGB, do inglês Red, Green e Blue.

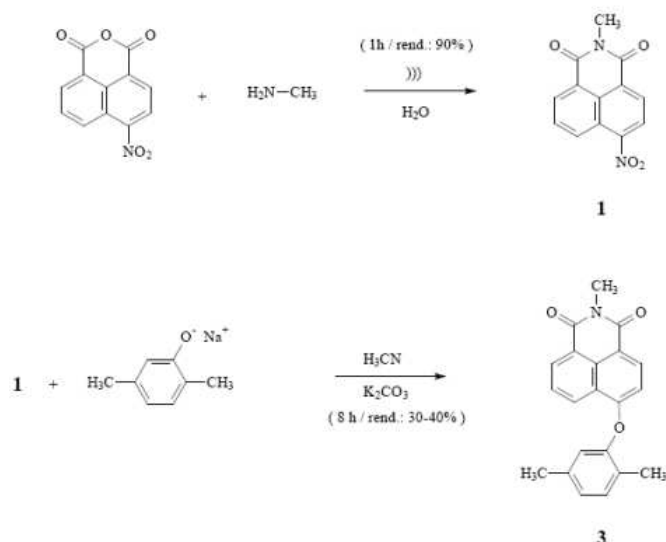


Fig. 1.6: Rota de síntese para a obtenção das moléculas de NPPOX.

(ortoxileno)-N-metil-1,8-naftalimida, ou abreviadamente NPPOX. Esta molécula tem fórmula $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ e foi sintetizada por Eduardo R. Triboni, da Universidade de São Paulo em São Carlos. Esta molécula provém de uma série de compostos sintetizados com a finalidade de obtenção de novas moléculas para serem utilizados em dispositivos emissores de luz orgânicos.

As moléculas de NPPOX foram sintetizadas seguindo duas etapas. Para a primeira etapa, foi feita a reação de 4-nitro-1,8 anidro-naftálico com a metil amina através de sonicação em água por 1 hora para a formação do composto 4-nitro-N-metil-1,8-naftalimida (Fig. 1.6, composto 1). Na segunda etapa, o produto foi então misturado com sal de sódio do 2-hidroxi-p-xileno em acetonitrila com uma pequena quantidade de carbonato de potássio (K_2CO_3) sob refluxo a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 8h para a formação das moléculas. A acetonitrila foi rota-evaporada e o produto foi extraído com diclorometano e lavado em uma solução de NaOH 5% e depois em água. A fase orgânica foi separada e seca com MgSO_4 .

Na Fig. 1.7, item (e), está a estrutura da molécula 2,3,4,5-Tetrafenil-1-Feniletinil-ciclopentano-2,4-dienol, abreviada como PHACE. A rota de síntese desta

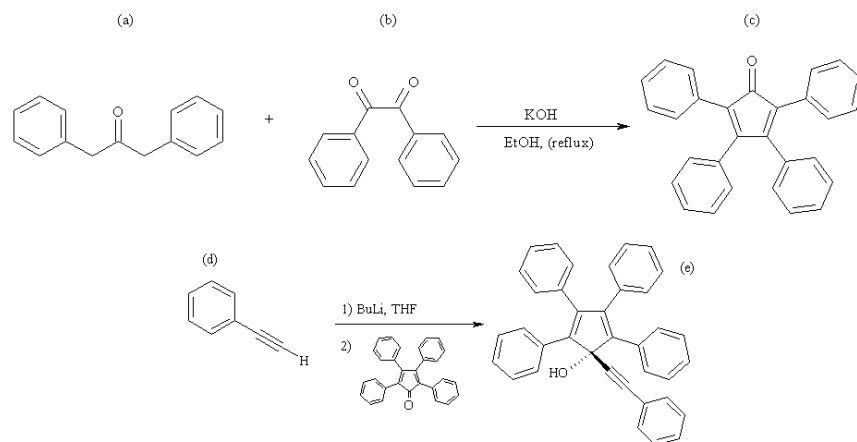


Fig. 1.7: Rota de síntese utilizada para a formação do PHACE.

molécula é apresentada na Fig. 1.7. Este composto de fórmula $C_{37}H_{26}O$ foi sintetizado por Wagner Eduardo da Silva, da Universidade Federal de Pernambuco, com o mesmo objetivo do NPPOX, produção de novas moléculas para utilização em dispositivos emissores de luz orgânicos.

Para a síntese do PHACE, foram colocados os compostos (a) e (b) da Fig. 1.7 juntamente com etanol e deixado sob agitação e refluxo. Neste recipiente foi adicionado gota a gota uma solução de KOH dissolvidos em etanol com uma pipeta de Pasteur. Após 15 min de refluxo o sistema foi resfriado em banho de gelo por 30 min e o produto sólido foi filtrado e lavado com etanol. Após, foi seco em vácuo e recristalizou-se o produto (c) com etanol. Para a próxima etapa, foram utilizados THF seco e fenilacetileno, com a adição de butil-lítio em hexano e deixado o sistema sob agitação por 15 min. Decorrido este tempo, foi adicionado o produto (c) e deixado sob agitação durante 24h. Os solventes foram removidos com a utilização de vácuo e o produto sólido (PHACE) foi lavado com água deionizada.

Neste trabalho também são utilizados os polímeros PMMA e PEDOT-PSS. Estes dois polímeros são comerciais e tem sua estrutura mostrada na Fig. 1.8.

Além dos materiais utilizados, é também importante estar atento a fatores

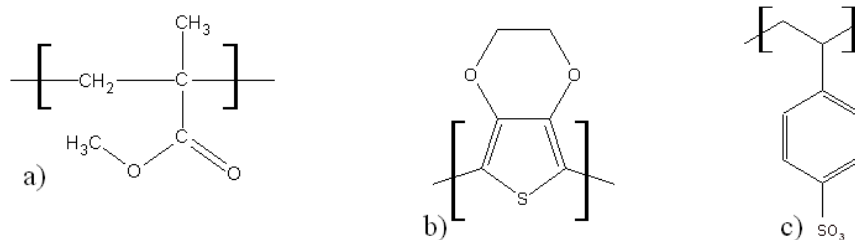


Fig. 1.8: O Polímero (a) é o poli metil-metacrilato, polímero isolante. O PEDOT – PSS é uma mistura de dois polímeros, Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)(b) com poli(estireno sulfonado)(c), vendida pelo nome de Baytron-P. Este produto é usado em dispositivos emissores de luz e em recobrimentos condutivos.

morfologia dos filmes utilizados, pois o método de deposição, a espessura das camadas, as superfícies dos materiais utilizados, microestruturas formadas, entre outros afetam a eficiência dos dispositivos. Por esta razão, é feita a análise da morfologia de filmes finos.

Para pequenas moléculas orgânicas, um importante fenômeno que ocorre é a cristalização. Este faz com que o filme se reorganize, formando microestruturas. Essa mudança da morfologia é devida a características do material e é influenciada pela temperatura, forma e rugosidade do substrato e também da aplicação de campos elétricos sobre as moléculas.

A cristalização afeta as propriedades dos dispositivos, como seu tempo de vida, sua eficiência e também pode mudar propriedades ópticas [24], causando, por exemplo, uma refletividade difusa da camada de metal do eletrodo [25].

1.4 Processos de Injeção de Carga

A injeção de cargas no filme orgânico é realizada com o contato de dois eletrodos ao material. Na seqüência, serão apresentados dois modelos teóricos que descrevem em linhas gerais esta situação.

Uma variável relevante a ser encontrada é a mobilidade dos portadores de

carga do material, que é uma constante que relaciona a velocidade do portador de carga com o campo elétrico:

$$v = \mu F \quad , \quad (1.1)$$

sendo v a velocidade dos portadores de carga, μ a mobilidade e F o campo elétrico.

1.4.1 Corrente limitada no material

O processo de limitação de corrente em um material pode ser devido ao transporte de cargas no seu interior. Em um material livre de defeitos ou armadilhas, a corrente pode ser limitada pelo acúmulo de cargas no seu interior. Neste processo, os contatos provêm mais carga que o material pode transportar, por isto existe um acúmulo de carga elétrica dentro do semiconductor. Em geral, materiais que apresentam corrente limitada pelo acúmulo de carga espacial tem um comportamento ôhmico em baixos campos, pois conseguem transportar uma baixa quantidade de carga devido à portadores gerados por efeitos térmicos.

No caso da lei de Ohm, temos a corrente relacionada com o campo de maneira linear,

$$J = qn_0\mu\frac{V}{L} \quad , \quad (1.2)$$

onde J é a densidade de corrente, q a carga do portador, n_0 a densidade de portadores intrínsecos, L a espessura do material, V a tensão aplicada e μ a mobilidade dos portadores de carga [26].

Para um material com transporte limitados por carga-espacial e sem armadilhas de carga, a lei de Mott-Gurney dá a densidade de corrente como:

$$J = \frac{9}{8}q\varepsilon\varepsilon_0\mu\frac{V^2}{L^3} \quad , \quad (1.3)$$

onde ε é constante dielétrica do material e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo [27].

Para um semiconductor com armadilhas localizadas em um único nível energético, o preenchimento das armadilhas é abrupto e completo, com isso, pode-se

descrever a mobilidade como uma mobilidade efetiva, dada por:

$$\mu_e = \mu \frac{n}{n + n_t} \quad , \quad (1.4)$$

com n e n_t sendo, respectivamente, a densidade de cargas livres e armadilhadas [28]. Para o caso onde as armadilhas são rasas, é possível a utilização desta mobilidade efetiva na lei de Mott-Gurney.

Caso as armadilhas estejam dentro de uma faixa de energia, com seus níveis energéticos simulando a cauda de uma gaussiana para a distribuição de estados, a sua distribuição dessas armadilhas será dada por:

$$n_t(E) = \frac{N_t}{k_B T_t} \exp\left(\frac{E - E_c}{k_B T_t}\right) \quad , \quad (1.5)$$

onde $n_t(E)$ é a densidade de estados armadilhados com energia E , E_c é a borda da banda de energia, N_t é a densidade total de armadilhas e $k_B T_t$ é a energia que caracteriza esta distribuição [28]. A densidade de corrente para este regime de condução limitada por armadilhas é dada por:

$$J_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{1-m} \left(\frac{\varepsilon m}{N_t(m+1)}\right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1}\right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad , \quad (1.6)$$

onde $m \equiv T_t/T$, sendo T a temperatura absoluta.

1.4.2 Corrente limitada pelo contato

O modelo mais simples utilizado para descrever a corrente limitada pelo contato é o modelo de Fowler-Nordheim. Neste modelo há uma barreira de potencial na interface entre os materiais e, com a deformação da banda de energia pelo campo elétrico, os elétrons passam a tunelar pela barreira triangular formada na interface, permitindo a condução de carga [29].

Este modelo considera o material como um capacitor perfeito, sem efeito de bordas e com uma banda rígida. Um diagrama de bandas para este processo é apresentado na Fig. 1.9.

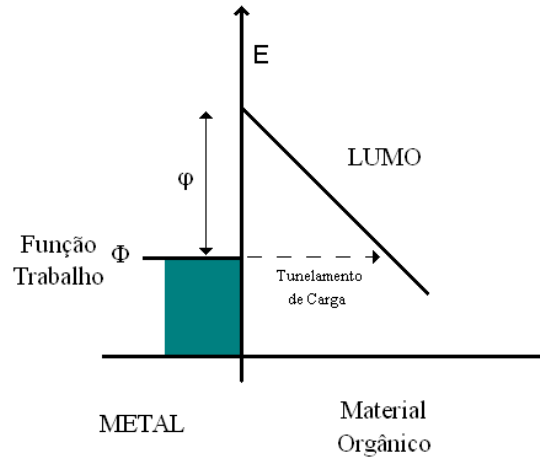


Fig. 1.9: Barreira triangular formada na interface. Devido a aplicação de um campo elétrico que deforma a banda, os portadores de carga podem tunelar esta barreira indo do eletrodo de função trabalho Φ para a banda de energia do material.

