



*INJEÇÃO E TRANSPORTE DE PORTADORES
EM
DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS
ORGÂNICOS E INORGÂNICOS*

Isnaldo José de Souza Coêlho.

Recife, 26 de Agosto de 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

INJEÇÃO E TRANSPORTE DE PORTADORES
EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS
ORGÂNICOS E INORGÂNICOS

por

ISNALDO JOSÉ DE SOUZA COÊLHO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica
da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos
para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica.

ORIENTADOR: JOAQUIM FERREIRA MARTINS-FILHO, PhD

CO-ORIENTADOR: CELSO PINTO DE MELO, PhD

Recife, Agosto de 2005

© Isnaldo José de Souza Coêlho, 2005

Coelho, Isnaldo José de Souza

Injeção e transporte de portadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos e inorgânicos / Isnaldo José de Souza Coelho. – Recife : O Autor, 2005.

xiii, 138 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Elétrica, 2005.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Engenharia elétrica – Fotônica. 2. Dispositivos semicondutores orgânicos – Curvas I-V – Emissores de luz orgânicos (OLEDs). 3. Dispositivos inorgânicos (RTDs) – Modelo original – Equação dos efeitos de fotocondutividade e retenção de cargas. I. Título.

**621.382
621.38152**

**CDU (2.ed.)
CDD (22.ed.)**

**UFPE
BC2005-505**



Universidade Federal de Pernambuco
Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO DE

ISNALDO JOSÉ DE SOUZA COELHO

TÍTULO

**"INJEÇÃO E TRANSPORTE DE PORTADORES EM
DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS E
INORGÂNICOS"**

A comissão examinadora composta pelos professores:
JOAQUIM FERREIRA MARTINS FILHO, DES/UFPE, FREDERICO DIAS
NUNES, DES/UFPE, CELSO PINTO DE MELO, DF/UFPE, VICTOR
PELLEGRINI MAMMANA, CENPRA e MURILO ARAÚJO ROMERO,
USP/SÃO CARLOS, sob a presidência do prof. Joaquim Ferreira Martins
Filho, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica,
consideram o candidato **ISNALDO JOSÉ DE SOUZA COELHO**
APROVADO.

Recife, 26 de agosto de 2005.


JOAQUIM FERREIRA MARTINS FILHO
Orientador e Membro Titular Interno


FREDERICO DIAS NUNES
Membro Titular Interno


CELSO PINTO DE MELO
Co-Orientador e Membro Titular Externo


VICTOR PELLEGRINI MAMMANA
Membro Titular Externo


MURILO ARAÚJO ROMERO
Membro Titular Externo

Pai... agora estou formado !

(Brasília, 1975)



*Dedico esta tese aos meus pais,
Inaldo de Souza Coêlho (in memoriam)
e Maria de Albuquerque Coêlho.*

Agradecimentos

Foram instituições essenciais para o desenvolvimento e a realização desse trabalho: o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE/DES-UFPE), pela estrutura organizacional e suporte aos traslados e participações em conferências; o Departamento de Física (DF-UFPE), através dos suportes laboratorial e técnico dispensados; o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo valioso suporte financeiro.

São profissionais dignos de destaque e dos mais sinceros agradecimentos: o Sr. Blenio J. Pereira da Silva, o Sr. Clécio G. dos Santos, o Sr. João Carlos C. de Albuquerque, a Sra. Maria Virgínia B. dos Santos, inesquecíveis colegas de trabalho, pelo apoio e empenho na manutenção da disponibilidade de equipamentos e recursos físicos; o Sr. Antonio Vaz de A. Cavalcanti, o Sr. Felipe Aquino, o Sr. Jayme D. Ribeiro, o Sr. Lucas Borges, o Sr. Ygo Batista, Sr. Danilo Carvalho e demais membros da “família Optanica”, pela coragem e pelo significativo envolvimento com a nobre causa empreendedora que transcende as fronteiras da Academia; as equipes dos Setores de Oficina Mecânica e de Manutenção do DF, pelo pronto atendimento às solicitações emergenciais.

Agradecimentos a nível pessoal são especialmente endereçados: ao Prof. Dr. Celso P. de Melo, pela co-orientação e pelo desprendimento no acesso aos recursos físicos de seu laboratório; ao Prof. Dr. Helinando Oliveira e a todos os demais integrantes do Grupo de Polímeros Não-Convencionais (PNC) do DF; ao Prof. Dr. Joaquim F. Martins Filho, pela orientação da Iniciação Científica, do Mestrado, e do Doutorado, pelas importantes discussões que levaram à concepção e sedimentação de muitas idéias, pelo apoio, pelas oportunidades e pela credibilidade depositadas; a todos os colegas do Grupo de Fotônica e do PPGEE, nomeadamente, Ana Luiza Rolim, Carmelo Bastos, Eric Arantes, Helder Alves, Luciana Salles, e Sérgio Campelo, pelo companheirismo e pelo apoio moral.

Eterna gratidão dispenso: aos meus amados pais Inaldo de Souza Coêlho (*in memoriam*) e Maria de Albuquerque Coêlho, irmãos Mariney Coêlho de Sousa, Marineyde Coêlho de Miranda, Marinalva Coêlho de Oliveira e Inaldo de Souza Coêlho Júnior, pelo apoio moral e pelos princípios que levarei por toda a vida; à minha esposa Sílvia Patrícia de Oliveira Souza Coêlho, pela dedicação, pelo apoio e encorajamento em todos os momentos; à nossa linda filha Juliana de Oliveira Souza Coêlho; e, finalmente, a todos os amigos que participaram direta ou indiretamente dessa grande conquista pessoal.

Resumo da Tese apresentada à UFPE como parte dos
requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica.

INJEÇÃO E TRANSPORTE DE PORTADORES EM DISPOSITIVOS OPTOELETRÔNICOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS

Isnaldo José de Souza Coêlho

Agosto/2005

Orientador: Joaquim Ferreira Martins Filho, PhD.

Co-orientador: Celso Pinto de Melo, PhD.

Área de Concentração: Fotônica

Palavras-chave: Dispositivos semicondutores, semicondutores orgânicos.

Número de Páginas: 151.

Os semicondutores orgânicos surgem como alternativa promissora aos materiais inorgânicos na tecnologia de fabricação de monitores de vídeo, viabilizando aplicações inovadoras. Vantagens tais como leveza, flexibilidade mecânica, variedade de cores e fácil processabilidade para produção em larga escala fizeram com que as telas orgânicas conquistassem seu espaço de destaque entre as demais tecnologias disponíveis atualmente. Nesse trabalho nós analisamos curvas $I-V$ estáticas típicas de LEDs orgânicos (OLEDs), a unidade fundamental das telas orgânicas, com o objetivo de desenvolver ferramentas adequadas para análise desses dispositivos. Com isso, demonstramos que os OLEDs se comportam efetivamente como diodos Schottky do ponto de vista eletrônico. Dois métodos de Engenharia usualmente aplicados para análise de diodos Schottky inorgânicos são adaptados para avaliação de OLEDs e uma técnica de caracterização elétrica alternativa, a Espectroscopia de Impedância, confirma a validade das hipóteses adotadas.

Na segunda parte da tese propomos um modelo original incluindo os efeitos da excitação luminosa no comportamento de dispositivos inorgânicos conhecidos como diodos de tunelamento ressonante (RTDs). Nosso modelo equaciona os efeitos de fotocondutividade e retenção de cargas, reconhecidamente responsáveis pelo deslocamento da curva $I-V$ estática desses dispositivos quando sua estrutura é submetida à excitação óptica. Simulações computacionais demonstram que o modelo teórico é capaz de ajustar as curvas experimentais com boa precisão.

Abstract of Thesis presented to UFPE as a partial fulfillment of the requirements for the PhD degree in Electrical Engineering.

INJECTION AND TRANSPORT OF CHARGE CARRIERS IN ORGANIC AND INORGANIC OPTOELECTRONIC DEVICES

Isnaldo José de Souza Coêlho

Aug/2005

Advisor: Joaquim Ferreira Martins Filho, PhD.

Co-advisor: Celso Pinto de Melo, PhD.

Area of Concentration: Photonics

Keywords: Semiconductor Devices, Organic Semiconductors.

Number of Pages: 151.

A novel promising display technology emerges with advent of the organic semiconductors for applications never thought earlier to their counterpart inorganic materials. Advantages such as light-weight, mechanical flexibility, broad spectrum of color gamut, and easy handle for production in scale made the organic screens to achieve the actual status among the competing technologies available. We analyze typical static curves of organic LEDs (OLEDs), the fundamental constituents of an organic screen, aiming to develop proper tools for analysis of processed samples. We present arguments to suggest that our OLEDs effectively behave as Schottky diodes under static electric characterization. Two Engineering methods, usually applied for inorganic Schottky diodes analysis, are shown to be also suitable for evaluation of OLEDs. As an alternative approach Impedance Spectroscopy measurements are employed to confirm that a Schottky-like type of behavior is adequate for modeling of OLEDs.

