

## 2

### Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

#### 2.1

##### Introdução

A Eletrônica Orgânica (EO) surgiu como objeto de interesse acadêmico pela primeira vez no início da década de 1950. Até esse momento, os compostos orgânicos eram considerados mais como isolantes do que condutores. Contudo, a observação de que os materiais orgânicos, compostos basicamente de carbono, hidrogênio e oxigênio, apresentavam fotocondutividade e fotoluminescência, colocou-os novamente em evidência, fazendo da EO um novo pólo de interesse acadêmico e industrial [1]. No primeiro dos fenômenos citados, a absorção de radiação fótons ocasiona um aumento na condutividade elétrica no material e no o segundo, faz com que o material emita luz.

Alguns anos mais tarde, uma série de estudos levou à descoberta de que certos cristais orgânicos, como o antraceno e vários compostos derivados deste [19-22] apresentavam eletroluminescência quando submetidos à aplicação de altas tensões. Esse fenômeno foi descrito inicialmente por Henry Round (1907) [23]. Através de experimentos que consistiram na aplicação de uma corrente elétrica a um cristal de carbeto de silício (SiC), ele observou a emissão de luz amarela. Nessa época, entretanto, tal fenômeno não foi classificado como eletroluminescência. Acredita-se que essa terminologia tenha sido cunhada por Georges Destriau (1936), o qual conduziu experimentos semelhantes ao anteriormente descrito e reportou a emissão de luz utilizando sulfeto de zinco (ZnS) em pó [24].

No princípio, as pesquisas na área dos Semicondutores Orgânicos (SO), as quais datam do início do século XX, estiveram relacionadas à sua capacidade de fotocondução. Esses experimentos foram conduzidos por Pochettino (1906), na Itália, e por Vomer (1913), na Alemanha, os quais estudaram as propriedades eletroluminescentes de cristais de

antraceno [19]. Entretanto, a eletroluminescência em materiais orgânicos só foi descoberta por volta de 1953, por Bernanose e colaboradores, na universidade de Nancy, França. O experimento consistiu na aplicação de altas tensões (1000 V), em regime de corrente alternada, a um composto orgânico chamado acridina, o qual é derivado do antraceno [20]. Em 1963, Martin Pope e colaboradores observaram eletroluminescência em cristais e antraceno puro e dopados com tetraceno (Fig. 2.1) em regime de corrente contínua, ao aplicar 400 V a um eletrodo de prata [21]. Em 1964, W. Helfrich e W. G. Schneider, também utilizando cristais de antraceno, conseguiram emissão de luz fluorescente com tensões mais baixas que Pope, próximas a 100 V [22]. O antraceno foi exhaustivamente estudado devido à sua conhecida estrutura cristalina e à sua disponibilidade comercial em cristais de alta pureza [25, 26].

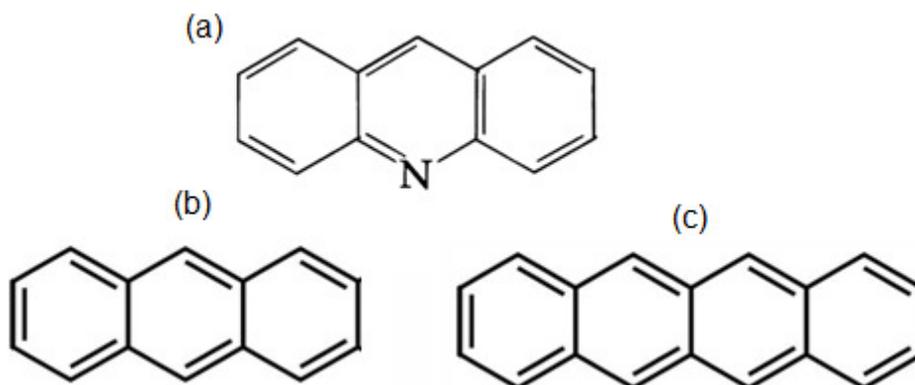


Figura 2.1: Estruturas químicas: (a) acridina, (b) antraceno e (c) tetraceno.

Até então, o principal empecilho ao desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes a partir de compostos orgânicos eram as elevadas voltagens necessárias para transpor a sua rigidez dielétrica. Tal dificuldade tornou inviável o avanço no desenvolvimento da EO nesse momento. Contudo, entre 1970 e 1980, o foco das pesquisas passou de cristais orgânicos para filmes finos. Em 1977, Shirakawa, MacDiarmid, e Heeger realizaram um trabalho pioneiro com polímeros conjugados e descobriram que através de dopagem química, era possível obter um aumento de várias ordens de magnitude em sua condutividade [27].

Pouco mais de duas décadas após essa descoberta, em 2000, eles foram condecorados com o prêmio Nobel de Química. Em 1982, foram fabricados os primeiros os filmes finos orgânicos, com espessura de 600 nm, através do método evaporação térmica. Assim, foi observada fluorescência em ambiente iluminado a partir da aplicação de apenas 30 V. Em filmes mais finos, 12 V foram suficientes para se obter emissão fluorescente em um quarto escuro. A eficiência quântica, contudo, continuava extremamente baixa, em torno de 0,05% [28].

Um avanço significativo ocorreu em 1987, quando C. Tang e S. VanSlyke, dois pesquisadores da Eastman Kodak, desenvolveram o primeiro OLED com múltiplas camadas. Tal dispositivo inovador permitiu que a tecnologia de diodos orgânicos se estabelecesse definitivamente como um campo de pesquisa profícuo. Essa nova estrutura possibilitou a obtenção de valores recordes de eficiência quântica externa, em torno de 1%, tendo uma eficiência de potência de 1,5 lm/W e uma luminância de mais de 1000 cd/m<sup>2</sup>. Além disso, esse resultado foi obtido com uma baixa tensão de operação, de apenas 10 V. A sua estrutura consistia em duas camadas na forma de filmes finos, sendo a primeira um material orgânico transportador de buracos (MTB) e a segunda, um material transportador de elétrons (MTE) e com propriedades emissoras [29]. Os compostos orgânicos empregados foram, respectivamente, o 1,1-bis-(4-bis(4-methylphenyl)-aminophenyl)-cyclohexane, também conhecido como TPAC e pertencente à família das diaminas aromáticas [30], e o tris-(8-hydroxyquinoline)Al, denominado Alq3 e classificado como quelato metálico [31]. Uma vez transpostas as dificuldades relativas às altas tensões de operação, devido à utilização de filmes finos, havia ainda outros obstáculos ao desenvolvimento dos OLEDs: o seu tempo de vida e a sua estabilidade, os quais ainda hoje são afetados por diversos fatores. Eles dividem-se em dois grupos: fatores intrínsecos e fatores ambientais [32]. Enquanto os fatores intrínsecos afetam diretamente a estabilidade do dispositivo, os fatores ambientais têm um papel mais relevante no seu tempo de vida. Dentre eles podemos citar a luz, o oxigênio e a umidade. Materiais orgânicos no estado excitado reagem facilmente com o oxigênio e a umidade do ar, produzindo assim novas estruturas químicas ou

mesmo sofrendo degradação, assim prejudicando as suas propriedades de emissão nessas regiões. OLEDs expostos diretamente a condições atmosféricas sem encapsulamento têm um tempo de vida limitado, resultando numa perda de 99% da intensidade da emissão em menos de 150 minutos [33].

