

RUDOLF LESSMANN

Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física
como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Ciências
Sob orientação do Prof. Dr. Edilson Silveira

Curitiba

31.01.2005

RUDOLF LESSMANN

Medindo Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física
como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Ciências
Sob orientação do Prof. Dr. Edilson Silveira

Curitiba

31.01.2005

RESUMO

Este texto discorre sobre as técnicas para a determinação da mobilidade em materiais orgânicos. Um dos ramos atualmente importantes de pesquisa tecnológica é a eletrônica orgânica. A importância científica vem das propriedades eletrônicas e ópticas totalmente novas das moléculas. Este conhecimento está apenas começando a ser construído.

A maior parte destes materiais possuem interesse quando no estado semicondutor, não possuindo portadores de carga livres. Os portadores de carga, elétrons ou buracos são bastante localizados nos sítios permitidos, em comparação à distância entre os sítios. As profundidades energéticas e as distâncias entre os sítios variam bastante. Estas condições favorecem o transporte dispersivo e conseqüentemente a baixa mobilidade. Daí a importância de se medir mobilidade em semicondutores orgânicos. Isto está sendo feito sistematicamente por diversos grupos de pesquisa.

No total foram identificados treze arranjos diferentes para medida de mobilidade. Cada um é descrito quanto ao funcionamento e física envolvida. São mostrados alguns exemplos da literatura. Maior ênfase foi dada à técnica de Tempo de Vôo (TOF), por ser a medida mais direta de mobilidade, a qual foi uma das técnicas utilizadas neste trabalho.

Utilizamos o poli(3-hexil-tiofeno) (PHT) para comparar algumas das técnicas, conforme possível, em laboratório. O PHT é um polímero conjugado cujos portadores majoritários são positivos com mobilidade em torno de $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por ser um polímero comercial é de qualidade determinada e não há grandes dificuldades para a fabricação de filmes finos a partir de solução em CHCl_3 . A riqueza literária a respeito do PHT permite uma comparação com os valores de mobilidade medidos por várias técnicas diferentes.

Em medidas de TOF com laser de Nd:YAG como fonte de luz em amostras de Au/PHT/Al e Au/SiO₂/PHT/Al encontramos valores entre $8,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $5,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, dependendo do campo aplicado e do modo como o tempo de trânsito é determinado. Os ajustes de acordo com Scherr e Montroll levaram a valores maiores de mobilidade para os mesmos valores de campo elétrico aplicado, e uma dependência diferente com o campo.

Medidas de susceptância diferencial em amostras de PHT realizadas neste

trabalho mostram uma mobilidade média de $6,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, a qual se compara muito bem aos valores obtidos por TOF.

ABSTRACT

This work deals with methods of charge carrier mobility determination in organic materials. Organic electronics has been established as one of the most important fields of technology research in the past few years. The scientific interest rests on the totally new electronic and optical properties of these molecules. The understanding of the new phenomena is only at the beginning.

A large number of these new materials, even though in the semiconducting state, do not present free charge carriers. The charge carriers, electrons or holes, are very localized in allowed sites, in comparison to the distance between these sites. The energetic depth and the distance between those sites are represented by a rather broad distribution. A dispersive transport and consequently a low carrier mobility are favored by these conditions. Although low the charge carrier mobility is a very important figure of merit in organic semiconductors, intended to be used as active layers in electronic or optoelectronic devices. The development of new techniques and even the improvement of the charge carrier mobility in these materials has attracted the attention of several research groups around the world.

We have identified in the literature about thirteen different set ups used to measure mobility in these materials. Their methods and the physics involved will be discussed for each one of them. Some example from the literature are shown. A special attention will be given to the Time-Of-Flight method, since it is the most direct way to measure the mobility.

We utilized the poly(3-hexyl-thiophen) (PHT) to compare mobility values measured using different techniques. PHT is a conjugated polymer and its majority charge carriers are positive, with a mobility of about $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. As a commercial polymer, PHT's quality is well determined and the thin films using a solution in CHCl_3 were very reproducible. The extensive literature about the physical properties of PHT allowed us to compare the mobility values obtained by several different techniques.

In our experiments we found values between $8,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $5,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in TOF measurements in Au/PHT/Al and Au/SiO₂/PHT/Al devices using a Nd:YAG laser as the light source. These values depends on the applied electric field and the method used to extract the mobility values from the experimental data. The experimental curves fitted according to Scherr e Montroll resulted in larger values of mobility for the same applied fields and a different de-

pendence with the field. Measurements of the differential susceptance spectroscopy showed a mobility value of about $6,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.



Dedico este trabalho aos meus pais, Werner e Margaretha Lessmann, meu irmão e ao meu amor Márcia.

Trânsito de Vênus

08.06.2004

local: Balneário Camboriú - Brasil

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Semicondutores Orgânicos	1
1.2	Mobilidade	2
1.3	Escopo deste trabalho	3
2	Técnicas, Materiais e Dispositivos	5
2.1	Transporte de Carga	6
2.1.1	Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC)	7
2.1.2	Corrente Limitada por Injeção Termoiônica	9
2.1.3	Corrente Limitada por Tunelamento	10
2.2	Métodos de medida de mobilidade	11
2.2.1	Tempo de voo (TOF)	11
2.2.2	TOF modificado com camada geradora de portadores	19
2.2.3	Transiente de Eletroluminescência	19
2.2.4	Transistor de Efeito de Campo - FET	20
2.2.5	Hall	23
2.2.6	Espectroscopia de Impedância/Admitância	23
2.2.7	Método eletroquímico	25
2.2.8	Método TOF Holográfico	26
2.2.9	Mobilidade por Microondas	28
2.2.10	Pulso elétrico	28
2.2.11	Transiente de Absorção	30

2.2.12	Corrente Limitada por Carga Espacial – SCLC	31
2.2.13	Corrente Limitada por Injeção Termoiônica	31
2.3	Materiais	33
2.3.1	Mobilidade no PHT	33
3	Parte Experimental	35
3.1	Preparação de amostras	35
3.1.1	Corrosão de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO) . . .	35
3.1.2	Limpeza do substrato	36
3.1.3	Deposição por evaporação	37
3.1.4	Deposição de polímeros	38
3.1.5	Fixação da amostra no suporte de medida	39
3.1.6	Padronização dos FETs	39
3.2	Outros métodos de caracterização	40
3.2.1	Medidas de espessura e rugosidade	40
3.2.2	Medidas de transmitância	41
3.2.3	Cálculo da Banda Proibida de Energia(<i>Gap</i>)	41
3.2.4	Medidas de fotocorrente	42
3.2.5	Curvas de Corrente por Tensão	42
3.2.6	Espectro de emissão dos LEDs	44
3.3	Medidas de Mobilidade	45
3.3.1	TOF com laser de N ₂	45
3.3.2	TOF com laser de Nd:YAG	46
3.3.3	TOF com LED verde	46
3.3.4	Determinação de mobilidade a partir de sinais de TOF	47
3.3.5	Medidas de FET	50
3.3.6	SCLC	50
3.3.7	Medidas de Impedância	51
4	Resultados	52

4.1	Caracterização do PHT	52
4.1.1	Medidas elétricas	52
4.1.2	Medidas ópticas	58
4.1.3	Medidas de fotocorrente	60
4.2	Medidas de mobilidade	61
4.2.1	Mobilidade por TOF com laser de Nd:YAG	61
4.2.2	Mobilidade por TOF com laser de N ₂	64
4.2.3	Caracterização dos LEDs usados como fonte pulsada	64
4.2.4	Medidas de mobilidade com LED pulsado	67
4.2.5	Medidas de Impedância	69
4.2.6	Mobilidade de FET	70
5	Análise dos resultados	72
5.1	Medidas $J \times V$ de dispositivos com PHT	72
5.2	Diagrama de Bandas para PHT	73
5.3	Medidas de Impedância	74
5.4	Medidas de FET	75
5.5	Medidas de TOF	76
5.6	Comparação entre os resultados de mobilidade	77
6	Conclusões	79
	Trabalhos futuros	81
	Lista de Publicações	82
	Agradecimentos	83
	Bibliografia	98

Lista de Símbolos Matemáticos

a	coeficiente linear
A	$A = q^3/8\pi h\varphi_B$
b	coeficiente angular
B	susceptância
\vec{B}	Campo magnético vetorial
C_{ox}	capacitância do isolante na porta do MOS-FET
C_0	capacitância geométrica
d	distância/comprimento
D	coeficiente de difusão
E_g	energia da banda proibida
F	campo elétrico externo
\vec{F}	força vetorial
g_m	transcondutância do FET
h	constante de Planck
I	corrente
I_D	corrente de dreno do FET
I_S	corrente de fonte do FET
I_A	fotocorrente da amostra
I_f	fotocorrente do fotodiodo
i_1	fotocorrente antes da interrupção do campo
i_2	fotocorrente depois da interrupção do campo
$\Delta I/I_0$	Variação da absorbância
J	densidade de corrente elétrica
J_{SCLC}	densidade de corrente limitada por carga espacial
k_H	coeficiente de arrasto hidrodinâmico
k_B	constante de Boltzmann
L	comprimento do canal
l	distância
m	massa do elétron
m^*	massa efetiva do elétron

Lista de Símbolos Matemáticos

N_v	densidade de estados
N_p	numero de portadores
n	densidade de portadores
n_{p0}	densidade de portadores intrínsecos
n_{pl}	densidade de portadores livres
n_{pa}	densidade de portadores aprisionados
P	diâmetro da partícula
P_l	potência luminosa
q	carga elétrica
R	resistência elétrica
R_G	constante dos gases
S	área
t_i	tempo de interrupção do campo
t_d	tempo para início da emissão de luz
t_{max}	tempo do máximo de intensidade de difração
t_p	tempo do pico do transiente elétrico
t_{app}	tempo de atuação da fonte
t_{del}	tempo de fonte desligada (em 0V)
t_{pulso}	tempo de duração do pulso
T	temperatura
t	tempo
\vec{v}	velocidade vetorial
v	velocidade
V_{DS}	tensão entre dreno e fonte
V_{th}	tensão limiar do FET
V_g	tensão no portão do FET

Lista de Símbolos Matemáticos

V_{Hall}	tensão devido ao efeito Hall
V	tensão elétrica
V_f	tensão na fonte
V_R	queda de tensão sobre o resistor
W	largura do canal
ω	freqüência angular
Y	admitância
α	coeficiente de atenuação
β_{TI}	$\beta_{TI} = (qk_B T)/(e/\pi\varepsilon)^{1/2}$
β_{TU}	$\beta_{TU} = (4\pi\sqrt{2m^*\varphi^{3/2}})/(3qhF)$
ε_0	permissividade dielétrica do vácuo
ε	constante dielétrica relativa
ϕ	função trabalho
λ	comprimento de onda
Λ	distância entre franjas
μ	mobilidade do portadores de carga
μ_h	mobilidade de portadores de carga positivos
μ_e	mobilidade de portadores de carga negativos
φ	altura de barreira de potencial
τ	tempo de trânsito
ν	freqüência
\mathfrak{R}_f	responsividade do fotodiodo
\mathfrak{R}_a	responsividade da amostra
σ	condutividade
θ	distribuição da densidade de armadilhas
Θ_1, Θ_2	Constantes de ajuste
T_M	transmitância do material
T_S	transmitância do substrato
T_A	$T_A = T_M + T_S$
μ_{Eff}	mobilidade eficaz $\mu_{Eff} = \mu \times \theta$
μ_{FET}	mobilidade de efeito de campo
μ_{Hall}	mobilidade Hall

Lista de Figuras

1.1	<i>Estrutura química do poliacetileno</i>	1
2.1	<i>Triângulo de Lampert e Medida de Corrente Limitada por Carga Espacial</i>	8
2.2	<i>Corrente limitada por injeção termoiônica e corrente limitada por tunelamento em PHT.</i>	11
2.3	<i>Diagrama esquemático para medida de mobilidade de portador de carga por TOF.</i>	13
2.4	<i>Diagramas de bandas planas para medidas de TOF.</i>	15
2.5	<i>Sinal típico de TOF em poliparafenileno-metil-substituído (MeLPPP)</i>	17
2.6	<i>Sinal de TOF por campo interrompido.</i>	18
2.7	<i>Transiente de Eletroluminescência.</i>	20
2.8	<i>Vista da secção transversal de um FET com eletrodos por baixo</i>	21
2.9	<i>Curvas de transferência em um FET orgânico.</i>	22
2.10	<i>Espectro da susceptância diferencial negativa em um LED polimérico</i>	24
2.11	<i>Dependência da mobilidade com a dopagem para o PHT e PMT</i>	25
2.12	<i>Sinal de TOF holográfico em $Bi_{12}SiO_{20}$</i>	27
2.13	<i>Sinal de TOF holográfico em PVK:TNF:HONB</i>	27
2.14	<i>Sinal de transiente de condutividade por microondas</i>	28
2.15	<i>Transiente de corrente em dispositivo Au/PPV(200 μm)/Au</i>	29
2.16	<i>Transiente de absorção em Au/PPV(200 μm)/Au</i>	30
2.17	<i>Estrutura química do PHT</i>	33

3.1	<i>Exemplo de dispositivo com camadas empilhadas de dispositivos vidro/Au(40 nm)/PHT(80 nm)/Al(40 nm). A área ativa é definida pela sobreposição das áreas dos eletrodos de Al e Au.</i>	36
3.2	<i>Padronização dos FETs.</i>	40
3.3	<i>Circuito de medida em forma de divisor resistivo.</i>	43
3.4	<i>Forma de onda e fluxograma para medida $I \times V$ com com degrau de tensão</i>	44
3.5	<i>Forma de onda e fluxograma para medida $I \times V$ com com pulso de tensão</i>	44
3.6	<i>Diagrama de sinais para uma medida de TOF automática.</i>	46
3.7	<i>Exemplo da determinação do tempo de trânsito para o sinal de TOF.</i>	48
3.8	<i>Derivada do sinal de TOF, mostrando ponto médio de trânsito (mínimo da derivada)</i>	48
3.9	<i>Ajuste de Scherr e Montroll para um sinal de TOF num dispositivo Au/PHT/Al.</i>	49
3.10	<i>Ajuste de duas exponenciais decrescentes num sinal de TOF.</i>	50
4.1	<i>Medida $I \times V$ de um dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au.</i>	53
4.2	<i>$\log I \times V$ mostrando pequena retificação do dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au.</i>	54
4.3	<i>Ajuste de Carga Espacial em Au/PEDOT/PHT/Au.</i>	55
4.4	<i>Gráfico de Fowler-Nordheim para um dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au.</i>	55
4.5	<i>Gráfico de Injeção termoiônica de um dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au</i>	56
4.6	<i>Medida $J \times F$ de um dispositivo Au/PHT/Al.</i>	57
4.7	<i>Medida $J \times F$ de um dispositivo Au/PHT/Al.</i>	57
4.8	<i>Gráfico de Fowler-Nordheim para um dispositivo Au/PHT/Al.</i>	58
4.9	<i>Coefficiente de absorção de vidros.</i>	59
4.10	<i>Coefficiente de absorção do PHT.</i>	59
4.11	<i>Determinação da banda proibida de energia do PHT.</i>	60
4.12	<i>Responsividade de um dispositivo Vidro/Au/PHT/Al.</i>	61
4.13	<i>Au(pol. positivamente)/PHT(560 nm)/Al, tensão aplicada 33V, $F = 5,9 \times 10^5$ V/cm.</i>	62

4.14	<i>Mobilidades de três dispositivos Au/PHT/Al.</i>	63
4.15	<i>Dependência dos valores de mobilidade com o campo mantendo inalterada a escala do osciloscópio.</i>	63
4.16	<i>Mobilidade obtida pelo ajuste de retas dos gráficos $\log I \times \log(t)$, segundo Scherr e Montroll.</i>	64
4.17	<i>Dependência da mobilidade com o campo num dispositivo Au/SiO₂/PHT/Al.</i> 65	
4.18	<i>Sinal típico de TOF para um dispositivo FTO/PHT(2,4 μm)/Al.</i>	65
4.19	<i>Valores de mobilidade obtidos por TOF com laser de N₂.</i>	66
4.20	<i>Espectros de LEDs inorgânicos verde e verde-amarelado</i>	66
4.21	<i>Espectros dos LEDs inorgânicos azul e ultra-violeta.</i>	67
4.22	<i>Resposta do LED verde para pulsos de 1 μs e 10 ns.</i>	67
4.23	<i>Transientes de fotocorrente de dispositivo Au/PHT/Al com incidência da luz de um LED verde (1 μs) pelo Al.</i>	68
4.24	<i>Transientes de fotocorrente de dispositivo Au/PHT/Al com incidência da luz de um LED verde (1 μs) pelo Al.</i>	68
4.25	<i>Espectros de susceptância de um dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au</i>	69
4.26	<i>Espectros da susceptância diferencial.</i>	70
4.27	<i>Espectros da susceptância diferencial negativa.</i>	70
4.28	<i>Curvas de transferência do FET.</i>	71
5.1	<i>Gráfico de $(\partial \log(J)/\partial \log(F))$ para evidenciar a inexistência de região com coeficiente angular constante.</i>	73
5.2	<i>Eletromigração do Au.</i>	73
5.3	<i>Níveis de energia do PHT e de alguns eletrodos</i>	74
5.4	<i>A sobreposição do dreno com isolante e o FTO possivelmente formem um diodo MIS.</i>	75
5.5	<i>Valores de mobilidade em função da raiz quadrada do campo aplicado para um dispositivo Au/PHT/Al.</i>	76
5.6	<i>Comparação entre todos os valores de mobilidade.</i>	78

Capítulo 1

Introdução

1.1 Semicondutores Orgânicos

Semicondutores orgânicos são moléculas ou polímeros cuja estrutura principal é composta de carbono. Estes são semicondutores porque possuem ligações simples e duplas alternadas. A sobreposição das ligações p_z criam orbitais ligantes (π) e anti-ligantes (π^*), estes são tratados neste trabalho como bandas de valência e de condução, respectivamente. Os orbitais também são classificados como orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) e o orbital molecular mais alta ocupado (HOMO). O poliacetileno (Fig. 1.1) é o polímero conjugado de estrutura mais simples, e a descoberta de suas propriedades elétricas levou Heeger, McDiarmid e Shirakawa a ganharem o prêmio Nobel de Química em 2000.

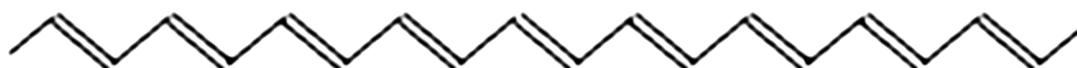


Figura 1.1: *Estrutura química do poliacetileno, mostrando alternância entre ligações simples e duplas.*

Dispositivos eletrônicos orgânicos são, na sua forma mais simples, camadas orgânicas dispostas entre dois eletrodos. A função do dispositivo é determinada principalmente pelas características físico-químicas do material orgânico tais como: potencial eletroquímico, afinidade eletrônica, potencial de ionização e mobilidade dos portadores de cargas. Também influem fortemente na função do dispositivo as configurações energéticas dos eletrodos, como suas funções trabalho, no caso de metais. Exemplos típicos de dispositivos orgânicos são dispositivos emissores de luz (LED)

[1], dispositivos fotovoltaicos [2] e transistores de efeito de campo [3]. Obviamente dispositivos passivos como resistores [4], capacitores [4], diodos [5] e outros também podem ser constituídos por camadas orgânicas. Algumas características elétricas específicas dos materiais orgânicos podem ser utilizadas para construção de dispositivos sem análogo aos semicondutores inorgânicos convencionais. Como exemplo poderíamos citar memórias moleculares [6] e osciladores monocamada [7].

1.2 Mobilidade

O transporte elétrico em dispositivos orgânicos pode ser limitado pela injeção de portadores devido às barreiras de potencial nas interfaces [8]. Já quando o campo é muito alto ou as barreiras são muito baixas, o transporte é dominado pela carga acumulada devido às limitações de transporte (carga espacial). O maior limitante de eficiência neste caso é a mobilidade efetiva dos portadores de carga nos materiais orgânicos. A mobilidade é a razão entre a velocidade dos portadores e o campo elétrico aplicado. E por isso esta é uma característica física muito importante destes materiais. Os maiores valores de mobilidades são obtidos em monocristais às custas da dificuldade de fabricação dos mesmos. Comumente as camadas orgânicas não são muito cristalinas, e no caso de polímeros, eles podem formar agregados locais como no caso de um derivado de politiofeno [9], dependendo das condições de preparo. Como o transporte de cargas não pode ser descrito em termos de massa efetiva dos portadores de carga, definimos a densidade de corrente em materiais desordenados em função da mobilidade.

A mobilidade de portadores em materiais orgânicos, em comparação com semicondutores inorgânicos mais utilizados na indústria [10], normalmente é baixa. O transporte pode ocorrer por dois processos, por tunelamento termicamente assistido dos portadores entre sítios energeticamente favoráveis [11], ou por pôlarons. Estes últimos são o efeito do portador de carga somado à deformação estrutural da molécula [12] [13] [14].

A grande quantidade de deformidades estruturais e impurezas encontradas em materiais orgânicos [15] cria muitas armadilhas de carga. Estas armadilhas facilitam o aprisionamento de portadores de carga, levando a dois regimes de mobilidade efetiva para cada portador de carga, diferenciando-se entre regime de armadilhas não preenchidas e preenchidas. Nestes dois regimes as mobilidades são diferentes devido

à alteração do campo interno por causa da carga acumulada nas armadilhas e da quantidade de portadores livres disponíveis para o transporte [8] [16].

Os métodos de medida de mobilidade tipicamente utilizados em dispositivos orgânicos podem ser agrupados pela forma de estímulo e sondagem do transporte, em elétrico e óptico, somente elétrico ou somente óptico. Também podem ser agrupados quanto à dinâmica da medida, em estática, pulsada ou oscilatória (ver tabela abaixo).

Dinâmica <i>Estímulo e Sondagem</i>	Estática	Pulsada	Oscilatória
<i>Eletró-óptico</i>		<i>Trans. Eletroluminesc.</i> <i>Microondas</i> <i>Transiente de Absorção</i>	<i>TOF Holográfico</i>
<i>Opto-elétrico</i>		<i>Tempo de Vôo (TOF)</i> <i>TOF modificado</i>	
<i>Elétrico</i>	<i>Carga Espacial</i> <i>Injeção Termoiônica</i> <i>Eletroquímico</i> <i>Hall</i> <i>Efeito de Campo</i>	<i>Pulso Elétrico</i>	<i>Impedância</i>
<i>Óptico</i>			<i>TOF Holográfico</i>

Tabela 1.1: *Tabela de classificação dos métodos de medidas de mobilidade.*

Treze técnicas para medidas de mobilidade em materiais orgânicos, são relatadas na literatura, estas são: Tempo de Vôo (TOF), TOF modificado com camada geradora de cargas, Impedância, Eletroquímico, Efeito de Campo (FET), Efeito Hall, TOF Holográfico (HTOF), Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC), Corrente Limitada por Injeção Termoiônica (TI), Microondas (*Time Resolved Microwave Radiolysis* - TRMPR), Pulso Elétrico, Transiente de eletroluminescência (Transiente E.L.) e Transiente de Absorção. Os métodos de medida de mobilidade serão descritos na seção 2.2.

1.3 Escopo deste trabalho

O objetivo deste trabalho é determinar as condições para um experimento de tempo de vôo (TOF) para determinação de mobilidade de um material orgânico e comparar os valores obtidos com outras técnicas. O material escolhido para o estudo foi o Poli-3-hexil-tiofeno (PHT) devido à sua alta mobilidade e riqueza bibliográfica

a respeito da determinação de mobilidade. Os modelos de transporte são descritos na seção 2.1 e as técnicas de medida de mobilidade serão descritas na seção 2.2. Na seção 2.2 as técnicas de TOF, impedância, medidas $J \times V$ e medidas em FET são enfatizadas, pois estes experimentos foram realizados neste trabalho. Os detalhes experimentais estão descritos no capítulo 3. O capítulo 4 apresenta os experimentos realizados neste trabalho e também os resultados obtidos. A análise dos resultados está no capítulo 5 e a conclusão será apresentada no capítulo 6.

Capítulo 2

Técnicas, Materiais e Dispositivos

Após uma revisão histórica sobre uso do conceito de mobilidade em teorias da condução de materiais orgânicos, segue uma revisão sobre os modelos de transporte de corrente estacionária. Os modelos de corrente limitada por carga espacial (SCLC - *Space Charge Limited Current*) e corrente limitada por injeção termoiônica (TI) também serão utilizados para determinação de mobilidade na seção 2.2.

É dada ênfase às técnicas de medida utilizadas neste trabalho para determinar mobilidade: medidas de $I \times V$ com os respectivos modelos de transporte, TOF, impedância, e efeito de campo usando geometria de transistor (FET). A última parte deste capítulo descreve as características dos materiais estudados neste trabalho.

A disposição dos materiais num dispositivo é descrita na direção do campo elétrico aplicado nas medidas, sendo os materiais separados por barras (/) e a espessura dada entre parênteses. Por exemplo: Um dispositivo formado por uma camada de 100 nm de poliaminonaftol (PAN), empilhada entre um eletrodo de óxido de índio-estanho (ITO) de espessura de 200 nm e um eletrodo de Ag de espessura de 150 nm é descrita como: ITO(200 nm)/PAN(100 nm)/Ag (150 nm).

Neste trabalho, o campo elétrico (F) refere-se ao campo externo e é simplesmente o valor da tensão aplicada dividido pela espessura do semicondutor, efeitos de distribuição interna não são levados em conta. De forma análoga $J = I/S$ onde S é a área geométrica.

2.1 Transporte de Carga

A mobilidade (μ) é definida como sendo a razão entre a velocidade (v) dos portadores de carga sob a influência de um determinado campo elétrico (F):

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

Também podemos usá-la como constante de proporcionalidade entre a densidade de corrente e campo elétrico aplicado num material [17], juntamente com a densidade e carga dos portadores:

$$J = q\mu nF(x) \quad (2.2)$$

onde F é o campo elétrico, J é a densidade de corrente, n a densidade de portadores, μ é a mobilidade e q a carga dos portadores.

A mobilidade está relacionada ao coeficiente de difusão [18]. Utilizando a relação de Einstein [19], originalmente para o movimento browniano:

$$D = \frac{1}{6\pi k_H P} \frac{R_G T}{N} \quad (2.3)$$

onde P é o diâmetro da partícula e k_H é o coeficiente de arrasto hidrodinâmico, R a constante dos gases, N o número de partículas, e T a temperatura.

Para a mobilidade de portadores de carga elétrica, temos:

$$\mu = \frac{qD}{k_B T} \quad (2.4)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

Esta relação vale quando não há uma direção preferencial, ou seja, na média não há deslocamento líquido de partículas. Sob campo aplicado há uma anisotropia na distância de salto (do inglês *hopping*). Utilizando um processo numérico e a taxa de Miller-Abrahams, Berlin et al [20] calcularam o desvio da relação de Einstein para um sistema desordenado, para uma distribuição exponencial e uma distribuição gaussiana de poços de potencial. Concluíram a validade da relação de Einstein somente quando a influência do campo externo aplicado sobre o material pode ser desprezada.

Para os semicondutores orgânicos desordenados não há uma teoria microscópica simples para calcular a mobilidade num material. Isto é possível em estruturas cristalinas de moléculas relativamente simples [21]. Normalmente a mobilidade elétrica nestes materiais, é definida de forma macroscópica como a distância média (l) percorrida pelo portador de carga em um determinado tempo (τ) sob ação de um determinado campo elétrico (F):

$$\mu = \frac{l}{\tau F} \quad (2.5)$$

Medidas $J \times V$ podem ser modeladas por 3 modelos de transporte de corrente estacionária. O deslocamento de cargas dos eletrodos para o semicondutor orgânico ou entre sítios deste último sempre ocorre por tunelamento. Dentro do semicondutor o fator limitante é a mobilidade e na interface é a altura de barreira. O processo limitante vai definir qual modelo pode ser aplicado para explicar as medidas. Estes modelos são apresentados nas subseções seguintes e servirão para explicar as medidas de caracterização elétricas $J \times V$ do capítulo 4. Alguns destes modelos também podem ser utilizados para determinar mobilidade, os métodos utilizados para tanto, serão explicados na seção 2.2

2.1.1 Corrente Limitada por Carga Espacial (SCLC)

Um modelo muito utilizado para determinar o transporte de portadores de carga, é o modelo de transporte limitado por carga espacial de Lampert [16] [8], para cristais isolantes. O regime de carga espacial pressupõem uma barreira de injeção pequena, tipicamente menor que 0,3 eV [22], desta forma não há limitação na corrente por injeção.

As curvas de densidade de corrente versus tensão ($J \times V$) aplicadas em uma montagem típica eletrodo₁ / material orgânico / eletrodo₂ apresentam três regimes diferentes. No primeiro regime, para baixos campos, o transporte é feito com os portadores de carga intrínsecos do material e a corrente segue a lei de Ohm. Para campos maiores, portadores adicionais são injetados pelos eletrodos e a energia dos portadores se torna alta o suficiente para acessar níveis de armadilhas, assim, as cargas começam a ser aprisionadas. A diminuição da quantidade de portadores “livres” devido ao aprisionamento das cargas provoca um aumento na injeção e consequente aumento na corrente. Na terceira região as armadilhas já estão preenchidas e a

densidade de corrente é limitada pela carga espacial (lei de Mott-Gurney). Um esquemático e uma medida experimental mostrando estes regimes podem ser vistos na figura 2.1.

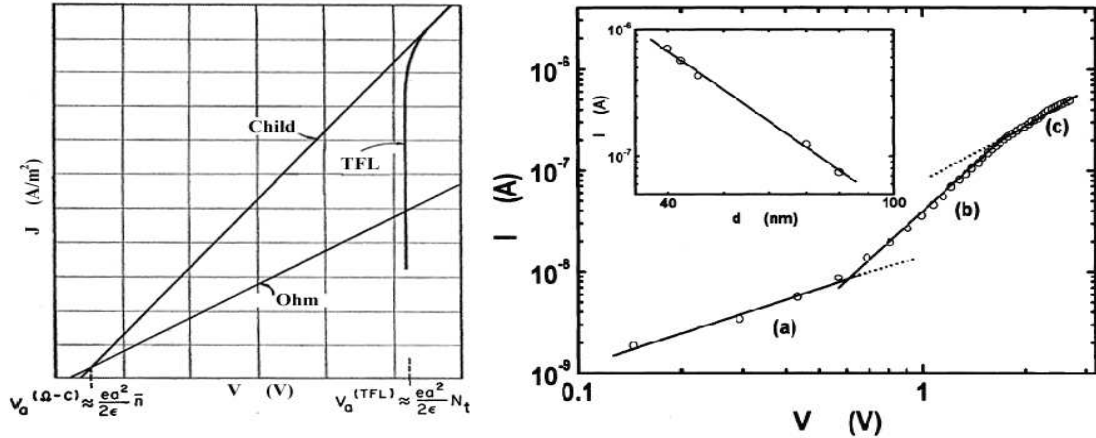


Figura 2.1: Do lado esquerdo: modelo do triângulo de Lampert para a corrente, a região Child é o equivalente à lei de Child para o estado sólido, ou seja, Mott-Gurney. (Adaptado de [16]) Do lado direito: curva $I \times V$ com polarização direta de um dispositivo Al/polímero/Al. Os pontos são dados experimentais e as retas são ajustes teóricos. (a) região ôhmica, (b) região de preenchimento de armadilhas para uma distribuição exponencial (V^3), (c) região de carga espacial com armadilhas preenchidas (V^2). (Adaptado de [23])

região ôhmica

Para baixos campos a densidade de portadores de carga gerados termicamente, ou quimicamente (n_{P0}), é alta em relação à densidade de portadores presos em armadilhas [8], de tal forma a haver um desvio da lei de Mott e Gurney e prevalecer a lei de Ohm. Nesta situação a distribuição do campo elétrico dentro do semiconductor é uniforme e a quantidade de portadores é constante. A mobilidade é suposta uniforme espacialmente na amostra, logo a densidade de corrente também é uniforme e pode ser descrita por:

$$J = n_{P0} q \mu F \quad (2.6)$$

lei de Mott e Gurney

Neste modelo, para um sólido semiconductor, há uma faixa de valores de densidade de corrente muito bem descrita pela equação de Mott e Gurney [24]:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \varepsilon_0 \frac{V^2}{d^3} \quad (2.7)$$

Aqui ε é a permissividade elétrica relativa do material, este valor pode depender do campo de forma complexa, mas será tratado, neste trabalho, como constante. A lei de Mott e Gurney é o equivalente da lei de Child para emissão em vácuo limitada por carga espacial [25] adaptada para semicondutores [24]. A constante dielétrica (ε) também depende do campo e possui valor complexo, mas estes refinamentos não são considerados neste trabalho. A equação 2.7 é válida quando todos e somente os portadores que participam do transporte (N_{PL}) geram campo elétrico e portanto diminuem a corrente pelo efeito de carga espacial.

Quando o semiconductor possui armadilhas, a carga armazenada nas armadilhas contribui para a carga espacial e a equação da corrente pode ser escrita em termos de uma mobilidade efetiva (μ_{EFF}):

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_{EFF} \frac{V^2}{d^3} \quad (2.8)$$

A mobilidade efetiva é dependente da razão (θ) de portadores "livres" (n_{PL}) em relação a densidade total de portadores (livres (n_{PL}) + presos (n_{PA})) [8]:

$$\mu_{EFF} = \mu \frac{n_{PL}}{n_{PL} + n_{PA}} = \mu \theta \quad (2.9)$$

Na seção 2.2.12 é detalhado o procedimento experimental para determinação do valor de mobilidade utilizando este modelo.

2.1.2 Corrente Limitada por Injeção Termoiónica

Em dispositivos onde a altura de barreira para injeção de portadores é maior que a distribuição energética do semiconductor orgânico (tipicamente 0,3 eV), a corrente pode se tornar limitada pela injeção termoiónica [22]. Neste caso, a dependência da corrente pela tensão pode ser descrita pelo modelo de Richardson-Shottky adaptado por Simmons (Eq. 2.10) [26]. Este modelo leva em consideração a interação do

portador com sua carga imagem e é representado pela equação abaixo:

$$J = qN_V\mu F \exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta_{TI} F^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

onde φ e N_V são a altura efetiva de barreira e a densidade de estados, respectivamente e $\beta_{TI} = (q/k_B T)(q/\pi\epsilon)^{1/2}$.

Na seção 2.2.13 é detalhado o procedimento experimental para determinação do valor de mobilidade utilizando este modelo.

2.1.3 Corrente Limitada por Tunelamento

Modelo também conhecido como injeção por Emissão de Campo¹. Quando a barreira de potencial do eletrodo para o semiconductor é muito alta, os portadores de carga não possuem energia suficiente para saltar a barreira mas podem tunelar através dela. A corrente de tunelamento depende do formato da barreira, incluindo sua altura. Sua expressão foi desenvolvida por Fowler e Nordheim para uma barreira triangular [27]:

$$J \propto F^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qhF}\right) \quad (2.11)$$

onde h e m^* são a constante de Planck e a massa efetiva do elétron respectivamente;

Mais recentemente esta equação foi corrigida por Koehler *et al* [28] levando em consideração o efeito da temperatura sobre a distribuição de Fermi no semiconductor orgânico:

$$J = AF^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{1/2}}{3hdF}\right) \frac{1}{\text{sen}(\beta_{TU}\pi k_B T)} \quad (2.12)$$

onde $A = q^3/8\pi h\varphi$ e $\beta_{TU} = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{1/2}}{Fqh}$.