We also present a model to include the effects of light excitation for the inorganic devices known as resonant-tunneling-diodes (RTDs). Our approach takes into account both protoconductive and charge accumulation effects responsible for shifting their static $I-V$ curve when the structure is under light excitation. Computational simulations led to good agreement between the model and experimental results.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Semicondutores Orgânicos	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 ESCOPO DESTA TESE	2
1.3 POLIMEROS DE FORTE APELO TECNOLÓGICO	4
1.3.1 Um Novo Paradigma na Eletrônica Embarcada em Produtos	7
1.3.2 Especificidades dos Semicondutores Orgânicos	9
1.4 DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS: OLEDs	11
1.5 DIODOS DE TUNELAMENTO RESSONANTE: RTDs	16
Capítulo 2 – Injeção e Transporte em LEDs Orgânicos	17
2.1 INTRODUÇÃO.....	17
2.2 HIPÓTESES PRELIMINARES.....	18
2.2.1 Tunelamento: Teoria de Fowler-Nordheim	19
2.2.2 Emissão Termiônica: Teoria de Schottky	22
2.2.3 Modelo Eletrônico: Equação de Shockley	23
2.3 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS	25
2.3.1 Método Padrão	27
2.3.2 Método de Werner	28
2.3.3 Método de Norde	30
2.3.4 Método de Lien-So-Nicolet	32
2.3.5 Restrições Impostas aos Métodos de Engenharia	34
2.3.6 Curvas C-V e Espectroscopia de Impedância	36
2.4 MODELOS CORRELATOS	38
2.4.1 A Natureza dos Portadores de Carga	39
2.4.2 Mobilidade Efetiva	40
2.4.3 Efeito da Força Imagem	42
2.4.4 Correntes Limitadas por Carga Espacial	44
Capítulo 3 – Fabricação e Caracterização de OLEDs	45
3.1 INTRODUÇÃO	45
3.2 DETALHAMENTO FÍSICO EXPERIMENTAL	46
3.3 DETALHAMENTO QUÍMICO EXPERIMENTAL	48
3.3.1 Dispositivos da Série α	48
3.3.2 Dispositivos da Série β	49
3.3.3 Dispositivos da Série χ	50
3.3.4 Dispositivos da Série δ	51
3.3.5 Dispositivos da Série ε	52
3.4 DETALHAMENTO DA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ÓPTICA	53

Capítulo 4 – Análise e Discussão de Resultados	55
4.1 INTRODUÇÃO	55
4.2 HIPÓTESES FUNDAMENTAIS	56
4.3 ANÁLISES PRELIMINARES	57
4.4 ANÁLISE DE DADOS EXPERIMENTAIS	62
4.4.1 Análise da Série α pelo Método de Werner	62
4.4.2 Análise da Série β pelo Método de Werner	66
4.4.3 Análise da Série χ pelo Método de Werner	70
4.4.4 Análise da Série δ pelo Método de Werner	73
4.4.5 Análise da Série δ pelo Método de Lien-So-Nicolet	77
4.4.6 Análise da Série ε pelo Método de Werner	81
4.4.7 Análise da Série ε pelo Método de Lien-So-Nicolet	84
4.4.8 Análise da Série ε pelo Método de Caracterização AC	87
4.5 DISCUSSÕES E INTERPRETAÇÕES DOS RESULTADOS	91
4.5.1 Resultados Segundo o Método de Werner	92
4.5.2 Resultados Segundo o Método de Lien-So-Nicolet	95
4.5.3 Resultados Segundo o Método de Caracterização AC	98
4.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	104
Capítulo 5 – Modelos para Diodos de Tunelamento Ressonante sob Iluminação.....	106
5.1 INTRODUÇÃO	106
5.2 PRINCÍPIO FÍSICO E OS MODELOS DE BROWN E DE SCHULMAN	108
5.3 MODELO PARA INCLUSÃO DE EFEITOS FOTO-INDUZIDOS	111
5.4 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	112
5.4.1 Resistências Seriais	112
5.4.2 Tensões Foto-induzidas	116
5.5 SIMULAÇÕES E RESULTADOS	119
5.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	124
Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas	126
APÊNDICE A – Programa em MATHCADTM para Simulação de OLEDs	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

Lista de Figuras

Fig. 1.1 – Formas isoméricas do Poliacetileno	4
Fig. 1.2 – Transição interbandas (π - π^*) no polímero	4
Fig. 1.3 – Formas isoméricas da Polianilina com seus diferentes níveis de oxidação	5
Fig. 1.4 – Sistemas de interesse: Poli(p-fenileno), à esquerda; Poli(p-fenileno vinileno), à direita	6
Fig. 1.5 – Representação da cadeia do MEH-PPV	6
Fig. 1.6 – Exemplos de artefatos e produtos tecnológicos apresentando painéis orgânicos embarcados	8
Fig. 1.7 – Molécula de Antraceno: primeiro semiconductor orgânico eletroluminescente	11
Fig. 1.8 – Exemplos de produtos confeccionados com painéis empregando tecnologia totalmente baseada em LEDs orgânicos poliméricos	12
Fig. 1.9 – Representação simplificada da estrutura planar de um OLED polimérico, ilustrando a cada passo o seu princípio de funcionamento	13
Fig. 1.10 – Representação esquemática do processo de EL	15
Fig. 2.1 – Ilustração de um dispositivo com estrutura Metal 1 – Polímero – Metal 2	20
Fig. 2.2 – Exemplo: estrutura Al/PPV/ITO em equilíbrio térmico	22
Fig. 2.3 – Modelo eletrônico equivalente adotado para os OLEDs, baseado na Equação de Shockley Modificada	26
Fig. 2.4 – Modelo eletrônico equivalente adotado para análise dos OLEDs por espectroscopia de impedância [95]: o par R_jC_j modela o comportamento da região de depleção (junção); o par R_bC_b modela o comportamento da camada orgânica (<i>bulk</i>)	37
Fig. 2.5 – Diagrama de bandas <i>ideal</i> na interface cátodo/polímero	42
Fig. 3.1 – Composição da hetero-estrutura planar típica dos OLEDs fabricados	46
Fig. 3.2 – Preparação de um substrato para corrosão seletiva da camada de ITO	46
Fig. 3.3 – Imagens das “máscaras de sombra” utilizadas para definição da geometria dos eletrodos negativos (cátodos)	47
Fig. 3.4 – Amostras contendo dispositivos prontos para caracterização	47
Fig. 3.5 – Detalhamento do aparato utilizado para aquisição das características I - V e I_d - I	53
Fig. 4.1 – Dados reportados, digitalizados a partir da Ref. [70], e utilizados para verificação da aplicabilidade do Método de Werner para análise de curvas I - V de dispositivos de monocamada orgânica	58
Fig. 4.2 – Análise dos dados digitalizados a partir da Ref. [70] pelo Método de Werner [75]	59
Fig. 4.3 – Análise dos dados digitalizados a partir da Ref. [70] pelo Método de Werner [75]	60
Fig. 4.4 – Curvas I - V experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da série α , destacando-se a região do limiar de condução em cada varredura. O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica	62

Fig. 4.5 – Curvas $G-V$ do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados $I-V$ mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.4)	63
Fig. 4.6 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais	63
Fig. 4.7 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S I$) traçado a partir dos pontos experimentais	64
Fig. 4.8 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)]	64
Fig. 4.9 – Curvas $I-V$ experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da série β . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica	66
Fig. 4.10 – Curvas $G-V$ do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados $I-V$ mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.9)	67
Fig. 4.11 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais	67
Fig. 4.12 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S I$) traçado a partir dos pontos experimentais	68
Fig. 4.13 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)]	68
Fig. 4.14 – Curvas $I-V$ experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da série χ . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica	70
Fig. 4.15 – Curvas $G-V$ do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados $I-V$ mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.14)	71
Fig. 4.16 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais	71
Fig. 4.17 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S I$) traçado a partir dos pontos experimentais, para estimativa de n e I_0 do modelo adotado [Equação de Shockley (14)]	72
Fig. 4.18 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)]	72
Fig. 4.19 – Curvas $I-V$ experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da Série δ . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica	74
Fig. 4.20 – Curvas características de <i>emissão óptica vs. resposta elétrica</i> , $I_d - I$ experimentais obtidas pela caracterização óptica de um dispositivo representativo da série δ (cf. seção 3.4). O gráfico interno expõe a razão I_d/I em função da tensão de polarização do dispositivo	74
Fig. 4.21 – Curvas $G-V$ do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados $I-V$ mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.19)	75
Fig. 4.22 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais	75
Fig. 4.23 – Gráficos $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S I$) traçados a partir dos pontos experimentais para estimativas de n e I_0 do modelo adotado [Equação de Shockley (14)]	76
Fig. 4.24 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)]	76
Fig. 4.25 – Gráficos $F_{3\gamma}$ vs. V (funções auxiliares, cf. Eq. 25)	77
Fig. 4.26 – Gráficos $I_{\gamma m}$ vs. γ , com os respectivos ajustes lineares segundo a Eq. 28	78
Fig. 4.27 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Lien-So-Nicolet	79
Fig. 4.28 – Curvas $I-V$ experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da Série ϵ . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica	81
Fig. 4.29 – Curvas características de <i>emissão óptica vs. resposta elétrica</i> , $I_d - I$ experimentais obtidas pela caracterização óptica de um dispositivo representativo da Série ϵ (cf. seção 3.4). O gráfico interno expõe a razão I_d/I em função da tensão de polarização do dispositivo	82