Neste processo, a corrente J é proporcional a:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\varphi)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar F}\right), \quad (1.7)$$

sendo m^* a massa efetiva dos portadores, \hbar a constante de Planck (h) dividida por 2π , q a carga elementar, φ a altura de barreira e F o campo elétrico [29].

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo, são descritas as técnicas que foram utilizadas para caracterização dos materiais apresentados neste trabalho. Neste capítulo, as técnicas utilizadas são apresentadas na seguinte seqüência:

- Voltametria cíclica;
- Microscopia de força atômica;
- Medidas ópticas;
- Medidas elétricas.

2.1 Voltametria Cíclica

Uma técnica utilizada para a determinação do potencial de ionização de moléculas é a voltametria cíclica. Esta é uma técnica simples, barata e adequada ao trabalho, porém é necessário que o material esteja imerso em um meio condutivo. Este, no entanto, pode reagir com o material que está sendo analisado.

A técnica consiste basicamente na imersão de três eletrodos em uma solução condutora de interesse, sendo aplicada uma rampa de potencial entre dois deles e medida a corrente resultante. O terceiro eletrodo serve como referência. No circuito

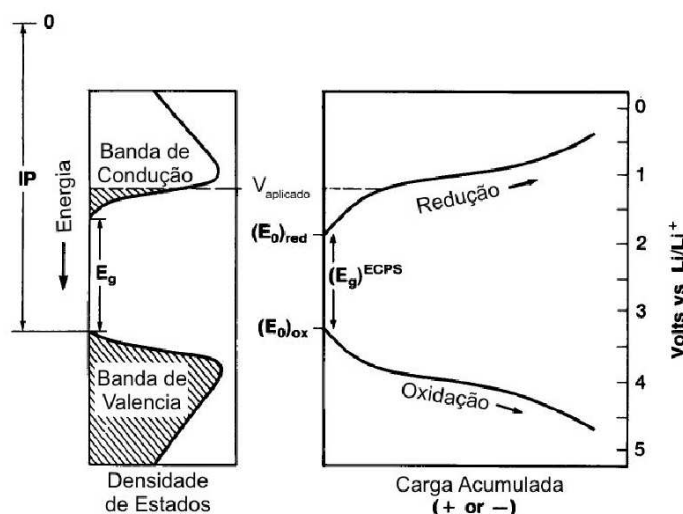


Fig. 2.1: Relação entre a densidade de estados e o potencial de oxidação medido. Nesta figura, há um potencial aplicado que promoveu a ocupação de alguns estados. Adaptado de referência [30].

elétrico formado pelos dois eletrodos não há corrente elétrica até que se atinja um potencial de ionização das moléculas que estão localizadas no eletrodo de trabalho. Nesta situação ocorre a oxidação. Esta reação de oxidação remove elétrons das ligações moleculares, formando íons. Na reação de redução, ocorre o efeito inverso. A oxidação ou redução está associada a densidade de estados do material como mostra a Fig. 2.1. Nela é apresentada a relação que os potenciais de oxidação e redução tem com a densidade de estados das bandas de valência e condução e o GAP de energia [30]. Esta figura mostra que o material passa a oxidar ou a reduzir na mesma faixa de energia dos estados da banda de valência ou condução, ou seja, na faixa de energia em que existem estados disponíveis.

Para evitar a medida da oxidação de outros materiais envolvidos no circuito elétrico é fundamental a escolha certa dos eletrodos. Para moléculas orgânicas semicondutoras, é comum a utilização de um eletrodo de trabalho de grafite, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo referência de prata/cloreto de prata em uma solução de KCl em água. Em geral os solventes orgânicos, como acetonitrila, irão reagir com as moléculas que estão no eletrodo de trabalho.

Para o PHACE foi utilizado um eletrodo de trabalho de pasta de grafite [31].

Este eletrodo é feito com pó de grafite (40%), do material a ser analisado(40%) e de Nujol (20%). Estes materiais são então macerados e misturados sendo a pasta resultante colocada em uma ponta específica, feita para que a pasta esteja entre a solução e um fio condutor no interior da ponta.

Para estabelecer uma relação entre o valor encontrado na medida com a energia da banda, é necessário conhecer os potenciais de contato entre os eletrodos utilizados e a função trabalho dos materiais. Para o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) ($E_{Ag/AgCl}$) é usado um valor de 4.4 eV [32] somado ao valor do limiar de oxidação (E_{OXI}) para determinar o potencial de oxidação da molécula, isto é, o nível mais alto ocupado da banda de valência (E_{HOMO}). Este valor provém de uma diferença de 4.6 eV do eletrodo padrão de hidrogênio (E_{SHE})¹ em relação ao eletrodo de platina somada a uma diferença de -0.2 eV referente a função trabalho do eletrodo padrão de hidrogênio. Isto é mostrado abaixo:

$$\begin{aligned} E_{PT} &= E_{SHE} + 4.6 \text{ eV} \\ E_{SHE} &= -0.2 \text{ eV} \\ E_{BANDA} &= E_{OXI} + 4.4 \text{ eV} \quad . \end{aligned} \quad (2.1)$$

É fundamental conhecer estas relações para otimizar o dispositivo, pois pode-se escolher os materiais dos eletrodos evitando a formação de uma barreira de potencial muito grande na interface ou a polarização das camadas orgânicas [33], efeitos que levam a degradação e a baixa eficiência do dispositivo.

2.2 Microscopia de Força Atômica

Para a análise da superfície dos materiais é utilizado o Microscópio de Força Atômica (AFM²), também chamado de Microscópio de Varredura por Sonda (SPM³).

¹Standard Hydrogen Electrode - SHE.

²Atomic Force Microscope - AFM.

³Scanning Probe Microscope - SPM.

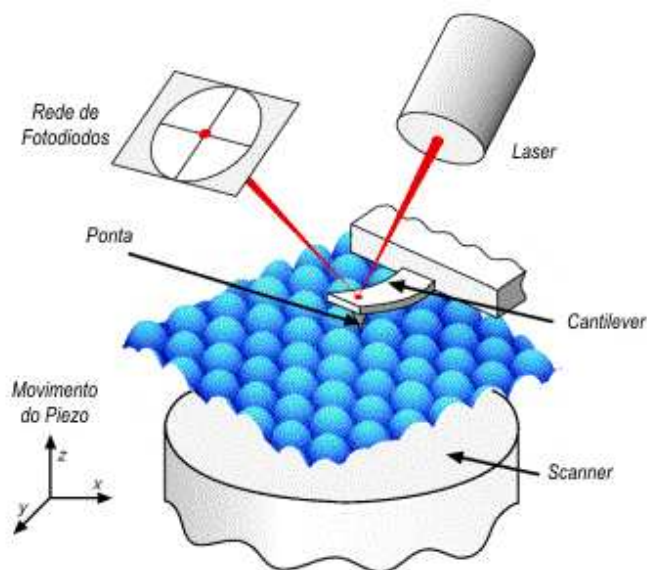


Fig. 2.2: Esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica [36].

As figuras e medidas com o AFM revelam apenas a superfície da amostra mas, ainda assim, mostram importantes características das amostras, pois a superfície será a responsável pela interface com outros materiais que venham a ser depositados e por isso tem influência nas propriedades do dispositivo [34, 35].

O AFM funciona através da medida da distância de uma ponta que interage com a superfície do material. Esta ponta realiza uma varredura na superfície. O controle da força entre a ponta e a superfície da amostra é feito através de dois sistemas. O primeiro sistema é o controle da base piezoelétrica em que fica o suporte da amostra, e este sistema também dá o direcionamento (x, y, z) da amostra. O segundo sistema é constituído pelo laser que incide na parte de cima da ponta e é refletido para uma matriz de fotodetectores. Este último sistema é apenas de medida da altura e da deflexão da ponta, pois a base da ponta não se desloca (Fig. 2.2). Todo o processo de medida é internamente controlado com um sistema de retroalimentação, de maneira a manter os parâmetros conforme sejam necessários/úteis ao operador [36]. Com as informações obtidas pelos dois sistemas, o computador calcula e fornece os dados da topologia da superfície e da outras possíveis informações como a deflexão

da ponta ou um contraste de fase (quando disponíveis).

Existem alguns modos distintos de operação do AFM, sendo divididos basicamente em dinâmico e contato. No modo dinâmico, a ponta fica oscilando a uma frequência constante. No modo contato, a ponta fica estática. Essas modos permitem a análise de diferentes superfícies e materiais, assim como algumas propriedades, como uma possível segregação de fase ou então a realização de curvas de força em diversos pontos da amostra que possa ser analisada.

As medidas de AFM desta dissertação foram realizadas com o equipamento Shimadzu SPM 9500J3 existente no Departamento de Física da UFPR, no modo dinâmico.

2.3 Medidas Óticas

Absorbância

A absorbância α de uma amostra é definida como a potência óptica absorvida dividida pela potência emitida e pode ser expressa por meio da transmitância [37].

$$\alpha = 1 - \tau \quad . \quad (2.2)$$

Sendo τ a transmitância de uma amostra, que é definida como a razão entre a quantidade de luz que passa pela amostra pela quantidade de luz que incide na amostra [37]

$$\tau = \frac{P_{tr}}{P_0} \quad , \quad (2.3)$$

sendo P_{tr} e P_0 a potência radiante transmitida e incidente, respectivamente. Ambas dependem do comprimento de onda.

A medida de absorbância do material foi feita depositando um filme do material sobre uma lâmina de quartzo. A absorbância deste filme foi então medida em um espectrofotômetro, que varre o espectro eletromagnético na faixa do UV e do visível (normalmente de 200nm até 800nm).

Na absorção da luz, os elétrons são excitados e migram para os estados disponíveis. O menor valor de energia onde ocorre a absorção, em princípio, corresponde ao GAP do material do filme. Para se estimar a energia do GAP através da absorbância, é usada a seguinte relação:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad , \quad (2.4)$$

onde A é uma constante, h é a constante de Planck, E_g é a energia do GAP e n é o expoente que informa a transição ocorrida no processo. O expoente n tem os valores de 2 para uma transição direta e $1/2$ para uma transição indireta [38,39]. Em uma transição indireta, os elétrons precisam receber energia de fônons para realizar a transição.

Para se encontrar o valor, é ajustada uma reta ao princípio da curva característica do material. A extrapolação desta reta corresponde ao GAP após conversão do comprimento de onda em energia, utilizando a relação de Einstein:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad , \quad (2.5)$$

onde a frequência é igual a $\nu = c/\lambda$ onde λ é o comprimento de onda e c a velocidade da luz.

Para a realização das medidas de absorbância foi utilizado um equipamento Shimadzu UV-VIS 2401, localizado no Departamento de Química da UFPR.

Fotoluminescência

A fotoluminescência foi medida excitando o material a ser estudado com uma radiação luminosa e analisando o seu espectro de emissão. Para os materiais utilizados neste trabalho, a absorção do material se encontra na faixa do ultravioleta e o espectro de emissão está na faixa da luz visível.

A emissão de luz, quando na região do espectro visível, pode ser caracterizada com coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE [40,41]. Este diagrama

foi definido pela Comissão Internacional de Iluminação⁴, que define padrões para o sistema de iluminação e cores. Estas coordenadas são obtidas através de um cálculo com o espectro de emissão, ponderado por uma função que representa a absorção do olho humano das cores vermelha, azul e verde. Essas três cores, quando combinadas em intensidade e espectro, podem formar outras cores e tons. Diferentes combinações de espectros também podem resultar na mesma cor, dando a mesma impressão para o olho humano. Este processo da visão humana é chamado de Metamerismo.