Em 1990, o primeiro LED orgânico feito a partir de um polímero conjugado foi demonstrado pelo grupo do professor R. H. Friend, no laboratório Cavendish, em Cambridge. Foi utilizado um polímero conhecido poli (p-propileno vinileno) (PPV) e provou-se não só que esse composto apresentava uma considerável fluorescência, mas também uma alta eficiência [34]. O seu grande mérito, no entanto, foi ter indicado pela primeira vez a possibilidade de produzir displays com grandes áreas a partir de técnicas simples de fabricação por vias úmidas (*spin coating*). No ano de 1998, Baldo e colaboradores reportaram a fabricação de um dispositivo capaz de emitir luz vermelha, utilizando tintura fosforescente de PtOEP sobre uma matriz de Alq<sub>3</sub>, cuja com eficiência de conversão entre singletos e tripletos do material hospedeiro para a matriz foi superior a 90% [35]. Ainda neste ano, sugeriram os primeiros OLEDs fabricados com polímeros (PLEDs) a partir do método de impressão por jato de tinta [36,37]. Em 1999, o grupo de Baldo demonstrou outro dispositivo fosforescente verde com elevada eficiência, a partir de um composto com base em um complexo metálico à base de Irídio. Em 2000 foi desenvolvido um método para fabricação de microdisplays de OLEDs com alta resolução [38].

A evolução de três tipos de OLEDs em termos da eficiência de potência, em lm/W, desde a origem até o ano de 2010, juntamente a uma comparação com os LED inorgânicos pode ser observada na Fig. 2.2.

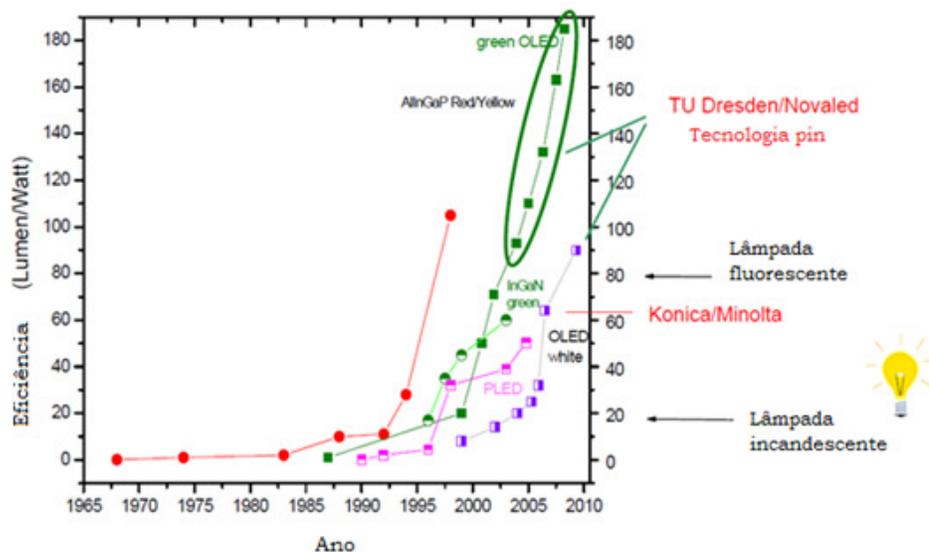


Figura 2.2: Histórico da evolução na eficiência de OLEDs e LEDs de 1965 a 2010. (Adaptado de [39]).

## 2.2

### Aspectos Básicos

OLED é o acrônimo para Diodo Orgânico Emissor de Luz, que é um dos dispositivos de maior destaque na Eletrônica Orgânica atualmente. Esse dispositivo optoeletrônico é composto por uma série de camadas orgânicas depositadas seqüencialmente e interpostas entre um eletrodo com polaridade positiva (anodo) e outro com polaridade negativa (catodo), onde ao menos um deles é semitransparente ou transparente para permitir a saída da luz. Por fim, toda essa estrutura se encontra depositada sobre uma base chamada substrato. O material mais empregado como anodo é o óxido de índio e estanho (ITO), em função de ser semitransparente; ele normalmente vem pré-depositado sobre o substrato de vidro (Fig. 2.3). O material mais utilizado como catodo é o alumínio, devido à facilidade em se depositá-lo. De forma a melhorar a injeção de elétrons, deposita-se também uma camada de fluoreto de lítio (LiF). O dispositivo completo possui, em média, 100 nm de espessura. A Fig. 2.3 mostra uma comparação entre as dimensões de um OLED e outras estruturas orgânicas e inorgânicas. Observa-se que o diodo orgânico é aproximadamente mil vezes maior que os átomos e as

moléculas e mil vezes menor do que um fio de cabelo. As suas dimensões estão na mesma escala de um vírus, que possui entre 80 e 120 nm.

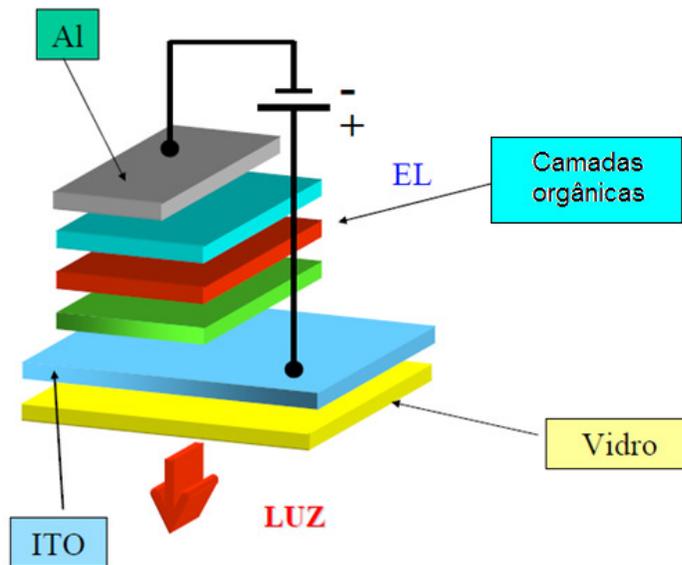


Figura 2.3: Estrutura de um OLED.

