

2

Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLEDs

2.1. Configuração e Funcionamento

2.1.1. Fabricação e Arquitetura dos Dispositivos

Os OLEDs podem ser divididos em basicamente dois tipos, os SMOLEDs, e os PLEDs. O primeiro é a contração de *Small e OLEDs*, sigla usada para os dispositivos fabricados a partir de moléculas orgânicas pequenas e o segundo é a contração de *Polymers e OLEDs*, sigla usada para os dispositivos fabricados a partir de polímeros conjugados. Nesta tese, trabalhamos apenas com os dispositivos orgânicos emissores de luz baseados em pequenas moléculas. Portanto, para as futuras discussões, não utilizaremos o nome completo SMOLEDs, mas simplesmente OLEDs.

Os OLEDs são construídos a partir da sobreposição em camadas de uma série de filmes finos, os quais são normalmente depositados seqüencialmente em sistemas de alto vácuo. Vários métodos de deposição de filmes finos podem ser empregados na fabricação desses dispositivos, como por exemplo, evaporação térmica resistiva, usada para a deposição de moléculas orgânicas, evaporação assistida por plasma (R.F. magnetron sputtering), usada para deposição de óxidos e metais. Além disso, é possível mesclar estas técnicas com técnicas de deposição por vias úmidas, como spin-coating, Langmuir-Blodgett etc, normalmente usadas para deposição de polímeros ou moléculas que se degradam quando depositadas termicamente.

Os dispositivos são construídos de forma que o composto, ou os vários compostos orgânicos moleculares depositados fiquem interpostos entre dois eletrodos de injeção, conforme ilustrado na Fig. 2.1(a-d).

Existe uma quantidade ilimitada de arquiteturas possíveis, visto que para cada dispositivo construído pode-se variar: (i) o número de camadas, (ii) a espessura de cada camada e (iii) os materiais usados em cada uma delas, algumas já ilustradas na Fig. 2.1(a-d). Além disso, estes filmes podem ser depositados sobre vários tipos de substratos, incluindo substratos flexíveis.

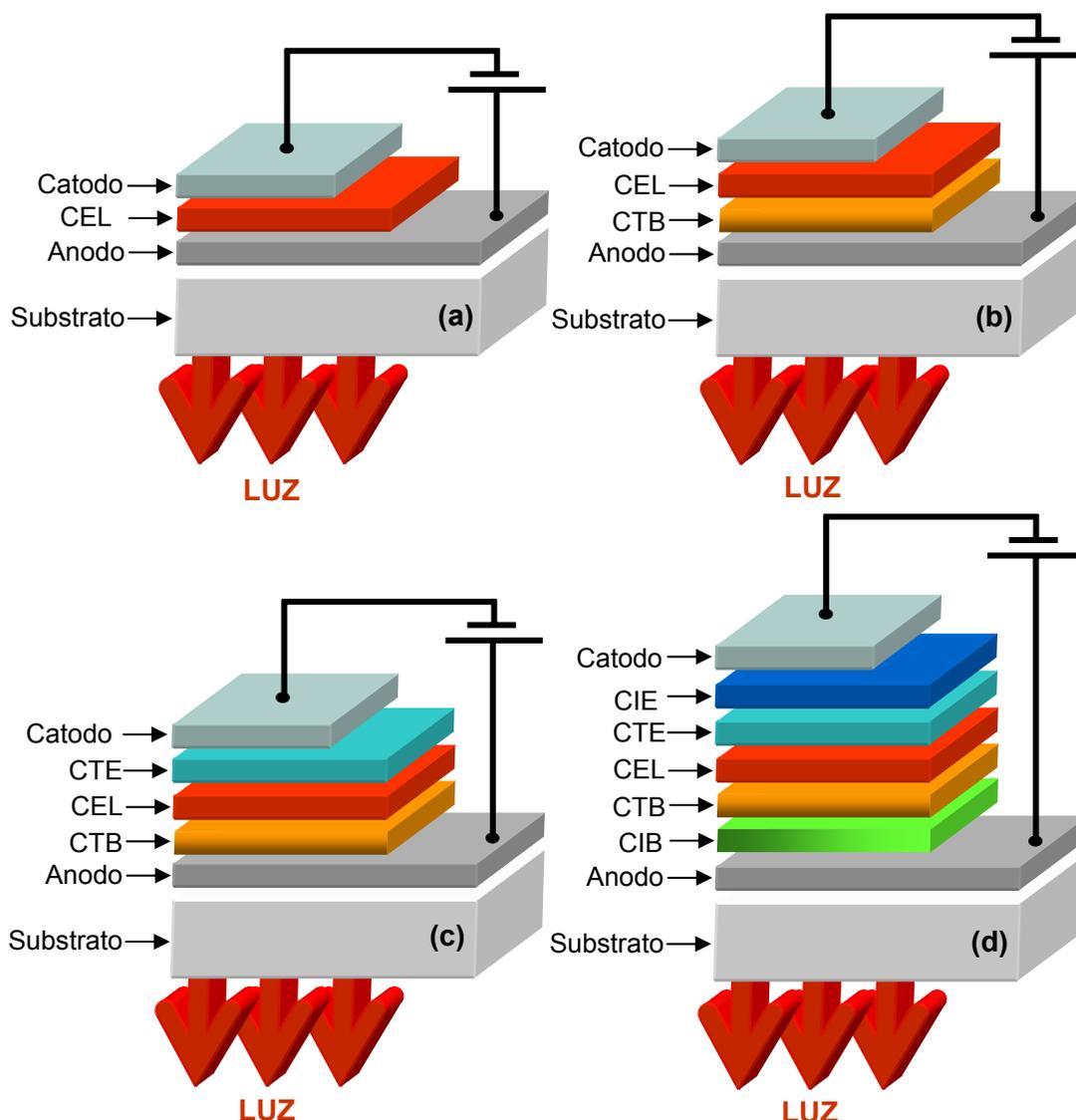


Fig. 2.1 - Arquiteturas típicas de OLEDs – (a) OLED monocamada, (b) OLED bicamada, (c) OLED tricamada e (d) OLED multicamada, onde CIB é a camada injetora de buracos, CTB é a camada transportadora de buracos, CEL é a camada eletroluminescente, CTE a camada transportadora de electrons e CIE a camada injetora de elétrons.

Excetuando-se o anodo e o catodo, os dispositivos eletroluminescentes podem ser construídos com uma ou múltiplas camadas de material orgânico. Na configuração mais simples, monocamada, a camada luminescente, normalmente designada por (CEL – camada eletroluminescente) é sanduichada entre os dois eletrodos de injeção, Fig. 2.1(a). Nesta configuração tem-se geralmente baixa eficiência quântica de emissão, porque os materiais orgânicos, na sua maioria, possuem grande disparidade entre a mobilidade de transporte de elétrons e de buracos. Isto faz com que o local de recombinação esteja distribuído por toda a espessura do material, concentrando-se principalmente próximo à interface de

um dos eletrodos o que contribui sensivelmente para o aumento as perdas, conforme ilustrado na Fig. 2.2(a).

Este obstáculo é contornado utilizando-se a configuração bi-camada, tricamada ou multi-camadas, onde são usados compostos moleculares com propriedades de transporte de cargas bem específicos, na tentativa de fazer com que a região de recombinação esteja dentro da camada CEL e ao mesmo tempo longe dos eletrodos, Fig. 2.2(b). Um estudo mais detalhado das propriedades de transporte, injeção e recombinação de cargas e dos processos de perdas, será abordado nas seções que se seguem.

Um OLED bicamada típico é constituído pelas seguintes camadas: um anodo injetor, seguido de uma camada transportadora de buracos (CTB), seguida de uma camada de material luminescente (CEL) que possui também boas propriedades de condução eletrônica e por fim a camada metálica do catodo injetor, Fig. 2.1(b). Nesta tese e, na maioria dos nossos trabalhos usamos a forma abreviada para descrever a arquitetura dos dispositivos, que aplicado a este caso, fica:

Dispositivo bicamada:

vidro/anodo(x_1 nm)/CTB (x_2 nm)/CEL(x_3 nm)/catodo(x_4 nm);

onde x_n indica a espessura de cada camada.

Um OLED tricamada difere do anterior apenas pelo acréscimo de uma camada de um semiconductor orgânico molecular transportador de elétrons, chamada de camada transportadora de elétrons (CTE). Esta camada fica localizada entre a camada (CEL) e o catodo injetor, Fig. 2.1(c). O mais desejável, porém é que os materiais luminescentes tenham também propriedades de transporte de elétrons de forma que esta última não seja necessária, reduzindo, assim, o número de camadas.

Por fim, um OLED multicamada pode conter outras camadas com outros materiais, além dos já mencionados, para desempenhar as mais variadas funções, como por exemplo, bloqueadores de buracos (CBB), também com a finalidade de otimizar a região de recombinação, injetores de cargas (CIE – camada injetora de elétrons, ou CIB camada injetora de buracos), usados para aumentar a injeção de portadores de cargas dentro do dispositivo, entre outros.

Portanto, só em termos da arquitetura dos OLEDs já se pode fazer um extenso trabalho de análise de funcionalidade e desempenho dos dispositivos fabricados. Nesta tese, para alguns dos materiais eletroluminescentes estudados, também houve a necessidade de se fazer modificações da

arquitetura dos dispositivos, sendo necessário hora incluir novas camadas e hora retirar alguma delas.

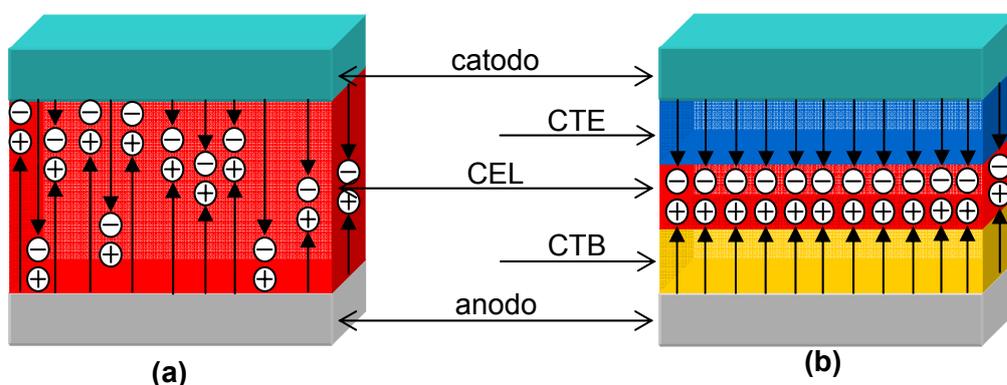


Fig. 2.2 – Representação da região de recombinação. (a) No dispositivo monocamada as mobilidades entre buracos e elétrons são bem diferentes, causando a recombinação em várias regiões diferentes, sendo que muitas das cargas são perdidas ao se recombinarem perto dos eletrodos. (b) no dispositivo tri-camada ideal as mobilidades de cargas são balanceadas, fazendo com que os portadores se recombinem numa região ótima, ou seja, dentro da camada CEL.