Fig. 4.30 – A condutância dinâmica cresce a partir de $\sim 3V$ para todas as varreduras e o limiar de condução permanece estável	82
Fig. 4.31 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais	83
Fig. 4.32 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S I$) traçado a partir dos pontos experimentais	83
Fig. 4.33 – Ajuste não-linear obtido pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)]	84
Fig. 4.34 – Gráficos $F_{3\gamma}$ vs. V (funções auxiliares, cf. Eq. 25)	85
Fig. 4.35 – Gráficos $I_{\gamma m}$ vs. γ , com os respectivos ajustes lineares segundo a Eq. 28	85
Fig. 4.36 – Ajuste não-linear obtido pelo método de Lien-So-Nicolet	86
Fig. 4.37 – Curvas $C-V$ medidas a partir da caracterização AC do dispositivo da Série ϵ sob análise	87
Fig. 4.38 – Curvas $C-V$ medidas (em escala expandida) mostrando o comportamento no extremo do intervalo das tensões aplicadas	88
Fig. 4.39 – Pontos selecionados das curvas $C-V$ medidas, ajustados para estimativa do potencial de contato ϕ_c e da concentração de majoritários p segundo a Eq. 41 ($\epsilon = 4\epsilon_0$ [85])	89
Fig. 4.40 – Espectros de impedância (diagramas de Cole-Cole) medidos para estimativa das resistências dinâmicas R_j e R_b (segundo Eqs. 42 e 43)	90
Fig. 4.41 – Gráficos correspondentes à análise de outra amostra da Série δ pelo Método de Werner	94
Fig. 4.42 – Mesmos gráficos da Fig. 4.41-d em escalas expandidas	94
Fig. 4.43 – Gráficos correspondentes à caracterização elétrica e óptica de outra amostra da Série ϵ	96
Fig. 4.44 – Gráficos $F_{3\gamma}$ vs. V (funções auxiliares, cf. Eq. 25)	96
Fig. 4.45 – Mesmos gráficos da Fig. 4.44-c, atribuindo a γ valores que são a metade dos usados antes	97
Fig. 4.46 – Diagrama de bandas na interface cátodo/polímero sob condição de polarização direta	99
Fig. 4.47 – Diagrama de bandas na interface cátodo/polímero sob condição de polarização direta do dispositivo (detalhamento da Fig. 4.46 anterior)	100
Fig. 4.48 – Gráfico digitalizado [96] mostrando os comportamentos da tensão de operação (curva contínua) e da luminância (curva pontilhada) de um OLED sob injeção de corrente constante de 4 mA	102
Fig. 4.49 – Gráficos digitalizados [97] mostrando os comportamentos típicos de emissão luminosa de OLEDs caracterizados sob injeção de corrente constante de 25 mA, em diferentes temperaturas	103
Fig. 5.1 – Característica $I-V$ típica de um RTD com estrutura de barreira dupla (DBS)	106
Fig. 5.2 – Características $I-V$ nas condições de escuro e sob excitação luminosa	107
Fig. 5.3 – Ilustração de uma implementação típica de RTD destacando a DBS. À esquerda a heteroestrutura de múltiplas camadas. À direita a estrutura de bandas de energia correspondente	108
Fig. 5.4 – Ilustração do processo de condução de elétrons por tunelamento quântico na banda de condução de da heteroestrutura (DBS)	109
Fig. 5.5 – Circuito de polarização e modelo equivalente do RTD-PD	112
Fig. 5.6 – Ilustração mostrando a estrutura típica de um RTD-PD	113
Fig. 5.7 – Ilustração mostrando a estrutura de bandas de energia do RTD-PD	114
Fig. 5.8 – Ajustes obtidos com base nas Eqs. 57 e 58 para os pontos digitalizados referentes à condição de escuro	120

Fig. 5.9 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{\text{opt}} = 0,2$ mW [41]	122
Fig. 5.10 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{\text{opt}} = 0,6$ mW [41]	122
Fig. 5.11 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{\text{opt}} = 2$ mW [41]	123
Fig. 5.12 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{\text{opt}} = 5$ mW [41]	123
Fig. 5.13 – Dados I - V digitalizados [41] obtidos da caracterização de um dispositivo em duas condições de operação (escuro e sob 2 mW de radiação <i>laser</i> incidente). A reta de carga é determinada pelo circuito externo de polarização	125

Lista de Tabelas

TABELA I – Parâmetros utilizados na construção dos Diagramas de Bandas de Energia dos OLEDs	43
TABELA II – Comparação entre valores estimados para os parâmetros R_s , n e J_0^* da Ref. 70 a partir da análise segundo o Método de Werner	61
TABELA III – Estimativas para os parâmetros da Eq. 14 utilizados na obtenção dos ajustes não-lineares das Figs. 4.24 e 4.27	79
TABELA IV – Estimativas para os parâmetros da Eq. 14 utilizados na obtenção dos ajustes não-lineares das Figs. 4.33 e 4.36	86

CAPÍTULO 1

Semicondutores Orgânicos e Inorgânicos

1.1 - Introdução

Polímeros conjugados* somente foram tratados com maior interesse a partir de meados da década de 70, porque na sua grande maioria apresentavam propriedades inferiores às dos polímeros já desenvolvidos (saturados) e eram de difícil manipulação.

Até 1977 eram raros os esforços de pesquisa e as publicações tratando de sistemas poli-conjugados. As estruturas eletrônica e molecular dos polímeros conjugados em seu estado neutro (não dopado) não estavam elucidadas; nem era conhecida a natureza química das reações de dopagem que conferiam, segundo relatos reportados em artigos da época [1,2], níveis de condutividade incomuns em polímeros. Também eram ignorados os mecanismos de condução de cargas elétricas nesses materiais.

Em 1977, A. J. Heeger *et al.* mostraram ser possível tornar o Poliacetileno condutor, mediante reação com vapores de bromina ou iodina [3,4]. Por posterior análise da espectroscopia do material elucidou-se que a natureza das reações era de oxidação-redução, com a transformação das cadeias poliméricas em polycarbocátions, concomitantemente com a formação dos ânions Br_3^- e I_3^- alojados em meio às cadeias. O equilíbrio entre cátions e ânions manteria a neutralidade elétrica do material dopado por esse processo.

A descoberta motivou a pesquisa sistemática sobre vários aspectos relacionados à química e à física dos polímeros conjugados, tanto na sua forma pura quanto com tentativas de modulação de condutividade via dopagem. Atualmente, as rotas de síntese de polímeros são versáteis e podem envolver técnicas clássicas de síntese orgânica ou de síntese eletroquímica [5]. O Poliacetileno, apesar de seu pioneirismo histórico como objeto de estudo de processos de condução elétrica e de dopagem, cede espaço a outros compostos orgânicos de mais fácil processabilidade e maior estabilidade em condições ambiente, sendo citado apenas por apresentar uma estrutura molecular mais simples.

Em 2000, Heeger, Mac Diarmid e Shirakawa ___ co-autores do artigo pioneiro [3] ___ foram contemplados com o prêmio Nobel de Química.

* *Polímeros Conjugados* são compostos orgânicos formados por moléculas longas (cadeias) nas quais as ligações químicas entre átomos de Carbono adjacentes são alternadas entre *ligações simples* e *ligações duplas* (ver, por exemplo, o Poliacetileno na Fig. 1.1).

Quando a *nanoeletrônica* emergiu como um novo campo tecnológico, com o surgimento dos primeiros dispositivos semicondutores com dimensões mesoscópicas, reportados em artigos tratando do fenômeno do *tunelamento ressonante* em poços quânticos [6-9], sucedeu-se uma efervescência no meio científico motivada pela nova perspectiva de ajuste da *estrutura de bandas* em camadas semicondutoras extremamente finas (as chamadas *super-redes*, com espessura da ordem de algumas camadas atômicas).

Engenheiros eletrônicos e Físicos empenharam esforços que resultaram num rápido domínio da tecnologia de fabricação e da física do transporte de portadores em estruturas mesoscópicas, no intuito de superar os limites de escala de integração em circuitos integrados (CI's) que eram vigentes até então. Era esperado que a desejável redução em escala do tamanho dos transistores conduziria à (ou esbarraria na) manifestação de fenômenos de transporte baseados em mecanismos de *tunelamento quântico*, quando fossem alcançados os limites dimensionais na faixa de alguns nanômetros. No entanto esta seria uma barreira tecnológica inevitável, tornando imperativo investir em técnicas que garantissem precisão nanométrica na formação de camadas semicondutoras, afim de que dispositivos e circuitos pudessem ser projetados e realizados sem prejuízo da previsibilidade e reprodutibilidade de suas características. Paralelamente, modelos teóricos deveriam ser propostos levando em consideração a natureza dos novos fenômenos de condução presentes nas estruturas. Para dar uma referência mais precisa do desafio em questão, atente-se para a tecnologia empregada atualmente na confecção de transistores que compõem os CI's de memória dinâmica de acesso aleatório (DRAMs). Nestas, o comprimento típico de porta de um transistor num CI com capacidade de armazenamento de 4 Gb é de 0,13 μm . A previsão é de que em 2007, quando CI's de 16 Gb forem o padrão dominante, um transistor integrado meça em torno de 0,10 μm . Por volta de 2010 um transistor medirá 0,07 μm num provável CI de 64 Gb [10-11].