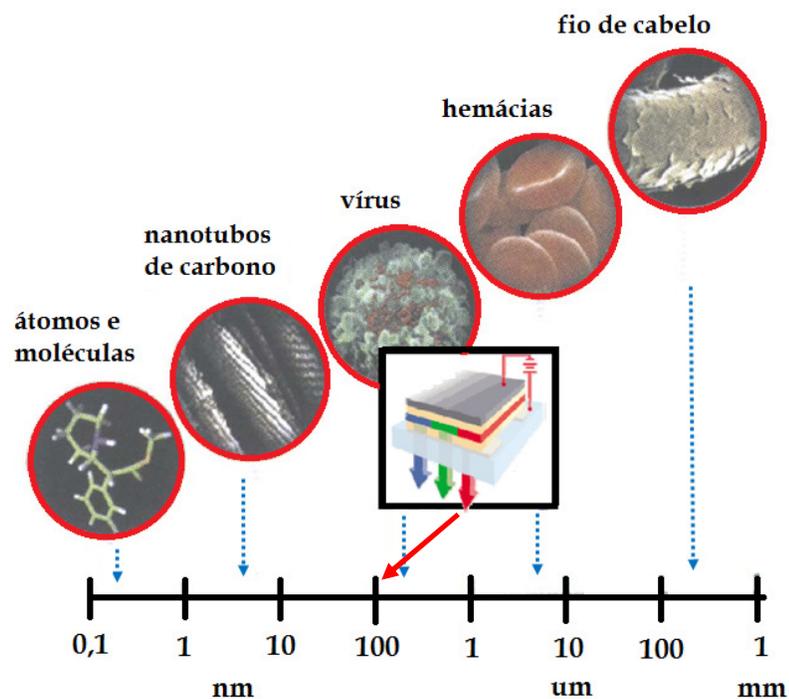


Figura 2.4: Comparação entre as dimensões de um OLED e as dimensões de átomos e moléculas, nanotubos de carbono, vírus, hemácias e fios de cabelo.

## 2.3 Tipos de Arquitetura

Os OLEDs podem ser fabricados sobre uma variedade de substratos, como vidro, plástico, metal e cerâmica, dependendo do tipo de aplicação pretendida. A estrutura clássica, que foi aquela utilizada nas primeiras gerações de OLED é aquela em que a emissão ocorre pela base do dispositivo. Nesse caso, tem-se um substrato de vidro sobre o qual se encontra o anodo, seguido de uma ou mais camadas orgânicas. Por fim, encontra-se o catodo, que normalmente é um metal, tanto pelas características refletoras quanto para a injeção de elétrons. Outra configuração possível é aquela onde a emissão ocorre pelo topo, na qual o substrato não é transparente, ocorrendo assim a posição do anodo e o catodo. Uma terceira possibilidade é tanto o anodo quanto catodo serem semitransparentes, formando assim um dispositivo translúcido. A configuração elementar é aquela que possui somente uma camada orgânica, a qual desempenha a função de transporte de elétrons e buracos, além de emitir luz. Ela pode ser visualizada na figura 2.5.

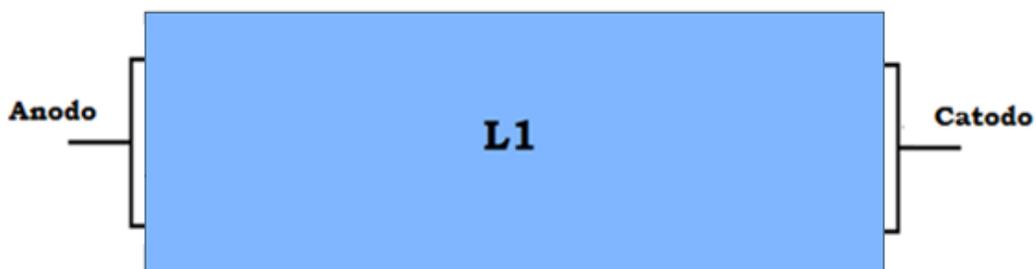


Figura 2.5: Estrutura de um OLED monocamada.

Essa estrutura, contudo, possui baixa eficiência quântica de emissão, devido a características inerentes aos próprios materiais orgânicos. Na maioria dos compostos orgânicos os buracos possuem uma mobilidade duas ordens de grandeza superior a dos elétrons. Em consequência disso, a região de recombinação, que é a área onde ocorre formação do par elétron-buraco, a qual distribui-se por toda a extensão da camada L1, sobretudo nas imediações do catodo. Considerando a

situação oposta, na qual os elétrons sejam mais rápidos que os buracos, a formação do par elétron-buraco ocorre nas proximidades do anodo. Em qualquer uma das duas possibilidades, há um grande percentual decaimento não-radioativo e isso aumenta sensivelmente a supressão de luz. Para contornar esse problema foram criadas estruturas com múltiplas camadas (ML-OLEDs), cada uma delas contendo materiais com diferentes propriedades de transporte de carga.

Em um dispositivo do tipo bicamada (Fig. 2.6) existem duas camadas orgânicas entre o anodo e o catodo, sendo a primeira delas (L1) especializada no transporte de buracos, enquanto a segunda (L2) possui propriedades tanto de emissão de luz quando de transporte de elétrons. Por essa razão, L1 é conhecida como camada transportadora de buracos (CTB) e L2 é denominada camada transportadora de elétrons (CTE) e eletroluminescente (CEL). Contudo, existem materiais transportadores de buracos que também são eletroluminescentes. Nesse caso, a relação descrita acima passa a ser inversa. Ainda, nada impede que ambas as CTE e CTB sejam EL. Contudo, o dispositivo deve ser projetado para maximizar a emissão de luz em apenas uma das camadas, de forma a se obter uma maior pureza de cor.



Figura 2.6: Estrutura de um OLED bicamada.

A estrutura de um OLED tricamada (Fig. 2.7) é muito semelhante àquela apresentada na Fig. 2.6. Conforme explicado no parágrafo anterior, a camada L2 tem uma dupla função, sendo capaz de transportar elétrons e emitir luz. Assim, ela pode ser dividida em duas camadas distintas, uma dedicada unicamente à eletroluminescência (L2) e outra ao transporte de elétrons (L3). Esse tipo de estrutura visa um melhor

confinamento dos portadores que carga, para maximizar os processos de recombinação radioativa.



Figura. 2.7: Estrutura de um OLED tricamada.

A utilização de múltiplas camadas, cada qual com uma função específica, objetiva o aumento da eficiência do dispositivo, através da obtenção de um maior controle da região de recombinação, assim como dos processos de injeção e transporte de portadores de carga. Além das CTB, CTE e CEL, existem outros tipos de camadas, como as camadas bloqueadoras de buracos (CBB) ou de elétrons (CBE), além de camadas injetoras de elétrons (CIB) ou de elétrons (CIE). A estrutura genérica de um ML-OLED pode ser observada na Fig. 2.8.