2.1.2. Funcionamento

Nos OLEDs, a emissão de luz é obtida por excitação elétrica através dos buracos e dos elétrons injetados pelos eletrodos. Para entender esse processo faremos um resumo esquemático das principais etapas, enumerando-as de 1 a 4 e acompanhando-as através da Fig. 2.3:

(1) e (1'): ao se aplicar uma voltagem externa entre os eletrodos, os buracos são injetados através do anodo e os elétrons injetados através do catodo.

(2): Os buracos são transportados através da camada (CTB) e de outras que por ventura existirem depois dela. O transporte se dá através dos orbitais ocupados de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dessa camada, que é a correspondente da banda de valência (E_v) nos semicondutores. Em contrapartida, os elétrons são transportados através da camada (CTE) e de outras, se existirem. O transporte de elétrons ocorrerá através dos orbitais desocupados de mais baixa energia, LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dessa camada, que é análogo à banda de condução (E_c) nos semicondutores. Geralmente o transporte acontece por “*hopping*” dentro do HOMO e do LUMO;

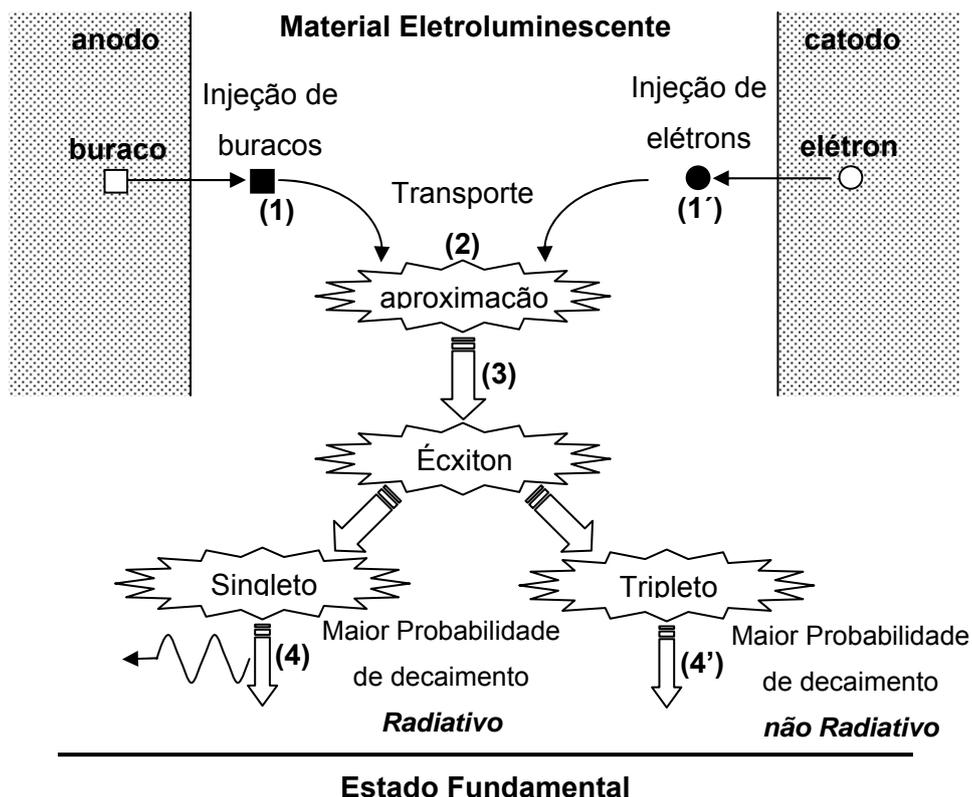


Fig. 2.3 – Processo esquemático da Eletroluminescência.

(3): Os elétrons e buracos migram de camada em camada até se encontrem na mesma região, conhecida como zona de recombinação, dando origem a um estado ligado neutro (quase-partícula), chamado éxciton. Como já foi dito, no dispositivo ideal esses éxcitons devem ser formados na camada emissora (CEL);

(4) e (4'): a energia de excitação proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados moleculares excitados de singleto e de tripleto do composto molecular (EL). Em muitos trabalhos, estes éxcitons são denominados éxcitons de singleto e éxcitons de tripleto, respectivamente. A luz é produzida na maioria dos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados de singleto do composto EL, e a cor emitida depende da diferença de energia entre estes estados e o estado fundamental do composto (EL). Uma parte da energia é normalmente perdida pelo decaimento não radiativo dos estados excitados de tripleto, provenientes da transferência de energia dos éxcitons de tripleto. Porém, um grande volume de pesquisas vem tentando desenvolver compostos e/ou blends capazes de aproveitar a energia proveniente dos estados de tripletos, seja para decaimentos radiativos mais

lentos (fosforescência) seja para transferi-la para centros emissores, como o que acontece, por exemplo, nos compostos moleculares com terras-raras.

As etapas mostradas aqui são os fundamentos gerais do funcionamento de um dispositivo OLED. Porém, para o completo entendimento dos resultados que serão apresentados, será necessário detalhar cada uma dessas etapas em separado. Este detalhamento começa já na próxima seção, quando falaremos dos vários materiais usados nos OLEDs, focando principalmente naqueles que foram usados nesta tese.

2.2. Materiais

A maioria dos materiais orgânicos pode transportar tanto elétrons como buracos, com mobilidades que vão de 10^{-8} a 10^{-2} $\text{cm}^2/(\text{V.s})$. Porém, para a maior parte desses materiais, os elétrons têm mobilidade ordens de magnitude menor que a mobilidade dos buracos^[1,2]. Por esse motivo, para se conseguir um OLED eficiente é preciso, muitas vezes, balancear essas cargas dentro dos dispositivos usando materiais específicos como os transportadores de carga, injetores de carga, bloqueadores de carga, além é claro, dos orgânicos eletroluminescentes e os eletrodos propriamente ditos. Existe um número muito grande de materiais já estudados que desempenham essas funcionalidades, porém um levantamento e um estudo aprofundado desses materiais fogem do escopo deste trabalho. Assim, falaremos apenas dos materiais usados nesta tese, separando-os por funcionalidade.

2.2.1. Injetores de Carga

Nos OLEDs, tanto a voltagem de operação como a eficiência da luminescência dos dispositivos dependem de uma injeção de cargas eficiente para dentro das camadas orgânicas subsequentes através dos eletrodos do dispositivo. Em geral, para se conseguir a menor voltagem aliada à maior eficiência possível é necessário ter um contato ôhmico entre a camada orgânica e os injetores de carga além de maximizar a velocidade de escoamento de ambas as correntes. Portanto, tanto a injeção de cargas quanto o seu transporte constituem papel importantíssimo no sentido de otimizar a eficiência dos dispositivos OLEDs. Uma injeção desbalanceada resulta num excesso de corrente, de buracos ou de elétrons, que não contribui para a emissão de luz, e

sim para o aumento de processos não radiativos devido à interação dos éxcitons com o excesso de corrente de carga.

2.2.1.1. Injetores de Elétrons

Os valores da barreira de potencial entre o contato metálico e o LUMO dos materiais orgânicos luminescente são normalmente altos, o que dificulta a injeção de elétrons. Sendo assim, o uso de metais com baixa função trabalho como (K, Na, Li, Mg e Ca) é altamente desejável para formar um contato de injeção de elétrons mais eficiente. O Mg, por exemplo, é um metal com baixa função trabalho (3.66 eV) o que o torna ideal para a injeção de elétrons nas camadas orgânicas, e dentre os metais citados é até agora o mais indicado como catodo para OLEDs. Contudo, estes metais têm a desvantagem de serem quimicamente muito reativos o que os tornam suscetíveis à oxidação atmosférica e à corrosão. Neste caso, o melhor é usar ligas metálicas como a Mg:Ag ou LiF:Al etc., pois em ligas os processos de degradação são bastante minimizados [32]. Porém, o alumínio, apesar de ter uma função trabalho maior, ~4,28 eV, é amplamente usado na fabricação de OLEDs, principalmente para fins de pesquisa, devido à facilidade em depositá-lo diretamente em comparação à dificuldade de se co-evaporar, por exemplo, a liga Mg:Ag. A Fig. 2.4 mostra o diagrama de energias para um OLED monocamada de *ITO/Alq₃/Metal*, onde ϕ_M é o símbolo para função trabalho, Δp é o símbolo para diferença de potencial.

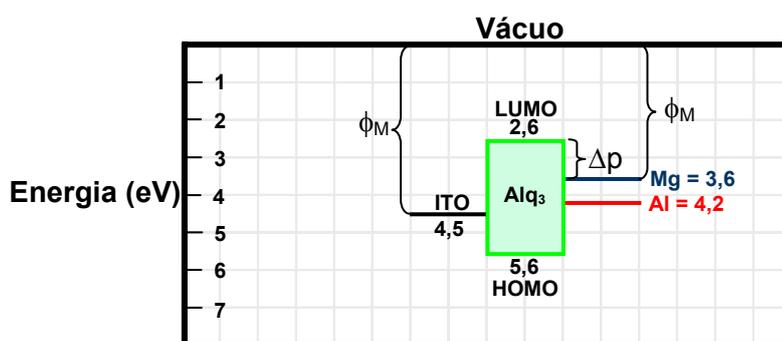


Fig. 2.4 – Diagrama de energias para um OLED monocamada de Alq₃ para dois metais, mostrando a diferença entre Mg e Al.

Além da camada metálica, outras camadas podem ser inseridas num dispositivo OLED para melhorar a injeção de elétrons. O catodo bicamada usando Fluoreto de Lítio e Alumínio, (LiF/Al) é um dos mais usados^[3,4], pois diferentemente dos metais citados acima, é termodinamicamente estável tanto com o contato de Al como com o de Alq₃.