De acordo com a equação acima, em gráficos do $\ln(J/F^2) \times (1/F)$ o coeficiente angular é proporcional à altura de barreira. Chiguvare *et al* mostra suas medidas de corrente por tensão para um dispositivo ITO/PHT/Al em função da temperatura e encontra os dois regimes de limite de corrente por injeção, corrente limitada por injeção termoiônica para campos baixos e temperaturas altas e corrente limitada por tunelamento para campos altos e temperaturas baixas [29]. Aplicando

¹Este modelo será utilizado para explicar alguns resultados e não é usado para calcular mobilidade pois J não depende de μ

os modelos teóricos descritos acima ele observa os dois regimes de limite de corrente por injeção (Fig. 2.2).

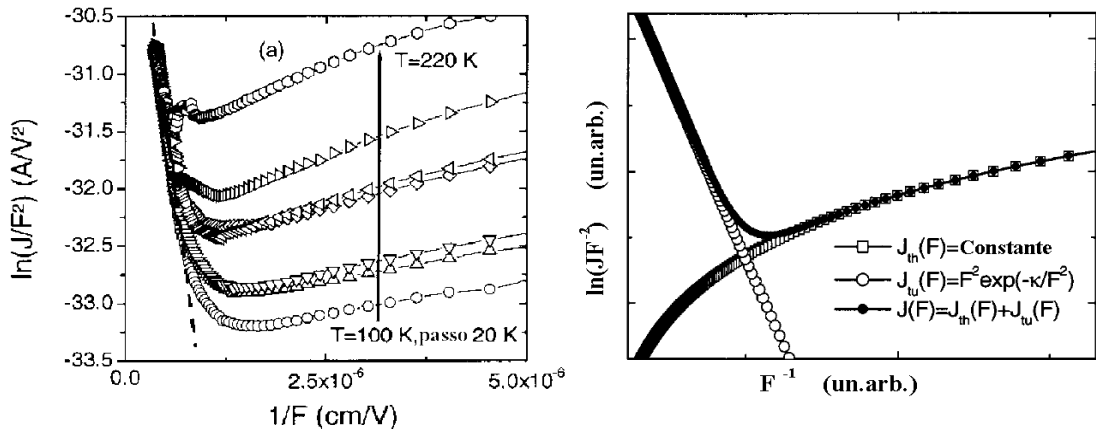


Figura 2.2: Gráficos de Fowler-Nordheim para um dispositivo ITO/PHT/Al. Do lado direito: cálculo teórico mostrando os dois regimes de limites de corrente por injeção. (Adaptado de [29])

2.2 Métodos de medida de mobilidade

2.2.1 Tempo de vôo (TOF)

O método canônico de medida de mobilidade consiste em criar um pacote localizado de um certo tipo de portador de carga perto da interface e analisar seu transporte através da camada orgânica até uma outra interface. Este método é chamado de Tempo de Vôo (TOF do inglês *Time of Flight*), também conhecido como transiente de fotocorrente.

Num dispositivo de camadas empilhadas eletrodo₁ / camada orgânica / eletrodo₂, o pacote de portadores de carga é criado por um pulso curto de luz. O comprimento de onda deste pulso luminoso deve estar próximo ao máximo de absorção do material, de forma a gerar um pacote (ou folha) de carga localizado próximo à interface. O transporte é provocado por um campo aplicado externamente. O tempo médio de trânsito do pacote de cargas é determinado pela análise do sinal de corrente ou respectiva tensão sobre um resistor terminador (R_1).

Uma vez obtido o tempo de trânsito (τ), sabendo a distância entre os eletrodos (d) e o campo (F) a mobilidade é calculada por:

$$\mu = d/(\tau F)$$

O primeiro relato encontrado na literatura da influência da luz sobre portadores negativos na interface de materiais de *gap*-largo foi um estudo da interface elétrica entre metal e cristal de cloreto de sódio [30]. Herzfeld [31] discute o problema da injeção de portadores e da interface, neste caso bloqueante, em relação às funções trabalho do metal e do cloreto de sódio. Os experimentos de mobilidade iônica e eletrônica em gases de Biondi *et al* [32] e LeBlanc [33] deram suporte para a primeira medida de TOF em um cristal orgânico de antraceno [34]. O objetivo deste último trabalho foi provar que a condução ocorre através do cristal e não sobre a sua superfície. A quantidade de portadores desta medida, foi muito pequena tendo funcionado mesmo sem um contato elétrico [8].

Esta técnica foi muito utilizada para medidas de mobilidade de portadores de carga em calcogenídeos [35] [36]. Para os compostos orgânicos, a técnica é a mesma e foi bastante utilizada por Borsenberger e Bäessler para o desenvolvimento de “tintas” xerográficas [37]. Mais recentemente, esta técnica tem sido utilizada para caracterização de materiais e, de dispositivos compostos por várias camadas [38] para determinar a influência das interface entre semicondutores sobre o transporte. Uma versão de pulso integrado modificada para caracterizar dispositivos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [39]. A mobilidade pode ser estimada por este método para os mais diversos materiais, como materiais para dispositivos fotovoltaicos como o PHT, dispositivos emissores de luz como o Alq₃ [40], polifluorenos [37], entre outros.

Para se determinar a mobilidade de um material, é construído um dispositivo de uma camada do material entre dois eletrodos, sendo um deles semi-transparente (Fig. 2.3).

Tipicamente a camada do material orgânico possui alguns micrometros, justamente para separar o processo de absorção óptica do transporte elétrico. Um dos eletrodos deve ser um contato bloqueante para o portador a ser medido e o outro deve, preferencialmente, formar um contato perfeitamente ôhmico, o quê nem sempre é possível. De preferência, um dos contatos é ôhmico para elétrons e o outro para buracos para permitir a medida de ambos portadores.

Sobre o dispositivo é aplicado um campo elétrico reversamente polarizado. O eletrodo bloqueante deve ser semi-transparente. Um pulso de luz de curta duração é incidido sobre o material a ser medido, através do eletrodo bloqueante. Num caso ideal, este pulso de curta duração é absorvido próximo à interface criando pares de

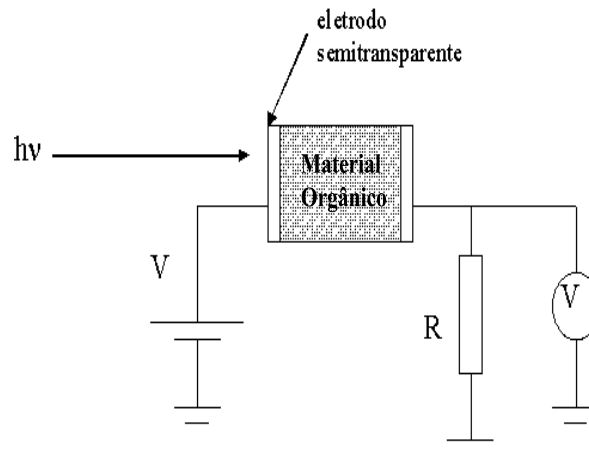


Figura 2.3: Diagrama esquemático para medida de mobilidade de portador de carga por TOF. O dispositivo está representado em sua seção transversal. Normalmente se utiliza um osciloscópio no lugar do voltímetro.

portadores de carga. O portador cuja mobilidade não vai ser medida é drenado pelo eletrodo semitransparente. Desta forma um pacote de portadores de um único tipo é transportado através da amostra inteira até o outro eletrodo. A curva típica de TOF é obtida medindo-se a corrente em função do tempo, onde este tempo é medido a partir da geração de portadores (neste caso, absorção do pulso de luz).

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

Uma das maneiras de se analisar o transporte em camadas finas por TOF é utilizar outras camadas de transporte não dispersivo para gerar e transportar os portadores de carga até a camada do material a ser caracterizado. No trabalho de Lin *et al* [40], o pacote de portadores é gerado em uma camada fina de selênio amorfo (a-Se) e transportado através de uma camada fina de Alq_3 empilhada entre duas camadas transportadoras de buracos (1,1-bis(4-toluilaminofenil) ou TAPC). É feita a análise do tempo de transporte no dispositivo $\text{Au} / \text{TAPC}(4.9 \mu\text{m}) / \text{Alq}_3$

(x) / TAPC(4.9 μm) / a-Se / Ni variando a espessura da camada de Alq₃. Desta forma o transporte de buracos pode ser medido mesmo em camadas finas de 5 nm de espessura. Neste caso a limitação provém do equipamento de medida de corrente o qual deve ser capaz de uma alta resolução temporal.

Em uma busca na literatura sobre medidas de mobilidade por transiente de fotocorrente em materiais orgânicos, seja o TOF ou TOF modificado, foram encontrados 56 artigos (ver tabela do apêndice H). 52 trabalhos utilizam laser como fonte geradora de portadores no material, 3 usam lâmpada de xenônio e um usa um feixe pulsado de elétrons. Dentre os lasers, encontramos laser de N₂, Nd:YAG nos mais diversos comprimentos de onda, corantes e uma célula de H₂ com linha laser Raman. Números gerais podem ser vistos na tabela 2.2.1. Também foram encontradas medidas de TOF em materiais inorgânicos usando pulsos de partículas α , laser de corante em 620 nm e Nd:YAG em 310 nm.

O laser de N₂ é autoextinguível e possui uma largura de pulso entre 0,5 e 10 ns. Os lasers de Nd:YAG possuem um controlador eletro-óptico na cavidade definindo a largura de pulso entre 1 e 10 ns.

Fonte de Luz	Número de publicações
Laser	52
lâmpada de Xenônio	3
feixe de elétrons	1
Laser N ₂	30
Laser Nd:YAG	14
Laser Nd:YAG (532 nm)	5
Laser Nd:YAG (266 nm)	2
Laser Nd:YAG (470 nm)	1
Laser Nd:YAG (355 nm)	6
Laser 480 nm	1
Laser de corante 560 nm	1
Laser de corante 750 nm	1
Laser célula H ₂ Raman	1

Tabela 2.1: *tabela com a distribuição de fontes de luz nas publicações de TOF, compilada a partir da tabela do apêndice H. (2 trabalhos não explicitaram a fonte de luz).*

Os lasers de corante são bombeados opticamente, por um laser de N₂ ou Nd:YAG, sendo portanto sua largura de pulso ligeiramente maior. A lâmpada de Xenônio fornece um pulso de 20ns [41] e de ampla largura espectral que pode ou não

ser filtrada por um monocromador.

Para garantir um contato bloqueante, alguns trabalhos utilizam uma camada “isolante” como SiO_2 entre o eletrodo e a camada de polímero [42]. Quando a carga é muito pequena, os portadores cuja mobilidade não é medida ficam presos na interface deste eletrodo enquanto os portadores de polaridade oposta são transportados até um contato elétrico, de preferência ôhmico. Neste caso a amostra precisa de um tempo maior para restaurar a neutralidade de carga.

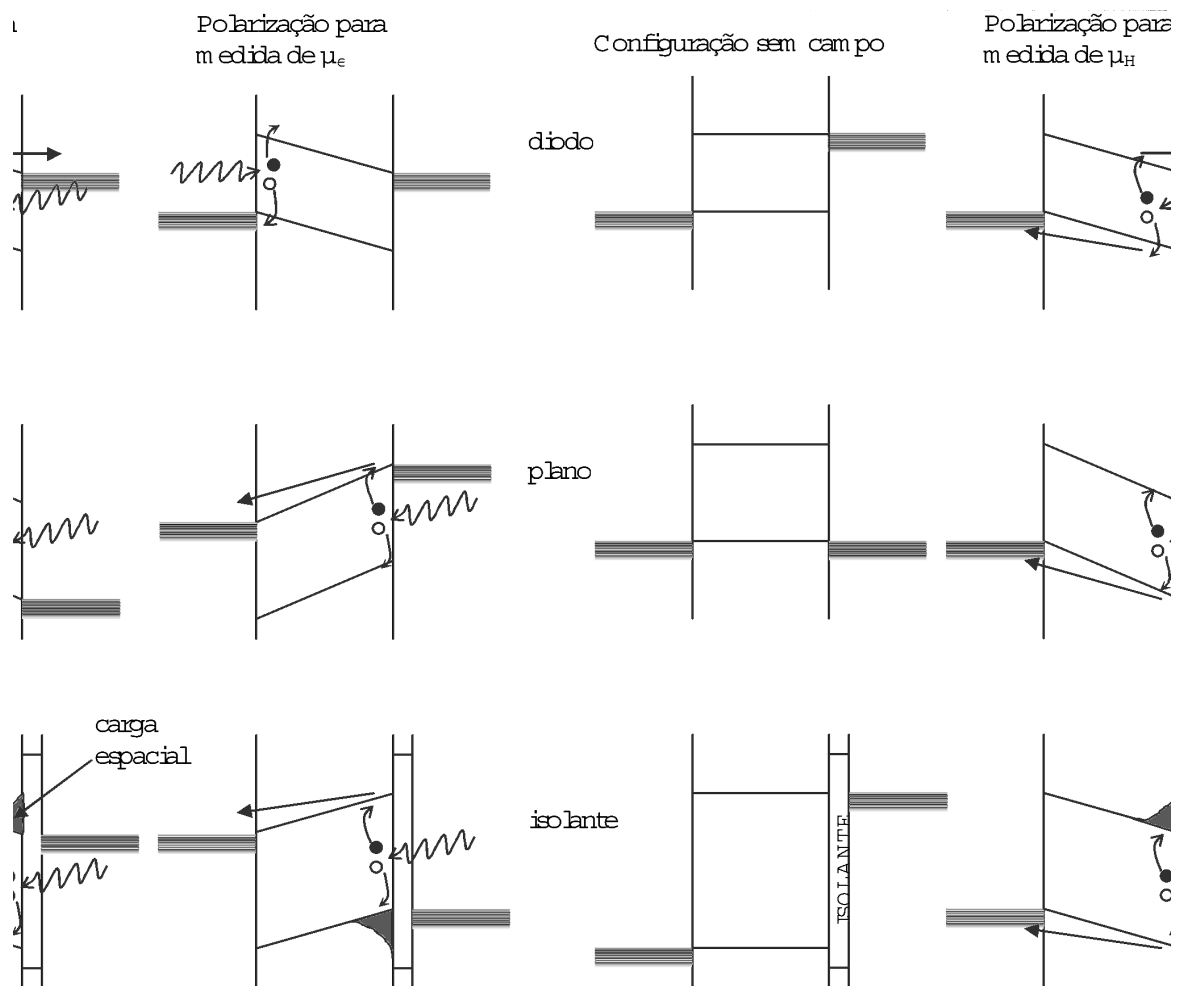


Figura 2.4: Diagramas de banda simplificados para possíveis medidas de TOF. A primeira coluna é a condição sem campo aplicado, as outras duas mostram as bandas com campo aplicado e qual deveria ser o lado de incidência da luz. Três configurações energéticas são mostradas: a de banda plana, a de polarização retificante (diodo), e a estrutura com isolante.

A figura 2.4 mostra os diagramas simplificados de bandas planas para medidas de transiente de fotocorrente, para determinação de mobilidade de portadores

positivos (circunferências) e portadores negativos (círculos). São basicamente três tipos possíveis de configurações para medidas de mobilidade: A primeira linha da figura 2.4 mostra a configuração de um diodo, o qual polarizado reversamente pode ser usado para medir a mobilidade de portadores positivos (μ_H) incidindo luz no eletrodo de maior função trabalho ou a mobilidade de portadores negativos (μ_e) incidindo luz no eletrodo de menor função trabalho. A segunda linha mostra a configuração de um eletrodo bloqueante e o outro ôhmico. Polarizando o dispositivo podemos medir μ_h incidindo luz no eletrodo mais negativo e μ_e incidindo luz no eletrodo mais positivo. Na terceira linha o eletrodo bloqueante é um eletrodo de função trabalho qualquer revestido com um isolante. O outro eletrodo é ôhmico para o portador a ser medido e a luz entra pelo eletrodo bloqueante.

Nos dois últimos casos se deve tomar cuidado para descarregar a amostra antes de cada medida por causa da carga espacial introduzida na medida anterior. A descarga ocorre quando o dispositivo não está polarizado ou está polarizado ao contrário da configuração de medida.

Transporte de buracos é medido comumente na configuração de diodo. Como em Deng *et al* [43] num dispositivo Au/Alq₃/Si e em Harima *et al* [41] num dispositivo com tetraporfirina de Zn (ZnTPP) na configuração Al/Se/ZnTPP/Au .

Boa parte dos artigos de TOF de elétrons usa a configuração de banda plana ou com altura de barreira pequena (como Alq₃/Al comparado com Alq₃/Au). Esses trabalhos negligenciam a corrente constante atravessando a amostra, devido à notória dificuldade de injeção de elétrons em materiais orgânicos. Exemplo de medidas de TOF de elétrons é mostrado em West *et al* [44] utilizando o dispositivo ITO/PVK:TNF/rodamina/Al, neste caso a rodamina funciona como gerador de cargas. Outros trabalhos usam inclusive contatos bloqueantes para medidas de portadores negativos, como em Chen *et al* [45] para Si/Au/Alq₃/Au e em DEng *et al* [43] para ITO/NPB/Au.

O tempo de trânsito é estimado como sendo o tempo onde ocorre uma mudança brusca na fotocorrente (ver seta na figura 2.5). Kepler [34], no primeiro trabalho relatado sobre TOF em antraceno, adotou esta metodologia para a determinação do tempo de trânsito, pois, segundo o autor o decaimento consecutivo é consideravelmente mais lento do que o esperado por difusão randômica. Este procedimento é utilizado quando o transporte não é muito dispersivo, ou seja, a maior parte da corrente de TOF é corrente de deriva e não corrente de difusão, como nos

trabalhos de Borsenberger [46] [47].

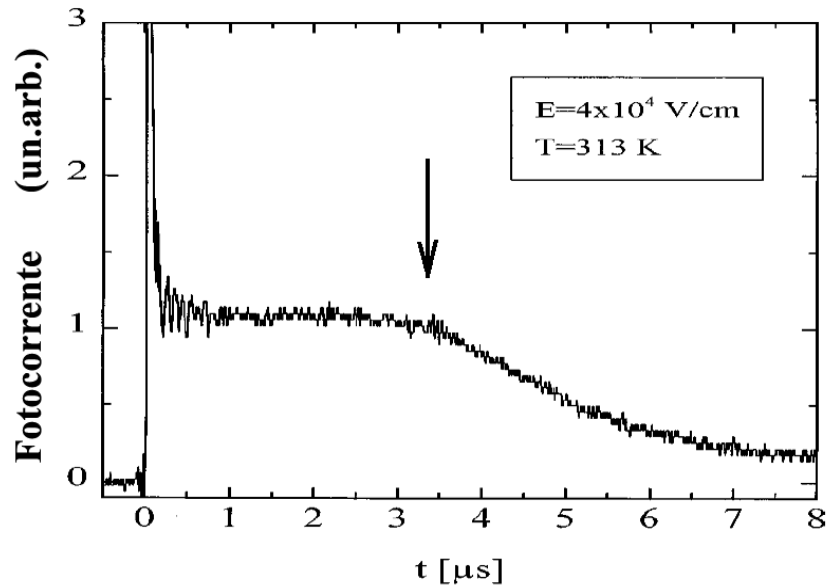


Figura 2.5: Sinal típico de TOF em poliparafenileno-metil-substituído (MeLPPP) em uma configuração ITO/MeLPPP(1 μm)/Al(150 nm), com excitação feita com terceiro harmônico de um laser Nd:YAG. A seta indica o tempo de trânsito. (adaptado de [37])

Na maioria dos materiais orgânicos o transporte é muito dispersivo e não existe esta mudança abrupta na corrente. Neste caso o valor pode ser retirado do gráfico $\log(J) \times \log(t)$ [35] [37]. Ajusta-se retas aos dois regimes e a posição no tempo da intersecção destas é considerado o tempo de trânsito característico. A soma dos coeficientes lineares das duas retas no gráfico $\log(J) \times \log(t)$ deve ser igual a -2, segundo o modelo desenvolvido por Scherr e Montroll [11] baseado em movimento aleatório sob campo aplicado (também chamado de assimétrico). Neste modelo o sinal $I(t)$ do experimento tem dependência $t^{-(1-c_1)}$ e $t^{-(1+c_1)}$ ($0 < c_1 < 1$).

Na prática este valor nem sempre é -2, [35] encontra a soma igual a -2,31 em uma medida de transiente feita em um vidro calcogenídeo $\text{Ge}_{20}\text{Bi}_{12}\text{Se}_{68}$.

A medida também pode ser feita no modo integral [36] [48], principalmente quando o sinal é muito fraco. Nesta configuração é obtido o valor da carga total em função do tempo ou a tensão sobre um capacitor externo. Derivando o sinal obtemos o sinal de TOF.

Freire *et al* [49] calcula os sinais de TOF usando a equação mestra e um método numérico. A equação mestra controla o processo de deslocamento de carga

através de uma matriz envolvendo as taxas de *hopping* e as probabilidades de se encontrar a partícula no sítio. A conclusão de Freire *et al* é que o tempo de trânsito não é a posição de mudança abrupta na corrente. Tal tempo se encontra dentro do sinal de decaimento lento. Mesmo assim o tempo medido pela mudança abrupta de corrente é proporcional ao tempo real, dando desta forma, uma fundamentação teórica para o método de determinação do tempo de trânsito.

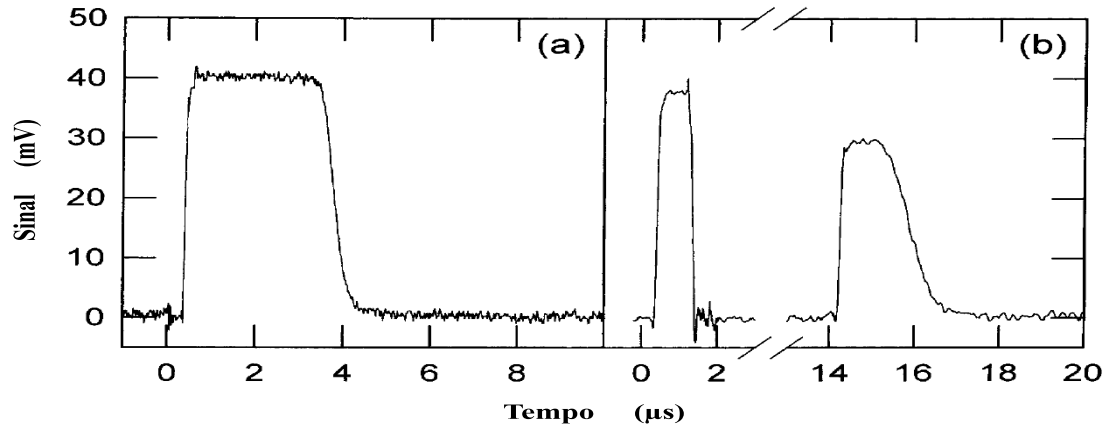


Figura 2.6: (a) Sinal de TOF. O tempo de trânsito é $3,38 \mu\text{s}$ e a mobilidade é $0,133 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. (b) Sinal de IFTOF, após $1 \mu\text{s}$ o campo é interrompido por $12 \mu\text{s}$. (Adaptado de [50])

Fogal *et al* utilizaram o sinal de $I(t)$ de um experimento de TOF para determinar o tempo de transporte de buracos em a-Se [50]. Além do tempo de transporte, a interrupção do sinal por um período bem determinado foi utilizada para medir o tempo de aprisionamento de portadores em armadilhas (Fig. 2.6). A diferença de amplitude de fotocorrente antes da interrupção do campo (i_1) e após a restauração do campo (i_2) é utilizada para calcular o tempo de vida de armadilhas profundas por $\tau - t_i / \ln(i_2/i_1)$ (Fig. 2.6 (b)). Onde t_i é o tempo de interrupção do campo.

Eles chamaram este método de TOF de campo interrompido (Interrupted Field TOF - IFTOF). Esta medida foi feita em a-Se, mas nada impede de ser aplicado em materiais orgânicos, uma vez que, como descrito em [50], a montagem experimental é típica de TOF, com laser de N_2 , aquisição de dados por osciloscópio e amostra fabricada com eletrodos metálicos semitransparentes. No entanto, não foi encontrada literatura sobre este tipo de medida em materiais orgânicos.

2.2.2 TOF modificado com camada geradora de portadores

Quando um material não absorve na região de emissão do laser podemos utilizar uma outra camada como camada geradora de portadores [51], como mencionado brevemente na seção anterior, esta camada deve injetar de forma ôhmica no material a ser medido. O silício pode ser utilizado para injetar elétrons em 4,05 eV e buracos em 5,17 eV [10] pois ele é opaco ao ultravioleta ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para $\lambda > 400 \text{ nm}$ [52]). O Si foi utilizado por Chen [45] e Deng [43] para determinar a mobilidade de portadores em Alq₃ e polivinilcarbazol (PVK).

Além do silício, outros trabalhos foram feitos com uma camada fina de a-Se [53] [38] [41] [54] [55]. Outras camadas, inclusive orgânicas podem ser utilizadas, resultando em valores muito próximos para o mesmo material.

A camada fotogeradora pode ser utilizada no eletrodo oposto ao eletrodo de incidência do pulso de luz, quando o material a ser analisado é transparente ao pulso de luz [45] [43]. Outros materiais utilizados como fotogeradores são a ftalocianina de titânio (TiPc) [56], TAPC [40], a-Se [47] [57], rodamina [44] e perileno [51].

O trabalho de [38] mostra sinais de TOF através de interfaces orgânicas, afirmando que em certos casos o sinal pode ser transportado sem maiores alterações quando o material não apresentar transporte muito dispersivo.

2.2.3 Transiente de Eletroluminescência

A mobilidade também pode ser estimada aplicando-se um degrau de tensão sobre o dispositivo e medindo-se o transiente de emissão de luz do mesmo [58]. O dispositivo é construído com pelo menos duas camadas, além dos eletrodos. Uma camada serve para emitir luz. A camada emissora deve ter um tempo de trânsito dos portadores muito pequeno em relação à camada a ser medida, isto geralmente é garantido fazendo uma camada muito mais fina. O campo externo deve ser o campo sobre a camada a ser medida. Isto pode ser obtido através de uma camada emissora fina próxima a um dos eletrodos. O cálculo da mobilidade é feito como no TOF ($\mu = d/(t_d F)$), onde agora o t_d é o tempo do início da emissão de luz.

Um exemplo de dispositivo pode ser formado por PHT e Alq₃ dopado com DCM. Como o Alq₃ dopado com DCM emite no vermelho, esta luz não é absorvida pelo PHT. Sendo a camada de Alq₃ muito mais fina do que a camada de PHT, o tempo medido entre o início do pulso e o início da eletroluminescência é o tempo de

trânsito.

Experimentos mais elaborados podem ser realizados, sabendo-se previamente a mobilidade de um dos materiais, quando então podemos medir a mobilidade do outro em uma estrutura de LED orgânico (OLED) [59], ou ainda usar materiais para “filtrar” o tipo de portador desejado. Mückl *et al* [59] medem o tempo de transporte de portadores minoritários no Alq₃ (portadores positivos) fazendo uma estrutura ITO / TPD(10 nm) / Alq₃(50 nm - 200 nm)/TPD(50 nm)/ Alq₃(30 nm)/Ca (Fig. 2.7). Desta forma ele garante a emissão apenas na interface TPD/Alq₃ próximo do eletrodo de Ca, e o transporte pela camada mais grossa de Alq₃ ocorre somente por buracos, pois a camada de TPD de 50nm acaba bloqueando elétrons. O resultado foi uma mobilidade de portadores positivos no Alq₃ igual a $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($F=10^5 \text{ Vcm}^{-1}$).

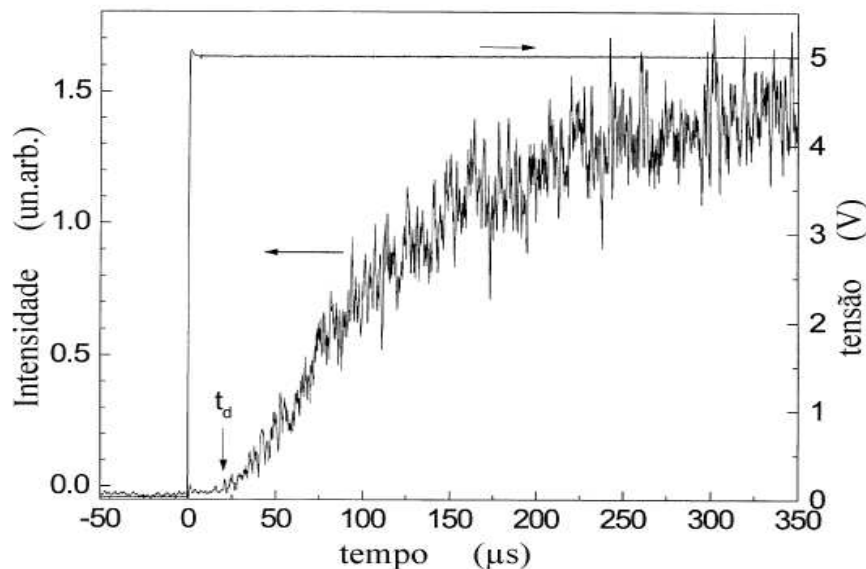


Figura 2.7: Gráfico de intensidade de eletroluminescência em TPD/Alq₃ em função do tempo, mostrando também o pulso elétrico aplicado. t_d é o tempo de início da emissão. Adaptado de [59].

2.2.4 Transistor de Efeito de Campo - FET

O primeiro transistor de efeito de campo foi construído por Lilienfeld em 1926 [60]. Este possui uma junção e o portão não é isolado. O FET com portão isolado na estrutura Metal-Isolante-Semicondutor (MIS-FET ou MOS-FET, onde ‘O’ vem

de óxido) foi construído pela primeira vez em 1928 [61]. O primeiro transistor de efeito de campo orgânico (o-FET) foi construído por Ebisawa e colaboradores [62] com poliacetileno. Tsumura *et al* construíram o primeiro FET com politiofeno (PT) utilizando Si e SiO₂ como portão e isolante, respectivamente [63].

Há várias geometrias possíveis para construção de FETs com portão isolado [64]. A estrutura da figura 2.8 é conveniente, pois o material orgânico é depositado por último, evitando-se assim difusão do metal dos eletrodos e processos de degradação provocados pela deposição do metal.

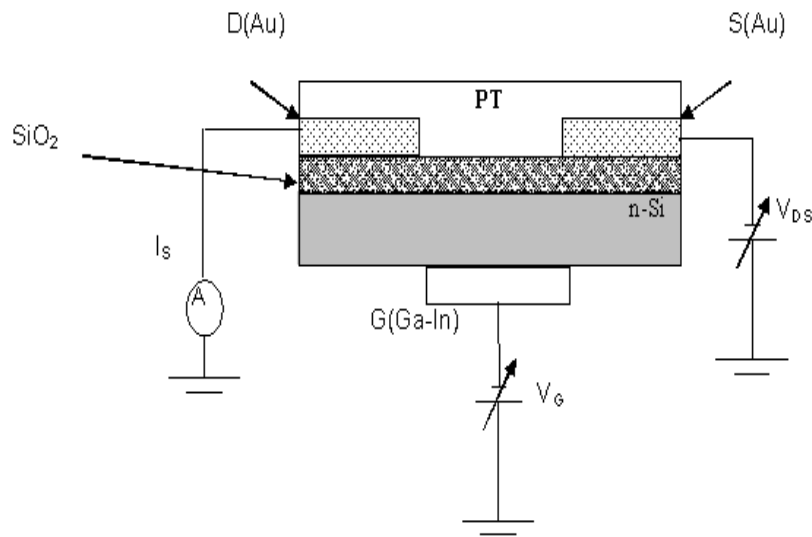


Figura 2.8: Vista da secção transversal de um FET construído com portão (G) de n-Si, isolante do portão com SiO₂, PT como camada ativa e eletrodos de Au como fonte (S) e dreno (D). Adaptado de [63].

Boa parte dos trabalhos com FETs orgânicos feitos com polímeros não mostram regiões de saturação bem definidas, como na figura 2.9. Mesmo quando mostram regiões de saturação, a região de transição não é muito bem definida.

Os valores de mobilidade obtidos por medidas com FET levam em consideração a aproximação gradual de canal, isto é, os campos aplicados entre dreno e fonte são muito maiores que o campo devido ao portão, podendo esta última ser desconsiderada. A mobilidade difere da mobilidade efetiva do material devido à distribuição das linhas de campo nas proximidades da fonte e do dreno. Esta mudança na distribuição das linhas de campo não é levada em conta nesta equação e por isso a mobilidade é chamada de mobilidade de efeito de campo. Mesmo assim a aproximação gradual de canal é utilizada nos artigos experimentais e em muitos artigos de modelamento teórico [65] [66].

Podemos estimar a mobilidade pela parte linear da curva $I_d \times V_{DS}$ pela equação:

$$g_m = \left(\frac{dI_D}{dV_G} \right) = \frac{W}{L} C_{OX} \mu_{FET} V_D \quad (2.13)$$

onde g_m é a transcondutância, W a largura do canal, L o comprimento do canal e C_{ox} a capacitância do isolante [67].

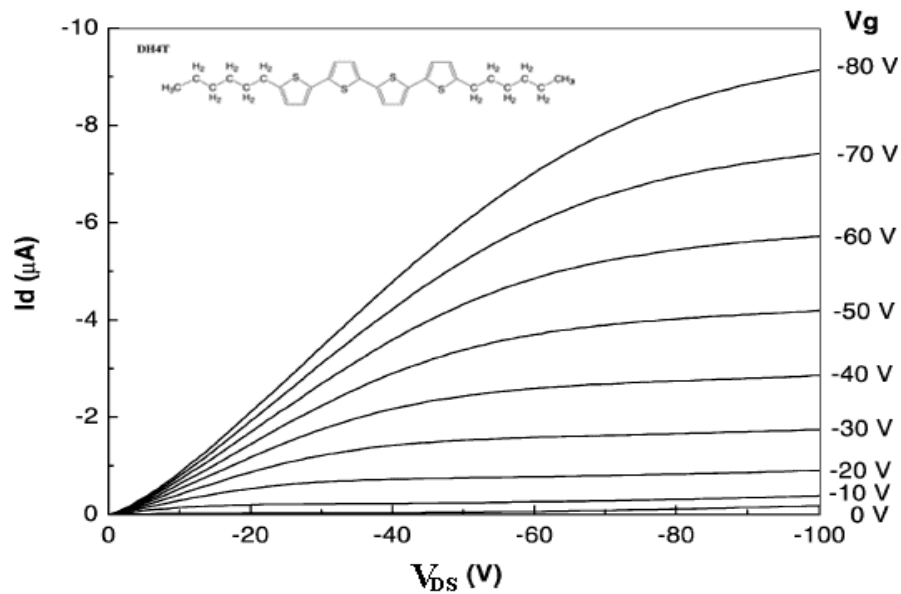


Figura 2.9: Exemplo típico de curvas de transferência em um FET orgânico feito com um derivado de tiofeno. (Adaptado de [67]).