O equipamento utilizado nestas medidas foi um Hitachi Fluorimeter F-4500, que utiliza uma lâmpada de Xenônio a qual tem uma forte emissão no ultravioleta, juntamente com um monocromador para excitar a amostra e um outro monocromador associado a uma fotomultiplicadora para obter o espectro de emissão.

Eletroluminescência

Neste caso da eletroluminescência é aplicada uma tensão elétrica ao material, de modo que este emita luz. Esta luz é captada pelo equipamento. A medida de eletroluminescência foi realizada com o mesmo equipamento utilizado para a fotoluminescência, porém, a lâmpada do equipamento não é utilizada. A passagem dos cabos que são ligados à amostra é através de uma entrada na câmara, que é então obstruída para evitar a incidência de luz.

2.4 Construção do Dispositivos

Os dispositivos formados por materiais orgânicos neste trabalho consistem basicamente de três camadas distintas em sanduíche e foram construídos sobre um substrato de vidro alcalino coberto com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) [42]. As etapas do processo de construção são descritas abaixo e mostradas nas Figs. 2.3, 2.4 e 2.5. A camada de FTO foi corroída para

⁴No original, Commission Internationale de l'Eclairage, CIE.

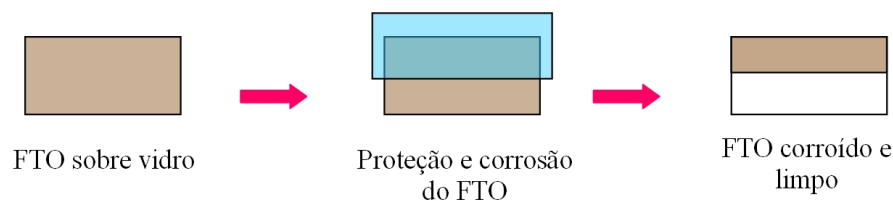


Fig. 2.3: Processo de padronização do Substrato e corrosão do FTO.

minimizar as chances de curto-circuito e também para delimitar a área ativa. O processo de corrosão foi feito seguindo as seguintes etapas:

- Proteção da parte a ser utilizada com fita adesiva;
- Cobertura da parte a ser atacada com uma suspensão de pó de zinco em água;
- Corrosão do substrato em uma solução de ácido clorídrico de $\sim 50\%$;
- Remoção da fita adesiva e limpeza do substrato com TL1. Esta solução é composta de 5 partes de água destilada, 1 parte de peróxido de hidrogênio e 1 parte de hidróxido de amônio. As partes são misturadas junto com os substratos e a solução é deixada ferver durante aproximadamente 20 minutos.

Após a limpeza do FTO foi feita a deposição do filme através da deposição e centrifugação desta solução (*spin coating*) sobre o substrato. O substrato é rotacionado controladamente, fazendo com que a solução se espalhe uniformemente. O solvente evapora e é formado o filme do material a ser estudado (Fig. 2.4). Utilizou-se um *spin-coater* feito no próprio laboratório.

Para o *spin-coating* destas moléculas foi utilizado o solvente clorofórmio (HCCl_3). A concentração usada foi de 10 g/l de massa de moléculas por volume do solvente. Foram feitos alguns testes adicionais, sendo que as moléculas podem ser dissolvidas em outros solventes orgânicos, como acetona e acetonitrila, porém a solubilidade é claramente menor. Esta versatilidade aumenta o potencial de uso destas moléculas, pois pode-se depositá-las sobre outros materiais (como polímeros

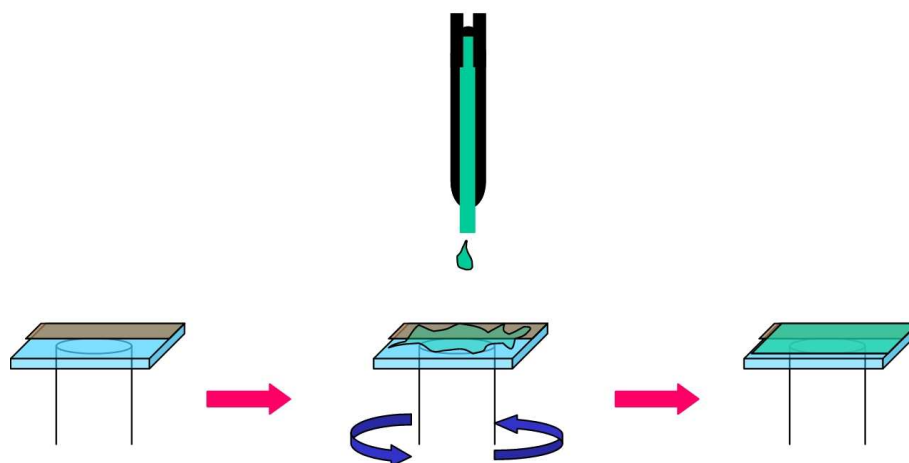


Fig. 2.4: Processo de deposição das camadas orgânicas através da centrifugação.

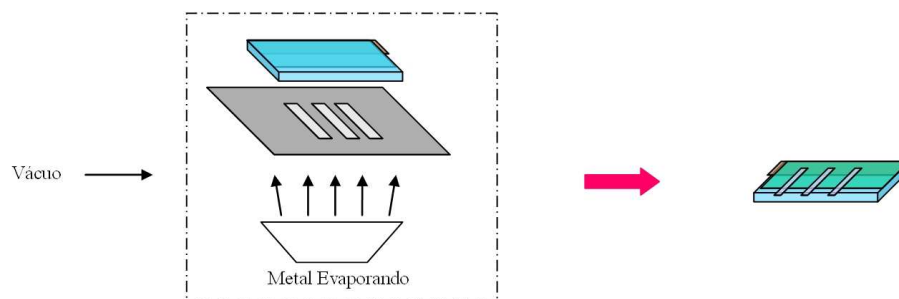


Fig. 2.5: Processo de deposição do contato metálico é feito em uma câmara de alto vácuo.

eletroluminescentes) que sejam solúveis apenas em clorofórmio, apenas mudando o solvente.

Após o *spin-coating* do filme orgânico, a amostra foi levada a uma evaporadora, onde foi depositada uma camada de alumínio que constituía o eletrodo superior, completando, assim, o sanduíche (Fig. 2.5). Este último contato é geometricamente estruturado com uma máscara.

Como resultado, temos a estrutura de um dispositivo típico representada nas Figs. 2.6 e 2.7.

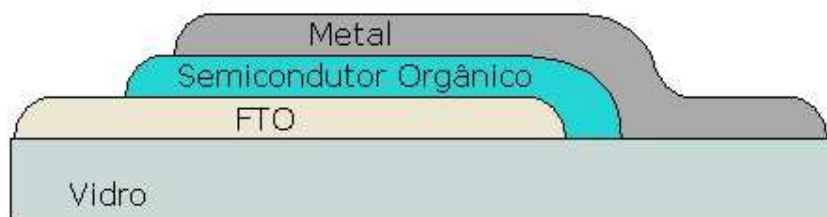


Fig. 2.6: Esquema de um dispositivo monocamada em que o material semiconductor se encontra entre uma camada de FTO e uma camada de metal que injetarão cargas no material.



Fig. 2.7: Foto de um dispositivo de PHACE ao lado de uma moeda de R\$ 1,00 para comparativo do tamanho.

Na construção de dispositivos podem ser colocadas outras camadas de materiais com o intuito de melhorar a eficiência, porém elas podem aumentar a tensão em que o material passa a emitir luz [16]. Nos dispositivos de NPPOX foi utilizada apenas uma camada do polímero condutor PEDOT-PSS sobre o FTO.

2.5 Medidas Eléctricas

2.5.1 Densidade de corrente versus tensão

As medidas eléctricas nos dispositivos foram feitas aplicando potenciais eléctricos sobre os eletrodos da amostra e medindo a corrente resultante. Estas medidas

foram realizadas com dois conjuntos de equipamentos, um Picoamperímetro/Fonte de tensão Keithley, modelo 6487 e, para valores maiores de tensão, uma fonte de tensão Agilent E3643A, associada a um multímetro Agilent 34401A.

2.5.2 Análise das medidas eléctricas

A metodologia utilizada para a análise dos dados das medidas eléctricas foi a seguinte:

Regime limitado por armadilhas

A corrente no material no regime de armadilhas distribuídas exponencialmente em energia é dada por:

$$J_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{1-m} \left(\frac{\varepsilon m}{N_t(m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}, \quad (2.6)$$

sendo $m+1$ o expoente que rege a curva $J \times V$, q a carga e m a massa dos portadores de carga.

Tendo obtido o valor de m , obtido do gráfico em escala logarítmica, é feita uma estimativa da relação $N_{LUMO} \mu_n$. Com a obtenção deste valor, é usado o valor de N_{LUMO} (neste trabalho foi utilizado um valor comum para moléculas [43], porém isto pode ser calculado ou obtido por outros experimentos) e então tem-se a mobilidade dos portadores de carga.

Sendo a condução de corrente limitada devido às armadilhas, há uma região de transição entre o regime ôhmico e o regime devido a estas. Esta tensão de transição é obtida mudando o gráfico de escala linear para logarítmica nos dois eixos, onde são obtidos os expoentes das curvas. A partir desta tensão pode ser estimado a densidade de armadilhas no material através da relação que é encontrada igualando as equações do regime ôhmico e do regime limitado por armadilhas. Este resultado é mostrado abaixo e é dependente de m , a tensão de transição e da espessura da amostra:

$$N_T \approx m \left(\frac{2m+1}{m} \right)^{\frac{m+1}{m}} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 V_T}{e d^2}, \quad (2.7)$$

onde V_T é a tensão de transição, d é a espessura da amostra, e a carga elementar, ε a constante dielétrica do material e ε_0 é a permissividade do vácuo.

Regime limitado pelo contato

Para este regime de condução, conforme descrito no Capítulo 1, a densidade de corrente na amostra é dada pela equação:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\varphi)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar F}\right) , \quad (2.8)$$

onde F é o campo eléctrico, dado por V/d .

A aplicação deste modelo na curva $J \times V$ na polarização direta é feita construindo um gráfico de $\ln(J/F^2)$ versus $1/F$, gerando uma região linear em altos campos.

$$\ln\left(\frac{J}{F^2}\right) = -\frac{4\sqrt{2m^*}(q\varphi)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar} \frac{1}{F} . \quad (2.9)$$

O coeficiente angular da reta formada é definido por constantes e pela altura de barreira presente na interface φ .

Capítulo 3

Resultados Experimentais

Neste capítulo são mostrados e discutidos os resultados obtidos com dispositivos e filmes formados com moléculas PHACE e NPPOX. A discussão tem a seguinte seqüência:

- Medidas ópticas: mostrando os resultados de absorbância e fotoluminescência;
- Medidas do potencial de oxidação do PHACE: medida realizada com a técnica de voltametria cíclica;
- Medidas Elétricas: parte que são mostrada as curvas de corrente versus tensão e espectro de eletroluminescência;
- Medidas Morfológicas do NPPOX: resultados obtidos com microscopia de força atômica nos filmes de NPPOX.