Vários trabalhos na literatura mostram que com a inclusão de uma fina camada de LiF (0,1-1,0 nm) entre o Al e Alq₃, há uma sensível melhora nas características de I-V e um aumento da eficiência EL em comparação àqueles construídos, por exemplo com o catodo Mg:Ag ou somente Al, além de apresentar melhor estabilidade contra a corrosão e oxidação ambiente [3,5], conforme pode ser confirmada através da Fig. 2.5, retirada da ref. [3].

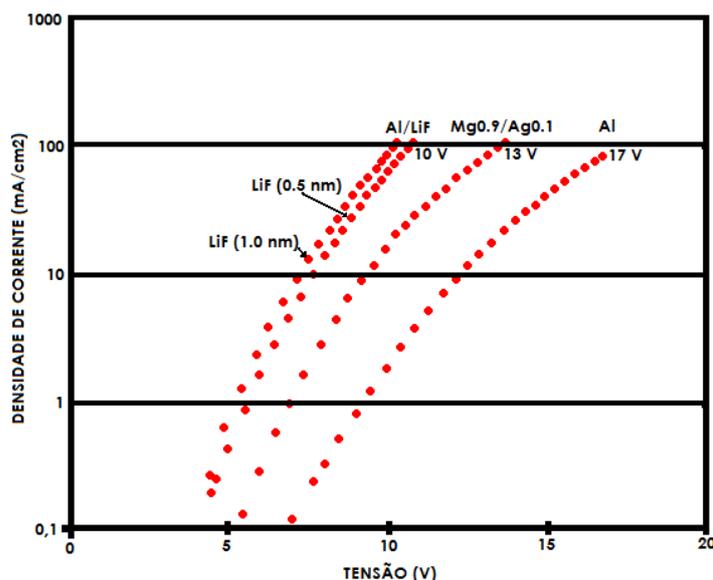


Fig. 2.5 – Característica (corrente-voltagem) para três OLEDs usando Al, Mg:Ag e LiF/Al como catodo, respectivamente [3].

É notória a grande melhoria de desempenho nos dispositivos que têm uma camada de LiF interposta entre o Al e o Alq₃ contra os dispositivos que não a tem, o que pode ser facilmente comparado, por exemplo em termos de luminância a uma dada voltagem fixa. Isto pode ser explicado pelo significativo aumento da injeção de elétrons nos dispositivos que levam LiF. Como já foi dito anteriormente, a mobilidade dos elétrons é ordens de grandeza menor que a mobilidade dos buracos, portanto aumentando-se a injeção de elétrons, melhora-se em muito o equilíbrio entre ambas as correntes, promovendo maior formação de éxcitons e conseqüentemente maior luminescência. Embora, essas informações sejam difundidas no meio acadêmico e o LiF largamente usado na fabricação de OLEDs, não há ainda um consenso entre a comunidade científica sobre os mecanismos que explicam esse súbito aumento da injeção de cargas pela inclusão de uma fina camada de LiF. Existem vários mecanismos propostos e eles ainda continuam sendo investigados, entre vários, podemos citar: “Tunelamento e Redução do Gap”^[6], “Dipolos Interfaciais”^[7], “Redução da Função Trabalho do Al na Presença de Moléculas de Água”^[8], “Reação Química

na Presença de Moléculas de Água”^[9], “Dissociação de LiF na Coexistência de Alq₃, LiF e Al”^[10,11] entre outros. Novamente, não entraremos nos detalhes dessas teorias para não fugir do escopo deste trabalho.

2.2.1.2. Injetores de Buracos

Ao contrário do injetor de elétrons, o contato para a injeção de buracos requer um eletrodo de alta função trabalho para casar com o HOMO dos materiais moleculares. Em um OLED, a barreira de potencial para a injeção de buracos é normalmente quantificada como a diferença de energia entre a função trabalho do anodo e o potencial de ionização do composto orgânico. Geralmente esta diferença é uma aproximação e alguns trabalhos mostram estar quantitativamente incorreta para muitas interfaces eletrodo/orgânico. Estes estudos indicam que a injeção de buracos não pode ser completamente controlada variando-se somente a diferença de energia entre o eletrodo e o composto orgânico. Outros fatores, como boa adesão entre os filmes orgânicos e o anodo, além de que estados de defeito de interface entre a camada orgânica e o eletrodo precisam ser levados em conta. Por outro lado, considerando-se que função trabalho é uma propriedade de superfície, vários trabalhos têm mostrado que é possível mudar seu valor através de tratamentos de superfície ^[12].

Todavia, não é interessante que o anodo seja um metal, visto que para o caso específico dos dispositivos emissores de luz, existe a necessidade de se extrair a luz emitida pela camada (CEL) através das várias camadas adjacentes até que esta saia, por exemplo, pelo vidro, uma vez que o metal, já adotado como catodo, é refletor e não deixa que a luz escape por ele. Do contrário, a luz ficaria confinada nesse sanduíche podendo apenas escapar pelas laterais, o que com certeza resultaria numa baixa eficiência de emissão, visto que a espessura de todas as camadas somadas não passa de algumas centenas de nanômetros, veja a representação da Fig. 2.6. Por isso, o metal é normalmente substituído por uma camada de óxidos transparentes e condutores (TCOs). É interessante em algumas aplicações que o metal do catodo também seja substituído pelos óxidos condutores, dando origem ao que se chama de OLED transparente (TOLED - *Transparent OLED*).

Dentre os TCOs, o mais largamente usado como anodo é o óxido de índio dopado com estanho (ITO), que reúne as características necessárias para essa função, quais sejam: condutividade, transparência e alta função trabalho ^[13]. O filme de ITO é um semicondutor tipo-n altamente degenerado o

qual tem uma baixa resistividade elétrica entre 2 e $4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ [13]. Este baixo valor é devido a uma alta concentração de portadores já que o nível de Fermi (E_f) neste material está localizado acima do nível de condução (E_c). A degenerescência é causada por vacâncias de oxigênio criadas durante a deposição do filme e a sucessiva substituição por átomos de estanho. A concentração de portadores em filmes de ITO de alta condutividade está na faixa de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [13].

Os filmes de ITO podem ser depositados por diversos métodos, incluindo a deposição por vapor químico (CVD) [14], erosão catódica (*sputtering*) [15], evaporação [16], deposição por laser pulsado (PLD) (*pulsed laser deposition*) [17,18], *spray-pyrolysis*, entre outras [13]. Por outro lado, atualmente vem-se experimentando outros materiais para serem utilizados como anodos transparentes e injetores de buracos nos dispositivos OLEDs, tal como o óxido de estanho (TO) [19], óxido de zinco (ZnO) ou os óxidos de zinco dopados, como o (AZO) óxido de zinco dopado com alumínio [20] entre outros.

As propriedades ópticas e eletrônicas dos filmes de ITO são altamente dependentes dos parâmetros de deposição e da composição do material utilizado para evaporação. Em geral, para ser um bom condutor, o filme depositado deve conter uma grande densidade de portadores de carga. Estes portadores são elétrons livres e vacâncias de oxigênio. No entanto, uma excessiva população destes produz filmes com alta absorção óptica. A alta condutividade (ou baixa resistência elétrica) é contrabalançada pela alta transmissão na região visível, ou seja, quanto mais transparente o filme, mais resistivo ele fica.

A função trabalho do ITO varia entre 4,5 a 5,0 eV, e é fortemente dependente dos métodos de tratamento de superfície. Tratamentos da superfície do ITO sobre vidro usando-se UV ou plasma de oxigênio aumenta substancialmente sua função trabalho e conseqüentemente melhora a injeção de buracos para dentro da camada (CTB). Além disso, o ITO é um semiconductor de gap largo (3,5 – 4,3 eV), e portanto possui alta transmissão na região do visível e do infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Em termos gerais, o índice de refração de filmes de ITO, permanece perto de 1,95 [17].

Devido a estas propriedades únicas, o ITO tem sido usado em muitas aplicações optoeletrônicas, como por exemplo, eletrodos transparentes em displays, células solares, lentes de câmeras e espelhos, assim como material transparente em janelas refletoras de calor para edifícios, lâmpadas e coletores solares [21].

Assim, os filmes de ITO têm mostrado boa eficiência para injeção de buracos em materiais orgânicos, e têm sido amplamente utilizados como anodos em OLEDs. Para o presente trabalho, utilizamos substratos de vidro recobertos com filmes de ITO, produzidos na Asahi Glass Company, Japão, com as seguintes características: espessura média de 180 nm, resistividade média de 6-8 Ω/\square e transmitância média de 88,5 % para um comprimento de onda de 550 nm. Em alguns casos, foram também usados substratos de ITO produzidos pela Sanyo, com características ópticas e elétricas muito semelhantes às amostras da Asahi.

Além de tratamentos de superfície, outras camadas podem ser inseridas num dispositivo OLED para melhorar a injeção de buracos. Isto é feito com a inserção de uma intercamada de alguns nanômetros de espessura de algum complexo orgânico que tenha seu HOMO entre o nível de Fermi do ITO e o HOMO da CTB, como é o caso, por exemplo, da CuPc (Ftalocianina de Cobre). Isto cria uma estrutura em energia do tipo “escada”, a qual já se mostrou melhorar a injeção de buracos^[22,23].

Ambas a estabilidade do dispositivo e a eficiência podem ser aumentadas dramaticamente interpondo uma camada de CuPc entre o anodo de ITO e a CTB, porém, a sua capacidade de atuar como injetor de buracos depende fortemente das condições de deposição. Forsythe et al.^[23] demonstraram que o transporte de buracos do anodo de ITO para o NPB (N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina - um dos transportadores de buracos mais usados em OLEDs e que será apresentado nas próximas seções) é limitado pela injeção e que a eficiência dessa injeção é progressivamente reduzida com o aumento da espessura da CuPc no intervalo de 0–30 nm. Por esse motivo é que o aumento da eficiência de dispositivos induzida pela inserção da camada de CuPC é correlacionada também com o efeito de *buffer* (bloqueador), ou seja, depois de um certo limite de espessura ele diminui a injeção de buracos podendo atuar no equilíbrio entre as correntes de buracos e de elétrons que chegam à zona de recombinação.