1.2 – Escopo desta Tese

O foco de interesse para onde convergem as linhas que seguem, relatando os esforços de pesquisa realizados ao longo dos trabalhos, está na investigação dos processos de injeção e transporte de cargas em dispositivos baseados em hetero-estruturas compostas por semicondutores orgânicos e inorgânicos.

O presente capítulo introduz a temática e expõe as motivações dos trabalhos.

Os modelos propostos para os processos de injeção nas interfaces polímero-metal dos eletrodos e para os processos de condução dos portadores através das estruturas de dispositivos orgânicos (no caso dos OLEDs de monocamada ativa) são revisados no Capítulo 2. Simultaneamente à adoção de um modelo de injeção consagrado, baseado na hipótese de emissão predominantemente termiônica, propõe-se a adequabilidade dos métodos de análise de dados $I-V$ de dispositivos retificadores inorgânicos à análise de dados dos OLEDs, entendidos efetivamente como entidades de mesma natureza eletrônica. Uma contribuição importante e inédita nesse aspecto do trabalho é identificada na determinação das adaptações e restrições impostas ao emprego desses métodos de análise ao caso específico dos dispositivos orgânicos.

No Capítulo 3 os procedimentos para realização e caracterização de amostras são descritos. No Capítulo 4 são expostos os resultados das análises dos OLEDs, realizadas sob a metodologia adaptada, com as discussões e críticas pertinentes e a confirmação das hipóteses lançadas anteriormente no Capítulo 2. Também, uma técnica alternativa de caracterização é descrita e empregada para complementação dos resultados obtidos via análise das características $I-V$ estáticas: trata-se da Espectroscopia de Impedância. O mérito do emprego dessa última técnica é evidenciado com a obtenção dos diagramas de bandas de energia a partir dos parâmetros estimados, que concordam com as previsões teóricas baseadas nos parâmetros dos materiais utilizados na confecção dos OLEDs.

Por se basear em princípios físicos totalmente alheios aos métodos usados nas análises anteriores e fornecer estimativas para parâmetros comuns que concordam com os valores obtidos da análise das curvas estáticas, a Espectroscopia de Impedância é tida como uma referência confiável do êxito e aplicabilidade dos métodos adaptados.

Um modelo inédito de fato é proposto no Capítulo 5 para descrição do processo de fotodetecção e transporte de portadores em dispositivos inorgânicos baseados em poços quânticos. No caso, fenômenos de tunelamento quântico em RTDs são revisados e o modelo teórico é apresentado. Uma confrontação com dados experimentais relatados por outros autores demonstra a força das hipóteses que conduziram a sua formulação, ao passo em que se demonstra o aprimoramento que a proposta confere a modelos pré-existentes, os quais não levam em conta a interação dos fótons incidentes com a estrutura interna.

Finalmente, o Capítulo 6 relata as conclusões e perspectivas abertas com a apresentação desta tese, em termos de contribuições efetivas para os campos do conhecimento tecnológico a que se refere.

1.3 – Polímeros de Forte Apelo Tecnológico

O Poliacetileno possui duas formas isoméricas (Fig. 1.1), com a mesma representação química $(-C=C-)_n$: a CIS-TRANSOIDAL e a TRANS-TRANSOIDAL [3,4]. A isomerização do CIS-Poliacetileno para TRANS-Poli-acetileno é irreversível, pois o segundo é mais estável termodinamicamente.

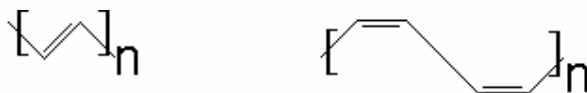


Fig. 1.1 – Formas isoméricas do Poliacetileno: cis-Poliacetileno (esquerda) e trans-Poliacetileno (direita).

Na cadeia, cada átomo de Carbono apresenta orbitais hibridizados sp^2 de modo que o polímero pode ser tratado como um análogo unidimensional do Grafite. As ligações C-C, no entanto, não são equivalentes, e a separação entre átomos adjacentes é alternada. O efeito da alternância entre ligações simples e duplas se traduz na separação entre os níveis de ocupação HOMO (que corresponde à banda π , preenchida) e LUMO (correspondente à banda π^* , vazia), com a conseqüente formação de uma *banda de energias proibidas (gap)*. O surgimento do *gap* entre os orbitais HOMO e LUMO confere ao polímero referido uma estrutura de bandas de energia característica de um material semicondutor, na qual o nível HOMO equivale à “banda de valência” e o nível LUMO à “banda de condução”. Portanto, sob um ponto de vista simplificado, o Poliacetileno poderia ser tratado como um *semicondutor intrínseco unidimensional*, com um *gap* característico de 1,6 eV [12].

Vários polímeros conjugados têm sido sintetizados e caracterizados em termos de estruturas de bandas de energia. Suas diversas colorações podem ser associadas à forte absorção no espectro visível devida à *transição interbandas $\pi-\pi^*$* ilustrada na Fig.1.2. O *gap* pode ser variado através de combinação com impurezas supressoras ou doadoras de elétrons, o que varia a alternância das ligações (a redução da alternância reduz o *gap*) [5].

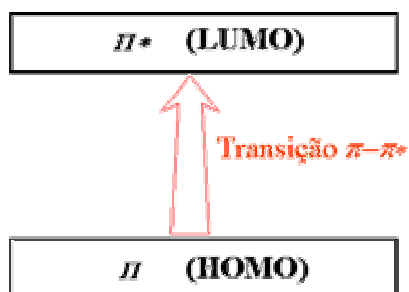


Fig. 1.2 – Transição interbandas ($\pi-\pi^*$) no polímero (que poderia ser causada pela absorção de um fóton), assumindo o modelo de bandas de energia para explicar as cores observadas nos diferentes compostos orgânicos sintetizados.

Uma outra família de polímeros conjugados caracteriza-se por possuir orbitais p_z de átomos de Nitrogênio que também contribuem para a conjugação. Exemplos dessa classe (mais estável em condições ambientais padrão) são a Polianilina e seus derivados, e a Poli-azometina. Um aspecto interessante relativo à Polianilina é o fato de que a variação do seu nível de oxidação dá origem a formas distintas (Fig. 1.3) com *gap* diferenciado, como a Leuco-esmeraldina (PANI-LEB), a Esmeraldina (PANI-EB) e a Pernigranilina (PANI-PNB). Ou seja, é possível modificar o *gap* desse polímero simplesmente oxidando-o ou reduzindo-o gradualmente em solução [5].

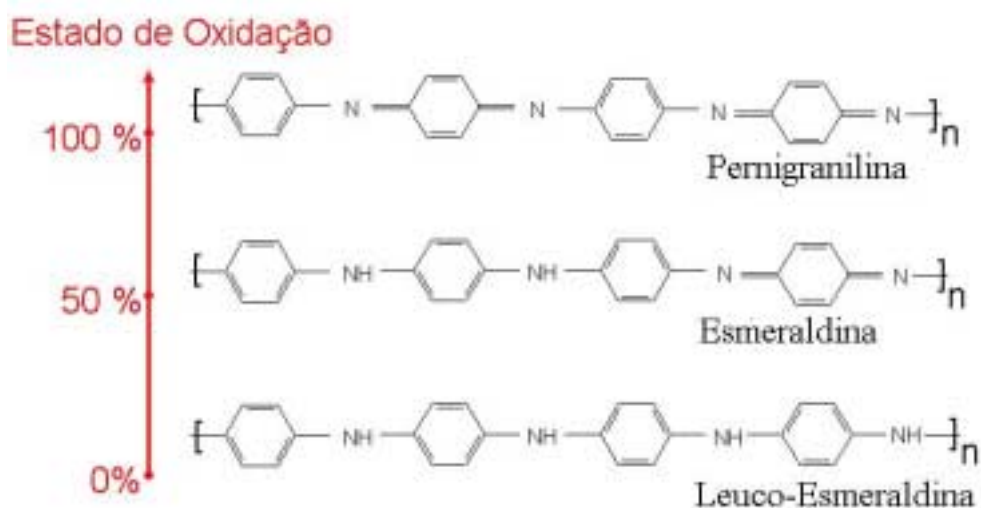


Fig. 1.3 – Formas isoméricas da Polianilina com seus diferentes níveis de oxidação.

O Poliacetileno apresenta grande instabilidade e sua exposição ao ar resulta em progressiva e irreversível oxidação, com formação de grupos Carbonila que podem ser detectados via análise espectral de infra-vermelho (IR). O surgimento desses grupos destrói a conjugação da cadeia e, conseqüentemente, suprime as propriedades associadas ao sistema policonjugado de ligações π .

Amplamente pesquisados são também o Polipirrol, o Polifurano e o Politiofeno, esses pertencentes à classe dos *polímeros heterocíclicos*, que podem ser facilmente obtidos por síntese eletroquímica ou simplesmente pela oxidação do Pirrol, do Furano ou do Tiofeno, respectivamente. Os processos de síntese conduzem à formação de polímeros em estado oxidado que precisam ser reduzidos caso se desejem compostos em estado neutro.