Figura 2.8: Estrutura geral de um ML-OLED.

Uma abordagem alternativa às arquiteturas multicamadas convencionais é a utilização de blendas contendo dois ou mais materiais orgânicos. A superioridade desse tipo de arquitetura pode ser observada na configuração com apenas uma camada de blendas de MTE e MTB cuja sua eficiência é maior do que um OLED monocamada com um único

material [15, 16]. A Fig. 2.9 mostra um exemplo de estrutura de ML-OLED com blendas que foi utilizado nesta dissertação.

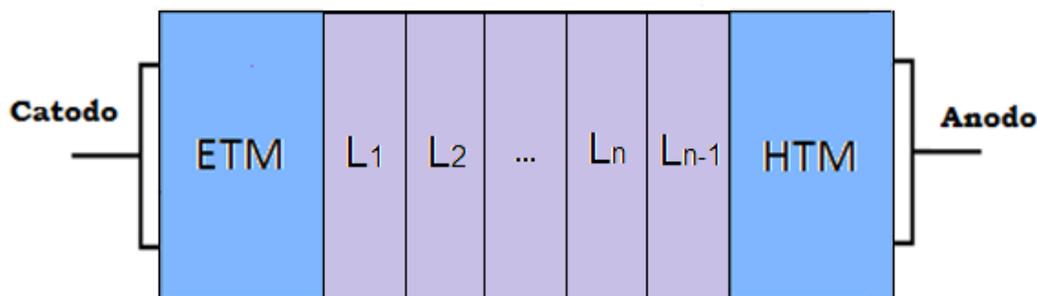


Figura 2.9: Estrutura de um ML-OLED com blendas de MTE e MTB.

Nesse caso, a região com blendas encontra-se entre duas camadas de MTE e MTB puros, contudo, essa é uma estrutura específica. O dispositivo também pode ser constituído apenas por camadas de blendas. Essa abordagem é similar a um sistema do tipo matriz-dopante, onde ocorre devido a um mecanismo de transferência de energia conhecido como transferência Förster [40]. Nesse caso, ocorre uma difusão dos pares elétron-buraco formados no material com maior gap óptico para o material com menor gap óptico. Nas blendas, contudo, além das proporções serem variáveis, forma-se um estado intermediário que encerra propriedades de ambos os materiais.

Existe uma quantidade variada de artigos na literatura que investigam as características de blendas de compostos poliméricos [41-51]. Em relação às blendas de compostos moleculares, no entanto, a quantidade de trabalhos presentes na literatura ainda é bastante reduzida [14-16, 52]. A utilização de blendas permite melhorar consideravelmente a eficiência de emissão, além de possibilitar a fabricação de dispositivos capazes de emitir em diferentes comprimentos de onda. É interessante observar que a variação de cor depende da voltagem aplicada. O desempenho do dispositivo, contudo, também pode piorar, estando ambos os casos sujeitos à natureza do material. Um estudo com blendas de moléculas conjugadas transportadores de elétrons e buracos e

fabricadas por co-sublimação em diferentes temperaturas demonstrou que elas também são capazes de estender o tempo de vida dos OLEDs.

## 2.4

### Funcionamento

A emissão de luz nos OLEDs ocorre pela recombinação dos portadores de carga, chamados elétrons e buracos, os quais são injetados através do catodo e do anodo, respectivamente. O seu transporte no interior ocorre principalmente devido à ação de um campo elétrico, o qual é gerado pela aplicação de uma diferença de potencial em seus terminais. Apesar dos buracos serem denominadas partículas de carga positiva, isso é meramente conceitual, uma vez que o elétron é a única partícula que realmente possui carga. Se um átomo de um material semicondutor perder um de seus elétrons de valência ele então ficará com um estado energético desocupado e poderá atrair um elétron de outro átomo, causando assim um deslocamento sucessivo dos buracos. Como as camadas orgânicas são extremamente delgadas, a sua estrutura eletrônica não é composta por bandas e sim por orbitais moleculares individuais. Assim, os buracos se deslocam pelos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO), os quais são análogos ao topo da banda de valência. Já os elétrons se deslocam pelos orbitais desocupados de menor energia (LUMO), que são análogos ao fundo da banda de condução. Esses orbitais são também denominados Orbitais Moleculares de Fronteira (OMF) [53, 54]. Como o material empregado no anodo normalmente tem eletronegatividade elevada, ele tende a retirar os elétrons dos átomos adjacentes do composto orgânico, conforme o mecanismo descrito acima. O mesmo ocorre com o material do anodo, que deve possuir uma baixa energia de ionização, de forma a ceder os seus elétrons de valência mais facilmente.

O funcionamento de um OLED divide-se em quatro etapas, descritas a seguir:

(i) Ao se aplicar uma tensão nos terminais do OLED, os buracos são injetados através do anodo e os elétrons são injetados pelo catodo (Fig. 2.10). Contudo, ambos os portadores de carga devem transpor a barreira de potencial formada entre os respectivos eletrodos e as camadas orgânicas, devido às diferenças energéticas entre as funções trabalho dos primeiros e as energias dos orbitais HOMO e LUMO dos segundos. Essa injeção inicial de portadores tem um forte impacto na luminescência do dispositivo, sobretudo caso ele possua apenas uma única camada. Mesmo havendo múltiplas camadas, esse processo continua influenciando consideravelmente o desempenho do dispositivo.



Figura 2.10: Injeção de buracos e elétrons.

(ii) Após os processos de injeção, os buracos percorrem a CTB, sendo transportados pelos níveis energéticos HOMO, enquanto os elétrons o fazem pelos níveis energéticos LUMO das CTE (Fig. 2.11). É importante frisar que entre uma camada orgânica e outra há também pequenas barreiras de potencial.



Figura 2.11: Transporte de buracos e elétrons.

(iii) No caso de um dispositivo tricamada, após percorrerem as CTB e CTE, os portadores de carga fluem para CEL (Fig. 2.12). O ponto exato de encontro é chamado zona de recombinação, sendo a sua localização ideal no meio dessa camada. Ao seu aproximarem, os portadores de carga formam uma quase-partícula eletricamente neutra conhecida como éxciton, que é uma espécie de estado em que elétron e buraco permanecem ligados eletrostaticamente. A sua principal característica é a capacidade de transportar energia sem conduzir carga.