Para a determinação da mobilidade mede-se as curvas da corrente através do canal (I_d), em função da tensão entre dreno e fonte (V_{DS}) variando a tensão sobre o portão (V_g) conforme figura 2.9. Numa curva, para um determinado V_g encontramos a intersecção entre duas retas extrapoladas dos regimes extremos da curva. A tensão V_{DS} correspondente ao ponto de intersecção é a tensão de saturação (V_{th}). Sendo C_{ox} , W e L calculado a partir de da geometria do dispositivo temos:

$$\mu_{FET} = \frac{2LI_D}{C_{OX}W(V_g - V_{TH})^2} \quad (2.14)$$

Onde I_S e I_D são as correntes de fonte e dreno, μ_{FET} a mobilidade, C_{ox} é a capacitância do isolante do portão, W e L são a largura e o comprimento do canal e V_{th} é a tensão limiar na qual começa a se formar o canal do FET.

2.2.5 Mobilidade por Efeito Hall

Medidas de mobilidade de portadores por efeito Hall são bastante usuais em semicondutores inorgânicos [68] [69] [70]. Em semicondutores orgânicos, no entanto, a mobilidade baixa torna necessária a padronização de contatos muito pequenos. Provavelmente por este motivo não se encontra na literatura muitos trabalhos de medida de efeito Hall em semicondutores orgânicos. Exemplos de medidas de mobilidade em materiais orgânicos utilizando-se o efeito Hall podem ser encontrados em [71] para o Naftaleno, em [72] para a ftalocianina de cobre e em [73] para o antraceno.

Os portadores de carga num filme, sob ação de campo elétrico, sofrem uma força elétrica provocando a corrente elétrica. Estes portadores em movimento, sob ação de um campo magnético, sofrem uma força ortogonal à direção do campo magnético e à direção de propagação, a força de Lorentz.

A força de Lorentz provoca um deslocamento de cargas, em lados opostos numa direção perpendicular à direção da corrente e do campo magnético. A medida da diferença de potencial (V_{Hall}) provocada pelo acúmulo de cargas causado pelo efeito Hall nos dá informação da densidade de portadores (n), através:

$$V_{Hall} = \frac{J|\vec{B}|d}{nq} \quad (2.15)$$

onde J é a corrente e d a distância entre os eletrodos.

V_{Hall} positivo (negativo) indica serem os portadores majoritários positivos (negativos). Sabendo a densidade de portadores e a condutividade, determinamos a mobilidade usando a relação $\sigma = nq\mu$. A medida é realizada quatro vezes, invertendo-se a polaridade do campo magnético, a fim de evitar medir tensões originadas de queda de tensão sobre a amostra por causa de erros no posicionamento dos eletrodos [70] e invertendo-se a polaridade do campo elétrico aplicado.

2.2.6 Espectroscopia de Impedância/Admitância

Esta técnica pode ser utilizada diretamente em dispositivos como OLEDs ou fotodiodos, e foi intensamente estudada por Martens *et al* ([74] [75]). Mede-se a diferença entre a susceptância com campo C.C. (Corrente contínua) aplicado e a susceptância sem campo C.C. aplicado através do dispositivo, variando a frequência

do sinal aplicado. Os mínimos locais de susceptância diferencial estão relacionados às frequências de ressonância para os portadores positivos e negativos (Fig. 2.10). A susceptância é a componente imaginária da admitância ($Y = G + iB$) (Ver apêndice B sobre impedância). Desta forma a mobilidade dos dois portadores pode ser medida de uma só vez. O tempo de trânsito é o inverso da frequência angular (ω_p , obtido com o máximo de $-\Delta B_{SC} = \omega C_0 - \text{Im}(Y_{SC})$ em relação a ω onde C_0 é a capacitância geométrica). Sabendo que $\tau = 1/\omega_p$, $\mu = d^2/V\tau$, temos $\mu = 2\pi\nu d^2/V$.

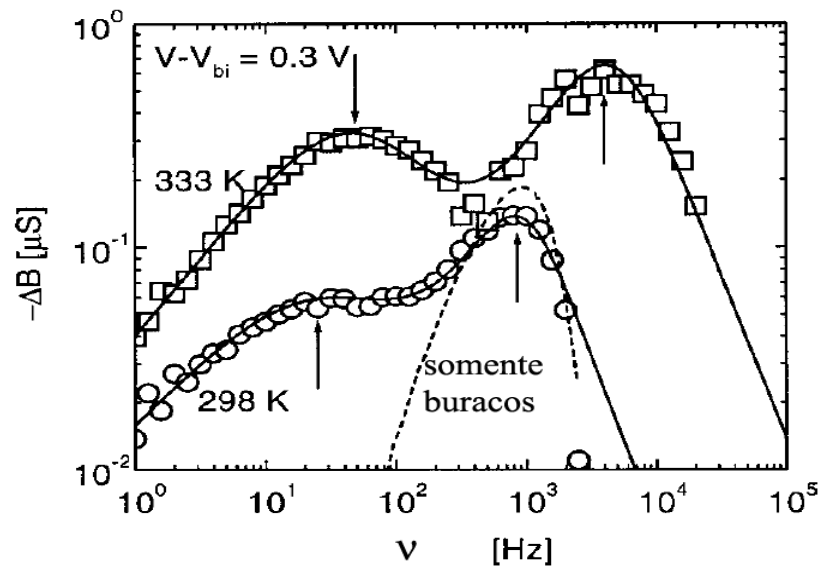


Figura 2.10: Gráfico em representação bilog da susceptância diferencial negativa em função da frequência. São mostradas duas curvas para um LED polimérico com espessura de 150 nm em 298 K e em 333 K. A linha tracejada é a medida para um dispositivo onde a condução ocorre somente por buracos. (Adaptado de [74])

Também podemos explicar o fenômeno de outra forma: A susceptância é diretamente proporcional à capacitância ($B = \omega C$). Na ressonância, onde o tempo de trânsito é igual à metade do período da oscilação, a capacitância possui um mínimo. Esta é a frequência (ver setas na Fig. 2.10) na qual a maior parte das cargas podem ser transportadas de um lado para o outro sem defasagem da corrente em relação ao sinal.

Os tempos relacionados à liberação de portadores em armadilhas são muito longos se comparados às faixas de frequência medidas, portanto efeitos de armadilhas podem ser desprezados.

2.2.7 Método eletroquímico

Na determinação da mobilidade por processo eletroquímico, usa-se a região ôhmica da condutividade de uma medida $J \times V$ e a relação $\mu = \sigma/qn_p$ (onde σ é a condutividade) [76]. O contato do material orgânico com a solução eletrolítica é ôhmico e usualmente é utilizado um contato de Pt sob o filme orgânico.

Com esta técnica é possível medir a condutividade e a mobilidade do material orgânico com preciso controle de dopagem. A densidade de portadores N_p é estimada pela dopagem, assumindo que cada molécula dopante induz uma unidade de carga.

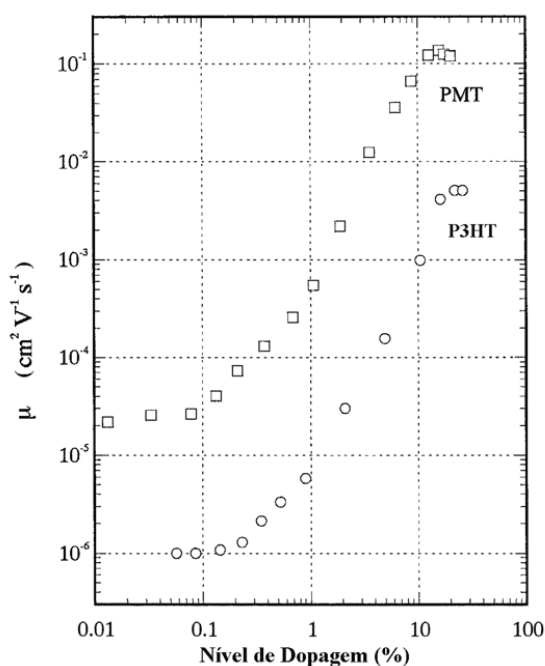


Figura 2.11: Dependência da mobilidade com a dopagem para o PHT e PMT, adaptado de [77]

Harima *et al* realizaram medidas de mobilidade em PMT (polimetiltiofeno) [78], PHT [77] e POT [79] variando o nível de dopagem. E através de medidas de ESR (Ressonância de Spin Eletrônico) foi verificada uma mudança na relação de número de spins desemparelhados em relação ao nível de dopagem. Eles concluem haver uma mudança de transporte por pôlarons para bipôlarons e um aumento de até 4 ordens de grandeza da mobilidade, acima de uma certa concentração de dopante. A formação de bipôlarons também foi confirmada no mesmo trabalho, por medidas de absorvância. A figura 2.11 mostra a dependência da mobilidade com a dopagem para PHT e PMT.

Comparação de medidas de mobilidade em PHT pelo método eletroquímico e por TOF mostram grande coincidência de resultados, ambos obtendo $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o material não dopado [76].

2.2.8 Método TOF Holográfico

O experimento de tempo de vôo holográfico (HTOF) usa o efeito eletro-óptico da mudança do índice de refração do material devido a um excesso de carga elétrica para obter a mobilidade. Antes de ser utilizado em materiais orgânicos o HTOF já era muito usado para medidas de mobilidade em cristais fotorefrativos como o $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [80]. O experimento consiste em imprimir na amostra, uma grade holográfica com dois feixes de laser pulsado. Um campo elétrico aplicado na amostra faz a grade holográfica se mover pela amostra. Um terceiro feixe de laser, contínuo e bastante estreito, faz a sondagem do índice de refração.

A figura 2.12 mostra o sinal obtido da intensidade de difração de Bragg em função do tempo para um campo de $1,5 \text{ kV/cm}$ aplicado numa amostra de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. As oscilações indicam as passagens dos máximos e mínimos da grade holográfica pelo laser de sondagem. A mobilidade é calculada com:

$$\mu = \frac{\Lambda}{t_{max}F} \quad (2.16)$$

onde t_{max} é o tempo relacionado ao primeiro máximo de intensidade e Λ é a distância entre os máximos da grade de interferência obtida pelo comprimento de onda do laser e o ângulo de interferência entre os feixes.

Segundo Malliaras *et al* [81], polímeros são os únicos materiais amorfos a apresentarem o efeito fotorefrativo, eles estimaram o valor da mobilidade em um compósito de polivinilcarbazol (PVK) com trinitrofluorenona (TNF) e hexiloxi-nitrobenzeno (HONB) usando o HTOF. Um exemplo típico pode ser visto na figura 2.13. O padrão de interferência foi criado com dois pulsos mutuamente coerentes de 532 nm com 10 ns de duração, de um laser de Nd:YAG. A medida da variação do índice de refração foi feita com um laser de 633 nm. As oscilações não puderam ser observadas, devido ao transporte muito dispersivo no PVK (Fig. 2.13).

Leopold *et al* [82] obtêm medidas similares para compósitos de cianoeteno-metilanisol e metóxi-metil-nitro-estilbeno com polisiloxano e TNF. O mesmo grupo investiga a mobilidade em um compósito de estilbeno-3-DCTA com C_{60} e DOP (autor

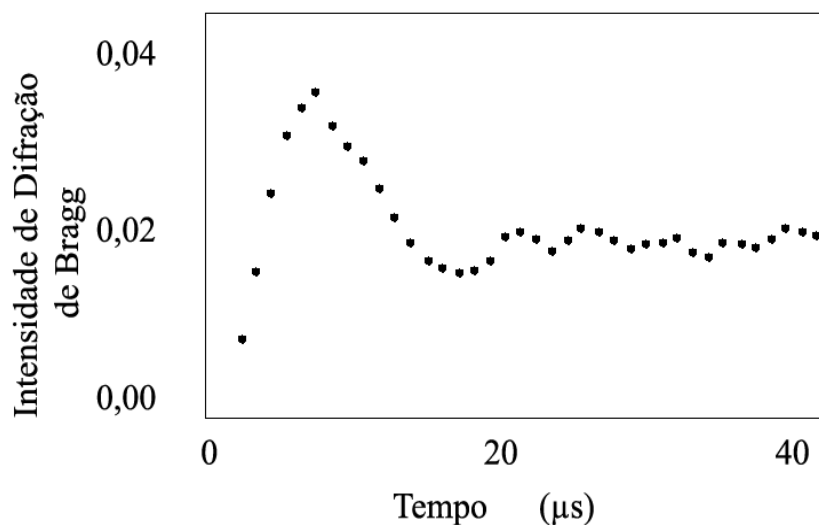


Figura 2.12: Sinal de TOF holográfico em $Bi_{12}SiO_{20}$. (Adaptado de [80])

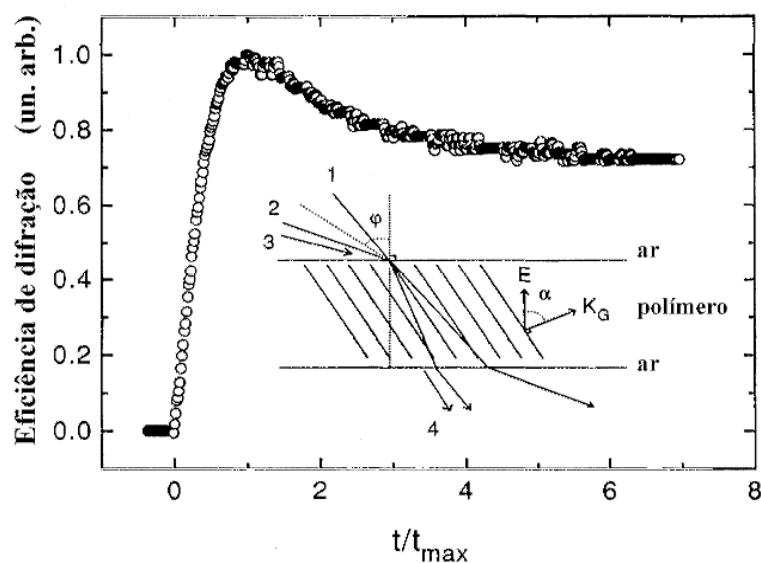


Figura 2.13: Sinal típico de HTOF em PVK:TNF:HONB em temperatura ambiente. O campo é de $5,5 \times 10^5$ V/cm, temperatura ambiente, $t_{max} = 2,7 \times 10^{-3}$ s. (Adaptado de [81])

não explica nomes de moléculas) [83]. Leopold *et al* [83] e Zilker *et al* [84] fazem medidas com o HTOF comparando com o TOF tradicional e obtém boa concordância de valores.

2.2.9 Mobilidade por Microondas

Em inglês este método é chamado de *Pulse Radiolysis Time Resolved Microwave Conductivity*. Este método usa a reflexão de um feixe de microondas para medir a condutividade da amostra. A condutividade é modificada por um pulso de elétrons sobre a amostra, este pulso cria um número de portadores, cuja densidade precisa ser determinada para calcular a mobilidade [85]. Esta é uma técnica para determinar mobilidade média sem incorrer em erros por resistência de contato. A amostra é posta dentro de um guia de onda. A frequência do feixe de microondas usado para a medida de condutividade se encontra tipicamente entre 25 a 40 GHz [85] [86]. Os pulsos de elétrons possuem duração em torno de 10 ns a 500 ns.

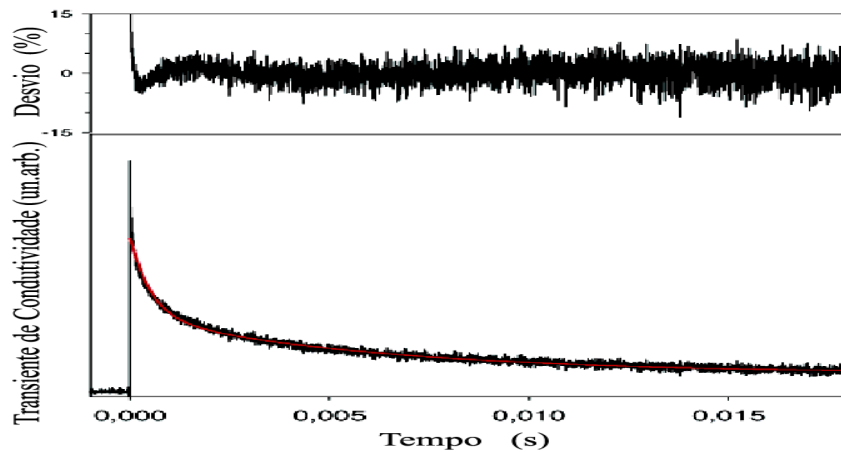


Figura 2.14: Sinal de decaimento da condutividade após um pulso de elétrons, medido por microondas. Em cima o desvio do ajuste de uma exponencial dupla. Adaptado de [85].

Em Krebs *et al* [85] é medida a mobilidade em PPV com segmentos arila. Um sinal típico de decaimento pode ser visto na figura 2.14. Os valores de mobilidade encontrados estão entre $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $0,01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estes valores altos de mobilidade são atribuídos ao caráter cristalino do polímero.

2.2.10 Pulso elétrico

Pode-se medir o tempo de transporte de portadores utilizando portadores injetados eletricamente, ao invés de opticamente como no TOF. Um degrau de tensão sobre uma amostra, dentro da condição de carga espacial, força um aumento de corrente, seguido por uma diminuição até a condição de estabilização. Este pico

de corrente é devido à quantidade de cargas extras armazenadas no dispositivo sob forma de carga espacial e está relacionado à mobilidade [87]. A posição do máximo também é independente da distribuição de armadilhas. T_P é o tempo de transporte para que a frente do pacote de carga, gerado pelo degrau de tensão, atravesse a amostra. Medidas de mobilidade por pulso elétrico foram feitas por Pinotti *et al* em dispositivo planar Au/PPV(200 μm)/Au [88] (Fig. 2.15). As tensões aplicadas foram entre 100 V e 800 V.

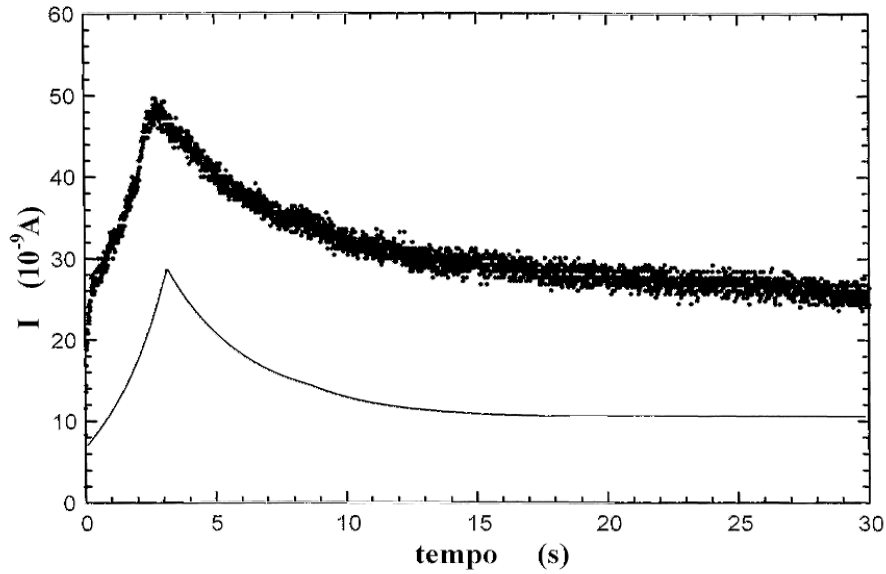


Figura 2.15: *Transiente de corrente em dispositivo Au/PPV(200 μm)/Au para uma tensão aplicada de 350 V. A linha sólida é o cálculo teórico para um material isolante sem armadilhas. O valor de mobilidade obtido para o PPV foi $4,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. (Adaptado de [88])*

Segundo Pinotti, três condições devem ser satisfeitas para a medida de transiente elétrico. Existe a necessidade de contato ôhmico (não exigido pelo TOF). Apesar do tempo de máximo (T_P) ser independente de armadilhas, o pico pode desaparecer devido ao decaimento muito rápido provocado por excesso de armadilhas. O pico só aparece no regime de carga espacial, acima de uma certa tensão crítica.

A relação de T_P com a mobilidade é:

$$T_P = 0,787 \frac{d^2}{\mu V} \quad (2.17)$$

2.2.11 Transiente de Absorção

Esta técnica consiste em medir o transiente de absorção induzido por um pulso de portadores injetados dentro do material. A medida difere da eletroabsorção pois na eletroabsorção não há corrente passando na amostra. Basicamente é medida a transmitância (ou absorbância) em função de um pulso de corrente passando na amostra em função do tempo. A amostra é construída de forma empilhada, como num OLED.

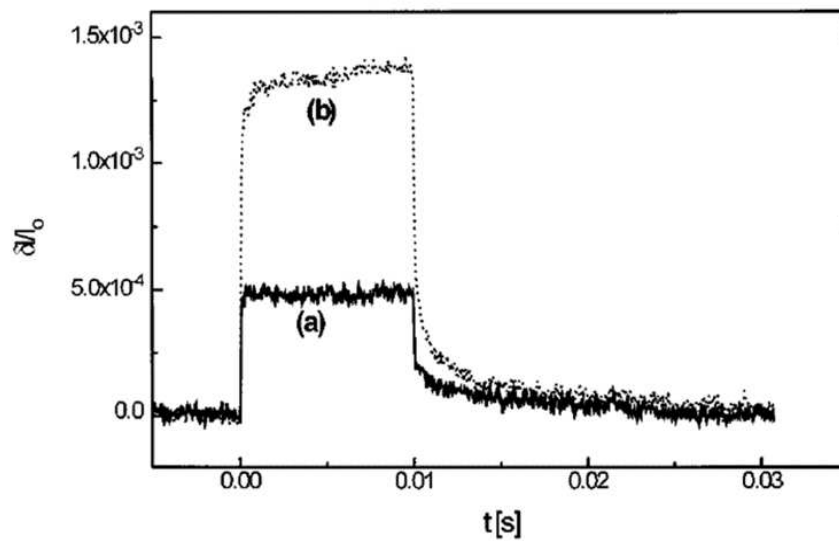


Figura 2.16: Resposta óptica de um dispositivo *Ito/Polissulfona:DSA(100 nm)/Al* (a) e *Ito/Polissulfona:DSA(100 nm)/PBD:PNB(espessura não citada)/Al* (b) a um pulso quadrado de 20 V de 10 ms de duração. (Adaptado de [89])

Um sinal AC triangular com frequência fixa (entre 10 Hz e 300 Hz) [90] ou pulso quadrado [89] é aplicado sobre a amostra. Mede-se a transmitância em fase com o sinal elétrico aplicado sobre a amostra, sendo que o branco de transmitância é a transmitância sem campo aplicado. A medida é feita por um fotodiodo e a sincronização é feita por um amplificador com sincronia de fase (*Lock-in*) (Fig. 2.16). Redecker *et al* [89] compara o espectro de absorção devido a portadores injetados na amostra com o espectro devido a dopantes. Os espectros são parecidos, isso indica não haver efeitos de campo aplicado modificando a absorção.

A mobilidade é calculada pela relação linear $J = qn\mu F$, onde J e F são obtidos por uma medida $J \times V$ em região ôhmica, e a medida de transiente de absorção serve para calcular a densidade de portadores. A densidade de portadores

é relacionada à diferença de absorção ($\Delta I/I_0$) de forma não trivial, explicado em mais detalhes em [91].

2.2.12 Corrente Limitada por Carga Espacial – SCLC

Quando os contatos elétricos entre os eletrodos e o semicondutor orgânico forem ôhmicos, mesmo para altos campos e altas densidades de corrente, o único limitante da corrente é a carga espacial formada dentro do semicondutor por causa da mobilidade finita dos portadores. Este modelo foi explicado na seção 2.1.1.

Alguns cuidados devem ser tomados com a construção do dispositivo. O eletrodo de injeção dos portadores majoritários deve ser uma fonte infinita de carga, ou seja, não pode haver barreira de potencial entre o eletrodo e a banda do portador majoritário. Segundo Pope [92] e [91] basta haver um contato injetor ôhmico, sendo o segundo contato somente de saída. Mais especificamente, o contato de saída deve formar uma barreira para a injeção de portadores minoritários e não ter barreira positiva para portadores majoritários. Por barreira positiva entende-se uma barreira limitante de corrente.

Para estimar o valor da mobilidade, constrói-se um gráfico da medida de $J \times V^2$ ou $\log(J) \times \log(V)$. Se a dependência for quadrática então há carga espacial e a mobilidade (no gráfico $\log J \times \log V$) é obtida pela equação 2.8. Sendo a o coeficiente angular no gráfico $\log J \times \log V$:

$$a = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu}{d^3} \quad (2.18)$$

Então a mobilidade efetiva é

$$\mu = a \frac{8}{9} \frac{d^3}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (2.19)$$

2.2.13 Corrente Limitada por Injeção Termoiônica (TI)

Quando a corrente é limitada pela injeção termoiônica (ver Sec. 2.1.2), sua dependência com a tensão pode ser descrita pelo modelo de Richardson-Shottky (2.10). Num gráfico de $\ln(J/F) \times F^{1/2}$ (J/F é a condutividade ou condutância

específica), o coeficiente angular (b) e o coeficiente linear (a) nos fornecem:

$$a = \ln(qN_V\mu) - \frac{\varphi}{k_B T} \quad (2.20)$$

$$b = \frac{\beta}{k_B T} \quad (2.21)$$

sabendo dois valores dentre μ , φ e N_V , podemos calcular o terceiro através do coeficiente angular. Pode-se utilizar os valores de altura de barreira e densidade de portadores obtidos por outras técnicas para calcular a mobilidade. Além da mobilidade a utilização deste modelo é bastante comum quando se deseja obter a altura de barreira como mostrado em [93].

2.3 Materiais

2.3.1 Mobilidade no PHT

Os politiofenos mais comuns são o polihexiltiofeno, polioctiltiofeno e polimetiltiofeno. São polímeros amplamente estudados [93] devido sua relativa alta mobilidade (μ entre $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ver tabela 2.3.1). O PHT em filme, forma grãos com diâmetro em torno de 8 Å [94]. Na figura 2.17 vemos uma representação estrutural de alguns segmentos da cadeia do PHT regioregular (RR-PHT, lado esquerdo) e a representação da fórmula química do polímero (lado direito). Enquanto muitos trabalhos mostram medidas de mobilidade de buracos no PHT, Choullis *et al* [95] é o único a mostrar medidas de mobilidade de elétrons para este material.

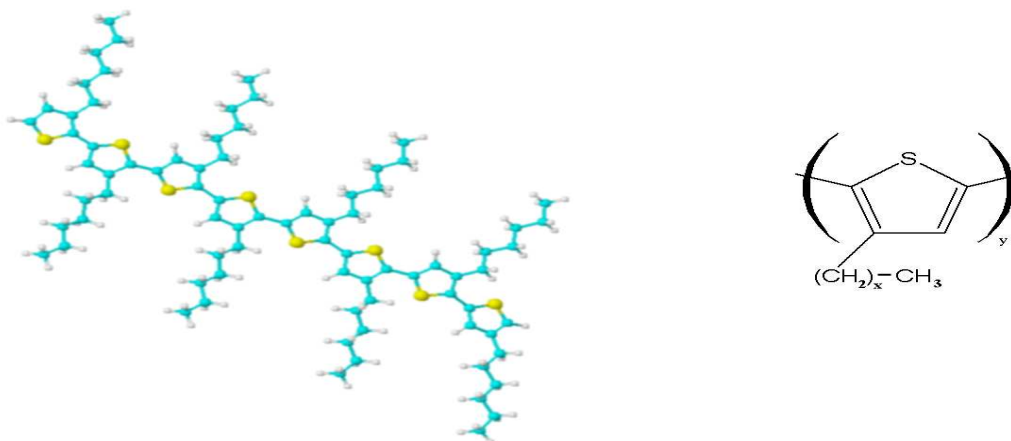


Figura 2.17: Segmento de cadeia do PHT regioregular (esquerda) e representação química do polímero RR-PHT ($x=5$).

As características físico-químicas do PHT são HOMO entre 5,1 eV e 5,2 eV e LUMO em torno de 3 eV [29].

As bandas de energia, ou HOMO e LUMO estão localizadas em regiões muito apropriadas para injeção de portadores. Au e Ni, como injetores de buracos, possuem função trabalho em torno de 5,1~5,2 eV [100], na região do HOMO do PHT. A injeção de elétrons pode ser feita por eletrodo de Ca ($\phi = 2,9$ eV) ou Mg (3,7 eV).

Chirvase *et al* estimaram a mobilidade do PHT(em dispositivos PHT/C₆₀) por carga espacial ([101] [102]). Apesar do expoente do ajuste da região ôhmica ser exatamente 1 e da região por SCLC exatamente 2, o ajuste não é muito convincente,

μ_h ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	F_{med} (V/cm)	ref.	método	material
3×10^{-5}	-	[96]	Nd:YAG	RR-poli-3-hexiltiofeno
2×10^{-4}	10^5	[97]	N_2 TOF	RR-poli-3-hexiltiofeno
2×10^{-4}	10^5	[95]	Nd:YAG 233 nm e 532 nm TOF	RR-poli-3-hexiltiofeno
10^{-6}	10^5	[98]	Nd:YAG 532 nm TOF	RR-poli-3-hexiltiofeno
1×10^{-5}	-	[63]	FET	poli-3-hexiltiofeno
$1 \times 10^{-4} - 10^{-5}$	-	[99]	FET	poli-3-hexiltiofeno
10^{-4}	-	[65]	FET	poli-3-hexiltiofeno
9×10^{-4}	-	[93]	TI	poli-3-hexiltiofeno
μ_e ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)				
2×10^{-4}	10^5	[95]	Nd:YAG 233 nm e 532 nm TOF	RR-poli-3-hexiltiofeno

Tabela 2.2: *Medidas de mobilidade em PHT. RR se refere a regioregular.*

principalmente se comparado com outros trabalhos ([23] [103]).

Já outro trabalho [29], em parte do mesmo grupo, mostra resultados de um estudo sistemático em PHT. A corrente num dispositivo ITO/PHT/Al é limitada por tunelamento e por injeção termoiônica, dependendo do campo e da temperatura.

Capítulo 3

Parte Experimental

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para o preparo e medida de amostras.

3.1 Preparação de amostras

Para medidas de SCLC, TOF, e pulsadas, os dispositivos são fabricados na estrutura empilhada, também chamada de sanduíche. O substrato é uma lâmina de vidro sobre a qual vai ser depositado o eletrodo inferior. Ou então já é uma lâmina pronta, de vidro, recoberta com camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), com espessura variando entre 250 nm e 700 nm. Um exemplo da amostra de estrutura empilhada pode ser visto na figura 3.1.

3.1.1 Corrosão de Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO)

Neste trabalho utilizamos, em algumas amostras, lâminas de vidro com um filme condutor de óxido de estanho dopadas com flúor (FTO). Os óxidos de estanho são muito resistentes ao ataque químico. Eles somente podem ser destruídos por ácido fluorídrico e mais lentamente por soda cáustica [104], com a desvantagem de também atacar o vidro. O padrão a ser mantido na lâmina é protegido por uma camada de nitrocelulose, obtida pintando o FTO com tinta comercial de nitrocelulose ou mesmo esmalte de unha (em nosso caso marca Colorama). Para corroer em padrões bem determinados e não destruir o vidro, a corrosão é feita espalhando-se uma camada muito fina de pó de zinco sobre o FTO e depois mergulhando em

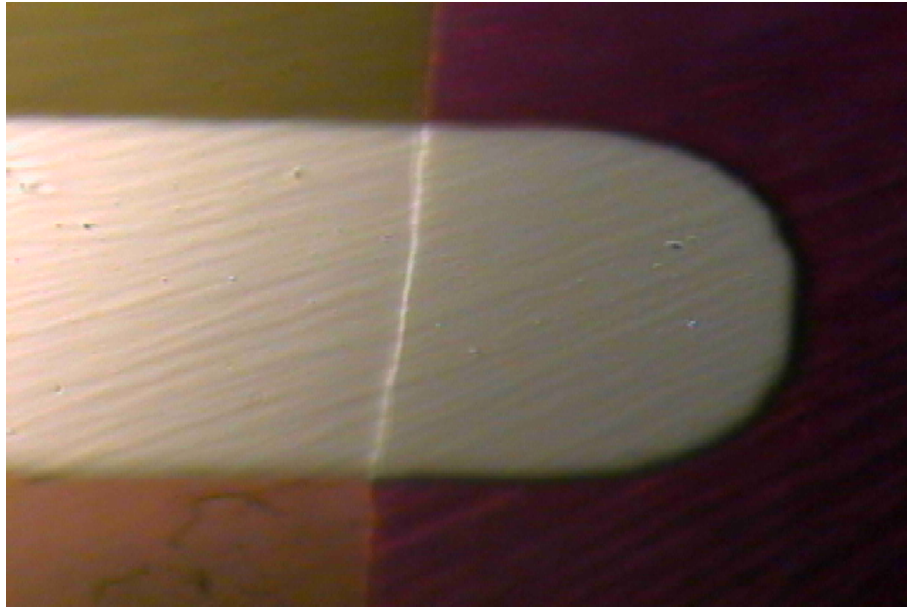


Figura 3.1: *Exemplo de dispositivo com camadas empilhadas de dispositivos vidro/Au(40 nm)/PHT(80 nm)/Al(40 nm). A área ativa é definida pela sobreposição das áreas dos eletrodos de Al e Au. A largura do filme de Al é 1 mm.*

solução diluída de HCl [105]. A finalidade do Zn é reagir com o HCl formando ZnCl_2 e liberando H^+ nas proximidades do FTO provavelmente na forma de hidrônio [106]. Desta forma é aumentada a concentração local de H_3O^+ , este por sua vez reage com o oxigênio do SnO_2 formando água e SnO [107]. O SnO é escuro e facilmente visível durante a corrosão de filmes grossos de FTO, sendo solúvel na solução de corrosão [108]. Este é repetido até uma completa remoção do FTO desejado. Uma camada muito fina de Zn deve ser utilizada, pois ele somente é necessário na superfície em contato com o FTO. Quando é adicionado muito Zn formam-se bolhas de H_2 , e estas podem soltar a proteção de nitrocelulose. No processo com excesso de pó de Zn também pode ocorrer precipitação de Sn metálico sobre o vidro, e este reage muito fracamente com o HCl.

3.1.2 Limpeza do substrato

O substrato de vidro é uma lâmina de microscópio cortada em dimensão aproximada de 10 mm x 25,4 mm x 1 mm. Quando é usada uma lâmina com FTO, esta é recortada na mesma dimensão. A limpeza é feita por um ataque químico com ácido ou base, seguida de lavagem com água deionizada ultra-pura (Mili-q) e depois álcool isopropílico. O ataque químico pode ser feito de três formas equivalentes:

a) Lavagem em ultra-som em solução de ácido sulfúrico e ácido nítrico, misturados em 50% de volume. As lâminas permanecem por pelo menos 10 minutos no banho em ultra-som. Este método é preferencialmente utilizado para substratos de vidro.

b) Lavagem em ultra-som com solução de NH_4OH e H_2O_2 , por 10 minutos. Este método é utilizado para limpar lâminas de FTO que não passam pelo processo de corrosão.

c) Lavagem em solução piranha, mistura de 4 partes de volume de H_2SO_4 para 1 parte de H_2O_2 . Esta mistura provoca uma reação exotérmica e aquece até a temperatura de aproximadamente 100 °C. As lâminas ficam neste banho por pelo menos 10 minutos. Este método é utilizado somente quando se deseja reutilizar um substrato ou quando a padronização geométrica é feita por litografia e o fotoresistente não sai com outras soluções.