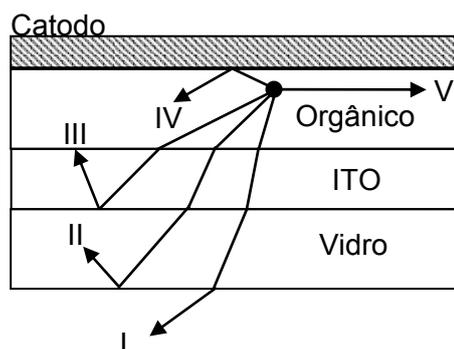


Fig. 2.6 – (I a IV) Representação de algumas das várias reflexões que a luz emitida por um OLED pode sofrer ao passar de uma camada para outra até sair através do vidro. Também há emissão de luz pelas laterais do dispositivo (V), mas como a espessura de todas as camadas somadas não passa de algumas centenas de nanômetros, essa porção de luz é praticamente desprezível. Dependendo dos índices de refração das várias camadas e também do ângulo em que raio de luz é emitido dentro da zona de recombinação, este pode sofrer reflexões totais e/ou parciais durante sua trajetória até escapar para o ambiente. Nota: Usaremos na seção 2.3.5 essa mesma figura para analisar mais detalhadamente os limites operacionais de funcionamento.

2.2.2. Transportadores de Carga

Como já foi mencionado anteriormente, a mobilidade de elétrons nos materiais orgânicos é ordens de magnitude menor do que a mobilidade de buracos. Este argumento foi demonstrado pela medida do campo elétrico interno em um OLED bicamada ITO/NPB/Alq₃/Al, no qual o campo na camada do NPB é consideravelmente menor do que na camada de Alq₃^[24]. Isso mostra que, tanto a alta eficiência como a baixa voltagem de operação nos dispositivos é fortemente controlada pela corrente de elétrons do catodo para a zona de recombinação, mostrando o quão importante é o estudo e o desenvolvimento dos transportadores de carga.

2.2.2.1. Transportadores de Elétrons

Os compostos moleculares orgânicos usados na fabricação de OLEDs têm normalmente baixa mobilidade de elétrons, na faixa de 10^{-6} cm²/(V.s) em comparação à mobilidade de buracos de $\sim 10^{-4}$ cm²/(V.s). Além disso, sabe-se que os materiais com melhores mobilidades são também os mais quimicamente sensíveis ao ambiente, conseqüentemente, pouco se conseguiu incrementar em mobilidade de transporte nos compostos estudados até agora.

Dentre os vários compostos já estudados, os que contém oxidiazol geralmente possuem boa mobilidade de elétrons e vários destes compostos,

como o 2-(4-bifenil)-5-(4-*tert*-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol (butil-PBD), vêm sendo usados como camadas transportadoras de elétrons em OLEDs [25,26,27,28]. Porém, o tris(8-hydroxyquinolato)alumínio (Alq_3), cuja estrutura molecular está representada na Fig. 2.7, é sem dúvida o mais importante e o mais estudado material transportador de elétrons. Isto porque o Alq_3 é termicamente e morfologicamente estável para ser evaporado como filme fino, de fácil síntese e purificação, além de ser um ótimo emissor na região do verde, com uma emissão larga centrada em aproximadamente 510 nm, conforme ilustrado na Fig. 2.8. Outras cores podem ser obtidas dopando-se o Alq_3 ou escolhendo-se diferentes materiais fluorescentes como emissores.

O Alq_3 continua sendo o mais robusto transportador de elétrons para ser usado na camada (CTE) em OLEDs [29]. Outros estudos mostram que é possível melhorar as propriedades de transporte dopando-se o Alq_3 com lítio ou metais alcalinos [30] para promover injeções maiores e abaixar a voltagem de operação [31]. Foi mostrado pela técnica de tempo-de-vôo que a mobilidade de corrente de elétrons em Alq_3 é aumentada aproximadamente de duas ordens de magnitude (para $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V s})$) se a sua taxa de deposição é diminuída de 0,7 para 0,2 nm/s. Sua mobilidade de elétrons é fortemente dependente do campo elétrico aplicado, sendo aproximadamente de $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ a $4 \cdot 10^{-5} \text{ V/cm}$ [32,33,34,35]. A Tabela 2.1 apresenta algumas das características físico-químicas do Alq_3 [36].

O Alq_3 usado nesta tese é de procedência da Sigma Aldrich Co. e tem sido utilizado sem ser submetido a nenhum outro tratamento.

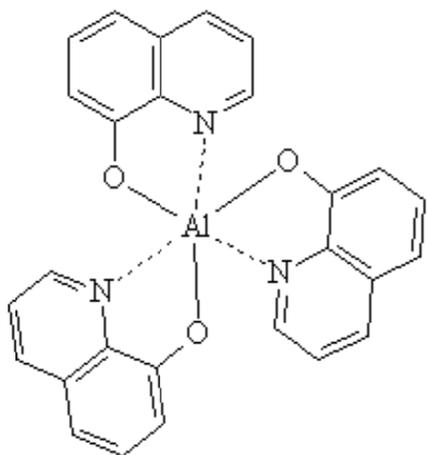


Fig. 2.7 – Estrutura molecular do Alq_3

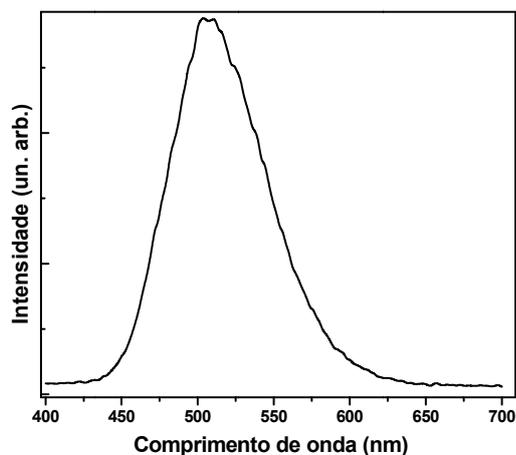


Fig. 2.8 – Eletroluminescência do Alq_3

Tabela 2.1 – Valores típicos de algumas propriedades do Alq₃^[36]

Propriedade	Símbolo	Valor	Unidade
Densidade	ρ	1,3	g/cm ³
Mobilidade do Elétron	μ_n	$(5\pm 2)\times 10^{-5}$	cm ² /Vs
Mobilidade do Buraco	μ_p	$0,01\mu_n$	cm ² /Vs
Gap Óptico		2,7	eV
Comprimento de Difusão do Buraco	L_p	400	nm
Energia típica das armadilhas	E_t	0,15	eV
Densidade de Armadilhas	N_t	$(3,1\pm 0,1)\times 10^{18}$	cm ⁻³
Densidade de Estado do LUMO	N_{LUMO}	$(1\pm 0,5)\times 10^{19}$	cm ⁻³
Densidade de Estado do HOMO	N_{HOMO}	$0,07 N_{LUMO}$	cm ⁻³
Secção eficaz de captura de Buracos	σ_p	4×10^{-15}	cm ²
Vida média dos Buracos	τ_p	2	μ s

2.2.2.2. Transportadores de Buracos

Desde que se descobriu que usar “tri-arilamina” com centros “bi-fenil” como camadas transportadoras de buracos aumentava tanto a eletroluminescência quanto a estabilidade operacional dos OLEDs^[37], muitos compostos moleculares desse tipo vem sendo estudados e desenvolvidos extensivamente nos últimos anos. Entre elas, o N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB), continua sendo, talvez, o composto mais estudado^[32,37]. Uma das razões para sua popularidade se deve ao fato de que o NPB é de fácil deposição como filme fino para a construção desses dispositivos e apesar de se degradar a temperaturas maiores que 98°C, tem estabilidade térmica e morfológica satisfatória quando operado em temperaturas próximas a do ambiente. Conseqüentemente, contínuos trabalhos de síntese de novas moléculas estão cada vez mais focados em materiais com alta estabilidade térmica e morfológica. Alguns estudos de tratamento térmico em dispositivos multicamadas mostraram que existe uma interdifusão entres as várias camadas do dispositivo^[38] e que isso afeta diretamente sua estabilidade operacional. Conseqüentemente, aumentar a faixa de temperatura em que os transportadores

de buracos podem operar é uma medida crítica para se obter dispositivos mais duráveis termicamente^[39,40,41,42].

Além do NPB, o N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TPD) e o MTCD 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difenilhidrazona), vêm sendo estudado pelo nosso grupo como compostos alternativos, visto que possuem características semelhantes às do NPB^[33,34]. O MTCD nos foi enviado pelo Prof. Sung Hoon Kim do *Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, Korea*, no âmbito de uma colaboração entre os dois grupos de pesquisa. Estes materiais, cujas estruturas moleculares estão representadas na Fig. 2.9, tem mobilidades na faixa entre 10^{-3} a 10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V.s})$.

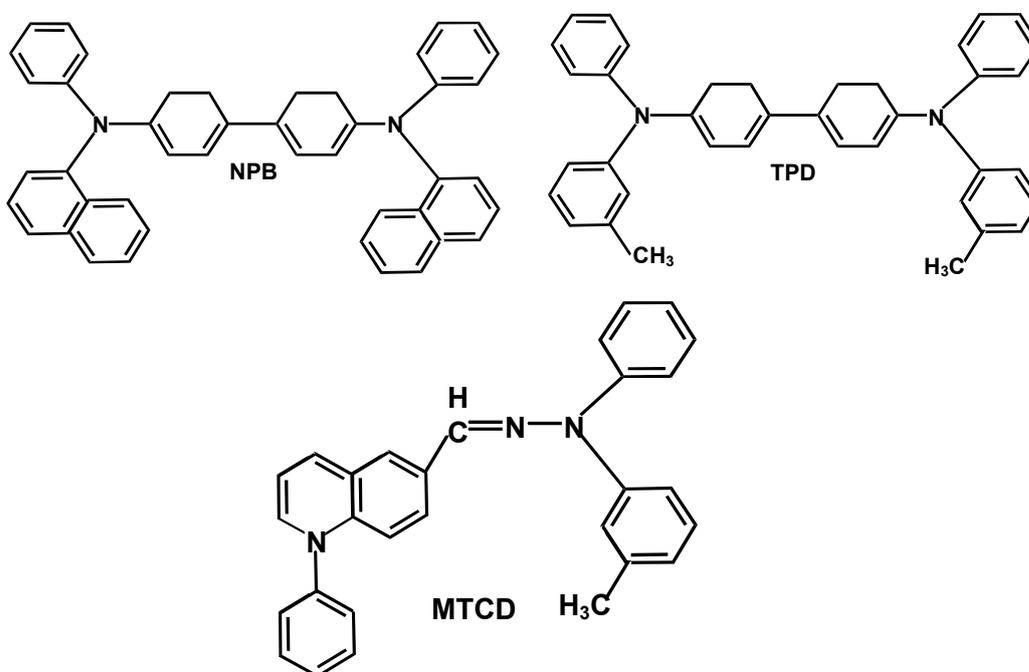


Fig. 2.9 - Estrutura molecular de materiais orgânicos transportadores de buracos

2.3. Mecanismos de Injeção e de Transporte de Cargas

Em termos gerais, os estudos das características fotométricas dos dispositivos orgânicos, em particular sua eficiência quântica e dos tempos de vida, são guiados pelo entendimento dos mecanismos de injeção de cargas e de recombinação (radiativa ou não) dentro de materiais orgânicos. Vários modelos

têm sido propostos e discutidos para explicar e compreender a injeção dos portadores e o processo de transporte de cargas nos dispositivos orgânicos eletroluminescentes^[43,44,45,46,47].

