

## 2

### Introdução teórica

#### 2.1.

#### Injeção e transporte de cargas em materiais orgânicos

É importante para a otimização dos dispositivos, uma compreensão dos processos que governam a injeção de carga e condução em sistemas orgânicos. Apesar de todo o processo de desenvolvimento dos OLEDs, o papel desempenhado pela interface orgânica e pelo mecanismo de transporte de carga, permanece pouco detalhado e entendido. Para otimizar estes dispositivos e se obter o máximo de intensidade eletroluminescente com uma baixa tensão de trabalho, há a necessidade de se obter informações quantitativas que relacionam as propriedades físicas das várias camadas orgânicas com o desempenho do dispositivo. Já existem OLEDs com alto brilho no vermelho, [1 ,2] verde, [3,4] azul, [5,6] e branco [7, 8], mas muitas dúvidas ainda resistem, como por exemplo, explicar os mecanismos que controlam o transporte de cargas e a EL nestas estruturas.

Foi mostrado [9] recentemente que a característica corrente-voltagem (J-V) e a EL de um OLED, são consistentes com a injeção de carga em um filme fino com uma grande densidade de armadilhas distribuídas em níveis energéticos abaixo do LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado). Este modelo implica que o transporte de carga limitado por armadilhas (*Trap Charge Limited*, TCL) domina o transporte em OLEDs para altas densidades de corrente.

Assumindo que o aprisionamento dos portadores de cargas em armadilhas é responsável por limitar o fluxo de corrente nos OLEDs e conseqüentemente gerar a EL (via estados intermediários de éxcitons), é possível encontrar um modelo para a eficiência eletroluminescente em função do fluxo de corrente e da temperatura. Dessa forma é possível entender a relação entre a EL e o transporte de carga em OLEDs.

### 2.1.1.

#### **Mecanismos de injeção de portadores de carga em camadas orgânicas**

No que se refere ao processo de injeção de cargas, onde os portadores são injetados dos eletrodos metálicos para o interior dos filmes orgânicos, podem ser destacados os processos de injeção de cargas por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e de emissão termiônica [10].

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 [11]. Supondo que os elétrons em um metal obedecem à 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-se em conta esta teoria, pode-se explicar a característica da corrente em função da tensão em dispositivos do tipo metal/semicondutor-intrínseco/metal (Figura 11), nos quais a altura da barreira presente na interface metal/semicondutor e a intensidade do campo elétrico são tais que permitem o tunelamento (os portadores de carga atravessam a barreira de potencial) dos elétrons do metal para a banda de condução do semicondutor, Figura 12.

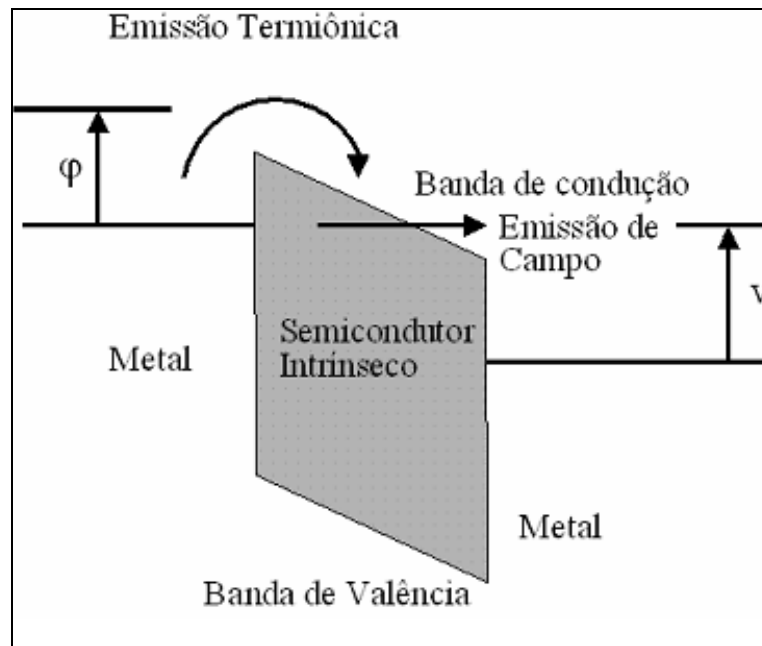


Figura 11 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e da injeção termiônica, em uma estrutura metal/semicondutor intrínseco/metal. Onde  $\phi$  é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e  $V$  é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

Considerando que na interface eletrodo/semicondutor forma-se uma barreira de potencial  $f$  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 [12]:

$$J = \frac{q^3 \mathbf{x}^2}{2ph \mathbf{j}} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \mathbf{j}^{3/2}}{3q\mathbf{x}\hbar}\right] \quad (2.1)$$

onde  $q$  é a magnitude da carga elétrica elementar,  $h$  a constante de Planck,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\mathbf{x}$  a intensidade de campo elétrico,  $f$  a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e  $m$  a massa efetiva do portador de carga. Considerando que os elétrons não se acumulam no interior das camadas orgânicas, encontra-se que  $\mathbf{x} = V/d$ , onde  $V$  é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e  $d$  é a espessura do semicondutor orgânico. Observando a eq 2.1 é possível notar que a

densidade de corrente no caso da emissão de campo não depende da temperatura e sim do campo elétrico aplicado ( $x$ ). Um exemplo para a aplicação do modelo Fowler-Nordheim em um dispositivo real é mostrado na Figura 12.

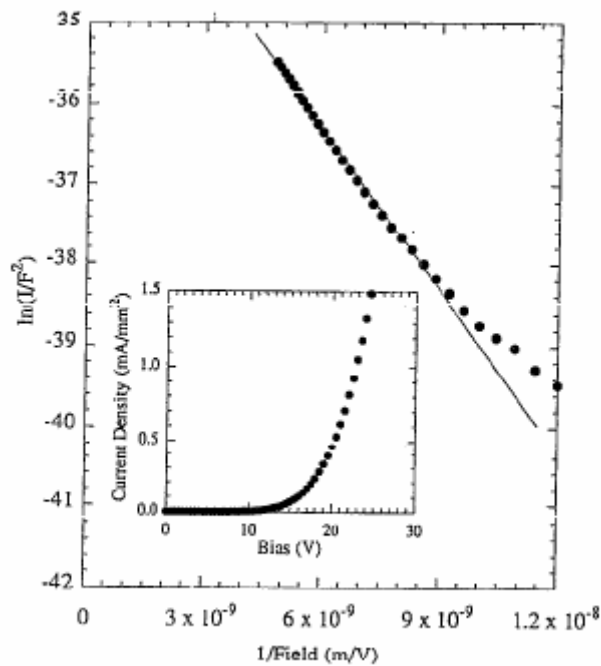


Figura 12 - Comportamento característico para o gráfico  $\ln(I/F^2) \times (1/F)$ , onde  $F$  é campo elétrico aplicado. Um ajuste para teoria Fowler-Nordheim (linha contínua) para injeção por tunelamento é apresentado [13].

O processo de injeção termiônica ocorre 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 Figura 11. Quando a condutividade elétrica do dispositivo é limitada por este tipo de injeção (termiônica) a densidade de corrente em circulação é descrita pela relação [10]:

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

onde  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann. A dependência de  $J$  com a intensidade do campo elétrico aplicado  $\mathcal{E}$ , pode ser obtida considerando-se o efeito Schottky [14]. Este efeito consiste em uma 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 (campo elétrico criado pela ação das cargas elétricas no metal e no semicondutor orgânico, sem que ocorra transferência de cargas (buracos) entre o semicondutor orgânico e o metal) [15]. A altura da barreira efetiva na interface metal/semicondutor pode ser determinada por:

$$j_e = j - \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} \mathcal{E}^{1/2} \quad (2.3)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor. Substituindo a eq. (2.3) em eq. (2.2), é possível obter a dependência da corrente termiônica com a intensidade do campo elétrico aplicado e temperatura. Um exemplo da aplicação deste modelo poder ser observado na Figura 13.

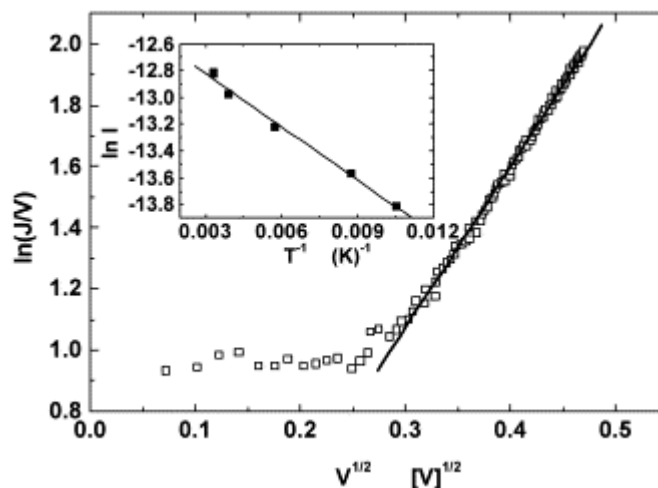


Figura 13 - Comportamento característico da corrente para um dispositivo orgânico onde a injeção termiônica governa a injeção de portadores (linha contínua). Inserida na figura é apresentado o comportamento do logaritmo da corrente em função do inverso da  $T$  [16].