Os polímeros heterocíclicos policonjugados diferem bastante quanto a sua estabilidade química em condições ambientais comuns. Por exemplo, enquanto o Polipirrol em seu estado neutro é extremamente reativo com o Oxigênio atmosférico, o Politiofeno em estado neutro é estável. O interesse pelos polímeros dessa classe é movido pela sua solubilidade, que se traduz em processabilidade em solução, uma característica desejável para manipulação, acondicionamento e portabilidade. O processo de solubilização, no entanto, afeta pouco a conjugação do sistema.

O sistema policonjugado de maior interesse nesse trabalho é o *Poli(p-fenileno vinileno)*, ou PPV (sigla derivada da língua Inglesa), dada a sua característica-chave constatada no início da década de 90: a *eletroluminescência no visível* [13]. O PPV pode ser obtido diretamente por meio de várias rotas de síntese, na forma de um precipitado insolúvel (pó). No entanto, para fins de aplicação tecnológica (como na confecção de dispositivos) as rotas de síntese através de um *precursor* são preferíveis. O precursor (também chamado de *pré-polímero*) é solúvel, de modo que filmes finos de estado sólido podem ser obtidos por técnicas de espalhamento da solução precursora (*spin-coating*, por exemplo) seguido de conversão térmica em condições controladas de temperatura e tempo.



Fig. 1.4 – Sistemas de interesse: Poli(p-fenileno), à esquerda; Poli(p-fenileno vinileno), à direita.

A solubilidade do PPV pode ser melhorada com a introdução de grupos Alquila ou Alcoxi no anel Fenileno. Desse modo se obtém um dos derivados de PPV que é bastante solúvel: o *Poli(1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno)*, abreviadamente MEH-PPV. Esse composto tem uma importante propriedade para aplicações eletro-ópticas: seu *gap* pode ser ajustado com a substituição de anéis Fenilenos por grupos Alquila ou Alcoxi.

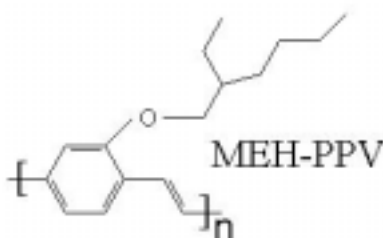


Fig. 1.5 – Representação da cadeia do MEH-PPV, evidenciando a presença de um grupo Alcoxi ligado à cadeia principal através do anel Fenileno.

Concluindo, existem atualmente vários polímeros de interesse tecnológico que são solúveis (diretamente ou via precursor) em seu estado neutro, apresentando efetivamente um caráter semiconductor [5]. Sua estrutura de bandas de energia apresenta um *gap* característico que é função da estrutura molecular da cadeia principal e de seus ligantes.

Literalmente, o desenvolvimento da Química para síntese de polímeros conjugados viabilizou a possibilidade de confecção de materiais semicondutores que podem ser “engarrafados”, moldados facilmente em filmes e fios finos, e sintonizados em termos de *gap* via processos químicos convencionais de oxi-redução. Potencialmente, a natureza da processabilidade desses materiais promete facilitar muito a confecção de dispositivos semicondutores e circuitos eletrônicos, promovendo uma real revolução a curto prazo da Engenharia dos sistemas eletrônicos.

1.3.1 – Um Novo Paradigma na Eletrônica Embarcada em Produtos

Os plásticos em geral são compostos orgânicos, obtidos a partir de destilação e diálise do petróleo, que encontram aplicações diversas em vários ramos tecnológicos e no dia a dia do Homem moderno [14]. Trata-se de compostos a base de Carbono que se constituem por moléculas longas, formando cadeias (polímeros) que por sua vez são baseadas em repetições de subunidades menores (monômeros).

Vantagens típicas dessa classe de materiais que são determinantes para suas aplicações são: baixo peso, flexibilidade, resistência mecânica e resistência a efeitos de agentes ambientais, tais como corrosão e ataques de natureza biológica. A característica tecnológica mais marcante dos plásticos talvez seja sua fácil processabilidade, o que os torna uma opção barata para fabricação de artefatos de interesse comercial.

Inicialmente, sua adequabilidade às aplicações na indústria eletro-eletrônica limitava-se a fornecer suporte mecânico, como no encapsulamento de componentes e na composição da estética de apresentação dos equipamentos e instrumentos. Em circuitos e componentes eletrônicos suas excelentes propriedades dielétricas eram exploradas, por exemplo, no revestimento de fios e cabos elétricos.

No contexto atual os polímeros conjugados abrem perspectiva para aplicações mais arrojadas como a confecção de circuitos e componentes de plástico, que combinam as propriedades mecânicas características desses materiais, com os baixos custos de produção e ainda com as propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores.

O avanço tecnológico desses materiais trilhou um longo caminho desde a constatação de que cristais de Antraceno conduziam eletricidade [15], no início dos anos 50, até a realização dos primeiros artefatos que embarcavam painéis compostos por matrizes orgânicas ativas (veja Fig. 1.6) no final dos anos 90.



Fig. 1.6 – Exemplos de artefatos e produtos tecnológicos que apresentam painéis orgânicos embarcados. Versatilidade e baixo custo são características determinantes nas aplicações tecnológicas destacadas. No topo: à esquerda um auto-radio *Pioneer* com *display* de OLEDs; à direita, um barbeador elétrico da *Philips*, com *display* polimérico (pLEDs). No canto inferior esquerdo, dois aparelhos celulares da *Motorola* e, logo acima, uma câmara digital *Kodak*, todos equipados com visores orgânicos. No canto inferior direito, uma implementação artesanal de um painel orgânico, demonstrando a flexibilidade mecânica do dispositivo.

Com o advento dos LEDs orgânicos (OLEDs), dos fotodetectores orgânicos utilizados para confecção de sensores de imagem de grande área [16], e dos circuitos integrados totalmente orgânicos implementados a partir de FETs orgânicos [17], podemos afirmar que estamos diante de uma quebra de paradigma tecnológico de enorme impacto.

1.3.2 – Especificidades dos Semicondutores Orgânicos

Vistos como uma nova classe de materiais semicondutores, as propriedades básicas que lhes conferem esse caráter precisam ser revistas e discutidas.

Em estado neutro (não dopado) os polímeros conjugados apresentam um *gap* que pode ser ajustado pela modificação da constituição química da cadeia principal e/ou da natureza dos substituintes ligados a ela. Com isso propriedades elétricas e ópticas podem ser sintonizadas com ampla margem de controle e de forma relativamente simples, uma versatilidade destacável em relação aos materiais semicondutores inorgânicos.

As propriedades dielétricas da maioria dos plásticos aplicados na indústria lhes são conferidas pelas ligações exclusivamente do tipo σ entre cada átomo de Carbono e os quatro átomos adjacentes (mediante os orbitais híbridos sp^3). Exemplos típicos desses polímeros (ditos *saturados*) são o Polistireno, o Nylon e o Cloreto de Polivinil (PVC), encontrados corriqueiramente em aplicações domésticas [14].

Já o Poliacetileno pertence a uma classe de polímeros ditos *conjugados*, onde o termo *conjugação* se refere à alternância de ligações simples e duplas na cadeia principal. Nesse caso cada átomo de Carbono se liga a apenas três átomos adjacentes, restando um elétron no orbital p_z desemparelhado na configuração $sp^2p_z^1$. A mútua superposição dos orbitais p_z ao longo do caminho de conjugação na cadeia principal resulta na formação das *bandas- π* , e portanto, numa densidade de *elétrons- π* associada ao longo de todo aquele caminho. Uma vez que as *bandas- π* estarão ou completamente ocupadas por elétrons, ou completamente vazias, os sistemas policonjugados podem ser entendidos como *semicondutores intrínsecos*, onde o *gap* característico (tipicamente situado na faixa 1-4 eV) resulta da separação em energia desses dois estados de ocupação possíveis.

Polímeros conjugados compartilham algumas propriedades importantes com semicondutores inorgânicos, tais como geração de cargas móveis a partir da absorção de fótons, condução de cargas móveis inseridas por injeção a partir de interfaces com metais e outros semicondutores, e dopagem química por agentes supressores ou fornecedores de elétrons (conduzindo a materiais passíveis de classificação como tipo-*p* ou tipo-*n*, respectivamente). No entanto, diferenças fundamentais relacionadas à natureza orgânica do material são marcantes. Uma delas diz respeito à *delocalização* dos elétrons- π , que ocorre ao longo da cadeia principal (caminho de conjugação), mas não em relação ao material semicondutor como um todo, como acontece nos materiais inorgânicos monocristalinos.

Nos semicondutores monocristalinos a função de onda associada a um portador livre se estende ao longo de toda a rede cristalina, de modo que este já não pode ser considerado como confinado ao poço de potencial do seu átomo de origem. Diz-se que a função de onda é *delocalizada* e a partícula associada vaga por toda a rede. Por essa razão a “pureza” do cristal (i.e, a ausência de átomos de espécies espúrias na rede) responde por um dos mais importantes requisitos exigidos daqueles materiais, tendo repercussão direta na previsibilidade dos fenômenos de injeção e condução de cargas livres ali.