2.3.1. Mecanismo de Injeção de Cargas em OLEDs

No processo de injeção de cargas, onde os portadores são injetados dos eletrodos metálicos para o interior dos filmes orgânicos, podem ser destacadas as injeções por tunelamento (emissão de campo) tipo Fowler-Nordheim e a emissão termoiônica^[48]. Inicialmente, Fowler e Nordheim desenvolveram a teoria de emissão de campo para explicar a emissão de elétrons da superfície de um condutor no vácuo, sob a influência de um campo elétrico externo^[49]. Supondo que os elétrons em um metal obedecem a estatística de Fermi-Dirac, Fowler e Nordheim encontraram a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico destes elétrons através de um potencial triangular, derivado da existência do campo elétrico na superfície do metal. Levando em conta esta teoria, pode-se explicar a característica da corrente em função da tensão em dispositivos do tipo metal/semicondutor-intrínseco/metal (Fig. 2.10), nos quais a altura da barreira presente na interface metal/semicondutor e a intensidade do campo elétrico são tais que permitem o *tunelamento* dos elétrons do metal para a banda de condução do semicondutor.

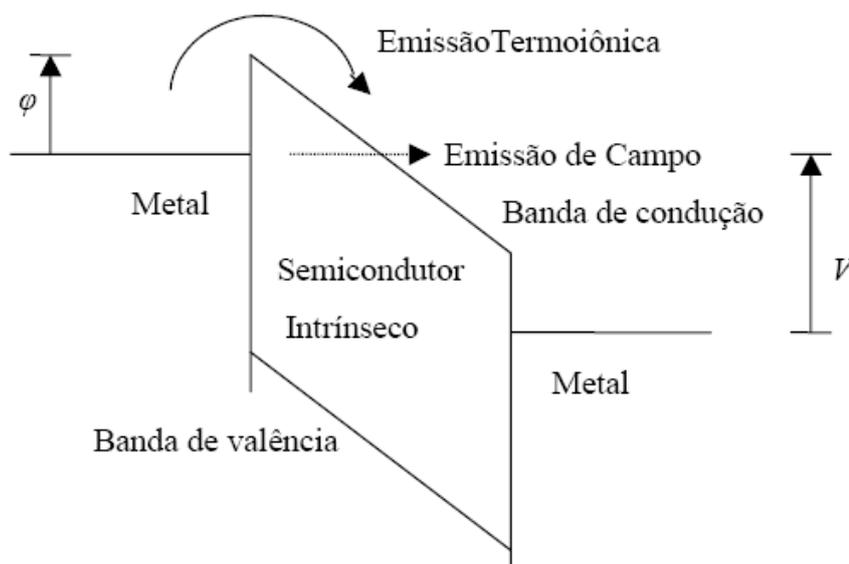


Fig. 2.10 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e a injeção termoiônica, em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal. ϕ é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

Considerando que na interface eletrodo/semicondutor forma-se uma barreira de potencial φ para a injeção de elétrons, e que os elétrons, uma vez injetados na banda de condução, são dirigidos pelo campo elétrico em direção ao contra-eletrodo, a densidade de corrente j que atravessa o dispositivo pode ser descrita pela relação ^[50]:

$$j = \frac{q^3 \xi^2}{2\pi\hbar \varphi} \left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right] \quad (2.1)$$

onde q é a magnitude da carga elétrica elementar, \hbar a constante de Planck, $\hbar = h/2\pi$, ξ a intensidade do campo elétrico, φ a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor, m a massa efetiva do portador de carga. Considerando que os elétrons não se acumulam no interior, encontra-se que $\xi = V/d$, onde V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e d é a espessura do semicondutor. Observando a equação (2.1), pode-se notar que a densidade de corrente no caso da emissão de campo não depende da temperatura e sim do campo elétrico aplicado.

O processo de injeção termiônica se dá quando os elétrons possuem energia térmica suficiente para pular por cima da barreira de energia potencial estabelecida na interface metal/semicondutor, como é ilustrado na Fig. 2.10. Quando a condutividade elétrica do dispositivo é limitada por este tipo de injeção termiônica, a densidade de corrente em circulação é dada pela relação ^[48,51]:

$$j = \left(-\frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp\left(\frac{\varphi}{kT} \right) \quad (2.2)$$

onde T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann (os outros termos são iguais aos da equação (2.1)). A dependência de j com a intensidade do campo elétrico ξ aplicado pode ser obtida considerando o chamado efeito Schottky ^[51,52]. Este efeito consiste numa redução da altura da barreira efetiva para a injeção do portador, devido à combinação do campo elétrico e do potencial da carga imagem, sentido pela partícula emitida. A altura da barreira efetiva na interface metal/semicondutor é dada por ^[47]:

$$\varphi_e = \varphi - \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} \xi^{1/2} \quad (2.3)$$

onde ε é a constante dielétrica do semicondutor. Substituindo a relação (2.3) na (2.2), é possível obter a dependência da corrente termiônica com a intensidade do campo elétrico aplicado e com a temperatura.

2.3.2. Influência do processo de transporte na condutividade elétrica

Consideremos um arranjo eletrodo/semicondutor-intrínseco/eletrodo, no qual os contatos formados são de tipo ôhmico, isto é, funcionam como um reservatório infinito de portadores de carga a serem injetados, elétrons, por exemplo^[51]. Consideremos ainda que os eletrodos sejam constituídos de um mesmo metal, de modo a permitir a injeção de um único tipo de portador de carga. Nesta situação, e considerando que o semicondutor é perfeito, isto é, não apresenta armadilhas de portadores de carga (*traps*), para baixos valores de tensão aplicada espera-se uma condutividade ôhmica de baixa mobilidade via carga livre gerada termicamente, que domina a contribuição da injeção de carga. Assim, a densidade de corrente é descrita pela relação^[43]:

$$j = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (2.4)$$

onde μ_n é a mobilidade do elétron e n_0 é a densidade de carga livre gerada termicamente. Neste caso, pode-se observar que a característica *J-V* do dispositivo é linear e obedece a lei de Ohm. Por outro lado, quando a tensão aplicada é suficientemente grande de modo que a densidade de elétrons injetados é alta, como a carga em excesso vai se formar nas proximidades do eletrodo injetor de elétrons, a densidade desses portadores é alta nesta região e sua carga diminui o campo elétrico no local. Em consequência, sendo a velocidade dos portadores proporcional ao campo elétrico, eles se movem lentamente nas proximidades do catodo. Diz-se então que existe uma carga espacial próxima ao catodo cujo campo elétrico limita o transporte dos elétrons naquele local e com isso limita também a corrente ou a condutividade elétrica do dispositivo. A situação descrita é chamada de condutividade limitada por carga espacial ou também corrente limitada por carga espacial (*space charge limited current: SCLC*). Neste caso, a expressão para a densidade de corrente é dada pela lei de Mott-Gurney^[53,54,55]:

$$j = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (2.5)$$

onde ε é a constante dielétrica da camada orgânica, μ_n a mobilidade do elétron, d a espessura, e V a tensão aplicada.

No entanto, para ter uma melhor compreensão da condução de correntes nos semicondutores orgânicos, deve-se considerar também a influência das armadilhas de portadores de carga. Ao contrário do que se sucede com um semicondutor perfeito, no qual toda a carga injetada é livre, num semicondutor com armadilhas apenas uma parte dela torna-se livre. Isto leva a uma diminuição na densidade de corrente, que já não é mais plenamente representada pela expressão (2.5). Nesta situação, o sistema obedece à lei de Mott-Gurney modificada, na qual μ_n é substituída por uma mobilidade efetiva μ_{eff} , que vem a ser menor em relação à mobilidade na ausência de armadilhas, por uma fração igual à razão entre a densidade de carga livre e a densidade de carga espacial total injetada (cargas livres mais as cargas aprisionadas) ^[47]. Em outras palavras, podemos ilustrar estas situações com uma figura-de-mérito, uma “eficiência de injeção η ”, onde $\eta = 1$ para um contato ôhmico e, $\eta < 1$ para uma corrente limitada por carga espacial e armadilhas.

Aumentando-se a tensão aplicada nos eletrodos, a densidade de portadores injetados pode ser grande o suficiente para que as armadilhas tornem-se todas ocupadas. Nesta circunstância, os portadores injetados em excesso são livres e participam da condução, mas a carga espacial é, em essência, dada pelas cargas aprisionadas, determinada pela densidade de armadilhas (e, portanto, independente da tensão aplicada). Desta forma, o tempo que os portadores de carga gastam para atravessar o semicondutor é praticamente constante com o aumento de V , de forma que a densidade da corrente elétrica cresce muito rapidamente com o potencial aplicado aos eletrodos ^[47]. Este é o chamado limite das armadilhas cheias. Se a tensão é aumentada para valores ainda maiores, então a densidade de elétrons injetados torna-se muito maior que a densidade de carga aprisionada nas armadilhas. Nesta situação, tanto a carga espacial quanto a condução são resultados dos portadores livres, de tal forma que o sistema novamente se comporta como no

caso de um semicondutor perfeito, e assim a densidade de corrente é dada pela expressão (2.5).

Suponhamos agora que o dispositivo eletrodo/semicondutor-perfeito/eletrodo^[53] seja constituído por dois metais diferentes que ainda formem contatos ôhmicos com o semicondutor, de modo que a aplicação de uma tensão V entre eles permita a injeção de elétrons no catodo e buracos no anodo. Nesta circunstância, aparece um novo fenômeno além da carga espacial, chamado de recombinação dos portadores de carga, que também tem influência no processo de condutividade elétrica do sistema. Entende-se a recombinação como a formação, por interação eletrostática, de um par elétron-buraco ligados, denominado éxciton, que não possui carga elétrica. Este estado excitado pode decair radiativamente, emitindo luz, ou não radiativamente, fornecendo energia elástica para o semicondutor (fônons).