### 2.1.2.

#### Condições para injeção de apenas buracos ou apenas elétrons

Para investigar as propriedades de injeção de carga nos dispositivos, é necessário ter o conhecimento prévio sobre qual o tipo de portador (elétrons ou buracos), que sob tensão aplicada, serão injetados majoritariamente no semicondutor orgânico. Do contrário, haverá dúvida sobre a qual tipo de portador de carga (elétrons ou buracos) corresponde uma determinada medida de corrente de injeção.

Considerando um semicondutor orgânico com as seguintes características:

- Capacidade de receber um ou mais elétrons, definido como afinidade eletrônica  $\chi$  (LUMO), com energia próxima à energia dos metais com baixa função trabalho (como o cálcio ou o alumínio);
- Potencial de ionização (HOMO) com energia próxima a energia de metais com alta função trabalho (como o ouro ou níquel).

Podemos ter as seguintes situações quando o semicondutor estiver disposto em uma estrutura metal<sub>1</sub>/semicondutor orgânico/metal<sub>2</sub>:

a) Se os dois metais possuírem uma baixa função trabalho, a injeção de portadores de carga dos metais para o semicondutor orgânico, em condição de tensão aplicada, se dará em grande parte por elétrons (dispositivo somente de elétrons).

b) Se os dois metais possuírem uma alta função trabalho, a injeção de portadores de carga dos metais para o semicondutor orgânico, em condição de tensão aplicada, se dará em grande parte por buracos (dispositivo somente de buracos).

c) Em uma terceira possibilidade, podemos ter um dos metais com uma baixa função trabalho e o outro com uma alta função trabalho. Em condições de tensão aplicada ocorre a injeção dos dois tipos de portadores (elétrons e buracos). Neste tipo de dispositivo, com uma polarização adequada, pode ocorrer à recombinação radiativa e sendo um dos eletrodos transparente a luz visível, será possível observar a EL.

De forma mais geral, é possível prever e identificar a carga dos portadores majoritários, que são responsáveis pela condução nos dispositivos, avaliando a diferença de energia entre a barreira de potencial na interface metal/orgânico e o gap ou afinidade eletrônica. Por exemplo, para se obter a condução majoritária de uma espécie de portador de carga é necessário obedecer à relação [17]:

$$j_1 \neq E_g - j_2 \quad (2.4)$$

onde  $E_g$  é a energia da banda proibida (gap). Esta condição implica que a barreira de potencial  $j_1$  para a injeção de elétrons na interface Metal<sub>1</sub>/Orgânico é diferente da barreira  $j_2$  para a injeção de buracos Metal<sub>2</sub>/Orgânico e vice versa (Figura 14). Especificamente:

(i) Para elétrons como portadores majoritários:

$$j_1 < E_g - j_2 \therefore j_2 < E_g - j_1, |\mathbf{f}_1| + |\mathbf{f}_2| < E_g + 2|\mathbf{c}|$$

ou

$$\frac{|\mathbf{f}_1| + |\mathbf{f}_2|}{2} = |\bar{\mathbf{f}}| < |\mathbf{c}| + \frac{E_g}{2} \quad (2.5)$$

indicando que o valor médio da função trabalho dos eletrodos se encontra no meio do gap.

(ii) Para buracos como portadores majoritários:

$$j_1 > E_g - j_2 \therefore j_2 > E_g - j_1, |\mathbf{f}_1| + |\mathbf{f}_2| > E_g + 2|\mathbf{c}|,$$

ou

$$\frac{|\mathbf{f}_1| + |\mathbf{f}_2|}{2} = |\bar{\mathbf{f}}| > |\mathbf{c}| + \frac{E_g}{2} \quad (2.6)$$

Isto pode ser usado para calcular o potencial de ionização de qualquer semiconductor orgânico.

Para os OLEDs se faz necessário um balanço entre as correntes de injeção de ambos os eletrodos:

$$\mathbf{j}_1 = E_g - \mathbf{j}_2, \quad |\mathbf{f}_1| + |\mathbf{f}_2| = E_g + 2|\mathbf{c}| \quad (2.7)$$

Nestes dispositivos, quando o primeiro eletrodo estiver polarizado positivamente em relação ao segundo, ele injeta uma quantidade significativa de buracos para o semiconductor. Invertendo-se a polarização dos eletrodos, a situação permanece a mesma, apenas se invertem os papéis dos eletrodos.

(iii) Para a injeção dos dois tipos de portadores de carga:

$$\mathbf{j}_1 = E_g - \mathbf{j}_2 \quad (2.8)$$



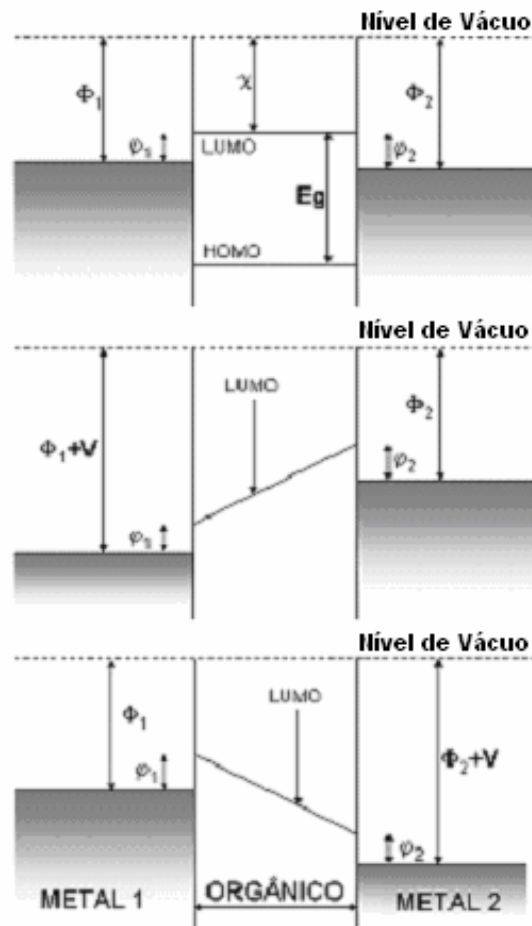


Figura 14 - Diagrama de bandas para um estrutura metal/orgânico/metal. Condição (a) sem campo aplicado, condição (b) tensão aplicada permitindo a injeção de elétrons a partir do metal2 e condição (c) tensão aplicada permitindo a injeção de elétrons a partir do metal1.

Nos dispositivos de heterojunção onde, por exemplo, o metal<sub>1</sub> possui uma baixa função trabalho e o metal<sub>2</sub> uma alta função trabalho, quando polarizamos o primeiro eletrodo em relação ao segundo, nenhum dos eletrodos (sob a ação de campos elétricos intensos) injeta um grande número de portadores de carga. Neste caso as barreiras de potencial são muito altas. Trocando as polarizações dos eletrodos, porém, a situação muda: pode ocorrer uma considerável injeção de elétrons do metal<sub>1</sub> e de buracos do metal<sub>2</sub> para os níveis HOMO e LUMO do semicondutor orgânico.

Pode-se melhorar a operação de um dispositivo, levando-se em conta a condição expressa pela eq. 2.8. Adequando-se as funções

trabalho dos eletrodos para que sejam aproximadamente de mesmo valor, o dispositivo pode operar nos dois modos de polarização.

### 2.1.3.

#### Influência do processo de transporte na condutividade elétrica

Considerando um arranjo eletrodo/semicondutor intrínseco/eletrodo, na qual os contatos formados são de tipo ôhmico, isto é, funcionam como um reservatório infinito de portadores de carga a serem injetados, por exemplo, elétrons [18] e que os eletrodos são constituídos de um mesmo metal, de modo a permitir a injeção de um único tipo de portador de carga. Nesta situação, 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 aplicando uma tensão  $V$ , a densidade de corrente  $J$  é descrita pela relação[19]:

$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (2.9)$$

onde  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron,  $n_0$  é a densidade de carga livre gerada termicamente e  $d$  é a espessura da camada orgânica. Neste caso, a característica  $J$ - $V$  do dispositivo obedece à lei de Ohm.

Por outro lado, quando a tensão aplicada é suficientemente alta e conseqüentemente temos uma alta densidade de elétrons injetados, a carga em excesso vai se acumular nas proximidades do eletrodo injetor de elétrons [19] e como a densidade desses portadores é alta nesta região e sua carga diminui o campo elétrico no local. Em conseqüência, sendo a velocidade dos portadores proporcional ao campo elétrico, eles se movem lentamente nas proximidades do cátodo. Pode-se então garantir que existe uma carga espacial próxima ao cátodo 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*: SCL). Neste caso a expressão para a densidade de corrente é dada pela lei de Mott-Gurney [20]:

$$J = \frac{9}{8} m_n e \frac{V^2}{d^3} \quad (2.10)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade do material. A relação agora entre  $J$  e  $V$  não é mais linear.