Após o ataque químico a lâmina é enxaguada com água ultra-pura deionizada e colocada no ultra-som em banho de água ultra-pura por pelo menos mais 10 minutos. Este passo é importante para retirar qualquer resíduo de ácido ou base da superfície da mesma. Então o substrato fica no ultra-som em álcool isopropílico por pelo menos mais 2 minutos, para daí ser seco com jato de nitrogênio.

3.1.3 Deposição por evaporação

A deposição de filmes metálicos, filmes orgânicos de moléculas pequenas e dióxido de silício é feita por evaporação do material em um cadinho de Ta, W ou Mo aquecido em vácuo (ver tabela do apêndice C). O material recondensa ou resublima no substrato preso num suporte com máscara de sombreamento. A pressão na câmara imediatamente antes da evaporação fica entre 10^{-4} Pa e 10^{-5} Pa. O controle de espessura é feito através da quantidade de material colocado no cadinho. Após a evaporação a espessura é medida em um perfilômetro. Para a deposição de Au o substrato de vidro passa por um processo de silanização [109] ou também chamada de sililação. Esta etapa visa modificar a superfície do vidro para promover maior aderência do Au. Nesta etapa uma monocamada de um silano é depositada por auto-construção (*self assembling*) a partir de uma solução de 100 μl de H_2O e 50 ml de isopropanol contendo octadesilsilano ou metilmercaptopilano.

Alguns materiais depositados sobre materiais orgânicos difundem muito, não

criando uma interface definida, podendo formar contatos ôhmicos ou as vezes, curto-circuito com o eletrodo inferior. Um caso extremo é o Au [110]. Por isto neste trabalho este foi utilizado preferencialmente como contato inferior. Para o Al a pressão da câmara de evaporação não pode ser muito baixa. De preferência deve haver um resquício de oxigênio na câmara, para depositar óxido como barreira para evitar a difusão do Al dentro da camada orgânica. Este óxido provavelmente não chega a formar uma camada completa devido à própria rugosidade da camada orgânica tipicamente de 10% da espessura para filmes mais finos que 1 μm .

A deposição do SiO_2 requer alguns cuidados especiais devido ao aquecimento da câmara de vácuo provocado pelo longo tempo de deposição em alta temperatura. A câmara deve ser cuidadosamente limpa antes da evaporação, pois o aquecimento desta libera outros materiais acumulados no interior da mesma, tais como resíduos de metais, óxidos, materiais orgânicos e gases adsorvidos. A câmara é esfregada com esponja seca, incluindo o bloqueador (*shutter*), o suporte e a tampa. Depois a tampa é limpa com papel toalha embebido com isopropanol. Os anéis de vedação são limpos com isopropanol e recolocados com um pouco de graxa de vácuo. Depois deste processo a câmara é evacuada e aquecida com um cadinho vazio para eliminar resíduos gasosos e vapores.

O SiO_2 utilizado no processo de evaporação é amorfo. Ele é previamente moído em um pó fino, com um martelo, o que acaba incorporando ferro ao mesmo. No aquecimento do cadinho o bloqueador permanece fechado até a corrente de 100 A. Checa-se no barômetro o aumento e diminuição de pressão, devido à evaporação dos resíduos de Fe presentes no SiO_2 moído. Então basta expor a amostra, abrindo o bloqueador, e aumentar a corrente até 150 A. A taxa de evaporação para o pó não pré-fundido, num cadinho forrado, para uma corrente de 150 A é de aproximadamente 50 nm/min. Devido ao aquecimento da câmara, este processo somente pode ser feito em etapas de no máximo 2 minutos, com intervalos para resfriamento. Neste caso o controle de espessura é feito pelo tempo de evaporação.

3.1.4 Deposição de polímeros

Filmes finos de polímeros são feitos depositando sobre o substrato uma solução concentrada do polímero em um solvente orgânico. O substrato é posto a girar, espalhando uniformemente a solução enquanto esta seca. A espessura da camada polimérica é inversamente proporcional à frequência de rotação do substrato. A

região do polímero não desejada é retirada com hastes de polipropileno com algodão na ponta (cotonete) levemente embebido em solvente.

Filmes com espessura maior, da ordem de micrometros ou ainda mais espessos, são fabricados por deposição de solução sobre o substrato com posterior evaporação do solvente (*casting*). Para formar filmes grossos a concentração do polímero na solução deve ser muito alta. A região onde o polímero não é desejado pode ser limitada por fita de material inerte ao solvente ou posterior retirada com cotonete levemente embebido em solvente. A melhor forma é espalhar a solução com a pipeta. Como a viscosidade é alta devido à alta concentração, a solução não se espalha muito sobre lâmina.

Em nosso caso, para este tipo de deposição, o PHT (Aldrich 445703-1G) sempre foi dissolvido em proporção de 5 mg de polímero por ml de CHCl_3 .

3.1.5 Fixação da amostra no suporte de medida

Para medidas de TOF ou FET a amostra é colocada sobre o suporte de placa de circuito eletrônico de fenolite. Esta placa possui fios de cobre soldados em trilhas de cobre. A rigidez dos fios de cobre é suficiente para manter a amostra fixa no suporte. Os fios são encostados sobre a amostra e o contato é garantido com um pingo de cola carbono (CCC - *Coloidal Carbon Cement*).

Amostras para medidas de $J \times V$ e Impedância são colocadas numa placa de alumínio com um rebaixo para encaixe da amostra. Os contatos elétricos são feitos com pontas de prova feitas de latão, com molas. Este porta-amostras foi desenvolvido em nosso laboratório durante este trabalho. O posicionamento das pontas de prova permite encostá-las sem haver deslocamento lateral, evitando riscar os contatos.

3.1.6 Padronização dos FETs

O portão foi depositado por evaporação de Au sobre lâminas de vidro silanizadas (Fig. 3.2). Sobre o portão foi depositado o isolante, evaporando SiO_2 . Sobre o SiO_2 foi evaporado uma tira fina de Au com secção transversal aproximada de 25 nm x 200 μm . A porção da tira sobre o isolante do portão sofreu um risco. O risco foi feito pelo Prof. Dr. Maurício Lepienski com um Nanoidentador (Nanoidenter XP MTS instruments) com uma força de 3 nN sobre a ponta. A largura aproximada do risco é em torno de 20 nm. Sobre a região do portão é depositado o polímero por

giro, para formar um filme fino.

Os FETs feitos com FTO como portão também foram padronizados com o nanoidentador. Alguns foram padronizados com um fio de PVA (cola-branca de PVA e álcool), antes da evaporação dos eletrodos. Um pingo de cola-branca é depositado num canto da lâmina de vidro e com uma espátula puxa-se um fio, esticando-o até ficar o mais fino possível e cola-se a ponta do fio da espátula noutra canto do vidro de forma a depositar o fio sobre a área desejada. Após a evaporação dos eletrodos, estes foram padronizados por remoção (*lift-off*) em solvente do PVA.

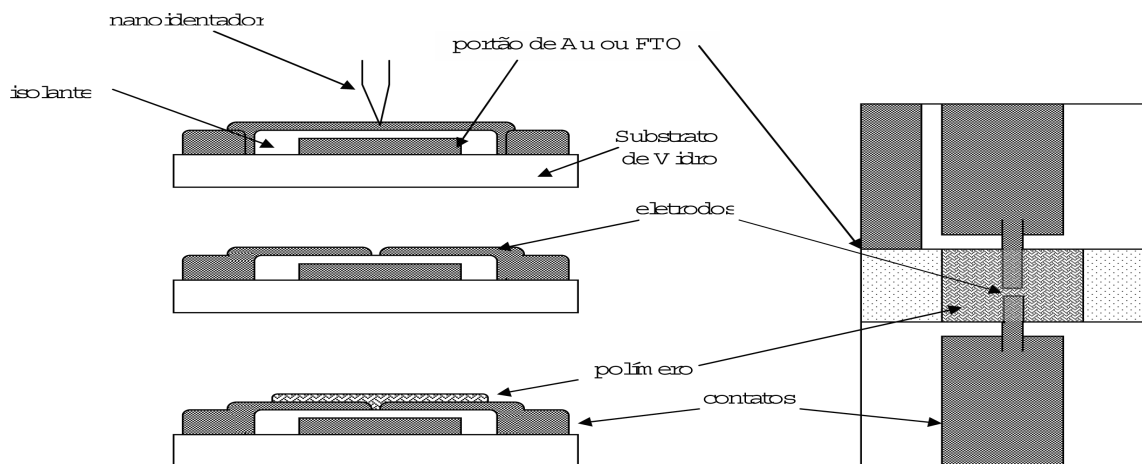


Figura 3.2: *Esquemático do FET, a esquerda: vista em secção transversal do FET, antes do corte, depois do corte e após o depósito do polímero. A direita: vista superior do FET*

3.2 Outros métodos de caracterização

Para se obter o campo elétrico sobre a camada ativa do dispositivo é necessário conhecer sua espessura. Para conhecer a distribuição de portadores gerados opticamente medimos o coeficiente de absorção do material. E para testar o funcionamento da amostra medimos sua fotocorrente de curto-circuito.

3.2.1 Medidas de espessura e rugosidade

A espessura dos filmes foi medida com um perfilômetro. Os filmes são riscados com uma ponta de aço de forma a riscar o filme e não riscar o substrato de FTO ou vidro. O perfil do risco é medido com um perfilômetro Dektak3. Para confir-

mação dos resultados também é medido o degrau na borda do filme. A rugosidade da superfície do filme é obtida diretamente da medida medida com o perfilômetro. Em nosso caso, o raio da ponta do perfilômetro é $12,5 \mu\text{m}$ e a resolução vertical de 10 \AA .

3.2.2 Medidas de transmitância

As medidas de transmitância foram feitas num espectrômetro de feixe duplo Shimadzu UV 2401 PC do Departamento de Química da UFPR, em lâminas de vidro e quartzo.

Tanto para medidas sobre o vidro quanto sobre quartzo foram utilizadas lâminas praticamente idênticas a fim de se obter a transmitância apenas do filme.

Medidas feitas com lâminas de quartzo não idênticas, foram feitas em duas etapas, primeiro foi medido a transmitância das lâminas em relação ao ar. Depois foi medido a transmitância das mesmas lâminas com o filme, também em relação ao ar. Neste caso as transmitâncias, foram calculadas:

$$T_M = \frac{T_A}{T_S} \quad (3.1)$$

onde T_M é a transmitância do material medido, T_A do substrato mais o material, e T_S do substrato (ver apêndice A).

O coeficiente de atenuação (α) foi calculado a partir da transmitância sendo $\alpha = -\ln T_M/d$. A profundidade de penetração é definida como a profundidade de propagação onde a densidade de fluxo diminui em um fator e^{-1} [111].

Para todas as medidas de transmitância foram utilizados filmes homogêneos, de espessura controlada. Para lâminas muito pequenas, como algumas de quartzo, foram utilizados suportes metálicos evitando que luz espúria chegasse ao detector.

3.2.3 Cálculo da Banda Proibida de Energia (*Gap*)

Utilizando a equação $\alpha h\nu = \Upsilon(h\nu - E_g)^2$ [112] [70] podemos estimar a energia da banda proibida utilizando os dados da medida do coeficiente de absorção. No caso de semicondutores orgânicos a banda proibida de energia é definida como a diferença de posição do HOMO em relação ao LUMO.

O gráfico de $(\alpha h\nu/\Upsilon)^{1/2}$ contra $h\nu$, pode ser ajustado por uma reta, sendo o valor de E_g fornecido no cruzamento desta com o eixo das abcissas.

3.2.4 Medidas de fotocorrente

As medidas de fotocorrente de curto-circuito foram feitas com um equipamento construído no Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD). Trata-se de uma fonte de luz com lâmpada de Xe-Hg (Thermo Oriel 66902) e um monocromador Optometrics (SDMC1-02). As medidas de corrente são feitas com um picoamperímetro (Keithley 6485) com a função média (16 pontos) ligada. O objetivo destas medidas é determinar o funcionamento dos dispositivos para utilizá-los nas medidas de TOF. Calculamos também a responsividade da amostra, sendo esta a razão entre a fotocorrente de curto-circuito da amostra dividido pela potência luminosa incidente.

Podemos calcular a responsividade da amostra (\mathfrak{R}_a) utilizando a fotocorrente da amostra (I_a) e a fotocorrente de um fotodiodo (I_f) calibrado cuja responsividade (\mathfrak{R}_f) é conhecida:

$$\mathfrak{R}_f = \frac{I_f}{P_l} \quad (3.2)$$

$$\mathfrak{R}_a = \frac{I_a}{P_l} = \frac{I_a I_f}{P_l I_f} = \frac{I_a I_f}{I_f P_l} = \mathfrak{R}_f \frac{I_a}{I_f} \quad (3.3)$$

onde P_l é a potência luminosa incidente.

3.2.5 Curvas de Corrente por Tensão

As curvas corrente por tensão ($I \times V$) ou o equivalente, densidade de corrente pelo campo elétrico ($J \times F$) foram todas medidas com equipamentos Keithley controlados por computador através de barramento GPIB. Os equipamentos utilizados são fonte de tensão Keithley 220, multímetro na função voltímetro Keithley 196 ou Keithley 2010. Os programas foram criados no próprio laboratório.

A medida é feita em circuito divisor resistivo (Fig. 3.3). Aplica-se uma tensão (V_F) sobre a mostra mais um resistor em série (R). Mede-se a queda de tensão sobre o resistor (V_R). A tensão sobre o dispositivo é $V_F - V_R$. Desprezam-se

as resistências das conexões de medida (cabos, conectores, garras tipo jacaré e cola carbono), pois normalmente a resistência do dispositivo é muito maior. A corrente através do dispositivo é conhecida e, pela lei das malhas de Kirchhoff é a mesma do resistor, dada pela lei de Ohm $I = V_R/R$.

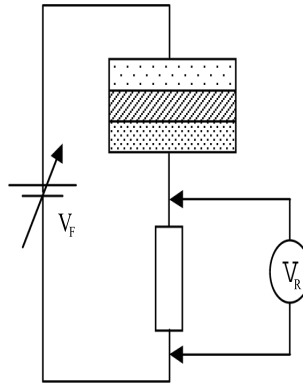


Figura 3.3: Circuito de medida em forma de divisor resistivo. As quedas de tensão sobre o resistor e a tensão aplicada são utilizadas para calcular a corrente através deste e a queda de tensão sobre a amostra.

As medidas de densidade de corrente por tensão ($J \times V$) são consideradas estacionárias, pois cada ponto é medido em condição com tempo suficiente para estabilizar o valor da corrente. Foram utilizadas duas formas de medida: uma com degrau de tensão e a outra com pulsos quadrados intercalados por pulso de tensão zero. A figura 3.4a mostra a forma do sinal aplicado sobre a amostra numa medida de $J \times V$ com degrau de tensão. A figura 3.4b mostra o fluxograma do ciclo de medida. A tensão é aplicada na amostra constantemente, depois de um incremento (decremento) da tensão é esperado o tempo t , realizada a medida e o ciclo se repete.

A figura 3.5a mostra a forma de onda para medida por pulso. A figura 3.5b mostra o fluxograma do ciclo de medida: é aplicada a tensão de medida, é esperado o tempo t_{lig} , realizada a medida, desligado a fonte, esperado o tempo t_{des} e o ciclo se repete.

Quase todas as medidas deste trabalho foram feitas usando o degrau de tensão. As medidas por pulso de tensão são indicadas explicitamente para medidas de duração muito longa e com passo de tensão pequeno com intuito de resolver melhor a curva $J \times V$.

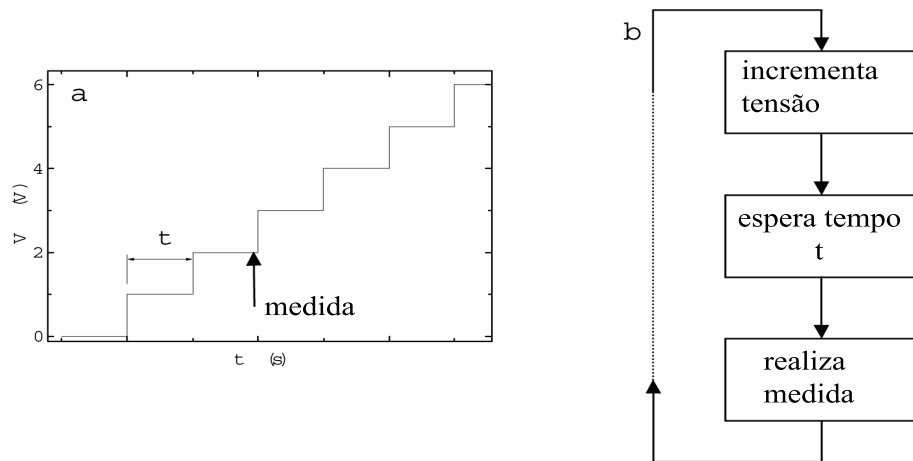


Figura 3.4: a) Forma de onda aplicada sobre a amostra durante medida de $I \times V$ com degrau de tensão. b) Fluxograma do ciclo de medida.

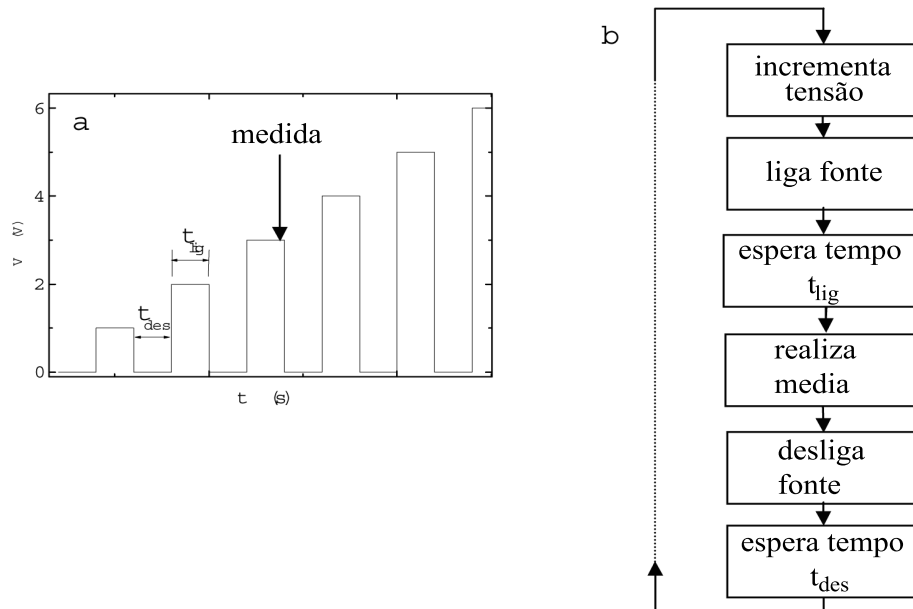


Figura 3.5: a) Forma de onda aplicada sobre a amostra durante medida de $I \times V$ com pulso de tensão. b) Fluxograma do ciclo de medida.

3.2.6 Espectro de emissão dos LEDs

Em algumas das medidas de TOF utilizamos LEDs como fontes de luz. Os espectros de emissão luminosa dos LEDs comerciais utilizados como fonte de luz são medidos com um espectrômetro de fibra óptica OceanOptics (USB 2000). A medida foi feita no modo integral, o espectrômetro acumulou 10 pulsos de cada LED.

3.3 Medidas de Mobilidade

Medidas de mobilidade por TOF foram feitas utilizando-se laser de N_2 ou Nd:YAG ou LEDs comerciais de diferentes espectros de emissão como fonte de luz. Realizamos também medidas de mobilidade por espectroscopia de impedância e em dispositivos tipo FET para comparação.

3.3.1 TOF com laser de N_2

Para medir transiente de fotocorrente uma das opções de fonte de luz foi o laser de nitrogênio (Oriental Instruments 79070) do Laboratório de Espectroscopia Laser e Luminescência (LELL) do Departamento de Química da UFPR. O laser de nitrogênio possui uma largura de pulso em torno de 3 ns. Seu comprimento de onda é de 337,1 nm. Para as medidas de corrente resolvidas no tempo utilizamos um osciloscópio TDS3020 controlado por computador cujo programa desenvolvido pelo prof. Dr. João Batista Novo. Devido às características da instalação utilizada principalmente para medir fluorescência, o ruído das medidas foi bastante baixo. Foi utilizada uma fonte de tensão Keithley 230, disparada por um sinal da porta paralela do computador ligado no sinal de disparo (*trigger*) da fonte, para tanto a memória da fonte foi programada com a tabela abaixo.

Posição	Tensão	<i>Dwell Time</i>
1	0	3E-3
2	V_d	3E-3
3	0	0

Tabela 3.1: Configuração da fonte de tensão para medidas de TOF com laser de N_2 .

Desta forma, mantida na posição inicial 1 e no modo passo (*step*), ativado o disparo a fonte vai para a posição 2. Com novo disparo ela retorna para a posição 1, pois o valor *Dwell Time* da posição 3 é zero.

O diagrama de sinais da figura 3.6 mostra a seqüência de acionamento dos equipamentos: a fonte liga pelo tempo t_{app} , após um tempo t_{del} o laser é disparado. O zero do sinal lido no osciloscópio é o sinal de disparo obtido pelo fotodiodo interno do laser e comanda diretamente o disparo do osciloscópio. Todos os osciloscópios utilizados neste trabalho possuem *pré-trigger*, ou seja amostram uma parte do sinal antes do disparo.

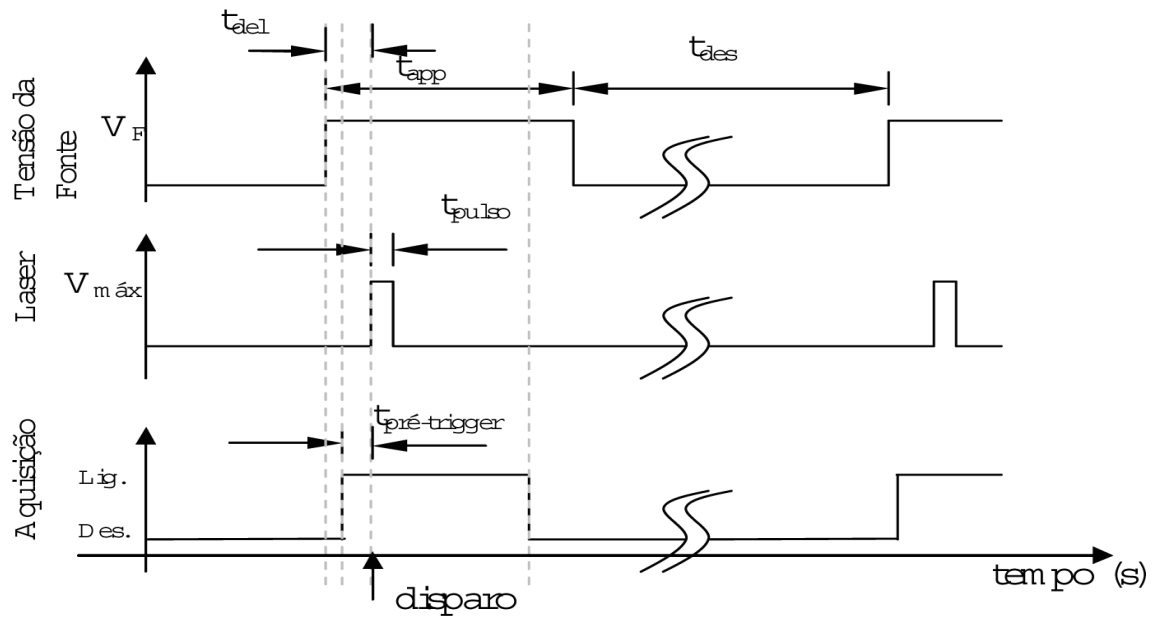


Figura 3.6: Diagrama de sinais para uma medida de TOF automática. De cima para baixo: sinal da fonte de tensão, gerador de pulso e período de aquisição de dados do osciloscópio.

3.3.2 TOF com laser de Nd:YAG

Para fazer medidas usando uma fonte de luz verde, 532 nm, utilizamos o laser de Nd:YAG funcionando em 2º harmônico, do Laboratório de Laser do CEFET-PR. A largura do pulso do laser é controlada por uma cavidade ressonante com atuadores eletro-ópticos (Q-switch). Deste modo a cavidade só é ressonante durante 5 ns, definindo a largura do pulso. Para bloquear o ultravioleta (3º harmônico) utilizamos uma lâmina de vidro de microscópio. Como fonte de tensão foi utilizada uma fonte de alta tensão Stanford PS310 HV controlada manualmente. A captura dos dados feita por um osciloscópio TDS320 foi gravada por um programa WaveStar um a um.

3.3.3 TOF com LED verde

Também foi construído um suporte para permitir medidas de TOF utilizando luz de um LED verde comercial. O pulso foi gerado por um gerador de pulsos HP 8112A. A saída do gerador foi ligada diretamente ao LED e este foi afixado dentro de um suporte de alumínio com um conector do tipo SMA. A captura do sinal de fotocorrente foi feita com um osciloscópio TDS320 e com um programa feito em OpenWatcomC/C++ para DOS16. O disparo do osciloscópio foi sincronizado com

o pulso do gerador de pulsos sobre o LED.

O diagrama de sinais da medida com LED pulsado é igual ao da figura 3.6, exceto pelo tempo de atraso do gerador de pulsos de 60 ns. A seqüência de acionamento dos equipamentos é: a fonte liga pelo tempo t_{app} , após um tempo t_{del} - 60 ns o gerador de pulso é disparado. O LED é acionado por um pulso de V_{max} por um tempo t_{pulso} , o osciloscópio é sincronizado com este pulso e este é o ponto de origem do tempo.

3.3.4 Determinação de mobilidade a partir de sinais de TOF

Nesta seção usamos sinais típicos de TOF das medidas de um dispositivo Au/PHT(560 nm)/Al com laser de Nd:YAG para exemplificar os ajustes feitos para determinar o tempo de transporte e o valor de mobilidade. Como o sinal é muito dispersivo, não pudemos inferir o tempo de transporte à nenhuma característica visível do sinal. Os 4 métodos utilizados foram: ajuste por retas, uma na região de decaimento rápido e outra na região de decaimento lento; derivada do sinal cujo mínimo é relacionado diretamente ao tempo de transporte; ajuste de retas no gráfico de $\log(I) \times \log(t)$ segundo modelo de Scherr e Montroll [11], e ajuste de duas exponenciais decrescentes na curva $I \times t$. Os dois primeiros métodos são novidades propostas neste trabalho.

Vale a pena salientar a equivalência dos sinais de $I(t) \times t$ e $V(t) \times t$ pois só nos interessa o tempo e não a amplitude do sinal, a diferença entre os dois é a constante de resistência (R) do terminador usado na medida ($V(t) = I(t)/R$). A figura 3.7 exemplifica o ajuste de duas retas, feito pelo programa de ajuste, no gráfico $V \times t$. O programa calcula o tempo médio de trânsito estimado da intersecção das retas.

Após uma suavização feita com 10 pontos vizinhos para cada lado, o programa faz a derivada (Fig. 3.8). Tomando-se o mesmo número de pontos para cada lado, o erro horizontal não é alterado. O programa determina o tempo de trânsito como sendo o mínimo da derivada. A figura 3.8 mostra a derivada e indica o mínimo.

A mesma medida foi representada num gráfico $\log(J) \times \log(t)$, duas retas foram ajustadas para a soma dos coeficientes angulares resultar em -2, segundo o trabalho de Scherr e Montroll [11]. Em geral, a aproximação para -2 foi bastante boa. Um exemplo típico está na figura 3.9.

A figura 3.9 é um gráfico $\log(J) \times \log(t)$ mostrando a intersecção de duas

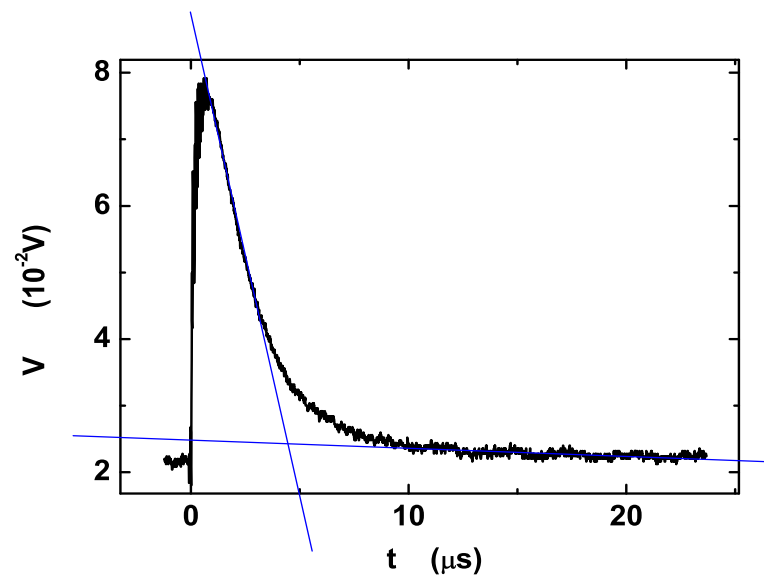


Figura 3.7: Exemplo da determinação do tempo de trânsito para o sinal de TOF.

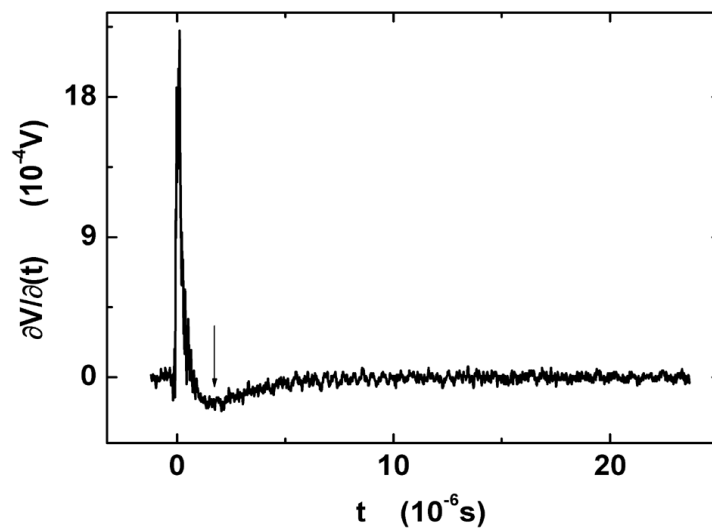


Figura 3.8: Derivada do sinal de TOF, mostrando ponto médio de trânsito (mínimo da derivada)

regressões lineares extrapoladas, indicando o tempo médio de trânsito. Neste caso os coeficientes angulares são -0,2 e -1,8 dando uma soma de -2,0.

O ajuste de duas exponenciais decrescentes foi feito com um programa comercial (Microcal Origin). Pressupomos podermos descrever o decaimento da curva

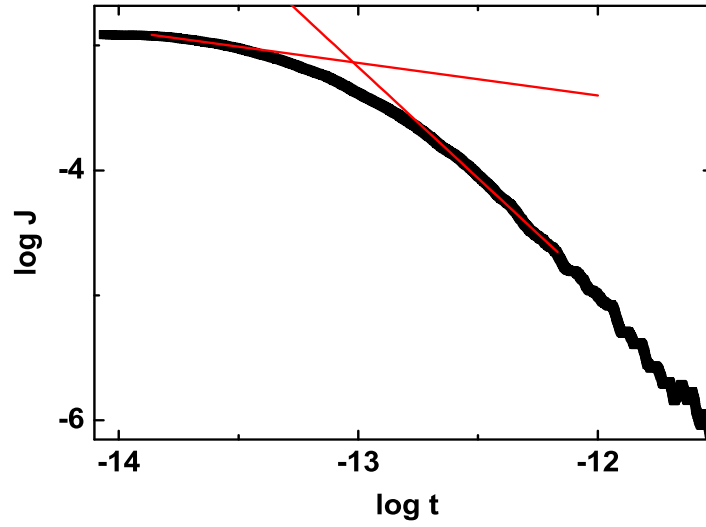


Figura 3.9: *Ajuste de Scherr e Montroll para um sinal de TOF num dispositivo Au/PHT/Al.*

por duas exponenciais:

$$I = I_1 + I_2 \quad (3.4)$$

$$I_1 = I_0 + \Theta_1 e^{-(\vartheta - \vartheta_0)/t_1} \quad (3.5)$$

$$I_2 = I_0 + \Theta_2 e^{-(\vartheta - \vartheta_0)/t_2} \quad (3.6)$$

Aqui, ϑ é a variável independente de tempo. t_1 e t_2 são as constantes de escala horizontal. ϑ_0 é a constante de deslocamento horizontal e é igual a 0 para as duas curvas. As curvas são tratadas para que $I_0 = 0$.

Usando a condição $I_1 = I_2$, temos:

$$\Theta_1 e^{-(\vartheta/t_1)} = \Theta_2 e^{-(\vartheta/t_2)} \quad (3.7)$$

multiplicando a equação por \ln ,

$$\ln \Theta_1 - \frac{\vartheta}{t_1} = \ln \Theta_2 - \frac{\vartheta}{t_2} \quad (3.8)$$

$$\ln \frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{\vartheta}{t_1} - \frac{\vartheta}{t_2} \quad (3.9)$$

$$\ln \frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{\vartheta(t_1 - t_2)}{t_1 t_2} \quad (3.10)$$

$$\vartheta = \frac{t_1 t_2}{(t_1 - t_2)} \ln \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \quad (3.11)$$

Neste método fazemos $\vartheta \equiv$ tempo de trânsito. Um exemplo do ajuste pode ser visto na figura 3.10.

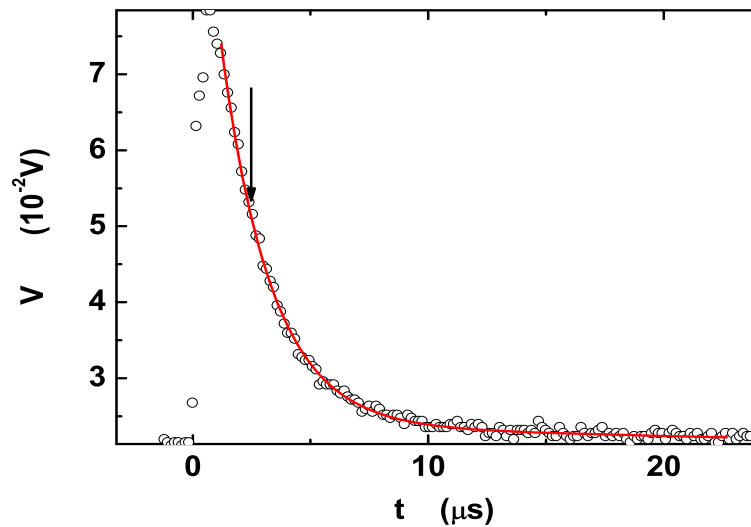


Figura 3.10: Ajuste de duas exponenciais decrescentes num sinal de TOF.

3.3.5 Medidas de FET

Os FETs foram medidos com um analisador de parâmetros Agilent 4155C.