Neste caso, a densidade de corrente que resulta da injeção bipolar é influenciada por dois processos concorrentes. O transporte simultâneo de elétrons e buracos ao longo da amostra favorece uma neutralização da carga espacial de buracos junto ao anodo e elétrons junto ao catodo, fazendo com que a densidade de corrente j possa atingir magnitudes maiores que os estabelecidos pela lei de Mott-Gurney para a injeção de um único tipo de portador. Por outro lado, o processo de recombinação, ao “drenar” elétrons e buracos da banda de condução e valência, respectivamente, diminui essa neutralização, favorecendo o efeito de carga espacial. Desta forma, uma elevada taxa de recombinação implica numa importância maior do fenômeno de carga espacial em limitar a condução elétrica no dispositivo.

A teoria acima apresentada será utilizada para analisar as características elétricas de um OLED do tipo heteroestrutura. No entanto, cabe ressaltar, que este argumento continua ainda hoje a ser objeto de estudo para a compreensão dos processos de injeção e de transporte de cargas nestes dispositivos orgânicos.

2.3.3. Injeção e transporte de cargas num OLED tipo heterojunção

Nesta seção vamos aplicar as considerações que foram feitas anteriormente para o caso de um dispositivo eletroluminescente orgânico do tipo ITO/TPD/Alq₃/Mg:Ag^[43, 56]. Consideremos a estrutura mostrada na Fig. 2.11(a). Este OLED consiste em um eletrodo injetor de buracos (ITO), um semicondutor orgânico molecular transportador de buracos (TPD), formando uma heterojunção

com a camada luminescente e transportadora de elétrons (Alq_3), e finalmente um eletrodo metálico injetor de elétrons (Mg:Ag). Para analisar esta estrutura suponhamos que sob uma tensão usada para gerar eletroluminescência (EL), a altura da barreira na interface contato-metálico/camadas-orgânicas seja suficientemente pequena de tal maneira que a corrente é somente limitada pelas propriedades da espessura das camadas orgânicas (*bulk*).

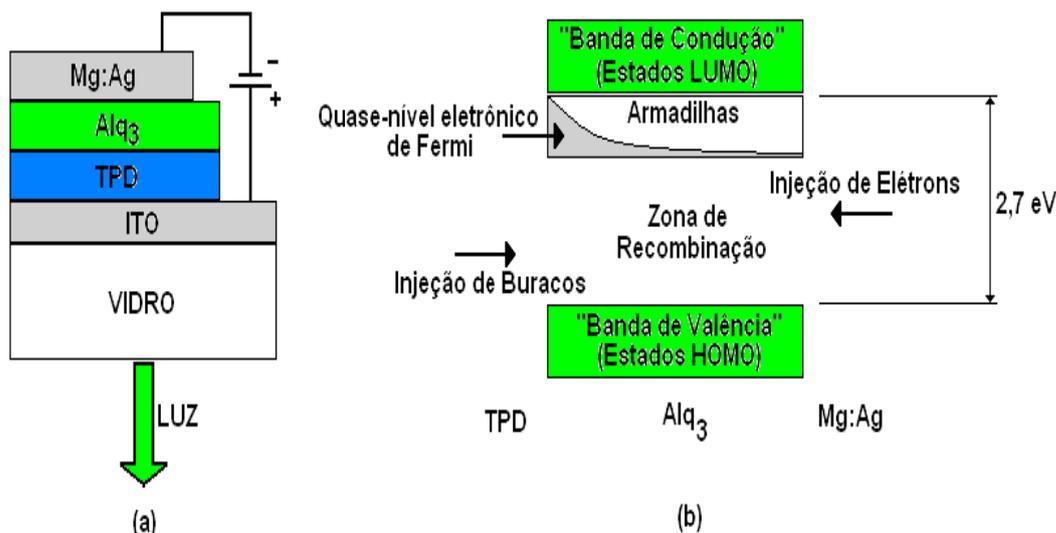


Fig. 2.11 - (a) Vista em seção esquemática de um OLED com estrutura tipo heterojunção. (b) Esquema mostrando a distribuição exponencial de armadilhas no Alq_3 , em relação às energias orbitais moleculares e o quase-nível eletrônico de Fermi. (HOMO: *highest occupied molecular orbital*; LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*).

Pelo fato de o Alq_3 ser um condutor de elétrons com baixa mobilidade^[57,58,59] em comparação aos semicondutores tradicionais é esperado que seja dominante uma corrente de elétrons no Alq_3 , enquanto os buracos injetados nele terão somente um limitado alcance antes da recombinação. O adjacente TPD é um condutor de buracos e tem mobilidade de buracos suficientemente alta para permitir um rápido transporte de buracos do anodo até a interface Alq_3 /TPD, onde alguns buracos difundem-se dentro da camada de Alq_3 para se recombinar radiativamente com os elétrons, Fig. 2.12. O restante da recombinação ocorre via caminhos não radiativos na heterointerface. Em regime de baixas tensões, é esperado que a condução ôhmica de baixa mobilidade via carga livre gerada termicamente domine a contribuição da injeção de carga. Nesta situação, como visto anteriormente, a densidade de corrente j é descrita pela Eq.(2.4). No entanto, se a densidade de corrente gerada termicamente n_0 é desprezível em comparação com a densidade de carga injetada n_{inj} , e se o nível de Fermi E_f encontra-se abaixo da energia das armadilhas, é possível observar uma corrente limitada por carga espacial (SCLC), como descrito anteriormente

pela Eq. (2.5). Neste caso, d é a espessura da camada transportadora de elétrons, Alq_3 .

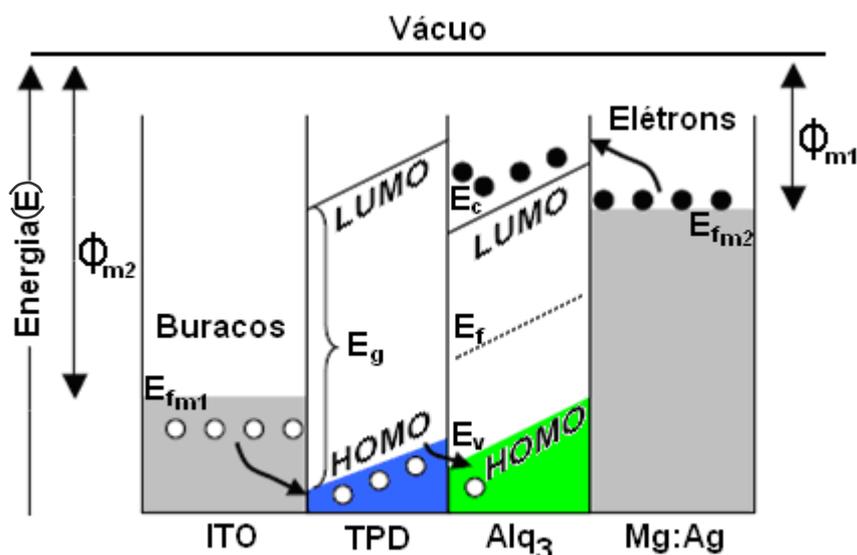


Fig. 2.12 – Junção orgânica “tipo p-n” num dispositivo bicamada sob tensão. A recombinação na CEL emite luz verde (~510 nm) proveniente dos estados excitados do Alq_3 .

Para compreender melhor a condução de corrente, devemos considerar agora a influência das armadilhas na banda proibida da camada de Alq_3 ^[60]. Como a tensão de funcionamento é maior, o quase-nível de Fermi eletrônico (E_n) desloca-se no orbital molecular mais baixo vazio (LUMO), com um conseqüente incremento da densidade de elétrons injetados. As armadilhas abaixo de (E_n) são preenchidas, reduzindo a densidade disponível de armadilhas vazias e conseqüentemente aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons, $\mu_{\text{eff}} = \mu_n(n_{\text{inj}}/n_t)$ ^[43]. Aqui, n_t é a densidade total de carga nas armadilhas.

Esta situação é definida como um novo mecanismo de injeção e transporte de cargas, definido como regime de corrente limitada por cargas aprisionadas (*Trapped-Charge-Limited: TCL*). Neste regime, observa-se uma dependência maior da lei-de-potência da corrente a tensão. Por simplicidade, pode-se assumir que as energias das armadilhas estão distribuídas exponencialmente na banda proibida^[53], de tal maneira que a densidade de armadilhas por unidade de energia centrada na energia E é dada por:

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) \exp\left(\frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right) \quad (2.6)$$

onde, E_{LUMO} é a energia da banda LUMO, N_t é a densidade total de armadilhas, k é a constante de Boltzmann e T_t é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas (i.e., $T_t = E_t/k$, onde E_t é a energia característica da armadilha). Se $T_t \gg T$, na temperatura ambiente, pode-se assumir que as armadilhas estão cheias, abaixo do nível de quase-Fermi, e vazios acima deste. Isto é, nesta aproximação, a função de Fermi-Dirac é tomada como uma função degrau. A Fig. 2.11(b) mostra a distribuição de armadilhas proposta em relação às bandas de energia e ao nível quase-Fermi do elétron no Alq₃.

Considerando então que a energia das armadilhas está distribuída exponencialmente na banda proibida, a densidade de corrente para injeção unipolar de elétrons no Alq₃ é dada por^[43,47]:

$$j_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left(\frac{\varepsilon m}{N_t (m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad (2.7)$$

onde $m = T_t / T$ e N_{LUMO} é a densidade de estados na banda LUMO.