No entanto, para ter uma melhor compreensão do transporte de carga em semicondutores orgânicos, é necessário considerar a influência das armadilhas de portadores de carga. Ao contrário do que acontece em um semicondutor perfeito, no qual todas as cargas injetadas são livres, em um semicondutor com armadilhas apenas uma parte destas tornam-se livres. Isto leva a uma diminuição na densidade de corrente, que já não é mais plenamente representada pela eq. (2.10). Nesta situação, o sistema obedece a lei de Mott-Gurney modificada, na qual  $\mu_n$  é substituído por uma mobilidade efetiva  $\mu_{eff}$ , 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) [20].

$$J = \frac{9}{8} m_{eff} e \frac{V^2}{d^3} \quad (2.11)$$

Com um aumento da tensão  $V$  aplicada aos eletrodos, a densidade de portadores injetados pode ser grande o suficiente para que as todas as armadilhas sejam preenchidas. Assim, o excesso de portadores injetados é livre e participa da condução, mas a carga espacial é dada pelas cargas aprisionadas, determinada pela densidade de armadilhas (independente da tensão aplicada). Deste modo, 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 de corrente elétrica cresce muito rapidamente com o potencial aplicado aos eletrodos.

Se a tensão aumenta 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 (2.9).

Suponhamos agora que o dispositivo eletrodo/semicondutor-perfeito/eletrodo [20] 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 cátodo e buracos no ânodo. 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 por recombinação a formação, por interação eletrostática, de um par elétron-buraco ligado, denominado éxciton, que não possui carga elétrica. Este estado excitado pode decair radiativamente, emitindo luz, ou não radiativamente através de relaxamento fonônico.

Neste caso, a densidade de corrente resultante 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 em uma importância maior do fenômeno de carga espacial em limitar a condução elétrica no dispositivo. Na Figura 15 é apresentado um gráfico J-V em escala logarítmica onde se pode observar o comportamento do transporte de carga para um dispositivo onde podemos destacar três

regiões distintas de transporte de cargas: a) transporte Ôhmico, b) TCL e c) SCL.

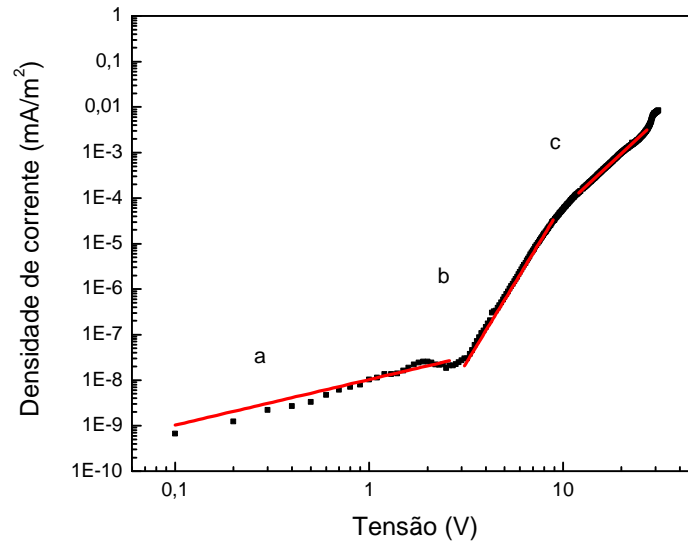


Figura 15 - Comportamento J-V para um OLED. As regiões a, b e c correspondem ao transporte: ôhmico, SCL e TCL respectivamente.

#### 2.1.4.

#### Características de corrente-voltagem em OLEDs

A teoria da corrente limitada por carga espacial (SCL) em sólidos isolantes, formulada por Rose [21] e Lampert [22], foi demonstrada primeiro experimentalmente como uma dependência da lei de potências da corrente-voltagem ( $I \propto V^2$ ) em cristais de CdS [23]. Esta teoria foi estendida [24] para incluir os efeitos de carga aprisionadas em níveis de alta energia ou baixa energia. Uma mobilidade baixa de portadores de cargas é observada em condições de baixa voltagem, isto, pelo aprisionamento das cargas em armadilhas. Assim, atualmente o regime SCL foi estendido para um regime de corrente limitada por armadilhas de cargas (TCL, *Trap Current Limited*) e é determinado pelas propriedades do filme orgânico e efeitos dos contatos. Um aumento da tensão de trabalho resulta em um aumento da injeção de carga, preenchendo e limitado à densidade de armadilhas. Assim, a redução da densidade de

armadilhas vazias, resulta em um aumento rápido da mobilidade dos portadores, com um aumento do expoente “m” na lei de potências ( $J \propto V^{m+1}$ ). Para altos níveis de injeção de corrente, todas as armadilhas serão preenchidas [limite de armadilha-cheia ( *Trap Full Limit* - TFL)] e conseqüentemente a corrente se torna SCL.

A teoria descrita acima foi utilizada para modelar as características J-V em cristais de antraceno e do p-terfenil, Figura 16. A presença de armadilhas no antraceno, por exemplo, produz uma dependência da lei de potências extremamente alta de  $I \propto V^{12}$  a temperatura ambiente [25] o que indica uma densidade de portadores livres de  $n_0=10^7 \text{ cm}^{-3}$  e uma densidade de armadilha de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

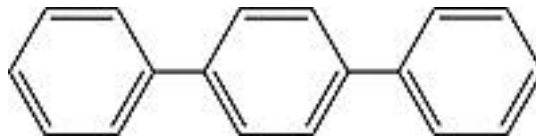


Figura 16 - Estrutura do p-terfenil.

O regime TCL foi observado em sulfeto de cádmio (CdS) [26] e selênio (Se) vítreo [27]. Resultados usando filmes finos depositados termicamente de fitalocianina de cobre (CuPc)(Figura 17) entre eletrodos de Au, indicaram a presença de armadilhas de cargas com uma densidade de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , no interior da banda proibida. Este valor é comparável à densidade dos estados na banda de valência, dependendo da preparação da amostra e condições ambientes [28]. Mais recentemente, regimes TCL e a dependência da lei de potências foi observada em filmes finos de telureto de cádmio CdTe [29], ferroceno [30], filmes obtidos a partir da polimerização do propano dopado com Au [18] e fitalocianina [31,32]. Foi estabelecido que com uma escolha satisfatória dos eletrodos de injeção, a corrente de TCL pode dominar a condução em cristais orgânicos, filmes finos evaporados e outros materiais. Além disso, os resultados indicaram a presença de SCL [33,34] e TCL [35,36] em filmes finos poliméricos, poli (poli(p-fenileno vinileno)) (PPV), ilustrando a generalidade de correntes limitadas pelo sólido em filmes finos orgânicos.

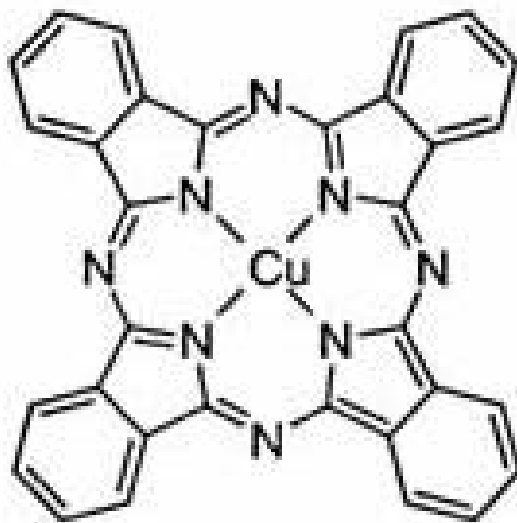


Figura 17 - Estrutura molecular do CuPc.

A teoria de condução de TCL assume a existência de bandas de energia internas ao *gap* no material em questão. Isto implica em movimentos de portadores de carga através do *gap* pelas bandas formadas pelas armadilhas de alta energia. A maioria dos semicondutores orgânicos não dopados é caracterizada por uma baixa densidade de portadores de carga,  $n_0$ , estes gerados termicamente e por uma baixa mobilidade de portadores [37] (tipicamente  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$  para buracos e duas ordens de magnitude menores para elétrons). Em sólidos com baixa-mobilidade, ocorre à condução por saltos (*hopping*), caracterizada por saltos incoerentes de portadores entre sítios moleculares isolados, possivelmente com a formação de um pequeno polaron para cada sítio ocupado [38, 39]. A condução entre estados discretos de armadilha por mecanismos como condução de Poole-Frenkel geralmente é caracterizada por uma dependência de corrente-voltagem de  $\log(I) \approx V^{1/2}$ . Tais mecanismos foram observados em certos materiais [40, 41, 42].

A eficiência dos OLEDs que usam várias moléculas orgânicas foi freqüentemente explicada no contexto de bandas de energia [43, 44] e diferenças de potenciais entre bandas de condução e valência [45]. Foi enfatizado por P. E Burrows e colaboradores [19] que a condução TCL resulta em uma condução de auto-estado, primeiramente limitada pela

distribuição das armadilhas, ao invés de ser limitada pela mobilidade dos portadores que é medida pela técnica de tempo de voo (que melhor, representa a mobilidade dos portadores quando as armadilhas estão cheias). Esta aproximação é válida contanto que o tempo de permanência do portador na armadilha seja maior que o tempo de permanência dos portadores na banda de condução da molécula; uma suposição que é por definição verdadeira para armadilhas de alta energia. De fato, a aplicação da teoria de TCL só requer delocalizações das cargas para assegurar que o equilíbrio termodinâmico local é alcançado entre a distribuição e aprisionamento de cargas livres. Muitas vezes se utiliza o símbolo  $E_{LUMO}$  em lugar de  $E_c$ , energia da banda de condução.