Por sua vez, os semicondutores orgânicos (em particular, os polímeros conjugados) são menos vulneráveis aos efeitos da presença de *defeitos conformacionais e morfológicos*, no que diz respeito à condução de cargas livres. Com isso, os requisitos de controle das condições ambientais são menos rigorosos durante as etapas de processamento de materiais e dispositivos orgânicos. Descarta-se a necessidade de laboratórios dotados de sofisticados aparatos para controle do risco de contaminação por particulados (salas-limpas). Esse aspecto tem influência direta nos custos de produção dos sistemas.

A maior *localização* dos portadores livres nos sólidos orgânicos está associada à alta polarizabilidade das moléculas, que combinada à fraca interação intermolecular induz ao fenômeno denominado *auto-armadilhamento* (em Inglês, “*self-trapping*”) dos portadores em excesso [18]. O grau de localização do portador de carga depende da relação entre a intensidade das interações entre as moléculas vizinhas e a energia de polarização do material, de modo que quando esta última é comparável à energia de interação intermolecular, a localização é menor, uma vez que o tempo de transferência do portador entre moléculas adjacentes é mais curto. Nos semicondutores orgânicos amorfos, onde as ordens conformacional e intermolecular são individualmente reduzidas, todos os possíveis efeitos de coerência entre portadores livres são descartados levando de fato à efetiva localização das cargas.

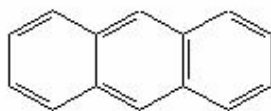
A consequência imediata dessa localização dos portadores é o transporte via saltos (*hopping*), i.e, por transferências sucessivas de portadores de carga entre estados localizados vizinhos no material polimérico. É importante ressaltar que esse processo de transporte é *termicamente assistido*, o que quer dizer que a mobilidade das cargas aumenta com o aumento da agitação térmica do meio. Este aspecto marcante dos semicondutores orgânicos está em evidente contraste com o comportamento conhecido dos materiais inorgânicos. Nesses últimos, o aumento da agitação térmica da rede eleva a seção de choque efetiva dos sítios, reduzindo a mobilidade dos portadores [19].

Sob a ótica do modelamento do transporte baseado em diagramas de bandas de energia no sólido, esse fenômeno é traduzido por *espalhamento por fônons de rede*, algo inexistente na descrição dos fenômenos de transporte em polímeros. Fica evidenciado, portanto, que esse último aspecto recomenda cautela na adoção do modelo de bandas de energia para os sólidos semicondutores orgânicos.

1.4 – Diodos Emissores de Luz Orgânicos: OLEDs

Uma das primeiras aplicações de polímeros conjugados que ainda desperta grande interesse tecnológico diz respeito à confecção de dispositivos eletroluminescentes. Em particular, diodos emissores de luz (sigla em Inglês: LED) que utilizam compostos orgânicos (polímeros ou monômeros) como constituintes da camada ativa de sua estrutura, são potenciais alternativas aos convencionais dispositivos inorgânicos que implementam os PIXELs (unidades elementares formadoras dos padrões de imagem e cor) nos painéis mostradores de informação. Fontes especializadas indicam que cerca de 5.500 artigos científicos dedicados ao tema foram publicados entre 1991 e 2002 [5], um número indicativo da efervescência das pesquisas nesse campo tecnológico.

A primeira publicação relatando eletroluminescência em um semicondutor orgânico ocorreu em 1963 [18], quando Pope *et al.* observou que cristais de Antraceno (Fig. 1.7) medindo vários micrômetros, conectados a eletrodos de Prata, exibiam essa propriedade quando submetidos à aplicação de potenciais elétricos da ordem de centenas de Volts. Tamanha diferença de potencial necessária à observação do fenômeno descartava qualquer possibilidade de aplicação em dispositivos como LEDs.



Antraceno

Fig. 1.7 – Molécula de Antraceno: primeiro semicondutor orgânico a ter sua eletroluminescência constatada.

Em 1987 a perspectiva do emprego de camadas orgânicas na constituição estrutural de LEDs ressurgiu com a realização de filmes finos de pequenas moléculas, o que reduziria bastante os níveis de tensão necessários para observação do fenômeno de interesse [20].

A partir de então LEDs baseados em *pequenas moléculas conjugadas* passaram a ser intensivamente estudados e aprimorados, conduzindo a altos níveis de brilho, estabilidade duradoura e pureza de cor. Tais avanços viabilizaram a confecção de painéis coloridos (como os mostrados na Fig. 1.6 acima) baseados em LEDs de pequenas moléculas orgânicas.

Embora o primeiro relato de eletroluminescência observada em um material polimérico (Polivinilcarbazol) tenha sido registrado em 1983 por Partridge *et al.* [21], somente no início dos anos 90, após a constatação da eletroluminescência do PPV [13] (seção 1.3 acima), foi efetivamente declarado o interesse na realização de LEDs baseados em polímeros. Contudo, os esforços científicos e tecnológicos somente lograram êxito absoluto muito recentemente, quando painéis de alta resolução baseados em dispositivos semicondutores puramente poliméricos se tornaram uma realidade comercial (Fig. 1.8).



Fig. 1.8 – Exemplos de produtos confeccionados com painéis empregando tecnologia totalmente baseada em LEDs orgânicos poliméricos: à esquerda, um aparelho de TV da *Epson*; à direita, um monitor de vídeo da *Samsung*. Ambos exibindo painéis com grande área, excelentes resolução de imagem e definição de cor.

Relatos de inovações estruturais em OLEDs são profusos [22-27], abrangendo áreas de conhecimento como a da Engenharia de Dispositivos __ com a definição dos parâmetros geométricos estruturais, a incorporação de camadas transportadoras de carga à estrutura e a otimização da escolha dos materiais para realização das camadas orgânicas e dos eletrodos __ até a sintonia do *gap* da camada eletroluminescente via síntese dos compostos orgânicos, passando pela otimização da eficiência quântica interna (EQI) com artifícios como a dispersão de nanopartículas na matriz polimérica, num esforço que abrange o domínio tanto da Engenharia como da Ciência dos materiais de interesse.

A implementação mais elementar de um OLED, no entanto, consiste na superposição de três camadas formando um sanduíche de uma camada orgânica delimitada por duas camadas condutoras, as últimas realizando os eletrodos para aplicação de um campo elétrico externo [5,13]. O esquema de operação e o correspondente diagrama de bandas de energia de um tal dispositivo estão representados ilustrativamente na Fig. 1.9.

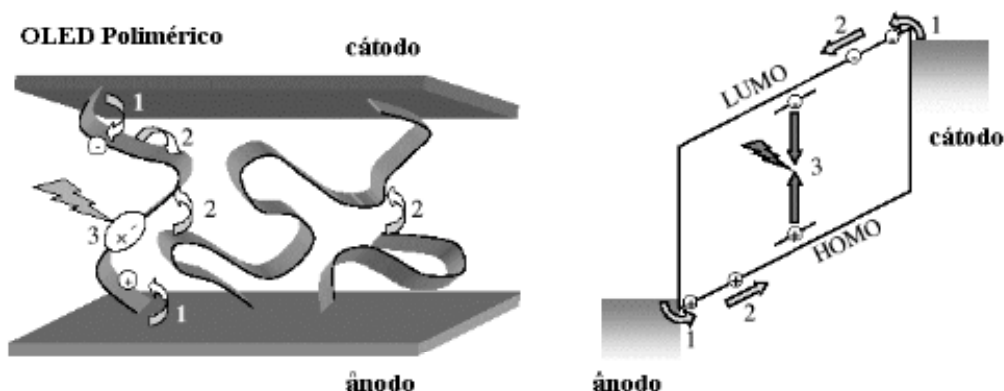


Fig. 1.9 – Representação simplificada da estrutura planar de um OLED polimérico, ilustrando a cada passo o seu princípio de funcionamento: 1. injeção de portadores de carga de sinais opostos a partir das interfaces com os eletrodos; 2. migração dos portadores injetados (dentro dos respectivos níveis de ocupação permitidos) em direções opostas, via *hopping* entre as cadeias poliméricas, assistida pelo campo elétrico aplicado externamente; 3. formação do par excitado (*estado excitônico*) seguida de recombinação radiativa.

O substrato, que fornece suporte mecânico à estrutura do dispositivo em si, deve consistir de material transparente no espectro de emissão do material ativo, podendo ser rígido ou flexível. Sobre ele é depositado um eletrodo de material condutor/semicondutor também transparente para que os fótons gerados a partir do processo de decaimento radiativo dos *excitons* dentro da camada orgânica, possam emanar do dispositivo na forma de sinal óptico útil/visível. Predominantemente, o ITO (Óxido de Estanho-Índio) tem sido o material escolhido para implementação do ânodo, dada a sua transparência ao espectro visível quando formando finas camadas de poucos micrômetros. Outros materiais já reportados são: PANI (CSA)_{0,5} – PMMA (Polianilina dopada por ácido Camfor-10-sulfônico, com Polimetilmetacrilato); PANI (CSA)_{0,5} – PES (Polianilina dopada por ácido Camfor-10-sulfônico, com resina de Poliéster); e outros polímeros conjugados dopados tipo-*p*, tais como o PEDT e o Óxido de Polietileno [28-32]. A característica fundamental exigida do material escolhido é o elevado *potencial eletroquímico* (ou *função-trabalho*).