3.1 Medidas Ópticas: Absorbância e Fotoluminescência - Filmes

Abaixo apresentamos gráficos típicos da transmitância das moléculas em filme. Os resultados experimentais são mostrados em curvas de absorbância contra

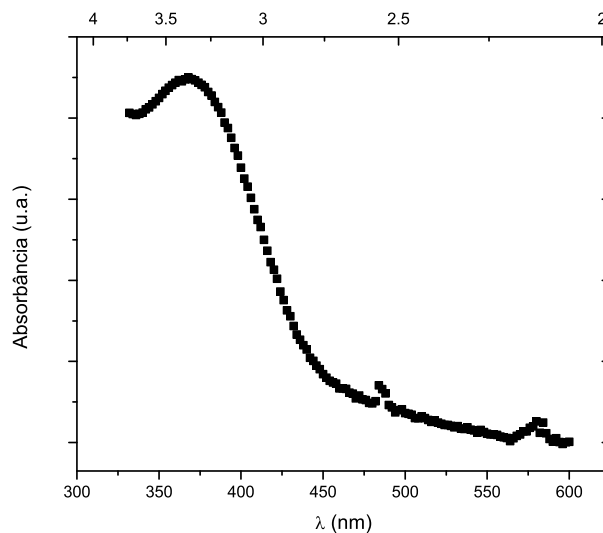


Fig. 3.1: O Gráfico de absorção da luz em filme formado por moléculas de PHACE.

comprimento de onda da luz (Fig. 3.1). A varredura do espectro luminoso é acompanhada pela medida da absorção do filme em questão, como explicado no Capítulo 2.

Observa-se que os materiais absorvem preferencialmente em comprimentos de onda próximos ao ultravioleta com razoável transparência em comprimentos de onda maiores.

Primeiramente apresentamos os resultados com a molécula PHACE.

A absorção destas moléculas PHACE no espectro visível é quase negligível, sendo que a maior absorção está na região do ultravioleta, sendo que esta absorção representa as transições eletrônicas do material. Através dos gráficos de absorção, elevados aos expoentes 2 e 1/2 (Fig. 3.2) foram feitas estimativas, utilizando a técnica descrita no Capítulo 2, dos valores do GAP de energia. Para o filme da molécula PHACE foi encontrado o valor de 2,8 eV, que corresponde ao comprimento de onda de 440 nm.

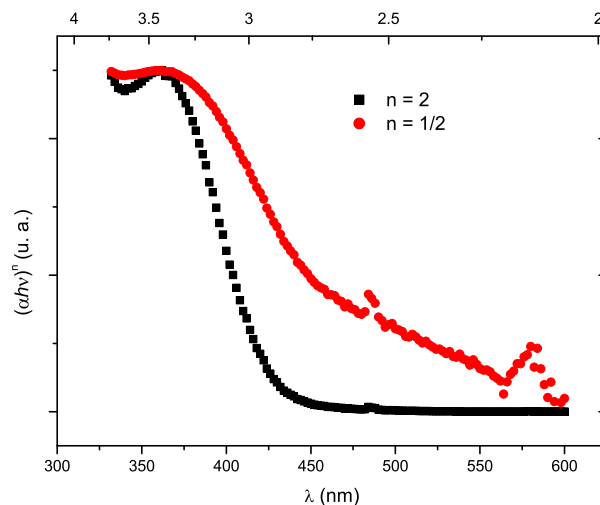


Fig. 3.2: Absorção com expoentes 2 para transição direta e 1/2 para transição indireta. O limiar de absorção dá uma estimativa do valor do GAP de energia de 2,8 eV.

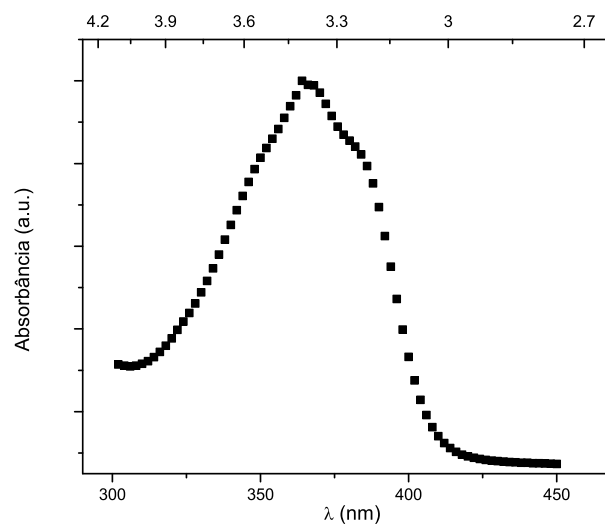


Fig. 3.3: Espectro de absorção do NPPOX. A molécula não apresenta absorção no espectro visível.

As Figs. 3.3 e 3.4 apresentam o resultado típico do filme de moléculas NP-POX. Neste caso, a análise dos dados da curva 3.4 informam um GAP típico de 3,1 eV, que corresponde a um comprimento de onda de 402 nm.

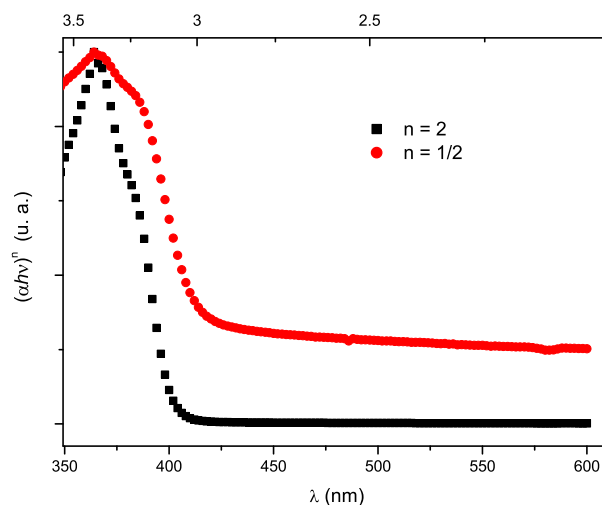


Fig. 3.4: O GAP direto estimado para este semicondutor é de 3,1 eV.

As análises por fotoluminescência dos filmes são apresentadas a seguir. Embora as curvas de fotoluminescência e absorvância sejam parecidas, a informação que cada análise fornece é diversa, conforme já discutido no Capítulo 2.

Na Fig. 3.5 está o espectro de fotoluminescência do filme de PHACE.

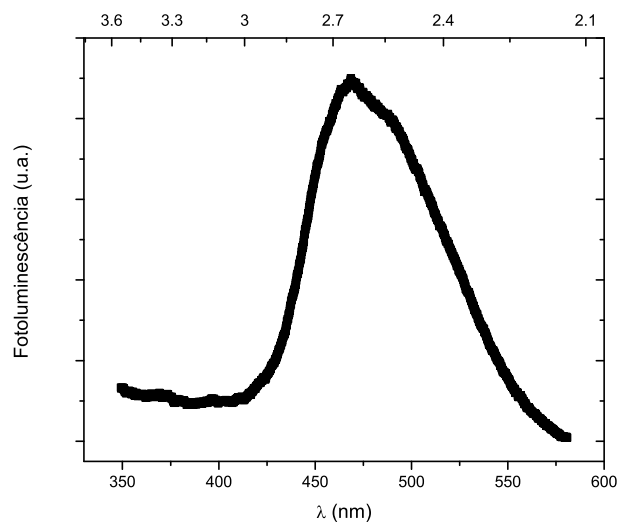


Fig. 3.5: Espectro de emissão do PHACE, com o seu pico em 470 nm.

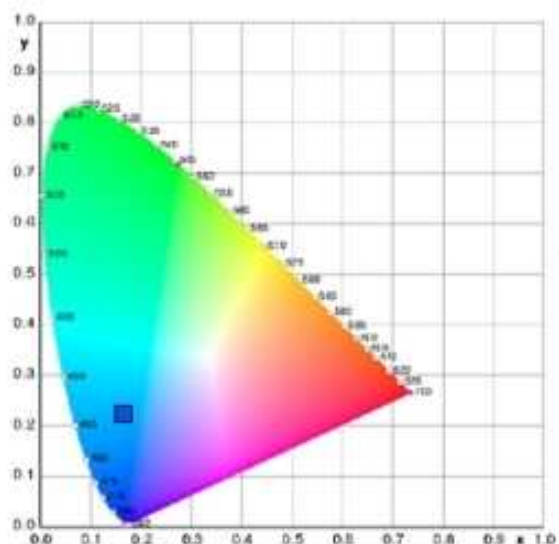


Fig. 3.6: O quadrado marca a coordenada no Diagrama CIE para espectro de fotoluminescência do PHACE em filme.

Neste espectro pode ser observado um pico de fotoluminescência na faixa do espectro visível. Ponderando este gráfico com o espectro de absorção característico do olho humano através de um software, é possível localizar a faixa de luz emitida pelo filme em determinada região do diagrama CIE, conforme mostrado na Fig. 3.6.

A medida de fotoluminescência foi realizada também para o filme de NPPOX e o resultado típico da medida está na Fig. 3.7. Os espectros para os filmes das duas moléculas distintas são muito similares. O espectro representado na Fig. 3.7 quando convoluido com funções específicas dá uma impressão ao olho humano que é representada no diagrama CIE da Fig. 3.8.

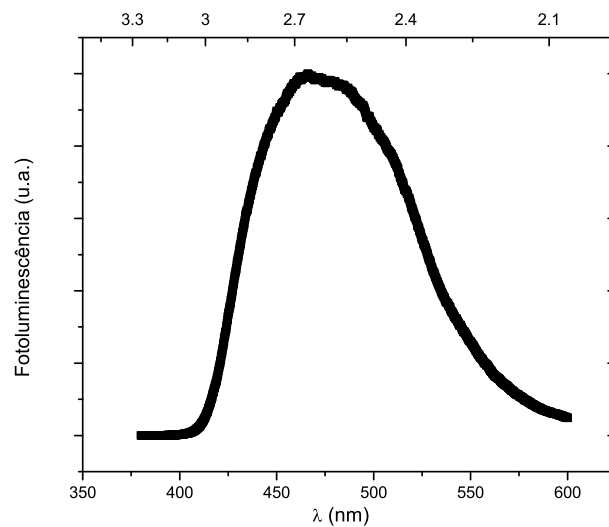


Fig. 3.7: Espectro de fotoluminescência de um filme formado por moléculas de NPPOX.

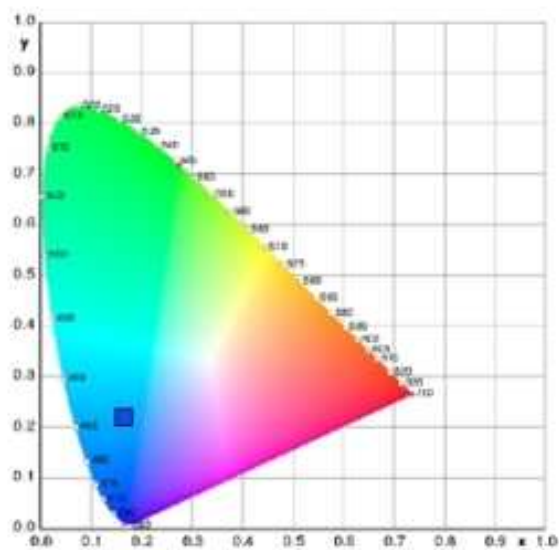


Fig. 3.8: Digrama CIE para a fotoluminescência do NPPOX.

A molécula PHACE apresenta um GAP de 2,8 eV e, tendo uma absorção na faixa do violeta e do ultravioleta, apresenta fotoluminescência na faixa do azul. Já a molécula de NPPOX tem um GAP de 3,1 eV e uma absorção apenas na região do

ultravioleta. Apesar das moléculas apresentarem composição e estruturas químicas bastante diferentes, elas apresentam suas região de absorção e GAP de energia próximos, assim fotoluminescência na mesma região do espectro, resultando praticamente na mesma emissão azul.

3.2 Medidas do Potencial de Oxidação do PHACE - Moléculas em Grafite

Como foi discutido no Capítulo 2, a medida de voltametria cíclica é utilizada para determinar o potencial de oxidação do material. Este valor é então relacionado com o GAP do semicondutor orgânico.

Neste trabalho não foi possível obter o potencial de redução, pois a medida apresentava ruídos e a redução da própria solução, o que permite apenas a obtenção do valor da energia do orbitais HOMO.