3.3.6 Corrente Limitada por Carga Espacial - SCLC

Fazendo medida de $I \times V$ e determinando a espessura da amostra podemos calcular o campo (F) e a densidade de corrente (J). Como visto no capítulo 2, nesta medida procura-se por uma dependência quadrática na curva, de preferência uma transição definida de dependência linear para quadrática.

3.3.7 Medidas de Impedância

Os espectros de susceptância foram obtidos com uma ponte LCR 4284A da Agilent. A faixa de medida do aparelho é entre 20 Hz e 1 MHz. O equipamento possui função para corrigir interferência do suporte de medida. A tensão de pico do sinal foi ajustada para 500 mV. As tensões de C.C. permitidas sobre a amostra são 2,0; 1,5 e 0 V. Tensões negativas foram aplicadas invertendo-se a polaridade na amostra.

Desenvolvemos um programa para calcular a tabela de frequências permitidas para medida em OpenWatcomC/C++ para DOS16. Outro programa desenvolvido em LabView6.1 realiza a medida utilizando a tabela de frequências e grava em arquivo.

Durante as medidas, a amostra é mantida no escuro. Na média, os pontos de medida estão distribuídos no espectro de forma logarítmica. As medidas entre 113,29 Hz e 1 MHz com passo de um em um ponto de medida duram aproximadamente meia hora. Uma medida com todos os pontos dura aproximadamente 5 horas. Apesar dos campos e correntes serem relativamente baixos, medidas tão longas podem esconder efeitos de alterações na amostra, como mudanças de umidade e temperatura do ambiente.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados para caracterização dos materiais e medidas de mobilidade. Alguns experimentos, como o de TOF, requerem um número muito grande de medidas, e por isto somente são apresentados alguns gráficos típicos e o resultado final do tratamento de dados. Outros experimentos realizados foram: curvas de transferência ($J \times V$), FET e TOF com LED como fonte de luz. Aqui são representados somente os resultados, deixando a interpretação para o leitor. A análise dos resultados é feita no capítulo 5.

4.1 Caracterização do PHT

A caracterização prévia do PHT foi feita com medidas elétricas de dispositivos de estrutura empilhada Au/PEDOT/PHT/Au e Au/PHT/Al e com medidas de absorbância. A finalidade destas medidas foi comparar o material utilizado na confecção de nossos dispositivos com os resultados publicados na literatura e também encontrar um material adequado como eletrodo para injeção de buracos no PHT.

4.1.1 Medidas elétricas

dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au

A princípio o Au, devido as suas características físicas, como função trabalho $\sim 5,2$ eV parece ser o material ideal para injetar buracos no PHT. Porém os

dispositivos Au/PHT/Au entram em curto antes de apresentarem qualquer região de corrente limitada por carga espacial. Esse problema pode ser contornado utilizando-se, por exemplo uma camada de Polidioxitiofeno dopado com poliestirenosulfonado (PEDOT). Tentou-se então, construir dispositivos com injeção e extração de cargas pelo PEDOT. O PEDOT não se deposita sobre o PHT, uma vez que este último é hidrofóbico. Então sobrou a opção do dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au medindo somente em uma configuração de polaridade.

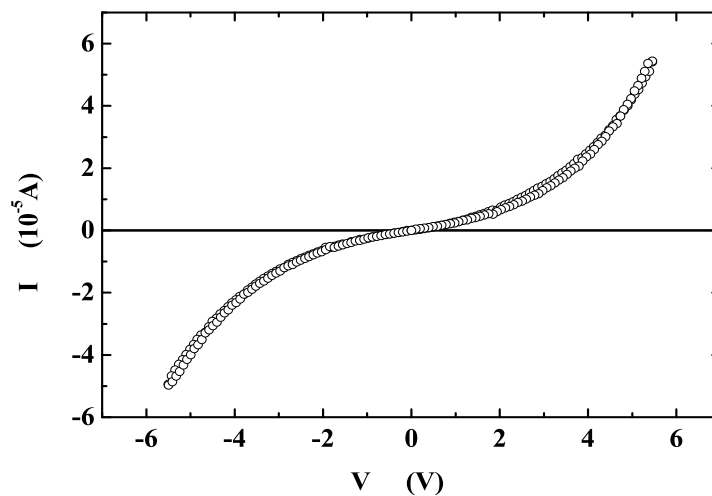


Figura 4.1: Medida $I \times V$ para um dispositivo Au (106 nm) / PEDOT (63 nm) / PHT (332 nm) / Au (72 nm) injetando buracos pelo Au no primeiro quadrante. Tensões positivas significam eletrodo de Au/PEDOT polarizado negativamente em relação ao outro eletrodo.

A figura 4.1 mostra uma medida $I \times V$ de um dispositivo do tipo Au / PEDOT / PHT / Au. Neste caso, chamamos de polaridade direta quando o contato de Au (sem o PEDOT) está polarizado positivamente, injetando buracos. Da mesma forma, quando o contato Au/PEDOT está positivo, o dispositivo está polarizado inversamente.

Na polaridade reversa a corrente é levemente menor como pode ser observado na figura 4.2. Na polaridade reversa os contatos entram facilmente em curto, provavelmente devido a eletromigração do Au (este assunto será retomado no próximo capítulo). Todas as medidas foram concentradas na polaridade onde o Au/PEDOT está negativo, para evitar curto e se possível encontrar uma região de corrente limitada por carga espacial.

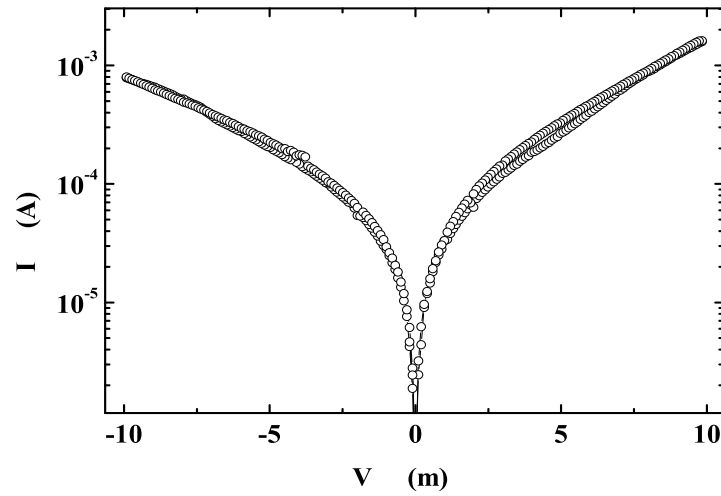


Figura 4.2: $\log I \times V$ mostrando pequena retificação do dispositivo $Au / PEDOT / PHT / Au$

Foi feito o gráfico de $\log(J)$ como função de $\log(F)$ (Fig.4.3), testando a possibilidade de existência de região de corrente limitada por carga espacial, segundo equação de Mott-Gurney (Eq. 2.7). Os coeficientes angulares dos ajustes de retas são 1,0 e 2,0, correspondentes à região de dependência ôhmica e de carga espacial.

Pelo gráfico de Fowler-Nordheim (Fig. 4.4) vemos uma limitação na corrente por injeção por tunelamento para altos campos. Na figura 4.5 separamos os pontos relativos à corrente limitada por tunelamento (pontos com derivada negativa na Fig. 4.4) mostrando o comportamento dos dois regimes num gráfico de Richardson-Shottky. Como a medida $J \times V$ não possui característica de carga espacial, assumimos ser a corrente limitada por injeção termoiônica para campos mais baixos.

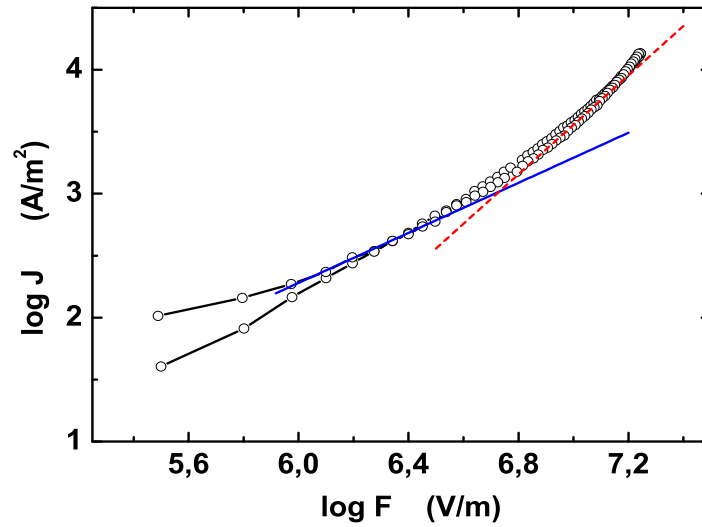


Figura 4.3: Medida $\log(J) \times \log(F)$ para um dispositivo Au / PEDOT / PHT / Au injetando buracos pelo Au. Os coeficientes angulares dos ajustes de retas são 1,0 e 2,0.

dispositivo Au/PHT/Al

O dispositivo Au/PHT/Al apresenta uma retificação de até três ordens de grandeza (Fig. 4.6 e 4.7). Se não houvesse limite de corrente por injeção, na polari-

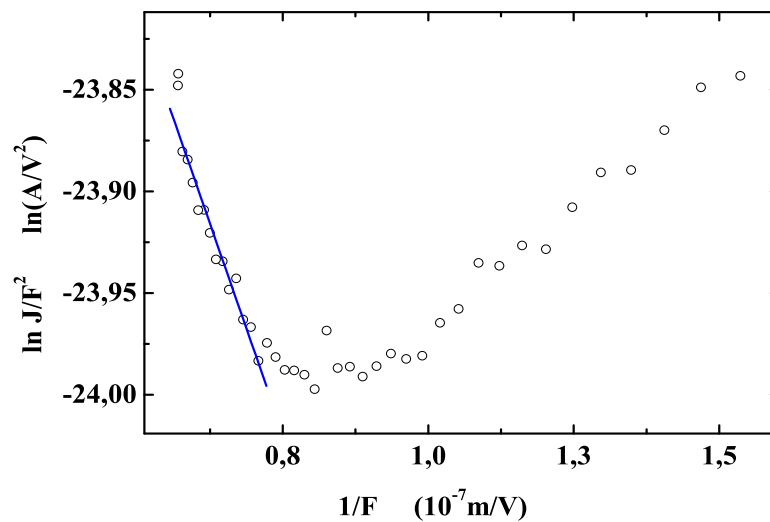


Figura 4.4: Gráfico de Fowler-Nordheim para um dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au injetando buracos pelo Au, coef. angular = $-8,23 \times 10^6 \text{ Am/v}^3$ fornece da uma altura efetiva de barreira de 11,3 meV entre o Au e o PHT em temperatura ambiente.

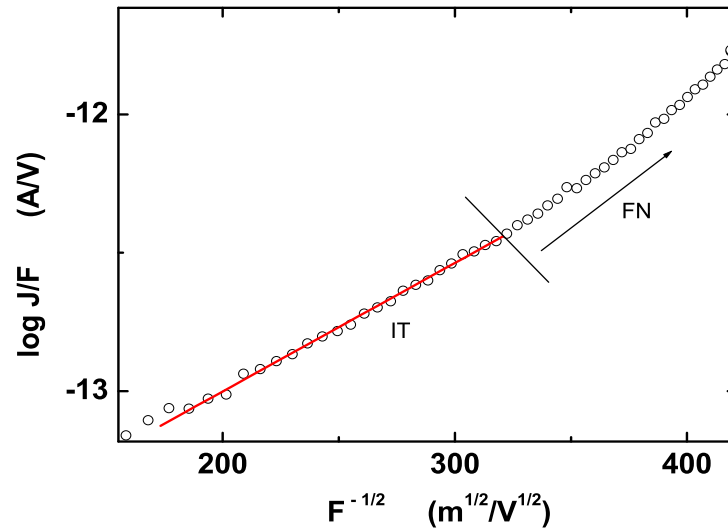


Figura 4.5: Gráfico de Injeção termoiônica de um dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au, indicando a região limitada por injeção termoiônica e a região onde a corrente de tunelamento domina a injeção.

zação direta a corrente deveria ser limitada pela carga espacial.

Porém, nas medidas (Fig. 4.7), não aparece região de transição de regime ôhmico para SCLC ou mesmo uma só região bem definida com dependência quadrática da densidade de corrente com o campo. Da mesma forma como no dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au, no dispositivo Au/PHT/Al o transporte é limitado por injeção termoiônica para campos baixos e por tunelamento para campos altos. O gráfico de Fowler-Nordheim (Fig. 4.8) mostra uma limitação da corrente por injeção por tunelamento para campos altos.

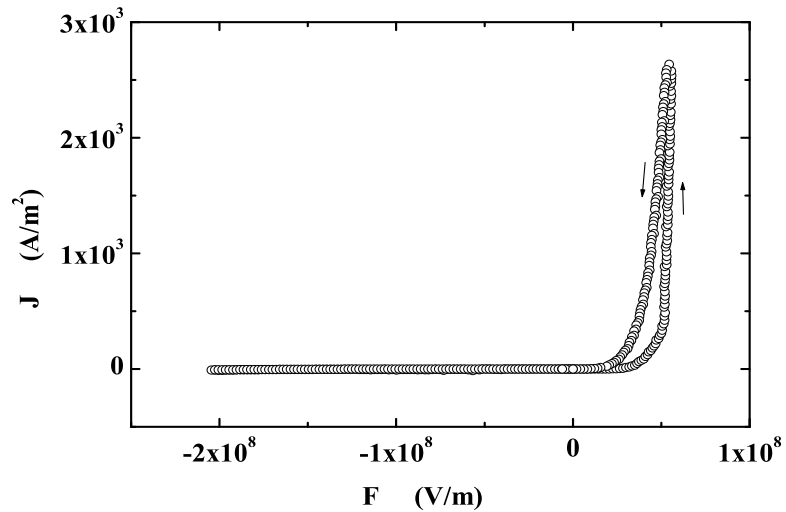


Figura 4.6: Medida $J \times F$ de um dispositivo Au/PHT/Al.

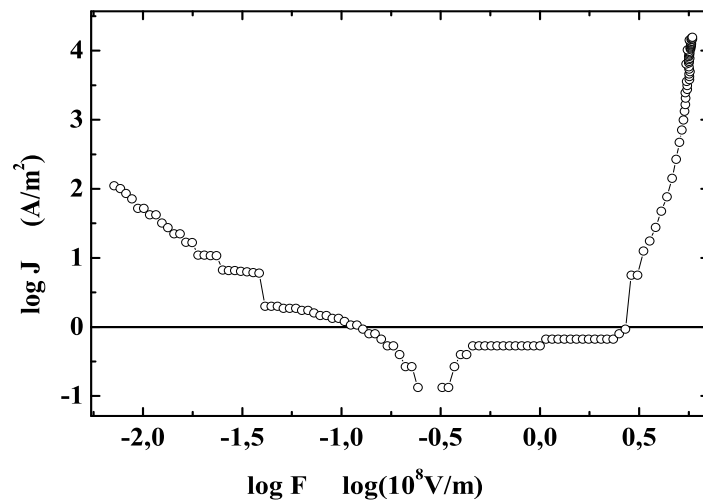


Figura 4.7: Medida $J \times F$ de um dispositivo Au/PHT/Al. Este gráfico mostra uma retificação de até 3 ordens de grandeza, dependendo da tensão comparada. Os degraus da medida são artefatos da mesma (limite de resolução do equipamento para uma determinada escala).

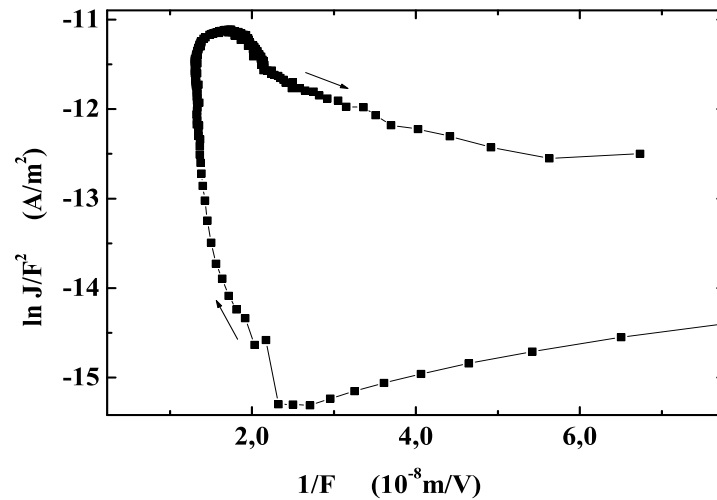


Figura 4.8: Gráfico de Fowler-Nordheim para um dispositivo Au/PHT/Al. As regiões de derivada negativa são indícios de corrente limitada por tunelamento.

4.1.2 Medidas ópticas

A figura 4.9 mostra o coeficiente de absorção para vários vidros disponíveis no laboratório. Obviamente o quartzo amorfo (ou sílica fundida) se mostrou o melhor material para servir de substrato para outras medidas, pois é transparente e com espectro praticamente plano até próximo de 200 nm.

A medida de transmitância do PHT foi feita com um filme de 100 nm de espessura sobre uma lâmina de quartzo amorfo no espectrômetro de feixe duplo com passo de 0,5 nm. Desta medida foi calculado o coeficiente de absorção (Fig. 4.10).

A largura da banda proibida de energia do PHT foi estimada a partir dos dados de coeficiente de absorção. As curvas para semiconductor de gap indireto (quadrados) e de gap direto (circunferências) estão no gráfico da figura 4.10 para comparação.

A extrapolação, para a ordenada igual a zero, da parte reta do gráfico nos fornece (Fig. 4.11) $E_g=1,8$ eV (680 nm).

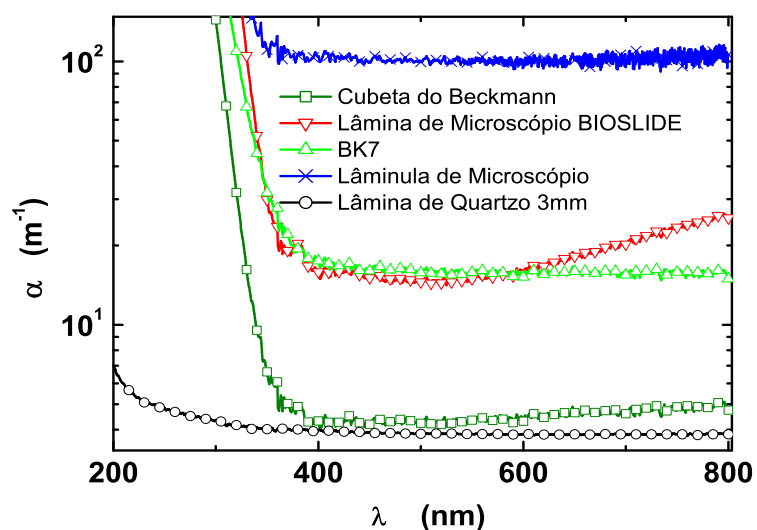


Figura 4.9: Coeficiente de absorção calculado a partir de espectros de transmitância de diversos substratos. Os gráficos de algumas lâminas estão apenas para comparação.

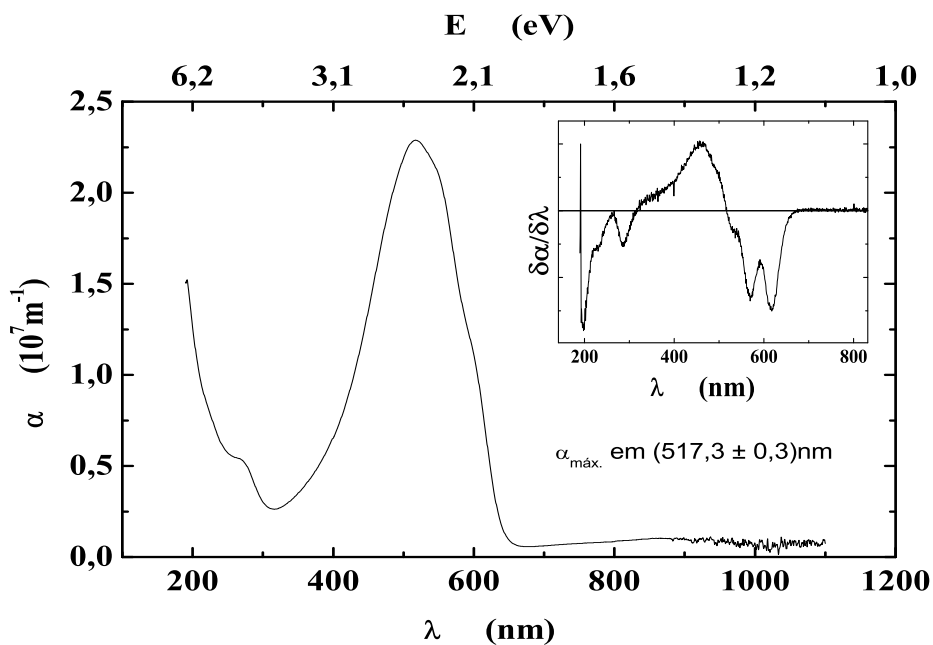


Figura 4.10: Coeficiente de absorção do PHT. A inserção mostra a derivada do gráfico feita para determinar os máximos e mínimos locais.

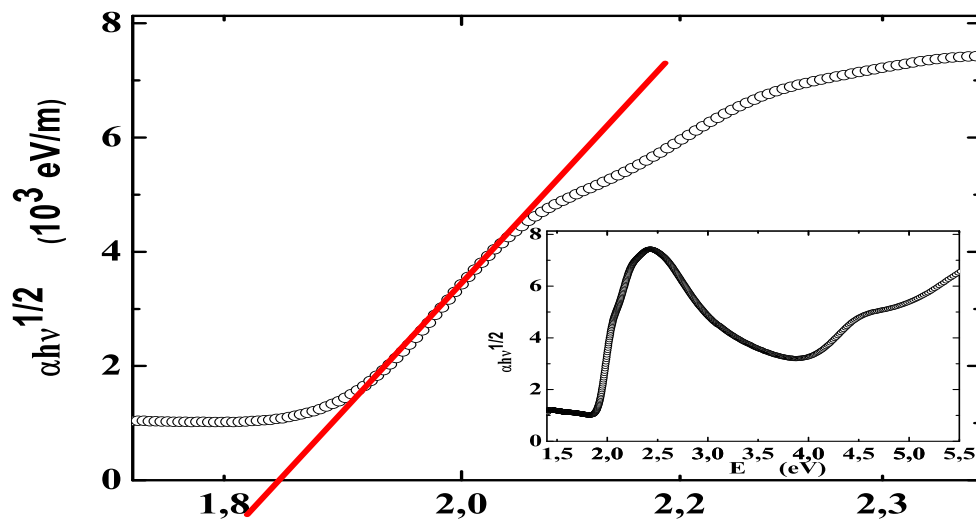


Figura 4.11: Gráfico de Davis-Mott para determinar a largura da banda proibida $E_g = 1,8$ eV. Inserção: mesmo gráfico com faixa de energia estendida.

4.1.3 Medidas de fotocorrente

As medidas de fotocorrente servem para confirmar o funcionamento dos dispositivos construídos para medir TOF. Nota-se um comportamento bastante diferente do esperado no espectro de fotocorrente. O máximo de fotocorrente está localizado em torno de 330 nm e não no máximo de absorção do material. Este comportamento em condição de corrente estacionária provavelmente é devido a fenômenos de interface. Este assunto é bem discutido por Ghosh e Feng [113].

O gráfico da responsividade (Fig. 4.12) de um dispositivo vidro/Au/PHT/Al teve absorção devida ao Vidro e Au descontada para melhor visualizar o efeito do espectro de luz sobre o PHT.

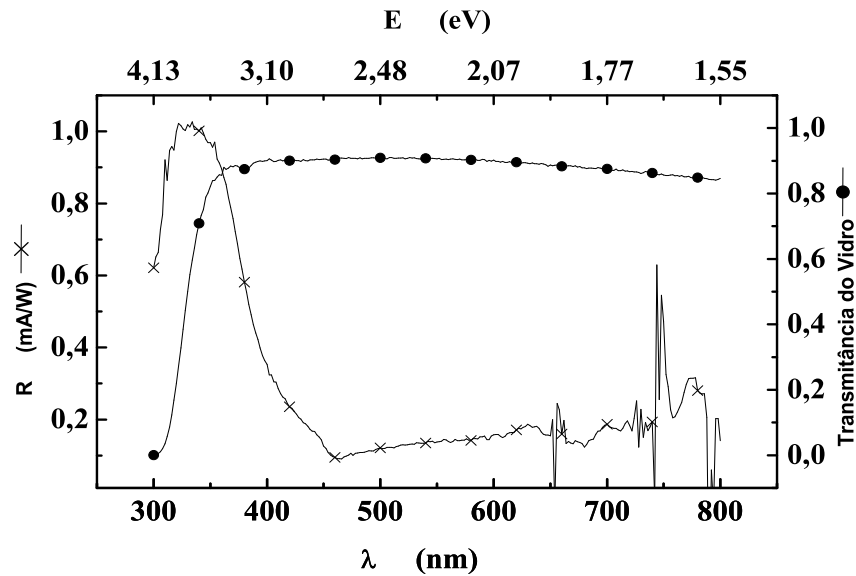


Figura 4.12: Responsividade de um dispositivo Vidro/Au/PHT/Al, descontado absorção do Vidro/Au.

4.2 Medidas de mobilidade

4.2.1 Mobilidade por TOF com laser de Nd:YAG

Os valores de mobilidade obtidos nesta e nas seções seguintes sobre TOF foram obtidos conforme explicado na seção 3.3.4

Dispositivo Au/PHT(560nm)/Al

Os transientes de fotocorrente do PHT foram medidos sob campos elevados, de até 3×10^6 V/cm. O campo é calculado dividindo-se diretamente a tensão aplicada sobre a amostra pela espessura do PHT. O sinal de fotocorrente é a tensão lida sobre um resistor, portanto proporcional à corrente por uma constante R. Neste contexto só interessa o tempo de trânsito e a escala vertical está em unidades arbitrárias.

Nas figuras abaixo são mostrados exemplos típicos das fotocorrentes medidas para uma amostra Au/PHT(560 nm)/Al. A incidência do laser ocorre através do eletrodo de Al ligado no positivo da fonte de tensão, portanto em polarização reversa.

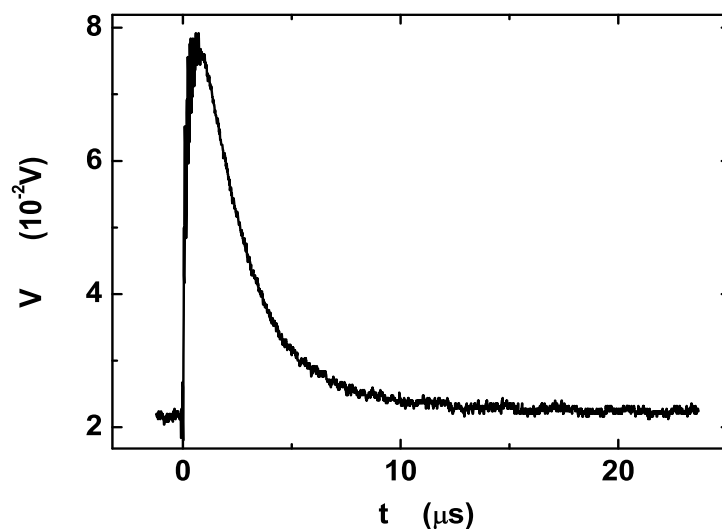


Figura 4.13: *Au(pol. positivamente)/PHT(560 nm)/Al*, tensão aplicada 33V, $F = 5,9 \times 10^5$ V/cm.

Gráficos de mobilidade em função do campo aplicado

Na figura 4.14 podemos ver a dependência dos valores estimados de mobilidade com o campo aplicado na amostra (Au/PHT/Al). Os valores do ajuste de retas no sinal de TOF e os mínimos das derivadas possuem valores próximos. Dispositivos diferentes também possuem valores semelhantes. Nos valores de ajuste por retas há descontinuidades e estas são devido as mudanças de escala no osciloscópio entre uma medida e outra. Isto mostra que este método de ajuste não é o mais adequado, pois o decaimento final do sinal não pode ser ajustado por reta, ou não foi completamente capturado pelo osciloscópio. Na figura 4.15 vemos a medida para outro contato, desta vez usando a mesma escala no osciloscópio para todas as medidas. Os valores de mobilidade obtidos pelo método de Scherr e Montroll são mostrados na figura 4.16.

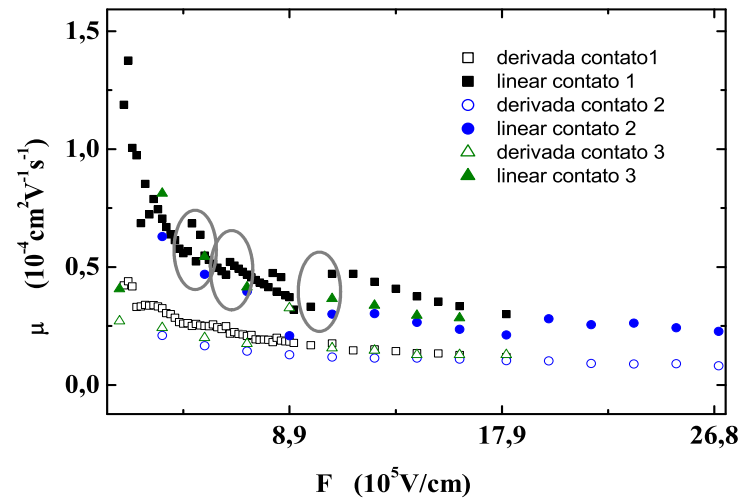


Figura 4.14: Mobilidades de três dispositivos Au/PHT/Al determinadas a partir de sinais de TOF por ajuste de retas no sinal (símbolos fechados) e pelo mínimo da derivada (símbolos abertos). As elipses mostram discontinuidades nos valores estimados através de ajuste de retas.

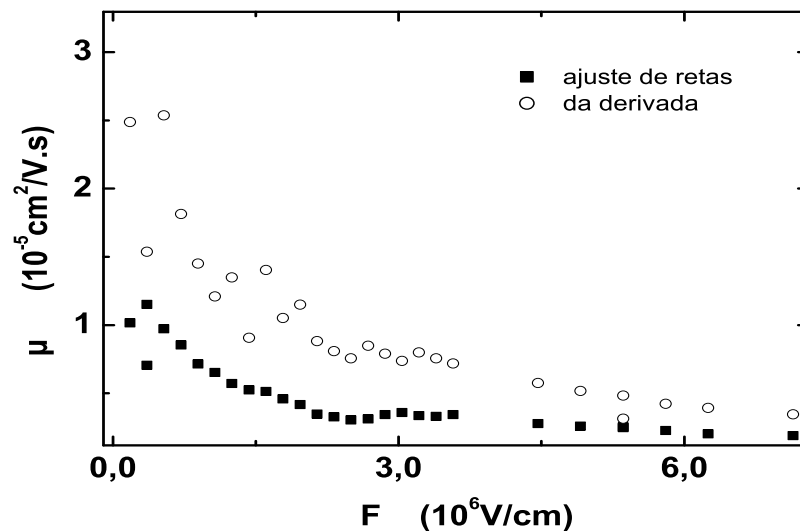


Figura 4.15: Dependência dos valores de mobilidade com o campo mantendo inalterada a escala do osciloscópio.

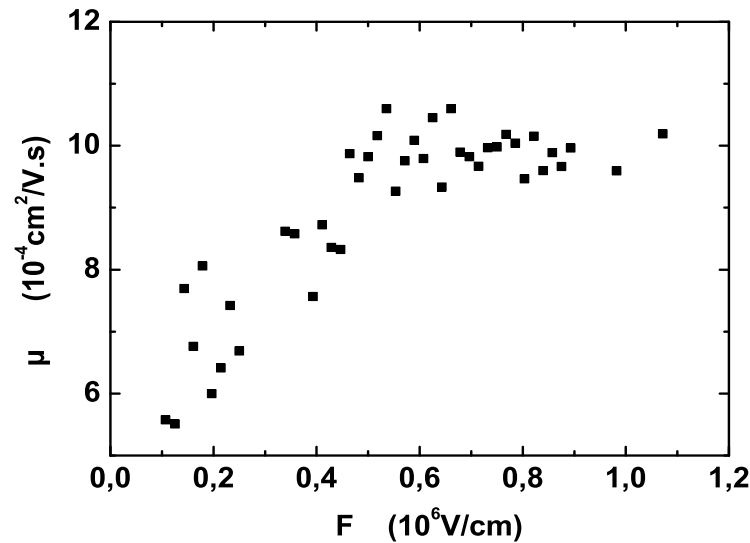


Figura 4.16: Mobilidade obtida pelo ajuste de retas dos gráficos $\log I(t) \times \log(t)$, segundo Scherr e Montrol.

Dispositivo Au/SiO₂(50 nm)/PHT(830 nm)/Al

As medidas de TOF com laser de Nd:YAG para dispositivo com isolante entre a camada condutora forneceram sinais muito parecidos aos das amostras sem o isolante. A figura 4.17 mostra os valores de mobilidade obtidos para diversos campos aplicados.

4.2.2 Mobilidade por TOF com laser de N₂

Para medidas com o laser de N₂ utilizamos somente ajuste por retas e por derivada. O sinal típico mostrado na figura abaixo (Fig. 4.18) é dispersivo.

A figura 4.19 mostra os resultados obtidos para mobilidade do PHT utilizando o laser como fonte.

4.2.3 Caracterização dos LEDs usados como fonte pulsada

A medida dos espectros dos LEDs de vários espectros diferentes de emissão, foi feita integrando o espectro de 10 pulsos, variando a largura do pulso (Fig. 4.20 e 4.21). A aquisição do espectro foi feita com o espectrômetro OceanOptics usando

uma fibra óptica para captação de luz.

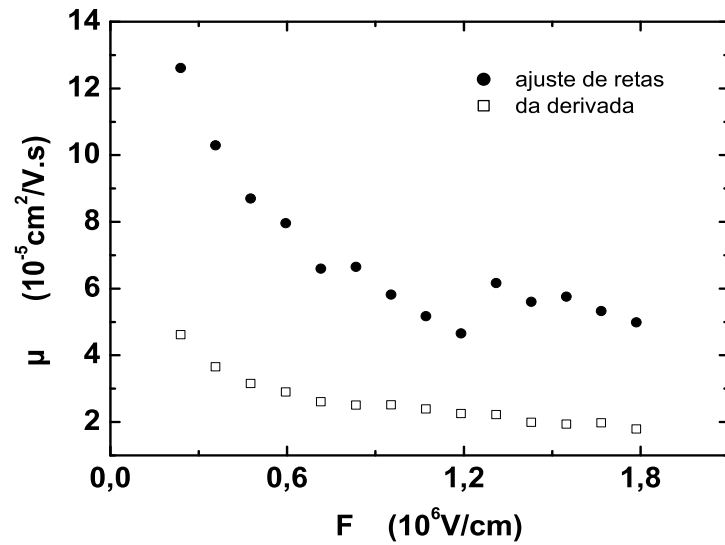


Figura 4.17: Dependência da mobilidade com o campo num dispositivo $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{PHT}/\text{Al}$.