Um OLED como apresentado anteriormente na seção 1.4, consiste de um contato transparente (ITO) injetor de buracos, um filme orgânico transportador de buracos (HTL) formando uma heterojunção com um filme orgânico transportador de elétrons (ETL) e luminescente e por último um metal injetor de elétrons. A análise desta estrutura assume que, ao ser aplicada uma voltagem suficiente para gerar EL, a altura da barreira de potencial metal-orgânico se torne suficientemente pequena para que a corrente esteja limitada pelas propriedades dos filmes orgânicos. Como os ETL são materiais com uma mobilidade de elétrons menor que a mobilidade para buracos em HTL e como os compostos usados como HTL são preferencialmente condutores de buracos, espera-se que a corrente de elétrons domine o transporte de cargas, com os buracos sendo injetados no filme ETL e se recombinando com os elétrons em uma faixa estreita dentro do ETL. O HTL adjacente tem mobilidade de buracos suficientemente alta para permitir o transporte de buracos do ânodo para a interface ETL/HTL e alguns buracos irão se difundir no filme ETL recombinando radiativamente com os elétrons. O remanescente da recombinação irá decair não radiativamente na heterojunção orgânica.

Para baixas voltagens, é esperada uma condução ôhmica de baixa-mobilidade via cargas livres geradas termicamente para dominar a contribuição das cargas injetadas. Neste caso, a densidade de corrente  $J$  é descrita por:



$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (2.12)$$

onde  $q$  é a carga eletrônica,  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron,  $n_0$  é a densidade de cargas de fundo geradas termicamente,  $V$  é a voltagem aplicada e  $d$  é a espessura do filme ETL. Por outro lado, se  $n_0$  é desprezível em comparação com a densidade de carga injetada  $n_{inj}$  e o nível de Fermi  $E_F$  (nível de energia acima do qual não há estados ocupados a  $T = 0$  K) é localizado abaixo da energia das armadilhas, é observada uma densidade de corrente SCL descrita por [46]:

$$J = \left(\frac{9}{8}\right) \mu_n e \frac{V^2}{d^3} \quad (2.13)$$

Portanto é esperado que a condução ôhmica domine em baixas voltagens e para filmes espessos.

Para entender completamente a condução em OLEDs, tem-se que considerar a influência das armadilhas na banda proibida do filme orgânico. Quando a tensão é aumentada, o quase-nível de Fermi  $E_n$  se nivela com o LUMO, com um aumento da densidade de elétrons injetados. As armadilhas abaixo de  $E_n$  são preenchidas e reduzem a densidade disponível de armadilhas vazias aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons,  $\mu_{eff} = \mu_n(n_{inj}/n_t)$ . Onde,  $n_t$  é a densidade de carga nas armadilhas. Neste regime de TCL, é observada uma dependência maior da lei de potências para a corrente e voltagem. É assumido que as energias das armadilhas são distribuídas exponencialmente na banda proibida do ETL, em relação às energias dos orbitais moleculares e o quase-nível eletrônico de Fermi [46], tal que a densidade de armadilhas por unidade de energia centrada em  $E$  é determinada por:

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t}\right) \exp\left(\frac{E - E_{LUMO}}{kT_t}\right) \quad (2.14)$$

onde,  $E_{LUMO}$  é nível de 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 das armadilhas (isto é,  $T_t = E_t/k$ , onde  $E_t$  é a energia característica da armadilha). Se  $T_t \gg T$ , temperatura ambiente, pode-se assumir que as armadilhas abaixo do nível de quase-Fermi estão cheias e vazias acima destes. Nesta aproximação a função de Fermi-Dirac é tomada como uma função degrau.

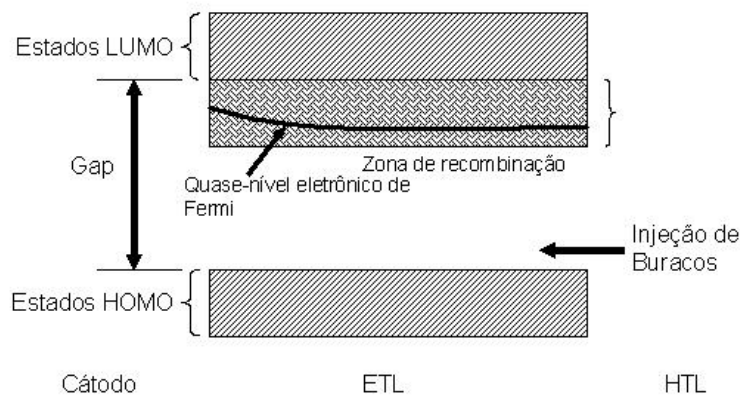


Figura 18 - Esquema mostrando a distribuição exponencial das armadilhas em um ETL, em relação às energias dos orbitais moleculares e ao quase-nível eletrônico de Fermi.

Uma derivação analítica completa da característica J-V para a distribuição na eq. 2.14 foi desenvolvida previamente [24]. Foi encontrado, que para altas injeções de corrente, a ocupação das armadilhas abaixo dos níveis de quase-Fermi resulta em uma corrente governada pela densidade e distribuição da energia das armadilhas. A densidade de corrente para uma injeção unipolar de elétrons em ETLs é então dada por:

$$J_{TCL} = N_{LUMO} m_i q^{(1-m)} \left( \frac{\epsilon m}{N_t (m+1)} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad (2.15)$$

onde  $m = T_t/T$  e  $N_{LUMO}$  é a densidade de estados na banda LUMO. Das eq. 2.15 e eq. 2.14, a transição entre o regime de condução ôhmica para o regime de condução limitada por armadilhas de cargas acontece para uma voltagem  $V_{? -T}$ :

$$V_{\Omega-T} = \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \frac{(qN_t d^2 / m \epsilon)(m+1)^{(2+1/m)}}{(2m+1)^{(1+1/m)}} \approx \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \left( \frac{qN_t d^2}{\epsilon} \right) \quad (2.16)$$

onde a segunda expressão é válida para  $m$  grande. Quando as armadilhas estão completamente cheias, estas já não influenciam o transporte de elétrons e o filme se comporta mais uma vez como um condutor ideal de corrente limitada por carga espacial SCL. Isto acontece para uma voltagem:

$$V_{TCL-SCL} = \frac{en_0 d^2}{\epsilon} \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right) \left( \frac{N_t}{n_0} \right)^m \left[ \frac{9}{8} \left( \frac{m+1}{m} \right)^m \left( \frac{m+1}{2m+1} \right)^{m+1} \right]^{1/(m-1)} \quad (2.17)$$

onde  $e$  é a carga elementar do elétron.

A dependência funcional da característica  $J-V$  é calculada usando uma aproximação regional [46], que no regime de TCL depende da distribuição de energia das armadilhas. Por exemplo, uma distribuição uniforme (o caso limite da distribuição exponencial para  $T_t$  muito grande) produz uma dependência exponencial da corrente em função da voltagem. Embora a distribuição exata das armadilhas em um filme fino orgânico seja mais complexa que estas considerações, foi mostrado que a distribuição exponencial é uma boa aproximação para os dados observados em antraceno [47], tetraceno [48] fitalocaina [31] e CdS [49].

### 2.1.5.

#### Eletroluminescência em OLEDs

Foi reportado na literatura que as propriedades ópticas de sólidos orgânicos com baixa mobilidade são dominadas por éxcitons de Frenkel

de pequeno raio [50]. O éxciton de Frenkel corresponde a um par elétron-buraco localizado sobre uma molécula simples. Seu raio é comparável ao tamanho da molécula ou menor que à distância intermolecular.

Assim, para entender o comportamento da EL em OLEDs moleculares, foi assumido que esta é originada da geração e subsequente recombinação de éxcitons radiativos de Frenkel em camadas ETL. Estes éxcitons são formados por elétrons localizados nas armadilhas de densidade  $N_t$ , com uma distribuição definida pela eq. 2.14 e buracos injetados através do HTL. A recombinação radiativa acontece principalmente em uma região localizada até ao limite de difusão dos buracos perto da heterojunção orgânica. A geração de EL em OLEDs moleculares é então semelhante ao processo de associação de centros doador-aceitador dos quais se origina a luminescência de complexos metálicos II-VI: por exemplo no caso do sulfeto de zinco dopado com cobre (ZnS:Cu) [51].

Levando em conta o processo de recombinação, podemos considerar que o fluxo de emissão eletroluminescente,  $\Phi_{EL}$ , é proporcional à taxa de recombinação radiativa destes estados localizados  $r$  e conseqüentemente à taxa de recombinação de portadores minoritários que no caso dos ETLs são buracos. A Figura 19 mostra o diagrama de energia proposto para OLEDs, ilustrando o processo de recombinação junto com a posição do níveis quase-Fermi dos elétrons e buracos ( $E_n$  e  $E_p$ , respectivamente) com uma alta injeção de corrente.