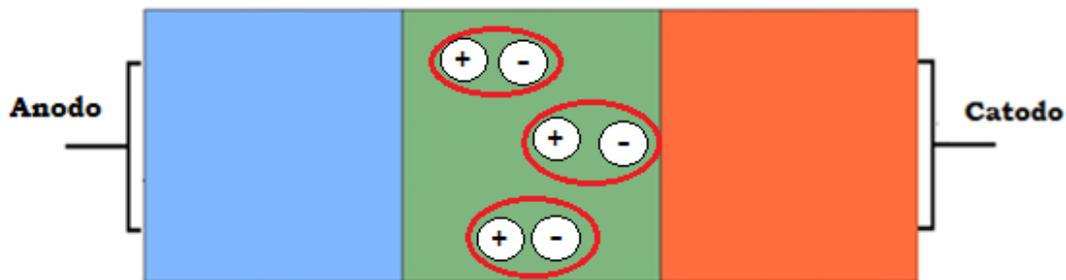


Figura 2.12: Formação de pares elétron-buraco.

(iv) Essa energia carregada pelos éxcitons pode decair radioativa ou não radioativamente (Fig. 2.13). No decaimento radiativo há dois tipos de emissão possíveis, os quais dependem do acoplamento dos spins dos elétrons: fluorescência (a soma dos spins é igual a zero) e fosforescência (a soma dos spins é diferente de zero).



Figura 2.13: Recombinação de portadores de carga e emissão de luz.

## 2.5

### Característica dos Materiais Orgânicos

Conforme descrito anteriormente, os OLEDs são constituídos por múltiplas camadas de compostos orgânicos, envoltas por um par de eletrodos de polaridades opostas. A natureza dos materiais orgânicos utilizados na fabricação dos OLEDs os divide em duas categorias distintas: (i) SMOLEDs (Small Molecules OLEDs) e (ii): PLEDs (Polymer OLEDs). A primeira classe contém apenas pequenas moléculas orgânicas, as quais caracterizam-se sobretudo pelo seu baixo peso molecular, podendo ser emissores ou não emissores. A partir desses materiais é possível fabricar dispositivos mais complexos, em relação ao número de camadas. Nesse caso a deposição é feita seqüencialmente, na forma de filmes finos, por meio da técnica de deposição térmica à vácuo, formando uma estrutura de camadas empilhadas. Contudo, os custos de fabricação ainda são bastante elevados. A segunda classe é representada pelos polímeros, que são compostos orgânicos de elevado peso molecular, formados por milhares de unidade estruturais menores, conhecidas como monômeros. O custo de produção desse tipo de OLED é menor, contudo, a sua arquitetura é mais simples, devido a problemas com os solventes dos polímeros. Apesar de ser possível incorporar materiais fosforescentes à cadeia polimérica, a maior parte deles é fluorescente.

#### 2.5.1

##### Propriedades de Transporte

No caso dos OLEDs fabricados a partir pequenas moléculas, que são o foco desta dissertação, existem certos compostos orgânicos que são empregados com maior freqüência. Os materiais mais utilizados como transportadores de buracos pertencem à família da triarilaminas [55,56]. Dentre eles, existem dois em especial que são amplamente utilizados nos diodos orgânicos: N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) e N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina

(NPB) (Fig. 2.14). Dentre os compostos químicos empregados como transportadores de elétrons, os mais utilizados são os quelatos metálicos [57,58] e os oxidazóis. O quelato metálico de maior relevância e também o mais pesquisado é, indubitavelmente, o tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq3) (Fig. 2.15). De fato, uma grande parcela dos OLEDs que possuem maior tempo de vida inclui o Alq3 como MTE. Uma propriedade interessante dos quelatos metálicos é que eles, além de transportarem elétrons, também são eletroluminescentes. Alternativamente à utilização do Alq3, há outros grupos de quelatos metálicos, como o Gaq3 e o Inq3. Contudo, conforme o tamanho do íon cresce, a eficiência luminosa do OLED diminui, apesar de haver um aumento na mobilidade dos elétrons [59].

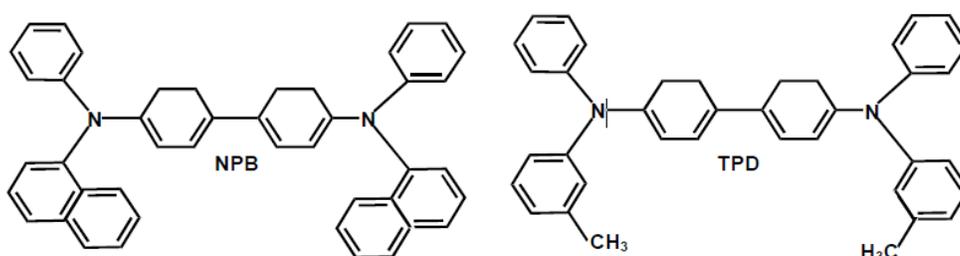


Figura 2.14: Estrutura química do NPB e do TPD.

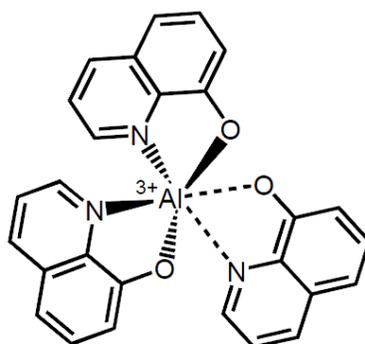


Figura 2.15: Estrutura química do Alq3.

Diferentemente dos semicondutores inorgânicos, que possuem estrutura cristalina, os compostos orgânicos se caracterizam pela sua estrutura amorfa e isso afeta bastante o transporte de carga [11]. Isso pode ser verificado pelo fato das mobilidades dos portadores de carga

serem muitos maiores nas substâncias inorgânicas do que nas orgânicas, cujos valores variam entre  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Além disso, como já foi dito, os elétrons têm mobilidades ordens de grandeza inferiores às mobilidades dos buracos. Apesar de a mobilidade ser, em teoria, dependente apenas da temperatura, experimentalmente verificou-se que ela também é influenciada pelo campo elétrico formado no interior do dispositivo. Essa relação é descrita pela expressão empírica de Gill [59] (Eq. 2.1).

$$\mu(E, T) = \mu(0, T) \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_{eff}}\right) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F}}{k_B T_{eff}}\right) \quad (2.1)$$

onde  $\mu(0, T)$  e  $\beta$  são constantes intrínsecas ao material orgânico, sendo a primeira a mobilidade na ausência de campo elétrico ou para intensidades desprezíveis, sendo ambas determinadas de forma empírica;  $E_0 = k_B T_0$  é a energia para saltos a campo elétrico nulo,  $F$  é o campo elétrico e  $1/T_{eff} = 1/T - 1/T_0$ , onde  $T_0$  é a temperatura característica do sistema e está relacionada ao seu grau de desordem dos átomos na estrutura do material orgânico.