Na Fig. 3.9 está o gráfico resultante de medida típica realizada.

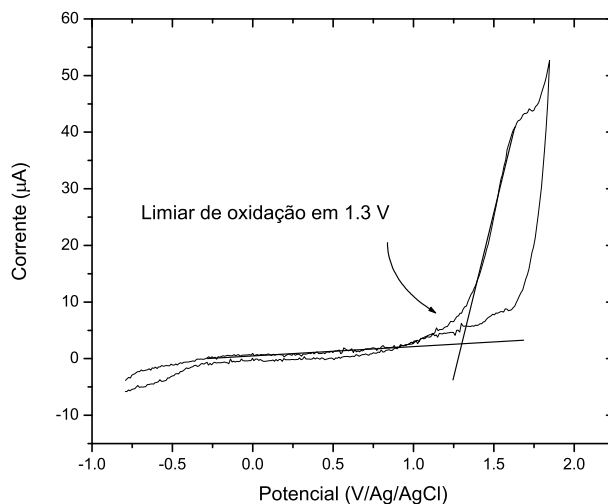


Fig. 3.9: Voltamograma da molécula misturada à pasta de carbono. O limiar é usado para estimar o nível energético superior da banda de valência do material.

Usando o limiar de oxidação de 1,3V do material PHACE foi possível estimar os níveis de energia da borda da banda de valência em 5,7 eV em relação ao potencial de vácuo.

3.3 Medidas Eléctricas - Dispositivos

Na seqüência deste trabalho serão apresentados resultados obtidos com dispositivos feitos com as moléculas depositadas por centrifugação de solução.

3.3.1 PHACE

Medidas de $I \times V$ do PHACE

As medidas de corrente *versus* tensão resultaram em vários gráficos, todos com comportamento similar ao da Fig. 3.10. A corrente na polarização direta (com a tensão positiva sendo aplicada sobre o FTO) está graficada em escala logarítmica na Fig. 3.11.

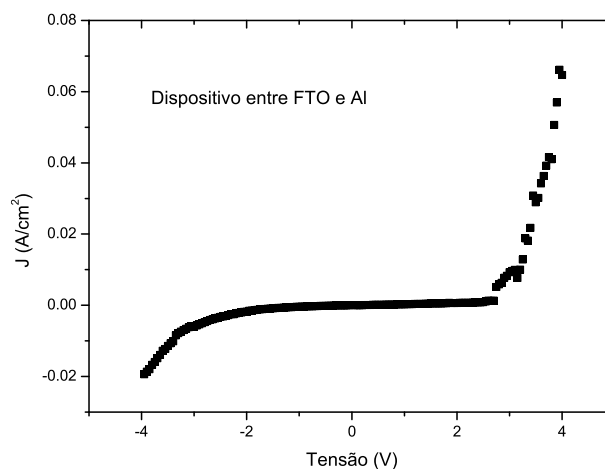


Fig. 3.10: Gráfico de $I \times V$ da amostra. Na polarização direta, o contato positivo é o FTO.

Na Fig. 3.11 podemos observar que a corrente depende da tensão com com-

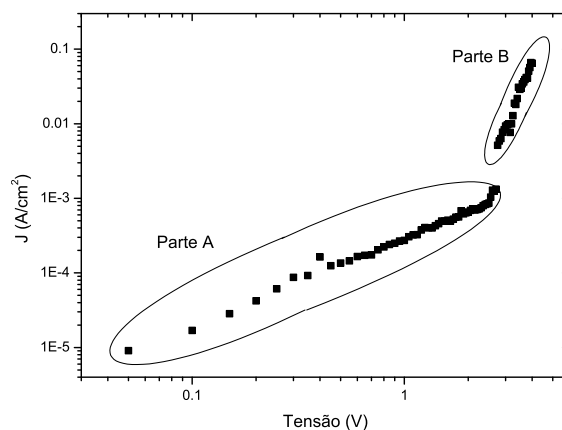


Fig. 3.11: Gráfico da Fig. 3.10 em escala logarítmica.

portamentos distintos para o caso da polaridade direta e a baixos campos. Esta dependência é investigada analisando-se os expoentes para cada inclinação da curva no gráfico duplo-logaritmo. Isto é feito nas Figs. 3.12 e 3.13.

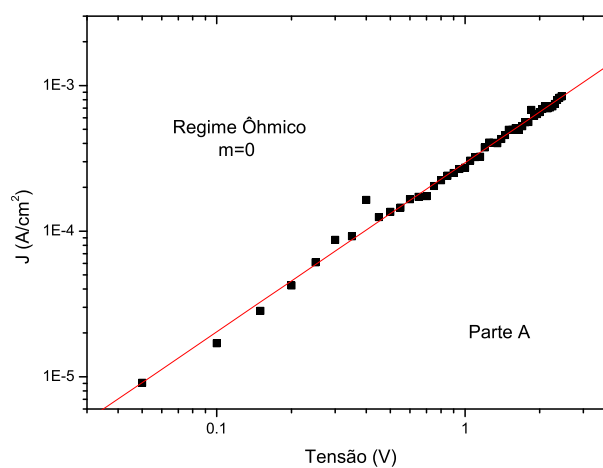


Fig. 3.12: Primeira parte da curva mostrada na Fig. 3.11.

Esta variação do expoente da curva $J \times V$ é observado uma dependência da corrente em função do potencial na forma de uma lei de potência, sendo assim dada

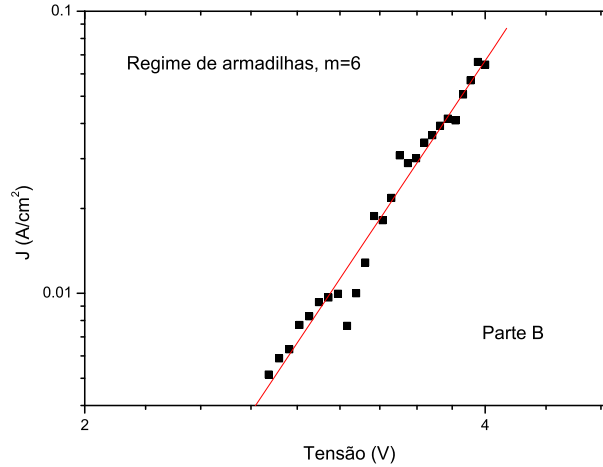


Fig. 3.13: Segunda parte da curva mostrada na Fig. 3.11.

por:

$$J \propto V^{m+1} \quad (3.1)$$

As duas partes da curva mostram expoentes bem diferentes. A primeira parte tem um comportamento bem próximo a ôhmico, com $m \approx 0$, e o segundo apresenta um valor de $m \approx 6$, indicativo que nessa região a corrente pode ser limitada pelo preenchimento de armadilhas.

Outros dispositivos com as mesmas características mostram um comportamento similar, com um gráfico dividido em duas ou mais partes, sendo a primeira sempre próxima a um comportamento ôhmico e as outras partes apresentando um expoente que varia entre 4 e 9. Estes resultados sugerem que a corrente nestes dispositivos é limitada por armadilhas no interior do material [27,44].

Apesar da variação do expoente, a região (tensão) de transição entre os regimes permanece aproximadamente constante e próxima a 2,5 V. Através deste resultado é possível fazer uma estimativa da densidade de armadilhas no material, usando a tensão de transição de regimes, através da equação abaixo [45]:

$$N_T \approx m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{\frac{m+1}{m}} \frac{\epsilon \epsilon_0 V_T}{e L^2} \quad (3.2)$$

resultando em:

$$N_T = 3.3 \times 10^{13} \text{cm}^{-3} \quad . \quad (3.3)$$

Este valor está de acordo ao encontrado na literatura [43] para moléculas orgânicas.

Pode-se também estimar a mobilidade de cargas usando a densidade de corrente no regime limitado por armadilhas (Fig. 3.13), quando então temos que:

$$J_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{1-m} \left(\frac{\varepsilon m}{N_t(m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad , \quad (3.4)$$

Usando N_T calculado acima, foi estimado a relação ($N_{HOMO}\mu_n$), e usando N_{HOMO} aproximadamente $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ [43] é possível fazer uma estimativa da mobilidade do material, sendo encontrado o seguinte valor:

$$\mu_n = 3,7 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad . \quad (3.5)$$

Apesar do baixo valor da mobilidade em comparação com materiais comerciais, como o Alq3, este não é um fator limitante ao uso da molécula em dispositivos emissores de luz.

Estrutura de Banda

Com os valores obtidos da medida de voltametria cíclica e do espectro de absorção é possível construir um diagrama de bandas para os dispositivos utilizados (Fig. 3.14).

A medida de voltametria cíclica foi utilizada para a obtenção do valor da borda da banda de valência, ou seja, o potencial de ionização do material. Este valor, quando subtraído da energia do GAP, obtido através da absorbância, resulta na energia da banda de condução.

O diagrama de banda para os dispositivos FTO/PHACE/Al mostra uma grande barreira na interface entre os materiais e os eletrodos, o que dificulta a injeção de cargas; porém, estes eletrodos foram escolhido pela disponibilidade, pela facilidade e estabilidade no processamento e por serem já conhecidos na literatura [46, 47].

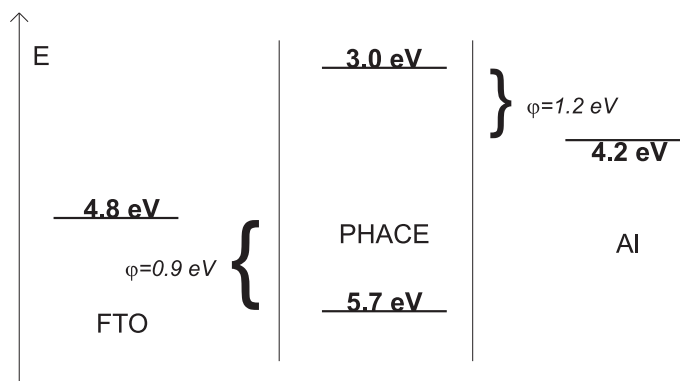


Fig. 3.14: Diagrama de energias para um dispositivo FTO/PHACE/Al. Valores de energia do FTO e Al extraídos de [50].

Eletroluminescência do PHACE

Foram obtidos vários espectros de eletroluminescência com a utilização dos dispositivos. Devido aos eletrodos utilizados, os OLEDs apresentaram baixa intensidade luminosa e muito ruído, o que dificultou a análise dos dados. Entretanto, é interessante observar que, mesmo em uma condição não-ótima, os dispositivos emitem luz.

As medidas foram realizadas aplicando uma tensão entre 12 e 20V sobre um circuito contendo o dispositivo e um resistor de 1 kOhm em série. O resistor tinha por finalidade limitar a corrente máxima no circuito. A medida era realizada logo após ser aplicada a tensão e a taxa de varredura do equipamento era alta (12000 nm/min), pois assim era possível obter o espectro.

Na Fig. 3.15 está um gráfico que mostra várias medidas do espectro juntas.

Todos os espectros obtidos estão com baixa intensidade, por esta razão apresentam bastante ruído. Muitos destes gráficos não apresentam a forma de uma gaussiana, porém quando sobrepostas as medidas, pode ser visto que todas as medidas estão na mesma região do espectro. Uma destes espectros com ruído é mostrado na Fig. 3.16.