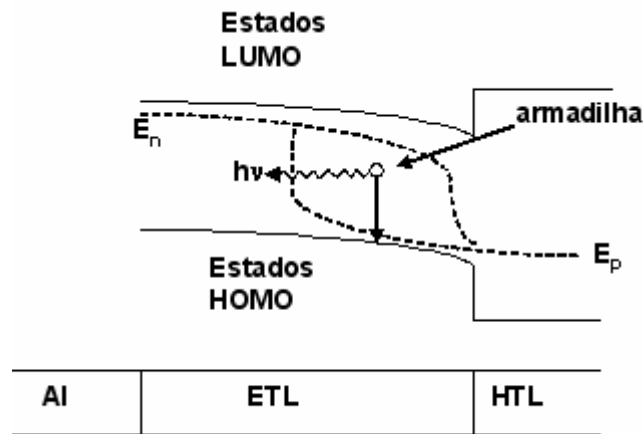


Figura 19 - Diagrama esquemático mostrando a relaxação de elétrons aprisionados em um sistema orgânico ETL (camada transportadora de elétrons e eletroluminescente) com buracos como portadores minoritários, para formar uma distribuição de éxcitons de Frenkel na banda proibida do ETL, que pode se recombinar e decair radiativamente. Temos que  $E_n$  e  $E_p$  são as posições dos níveis quase Fermi para os elétrons e buracos respectivamente.

Definindo,  $p(x)$  como a concentração de buracos nos filmes de ETL e  $t_p(x)$  como a meia vida de buracos, onde  $x$  é a distância até o eletrodo de injeção de elétrons. Podemos determinar a taxa de recombinação  $r(x)$  dependente da posição:

$$r(x) = \frac{p(x)}{t_p(x)} \quad (2.18)$$

De acordo com as estatísticas de recombinação de Shockley-Read-Hall no auto estado, onde é assumido que a recombinação é dependente da ação de defeitos [52], tem-se que:

$$\frac{1}{t_p(x)} = \int_{E_{HOMO}}^{E_{LUMO}} dE \frac{J s_p N_t(E) / q N_{LUMO}}{\exp[(E_n(x) - E_{LUMO}) / kT] + \exp[(E - E_{LUMO}) / kT]} \quad (2.19)$$

onde  $s_p$  é a seção eficaz de captura dos buracos, assumida por simplicidade, como sendo independente da temperatura. Se  $n(x)$  é a densidade de elétrons no LUMO, então:

$$E_n(x) = E_{LUMO} - kT \ln \left( \frac{n(x)}{N_{LUMO}} \right) \quad (2.20)$$

A eq. (2.19) pode ser resolvida através de integração numérica. Pode-se calcular  $n(x)$  usando o modelo de aproximação regional, resolvendo simultaneamente a equação de Poisson e de continuidade sujeita às condições de limite de campo elétrico zero ( $x = 0$ ) [46]. Obtém-se  $I/t_p(x)$  que pode ser aproximado por:

$$\frac{1}{t_p(x)} \cong \frac{x/d}{t_p(d)} \quad (2.21)$$

A densidade de buracos  $p(x)$  pode ser calculada usando a equação de continuidade de auto estado:

$$\frac{p(x)}{t_p(x)} = D_p \frac{d^2 p(x)}{dx^2} - m_p \frac{d}{dx} [p(x)F(x)] \quad (2.22)$$

onde  $D_p$  é a constante de difusão de buracos,  $m_p$  é a mobilidade dos buracos e  $F(x)$  é o campo elétrico dependente da posição no filme ETL. Com altas taxas de injeção de portadores de carga, a corrente de deriva é dominante (segundo termo no lado direito na eq. 2.22). O campo elétrico no limite de TCL é calculado usando a aproximação regional [46], de onde:

$$F(x) = F(d) \left( \frac{x}{d} \right)^{m/(m+1)} \approx \frac{x F(d)}{d} \quad (2.23)$$

para  $m \gg 1$ , que é típico para os materiais considerados neste trabalho. A eq. 2.21 só é válida para  $x \sim d$ . Substituindo a eq. 2.23 na eq. 2.22;

$$\frac{xp(x)}{t_p(d)} = -m_p F(d) \frac{d}{dx} [xp(x)] \quad (2.24)$$

que pode ser resolvida obtendo-se uma expressão aproximada de  $p(x)$  válida pra regiões em que  $x=d$ , ou seja:

$$p(x) = p(d) \frac{d}{x} \exp\left(\frac{x-d}{m_p F(d) t_p(d)}\right) \quad (2.25)$$

onde,

$$p(d) = N_{HOMO} \exp[(E_{HOMO} - E_p) / KT] \quad (2.26)$$

é a densidade de buracos na heterojunção orgânica,  $E_p$  é o nível quase-Fermi dos buracos e  $N_{HOMO}$  é a densidade de estados no HOMO. A taxa de recombinação total,  $R$ , por unidade de área é então:

$$R = \int_0^d \frac{p(x)}{t_p(x)} dx \approx p(d) m_p F(d) \quad (2.27)$$

A produção total de EL é uma parte desta recombinação radiativa. A razão da radiatividade à recombinação total é a eficiência eletroluminescente  $h_{EL}$ , que é medida como uma função da temperatura. A dependência do fluxo EL com a temperatura é:

$$\Phi_{EL}(T) = \alpha h_{EL}(T) R = \alpha h_{EL}(T) p(d) m_p F(d) \quad (2.28)$$

onde foi incluído o fator de eficiência adicional  $\alpha$ , o qual inclui perdas que não exibem dependência com a temperatura (e.g., devido aos efeitos estatísticos de spin, transições de não-radiativas de pequena energia etc.).

## **2.2.**

### **Determinação dos níveis HOMO e LUMO dos materiais orgânicos**

#### **2.2.1.**

##### **Introdução**

Existem atualmente técnicas bem estabelecidas para a obtenção dos níveis HOMO e LUMO de materiais moleculares. Através de análises de superfície utilizando a técnica de espectroscopia de fotoemissão por ultravioleta (UPS) é possível determinar diretamente o nível HOMO dos sistemas orgânicos.

Uma outra maneira de se obter os níveis energéticos HOMO/LUMO é através de técnicas eletroquímicas, onde os parâmetros eletroquímicos podem ser diretamente relacionados com os níveis energéticos. Estas técnicas são bem mais simples e de baixo custo, de forma que podem ser usadas em trabalhos de rotina.

A seguir é apresentada uma teoria adaptada para a correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos, obtidos pela técnica de voltametria cíclica e os níveis HOMO/LUMO. Originalmente esta teoria foi descrita para medidas em materiais orgânicos em solução. Neste trabalho nós realizamos as medidas nos materiais em forma de filme fino (arranjo molecular próximo ao utilizado em dispositivos).

#### **2.2.2.**

##### **Obtenção dos parâmetros eletroquímicos**

Parâmetros eletroquímicos como potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica ( $\chi$ ), obtidos pela técnica de voltametria são importantes para entender e controlar as propriedades elétricas e ópticas dos materiais usados na fabricação dos dispositivos. Por exemplo, a diferença entre IP e  $\chi$  nos fornece o valor da  $E_g$  que é associada às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas destes materiais.



Estes parâmetros são utilizados para construir o diagrama de energia de dispositivos orgânicos [53], como por exemplo apresentado na Figura 14. O diagrama de energia é importante para desenvolver e entender o desempenho dos dispositivos. Os valores de IP e  $\chi$  são diretamente relacionados aos níveis HOMO/LUMO dos materiais orgânicos e assim, permitem determinar a barreira de energia interfacial [17].

A relação entre os diversos parâmetros eletroquímicos considerando uma estrutura de níveis simplificada é apresentado esquematicamente na Figura 20.

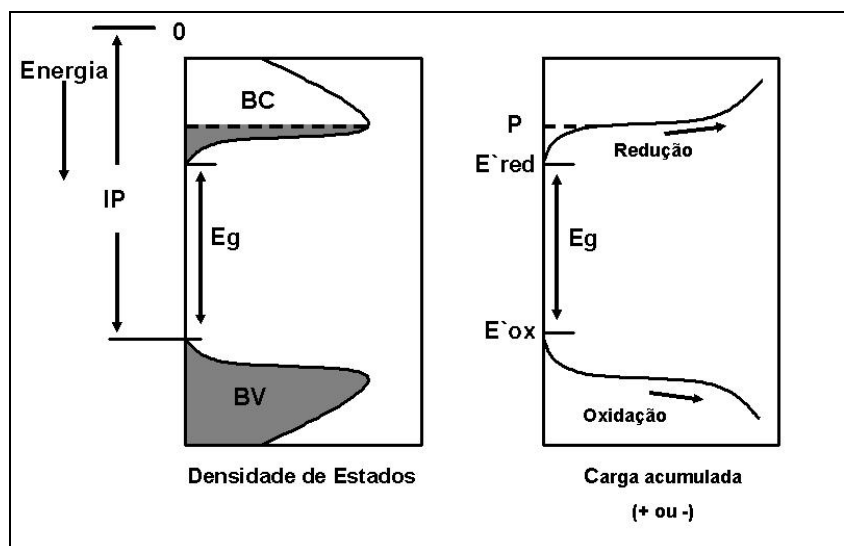


Figura 20 - Relação entre o potencial eletroquímico,  $E'_{ox}$  e  $E'_{red}$ , potencial de ionização IP e banda proibida  $E_g$ , de um estrutura de bandas de uma molécula.