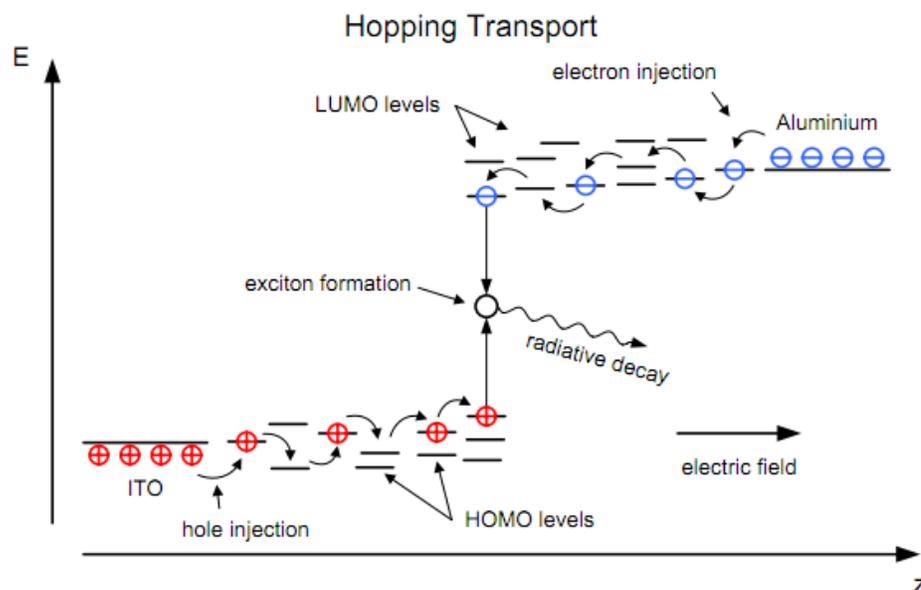


Figura 2.16: Transporte de carga nos compostos orgânicos [61].

O transporte de carga é determinado pela localização dos estados eletrônicos em moléculas individuais, cujos níveis de energia encontram-se em estado de desordem. Assim, esse transporte ocorre através de um mecanismo de saltos termicamente ativados entre os orbitais HOMO e LUMO de moléculas vizinhas ou pelo tunelamento entre os estados energéticos internos do material [62]. Esse modelo de transporte é denominado “*hopping*” (Fig. 2.16).

## 2.5.2

### Propriedades de Emissão

#### Fluorescência e Fosforescência

Fluorescência e fosforescência [63] são dois tipos de emissão que ocorrem nos compostos orgânicos, sendo determinados pelo tipo de acoplamento entre spins dos elétrons que estão no estado fundamental e aqueles que se encontram no estado excitado. Se o somatório desses spins for igual a zero, isso significa que os spins de uma parte dos elétrons estão desemparelhados e caracteriza um estado de singleto. Se o somatório for igual a um, significa os spins dos elétrons estão emparelhados, caracterizando assim um estado de tripleto (Fig. 2.17). Esse somatório dos spins é chamado de momento angular total.

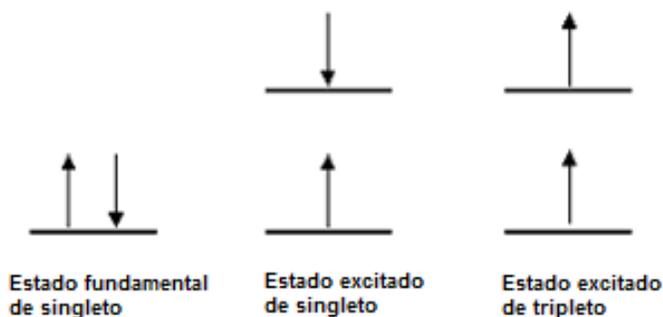


Figura 2.17: Representação dos estados de singleto e tripleto [64]

O estado de singleto recebe esse nome porque só existe um estado com momento angular total igual a zero. O nome tripleto advém do

fato de existirem três estados cujo momento angular total é igual a um, conforme pode ser visto nas Eq. 2.2 e 2.2.

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= \uparrow\uparrow \\ |1, 0\rangle &= (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} \quad s = 1 \\ |1, -1\rangle &= \downarrow\downarrow \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$|0, 0\rangle = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} \quad s = 0 \quad (2.3)$$

Outra diferença entre esses dois tipos de luminescência é que o estado excitado de singleto, que dá origem à fluorescência, tem um tempo de vida bastante curto, de aproximadamente 20 ns [65]. Isso significa que ele retorna ao estado fundamental muito rapidamente. Na fosforescência, esse decaimento não ocorre de imediato, fazendo com que a passagem do estado excitado para o estado fundamental seja muito mais lenta, variando de microssegundos a segundos [66]. A explicação para essa diferença reside no fato da fluorescência ser uma transição permitida por multiplicidade de spins [67], e a emissão de fosforescência ser proibida. Isso pode ser generalizado e sempre se observa que os processos mais rápidos são aqueles permitidos por multiplicidade de spins, mesmo que sejam não radioativos. Portanto, de modo geral, pode-se assumir que os processos proibidos por multiplicidade de spins são mais lentos e, portanto, as moléculas nesses estados eletrônicos excitados são mais suscetíveis de serem desativadas através de processos não radioativos, por exemplo, colisões com impurezas como o oxigênio molecular [68].

## O Éxciton

O éxciton foi proposto inicialmente em 1931 por Frenkel e em 1932 por Peierls, sendo considerado como uma “onda de excitação” gerada quando a luz é absorvida e a seguir transformada em calor nos sólidos [66]. Nos materiais cuja constante dielétrica é pequena e o gap óptico é grande, como é o caso compostos orgânicos, o tipo mais comum é o éxciton de Frenkel [71]. A distância entre o elétron e o buraco, também chamado de raio do éxciton, é da mesma extensão da molécula ( $< 5 \text{ \AA}$ ) ou menor do que a distância intermolecular. A energia de ligação entre os portadores varia tipicamente de 0.1 a 1 eV.

Existe um segundo tipo de éxciton, chamado éxciton de Mott-Wannier [72], que tem um raio maior – da ordem de várias células unitárias<sup>1</sup> – e energia de ligação bem menor, da ordem de 0.01 eV. Ele ocorre nos materiais cuja constante dielétrica é elevada e o gap óptico é pequeno, em geral semicondutores inorgânicos. Esse modelo foi formulado por Mott e Wannier em 1937. A comparação entre esses dois tipos de éxciton pode ser vista na Fig. 2.18.