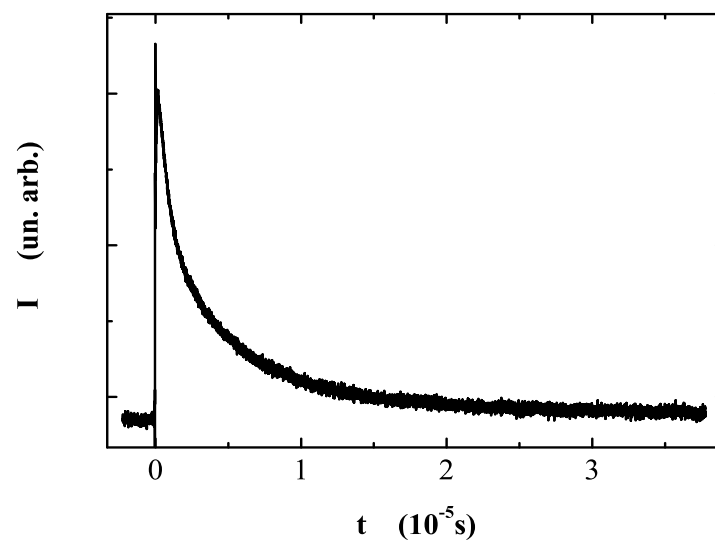


Figura 4.18: Sinal típico de TOF para um dispositivo $\text{FTO}/\text{PHT}(2,4 \mu\text{m})/\text{Al}$.

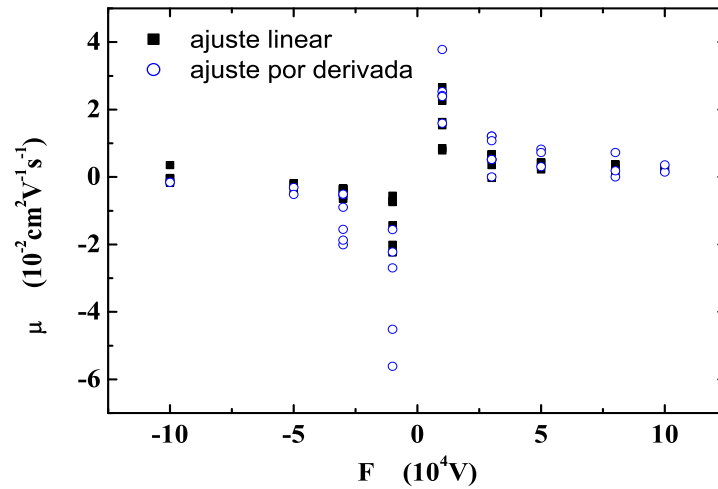


Figura 4.19: Valores de mobilidade calculados por ajuste nos gráficos de TOF e pelos mínimos nas derivadas para um dispositivo FTO/PHT(2,4 μ m)/Al. O sinal indica a carga do portador.

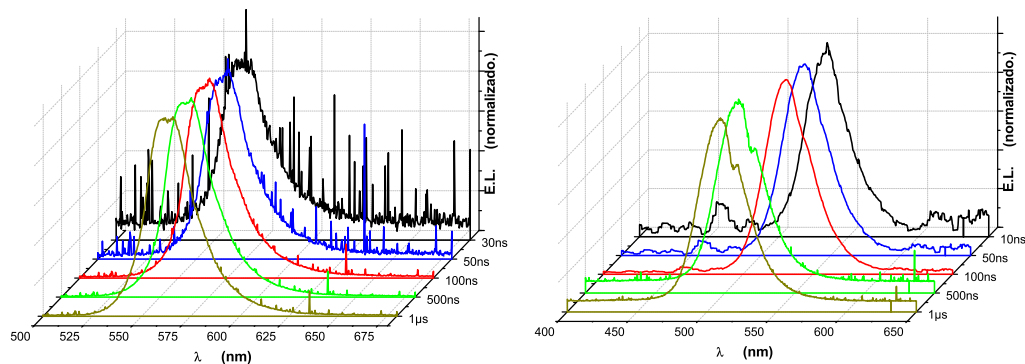


Figura 4.20: Espectros integrados (10 pulsos) do LED verde-amarelado (esquerda) e LED verde (direita). Os espectros estão normalizados pela intensidade máxima e foram adquiridos com o espectrômetro de fibra óptica.

O tempo de resposta e a largura de pulso foram estimados com um fotodiodo PIN BPW 41L (Vishaw) (Fig. 4.22). Segundo o fabricante o fotodiodo tem uma resposta de 20 ns. A aquisição da fotocorrente foi feita pelo osciloscópio com uma terminação de 50 Ω .

A oscilação no pulso de 10 ns, figura 4.22 (lado direito), é artefato provocado

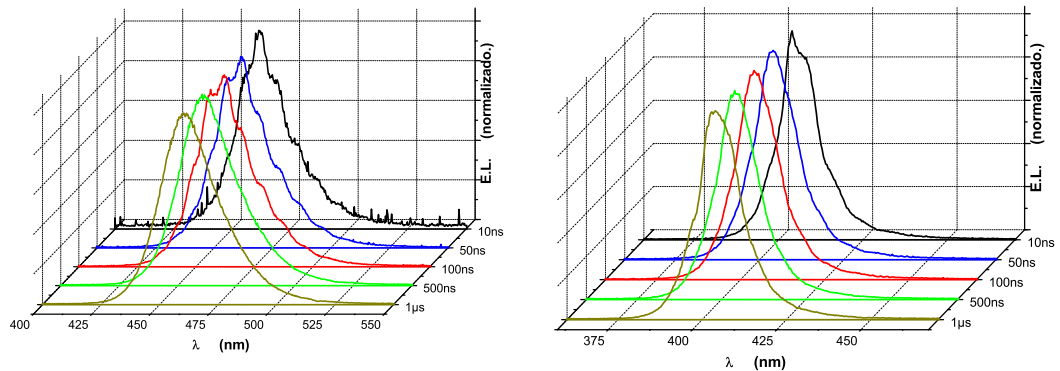


Figura 4.21: Espectros integrados (10 pulsos) do led azul (esquerda) e led UV (direita). Os espectros estão normalizados pela intensidade máxima e foram adquiridos com o espectrômetro de fibra óptica.

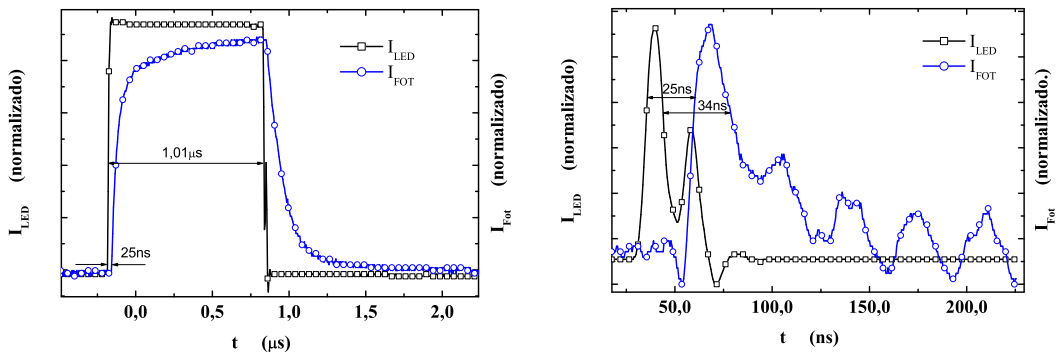


Figura 4.22: Resposta do LED verde para um pulso elétrico de $1 \mu\text{s}$ e 10 ns . O sinal da direita é resultado de integração de 16 pulsos.

pela integração do ruído.

4.2.4 Medidas de mobilidade com LED pulsado

As medidas de transiente de fotocorrente feitas com LED pulsado são mostradas nas figuras 4.23 e 4.24. Devido ao sinal fraco, utilizou-se um pulso largo, de $1 \mu\text{s}$, inapropriado para medida de TOF, uma vez que este valor corresponde a ordem de grandeza do tempo necessário para a carga ser transportada de um eletrodo ao outro.

A simples medida da fotocorrente mostra o potencial do LED como fonte

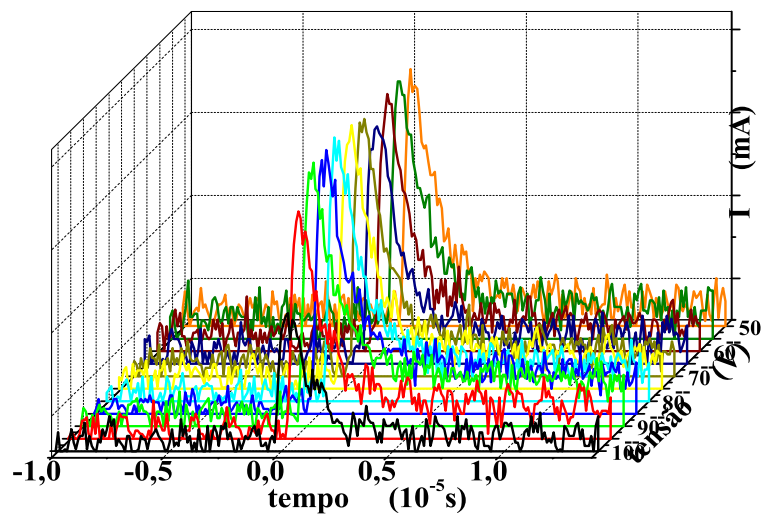


Figura 4.23: Transientes de fotocorrente de dispositivo Au/PHT/Al com incidência da luz de um LED verde ($1 \mu\text{s}$) pelo Al.

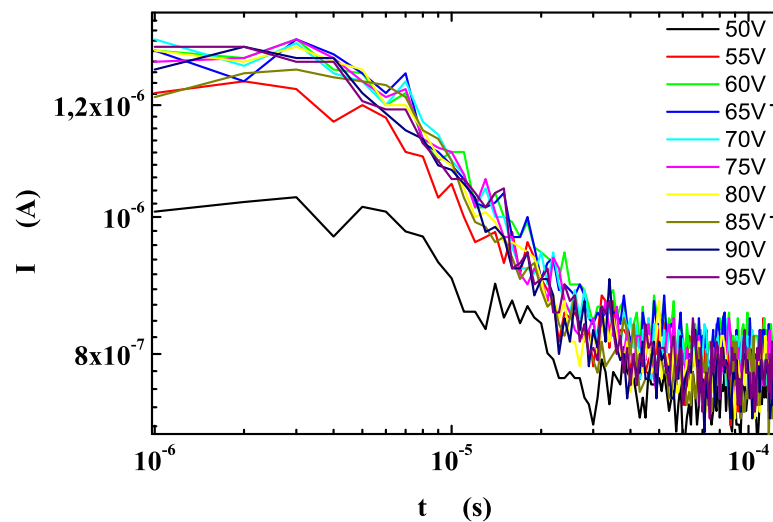


Figura 4.24: Transientes de fotocorrente de dispositivo Au/PHT/Al com incidência da luz de um LED verde ($1 \mu\text{s}$) pelo Al.

de luz para medidas de TOF. LEDs comerciais podem ser encontrados com diversos espectros de emissão tornando a montagem experimental mais versátil.

4.2.5 Medidas de Impedância

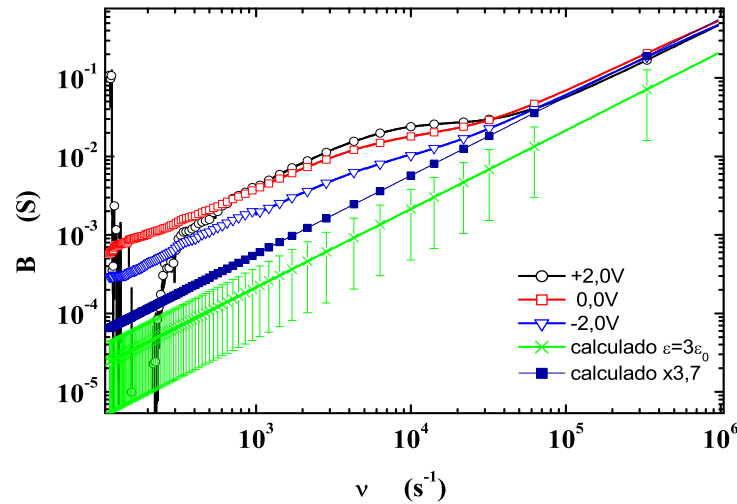


Figura 4.25: Espectros de susceptância (B) em função da frequência aplicada num dispositivo Au (106 nm) / PEDOT (63 nm) / PHT (248 nm) / Au (72 nm), para diversas tensões constantes aplicadas. A amplitude do sinal C.A. é de 500 mV.

A susceptância devido à capacitância geométrica (retas da Fig. 4.25) é calculada por $B = 2\pi\nu C_0$ onde $C_0 = \epsilon\epsilon_0 S/d$, S é a área e d é a espessura do contato. A permissividade do PHT é assumida como $\epsilon=3$. A barra de erro é calculada a partir do erro na medida de espessura e área do contato. A espessura do PHT no contato é 311 nm com um erro padrão sobre a amostra de $\pm 12,5$ nm. A área é de $0,6 \times 10^{-6} \text{ m} \times 0,5 \times 10^{-7} \text{ m}$. As curvas medidas foram subtraídas da calculada (Fig. 4.26, com fator de ajuste $\times 3,5$).

No gráfico de $-\Delta B$ (Fig. 4.27), as curvas foram transladadas verticalmente para facilitar a visualização.

O máximo da susceptância diferencial negativa indica a frequência na qual o portador pode ser transportado de um lado ao outro da amostra durante o período no qual o sinal de tensão aplicado não muda de sentido (metade do período do sinal). A mobilidade pode ser estimada a partir dos máximos do gráfico figura 4.27. Sabendo $\mu = 2\pi\nu d^2/V$, para $V = 2V$, e $\nu = 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ temos $\mu = 6,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

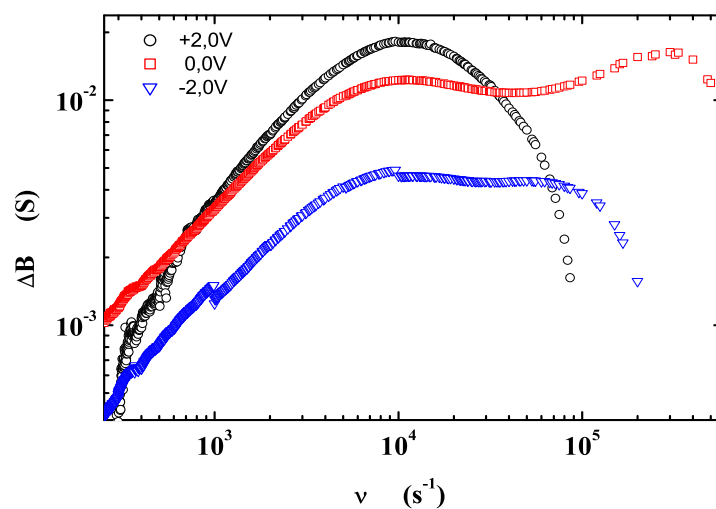


Figura 4.26: Espectros da susceptância diferencial, susceptância medida sob campo aplicado subtraído da susceptância geométrica.

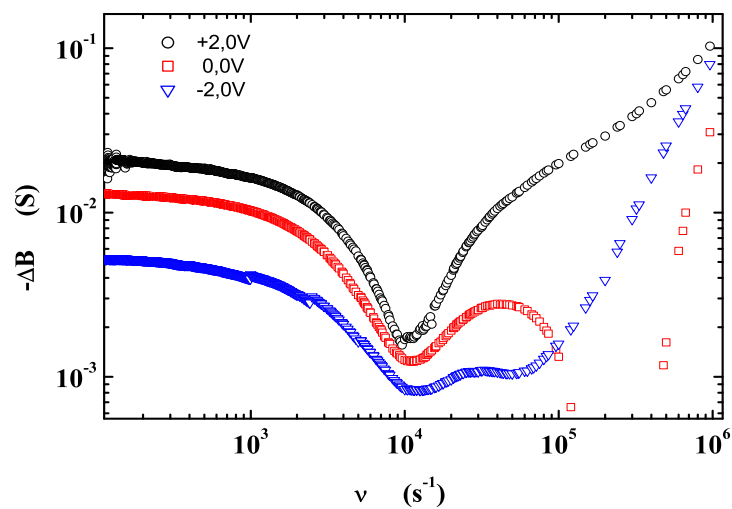


Figura 4.27: Espectros da susceptância diferencial multiplicados por -1 e adicionados de uma constante para facilitar comparação e evidenciar os máximos.

4.2.6 Mobilidade de FET

Alguns FETs foram feitos com FTO como portão, pois a aderência do SiO_2 sobre o Au não é boa e provoca descolamento do isolante devido à liberação de tensão

após o risco. Na figura 4.28 vemos curvas de transferência feitas para um FET de PHT.

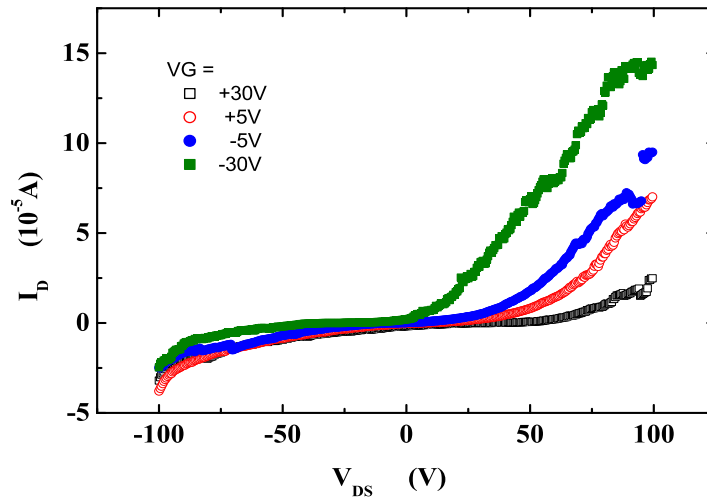


Figura 4.28: Curvas de transferência para FETs de Au/PHT(23 μm)/Au com portão feito de FTO/SiO₂(40 nm).

Os melhores resultados foram obtidos com a padronização do canal com o fio de PVA. Com a retirada do PVA o contato fica melhor definido e a área de contato é maior, pois a espessura do Au pode ser muito maior do que na técnica de risco.

A figura 4.28 mostra curvas de transferência para um transistor de Au / PHT (23 μm) / Au com portão de FTO e isolante de 40 nm de SiO₂. Estas curvas deveriam ser anti-simétricas. Outras medidas feitas da corrente no portão durante uma varredura em V_{DS} mostraram haver corrente de mesma ordem de grandeza passando pelo portão. Então o dispositivo não está funcionando como um bom transistor pois o isolante está muito fino e a sobreposição do Au/SiO₂/FTO provavelmente está funcionando como um diodo metal/isolante/semicondutor (MIS).

Capítulo 5

Análise dos resultados

5.1 Medidas $J \times V$ de dispositivos com PHT

O gráfico de $\ln J/F^2 \times 1/F$ (Fig. 4.4) do dispositivo Au/PEDOT/PHT/Au com o Au/PEDOT polarizado negativamente apresenta pelo menos duas regiões lineares. A segunda região possui coeficiente angular menor, indicando uma saturação.

A mesma medida no gráfico $\log(J) \times \log(F)$ apresenta uma primeira região ôhmica, depois uma região com coeficiente angular (b) $\sim 1,5$ seguido por uma região com $b \sim 2,0$. A região com $b \sim 1,5$ é um indício de corrente limitada por injeção e não por carga espacial. Pois apesar da regressão linear ser boa, a região de aparente carga espacial situa-se na região de corrente limitada por injeção termoiônica incluindo os pontos de transição para a corrente limitada por tunelamento. Então há na verdade uma transição gradual de expoente e não uma transição abrupta, isto pode ser verificado no gráfico de $(\partial \log(J)/\partial \log(F)) \times \log(F)$ (Fig. 5.1). A região de derivada constante é 1,5.

Todos os contatos das amostras Au/PEDOT/PHT/Au entraram em curto-circuito durante a medida de polarização reversa para os campos mais altos, por isso a maioria das medidas foi feita somente na polarização direta. Uma possível explicação é o fenômeno de eletromigração do Au para dentro do PHT, ainda porquê durante a evaporação o Au difunde formando clusters dentro do polímero [110]. A energia de ativação de eletromigração do Au é em torno de 0,9 eV [114].

Na polarização reversa são os elétrons do Au que recombinam com os buracos do PHT, ou seja os elétrons seguem no sentido do PHT. Na polarização direta

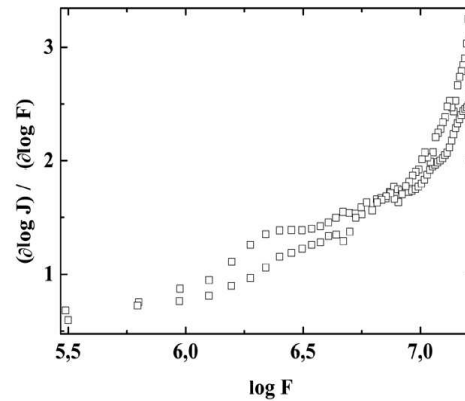


Figura 5.1: Gráfico de $(\partial \log(J)/\partial \log(F))$ para evidenciar a inexistência de região com coeficiente angular constante.

a corrente de elétrons do outro eletrodo de Au é em direção ao PEDOT (Fig. 5.2). Estima-se a barreira entre o Au e o PEDOT muito menor em comparação com a barreira de Au com os tiofenos. Esta barreira menor diminui o campo para eletromigração, além disso a existência de aglomerados de Au no PEDOT não curto-circuita o dispositivo.

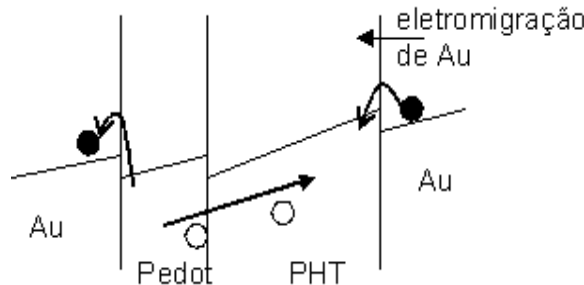


Figura 5.2: Polarização reversa, num dispositivo de “somente buracos”, os buracos são criados na interface Au/PEDOT por extração de um elétron da banda de valência. Os buracos são recombinados com elétrons na interface Au/PHT. Buracos representados por circunferências e elétrons representados por círculos pretos.

5.2 Diagrama de Bandas para PHT

A partir dos gráficos de medidas ópticas determinamos a energia da banda proibida $E_g=1,82$ eV. Assumindo o HOMO em 5,1 eV [101] podemos estimar o LUMO em 3,3 eV. Numa primeira análise um material ótimo para injeção de portadores

positivos é o Au (Fig. 5.3). Podemos utilizar também o Ni ou PEDOT e materiais com barreira negativa como a Pt. Para a injeção de portadores negativos o eletrodo ideal é o Mg.

Os dispositivos feitos com Au apresentam contato não ôhmico, sendo a corrente limitada pela injeção, provavelmente devido a dipólos formados na interface Au/PHT. A barreira entre Au e PHT ajustada por Fowler-Nordheim é da ordem de $K_B T$ (26 meV), ou seja, a medida não deve ajustar bem numa barreira triangular, mesmo assim a barreira é pequena. Ao contrário do esperado, a barreira entre PEDOT e PHT é maior ainda, normalmente o PEDOT forma contato ôhmico na região de 5 eV devido sua alta dopagem [102].

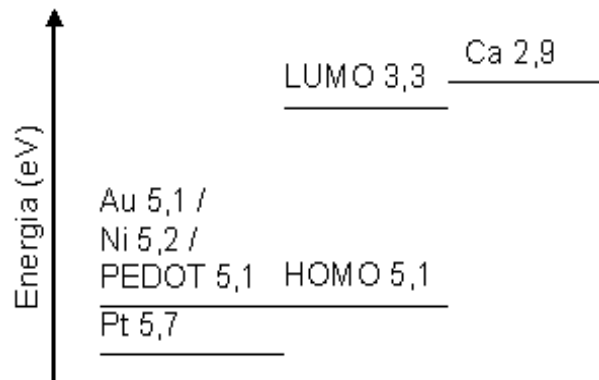


Figura 5.3: Diagrama de bandas para o PHT comparando os níveis de energia com as funções trabalho de alguns metais apropriados para injeção de portadores de carga. Todos os valores estão em módulo e em eV. [100]

A diferença entre as barreiras de potencial pode ser devido à evaporação do Au, durante o processo, o Au pode difundir no PHT e formar um contato melhor comparado ao PHT depositado sobre o Au. Quando tiofenos são depositados sobre o W há um deslocamento do nível de vácuo de aproximadamente 1,2 eV [115]. Polímeros de alquiltiofenos depositados eletroquimicamente sobre Au possuem uma barreira de potencial com o Au de 0,1 eV [93]. Talvez esta diminuição seja provocada pelo processo eletroquímico o qual pode dopar a interface.

5.3 Medidas de Impedância

A susceptância calculada a partir da capacitância geométrica se ajusta mais às medidas para frequências altas. Quanto mais alta a frequência, menor o efeito de

polarização sobre a amostra. O fator multiplicativo de ajuste 3,7 provavelmente é devido a uma espessura efetiva menor da amostra e uma constante dielétrica efetiva maior. Segundo [116] a permissividade medida é devido a permissividade do material e de efeitos das interfaces.

Os mínimos da susceptância diferencial são os máximos da componente indutiva, ou seja a condição de ressonância no transporte através da amostra. Estes mínimos estão dentro da faixa esperada para a mobilidade do PHT, em torno de $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sendo portanto um forte indício desta técnica estar correta para medida de mobilidade conforme Martens *et al* [74].

5.4 Medidas de FET

Os transistores de efeito de campo apresentaram corrente de fuga muito alta, muito provavelmente devido a formação de um diodo Metal-Isolante-Semicondutor (MIS) entre o dreno e o portão, conforme figura 5.4. Isto não pôde ser confirmado, mas explicaria a assimetria da curva de transferência do FET.

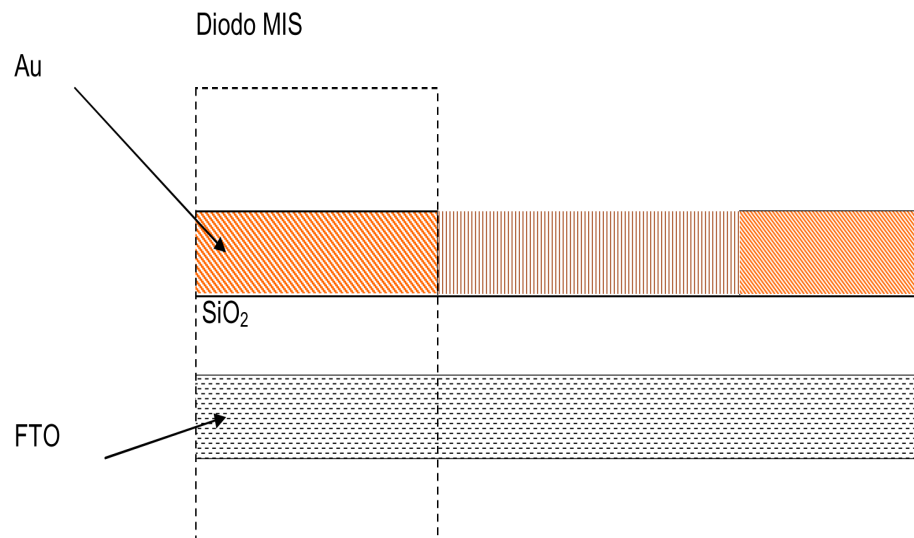


Figura 5.4: Vista da secção transversal de parte do FET. A sobreposição do dreno com isolante com o FTO possivelmente formem um diodo MIS.

5.5 Medidas de TOF

A dependência da mobilidade com o campo aplicado é $1/2$ para um grande região de valores obtidos pela derivada do sinal de TOF como mostrado na figura 5.5. O ajuste feito por retas e o ajuste por Scherr e Montroll não leva a esta mesma dependência. Alguns trabalhos [98] [97] mostram uma dependência negativa ou positiva dependendo da faixa de campos aplicados.

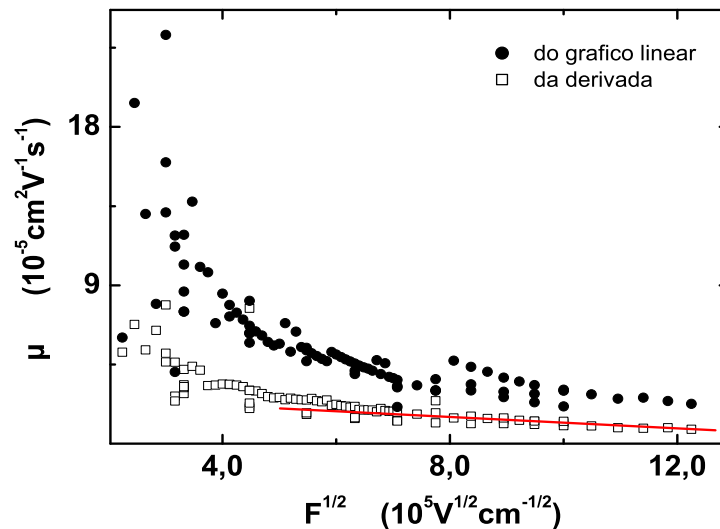


Figura 5.5: Valores de mobilidade em função da raiz quadrada do campo aplicado para um dispositivo Au/PHT/Al.

Excetuando-se os valores obtidos por ajuste de Scherr e Montroll, os valores obtidos pelos outros métodos de análise concordam entre si. O ajuste por retas apresenta uma dependência com a faixa de tempo utilizada para adquirir o sinal e por isso o ajuste por derivada parece ser mais apropriado.

Os valores de mobilidade obtidos por TOF com laser de N_2 se mostraram muito maiores. Devemos notar que para estas medidas os campos elétricos utilizados são menores, o que implicaria em maiores valores de mobilidade. Um outro fator extremamente importante é que o laser de N_2 emitindo em 337,1 nm não se encontra próximo ao máximo de absorção do PHT. Com isto, sua profundidade de penetração é maior e provavelmente ele esteja criando portadores de cargas mais distantes do eletrodo onde é incidido. No entanto, em trabalho publicado anteriormente [95] foi utilizado laser de 532 nm e 355 nm não sendo encontrado diferença entre as medidas.

Nossos resultados para mobilidade de elétrons concordam com os resultados [95]. Há a possibilidade do sinal ser de portadores gerados na interface oposta, por um mecanismo descrito anteriormente [113]. Então há a possibilidade de a medida, mesmo com campos opostos, estar sendo feita, na verdade, com o mesmo portador positivo.

Nós somente obtivemos sinais de TOF para elétrons com laser de N_2 , nenhum sinal foi visto para laser de Nd:YAG. Neste último a configuração dos eletrodos foi Au/PHT/Al (incidência pelo Au para elétrons) e para N_2 foi FTO/PHT/Al (incidência pelo FTO). As funções trabalho de FTO e Al são parecidas. Outro motivo da diferença de resultados entre Nd:YAG e N_2 pode ser resultado da preparação das amostras. No caso das medidas com laser de N_2 as amostras foram preparadas com uma hora de antecedência da medida. Já no caso das medidas com laser de Nd:YAG, as amostras foram preparadas com várias horas de antecedência e mantidas em atmosfera de N_2 até a medida.

5.6 Comparação entre os resultados de mobilidade

Os valores de mobilidade obtidos neste trabalho podem ser comparados de forma geral na tabela 5.6. Os valores de campo estão entre parentêses. Há uma variação de valores devido às técnicas de medida, e ao método utilizado para estimar o valor a partir das curvas de TOF.

Os valores de mobilidade obtidos pelo espectro de susceptância e pelos ajustes do sinal de TOF por retas, derivada e exponenciais decrescentes são mostrados na figura 5.6. Pode ser visto claramente uma discordância entre os valores obtidos por TOF com laser de N_2 e com laser de Nd:YAG.

Método	$\mu_{max} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (F(V/cm))	$\mu_{min} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (F(V/cm))	Observação
TOF N ₂	$2,7 \times 10^{-2}$ ($4,1 \times 10^3$)	$1,6 \times 10^{-3}$ ($4,2 \times 10^4$)	Ajuste Linear
TOF N ₂	$5,6 \times 10^{-2}$ ($4,1 \times 10^3$)	$1,4 \times 10^{-3}$ ($4,2 \times 10^4$)	da Derivada
TOF Nd:YAG	$6,8 \times 10^{-5}$ ($1,7 \times 10^5$)	$8,2 \times 10^{-6}$ ($2,7 \times 10^6$)	Ajuste Linear
TOF Nd:YAG	$2,3 \times 10^{-4}$ ($1,7 \times 10^5$)	$2,3 \times 10^{-5}$ ($2,7 \times 10^6$)	da Derivada
TOF Nd:YAG	$1,1 \times 10^{-3}$ ($5,4 \times 10^5$)	$5,5 \times 10^{-4}$ ($1,3 \times 10^5$)	Bilog (Scherr-Montroll)
TOF Nd:YAG SiO ₂	$4,6 \times 10^{-5}$ ($2,4 \times 10^5$)	$1,8 \times 10^{-5}$ ($1,8 \times 10^6$)	Ajuste Linear
TOF Nd:YAG SiO ₂	$1,3 \times 10^{-4}$ ($2,4 \times 10^5$)	$5,0 \times 10^{-5}$ ($1,8 \times 10^6$)	da Derivada
Impedância	$6,1 \times 10^{-5}$		
FET	-	-	não funcionou
TOF LED	-	-	sinal muito fraco
SCLC	-	-	não apresenta

Tabela 5.1: Comparação com os valores de mobilidade de portadores positivos obtidos nos experimentos deste trabalho.

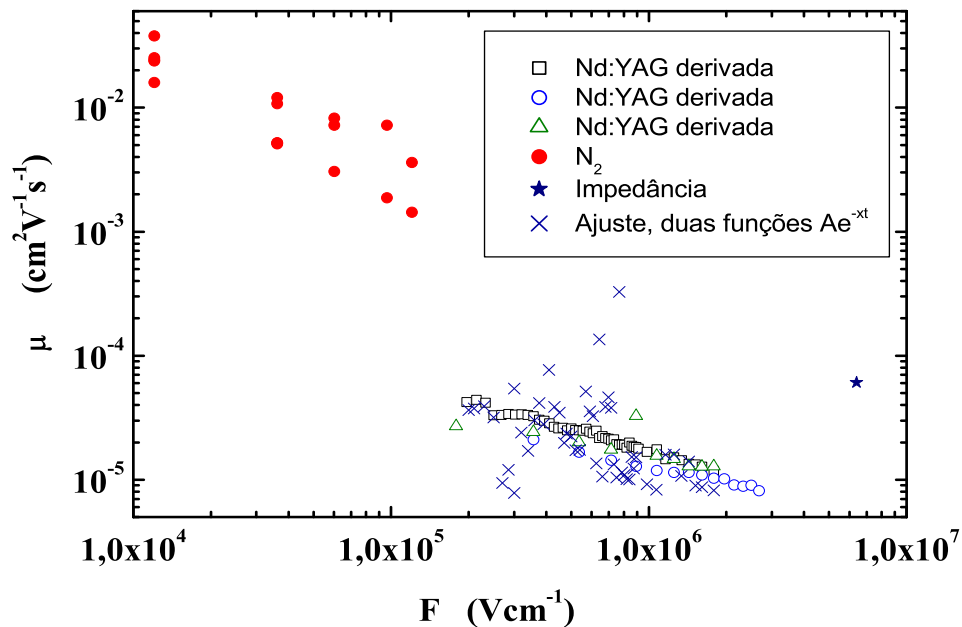


Figura 5.6: Comparação entre todos os valores de mobilidade.