No lado esquerdo, a densidade de estados é obtida para duas bandas, a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB). A banda proibida ( $E_g$ ) é a diferença de energia entre o topo de banda de valência e o fundo da banda de condução; o potencial de ionização (IP) é a energia entre o nível de vácuo e a banda de valência. No lado direito da Figura 20, os potenciais para uma redução ou ciclo de oxidação como uma função de acumulo de carga é mostrado esquematicamente [54].

Rigorosamente, a existência de bandas de valência e condução exige que os portadores de carga sejam descritos por funções de Bloch

que pressupõem uma periodicidade unidimensional na sua distribuição [55]. Cadeias orgânicas reais estão distantes desta condição perfeita, apresentando de fato vários defeitos conformacionais que quebram a conjugação produzindo desordem no arranjo espacial e nos níveis de energia. Aparte de moléculas isoladas, valores de IP local e  $\chi$  são influenciados por efeitos de polarização e relaxamento estrutural. Com estas condições, os materiais orgânicos não apresentam uma banda como em um semiconductor inorgânico cristalino; há somente intervalos de energia com uma densidade alta de estados energeticamente distribuídos que correspondem ao HOMO ou LUMO das moléculas. Uma desordem maior na distribuição dos estados implica em uma distribuição mais larga.

Apesar das diferenças é possível fazer uma analogia com os conceitos aplicados aos semicondutores inorgânicos: os limites de densidade alta, HOMO e LUMO, são chamados de banda de valência e de condução orgânica, respectivamente. O transporte de carga neste sistema não-ideal acontece então por um mecanismo de “saltos” (mecanismo quântico de tunelamento por fono-assistência).

No caso do processo de oxidação, nenhuma carga será removida do eletrodo (filme fino orgânico) até a voltagem aplicada não alcançar um valor de potencial o qual corresponde ao estado ocupado mais alto na banda de valência. Com o aumento da voltagem, cada vez mais estados são esvaziados. O contrário também ocorre durante o ciclo de redução.

Sendo possível a oxidação e redução no mesmo sistema de eletrólito (sistema reversível), a diferença entre os dois potenciais, de redução e de oxidação, deve corresponder ao valor de energia da banda proibida e pode ser comparado diretamente com gap óptico [54]. Em alguns casos somente a redução ou a oxidação é observada. Além disso, para correlacionar a oxidação e os potenciais de redução com o IP e  $\chi$ , respectivamente, os processos eletroquímicos devem manter a estrutura molecular do material em exame, isto é, nenhuma degradação da molécula deve acontecer. Neste caso, a oxidação ou redução não pode ser relacionada ao potencial de redução pela perda ou captura de um elétron, mas sim, para processos como dissociação de ligações na

estrutura molecular como um todo. A injeção de portadores tem que converter a molécula em um íon orgânico.

Para garantir que efeitos de relaxação, causados pelo transporte de íon para dentro e fora do filme durante o processo de redução sejam minimizados, deve-se usar apenas o potencial do processo de oxidação. Neste momento a molécula começa a ser oxidada e o transporte de íon não causará grandes mudanças na estrutura.

Para transpor o comportamento de redução e estimar o potencial de ionização e a eletroafinidade (capacidade de receber elétrons), é necessário relacionar os potenciais eletroquímicos com o nível do vácuo relacionado com o IP e  $\chi$ . É conveniente se referir aos valores potenciais (E) para o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) e assim, corrigir a referência para o nível do vácuo. A conversão do SHE para a escala do vácuo pode ser realizada por meios teóricos e meios experimentais. Neste caso, se obtém uma energia correspondente de E, com referência o SHE, de aproximadamente  $-4.6 \pm 0.1$  eV na escala do vácuo [56]. É importante considerar que esta estimativa varia muito pouco entre os trabalhos estudados [57], mas a média é 4.6 eV [58]

Assumindo a validade da diferença de valores, expressando os potenciais em volts nós podemos escrever:

$$E_{\text{SHE}} \cong E_{\text{vac}} + 4.6 \quad (2.30)$$

onde  $E_{\text{SHE}}$  é o potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e  $E_{\text{vac}}$  o potencial do vácuo. Levando-se em conta a correção para o caso onde Ag/AgCl é usado como a eletrodo de referência, o potencial é expresso como;

$$E_{\text{Ag/AgCl}} \cong E_{\text{SHE}} - 0.2 \cong E_{\text{vac}} + 4.4 \quad (2.31)$$

É então possível, tendo o potencial de oxidação  $E_{\text{ox}}$  relativo a Ag/AgCl, calcular o potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo:

$$E_{ox} = E'_{ox} + E_{Ag/AgCl} \cong E'_{ox} + E_{vac} + 4,4 \quad (2.32)$$

Assumindo que  $E_{vac}=0$ , nós podemos calcular o potencial de ionização,  $IP = eE_{ox}$  (onde  $e$  é a carga elementar), que permite determinar o nível do HOMO em um diagrama de energia, correlacionando com outras energias, como as funções de trabalho de um cátodo e ânodo. De um modo semelhante, pode se obter  $\chi$  se for possível determinar experimentalmente  $E_{red}$  (potencial de redução).

Na Figura 21 é mostrado um voltamograma típico de um filme de dipiridamol, onde é indicada a posição onde se obtém o valor do IP.

Os potenciais de absorção são encontrados na posição de máxima absorção e são diretamente relacionados com a eq. 2.32.

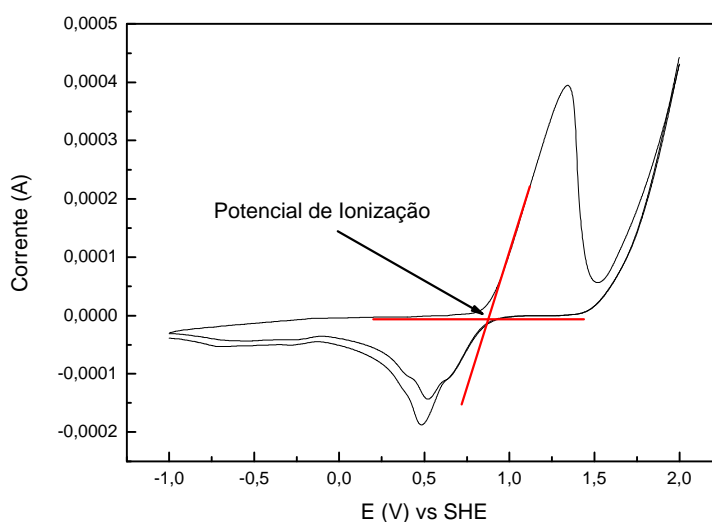


Figura 21 - Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização, em destaque o ponto onde se determina o IP.

### 2.2.3.

#### Eletródos quimicamente modificados

Em todas as medidas realizadas neste trabalho foi usada uma faixa de tensão acima do potencial permitido para a configuração escolhida.

Por exemplo, a escolha da solução de KCl como eletrólito e o eletrodo de trabalho o grafite, limitava a faixa de varredura de -1 V a 1 V. O fato de que o filme orgânico analisado é depositado na interface eletrodo de trabalho/solução, permite o uso de uma faixa de potencial de varredura, sem o aparecimento de picos de hidrogênio ou oxigênio provenientes da dissociação da água. De certa forma foi criado um novo eletrodo com a inclusão do filme orgânico, um eletrodo quimicamente modificado (EQM).

O termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido por Murray e colaboradores para designar eletrodos com espécies imobilizadas sobre a superfície de eletrodos convencionais tais como platina e carbono, com o objetivo de pré estabelecer e controlar a natureza físico-químico da interface eletrodo-solução [59]

Basicamente a modificação da superfície de eletrodo visa à imobilização de espécies eletroquimicamente ativas (geralmente aquelas cujo comportamento químico e eletroquímico são bastantes conhecidos em solução), de modo que o eletrodo passe a apresentar as mesmas propriedades químicas, eletroquímicas, ópticas, dentre outras da espécie imobilizada [60]. Dessa forma, é possível a construção de uma interface eletroquímica de maneira racional e obter a reatividade e a seletividade desejada para as aplicações de interesse, tornando possível o projeto de eletrodos feitos sob medida para uma determinada aplicação.

Os EQMs são muito úteis em situações onde as espécies a serem analisadas requerem a aplicação de altos sobrepotenciais em eletrodos convencionais, havendo dessa forma um aumento do efeito de interferentes, através da oxidação ou redução de outras espécies presentes no meio e também do próprio solvente.