Das Eqs. (2.4) e (2.7), a transição da condução ôhmica para a condução limitada por cargas aprisionadas (TCL), acontece numa tensão $V_{\Omega-TCL}$, dada por:

$$V_{\Omega-TCL} = \left(\frac{q N_t d^2}{m \varepsilon} \right) \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \frac{(m+1)^{(2+1/m)}}{(2m+1)^{(1+1/m)}} \quad (2.8)$$

que, para grandes valores de m ($T_t \gg T$), esta equação pode ser reescrita como:

$$V_{\Omega-TCL} \cong \left(\frac{q N_t d^2}{m \varepsilon} \right) \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \quad (2.9)$$

Por outro lado, para níveis de injeção suficientemente altos, as armadilhas são ocupadas completamente e, assim, perdem sua influência sobre o transporte dos elétrons e espera-se que o filme orgânico se comporte novamente como um condutor ideal de corrente limitada por carga espacial (SCL). Esta situação acontece para um valor de tensão, que pode ser deduzido das Eqs. (2.5) e (2.7), e expressado como:

$$V_{\Omega-SCLC} = \frac{en_0 d^2}{\varepsilon} \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}} \right) \left(\frac{N_t}{n_0} \right)^m \left[\frac{9}{8} \left(\frac{m+1}{m} \right)^m \left(\frac{m+1}{2m+1} \right)^{m+1} \right]^{1/(m-1)} \quad (2.10)$$

Por outro lado, quando se deseja obter uma dependência funcional da característica corrente-tensão (j - V) mais realista, pode ser utilizada a técnica chamada “aproximação regional”^[47,53], que no regime TCL depende da distribuição de energia das armadilhas. Por exemplo, uma distribuição uniforme (o caso limite da distribuição exponencial para valores muito grandes de T_t) produz uma dependência exponencial da corrente em função da tensão^[53].

2.3.4. A eletroluminescência nos OLEDs de heterojunção

De acordo com as teorias vigentes, observa-se que as propriedades ópticas de sólidos orgânicos com baixa mobilidade de portadores são dominados por éxcitons de tipo Frenkel, de pequeno raio^[61,62]. O éxciton de Frenkel corresponde a um par correlacionado elétron-buraco, localizado sobre uma molécula simples. Seu raio é comparável ao tamanho da molécula (tipicamente $< 5 \text{ \AA}$) ou é menor do que a distância intermolecular.

Assim, para entender o comportamento da emissão eletroluminescente nos OLEDs moleculares, assumimos que esta é originada pela geração e sucessiva recombinação dos éxcitons de Frenkel na camada de (CEL), como por exemplo, no Alq_3 . Estes éxcitons são formados por elétrons, localizados nas armadilhas de densidade N_t , com uma distribuição exponencial definida pela Eq.(2.5) e buracos injetados através da camada transportadora de buracos (CTB), como por exemplo, o TPD. A recombinação radiativa acontece então, primariamente na região localizada até um comprimento de difusão dos buracos perto da interface CEL/CTB (Alq_3/TPD)^[43]. A região de recombinação de éxcitons perto da interface CEL/CTB (Alq_3/TPD) é conhecida como a “zona de recombinação”, cuja largura é determinada pelo comprimento de difusão de portadores e éxcitons no material emissor (i.e., Alq_3). Estes estudos mostram que o comprimento de difusão dos éxcitons dentro de materiais orgânicos tal como o Alq_3 , é de aproximadamente $100\text{-}300 \text{ \AA}$ ^[62]. Na Fig. 2.13 é mostrado o diagrama de níveis de energia proposto para o Alq_3 , ilustrando o processo de recombinação junto com a posição do nível quase-Fermi dos elétrons e buracos (E_n e E_p), respectivamente.

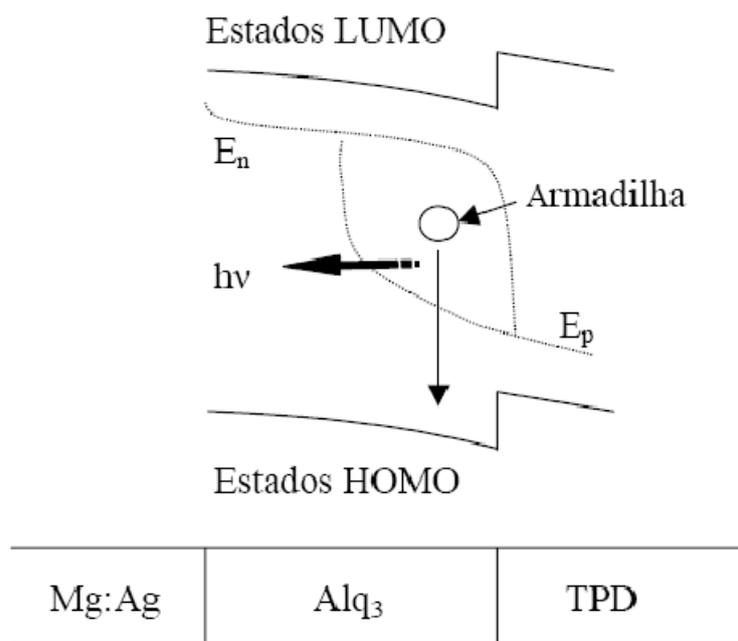


Fig. 2.13 - Esquema mostrando a relaxação dos elétrons aprisionados no Alq₃ com um buraco minoritário, para formar uma distribuição de éxcitons Frenkel no gap do Alq₃, os quais posteriormente se recombinam para gerar a emissão eletroluminescente.

Nas explicações anteriores usamos o caso particular de um dispositivo padrão bicamada do tipo (TPD/Alq₃) para facilitar a compreensão dos mecanismos envolvidos. No entanto, essa teoria é válida também para maioria dos sistemas eletroluminescentes em estudo atualmente. Porém essa teoria é ligeiramente modificada para sistemas mais complexos, onde há também processos de transferência de energia internos à molécula eletroluminescente, como é o caso dos compostos β -dicetonatos de terras-raras estudados nesta tese. Nesses sistemas a energia dos éxcitons é transferida para os estados excitados de singleto e tripleto das moléculas ligantes as quais contêm o íon terra-rara e através de processos de transferência de energia e/ou relaxação cruzada é que essa energia ou parte dela chega aos estados excitados do íon terra-rara, podendo então decair radiativamente para o estado fundamental.

O detalhamento desses processos é de vital importância para a compreensão dos resultados que serão apresentados posteriormente, visto que estão diretamente relacionados com os compostos estudados neste trabalho. Para tanto, será dedicado um capítulo em separado, para uma discussão mais detalhada. Antes, porém, cabe aqui a discussão de um último tópico sobre eficiência quântica.

2.3.5. Limites Operacionais de Funcionamento

Este e o próximo tópico têm o objetivo apenas mostrar algumas das inúmeras problemáticas envolvidas no estudo de dispositivos emissores de luz, tais como a eficiência quântica de conversão de portadores em luz, chamada de eficiência quântica interna, a eficiência de extração de luz, a qual realmente nos interessa, uma vez que este é o “produto final” almejado, chamada de eficiência quântica externa, além de alguns problemas práticos como os modelos que podem ser utilizados para tratar os tipos de acoplamentos ópticos internos a um dispositivo dessa natureza. Esses são cálculos e estimativas que nem sempre são simples de serem efetuados na prática, mas, contudo, são importantes de se ter em mente no momento de se dizer algo sobre a eficiência ou qualidade do dispositivo construído.

2.3.5.1. Acoplamento Óptico

Como vimos até aqui, um OLED consiste de uma heteroestrutura de filmes finos de compostos orgânicos que têm espessuras típicas $t_{org} \sim 0,1$ a 50 nm e índice de refração $n_{org} \sim 1,6$ a 1,8 sobre um substrato plano de vidro ($t_{vidro} \sim 1$ mm e $n_{vidro} \sim 1,51$), ou possivelmente plástico e flexível, recoberto com uma camada de ITO ($t_{ITO} \sim 100$ nm e $n_{ITO} \sim 1,9$), além de um catodo refletor. O problema de acoplamento óptico pode ser facilmente analisado se pudermos ignorar ambos os efeitos de microcavidade e espalhamento difuso nas interfaces e considerarmos o problema como simples óptica clássica. Se as superfícies são planares, a parte da luz gerada dentro da camada CEL que efetivamente contribui para a eficiência externa será aquela originada a ângulos menores que o ângulo crítico da interface orgânico-ar, θ_i , dado por $\text{sen}^{-1}(n_{ar}/n_{org})$ (raio I da Fig. 2.14). A luz emitida a ângulos maiores que θ_i , mas menores que o ângulo crítico da interface orgânico-substrato, θ_{ii} , dado por $\text{sen}^{-1}(n_{sub}/n_{org})$ é refletido novamente para dentro do substrato (raio II da Fig. 2.14). A luz emitida a ângulos maiores que θ_{ii} são refletidas novamente para dentro do ITO e para a camada orgânica (raio III da Fig. 2.14), e será rapidamente absorvida no ITO ou no catodo [63].

Com isso, pode-se determinar a fração de luz que escapa do substrato (raio I), a fração de luz aprisionada no substrato (raio II), e a fração de luz aprisionada nas camadas ITO/orgânico (raio III) como sendo 18,9%, 34,2% e 46,9%, respectivamente (para substratos de vidro e $n_{org} = 1,7$). Por outro lado, o modelo baseado na teoria mecânico-quântica de microcavidade tem

estabelecido a distribuição da emissão da luz para esses dispositivos, onde examinam, entre outras coisas, os efeitos da espessura do ITO e do índice de refração do substrato nesta distribuição ^[64]. A eficiência externa de emissão calculada por esse modelo cobre a faixa entre 24 a 52%, a qual é muito maior que os 18,9% esperados pelo modelo simples de óptica clássica. A principal diferença entre o modelo clássico e o modelo mecânico quântico vem da supressão de modos de altos ângulos em relação à normal, considerados no modelo de microcavidade e não no clássico.

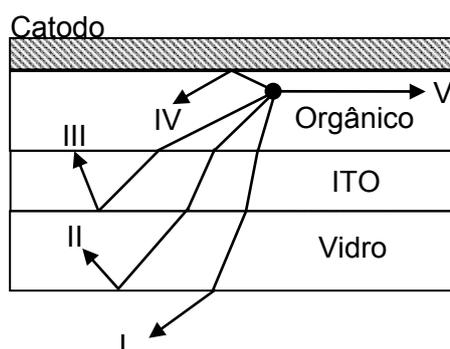


Fig. 2.14 – Modelo clássico para a distribuição da luz no interior de um dispositivo OLED.

2.3.5.2. Eficiência Quântica

Em OLEDs, os seguintes processos acontecem sucessivamente: A injeção de correntes de cargas opostas, a formação de éxcitons, e a emissão de luz durante a recombinação de elétrons e buracos, Fig. 2.15. A eficiência quântica $\eta(q)$ é definida como a razão entre a quantidade de luz emitida por unidade de área por unidade de tempo e a quantidade de corrente que passa por unidade de área por unidade de tempo. De acordo com a Fig. 2.15 a eficiência quântica interna é descrita como $\eta_{(int)} = \gamma \cdot \eta_1 \cdot \eta_2$ e a eficiência quântica externa como $\eta_{(ext)} = \gamma \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$.