Capítulo 6

Conclusões

Várias medidas de tempo de voo de portadores de cargas foram feitas em poli 3 hexiltiofeno regioregular para determinação da mobilidade de seus portadores. TOF com pulsos de laser de 337,1 nm (de N₂) resultaram em valores relativamente altos para materiais orgânicos como $2,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($4,1 \times 10^3 \text{ V/cm}$). Estes valores altos são atribuídos à maior penetração do laser por este ter seu comprimento de onda fora do máximo de absorção do PHT. Medidas feitas com laser de 532 nm (Nd:YAG) resultaram em valores menores, mas para campos maiores que as medidas com laser de N₂, uma vez que os sinais se mostraram muito fracos para campos mais baixos.

Em todas as medidas de TOF, e em todos os métodos de ajuste para obtenção do valor da mobilidade exceto por Scherr e Montroll, a mobilidade diminui com aumento do campo aplicado sobre a amostra (figuras 4.14, 4.15 e 4.17). A dependência da mobilidade com o campo é próxima de 1/2 para os valores obtidos por derivada, mas somente numa determinada faixa de valores de campo aplicado, como mostrado na figura 5.5.

O método de obtenção do valor da mobilidade por ajuste de retas na curva dispersiva de TOF não é encontrado na literatura. Mostramos neste trabalho que ele pode ter dependência com a faixa de tempo em que o sinal de decaimento lento é capturado pelo osciloscópio. Num outro método aplicamos a derivada sobre o próprio sinal de TOF e estimamos o valor do tempo de trânsito como sendo o mínimo da derivada, obtendo a partir daí o valor da mobilidade. Comparando as estimativas por derivada com as estimativas dos ajustes em gráficos bilog (segundo Scherr e Montroll), os valores deste último são uma ordem de grandeza maior e a dependência

é diferente.

A estimativa de mobilidade por impedância é algo recente na literatura. A nossa medida mostra apenas um máximo no espectro de susceptância diferencial negativa, a mobilidade do PHT obtida por este método concorda com os valores por TOF.

Trabalhos Futuros

- Aumentar a potência luminosa de emissão dos LED inorgânicos, ou utilização de laser de diodo, construindo assim um aparato específico e compacto para medidas de TOF. Desta forma as medidas podem ser feitas no próprio laboratório onde são construídas as amostras, facilitando o número de medidas, diminuindo a degradação da amostra pelo tempo entre preparação e medida e possibilitando até medidas *in situ* após a evaporação dos eletrodos.

- Melhorar as características dos FETs para comparar os resultados dos valores de mobilidade com medidas por TOF. Talvez usando Ni como eletrodo e otimizando a geometria principalmente a espessura do SiO₂ a fim de evitar curtos entre o portão e fonte ou dreno.

- Determinar mobilidade de outros materiais por TOF, principalmente mobilidade de portadores negativos. Há uma quantidade muito pequena de materiais orgânicos transportadores de elétrons conhecidos, e estes são bastante procurados para construir junções análogas às *pn*.

- Determinar os eletrodos ideais para injeção de portadores positivos no PHT para obter uma medida de corrente por tensão limitada por carga espacial, e não por barreira na injeção, a fim de medir a mobilidade por este método.

- Verificar a dependência dos eletrodos para medida de mobilidade de elétrons em PHT para confirmar ou não a relativa alta mobilidade de elétrons no PHT.

- Determinar a dependência da mobilidade para um material orgânico, para diversos estados de solvatação.

Lista de Publicações

R. Valaski, R. Lessmann, L. Roman, I. Hümmelgen, R. Mello, L. Micaroni, Poly(3-Methylthiophene)-Based Photovoltaic Devices Prepared Onto Tin-Oxide / Sulfonated - Polyaniline Electrodes, *Electrochemistry Communication* **6**, 357 (2003)

R. Lessmann, I. Hümmelgen, Thin Copolymer-Based Light-Emitting Display Made with Fluorine-Doped Tin Oxide Substrates, *Materials Research* **7**, 467 (2004)

J. Gruber, R. Li, L. Aguiar, A. Benvenho, R. Lessmann, I. Hümmelgen, A novel soluble poly(fluorenylenevinylene) conjugated polymer: synthesis, characterization and application to optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry*, aceito (2005).


A. Benvenho, R. Lessmann, I. Hümmelgen, R. Mello, R. Li, F. Bazito, J. Gruber, Physical and Chemical characterization of poly(2-bromo-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene) and poly(5,5'-dibromo-2,2'-hexyloxy-4,4'-biphenylenevinylene) – comparison to related polymers, *submetido para publicação J. Phys. Chem. B* (2004)

A. Benvenho, J. Serbena, R. Lessmann, I. Hümmelgen, R. Mello, R. Li, J. Cuvero, J. Gruber, Electroluminescent diodes with electrochemically synthesized sulfonated polyaniline as hole transport layer, *submetido para publicação Electrochem. Commun.* (2005)

depósito de patente PI0403404-0: I. Hümmelgen, R. Lessmann, F. Karasz, Dispositivo Eletroluminescente Orgânico, 2004

Agradecimentos

Agradeço a todos que colaboraram e me apoiaram durante este trabalho, principalmente para:

- Prof. Dr. Edilson Silveira, pela orientação,
- Ao Prof. Dr. João Bastista M. Novo pelo uso de seu laboratório para medidas de TOF
- Ao Prof. Dr. Fabris do CEFET-PR pelo uso de seu laboratório para medidas de TOF
- Ao Prof. Dr. Maurício Lepienski pela padronização dos FETs.
- Aos professores das bancas de avaliação pela significativa contribuição ao trabalho: Prof. Dr. José Freire, Prof. Dr. Dante Mosca, Prof. Dr. Francisco Guimarães e Prof. Dr. Ivo Hümmelgen.
- Aos colegas do  pelo auxílio com equipamentos, programas, circuitos eletrônicos e na oficina, principalmente ao Dr. Edson Kakuno, M.Sc. Marcelo Rönicke e Prof. Dr. Irineu Mazaro e Sr. Rubens,
- Aos técnicos da oficina,
- Aos colegas da pós,
- Ao Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (**GOOD**) pelo uso das dependências, materiais e equipamentos,
- Aos colegas do grupo (**GOOD**) pela troca de informações e ajuda com os conceitos físicos e teorias específicas da área, especialmente para M.Sc. Adriano Benvenho e Dra. Michelle Meruvia,
- Ao Prof. Dr. Ivo Hümmelgen, por ter sido extra-oficialmente meu co-orientador.
- Ao Winston Fung e ao Prof. Dr. Bertoldo Schneider pela motivação
- Aos minha família pelo constante apoio,
- A minha esposa, Márcia pelo carinho e compreensão tão importantes para mim durante o desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho foi financiado pela  /PROFS (bolsa) e pelo  CNPq  (laboratório).

A - Cálculo da transmitância

Sendo:

I_S – intensidade do sinal do substrato I_{AR} – intensidade do sinal do ar (valor não conhecido) I_A – intensidade do sinal do substrato mais o material a ser medido T_S – transmitância do substrato em relação ao ar T_A – transmitância do substrato mais o material a ser medido T_M – transmitância do material a ser medido d – a espessura do filme

temos:

$$T_S = \frac{I_S}{I_{AR}} T_A = \frac{I_A}{I_{AR}} T_M = \frac{T_A}{T_S} = \frac{I_A}{I_S} \quad (1)$$

O coeficiente de atenuação foi obtido através da equação:

$$I = I_0 e^{-\alpha/d} \frac{I}{I_0} = T_M \quad (2)$$

multiplicando a equação pelo logaritmo natural:

$$\ln(T_M) = \ln(e^{-\alpha/d}) \ln(T_M) = -\alpha/d \alpha = -d \ln(T_M) \quad (3)$$

B - Impedância

A impedância (Z) incorpora informação de resistência de um meio e de defasagem de fase entre o sinal da tensão aplicada e da corrente induzida. A impedância pode ser escrita na forma retangular:

$$Z = R + iX \quad (4)$$

onde R é a resistência e X a reatância. Ou pode ser escrita na forma polar:

$$Z = |Z| \angle \Theta, \text{ forma abreviada de } Z = |Z| e^{i\Theta}$$

A admitância (Y) é o inverso da impedância e pode ser escrita em termos da condutância (G) e da susceptância (B) na forma retangular:

$$Y = G + iB \quad (5)$$

ou na forma polar

$$Y = |Y| \angle \theta \quad (6)$$

A capacitância está diretamente relacionada a susceptância e à frequência (ν):

$$B = 2\pi\nu C \quad (7)$$

C - Evaporação de Materiais

Material	Cadinho	Temperatura de ebulição aproxim. ($^{\circ}$ C)	Pressão antes da evaporação (Pa)
Al	W	2519 [Web04]	10^{-5}
Au	W ou M	2856 [Web04]	10^{-4}
SiO ₂	W	2000	10^{-4}
Alq ₃	Ta	200	10^{-4}
C ₆₀	Ta	200	10^{-5}
Ca	W		10^{-5}
Ni	W	1484 [Web04]	10^{-4}
Ag	W ou M	2913 [Web04]	10^{-4}

D - Tabela de Funções Trabalho

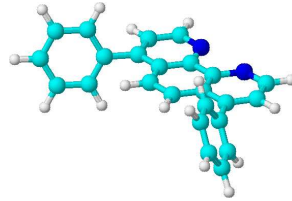
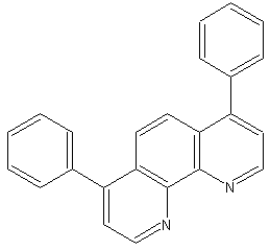
Metal	ϕ (eV)
Ca	2,87
Ag	4,26
Al	4,28
Au	5,10
Ni	5,15
Pt	5,65

Tabela 1: Tabela de funções trabalho mais relevantes ao trabalho. Valores em estado policristalino [100]

E - Moléculas orgânicas transportadoras de elétrons

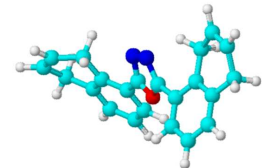
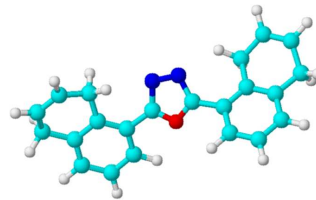
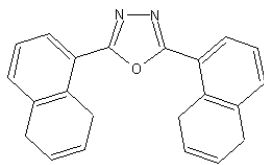
bathophenanthroline
(BPhen)

$$\mu_e = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$



oxadiazole com substituinte
naftil (BND)

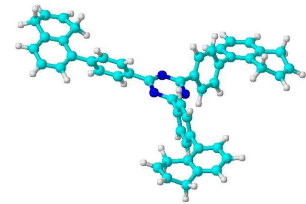
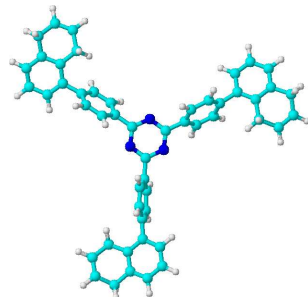
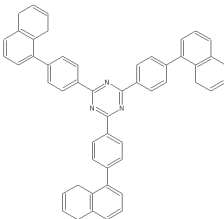
$$\mu_e = 2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$



2,4,6- Tris [4-(1- naphthyl)
phenyl] -1,3,5- triazina

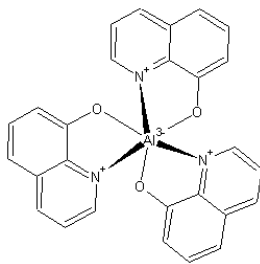
$$\mu_e = 8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

1

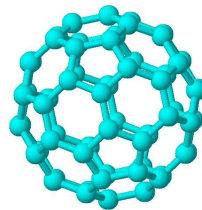
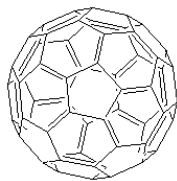


sal de tris (8- hidroxiquinolina) -Al

$$\mu_e = 6,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$



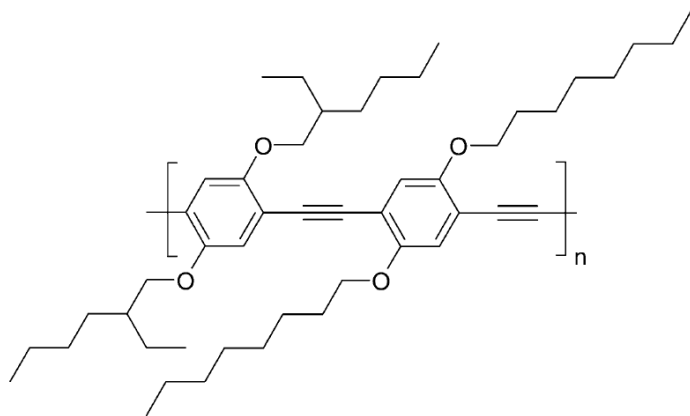
Fullereno C₆₀



F - Polímeros orgânicos transportadoras de elétrons

poly[2,5-dioctyloxy-1,4-diethynylphenylene-alt-2,5-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene (EHO-OPPE)

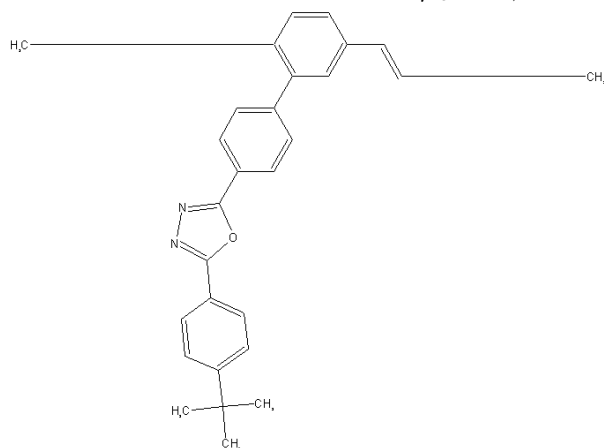
$$\mu_e = 2,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$



PPDPV

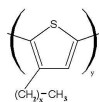
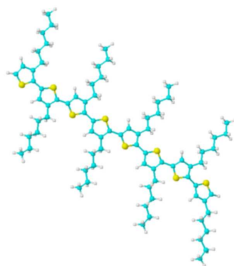
$$\mu_e = 4,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

1



poli-3-hexiltiofeno regioregular

$$\mu_e = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$



PCBM

$$\mu_e = 8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

G - Mobilidade de Elétrons

1

Material	$\mu_h \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_e \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$F_{med} \text{ V/cm}$	$F_{max} \text{ V/cm}$	ref	método
PHT	3×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-4}$	1×10^5		[95]	TOF Nd:YAG 266 e 532 nm
Naftaleno	1,2	0,6			[71]	Hall
Alq ₃	2×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-6}$	4×10^5		[54]	TOF Nd:YAG 266 nm
Alq ₃		1×10^{-5}	2×10^5		[45]	TOF Nd:YAG 532 nm
Alq ₃		$6,7 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^5$		[43]	TOF N ₂ , Si
Alq ₃	6×10^{-11}	$6,8 \times 10^{-5}$			[59]	transiente E.L.
Alq ₃	4×10^{-8}	3×10^{-6}	$6,3 \times 10^5$		[117]	TOF N ₂ , CuPc
PPV	7×10^{-3}	3×10^{-6}	2×10^4		[?]	
MEH-PPV	1×10^{-6}	1×10^{-8}			[118]	SCLC
MEH-PPV	2×10^{-6}	2×10^{-6}	2×10^5	4×10^5	[119]	
OxDEH-PPV	1×10^{-6}	1×10^{-8}			[118]	SCLC
derivado de PPV	5×10^{-4}	$5,6 \times 10^{-11}$			[74]	Admitância
copolímero de vinyl carbazol, oxadiazole e 1,8-naphthalimide	$3,5 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-6}$	5×10^5		[120]	TOF Nd:YAG 532 nm
2,4,6-Tris[4-(1-naphthyl)phenyl]-1,3,5-triazina		8×10^{-4}			[121]	TOF N ₂
2,2-paracyclophane	1×10^{-2}				[122]	SCLC
grafite		1×10^{-4}			[123]	teórico
bathophenanthroline		1×10^{-4}	$\times 10^5$		[124]	TOF N ₂
complexo de Tb		3×10^{-4}	2×10^5		[43]	TOF N ₂
PC dopado com oxadiazole com substituinte naphthyl (BND)		$2,2 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^5$		[125]	TOF N ₂
PVK:EHDNPB:TNF		$2,0 \times 10^{-6}$		5×10^5	[44]	TOF 560 nm, rodamina

PCBM(0,85 em massa):poliestireno e 6,6-phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester	8×10^{-2}	[126]	Microondas
EHO-OPPE (poly [2,5 -dioctyloxy- 1,4- diethynylphenylene- alt-2,5- bis(2'- erhylhexyloxy)- 1,4-phenylene) PPDPPV	$1,8 \times 10^{-3}$ $2,2 \times 10^{-3}$ $3,1 \times 10^4$	[127]	TOF Nd:YAG, célula Raman H ₂
	$1,4 \times 10^{-3}$ $4,0 \times 10^{-4}$ 2×10^4	[128]	TOF Nd:YAG 532nm

H - Tabela de valores de mobilidade

Material	$\mu_h \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_e \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$F_{med} \text{ V/cm}$	$F_{max} \text{ V/cm}$	ref	método
Tiofenos						
PHT	1×10^{-5}				[63]	FET
PHT	1×10^{-4}	10^{-7}			[129]	FET
LB PHT	1	1×10^5			[130]	Nd:YAG OPO 2.3 eV
PHT	3×10^{-5}				[96]	ECE - pulsado
PHT	2×10^{-4}		1×10^5	1×10^6	[97]	TOF Laser N ₂
RR PHT	1×10^{-4}				[94]	SCLC
PHT/PTFE	1×10^{-4}				[131]	FET
4T	2×10^{-3}				[67]	FET
DH4T	2×10^{-2}				[67]	FET
PHT	1×10^{-4}				[65]	FET

PHT	1×10^{-6}	1×10^5	$6,4 \times 10^5$	[98]	Nd:YAG 532 nm
PHT	3×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-4}$	1×10^5	[95]	TOF Nd:YAG, 233nm e 532 nm
PT 0,01% ClO ₄ ⁻	1×10^{-6}			[77]	Eletroquímico
PT 30% ClO ₄ ⁻	4×10^{-3}			[77]	Eletroquímico
Material	$\mu_h, cm^2/Vs$	$\mu_e, cm^2/Vs$	$F_{med}, V/cm$	$F_{max}, V/cm$	ref método
PMT 0,01% ClO ₄ ⁻	2×10^{-5}			[77]	Eletroquímico
PMT 30 % ClO ₄ ⁻	1×10^{-1}			[77]	Eletroquímico
POT	$5,1 \times 10^{-4}$			[93]	IT
PMT	$4,2 \times 10^{-4}$			[93]	IT
PHT	$9,4 \times 10^{-5}$			[93]	IT
PEDOT/PSS	8×10^{-1}			[132]	FET
Arilas					
Naftaleno	1,2	0,6		[71]	Hall
Antraceno	3,0			[34]	TOF Xenônio
Antraceno	2,0			[?]	Hall
Tetraceno	$1,5 \times 10^{-1}$			[133]	FET
Pentaceno	$4,0 \times 10^{-1}$			[134]	FET
Pentaceno	$4,6 \times 10^{-2}$			[135]	FET
Pentaceno	6,5			[21]	teórico
Pentaceno	$1,6 \times 10^{-1}$			[136]	FET
Pentaceno	$1,3 \times 10^{-1}$			[137]	FET
Alq₃					
Alq ₃	2×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-6}$	4×10^5	[54]	TOF Nd:YAG 266 nm
Alq ₃		1×10^{-5}	2×10^5	[45]	TOF Nd:YAG 532 nm
Alq ₃		$6,7 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^5$	[43]	TOF N ₂ , Si
Alq ₃	6×10^{-11}	$6,8 \times 10^{-5}$		[59]	transiente E.L.
Alq ₃	4×10^{-8}	3×10^{-6}	$6,3 \times 10^5$	[117]	TOF N ₂ , CuPc

Material	μ_h cm^2/Vs	μ_e cm^2/Vs	F_{med} V/cm	F_{max} V/cm	ref	método
PPV						
poly(4,4'-dipentoxo-2,2'bithiophene):perclorato de butylamonio	10^{-2} - 10^{-1}				[138]	Hall
PPV	$4,2 \times 10^{-7}$		$1,8 \times 10^4$		[88]	transiente elétrico
PPV	1×10^{-5}		$1,0 \times 10^5$		[139]	TOF laser N ₂
PPV	7×10^{-3}	$3,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^4$		[128]	
MEH-PPV	5×10^{-6}		$1,5 \times 10^5$		[140]	TOF
MEH-PPV	1×10^{-6}	$1,0 \times 10^{-8}$			[118]	SCLC
MEH-PPV	2×10^{-6}	$2,0 \times 10^{-6}$	2×10^5	4×10^{-5}	[119]	
MEH-PPV	$9,8 \times 10^{-4}$		$1,2 \times 10^5$		[141]	TOF Nd:YAG 532 nm
co PPV-complexo de ruthênio	7×10^{-5}		$8,6 \times 10^3$	$1,6 \times 10^{-5}$	[142]	TOF laser N ₂
MDMO-PPV a partir de tolueno	5×10^{-6}				[143]	teórico
MDMO-PPV a partir de CHCl ₃	3×10^{-5}				[143]	teórico
PA PPV	1×10^{-2}		0	$3,6 \times 10^{-5}$	[37]	Nd:YAG OPO 470 nm
PPV ether	3×10^{-3}		0	1×10^{-6}	[?]	OPO 3,12 e 2,23 eV
OxdEH-PPV	1×10^{-6}	1×10^{-8}			[118]	SCLC
DOPBV	5×10^{-11}				[144]	IT
derivado de PPV	5×10^{-4}	$5,6 \times 10^{-11}$			[74]	Admiotância
Porfirinas						
ZnTPP	1×10^{-10}		0	$7,7 \times 10^5$	[41]	TOF Xe, em Se
H ₂ TPP	1×10^{-16}				[145]	TOF Xe, em Se
TiOPc	1×10^{-5}		3×10^7		[42]	TOF laser N ₂
H ₂ -TPP (metal-free teraphenylporphyrin)	2×10^{-5}				[146]	impedância
Phtalocianina	0,4				[147]	Hall

Material	$\mu_h \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_e \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$F_{med} \text{ V/cm}$	$F_{max} \text{ V/cm}$	ref	método
Phtalocianina de Cobre	$7,5 \times 10^{-1}$				[72]	Hall
ZnPc (Phtalocianina de Zinco)	1×10^{-5}				[148]	SCLC
γ -TiOPc	6×10^{-7}	0		$1,5 \times 10^5$	[149]	SCLC ECE
x-H ₂ Pc	2×10^{-7}	0		$1,5 \times 10^5$	[149]	SCLC ECE
Carbazóis						
copolímero de vinyl carbazol, oxadiazole e 1,8-naphthalimide	$3,5 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-6}$	5×10^5		[120]	Nd:YAG 532 nm
PVK	$7,1 \times 10^{-6}$		2×10^5		[45]	Nd:YAG 532 nm
PVK:TNF 50%	1×10^{-10}		5×10^5		[150]	óptico
3,6-di(N-diphenylamino)-9-phenylcarbazole	1×10^{-3}			$3,6 \times 10^5$	[151]	TOF laser N ₂
N-isopropylcarbazole in PC, 10%	2×10^{-7}		5×10^5		[152]	TOF, e-beam
Silanos e Germanos						
TAPC	1×10^{-2}		0	7×10^5	[53]	TOF laser N ₂
TAPC doped BPPC	1×10^{-4}		0	7×10^5	[46]	TOF laser N ₂
doped DEASP	1×10^{-3}		0	$1,4 \times 10^6$	[153]	TOF laser N ₂
PMPS	$5,6 \times 10^{-5}$		0	$1,0 \times 10^7$	[154]	TOF laser N ₂
PMPS	1×10^{-4}		0	$2,8 \times 10^5$	[55]	TOF 480 nm, em Se
PTPB	7×10^{-3}		0	$1,0 \times 10^5$	[155]	TOF laser N ₂
poly(si e ge)	$10^{-4} - 10^{-5}$			$1,0 \times 10^5$	[156]	TOF laser N ₂
PHPS (poly(n-hexylphenylsilane))	6×10^{-3}		3×10^2	$8,0 \times 10^2$	[157]	TOF laser N ₂
permethyldeasilane	1×10^{-3}		1×10^5		[158]	TOF Nd:YAG 266 nm

Material	μ_h cm^2/Vs	μ_e cm^2/Vs	F_{med} V/cm	F_{max} V/cm	ref	método
Diaminas						
MPMP (bis-4-N,N-diethylamino-2-methylphenyl)-4-methylphenylmethane)	3×10^{-4}		$7,1 \times 10^4$	6×10^5	[47]	TOF com laser de corante em Se e peryleno
TPD	2×10^{-3}		$5,0 \times 10^5$		[159]	TOF laser de N_2
TPD	1×10^{-3}		$1,0 \times 10^5$		[117]	TOF laser de N_2 , gerado em CuPc
α -NPD gerado em CuPc	3×10^{-4}		$1,0 \times 10^5$		[117]	TOF laser de N_2 ,
DDE (1,2-diazoamino diphenyl ethane)	$4,5 \times 10^{-10}$				[160]	SCLC
NPB	$2,3 \times 10^{-5}$		$2,0 \times 10^5$		[43]	TOF laser de N_2
PTPB	$4,2 \times 10^{-6}$		0	6×10^5	[161]	TOF laser de N_2
Outras moléculas orgânicas						
Hexakis-hexylthio HHTT	1×10^{-3}				[86]	PR TRMC
2,4,5-Tris[4-(1-naphthyl)phenyl]-1,3,5-triazina		8×10^{-4}			[121]	TOF laser de N_2
2,2-paracyclophane	1×10^{-2}				[?]	SCLC
grafite		1×10^4			[123]	teórico
bathophenanthroline		1×10^{-4}	1×10^5		[117]	TOF laser de N_2
complexo de Tb		3×10^{-4}	2×10^5		[43]	TOF laser de N_2
β -di[bis-ethylenodithiolo)						
tetrathiafulvalene-triiodide (BEDT-TTF) ₂ I ₃	3×10^{-1}				[162]	Hall
mistura de n-pentano com neopentano (BEDT-TTF) ₂ I ₃	1×10^2				[163]	Hall
((1-phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-5-(p-diethylaminophenyl)-2-pyrazoline)-PC	1×10^{-2}				[164]	Hall
50 % HD (1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carboxyaldehyde-1,1'-diphenyl hydrazone)-PC 50%	$9,1 \times 10^{-7}$			2×10^5	[165]	TOF laser de N_2
	$4,2 \times 10^{-6}$			2×10^5	[165]	TOF laser de N_2

Material	μ_h cm^2/Vs	F_{med} V/cm	F_{max} V/cm	ref	método
OX 4-(p-dimethylaminophenyl)-5-(o-chlorophenyl)-1,3-oxazole)-PC 50 %	$7,5 \times 10^{-7}$		2×10^5	[165]	TOF laser de N ₂
DEH (p-diethylaminobenzaldehyde-1,1'-diphenyl hydrazone)-PC 50%	$2,8 \times 10^{-6}$	2×10^5		[165]	TOF laser de N ₂
MPS(4-N,N-bis(4-methylphenyl)amino- α -phenylstilbene)- PC 50%	$6,1 \times 10^{-5}$	2×10^5		[165]	TOF laser de N ₂
PS(4-N,N-diethylaminophenyl- α -phenylstilbene)-PC 50%	$3,9 \times 10^{-5}$	2×10^5		[165]	TOF laser de N ₂
OXD (2,5-bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole)-PC 50%	$1,7 \times 10^{-7}$	2×10^5		[165]	TOF laser de N ₂
perylene	$3,9 \times 10^{-5}$			[166]	FET
photoacryl	$7,5 \times 10^{-2}$			[167]	FET
DMNDCV ((1-(2,2-Dicyano-vinyl))-2,5-dimethyl-anisol)	$5,0 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^5$	1×10^6	[82]	HTOF
DMNANS(4-Methoxy-2,5-dimethyl-4-nitro-stilbene)	$1,0 \times 10^{-9}$	$3,6 \times 10^5$	1×10^6	[82]	HTOF
DEH em PC (p-diethylamino-benzaldehyde-diphenyl hydrazone)	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^5$		[?]	TOF laser de N ₂
microcristaline Chlorophil a	$2,0 \times 10^{-5}$	0	$5,7 \times 10^5$	[168]	TOF laser de corrente 745 nm
α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃	$5,0 \times 10^{-1}$			[169]	Hall
PF6 (furan containing oligoaryl)	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^4$		[?]	TOF Nd:YAG 355 nm
TTA (tri-4-totylamine) 50% em PS	$7,4 \times 10^{-4}$	0	$6,4 \times 10^5$	[57]	TOF em Se
TAPC (1,1-bis(di-4-totylaminophenyl) cyclohexane) 50% em PS	$8,9 \times 10^{-4}$	0	$6,4 \times 10^5$	[57]	TOF em Se
PPS dopado com 10% TCNQ	$1,0 \times 10^{-3}$	0	$1,5 \times 10^5$	[48]	TOF laser de N ₂
OXAZOLE (2-(p-dipropylaminophenyl)-4-(p-dimethylaminophenyl) -5-(o-chlorophenyl)-1,3-oxazole) em Polyacrylate	$2,5 \times 10^{-5}$	0		[170]	TOF laser de N ₂
oxazole em bisphenol-A-polycarbonate (PC)	$2,0 \times 10^{-4}$	0		[170]	TOF laser de N ₂
oxazole em polymethylmetacrylate (PMMA)	$6,0 \times 10^{-6}$	0		[170]	TOF laser de N ₂
oxazole em polyvinylchloride (PVC)	$1,0 \times 10^{-6}$	0		[170]	TOF laser de N ₂
oxazole em polyvinylbutyral (PET)	$1,5 \times 10^{-5}$	0		[170]	TOF laser de N ₂
oxazole em polistyrene (PVB)	$1,5 \times 10^{-6}$	0		[170]	TOF laser de N ₂
oxazole em polyvinylchloride (PS)	$1,0 \times 10^{-5}$	0		[170]	TOF laser de N ₂

Material	μ_h cm^2/Vs	μ_e cm^2/Vs	F_{med} V/cm	F_{max} V/cm	ref	método
TPD:PRA (1-phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-5-(p-diethylaminostyryl)pyrayone):PC (variando cocentração)	$10^{-5} - 10^{-8}$		3×10^5		[171]	TOF laser de N ₂
(Stilbene-3-DCTA (75%)) com 1% de C ₆₀	2×10^{-6}		$7,2 \times 10^5$		[84]	TOF N ₂ , HTOF Nd:YAG
PC dopado com oxadiazole com substituinte naftil (BND)	$2,2 \times 10^{-5}$		$7,5 \times 10^5$		[125]	TOF laser de N ₂
PVK:EHDNPB:TNF	$2,0 \times 10^{-6}$			5×10^5	[44]	TOF (560 nm), em rhodamina
PVK:TNF(2,4,7 trinitro-9-fluorenone):HONB(4-hexyloxynitrobenzene)	1×10^{-8}		2×10^5		[81]	HTOF
Dendrímero de fluoreno	2×10^{-4}		$5,5 \times 10^{-5}$		[51]	TOF Nd:YAG, em perileno
Stilbene-3-DCTA:DOP:C ₆₀	2×10^{-6}		7×10^5		[84]	TOF N ₂ , HTOF Nd:YAG
Stilbene-3-DCTA:DOP:C ₆₀	4×10^{-7}		3×10^5		[?]	TOF Nd:YAG 355 nm e HTOF
Stilbene-3-DCTA	1×10^{-7}		1×10^5		[172]	TOF N ₂ e HTOF
Outros Polímeros						
PCBM (0,85 em massa):poliestireno 6,6-phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester		8×10^{-2}			[126]	Microondas
MeLPPP	3×10^{-3}		0	$3,6 \times 10^5$	[37]	Nd:YAG OPO 470 nm
PMA (poly(o-methylaniline))	3×10^{-3}				[173]	eletroquímico
PMOA (poly(o-methoxyaniline))	2×10^{-4}				[173]	eletroquímico
EHO-OPPE (poly[2,5-dioctyloxy-1,4-diethynylphenylene-alt-2,5-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene])	$1,8 \times 10^{-3}$		$3,1 \times 10^4$		[127]	TOF Nd:YAG, 532 nm com célula Raman de H ₂
poly-1,1-(2,5-dioctyl-1,4-phenylene-1,2-azomethine-1,4-phenylene-2,1-azomethine)	$1,2 \times 10^{-6}$				[174]	Microondas
poly-1,1-(2,5-dioctyl-1,4-phenylene-1,2-azomethine-2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-phenylene-2,1-azo-methine)	$3,2 \times 10^{-7}$				[174]	Microondas
copolímero de PMPS com Antraceno	$7,9 \times 10^{-4}$		0	$1,1 \times 10^6$	[175]	TOF laser de N ₂

Material	$\mu_h, \text{cm}^2/\text{Vs}$	$\mu_e, \text{cm}^2/\text{Vs}$	$F_{med}, \text{V/cm}$	$F_{max}, \text{V/cm}$	ref	método
PPDPPV	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$		[128]	TOF Nd:YAG 355 nm
polipirrol	$1,2 \times 10^{-6}$				[176]	TI
poly-0,0-dioctylfluorene <i>co</i> -benzothiazole	1×10^{-3}		5×10^5		[177]	TOF laser de N ₂
poly-0,0-dioctylfluorene <i>co</i> -benzothiazole:tetraphenylporphyrin (TPP)	5×10^{-4}		5×10^5		[177]	TOF laser de N ₂
TPA:PSB1	$1,7 \times 10^{-4}$		$1,2 \times 10^5$		[178]	TOF laser de N ₂
P- <i>n</i> BTPA (poly(4-alkyltriphenylamine))	1×10^{-5}				[56]	TOF com Xe, em TiPc
PTV (poly2,5-(thienylene vinylene))	1×10^{-3}				[65]	FET
	3×10^{-4}		4×10^4		[179]	TOF Nd:YAG 355 nm
poly(1,8-octanedioxy-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-3,5-dimethoxy-1,4-phenylene)	$5,1 \times 10^{-10}$		8×10^5		[?]	SCLC
(Outros Inorgânicos)						
TiO ₂ Nc						
Bi ₁₂ SiO ₂₀		5×10^{-6}	5×10^3	$1,1 \times 10^2$	[180]	TOF laser de N ₂
Bi ₁₂ SiO ₂₀		2×10^1	1×10^3		[80]	HTOF 532 nm, 30 ps
a-Se		1,7			[181]	HTOF, 500K
a-Si:H	$1,3 \times 10^{-1}$				[50]	IF TOF
Calcogenetos - Ge ₂₀ Bi _x Se _{80-x} (x=13)	$4 \times 10^{-3} - 1$	1 - 60	$1,2 \times 10^3$	5×10^2	[182]	TOF laser de N ₂
Calcogenetos - Ge ₂₀ Bi _x Se _{70-x} Te ₁₀ (x=10)	2×10^{-2}	2×10^{-2}			[35]	TOF com Xe
	1×10^{-1}	1×10^{-1}			[35]	TOF com Xe
Hg(I _{0,75} Br _{0,25})	1×10^{-1}	3×10^1		$8,3 \times 10^3$	[183]	TOF com pulsos α
Iônico						
movilidade iônica do C ₆₀		$5,6 \times 10^{-4}$			[184]	TOF Nd:YAG 310 nm ou com corante em 620 nm
movilidade iônica do LiClO ₄ em poly(propylene oxide)		$\times 10^{-6}$		0	[185]	pulso elétrico
Dispositivo						
TPD/Alq ₃		3×10^{-4}			[186]	TEL + Capacitância

Bibliografia

- [1] G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo. Very high efficiency and low voltage phosphorescent light-emitting-diodes based on a p-i-n-structure. *J. Appl. Phys.*, 85:5773, 2004.
- [2] J. Xue, S. Uchida, B. Rand, and S. Forrest. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Appl. Phys. Lett.*, 84:3013, 2004.
- [3] M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, H. Ushijima, and T. Kamata. High performance organic fet with double-semiconductor layers. *Synt. Met.*, 137:893, 2003.
- [4] B. Chen, T. Chui, Yi Liu, and K. Varahramyan. All-polymer rc filter circuits fabricated with inkjet printing technology. *Solid-State Electronics*, 47:841, 2003.
- [5] L. Ma, J. Ouyang, and Y. Yang. High-speed and high-current density c60 diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 84:4786, 2004.
- [6] L. Ma, Y. Song, H. Gao, W. Zhao, H. Chen, and S. Pang. Nanometer-scale recording on an organic-complex thin film with a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 69:3762, 1996.
- [7] R. Toniolo, C. Lepienski, and I. Hümmelgen. Organic electronic pulse generator. *Electronics Letters*, 40:566, 2004.
- [8] K. Kao and H. Hwang. *Electrical Transport in Solids, with particular reference to organic semiconductors*. Pergamon Press, 1981. Cap. 1,2,3.
- [9] A. Salleo, T. Vhen, A. Völkel, Y. Wu, P. Liu, B. Ong, and R. Street. Intrinsic hole mobility and trapping in a regioregular poly(thiophene). *Phys. Rev. B*, 70(115311), 2004.