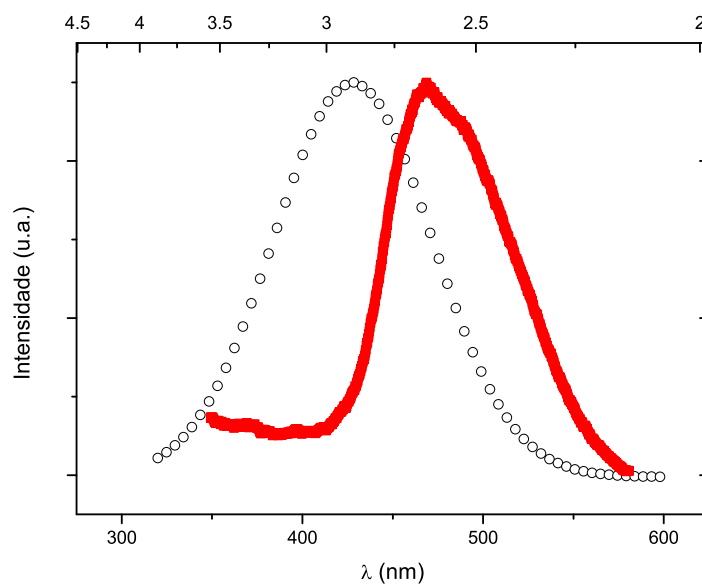


Fig. 3.15: As pontos em formato de círculo representam as medidas do espectro de eletroluminescência juntamente com a fotoluminescência em vermelho. As medidas apresentam uma diferença de aproximadamente 50 nm entre os picos.

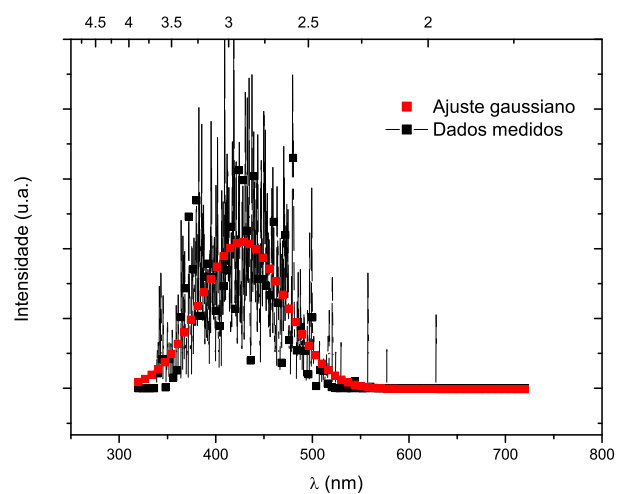


Fig. 3.16: Em preto (linha com pontos) estão os dados obtidos no experimento, em vermelho (pontos) estão os dados de um ajuste de uma curva gaussiana feito a partir dos pontos.

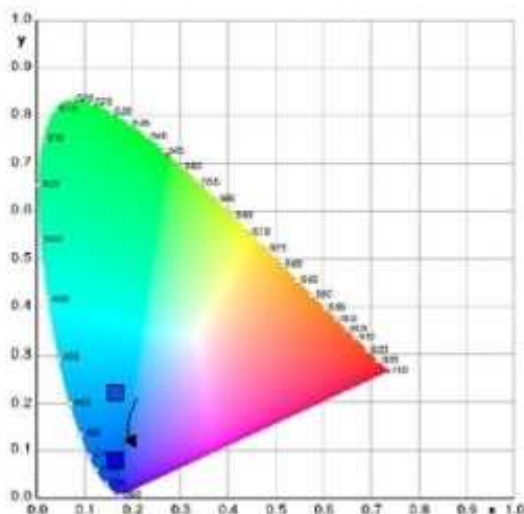


Fig. 3.17: Diagrama CIE do espectro de eletroluminescência com a fotoluminescência do PHACE, mostrando a variação entre o espectro de fotoluminescência e a eletroluminescência.

Para resolver o problema do ruído, foi utilizado um ajuste gaussiano aos dados e, com os valores deste ajuste, foram obtidas as coordenadas CIE do espectro (Fig. 3.17).

Quando comparado ao espectro de fotoluminescência (Figs. 3.5 e 3.6), o pico de eletroluminescência está deslocado para o azul. Esta diferença entre os espectros se dá pelo diferente tipo de excitação das moléculas, com a injeção de portadores dos eletrodos no filme de moléculas, a aplicação de um campo elétrico, efeito de aquecimento devido a corrente que passa pela amostra. Estes fatores corroboram para um desvio do valor de pico dos espectros de foto e eletro luminescências resultantes.

3.3.2 NPPOX

Medidas de $I \times V$

As medidas de corrente contra tensão nas amostras foram realizadas com dispositivos (Ni ou FTO)/PEDOT-PSS/NPPOX/Al, conforme descrito no Capítulo 2. Não foram observadas diferenças nos resultados para o eletrodo de FTO ou Níquel,

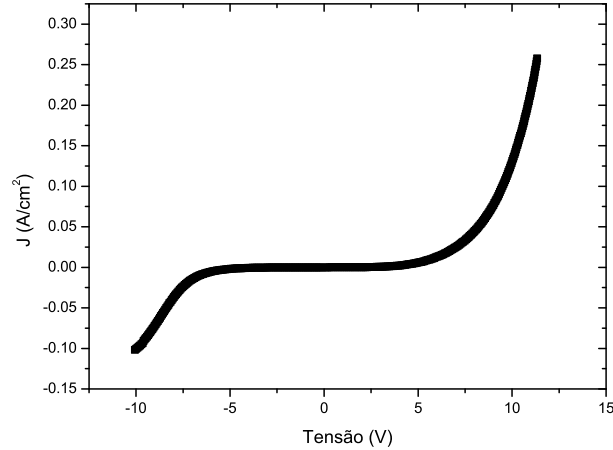


Fig. 3.18: Curva de $I \times V$ de um dispositivo de Ni/PEDOT/NPPOX/Al.

pois foi utilizado o polímero condutor PEDOT-PSS com a camada injetora de buracos em ambos os casos [48]. Um gráfico típico é apresentado na Fig. 3.18.

Podemos observar que a densidade de corrente nos dispositivos de NPPOX, que são similares aqueles de PHACE, apresentam um comportamento diferente em relação a estes (ver Figs. 3.10 e 3.11), não apresentando uma região de variação do expoente da curva. Isto indica uma limitação no transporte devido aos eletrodos e não pela mobilidade do material, pois a curva experimental não apresenta uma dependência com uma lei de potências. Para verificar esta hipótese foi testado um modelo de injeção limitado pelo contato, o modelo de Fowler-Nordheim.

Neste modelo a corrente é dada pela expressão:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\varphi)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar F}\right) . \quad (3.6)$$

Para a aplicação deste modelo na curva $J \times V$ na polarização direta é construído um gráfico de $\ln(J/F^2)$ versus $1/F$, onde o campo elétrico F é obtido a partir da razão V/d , sendo a espessura $d = 140$ nm. A massa efetiva m^* foi considerada como igual a massa do elétron livre. Este tratamento é mostrado na Fig. 3.19.

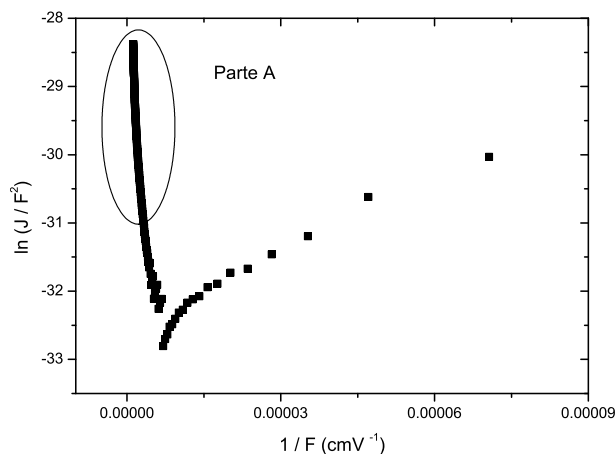


Fig. 3.19: Gráfico do logaritmo da densidade de corrente dividido pelo quadrado do campo elétrico versus o inverso do campo. Este gráfico precisa ser linear a altos campos (parte A) para respeitar o modelo.

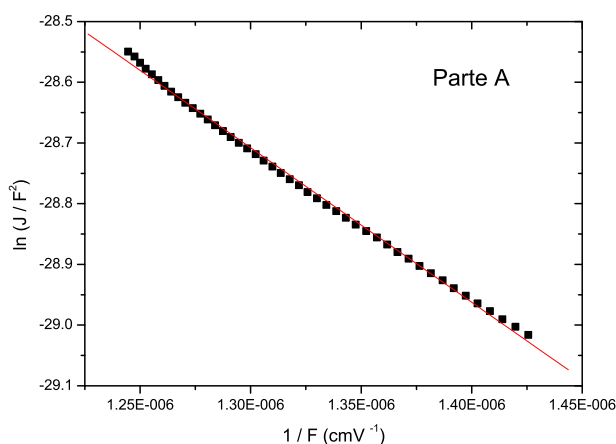


Fig. 3.20: Região inicial do gráfico 3.19 (parte A), mostrando a linearidade no final do gráfico com uma reta ajustada aos pontos.

Selecionando a região de altos campos da Fig. 3.19 (parte A), é possível encontrar uma região quase linear, mostrada na Fig. 3.20.

A análise desta figura permite a determinação da altura da barreira formada

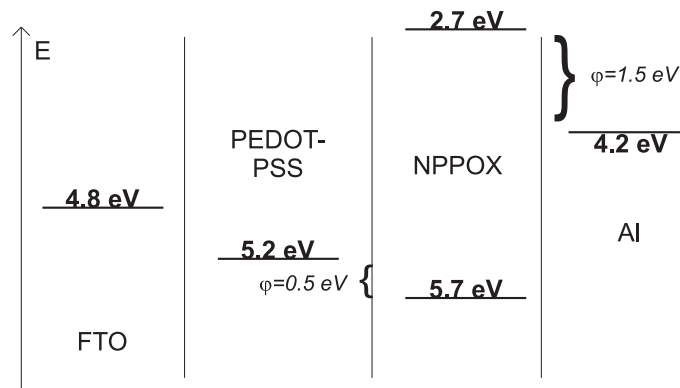


Fig. 3.21: Diagrama de banda como os níveis de energia do NPPOX. Valores extraídos de [50].

entre o material e o eletrodo injetor através da equação abaixo:

$$\ln \left(\frac{J}{F^2} \right) = - \frac{4\sqrt{2m^*} (q\varphi)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar} \frac{1}{F} \quad . \quad (3.7)$$

Desta forma, a altura de barreira pode ser estimada como sendo:

$$\varphi \approx 0,5 \text{ eV} \quad . \quad (3.8)$$

Estrutura de Bandas

A barreira de potencial de 0.5 eV encontrada através das medidas de corrente *versus* tensão é devido a diferença entre a função trabalho do PEDOT-PSS e o potencial de ionização do filme de NPPOX. Através destes resultados, juntamente com o GAP óptico do filme NPPOX, tornou-se possível a construção de um diagrama de bandas para os dispositivos utilizados na obtenção das curvas de corrente *versus* tensão. Este diagrama é apresentado na Fig. 3.21.

Este diagrama mostra uma grande barreira de potencial entre o eletrodo de alumínio e o filme de NPPOX, resultando em um grande desequilíbrio na injeção entre os portadores positivos e negativos de carga. Este desequilíbrio influencia nas características de emissão do dispositivo, fazendo com que o transporte de cargas seja de apenas um tipo de cargas.