A variável γ é o número de pares elétron-buraco (éxcitons) formados por unidade de volume por unidade de tempo dividido pela corrente por unidade de área.

O número de éxcitons formado é determinado pelo número de cargas minoritárias. É óbvio que γ nunca poderá ser maior que 0,5.

De forma alternativa, a eficiência é definida como a razão do número de quantas de luz emitida pelo número de elétrons, dessa forma então γ é aproximadamente igual a um.

A quantidade η_1 representa a eficiência da luminância dos éxcitons. Éxcitons de spin simétricos, com spin total $S=1$, têm multiplicidade três e são conhecidos como éxcitons de tripleto. Éxcitons de spin anti-simétricos, com spin total $S=0$, têm multiplicidade um e são conhecidos como éxcitons de singleto^[65].

Durante a excitação elétrica um éxciton de singleto é criado para cada três éxciton de tripleto (0,25:0,75), mas somente as relaxações de singleto conservam o spin e geram fluorescência. Isso se deve ao fato de que o estado fundamental é também tipicamente spin-anti-simétrico. Portanto, é esperado perder-se 75% dos pares elétrons-buraco para os estados de tripleto, que não decaem radiativamente com alta eficiência.

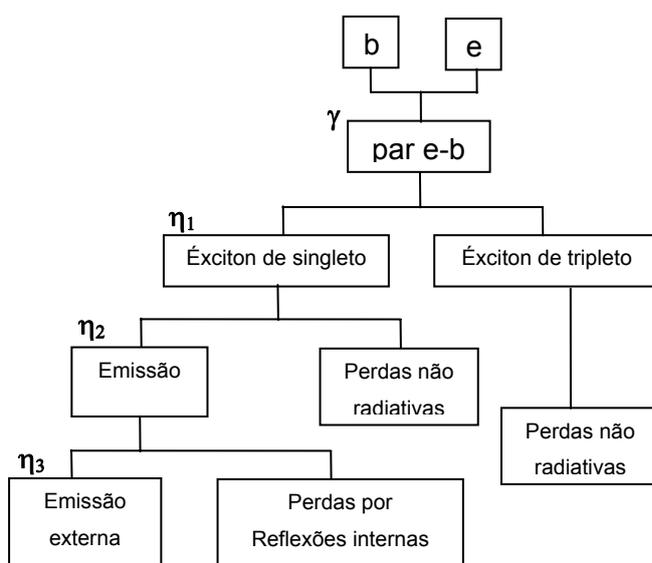


Fig. 2.15 - Diagrama esquemático mostrando os processos de Eletroluminescência.

A quantidade η_2 é definida como a taxa de transições radiativas dos estados de singleto. Na ausência de processos não radiativos competitivos, esse valor é aproximadamente igual a 1.

A variável η_3 representa a fração de luz emitida na superfície em relação à quantidade de luz produzida no interior do dispositivo, ou seja, na camada CEL. Este valor é determinado principalmente pela estrutura do dispositivo e pela extração de luz, vinculada diretamente aos índices de refração de luz (n) de cada camada. Uma porção considerável de luz originária dos centros emissivos no interior do filme fino nunca escapa devido à reflexão interna total da interface

filme-filme e ar-filme, a qual é espalhada e emitida pelas bordas ou perdida novamente para dentro do filme, Fig. 2.14. Esta é uma das maiores razões pelas quais a eficiência de emissão em OLEDs continua relativamente baixa. Este fator pode ser estimado pela lei de Fresnel ($1/2n^2$) como sendo 20% considerando o índice de refração dos orgânicos aproximadamente 1,6. Adicionando-se todos os fatores juntos, a máxima eficiência quântica externa é estimada entre 2 e 3%. Esse valor de eficiência é prioritariamente limitado pelas restrições impostas pela conservação de spin e por perdas internas, das quais sem dúvida a maior ainda é a extração de luz.

Referências Bibliográficas do Capítulo 2

-
- [1] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3618.
- [2] B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S. Lee, S.T. Lee, W.A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4010.
- [3] L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 152.
- [4] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Jinde, *Thin Solid Films* 331 (1998) 96.
- [5] G.E. Jabbour, V. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1762.
- [6] S.E. Shaheen, G.E. Jabbour, M.M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E.A. Mash, N.R. Armstrong, *Appl. Phys. Lett.* 84 (1998) 2324.
- [7] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, V. Taga, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2763.
- [8] R. Schlaf, B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N.R. Armstrong, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6729.
- [9] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. Von Seggern, M. Stoßel, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 420.
- [10] M.G. Mason, C.W. Tang, L.S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D.J. Giesen, L. Yan, Q.T. Le, Y. Gao, S.T. Lee, L.S. Liao, L.F. Cheng, W.R. Salaneck, D.A. dos Santos, J.L. Bredas, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 2756.
- [11] L.S. Hung, R.Q. Zhang, P. He, G. Mason, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 103.
- [12] D.F. O'Brien, P.E. Purrows, S.R. Forrest, B.E. Koene, D.E. Loy, M.E. Thompson, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1108.
- [13] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6451.
- [14] T. Maruyama, K. Fukui, *Thin Solid Films* 203 (1991) 297.
- [15] W.F. Wu, B.S. Chiou, S.T. Hsieh, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 1242.
- [16] P. Nath, R.F. Bunshah, B.M. Basol, O.M. Staffsud, *Thin Solid Films* 72 (1980) 463.
- [17] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, *J. App. Phys.* 86 (1999) 6451.
- [18] F. Hanus, A. Jadin, L.D. Laude, *Appl. Surf. Sci.* 96-98 (1996) 807.
- [19] E.R. Triboni, M.R. Fernandes, J.R. Garcia, M. C. Carreira, R.G.S. Berlinck, P.B. Filho, F.C. Nart, L.S. Roman, I.A. Hummelgen, R. Reyes, C. Legnani, M.

- Cremona, Blue Emitting Naphtalimide-Derivative for Organic Light Emitting Devices, Relatório, IQ-São Carlos-USP (2003).
- [20] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, T. Yang, *Synth. Met.* 114 (2000) 251.
- [21] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparente Thin Films* (Institute of Physics, Bristol, 1995).
- [22] Tadayyon S. M., Grandin H. M., Griffiths K., Norton P. R., Aziz H., Popovic Z. D., *Org. Electron.*, 5, 157-166, 2004.
- [23] E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3948.
- [24] T. Yamada, F. Rohlffing, T. Tsutsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1382.
- [25] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3433.
- [26] J. Bettenhausen, P. Strohrriegl, W. Brutting, H. Tokuhisa, T. Tsutsui, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 4957.
- [27] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Adv Mater.* 10 (1998) 404.
- [28] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2639.
- [29] Y. Hamada, N. Matsusue, H. Kanno, H. Fujii, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) L753.
- [30] J. Kido, T. Mizukami, US Patent 6,013,384 (2000).
- [31] Z. Liu, J. Pinto, J. Soares, E. Pereira, *Synth. Met.* 122 (2001) 177.
- [32] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [33] R. Reyes, C.F.B. da Silva, H.F. Brito, M. Cremona, *Braz. J. Phys.* 32-2B (2002) 535.
- [34] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B. da Silva, H.F. Brito, C.A. Achete, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 23.
- [35] J. Kido, M. Kimura, K. K. Nagai, *Science* 267 (1995) 1332.
- [36] S.R. Forrest, P.E. Burrows, M.E. Thompson em S. Miyata, H.S. Nalwa (Editores), *Organic Electroluminescent Materials and Devices* (Gordon & Breach, 1997).
- [37] S.A. VanSlyke, C.W. Tang, US Patent 5,061,569 (1991).
- [38] Y. Sato, S. Ichinosawa, H. Kanai, *IEEE J. Selected Top. Quantum Electron.* 4 (1998) 40.
- [39] Y. Sato, S. Ichinosawa, T. Ogata, M. Fugono, Y. Murata, *Synth. Met.* 111 (2000) 25.
- [40] D.F. O'Brien, P.E. Burrows, S.R. Forrest, B.E. Koene, D.E. Loy, M.E. Thompson, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1108.
- [41] Y. Shirota, K. Okumoto, H. Inada, *Synth. Met.* 111 (2000) 387.

- [42] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissotel, H. Bestgen, *Synth. Met.* 91 (1997) 209.
- [43] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, M.E. Thompson, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 7991.
- [44] C. Giebeler, H. Antoniadis, D.D.C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2448.
- [45] M. Stobel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H.H. Johannes, W. Kowalsky, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 19.
- [46] S. Barth, P. Muller, H. Riel, P.F. Seidler, W. Rieb, H. Vestweber, U. Wolf, H. Bassler, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 327.
- [47] M. Koehler, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFSC, 2000.
- [48] D.R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanism in Thin Insulating Films*, Methuen and Co., London, 1967.
- [49] R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 119 (1928) 173.
- [50] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, *Rev. Modern. Phys.* 60 (1988) 781.
- [51] K.C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon, Oxford, 1981.
- [52] R. Dalven, *Introduction to Applied Solid State Physics* (Plenum, NY, 2da Edição, 1990).
- [53] M.A. Lampert, P. Mark, *Current injection in Solids* (Academic, NY, 1970).
- [54] M. Abkowitz, J.S. Facci, J. Rehm, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2670.
- [55] Y. Shen, D.B. Jacobs, G.G. Malliaras, G. Koley, M.G. Spencer, A. Ioannidis, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1234.
- [56] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [57] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3618.
- [58] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 331.
- [59] B. Chen, C. Lee, S. Lee, P. Webb, Y. Chan, W. Gambling, H. Tian, W. Zhu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 1190.
- [60] J. Steiger, R. Shmechel, h.V. Seggern, *Synth. Met.* 129 (2002) 1.
- [61] E.A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals* (Springer, Berlin, 1980).
- [62] V. Bulovic, M.A. Baldo, S.R. Forrest em R. Farchioni, G. Grosso (Editores), *Organic Electronic Materials* (Springer, Berlin, 2001).

-
- [63] C.F. Madigan, M.-H. Lu, J.C. Sturm, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1650.
- [64] M.-H. Lu, J.C. Sturm, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1927.
- [65] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Phys. Rev. B 60 (1999) 1442.