A formação do éxciton acontece na fronteira entre as CTB e a CEL e ele é capaz de se difundir pela desde essa heterointerface até um determinado comprimento da CEL antes de se recombinar. Essa região é denominada zona de recombinação. Esse comprimento de difusão do éxciton ( $l_d$ ) depende de características específicas do material orgânico emissor e em materiais orgânicos como o Alq3, é de aproximadamente  $(30 \pm 13) \text{ nm}$  [65, 73, 74]. Por essa razão, a camada emissora deve ter uma espessura mínima. Em OLED bicamada NPB/Alq3, por exemplo, caso a espessura do Alq3 seja menor do que 30 nm, o éxciton provavelmente será absorvido pelo catodo, decaindo então de forma não-radioativa.

---

<sup>1</sup> Células unitárias constituem a menor subdivisão de uma rede cristalina que conserve as características gerais de todo o retículo, de modo que por simples multiplicação da mesma, se possa reconstruir o sólido cristalino completo.

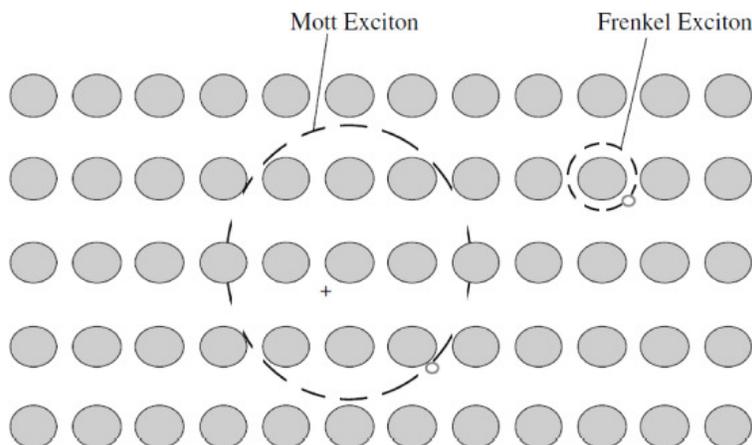


Fig. 2.18: Esquema representando os éxcitons de Wannier-Mott e éxcitons de Frenkel.

Uma vez que o éxciton seja criado a sua energia pode ser dissipada de três formas: (i) por conversão térmica através de colisões com a rede cristalina; (ii) por ionização, libertando o elétron e o buraco e (iii) por recombinação entre elétron e buraco, seguida pela emissão de luz. Esse último mecanismo é conhecido como luminescência que, no caso dos OLEDs, é chamado de eletroluminescência. Há dois tipos de éxcitons: singleto e tripleto. Diferente dos materiais fotoluminescentes, em que a absorção de um fóton gera um estado excitado<sup>2</sup> na molécula, na eletroluminescência esse fenômeno resulta da aplicação de um campo elétrico e sem geração de energia térmica, sendo assim um tipo de emissão “fria” [69]. Em geral, considera-se esse estado excitado como uma quase-partícula<sup>3</sup>, designada éxciton [70] que, apesar de ser eletricamente neutro, é capaz de transportar energia.

Existem vários mecanismos físicos responsáveis pela recombinação de elétrons [75]. Os principais são as seguintes: (i) recombinação radioativa, (ii) recombinação assistida por armadilhas, (iii) recombinação Auger e (iv) recombinação do tipo Langevin. Diferentes

<sup>2</sup> Um estado excitado ocorre quando um elétron que se encontra no estado de menor energia do sistema, chamado de estado fundamental, recebe energia de uma fonte externa – vibração, luz, etc. – e então salta para um estado de maior energia.

<sup>3</sup> Um conjunto de partículas que se comporta como uma única partícula com propriedades distintas dos seus elementos individuais é um exemplo de quase-partícula seria

mecanismos correspondem a modelos distintos para descrever os processos de geração/recombinação.

A recombinação radioativa é o mecanismo dominante em semicondutores inorgânicos de gap direto. A luz produzida por um diodo emissor de luz (LED) é o exemplo mais óbvio de recombinação radioativa em um dispositivo semicondutor. As características-chave desse tipo de recombinação são as seguintes: (i) Um elétron se combina diretamente com um buraco na banda de valência e emite um fóton; (ii) A energia do fóton emitido é proporcional ao gap óptico.

A recombinação assistida por armadilha, também chamada de recombinação Shockley-Read-Hall não ocorre em materiais puros e livres de defeito. Há dois passos envolvidos nesse mecanismo: (i) Um elétron é aprisionado em um nível energético conhecido como armadilha, presente na região proibida do gap óptico, o qual é criado através da introdução de defeitos na estrutura cristalina do material. Isso pode ocorrer despropositadamente ou deliberadamente, pela adição de impurezas ao material, como nos casos de dopagem; (ii) Se um buraco deslocar-se para o mesmo estado energético antes que o elétron tenha energia suficiente para retornar ao estado anterior, ocorre a recombinação.

A recombinação do tipo Auger envolve três portadores. Primeiramente, um elétron e um buraco se recombinaem, mas ao invés da energia ser emitida na forma de calor ou como um fóton, ela é transferida para um terceiro portador, um elétron na banda de condução. Esse elétron passa para um nível energético superior e depois reemite essa energia, retornando para o fundo da banda de condução. Esse tipo de recombinação é mais importante no caso de semicondutores fortemente dopados.

A recombinação do tipo Langevin, também conhecida como recombinação biomolecular, é o principal mecanismo atuante nos semicondutores orgânicos que possuem estrutura amorfa. Nessa abordagem a recombinação é tratada como um processo aleatório e assume-se que os portadores de carga sejam gerados de forma estatisticamente independente. Isso significa que a recombinação só ocorrerá se o caminho médio livre ( $l$ ) de ambos for menor do que o seu raio

de captura de um portador em relação ao outro, conhecido como raio de Coulomb ( $r_c$ )<sup>4</sup>. Para que haja recombinação, é preciso que a distância do par elétron-buraco, ou seja, o seu (2.4).

$$l < r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_b T} \quad (2.4)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\epsilon$  constante dielétrica do material,  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

No modelo de Langevin, a taxa de recombinação ( $\gamma$ ) é proporcional à mobilidade do portadores de carga ( $\mu$ ), além de ser dependente do campo elétrico (Eq. 2.5).

$$\gamma = \frac{e\mu}{\epsilon_0\epsilon} \quad (2.5)$$

Assim, a recombinação é proporcional ao produto entre taxa de recombinação ( $\gamma$ ), a densidade de elétrons ( $n$ ) e a densidade de buracos ( $p$ ) (Eq. 2.6).

$$R = \gamma np \quad (2.6)$$

Existe ainda uma terceira classe designada éxciton de Davydov, que ocorre em compostos orgânicos que possuem anéis aromáticos, tais como o benzeno e o antraceno. O éxciton surge no anel aromático através da absorção de luz e pode percorrer outros anéis. Uma vez que a interação entre anéis vizinhos é pequena se comparada com as forças interatômicas do anel, esses éxcitons se encontram localizados e se parecem com os éxcitons de Frenkel.