## 2.3.

### Transição Vítreia

#### 2.3.1.

##### Introdução

Os materiais orgânicos utilizados na produção de OLEDs são muito suscetíveis a variações de temperatura. Muitas vezes a degradação do dispositivo se deve ao aquecimento resultante da passagem de corrente (efeito Joule). Para conhecer os limites de temperatura no qual os dispositivos podem funcionar, deve-se realizar uma caracterização térmica dos materiais orgânicos. O limite de temperatura para um bom funcionamento do dispositivo é diretamente relacionado com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais orgânicos utilizados.

A transição vítrea  $T_g$  é caracterizada pela temperatura de passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural [61]. A parte amorfa do material é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea. Abaixo da  $T_g$ , o material não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de átomos ou moléculas.

Para os OLEDs de pequenas moléculas é importante conhecer a  $T_g$  pelo fato de que estas “cristalizam” a temperaturas muito baixas. Estas transformações cessam o transporte de cargas degradando o dispositivo [62, 63, 64].

A  $T_g$  é uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades dos materiais são alteradas em função de variações térmicas e tais mudanças ocorrem em faixas definidas de temperatura. Por exemplo, propriedades estruturais são altamente sensíveis a variações térmicas e podem indicar a  $T_g$ .

### 2.3.2.

#### A natureza da transição vítrea

Na temperatura de transição vítrea, durante um resfriamento, um material passa de um líquido super-resfriado ou estado “borrachoso” para um estado sólido. A  $T_g$  também ocorre no sentido inverso, no aquecimento. No estado líquido, as moléculas podem se mover umas em relação às outras. Ocorrem então, os chamados rearranjos cooperativos. No estado vítreo, estes rearranjos estão “congelados”.

Os rearranjos cooperativos acontecem com uma determinada taxa e, por esta razão, têm uma frequência característica. As frequências dos rearranjos são menores para temperaturas mais baixas, isto é, os rearranjos ocorrem mais vagorosamente.

Dois tipos de transições vítreas podem ser observados:

1 - Vitrificação: se a temperatura é diminuída, os rearranjos cooperativos se congelam e é observada a transição do líquido para o estado sólido. O tempo de observação é determinado pela taxa de resfriamento; para altas taxas o tempo é menor.

2 - Transição vítrea dinâmica: esta  $T_g$  é observada quando a frequência de medição corresponde aproximadamente à frequência característica dos rearranjos cooperativos. Em outras palavras, se um material é analisado em uma frequência alta (ex.: stress mecânico), ele torna-se rígido, porque os rearranjos cooperativos não podem seguir a frequência medida. Se o stress é aplicado mais lentamente (a frequências baixas), o material torna-se macio na mesma temperatura.

### 2.3.3.

#### Fatores que podem alterar a $T_g$ em sistemas orgânicos

O valor da  $T_g$  será maior quando todo e qualquer fator possa levar a um aumento das forças intermoleculares secundárias e à rigidez da molécula ou cadeia polimérica. Veja abaixo, alguns fatores estruturais que podem causar tal aumento:

a) Rigidez/Flexibilidade da Cadeia Principal:

A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal vai promover rigidez à mesma, tendendo a aumentar a Tg. O PET (polietilentereftalato), Figura 22, é um exemplo de polímero que possui um grupamento rígido. Trata-se do grupo p-fenileno, que tem suas duas ligações fixas dentro do plano definido pelo anel benzênico;

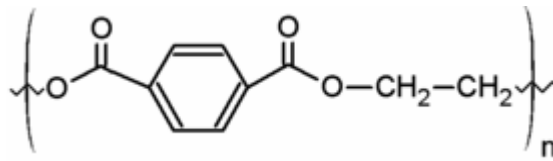


Figura 22 - Representação estrutural do PET.

b) Polaridade:

A existência de grupos polares tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias. Portanto, a presença de polaridade aumenta a Tg. Quanto maior a polaridade, maior a Tg. Os grupos mais polares são aqueles que envolvem a carbonila e o valor da sua polaridade será maior ou menor em função do tipo de átomo ligado lateralmente ter a tendência de doar (N) ou retirar (O) elétrons;

c) Grupo lateral:

Um grande grupo lateral tende a ancorar a cadeia, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, ou seja, aumenta a Tg proporcionalmente ao seu volume. Como exemplo, podemos citar o PVC (Policloreto de Vinila) onde o cloro (Cl) é o grupo lateral, Figura 23;



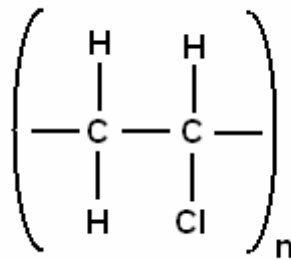


Figura 23 - Representação estrutural do PVC.

d) Simetria:

Se os grupos laterais forem dispostos de uma maneira simétrica em relação ao eixo da cadeia principal, não há um grande aumento na Tg. Isso permite movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo altos níveis de energia para que o estado da mobilidade seja atingido;

e) Copolimerização:

Em copolímeros alternados e aleatórios onde existe uma mistura forçada íntima a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte (co-monômero). Para esses tipos de copolímeros, o valor da Tg se situa ponderado entre os valores das Tgs apresentados pelos homopolímeros individuais;

f) Massa molecular:

Uma vez que a Tg é a temperatura onde o nível energético para a movimentação da cadeia é atingido, o aumento da massa molecular da cadeia, ou seja, aumento do comprimento da molécula a ser movimentada, tende a aumentar a Tg;

g) Ramificações:

A presença de ramificações implica em um aumento de pontas de cadeia gerando um aumento do volume livre. Isto facilita a movimentação das cadeias, reduzindo o nível energético para se atingir a mobilidade das mesmas, portanto, reduzindo a Tg.

## 2.4.

### Polarização na fluorescência

#### 2.4.1.

##### Introdução

A polarização na fluorescência foi descrita primeiramente em 1926 por Perrin. Weber [65], estabeleceu a teoria e desenvolveu o primeiro fluorímetro para medir fluorescência polarizada (FP).

A polarização (P) da fluorescência é definida pela seguinte equação:

$$P = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}} \quad (2.32)$$

onde  $I_{||}$  é a componente vertical da luz emitida e  $I_{\perp}$  é a componente horizontal da luz emitida de um fluoróforo quando excitado através de um plano vertical por luz polarizada. Como pode ser visto na equação acima, P (unidade de polarização) é uma grandeza adimensional e não depende na intensidade da luz emitida ou da concentração do fluoróforo.

É assumido (por simplicidade) que as direções em que a molécula prefere absorver luz e emitir são paralelas. Se a molécula está ancorada em um substrato de forma que todos os dipolos estejam alinhados em um plano vertical e nós iluminamos neste plano e que não seja permitido que as moléculas se movam, então a polarização observada será de 1 P, polarização total.

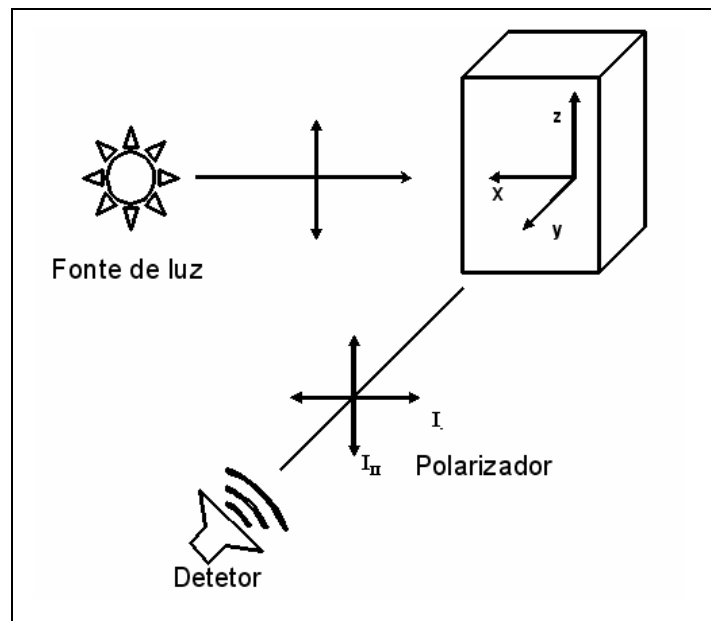


Figura 24 - Diagrama esquemático para medidas simples da polarização da fluorescência.

### 2.4.2.

#### Definições de polarização e anisotropia [65]

Um esquema básico para medidas de polarização ou anisotropia é ilustrado na Figura 24. A amostra é excitada com luz polarizada verticalmente em relação ao plano de incidência. O vetor elétrico da excitação é orientado paralelamente ao eixo z. A medida de intensidade é feita através de um polarizador. Quando o polarizador do detector é orientado paralelamente ( $II$ ) em relação ao polarizador de excitação à intensidade observada é  $I_{II}$ . Quando o polarizador do detector é posto perpendicular (-) a intensidade observada é  $I$ . No momento que assumimos estas intensidades podemos realizar a medida sem a interferência das propriedades de polarização dos componentes ópticos do sistema de medida.