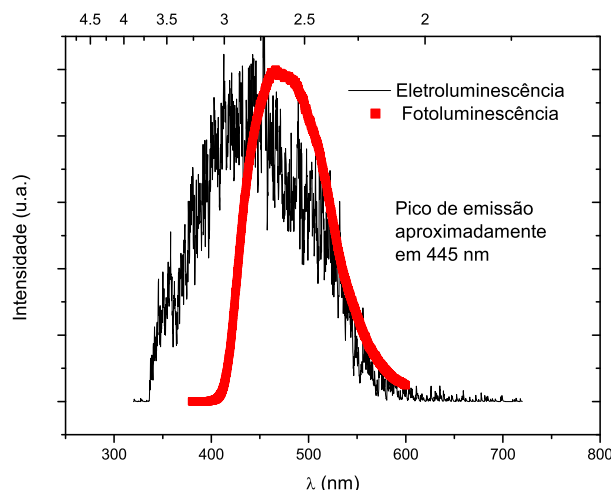


Fig. 3.22: Espectro de eletroluminescência medido para NPPOX. Para comparação os dados são apresentados juntamente com a fotoluminescência do filme de NPPOX. O gráfico de eletroluminescência apresenta bastante ruído.

Medidas de Eletroluminescência

As medidas de eletroluminescência desta molécula foram realizadas de maneira similar às do PHACE. O dispositivo usado era constituído por um sanduíche FTO/PEDOT-PSS/NPPOX/Al. Estas medidas foram realizadas com uma alta taxa de varredura (2400 nm/min) e aplicando uma tensão entre 12 e 35 V. Os resultados encontrados contêm bastante ruído, porém sempre apresentaram a mesma faixa de emissão, mostrada abaixo (Fig. 3.22).

Também foi estudado um outro dispositivo adicional para fins de comparação, na qual o eletrodo de alumínio foi substituído por um de cálcio para aumentar a injeção de elétrons. Este dispositivo de FTO/PEDOT/NPPOX/Ca/Al, de fato, apresentou uma maior intensidade de eletroluminescência, indicando que houve uma injeção bem maior de portadores negativos. Também observou-se que a corrente para uma mesma tensão foi maior. Com o aumento do número de portadores de carga, o filme fica polarizado, aumentando a probabilidade dos éxcitons se recombinarem radiativamente contribuindo para o aumentar a intensidade luminosa e podendo tam-

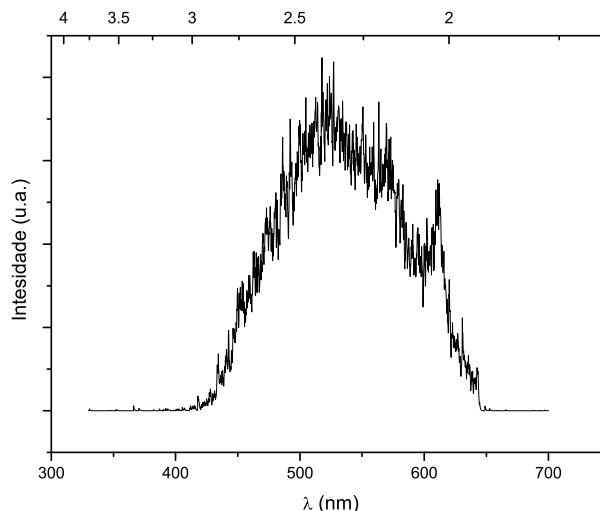


Fig. 3.23: Espectro de eletroluminescência de um dispositivo FTO/PEDOT/NPPOX/Ca/Al. O cálcio tem uma função trabalho baixa (aproximadamente 2.9 eV) [49]. Nesta amostra foi aplicada uma tensão de 20V.

bém, alterar o espectro de eletroluminescência. O gráfico é apresentado na Fig. 3.23. Apesar do dispositivo com cálcio apresentar uma intensidade maior, cada experimento de eletroluminescência durava apenas alguns minutos, pois o dispositivo se degradava e parava de emitir luz. Isto ocorre provavelmente devido ao fato do dispositivo ser fabricado em atmosfera ambiente e o contato de cálcio ser muito reativo com o oxigênio.

O espectro acima tem uma visualização representada por um quadrado no diagrama CIE da Fig. 3.24.

Devido a não estabilidade do eletrodo de cálcio, nos dispositivos feitos com este eletrodo não foi possível a obtenção das curvas de $I \times V$, pois foi privilegiada a obtenção do espectro de eletroluminescência. Porém, como já dissemos, a intensidade luminosa foi maior, comparada com dispositivos feitos com eletrodos de Al, o que leva a concluir que o cálcio promove uma melhor injeção de elétrons no material, pois a função trabalho do cálcio ($\Phi_{Ca} = 2.9$ eV) [49] tem uma energia diferente da encontrada no alumínio ($\Phi_{Al} = 4.2$ eV) [50]. Diferentes processos de injeção de

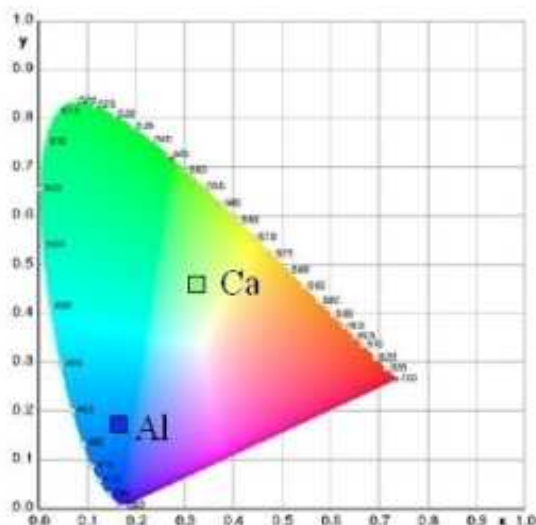


Fig. 3.24: O quadrado representa a coordenada CIE para o dispositivo com cálcio, juntamente com o dispositivo com alumínio.

cargas possibilitam uma maior recombinação de éxcitons no interior do filme. Além disto, em comparação com o dispositivo feito com alumínio, o método de deposição do contato foi alterado, sendo utilizado o método de evaporação resistiva no lugar do feixe de elétrons usado para as amostras de alumínio. Os métodos apresentam diferenças que podem alterar os resultados, pois ainda que seja utilizado o mesmo método, pode-se obter resultados diferentes devido apenas à variação da taxa de evaporação do material [45].

3.4 Análise Morfológica do NPPOX - Filmes

Uma característica interessante, mas não necessariamente útil para dispositivos com moléculas de NPPOX, é a tendência à cristalização que estas apresentam. Um filme formado por estas moléculas tende a cristalizar mesmo em temperatura ambiente, como é mostrado na Fig. 3.25. Esta foto foi obtida colocando um filme de NPPOX depositado sobre um lâmina de quartzo entre dois polarizadores cruzados e mostra a cristalização irregular do filme de NPPOX devido ao substrato não ser

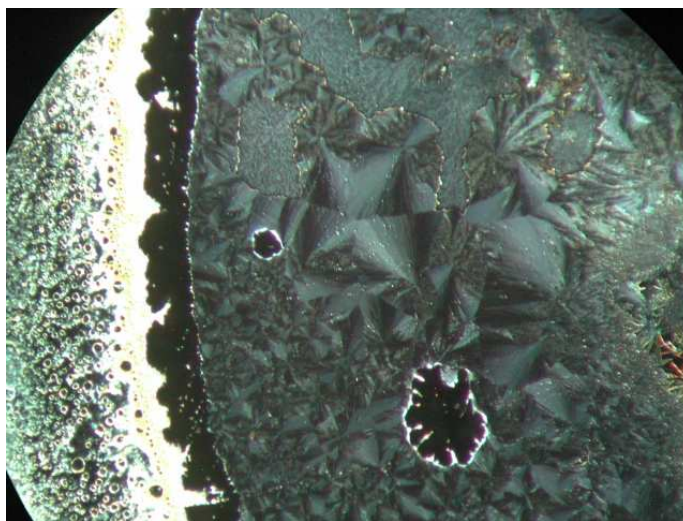


Fig. 3.25: Foto do filme sobre lâmina de quartzo entre dois polarizadores cruzados.

mono-cristalino. Alguns filmes feitos sobre silício cristalino mostram uma cristalização mais homogênea.

A cristalização é um fenômeno também encontrado em outros materiais [51]. Um método simples para evitar a cristalização é o de misturar a molécula com uma matriz de polímero isolante [52]. Para isto, foi utilizado o Poli(metacrilato de metila) (PMMA).

Esta mistura rendeu de imediato uma mudança no espectro de fotoluminescência, alterando o pico de emissão em 36 nm para a região do violeta, como pode ser observado na Fig. 3.26. Observam-se também mudanças na morfologia dos filmes formados com esta mistura com relação ao filme original, como mostram as Figs. 3.27(a)-(d) obtidas por AFM. Nestas medidas foi observado que o filme formado apenas pelas moléculas de NPPOX tinha uma mudança na sua morfologia, mudando de um filme plano com picos (Fig. 3.27(a)) para um filme rugoso com trilha (Fig. 3.27(c)) após uma semana de observação. Estas trilhas são evidências da cristalização. No filme formado pela blenda PMMA-NPPOX (Figs. 3.27(b) e (d)) não houve nenhuma mudança detectável, sendo que o filme mantém a sua forma inicial.

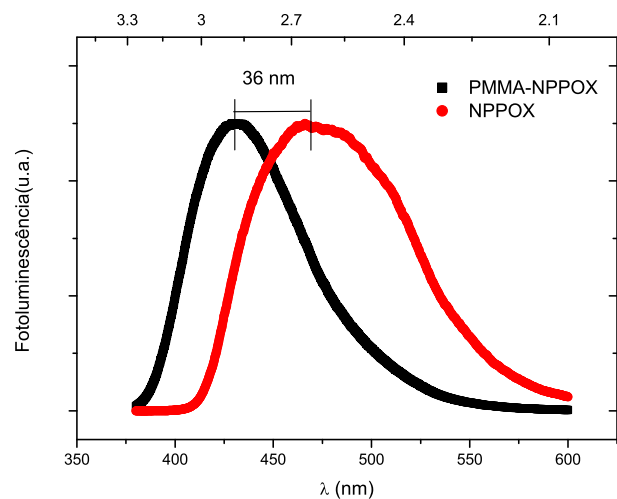


Fig. 3.26: Espectro de fotoluminescência da blenda (pontos pretos) e apenas do filme de moléculas (pontos vermelhos).

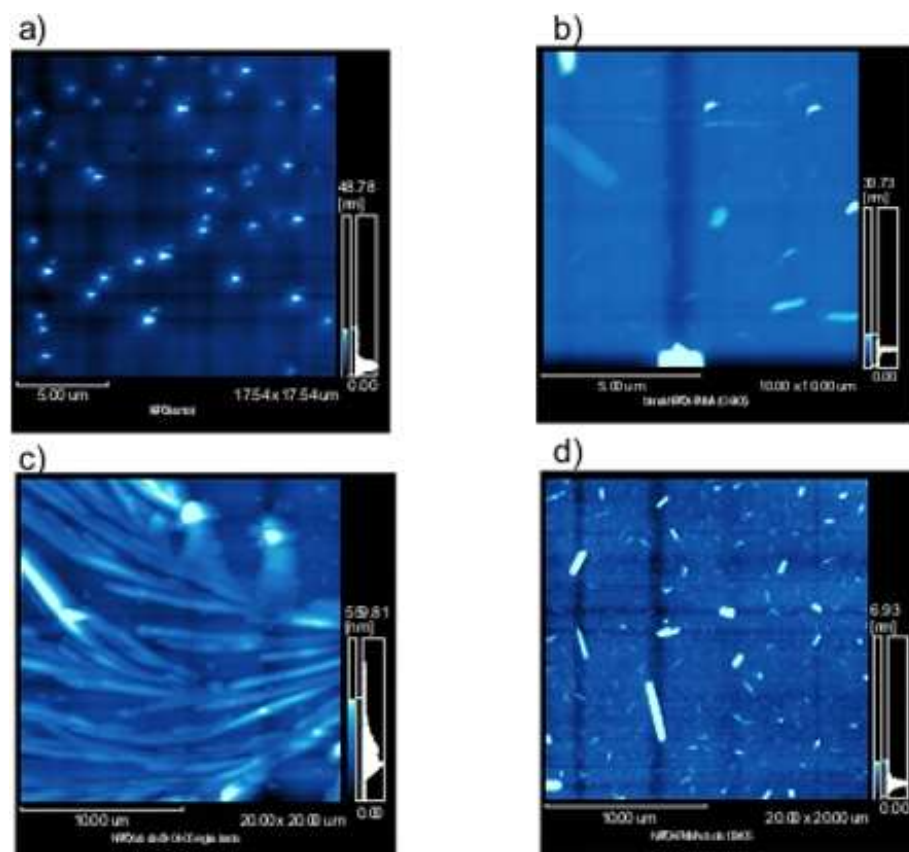


Fig. 3.27: Medidas de AFM: As imagens (a) e (b) foram feitas no mesmo dia da deposição, as imagens (c) e (d) foram feitas uma semana depois. As imagens mostram a evolução dos filmes de NPPOX [imagens (a) e (c)] e a estabilidade dos filmes da blenda PMMA-NPPOX [imagens (b) e (d)].