---

<sup>4</sup> O raio de Coulomb é definido como a distância entre o par elétron buraco em que a energia de ligação equivale à energia necessária para dissociação – em termos clássicos, é a energia térmica.

## 2.6

### Medidas de Eficiência

A eficiência é um fator-chave na determinação da qualidade do dispositivo, pois tanto a sua durabilidade quanto o seu consumo de energia dependem dela. Pro exemplo, quanto menor for a potência consumida, menos calor será dissipado pelo diodo e, em consequência, o seu tempo de vida será ampliado.

Existem três medidas principais de eficiência:

- Eficiência quântica
- Eficiência de corrente
- Eficiência de potência

#### 2.6.1

##### Eficiência quântica externa

Nos OLEDs, os seguintes processos acontecem sucessivamente: (i) a injeção de correntes de cargas opostas; (ii) a formação de éxcitons; e (iii) a emissão de luz durante a recombinação de elétrons e buracos (Fig. 2.19). 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. A Eficiência Quântica Interna (EQI) e a Eficiência Quântica Externa (EQE) são descritas pelas Eq. 2.7 e 2.8, respectivamente.

$$\eta_{int} = \gamma\eta_1\eta_2 \quad (2.7)$$

$$\eta_{ext} = \gamma\eta_1\eta_2\eta_3 \quad (2.8)$$

A variável  $\gamma$  é o chamado fator de equilíbrio de carga, que representa o número de pares elétron-buraco (éxcitons) formados por unidade de volume por unidade de tempo dividido pela corrente por

unidade de área. Sendo probabilístico, o máximo valor de  $\gamma$  é 1, que corresponde a todos os buracos e elétrons se recombinarem.

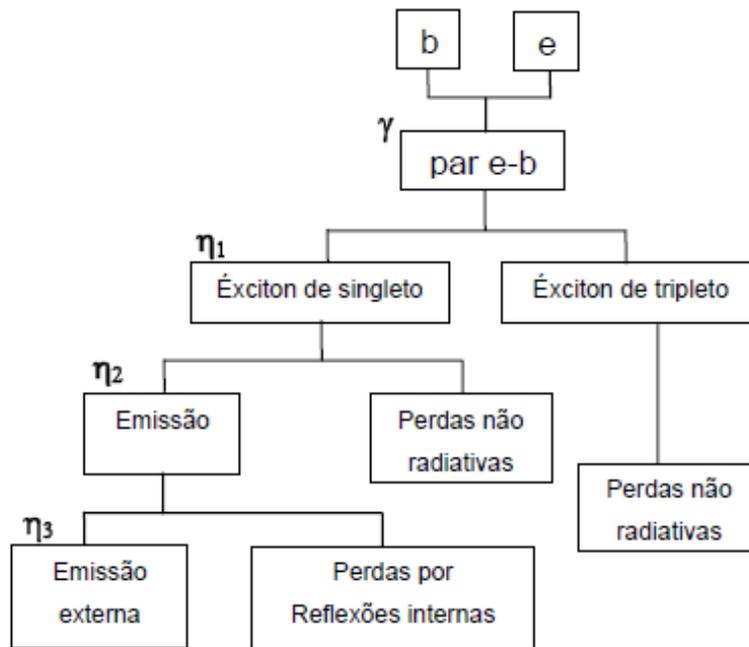


Fig. 2.19 – Diagrama esquemático mostrando os processos que ocorrem desde a formação do éxciton até a emissão [76].

A quantidade  $\eta_1$  representa a eficiência de luminância dos éxcitons. Para os éxcitons de tripleto essa eficiência é de 0,75 e para éxcitons de singlete, 0,25.

A quantidade  $\eta_2$  é definida como a taxa de transições radiativas dos estados de singlete. Na ausência de processos não-radioativos competitivos, esse valor é de aproximadamente 1.

A quantidade  $\eta_3$  representa a fração de luz emitida na superfície em relação à quantidade de luz produzida no interior do dispositivo, ou seja, na CEL. Este valor é determinado principalmente pela estrutura do dispositivo e pela extração de luz, vinculada diretamente aos índices de refração da luz de cada camada. Uma porção considerável de luz originária dos centros emissivos no interior do filme 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. 2.20).

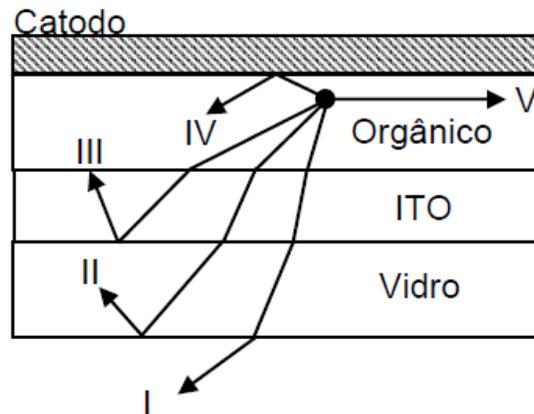


Fig. 2.20 – Modelo clássico para distribuição de luz no interior de um OLED [72].

## 2.6.2

### Eficiência de corrente

A eficiência de corrente é definida como a razão entre a luminância ( $\text{cd/m}^2$ ) e a densidade de corrente ( $\text{A/m}^2$ ). Logo, a unidade empregada é  $\text{cd/A}$ . Essa medida é amplamente empregada pela indústria de display de OLEDs para caracterizar e determinar a sua performance. É interessante observar que  $\text{cd/A}$  não é uma unidade fotométrica e sim radiométrica. A diferença entre radiometria e fotometria é que a primeira inclui todo o espectro de radiação óptica, enquanto o segundo limita-se ao espectro visível, regulado pela sensibilidade espectral do olho humano [77].

## 2.6.3

### Eficiência de potência

A eficiência de potência é a razão entre a intensidade da luz emitida ( $\text{lm}$ ) e a potência dissipada ( $\text{W}$ ). A unidade empregada para essa medida é  $\text{lm/W}$ . A eficiência de potência é mais utilizada em aplicações dos OLEDs na área de iluminação. Para ilustrar, uma lâmpada

incandescente tem uma eficiência de potência de 15 lm/W, enquanto uma lâmpada fluorescente tem quase 60 lm/W. Já existem OLEDs capazes de emitir luz branca com uma eficiência de 100 lm/W. Devido às contínuas pesquisas nesse campo, tanto no desenvolvimento de novos materiais e arquiteturas, como métodos de fabricação, a tendência é que se obtenham eficiências ainda maiores.