O cátodo por sua vez deve ser implementado com metais de baixo potencial eletroquímico, o que tecnicamente se constitui num obstáculo. Tais materiais são muito reativos com espécies presentes na atmosfera ambiente, particularmente com o Oxigênio e a água. Tipicamente esse eletrodo é realizado com Cálcio ou Alumínio, mas também há relatos de emprego de Magnésio, Índio, Níodímio, e outros [5,26,33].

O dispositivo cuja estrutura está ilustrada na Fig. 1.9 acima funciona via injeção balanceada de portadores de cargas opostas, a partir dos eletrodos, na camada ativa orgânica. A interação entre os portadores do par excitônico formado é de forte atração de natureza coulombiana, devida ao fato dos semicondutores orgânicos serem compostos por moléculas que preservam sua individualidade eletrônica no material (cf. **seção 1.3.2**). O par relativamente estável tem caráter de quase-partícula com *spin efetivo nulo* (pois resulta da interação de duas partículas com *spins* +1/2 e -1/2), sendo referido como *exciton singlete*, ocorrendo simultaneamente com outros três estados degenerados, denominados *excitons tripletes*, de *spins* iguais a 1. Decaimento radiativo em princípio só é permitido aos excitons da primeira espécie (estado singlete) por possuírem *spin* compatível com o do estado fundamental, o que limitaria a eficiência quântica interna (EQI) a 25%. A estatística de formação dos excitons nos polímeros, no entanto, não segue exatamente na linha sumariamente descrita acima, de modo que EQIs de até 60% já foram reportadas [34-36].

A eficiência do processo de eletroluminescência como um todo é função das eficiências associadas a cada um dos processos envolvidos (ver Fig. 1.10 abaixo), ou seja, à eficiência do processo de injeção de cargas a partir dos eletrodos, à eficiência dos processos de transporte e de formação dos excitons e à eficiência do processo de decaimento radiativo. Como os fótons resultantes dessa sucessão de eventos são emitidos em direções aleatórias, parte destes ainda é desperdiçada internamente na estrutura, reduzindo ainda mais o *rendimento externo medido* do dispositivo. Esse rendimento pode ser expresso em termos de eficiência quântica externa (EQE), estimada mediante a razão entre a medida direta da radiação emitida (com o emprego de um fotodetector comercial de eficiência conhecida, por exemplo) e a corrente injetada no LED (registrada na característica *I-V* medida).

Formalmente, *eficiência quântica* é definida como a razão entre o número de fótons emitidos por unidade de área, por unidade de tempo, e o número de portadores atravessando a unidade de área por unidade de tempo. Na Fig. 1.10, a EQI é expressa por $\eta_i = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3$ ao passo que a EQE é dada por $\eta_e = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4$.

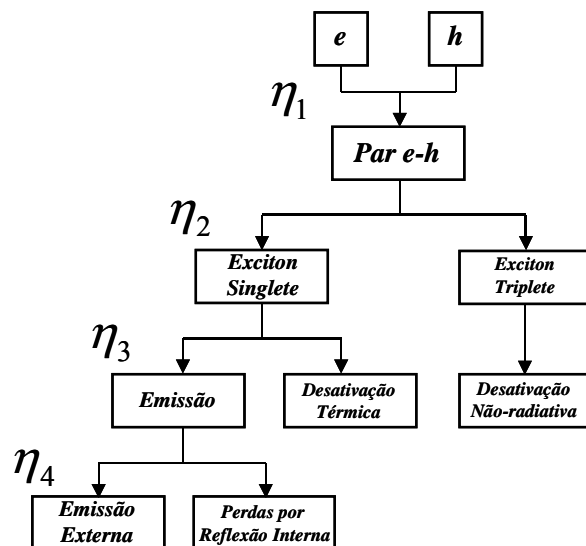


Fig. 1.10 – Representação esquemática do processo de EL: η_1 é a razão entre o número de pares excitados (excitons) formados por unidade de volume por unidade de tempo, e o número de portadores *minoritários* atravessando a área unitária. Como o número de excitons formados é determinado pelo número de *portadores minoritários* injetados na camada ativa [26], esse parâmetro será limitado (e próximo) à unidade; η_2 é a relação entre os números de *excitons singlete* e de *excitons triplete* formados (tipicamente, 0,25); η_3 é a razão entre as transições radiativas e não-radiativas dos excitons singletes. Se não houverem mecanismos de decaimento não-radiativo concorrentes seu valor é ~ 1 ; η_4 representa a relação entre a luz efetivamente emitida e a luz produzida na camada ativa do dispositivo. Seu valor depende da estrutura e dos índices de refração dos materiais que a constituem (lembrando que perdas por reflexão interna total de luz são inevitáveis em camadas muito finas). Este fator pode ser estimado com auxílio da expressão das perdas de Fresnel ($1/2n^2$, com $n \sim 1,6$ representando o índice de refração típico dos polímeros empregados para confecção da camada ativa em OLEDs [26]). Assim, tipicamente $\eta_4 = 0,2$ (i.e, 20% de perdas por reflexão).

O produtório dos fatores que representam os rendimentos em cada etapa do processo de EL (ilustrados na Fig. 1.10) resulta em valores típicos medidos de $\eta_e \sim 2-3\%$ apenas, ressaltando-se que esses baixos valores se devem principalmente às perdas por reflexão e à imposição da regra de seleção (conservação do *spin* na transição estado excitado-estado fundamental) dos pares excitônicos.

Os processos de injeção de portadores no início da seqüência dos eventos-chave, contudo, também desempenha papel fundamental na performance geral dos OLEDs. Essa *performance* pode ser atestada pela *magnitude do brilho* resultante de altas e balanceadas eficiências de injeção de portadores minoritários a partir dos eletrodos, de altas e balanceadas mobilidades destes portadores na camada polimérica, além de altas probabilidades de recombinação radiativa dos pares excitônicos.

1.5 – Diodos de Tunelamento Ressonante: RTDs

Os RTDs têm se tornado dispositivos de interesse para pesquisa em função de seu caráter funcional fundamental: possuir seu princípio de funcionamento baseado no fenômeno do tunelamento quântico de portadores de carga. Há uma perspectiva real de que gradativamente passem a integrar circuitos digitais e analógicos, devido a suas propriedades destacáveis de chaveamento ultra-rápido, resistência diferencial negativa (NDR) e simplicidade estrutural [37].

O interesse em aplicações inovadoras de RTDs como *dispositivos optoeletrônicos* __ tais como na modulação óptica [38], no chaveamento óptico [39-41] e na fotodetecção [42-44] __ é mais recente, tendo gerado nova demanda por propostas de modelos teóricos eficientes que suportem o comportamento observado das estruturas quando submetidas à excitação luminosa. Estas aplicações são promissoras para integração dos RTDs em sistemas de comunicações ópticas.

No seu trabalho Moise e colaboradores [42] demonstraram que um dispositivo composto por um RTD integrado a um fotodetector é bastante sensível à excitação óptica (a sensibilidade reportada era da ordem de $10 A/W$). Para sistemas de comunicações ópticas de alta velocidade um tal dispositivo poderia fornecer uma alternativa aos atuais arranjos integrados que envolvem, separadamente, um fotodetector e um amplificador de trans-resistência. Portanto, justifica-se o interesse no desenvolvimento de um modelo consistente para explicar e orientar o projeto de um *RTD Fotodetector* (RTD-PD), que não apenas seja capaz de elucidar detalhes da sua física de funcionamento, mas que também seja compatível com as ferramentas consagradas de *projeto auxiliado por computador* (CAD) de modo a garantir precisão nas previsões de suas diversas condições de operação.

Alguns modelos anteriores [45,46] relacionam o fluxo de portadores de carga em RTDs com *estruturas compostas por um poço quântico de barreira dupla* (simplificadamente, estruturas de barreira dupla - DBS), à tensão externa de polarização, considerando componentes coerentes e não coerentes de corrente. Tais modelos são passíveis de implementação e simulação em programas desenvolvidos na plataforma SPICE (*Simulation Program with Integrated Circuits Emphasis*), mas não consideram a operação do dispositivo sob excitação óptica. Portanto, novas contribuições de caráter teórico são desejáveis ao aprimoramento dos já existentes modelos físicos, que agreguem domínio sobre o aspecto da interação das estruturas com os fótons dos sinais ópticos.

Injeção e Transporte em LEDs Orgânicos

2.1 - Introdução

Dispositivos compostos por *materiais semicondutores orgânicos* são de grande interesse tecnológico para aplicações na indústria eletrônica, em particular para produção de monitores de vídeo, painéis e mostradores de informação. Do ponto de vista científico, intensas investigações dos fenômenos de injeção e transporte de portadores de carga nestes materiais e através das interfaces [47-63], bem como das interações destes semicondutores com a luz (emissão/absorção de fótons) [64-65], têm sido conduzidas por laboratórios de pesquisa em conceituadas universidades e empresas do setor. Aspectos de interesse para a realização de dispositivos dessa natureza estão relacionados fundamentalmente à eficiência do processo de *eletro-luminescência* (EL) e à imunidade deste à ação dos agentes químicos presentes na atmosfera, capazes de degradar a integridade dos materiais orgânicos estruturais, o que se traduz em confiabilidade e tempo de vida útil dos sistemas.