Apesar da blenda PMMA-NPPOX possuir uma boa fotoluminescência e estabilidade, os dispositivos OLEDs construídos com este material ficaram bastante resistivos devido ao polímero isolante PMMA. Devido a esta baixa condutividade e, conseqüentemente, uma baixa eletroluminescência, não obtivemos as curvas de corrente versus tensão e os espectros de eletroluminescência.

Conclusões

Neste trabalho foram apresentados e caracterizados dois materiais para a confecção de dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) com emissão na região azul do espectro visível.

A molécula 2,3,4,5-Tetrafenil-1-Feniletinil-ciclopentano-2,4-dienol (PHACE) apresentou em suas características elétricas uma condução limitada por armadilhas, o que possibilitou uma estimativa da densidade de armadilhas e com isso, uma estimativa da mobilidade. Comparando com a literatura, o valor da mobilidade está abaixo do encontrado para moléculas similares que já possuem aplicações comerciais como o Alq3, que tem uma mobilidade na ordem de grandeza de $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ ou da molécula NPB, que tem um mobilidade na ordem de $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$.

A molécula 4-(o-oxi-p-fenileno)-N-metil-1,8-naftalimida (NPPOX), quando em dispositivos entre PEDOT e Al, apresentou uma limitação da injeção de cargas devido a uma barreira na interface (Fowler-Nordheim). Este processo permitiu a estimativa da altura de barreira presente na interface.

Apesar destas duas moléculas apresentarem processos de injeção distintos, os resultados mostraram que as moléculas de NPPOX apresentam uma melhor condutividade, pois a limitação da condução se deve a interface do material e não devido ao material em si, como no caso do PHACE.

Os dois materiais apresentaram fotoluminescência na região azul, assim como seus espectros de eletroluminescência. Isto aumenta as possibilidades de uso destas moléculas em dispositivos emissores de luz para displays ou em associação com outros materiais para a emissão em diferentes regiões do espectro. Porém, a intensidade da

emissão destes dispositivos é baixa, pois estes dispositivos utilizados são monocamadas. Dispositivos monocamadas são necessários para o estudo das propriedades elétricas, entretanto, este dispositivos tem um grande desequilíbrio de injeção de portadores de carga positivos e negativos, o que acarreta em uma baixa eficiência da eletroluminescência.

Para melhorar a eficiência dos dispositivos é necessário ter pelo menos duas camadas de materiais que facilitem e controlem a injeção de portadores positivos e negativos, para um melhor balanço de portadores de carga.

A blenda PMMA-NPPOX evita que ocorram mudanças da morfologia do filme do NPPOX, porém, apesar de manter a estabilidade dos filmes, a matriz de PMMA é isolante e impossibilitou a obtenção das curvas de $J \times V$ e de eletroluminescência.

Trabalhos Futuros

- Construção de transistores com as moléculas, permitindo uma outra estimativa da mobilidade para a comparação, no caso do PHACE, e medição, para a molécula de NPPOX, já que não foi possível a obtenção desta através dos dispositivos.
- Dispositivos com várias camadas de diferentes materiais, com a finalidade de aumentar a eletroluminescência, permitindo uma quantificação da eficiência.

Referências Bibliográficas

- [1] Sergio M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Capítulo 1. Livraria da Física, 2ª edição (2004).
- [2] J. M. Shaw e P. F. Seidler. *IBM J. of Res. & Dev.*, **45**(1), pp. 3–9 (2001).
- [3] C. W. Tang e S. A. Vanslyke. *Appl. Phys. Lett.*, **51**(12), pp. 913–915 (1987).
- [4] W. Helfrich e W. G. Schneider. *Phys. Rev. Lett.*, **14**(7), pp. 229–231 (1965).
- [5] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*, Capítulo 14, pp. 461–505. Oxford Unit Press, 5ª edição (1994).
- [6] G. H. Bauer e P. Würfel. Editado por: C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi e N. S. Sariciftci. *Organic Photovoltaics*, Capítulo 4, pp 118–158. Springer (2003).
- [7] Magnus Granström. *Macromolecular Microstructures, Electronic and Optical Properties From Chains to Blends*. Tese, Linköping, Suécia (1996). ISBN 91-7871707-8.
- [8] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley e D. G. Lidzey. *J. of App. Phys.*, **82**(12), pp. 6326–6342 (1997).
- [9] Emico Okuno e Maria Aparecida Constantino Vilela. *Radiação Ultravioleta: Características e Efeitos*, pp. 12. Livraria da Física (2005).
- [10] R. Eisberg e R. Resnick. *Física Quântica*, Capítulo 12, pp. 527–553. Campus.

- [11] Neil C. Greenham e Richard H. Friend. *Solid State Physics*, pp. 32–63. Academic Press (1995). Parte III - Optical and Electronic Properties of Conjugated Polymers.
- [12] J. Cornill, D. dos Santos, R. Lazzaroni, M. Malagoli e J. L. Brédas. Editado por: W. R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn e J. J. Pireaux. *Conjugated Polymers and Molecular Interfaces*, Capítulo 3, pp. 39–72. Marcel Dekeer, Inc. (2002).
- [13] M. Pope e C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, pp. 89. Oxford University Press, 2ª edição (1999).
- [14] J. D. Wright. *Molecular Crystals*, Capítulo 6. Cambridge University Press (1989).
- [15] Thomas Granlund. *Luminescent Polymer Films in Layered Devices*. Tese, Linköping (2000). ISBN 91-7219-733-1.
- [16] E. L. Williams, K. Haavisto, J. Li e G. E. Jabbour. *Adv. Mat.*, **19**, pp. 197–202 (2007).
- [17] Kwok Chi Chung. *Functional Light-Emitting Materials of Platinum, Zinc and Boron for Organic Optoelectronics Devices*. Tese, Universidade de Hong Kong (2005).
- [18] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*, Capítulo 17, pp. 591–619. Oxford Unit Press, 5ª edição (1994).
- [19] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson e S. R. Forrest. *J. Appl. Phys.*, **90**(10), pp. 5048–5051 (2001).
- [20] N. Koch, G. Leising, A. Rajagopal e J. J. Pireaux. Editado por: W. R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn e J. J. Pireaux. *Conjugated Polymers and Molecular Interfaces*, Capítulo 7, pp. 205–240. Marcel Dekeer, Inc. (2002).
- [21] F.C. Krebs e H. Spanggaard. *Sol. Ene. Mat. & Sol. Cel.*, **83**, pp. 125–146 (2004).

- [22] G. Cheng, Z. Xie, Y. Zhang, H. Xia, Y. Ma e S. Liu. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, pp. L23–L25 (2005).
- [23] C. H. Hsiao, C. F. Lin e J. H. Lee. *J. Appl. Phys.*, **102**, pp. 094508 (2007).
- [24] R. Zhang, H. Zheng e J. Shen. *Synt. Met.*, **106**, pp. 157–160 (1999).
- [25] T. Granlund, L. A. A. Pettersson, M. R. Anderson e O. Inganäs. *J. of Appl. Phys.*, **81**, pp. 8097–8104 (1997).
- [26] Sergio M. Rezende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Capítulo 5. Livraria da Física, 2ª edição (2004).
- [27] C. Legnani, S. R. Louro, W. G. Quirino, M. Tabak e M. Cremona. *Thin Sol. Fil.*, **515**, pp. 902–906 (2006).
- [28] Lucimara Stolz Roman. *Organic Photodiodes*. Tese, Linköping, Suécia (2000). ISBN 91-7219-662-9.
- [29] I. A. Hümmelgen, L. S. Roman e J. R. de Lima. *Pol.: Ciên. e Tec.*, **8**, pp. 55–63 (1998).
- [30] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen e R. L. Elsenbauer. *J. of Chem. Phys.*, **91**(2), pp. 1303–1315 (1989).
- [31] K. Wohnrath, C. A. Pessoa, P. M. dos Santos, J. R. Garcia, A. A. Batista e O. N. Oliveira Jr. *Prog. in Sol. Sta. Chem*, **33**, pp. 243–252 (2005).
- [32] L. Micaroni, F. C. Nart e I. A. Hümmelgen. *J. of Sol. Sta. Elect.*, **7**, pp. 55–59 (2002).
- [33] A. Rajagopal, C. I. Wu e A. Kahn. *J. App. Phys.*, **83**(5), pp. 2649–2655 (1998).
- [34] C. M. Martin, V. M. Burlakov e H. E. Assender. *Sol. Ene. Mat. & Sol. Cel.*, **90**, pp. 900–915 (2006).

- [35] S. Majumbar, H. S. Majumbar, R. Laiho e R. Österbacka. *J. of All. and Coum.*, **423**, pp. 169–171 (2006).
- [36] Fabiano Thomazi. Método de transferência de camadas poliméricas orientadas e seu uso em fotodetectores. Dissertação, UFPR (2006).
- [37] N. Sheppard, H. A. Willis e J. C. Rigg. *Pure & Appl. Chem.*, **57**(1), pp. 105–120 (1985).
- [38] B. Stjerna, E. Olsson e C. G. Granqvist. *J. of App. Phys.*, **76**(6), pp. 3797–3817 (1994).
- [39] T. Toyoda e I. Tsuboya. *Rev. Sci. Instrum.*, **74**(1), pp. 782–784 (2003).
- [40] <http://230nsc1.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>.
- [41] http://www.cie.co.at/index_ie.html.
- [42] <http://www.flexitec.com.br>.
- [43] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin e M. E. Thompson. *J. of App. Phys.*, **79**(10), pp. 7991–8006 (1996).
- [44] P. E. Burrows e S. R. Forrest. *App. Phys. Lett.*, **64**(17), pp. 2285–2287 (1994).
- [45] M. Pope e C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, 2ª edição (1999).
- [46] Carla Daniele Canestraro. Influência de nanotubos de carbono em camadas ativas de dispositivos fotodetectores orgânicos. Dissertação, UFPR (2004).
- [47] Ricardo Possagno. Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono. Dissertação, UFPR (2005).

- [48] L. S. Roman, M. Berggren e O. Ingänas. *App. Phys. Lett.*, **75**, pp. 3557–3559 (1999).
- [49] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran e E. P. Woo. *App. Phys. Lett.*, **73**, pp. 2453–2455 (1998).
- [50] Andréia Gerniski Macedo. Dispositivos emissores de luz com base em silício poroso tendo como eletrodo transparente o Óxido de estanho com flúor(FTO). Dissertação, UFPR (2006).
- [51] T. Mori, S. Miyake e T. Mizutani. *Jap. J. of App. Phys.*, **34(7A)**, pp. L845–L848 (1995).
- [52] I. D. Parker, Q. Pei e M. Marrocco. *App. Phys. Lett.*, **65**, pp. 1272 (1994).