- [10] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2 edition, 1981. pg. 839-852.
- [11] H. Scher and E. Montroll. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. *Phys. Rev. B*, 12:2455, 1975.
- [12] R. Marcus. Chemical and electrochemical electron-transfer theory. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 15:155, 1964.
- [13] T. Holstein. Studies of polaron motion. *Annals of Physics*, 281:706, 1959.
- [14] D. Emin. *Adv. Phys.*, 24:305, 1975.
- [15] H. Nalwa, editor. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Academic Press, 10 edition, 2001. Cap. 1, pág 15.
- [16] M. Lampert. Simplified theory of space-charge-current in an insulator with traps. *Phys. Rev.*, 103:1648, 1956.
- [17] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2 edition, 1981. pg. 27-35.
- [18] N. Ashcroft and N. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College, 1976.
- [19] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Ann. Phys.*, 17:549, 1905.
- [20] Y. A. Berlin, L. D. A. Siebbeles, and A. A. Zharikov. Deviation from the einstein relation: mobility of unrelaxed carriers. *Chemical Physics Letters*, 305:123, 1999.
- [21] W. Deng and W. Goddard III. Predictions of hole mobilities in oligoacene organic semiconductors from quantum calculations. *J. Chem. Phys. B*, 108:8614, 2004.
- [22] P Davis, I. Campbell, and D. Smith. Device model for single carrier organic diodes. *JAP*, 82:6319, 1997.
- [23] D. Ma, I. A. Hümmelgen, B. Hu, F. E. Karasz, X. Jing, L. Wang, and F. Wang. Determination of electron mobility in a blue-emitting alternating block copolymer by space-charge-limited current measurements. *Sol. State Comm.*, 112:251, 1999.

- [24] N. Mott and R. Gurney. *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Dover, Nova Iorque, 2 edition, 1940.
- [25] C. Child. Discharge from hot cao. *Phys. Rev.*, 32:492, 1911.
- [26] J. Simmons. Richardson-schottky effect in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 15:967, 1965.
- [27] R. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 119:173, 1928.
- [28] I. Hümmelgen M. Koehler. Temperature dependent tunneling current at metal-polymer interfaces potential barrier height determination. *Appl. Phys. Lett.*, 70:3254, 1997.
- [29] Z. Chigurave, J. Parisi, and V. Dyakonov. Current limiting mechanisms in indium-tin-oxide/poly3-hexylthiophene/aluminum thin film devices. *J. Appl. Phys.*, 94:2441, 2003.
- [30] Gudden and Pohl. *Hand. d. Physik*, volume 13. Berlin, 1928. pg. 103.
- [31] K. Herzfeld. The influence of surface conditions and space charges on the conductivity of poor conductors. *Phys. Rev.*, 34:791, 1929.
- [32] M. Biondi and L. Chanin. Mobilities of atomic and molecular ions in the noble gases. *Phys. Rev.*, 94:910, 1954.
- [33] O. LeBlanc. Electron drift mobility in liquid n-hexane. *J. Chem Phys.*, 30:1443, 1959.
- [34] R. Kepler. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals. *Phys. Rev.*, 119:26, 1960.
- [35] N. Tohge, T. Yonesaki, and T. Minami. Time-of-flight study of chalcogenide glasses chemically modified by bismuth. *J. Appl. Phys.*, 58:4225, 1985.
- [36] M. Abkowitz. Space charge spectroscopic studies of localized states in glassy semiconductors. *J. Non Crist. Solids*, 97-98:1163, 1987.
- [37] D. Hertel and H. Hörhold H. Bässler, U. Scherf. Charge carrier transport in conjugated polymers. *J. Chem. Phys.*, 110:10509, 1999.

- [38] L. Lin, R. Young, M. Mason, S. Jenekhe, and P. Borsenberger. Transient photocurrent across organic-organic interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 72:864, 1998.
- [39] A. Tapponnier, I. Biaggio, M. Koehler, and P. Günter. Integrated pulse photoconductivity of organic light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 83:5473, 2003.
- [40] L. Lin, S. Jenekhe, R. Young, and P. Borsenberger. Hole injection and transport in tris-(8-hydroxyquinolinolato) aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, 70:2052, 1997.
- [41] Y. Harima, S. Furusho, Y. Kunugi, and K. Yamashita. Drift mobilities of holes in vacuum-deposited films of zinc tetraphenylporphyrin. *Chem. Phys. Lett.*, 258:213, 1996.
- [42] K. Narushima, T. Kontani, R. Takeuchi, R. F. Egerton, and R. Urao. Influence of crystal structure on carrier transport in titanylphthalocyanine thin films. *Applied Surface Science*, 113:326, 1997.
- [43] Z. Deng, S. T. Lee, D. P. Webb, Y. C. Chan, and W. A. Gambling. Carrier transport in thin films of organic electroluminescent materials. *Synth. Met.*, 107:107, 1999.
- [44] D. West, M. Rahn, C. Im, and H. Bässler. Hole transport through chromophores in a photorefractive polymer composite based on poly(n-vinylcarbazole). *Chem. Phys. Lett.*, 326:407, 2000.
- [45] B. Chen and S. Liu. Measurement of electron-hole mobility in organic-polymeric thin films using modified time-of-flight apparatus. *Synth. Met.*, 91:169, 1997.
- [46] P. Borsenberger, L. Pautmeier, and H. Bässler. Charge transport in disordered molecular solids. *J. Chem. Phys.*, 94:5447, 1991.
- [47] P. Borsenberger, L. Pautmeier, and H. Bässler. Hole transport in bis(4-n,n-diethylamino-2-methylphenyl)-4-methylphenylmethane. *J. Chem. Phys.*, 95:1258, 1991.
- [48] M. Yun and K. Yoshino. Doping effect on carrier mobility of poly-p-phenylenesulfide. *J. Appl. Phys.*, 58:1950, 1985.

- [49] J. Freire and M. Luz. The time-of-flight signal in a gaussian disordered chain. *J. Chem. Phys.*, 119:2348, 2003.
- [50] B. Fogal, R. E. Johanson, G. Belev, S. O'Leary, and S. O. Kasap. X ray induced deffects on stabilized a-se x-ray photoconductors. *J. Non Crist. Solids*, 299-302:993, 2002.
- [51] J. Markham, T. Anthopoulos, and I. Samuel. Nondispersive hole transport in a spin-coated dendrimer film measured by the charge-generation-layer time-of-flight method. *Appl. Phys. Lett.*, 81:3266, 2002.
- [52] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2 edition, 1981. pg. 41-43.
- [53] P. Borsenberger, L. Pautmeier, R. Richert, and H. Bäessler. Hole transport in 1,1-bis(di-4-tolyaminophenyl)cyclohexane. *J. Chem. Phys.*, 92:8276, 1991.
- [54] R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia, and P. A. Cahill. Electron and hole mobility in tris-(8-hydroxyquinolinolato-n1,o8) aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, 66:3618, 1995.
- [55] L. Pan, M. Zhang, and Y. Nakayama. Effect of residual solvent on carrier transport in polysilane. *J. Chem. Phys.*, 11:10509, 1999.
- [56] C. Takahashi, S. Morriya, N. Fugono, H. Lee, and H. Sato. Preparation and characterization of poly(4-alkyltriphenylamine) by chemical oxidative polymerization. *Synt. Met.*, 129:123, 2002.
- [57] R. Young. Effects of geometrical disorder on hole transport in molecularly doped polymers. *J. Chem. Phys.*, 103:6749, 1995.
- [58] S. Barth, P. Müller, H. Riel, P. Seidler, and W. Rieß. Electron mobility in tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum thin films determined via transient electroluminescence from single and multilayer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 89:3711, 2001.
- [59] A. G. Mückl, S. Berleb, W. Brütting, and M. Schwoerer. Transient electroluminescence measurements on organic heterolayer light emitting diodes. *Synt. Met.*, 111-112:91, 2000.
- [60] J. Lilienfeld. Pat. No. U.S. 001745175, 1926.

- [61] J. Lilienfeld. Pat. No. U.S. 001900018, 1928.
- [62] F. Ebisawa, T. Kurobawa, and S. Nara. Electrical properties of polyacetylene-polysiloxane interface. *J. Appl. Phys.*, 54:3255, 1983.
- [63] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device-field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 49:1210, 1986.
- [64] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2 edition, 1981. cap. 8.
- [65] C. Tanase, E. Meijer, P. Blom, and D. de Leeuw. Local charge carrier mobility in disordered organic field-effect transistors. *Org. Elec.*, 4:33, 2003.
- [66] M. Koehler and I. Biaggio. Space-charge and trap-filling effects in organic thin film field-effect transistor. *Phys. Rev. B*, 70(045314), 2004.
- [67] J. Ackermann, C. Videlot, P. Raynal, A. Kassmi, and P. Dumas. Effect of end-substitution of hexyl chains on the growth and electrical properties of quaterthiophene thin films. *App. Surf. Sci.*, 212:26, 2003.
- [68] W. Lee, Y. Fang, J. Ho, C. Chen, L. Chiou, S. Wang, F. Dai, T. Hsieh, R. Tsai, D. Huang, and F. Ho. Organic led on indium zinc oxide film prepared by ion assisted deposition dc sputtering system. *Solid State Elec.*, 46:477, 2002.
- [69] B. Sang, Y. Nagoya, K. Kushiya, and O. Yamase. MOCVD-zno windows for 30cmx30cm cigs-based modules. *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, 75:179, 2003.
- [70] Ana C. Arias. Caracterização de filmes finos de óxido de estanho e sua utilização em diodos emissores de luz orgânicos. Master's thesis, UFPR, 1997. pg. 25 a 33.
- [71] D. Spielberg, A. Korn, and A. Damask. Experimental and theoretical hall mobilities of holes and electrons in naphthalene. *Phys. Rev. B*, 3:2012, 1971.
- [72] G. Heilmeyer and S. Harrison. Charge transport in copper phthalocyanine single crystals. *Phys. Rev.*, 132:2010, 1963.
- [73] A. Korn, R. Arndt, and A. Damask. Hall mobility of holes in anthracene. *Phys. Rev.*, 186:938, 1969.

- [74] H. Martens, J. Hulberts, and P. Blom. Simultaneous measurement of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 77:1852, 2000.
- [75] F. Martens, H. Brom, and P. Blom. Frequency-dependent electrical response of holes in poly(p-phenylene vinylene). *Phys. Rev. B*, 60:R8489, 1999.
- [76] Y. Harima, T. Eguchi, and K. Yamashita. Enhancement of carrier mobilities in poly(3-methylthiophene) by an electrochemical doping. *Synt. Met.*, 95:67, 1998.
- [77] Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, and M. Shiotani. Determination of mobilities of charge carriers in electrochemically anion-doped polythiophene film. *Chem. Phys. Lett.*, 317:310, 2000.
- [78] Y. Harima, T. Eguchi, K. Yamashita, K. Kojima, and M. Shiotani. An in situ esr study on p3ht, charge transport due to polarons and bipolarons before the evolution of metallic conduction. *Synt. Met.*, 105:121, 1999.
- [79] Y. Kunugi, Y. Harima, K. Yamashita, and S. Ito N. Ohta. A mobility study on highly stacked conducting polymer films. *Synt. Met.*, 119:433, 2001.
- [80] J. Partanen, J. Jonathan, and R. Hellwarth. Direct determination of electron mobility in photorefractive $\text{bi}_2\text{SiO}_2\text{O}$ by a ht of technique. *Appl. Phys. Lett.*, 57:2404, 1990.
- [81] G. Malliaras, V. Krasnikov, H. Bolink, and G. Hadziannou. Holographic time-of-flight measurements of the hole-drift mobility in a photorefractive polymer. *Phys. Rev. B*, 52:R14324, 1995.
- [82] A. Leopold, M. A. Kol'chenko, U. Hofmann, and S. J. Zilker. Investigations of the effective drift length in organic photorefractive materials. *Journal of Luminescence*, 86:371, 2000.
- [83] A. Leopold, M. Grasruck, U. Hofmann, M. Kol'chenko, and S. Zilker. Length scales of charge transport in organic photorefractive materials. *Appl. Phys. Lett.*, 76:1644, 2000.
- [84] S. Zilker, M. Grasruck, J. Wolff, S. Schloter, A. Leopold, M. Kol'chenko, U. Hofmann, A. Schreiber, P. Strohrriegls, C. Hohle, and D. Haarer. Charac-

- terization of a photorefractive organic glass: comparison between conventional and holographic time-of-flight experiments. *Chem. Phys. Lett.*, 306:285, 1999.
- [85] F. Krebs and M. Jørgensen. High carrier mobility in a series of new semiconducting ppv-type polymers. *Macromolecules*, 36:4374, 2003.
- [86] A. M. Van de Craats, M. P. De Haas, and J. M. Warman. Charge carrier mobilities in the crystalline solid and discotic mesophases of hexakis-hexylthio and hexakis-hexyloxy triphenylene. *Synt. Met.*, 86:2125, 1997.
- [87] A. Many and G. Rakavy. Theory of transient space-charge-limited currents in solids in the presence of trapping. *Phys. Rev.*, 126:1980, 1962.
- [88] E. Pinotti, A. Sassella, A. Borghesi, and R. Tubino. Electrical characterization of organic semiconductors by transient current methods. *Synt. Met.*, 122:169, 2001.
- [89] M. Redecker and H. Bässler. Optical detection of charge carriers in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 69:70, 1996.
- [90] K. Book, H. Bässler, A. Elschner, and S. Kirchmeyer. Hole injection from an ito|pedt anode into the hole transporting layer of an oled probed by bias induced absorption. *Org. Elec.*, 4:227, 2003.
- [91] G. Hadziannou and P. Hutten, editors. *Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering*. Wiley-VCH, 2000.
- [92] M. Pope and C. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Un. Press, Nova Iorque, 2 edition, 1999.
- [93] R. Valaski, L. Moreira, L. Micaroni, and I. Hümmelgen. The electronic behavior of poly(3-octylthiophene) electrochemically synthesized onto au substrate. *Bras. J. Phys.*, 33:392, 2003.
- [94] V. Nikitenko, H. Heil, and H. Seggern. Space-charge limited current in regioregular poly-3-hexyl-thiophene. *J. Appl. Phys.*, 94:2480, 2003.
- [95] S. Choullis, Y. Kim, J. Nelson, D. Bradley, M. Giles, M. Shkunov, and I. McCulloch. High ambipolar and balanced carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene). *Appl. Phys. Lett.*, 85:3890, 2004.

- [96] G. Juska, K. Arlauskas, R. Osterbacka, and H. Stubb. Time-of-flight measurements in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Synt. Met.*, 109:173, 2000.
- [97] W. Takashima, S. Pandey, T. Endo, M. Rikukawa, Y. Yoshida, K. Yase, and K. Kaneto. Photocarrier transport related to the morphology of regioregular poly(3-hexylthiophene) films. *Thin Solid Films*, 393:334, 2001.
- [98] A. Mozer and N. Sariciftci. Negative electric field dependence of charge carrier drift mobility in conjugated, semiconducting polymers. *Chem. Phys. Lett.*, 389:438, 2004.
- [99] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs. Field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene). *Appl. Phys. Lett.*, 53:195, 1988.
- [100] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 76 edition, 1995-1996.
- [101] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. Hummelen. Electrical and optical design and characterization of rr p3ht-fullerene-based heterojunction polymer solar cells. *Synt. Met.*, 138:299, 2003.
- [102] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. Hummelen. Temperature dependent characteristics of p3ht-fullerene-based heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, 93:3376, 2003.
- [103] Ma Dongge, I. Hümmelgen, B. Hu, and F. Karasz. Charge carrier mobility in electroluminescent alternating block copolymers. *J. Appl. Phys.*, 86:3181, 1999.
- [104] *The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Merck & CO. Inc, NJ, 30 edition, 2001. registro 8856.
- [105] G. Bradshaw and A. Highes. Etching methods for indium oxide-tin oxide films. *Thin Solid Films*, 33:L5, 1976.
- [106] D. Skoog, D. West, and F. Holler. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunder College Pub., 7 edition, 1991.
- [107] D. McLean and B. Feldman. Etched metal oxide film. Pat. No. U.S. 6749766 B2, 2004.

- [108] *The Merck Index, An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Merck & CO. Inc, Nova Iorque, 30 edition, 2001. registro 8866.
- [109] M. Tatoulian, O. Bouloussa, F. Morière, F. Arefi-Khonsari, J. Amouroux, and F. Rondelz. Plasma surface modification of organic materials: Comparision between polyethylene films and octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers. *Langmuir*, 20:10481, 2004.
- [110] Ricardo Berton. Investigaçãõ da morfologia e das características das interfaces entre metais e polímeros. Master's thesis, UFPR, 1998.
- [111] E. Hecht. *Optics*. Addison-Wesley, 3 edition, 1998.
- [112] E. Davis and N. Mott. Conduction in non-crystalline systems v. *Phil. Mag.*, 22:903, 1970.
- [113] A. Ghosh and T. Feng. Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 49:5982, 1978.
- [114] J. Blair, C. Fuller, P. Ghate, and C. Haywood. Electromigration-induced failures in, and microstructure and resistivity of, sputtered gold films. *J. Appl. Phys.*, 43:307, 1971.
- [115] J. Whitten H. Ahn. The metallicity of aluminum and gold in contact with thin films of a urethane-substituted polythiophene. *J. Appl. Phys.*, 93:3384, 2002.
- [116] J. Scherbel, P. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting, and M. Schwoerer. Temperature dependent broadband impedance spectroscopy on poly(p-phenylene-vinylene) light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 83:5045, 1998.
- [117] S. Naka, H. Okada, H. Omnagawa, Y. Yamaguchi, and T. Tsutsui. Carrier properties of organic materials for el device operation. *Synt. Met.*, 111-112:331, 2000.
- [118] H. S. Kang, K. H. Kim, M. S. Kim, K. T. Park, K. M. Kim, T. H. Lee, C. Y. Lee, J. Joo, D. W. Lee, Y. Hong, K. Kim, G. Lee, and J. Jin. Electrical characteristics of light-emitting diode based on poly(p-phenylenevinylene) derivaties: Czeh-ppv and oxdeh-ppv. *Synt. Met.*, ..., 2002.

- [119] J. C. Scott, P. J. Brock, J. R. Salem, S. Ramos, G. G. Malliaras, S. A. Carter, and L. Bozano. Charge transport processes in organic light-emitting devices. *Synt. Met.*, 111:289, 2000.
- [120] B. Chen, Y. Liu, C. S. Lee, G. Yu, S. T. Lee, H. Li, W. A. Gambling, D. Zhu, He Tian, and W. Zhu. Carrier transport and high-efficiency electroluminescence properties of copolymer thin films. *Thin Solid Films*, 363:173, 2000.
- [121] T. Ishii, K. Yaguma, T. Thiemann, M. Yashima, K. Ueno, and S. Mataka. High electron drift mobility in an amorphous film of 2,4,6-tris[4-(1-naphthyl)-1,3,5-triazine]. *Chemistry Letters*, 33:1244, 2004.
- [122] W. Hu, B. Gompf, J. Pflaum, D. Schweitzer, and M. Dressel. Transport properties of [2,2]-paracyclophane thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 84:4720, 2004.
- [123] J. McClure. Analysis of multicarrier galvanomagnetic data for graphite. *Phys. Rev.*, 112:715, 1958.
- [124] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, and T. Tsutsui. High electron mobility in bathophenanthroline. *Appl. Phys. Lett.*, 76:197, 2000.
- [125] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, and S. Saito. Electron drift mobility of oxadiazole derivatives doped in polycarbonate. *Appl. Phys. Lett.*, 66:3433, 1995.
- [126] T. Savenije, J. Kroeze, M. Wienk, J. Kroon, and J. Warman. Mobility and decay kinetics of charge carriers in photoexcited pcbm/ppv blends. *Phys. Rev. B*, 69:155205, 2004.
- [127] A. Kokil, I. Shiyankovskaya, K. Singer, and C. Weder. Charge carrier transport in poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene ethynylene)s. *Synt. Met.*, 138:513, 2003.
- [128] C. E. Lee, J. W. Jang, H. M. Lee, D. K. Oh, C. H. Lee, D. W. Lee, and J. Jin. Charge-carrier mobilities and charge conduction in a poly(p-phenylenevinylene) derivative carrying an electron-transporting moiety. *Current Applied Physics*, 1:107, 2001.
- [129] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs. Field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene). *Appl. Phys. Lett.*, 53:195, 1988.

- [130] G. Juska, R. Osterbacka, H. Stubb, K. Arlauskas, and H. Sandberg. Charge carrier mobility in lagmuir-blodgett filmes of poly(3-hexilthiophene). *Synt. Met.*, 101:88, 1999.
- [131] K. Amundson, B. Sapjeta, A. Lovinger, and Z. Bao. An in-plane anisotropic organic semiconductor baseb upon poly(3-hexyl-thiophene. *Thin Solid Films*, 414:143, 2002.
- [132] G. Liang and T. Cui. Fabrication and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) field-effect transistors. *Solid-State Electronics*, 48:87, 2004.
- [133] V. Butko, X. Chi, and A. Ramirez. Free-standing tetracene single crystal field effect transistor. *Solid State Comm.*, 128:431, 2003.
- [134] D. Knipp, R. Street, B. Krusor, R. Apte, and J. Ho. Polycrystalline pentacene thin films for large area electronic applications. *J. Non Crist. Solids*, 299-302:1042, 2002.
- [135] M. Choo, W. Hong, and S. Im. Characterization of pentacene organic thin film transistors fabricated on sinx films by non-photolitographic processes. *Thin Solid Films*, 420-421:492, 2002.
- [136] J. Park, C. Kang, Y. Kim, Y. Lee, and J. Choi. Characteristics of pentacene-based thin-film transistors. *Mat. Sc. Eng. D*, 24:27, 2004.
- [137] S. Pyo, Y. Kim, J. Kim, J. Shim, L. Jung, and Y. Kim. An organic electrophosphorescent device driven by all-organic thin-film transistor using photoacryl as a gate insulator. *Current Applied Physics*, 2:417, 2002.
- [138] N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, and S. Nicoletti. Hall mobility in poly(4,4'-dipentoxy-2,. *Appl. Phys. Lett.*, 73:253, 1998.
- [139] E. Lebedev, T. Dittrich, V. Petrova-Koch, and W. Brütting S. Karg. Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique. *Appl. Phys. Lett.*, 71:2686, 1997.
- [140] A. Inigo, H. Chiu, W. Fann, Y. Huang, U. Jeng, C. Hsu, K. Peng, and S. Chen. Structure and charge transport properties in meh-ppv. *Synt. Met.*, 139:581, 2003.

- [141] C. H. Tan, A. R. Inigo, W. Fann, P. Wei, G. Perng, and S. Chen. The morphological dependence of charge transport in a soluble luminescent conjugated polymer. *Organic Electronics*, 3:81, 2002.
- [142] W. Chan, X. Gong, and W. Ng. Photoconductivity and charge transporting properties of metal-containing poly(p-phenylenevinylene)s. *Appl. Phys. Lett.*, 71:2919, 1997.
- [143] W. Geens, S. Shaheen, B. Wessling, C. Brabec, J. Poortmans, and N. Sariciftci. Dependence of field-effect hole mobility of ppv-based polymer films on the spin-casting solvent. *Organic Electronics*, 3:105, 2002.
- [144] J. Gruber, R. Li, P. Ponce, A. Benvenho, R. Mello, and I. Hümmelgen. Novel soluble blue emitting ppv-like polymers: synthesis and characterization. *e-Polymers*, 039:1, 2003.
- [145] Y. Harima, S. Furusho, K. Okazaki, Y. Kunugi, and K. Yamashita. Charge transport in vacuum-sublimed films of metal-free tetraphenylporphyrin and its relation to capacitance and photocurrent measurements. *Thin Solid Films*, 300:213, 1997.
- [146] E. Pinotti, A. Sassella, A. Borghesi, and R. Paolesse. Characterization of organic semiconductors by a large-signal capacitance-voltage method at high and low frequencies. *Synt. Met.*, 138:15, 2003.
- [147] G. Heilmeyer, G. Warfield, and S. Harrison. Measurement of the hall effect in metal-free phthalocyanine crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 8:309, 1962.
- [148] A. Saleh, A. Hassan, and R. Gould. Dc conduction processes and electrical parameters of the organic semiconducting zinc phthalocyanine, znpc, thin films. *J. Phys. Chem. of Solids*, 64:1297, 2003.
- [149] K. Arlauskas, V. Gaidelis, K. Genevivičius, and G. Juska. Features of charge-carrier transport in phthalocyanine dispersed in binder polymer. *Synt. Met.*, 109:101, 2000.
- [150] J. Shakos, A. Cox, D. West, K. West, F. Wade, T. King, and R. Blackburn. Processes limiting the rate of response in photorefractive composites. *Optics Comm.*, 150:230, 1998.

- [151] S. Grigalevicius, G. Blazys, J. Ostrauskaite, J. V. Grazulevicius, V. Gaidelis, V. Jankauskas, and E. Montrimas. 3,6-di(n-diphenylamino)-9-phenylcarbazole and its methyl-substituted derivative as novel hole-transporting amorphous molecular materials. *Synt. Met.*, 128:127, 2002.
- [152] S. J. Santos and I. Salazar. High electric field effect on hopping conduction in molecularly doped polymer systems. *Polymer Comm.*, 40:4415, 1999.
- [153] P. Borsenberger and L. Schein. Hole transport in n-phenyl-3-((diethylamino)styril)-5-(p-(diethylamino.
- [154] G. Buika, E. Burbulis, J. V. Grazulevicius, V. Getautis, O. Paliulis, V. Gaidelis, E. Montrimas, and V. Jankauskas. High hole mobilities in the mixtures of oligo(methylphenylsilylene) and phenylenediamine derivatives. *Polymer*, 42:9455, 2001.
- [155] M. Abkowitz, J. Facci, W. Limburg, and J. Yanus. Electronic transport in a model tetraphenylbenzidine main-chain polymer: Direct comparison of time-of-flight hole drift mobility and electrochemical determinations of hole diffusion. *Phys. Rev. B*, 46:6705, 1992.
- [156] M. A. Abkowitz and M. Stolka. Electronic transport in si and ge polymers. *Synt. Met.*, 78:333, 1996.
- [157] Y. Kunimi, S. Seki, and S. Tagawa. Investigation on hole drift mobility in poly(n-hexylphenylsilane). *Solid State Comm.*, 114:469, 2000.
- [158] H. Okumoto, T. Yatabe, M. Shimomura, A. Kaito, N. Minami, and Y. Tanabe. High hole mobility in the molecularly orderd oligosilanes. *Synt. Met.*, 116:385, 2001.
- [159] H. H. Fong, K. C. Lun, and S. K. So. Hole transport in molecularly doped triphenylamine derivative. *Chem. Phys. Lett.*, 353:407, 2002.
- [160] G. Sharma, Manmeeta Roy, and M. S. Roy. Charge conduction mechanism and photovoltaic properties of 1,2-diazoamino diphenyl ethane (dde) based schottky device. *Mat. Sc. and Eng. B*, 104:15, 2003.
- [161] J. Facci, M. Abkowitz, W. Limburg, F. Knier, J. Vanus, and D. Renfer. Hole diffusion in triarylamine polymer films in a contacting electrolyte. initial comparison with hole mobilities. *J. Phys. Chem.*, 95:7908, 1991.

- [162] B. Korin-Hamzić, L. Forró, and J. Cooper. Temperature-dependent hall coefficient of the organic superconductor β -di[bis(ethylenedithiolo)tetrathiafulvalene]tri-iodide [β -(bedt-ttf) $_2$ i $_3$]. *Phys. Rev. B*, 41:11646, 1990.
- [163] K. Itoh, R. Holroyd, and M. Nishikawa. The hall mobility of excess electrons in n-pentane-neopentane mixtures. *J. Chem. Phys.*, 94:2073, 1991.
- [164] K. Kajita, N. Tajima, A. Ebina-Tajima, and Y. Nishio. Organic semiconductors with extremely narrow energy gap. *Synt. Met.*, 133-134:95, 2003.
- [165] Y. Kanemitsu, H. Funada, and Y. Masumoto. Disorder-induced transition from gaussian to dispersive carrier transport in molecularly doped polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 69:697, 1991.
- [166] S-H. Kim, Y.S. Yang, J.H. Lee, J-I. Lee, H.Y. Chu, H. Lee, J. Oh, L-M. Do, and T. Zyung. Organic field-effect transistors using perylene. *Optical Materials*, 21:439, 2002.
- [167] Y-M. Kim, S-W. Pyo, J-S. Kim, J-H. Shim, C-H. Suh, and Y-K. Kim. All-organic thin-film transistor using photoacryl as a gate insulator. *Optical Mat.*, 21:425, 2002.
- [168] H. Kassi, S. Hotchandani, and R. M. Leblanc. Hole transport in microcrystalline chlorophyll a. *Appl. Phys. Lett.*, 62:2283, 1993.
- [169] N. Tajima, A. Tajima, M. Tamura, Y. Nishio, and K. Kajita. Transport properties of organic conductor alfaand teta -(bedt-ttf) $_2$ i $_3$ under hydrostatic pressure or uniaxial strain. *Synt. Met.*, xxx:yyy, 2002.
- [170] Y. Kanemitsu and J. Einami. Effect of polymer matrices on hopping charge transport in molecularly doped polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 57:573, 1990.
- [171] T. Nagase and H. Naito. Localized-state distributions in molecularly doped polymers determined from time-of-flight transient photocurrent. *J. Appl. Phys.*, 88:252, 2000.
- [172] M. Grasruck, A. Schreiber, U. Hofmann, S. Zilker, A. Leopold, S. Schloter, and C. Hohle. Dispersive hole transport in organic photorefractive glasses. *Phys. Rev. B*, 60:16543, 1999.

- [173] R. Patil, X. Jiang, and Y. Harima. Mobilities of charge carriers in poly(o-methylaniline) and poly(o-methoxyaniline). *Electrochimica Acta*, 2004.
- [174] F. Krebs and M. Jørgensen. The effect of fluorination in semiconducting polymers of the polyphenyleneimine type. *Synt. Met.*, 142:181, 2004.
- [175] S. Mimura, T. Nakamura, H. Naito, T. Dohmaru, and S. Satoh. Transient transport in organic polysilane containing anthracene units. *J. Non Crist. Solids*, 227-230:543, 1998.
- [176] R. Valaski, S. Ayoub, L. Micaroni, and I. Hümmelgen. Influence of film thickness on charge transport of electrodeposited polypyrrole thin films. *Thin. Sol. Films*, 415:206, 2002.
- [177] A. Campbell and D. Bradley. Dispersive electron transport in an electroluminescent polyfluorene copolymer measured by the current integration time-of-flight method. *Appl. Phys. Lett.*, 79:2133, 2001.
- [178] H. Niu, Y. Huag, X. Bai, and Xin Li. Novel poly-schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Mat. Lett.*, 58:2979, 2004.
- [179] M. Redecker, D. Bradley, M. Inbasekaram, and E. Woo. Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1565, 1998.
- [180] T. Dittrich, J. Weidmann, V. Y. Timoshenko, A. A. Petrov, F. Koch, M. G. Lisachenko, and E. Lebedev. Thermal activaion of the electronic transport in porous titanium dioxides. *Mat. Sc. and Eng. B*, 69-70:489, 2000.
- [181] M. Wintermantel and I. Biaggio. Temperature-dependent electron mobility and large polaron interpretation in $\text{bi}_{12}\text{si}_{20}$. *Phys. Rev. B*, 67:165108, 2003.
- [182] G. Ganguly, I. Sakata, and A. Matsuda. Time-of-flight measurement on a-si:hi grown under controlled-energy ion-bombardment. *J. Non Crist. Solids*, 198-200:300, 1996.
- [183] V. Marinova, I. Yanchev, M. Daviti, K. Kyritsi, and A. N. Anagnostopoulos. Electron-and hole-mobility of $\text{hg}(\text{br}_x\text{i}_{1-x})_2$ crystals ($x=0.25, 0.50, 0.75$). *Mat. Res. Bull.*, 1887:1, 2002.

-
- [184] S. K. Lim, M. E. Burba, and A. C. Albrecht. The stokes law radius of the c60 radical anion in n-hexane by time-of-flight mobility measurements. *Chem. Phys. Lett.*, 216:405, 1993.
- [185] M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki. Ionic conductivity and mobility in network polymers from poly(propylene oxide) containing lithium perchlorate. *J. Appl. Phys.*, 57:123, 1984.
- [186] J. Kalinowski, N. Camaioni, P. Marco, V. Fattori, and A. Martelli. Kinetics of charge carrier recombination in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 72:513, 1998.

O presente trabalho foi apresentado na data estelar: [-29]3422.2916