A polarização ( $P$ ) é definida pela eq. 2.32 e a anisotropia ( $r$ ) e por:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2.33)$$

A polarização e a anisotropia estão relacionadas por meio de:

$$P = \frac{3r}{2+r} \quad (2.34)$$

$$r = \frac{2P}{3-P} \quad (2.35)$$

Para o caso da luz completamente polarizada  $I_{\perp} = 0$  e  $P = r = 1$ . Valores de  $P$  ou  $r$  iguais à unidade nunca são encontrados para sistemas fluorescentes em solução. Os valores são pequenos devido à dependência angular da fotoseleção. O dipolo elétrico do fluoróforo deve estar alinhado com o eixo  $z$  para absorver luz polarizada ao longo deste eixo. A probabilidade de absorção do dipolo é proporcional a  $\cos^2\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo que o dipolo de polarização faz com o eixo  $z$ . Conseqüentemente, excitações com luz polarizada resultam em uma população de fluoróforo excitados que são simetricamente distribuídos ao longo do eixo  $z$ . Para a luz natural ou não polarizada  $P = r = 0$ .

### 2.4.3.

#### **Método de mono canal (*single channel*)**

Este método é usado quando se utiliza um fluorímetro (equipamento utilizado para medir a fluorescência) que possui apenas um canal para medidas de emissão. O monocromador polariza parcialmente a luz incidente. Com isso a rotação do polarizador para uma posição vertical ou horizontal gera excitações com diferentes intensidades. Similarmente, o monocromador de emissão possui diferentes eficiências de reflexão para a luz polarizada verticalmente ou horizontalmente. Assim, se faz necessário uma calibração do equipamento para garantir que as

diferenças entre as intensidades não sejam provocadas por variações de eficiência do equipamento.

Para excitação polarizada verticalmente a intensidade observada será:

$$I_{VV} = KS_V I_{II} \quad (2.36)$$

$$I_{VH} = KS_H I_{\perp} \quad (2.37)$$

onde,  $I_{VV}$  corresponde à excitação com polarização vertical e emissão polarizada verticalmente,  $I_{VH}$  corresponde à excitação polarizada horizontalmente e emissão polarizada verticalmente,  $S_V$  e  $S_H$  são as sensibilidades do canal de emissão para as componentes vertical e horizontal respectivamente e  $K$  é um fator de proporcionalidade para o rendimento quântico do fluoróforo. Dividindo eq. 2.36 pela eq. 2.37, temos:

$$\frac{I_{VV}}{I_{VH}} = \frac{S_V}{S_H} \frac{I_{II}}{I_{\perp}} = G \frac{I_{II}}{I_{\perp}} \quad (2.38)$$

onde  $G$  é um fator de proporcionalidade entre a sensibilidade do equipamento para luz polarizada verticalmente e horizontalmente.

Quando o  $G$  é conhecido se pode determinar a razão  $I_{II} / I_{\perp}$ , utilizando:

$$\frac{I_{VV}}{I_{VH}} = \frac{1}{G} = G \frac{I_{II}}{I_{\perp}} \quad (2.39)$$

A anisotropia é obtida então por:

$$r = \frac{(I_{II} / I_{\perp}) - 1}{(I_{II} / I_{\perp}) + 2} \quad (2.40)$$

que pode ser usada na forma:

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \quad (2.41)$$

Agora substituindo à eq. 2.37 na eq. 2.34, obtemos a forma para o cálculo de  $P$ :

$$P = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + GI_{VH}} \quad (2.42)$$

Com isso é possível calcular  $P$  com o cuidado de que o resultado não seja mascarado por discrepâncias experimentais.

## 2.5.

### Referências bibliográficas do capítulo 2

---

[1] J. Kido, K. Nagai e Y. Okamoto, *Journal of Alloys and Compounds*, 192 (1993) 30.

[2] N. Takada, T. Tsutsui e S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L863.

[3] C. W. Sabor e S. A.M. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* 51(1987) 913.

[4] C. W. Sabor e S. A. VanSlyke e C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3610.

[5] C. Adachi, T. Tsutsui e S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990)799.

[6] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui e S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 1812.

[7] Kido, M. Kimura e K. Nagai, *Science*, 267 (1995) 1332.

[8] W. G. Quirino et al. *Thin Solid Films*, 494 (1-2) (2006) 23.

[9] P. E. Burrows e S. R. Forrest, *App. Phys. Lett.* 64 (1993) 2285.

[10] D. R. Lamb, *Electrical Conduction Mechanism in Thin Insulating Films*, Methulen and Co, Lodon, 1967.

[11] R. H. Fowler e L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 119 (1928) 173.

---

[12] A. J. Heeger et al. *Rev. Modern. Phys.* 60 (1988) 781.

[13] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* 75 (3) (1994) 1656.

[14] K.C. Kao e W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon, Oxford, 1981.

[15] R. Dalven, *Introduction to Applied Solid State Physics*, Plenum, NY, 2<sup>o</sup> Edição, 1990.

[16] R. Valaski et al. *Thin Solid Films*, 415 (2002) 206.

[17] L. S. Roman et al. *J. Chem. Phys.* 105 (23) (1996) 10614.

[18] P. Canet et al. *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 2423.

[19] P. E Burrows et al. *J. Appl. Phys.* 79 (10) (1996) 7991.

[20] A. K. Hassan e R. D. Gould, *J. Phys. D* 22, (1989) 1162.

[21] A. Rose, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1538.

[22] M. A. Lampert, *RCA Review.* 20 (1959) 682.

[23] R. W. Smith e A. Rose, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1531.

[24] M. A. Lampert, *Phys. Rev.* 103 (1956) 1648.

[25] P. Mark e W. Helfrich, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 205.

[26] R. W. Smith, *RCA Review.* 20 (1959) 69.

[27] H. P. D. Lanyon, *Phys. Rev.* 130 (1963) 134.



- 
- [28] A Sussman, J. Appl. Phys. 38 (1967) 2748.
- [29] B. B. Ismail e R. D. Gould, Phys. Stat. Soli. (a), 115 (1989) 237.
- [30] A. Bhattacharjee e B. Mallik, Ind. J. Phys. A, 66 (1989) 369.
- [31] A. Ahmad e R. A. Collins, Thin Solid Films, 217 (1992)75.
- [32] A. K. Hassan e R. D. Gould, Int. J. Electron, 73 (1992)1047.
- [33] H. Antoniadis et al. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 3281 (994) 377.
- [34] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, B. R. Hsieh, App. Phys. Lett. 65 (1994) 2030.
- [35] R. N. Marks et al. Synth. Met. 55 (1993) 4128.
- [36] C. C. Wu et al. Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 653.
- [37] L. B. Schein e D. W. Marrom, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 87 (1982) 1.
- [38] T. Holstein, Ann. Phys. 8 (1959) 343.
- [39] P. G. LeComber e J. Mort Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors ( Academic, NY, 1972).
- [40] S. Sreepathi Rao et al. Mater. Sci. Eng. B, 8 (1991) 125.
- [41] N. R. Couch, C. M. Montgomery e R. Jones, Thin Solids Films, 135 (1986) 173.

---

[42] M. H. Nathoo e A. K. Jonscher, J. Phys. C, 4 (1971) L301.

[43] E. Aminaka, T. Tsutsui e S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 1061.

[44] S. Egusa, A. Miura, N. Gemma e M. Azuma, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 2741.

[45] S. R. Forrest e F. F. So, J. Appl. Phys. 64 (1988) 399.

[46] M. A. Lampert e P. Mark, Current Injection in Solids (Academic, NY 1970).

[47] W. Helfrich e F. R. Lipsett, J. Chem. Phys. 43(1965) 12.

[48] R. Signerski e J. Kalinowski, Thin Solid Films, 75 (1981) 151.

[49] H. B. De Vore, RCA Rec. 20 (1959) 79.

[50] E. A. Silinsh, Organic Molecular Crystals (Spring, Berlin, 1980)

[51] J. S. Frener e F. E. Williams, J. Phys. Radium, 17 (1956) 667.

[52] W. Shockley e W. T. Read, Phys. Rev. 87 (1952) 835.

[53] S. Janietz et al. Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2453.

[54] H. Eckhardt, L. W. Shacklette, K. Y. Jen e R. L. Elsenbaumer, J. Chem. Phys. 91 (1989) 1303.

[55] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (3<sup>rd</sup>. ed, John Wiley and Sons, NY, 1968).

---

[56] A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications* (Wiley, Nk, 1980).

[57] S. J. Trasatti, *Electroanal Chem* 150 (1983) 1.

[58] J. O`M. Bockris e S. Khan, *Surface Electrochemistry – A Molecular Level Approach* (Plenum Press, NY, 1983).

[59] R. P. Moses, P. Wier e R. W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.

[60] R. W Murray e A. J. Bard (Ed.) in “ *Electroanalytical Chemistry*”, (vol. 13, NY, 1984).

[61] Sebastião V. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros*, (Editora Artliber, USERCOM - Publicação Semestral)

[62] S. Berleb, A. G. Mückl, W. Brütting e M Schoerer, *Synth. Met.*, 11-112 (2000) 341.

[63] M. Carrardet al. *Thin Solid Films*, 352 (1999) 189.

[64] Nan-Xing Huet al. *Synth. Met.*, 111-112 (2000) 421.

[65] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Press, NY, 1983).