Apesar de serem profusas as propostas de estruturas baseadas em múltiplas hetero-junções orgânicas para realização de tais dispositivos [50,56-58,64,65], há um grande interesse no desenvolvimento das estruturas de menor complexidade __ e que, conseqüentemente, demandam menor infraestrutura laboratorial e mais baixo custo de produção __ compostas por uma única camada orgânica desempenhando simultaneamente as funções de transporte de cargas e emissão de luz [47-49,51,60]. Aspectos tais como confiabilidade e reprodutibilidade, imprescindíveis para iniciativas de caráter produtivo industrial, também são valorizados quando há opção por redução de complexidade dos produtos e dos sistemas.

O foco das linhas que seguem está na investigação de *métodos de Engenharia* utilizados para análise sistemática de parâmetros definidos na descrição dos processos de injeção de cargas. Visamos com isso justificar a adoção de um modelo eletrônico para os OLEDs a partir da análise das *curvas características I-V estáticas* obtidas de dispositivos realizados para este fim. Um tal modelo equivalente viabilizaria o monitoramento da performance dos dispositivos correlacionada a sua EL, orientando a execução de novas estruturas com vistas à otimização simultânea de produto e processo.

2.2 – Hipóteses Preliminares

Em termos gerais o fenômeno da EL nesses dispositivos é regido pelas quatro etapas [26]: 1) injeção dos portadores na camada orgânica; 2) transporte destas cargas no material orgânico (via *pólarons* [5]); 3) interação entre cargas opostas para formação de estados excitados (*excitons* [5]); e, 4) decaimento radiativo dos *excitons*. O processo de EL está fortemente condicionado, portanto, à presença de portadores de cargas de sinais opostos na camada opticamente ativa. Por isso baixos valores de *eficiência quântica interna* (EQI) em dispositivos têm sido creditados à injeção desbalanceada desses portadores a partir dos eletrodos [26,57].

Num dispositivo particular o eletrodo mais eficiente para injeção de cargas (que podem ser *positivas* ou *negativas*) através da interface com a camada ativa orgânica define os *portadores majoritários* no processo de condução de corrente através da estrutura. A escolha do metal adequado para realização de apenas um dos eletrodos garante, portanto, o funcionamento do dispositivo do ponto de vista elétrico. Em outras palavras, o processo de condução elétrica estaria garantido pela presença de *pelo menos um* tipo de portadores de carga, independentemente de sua natureza (positiva ou negativa), na camada orgânica. Por outro lado, se o outro eletrodo não for suficientemente eficiente na injeção dos portadores de carga do sinal oposto (*minoritários*), o processo de EL estaria penalizado devido ao comprometimento na etapa de formação dos excitons (cf. **seção 1.4**).

Dispositivos semicondutores em cujo processo de condução predomina os portadores de cargas de um sinal (majoritários) sobre os portadores de carga do sinal oposto (minoritários), são ditos *unipolares*. Particularmente, nos processos de condução em materiais semicondutores, as concentrações de portadores estão diretamente relacionadas à termodinâmica de equilíbrio das populações e ao trânsito destas através das interfaces com os eletrodos. Significa dizer que não se trata apenas de lidar com um “mar” de portadores livres injetados e que estão aptos a escoar por deriva no material sob ação de um campo aplicado, como no caso da condução elétrica nos metais. Nos semicondutores a interação dos portadores com os átomos da rede tem um caráter mais refinado, impondo a reformulação de hipóteses consolidadas no estudo dos processos de condução de cargas em materiais metálicos (tais como a *aproximação de elétron-livre*), e exigindo o estabelecimento de conceitos específicos necessários como os de *lacuna*, *massa efetiva* e *permissividade relativa do material* [66-68].

A distribuição dos portadores nos *níveis permitidos de energia* do material semiconductor conduz a acomodações na sua *estrutura de bandas* que podem se traduzir na formação de *barreiras de potencial*, impondo restrições sobre os processos de condução através das interfaces. Por exemplo, uma hetero-junção entre um *semiconductor* e um *metal* pode resultar num processo de condução com *característica retificadora* típica de um *diodo Schottky*, ou com *característica linear*, apolar, típica de um elemento resistivo [67]. Uma ou outra característica será definida em função das propriedades termodinâmicas de equilíbrio das populações de portadores nos dois materiais escolhidos, e das características próprias da interface entre estes materiais.

Na investigação dos mecanismos de *injeção* de cargas através da estrutura padrão metal-polímero-metal, comumente empregada na realização de OLEDs, duas linhas de análise são comumente adotadas. A distinção ocorre na interpretação do comportamento do material orgânico em termos de sua própria *estrutura de bandas de energia*, com reflexos no comportamento eletrônico do dispositivo como um todo.

2.2.1 – Tunelamento: Teoria de Fowler-Nordheim

Numa hipótese aceita por muitos autores admite-se a *injeção de portadores por tunelamento quântico* nas interfaces [48, 61-63], assumindo que o polímero constituinte da camada orgânica é um material com natureza *dielétrica*, sem portadores livres.

Visto como semiconductor, sua estrutura de bandas (Fig. 2.1 a-c) seria rígida em consequência da escassez de portadores efetivamente alocados nas bandas de energia para o processo de condução. Aplicando-se uma polarização externa esta camada pouco condutiva sustentaria uma queda linear de potencial elétrico promovida pelo estabelecimento de um *campo elétrico uniforme* entre os eletrodos. Os metais dos eletrodos seriam escolhidos para promover injeção eficiente e equilibrada de cargas de sinais opostos nessas bandas. Os portadores injetados nos níveis permitidos respectivos do polímero (em Inglês: HOMO – orbital molecular mais alto ocupado, e LUMO – orbital molecular mais baixo desocupado), sujeitos à ação do campo, seriam “arrastados” através da camada ativa onde eventualmente interagiriam para formação de pares excitônicos.

Uma característica *I-V* de perfil linear seria esperada tão logo se estabelecessem concentrações constantes de portadores injetados disponíveis para condução na camada ativa. Para tanto, os metais dos eletrodos seriam escolhidos com *potenciais*

*eletroquímicos** característicos alinhados aos níveis de energia disponíveis para portadores de carga positiva e negativa presentes na estrutura de bandas do material orgânico.

No entanto, a disparidade entre os valores dos potenciais eletroquímicos de cátodo e ânodo, bem como os desnivelamentos desses potenciais com os níveis LUMO e HOMO, respectivamente, promoveriam fluxo de portadores preferencialmente numa direção. Além disso, as concentrações de portadores injetados seriam dependentes da polarização aplicada, definindo uma característica elétrica também *retificadora* e típica de diodos. Com isso correntes moderadas de polarização direta seriam várias ordens de grandeza superiores às correntes de polarização reversa num dispositivo, com o início da mudança de regime condutivo (“limiar” de condução da curva) no valor de tensão aplicada que neutralizasse a inclinação de equilíbrio térmico das bandas de energia do material orgânico (Fig. 2.1 b).

Tensões de polarização superiores àquela promoveriam a configuração de barreiras triangulares (Fig. 2.1 c) para os portadores vindos dos eletrodos. Em níveis de tensão mais elevados, o fenômeno de *tunelamento* tornaria crescente o fluxo de injeção de cargas, incrementando as populações nas bandas do polímero. Essa é basicamente a descrição adotada por autores como I. D. Parker [48], que defendem a hipótese de tunelamento para os processos de injeção em dispositivos de estrutura MIM (Metal-Isolante-Metal).

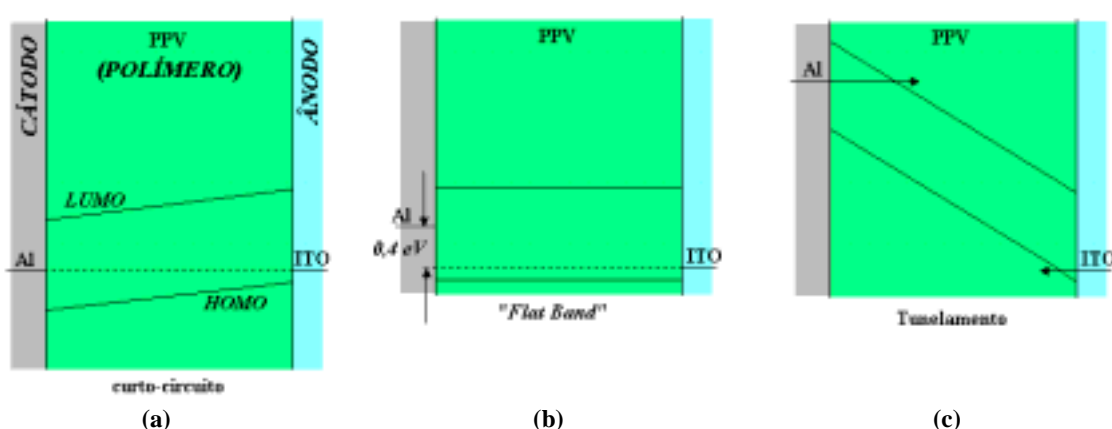


Fig. 2.1 – Ilustração de um dispositivo com estrutura Metal 1 – Polímero – Metal 2. a) Estrutura com eletrodos curto-circuitados; b) limiar de condução: a tensão aplicada neutraliza a inclinação dos níveis de ocupação permitidos (HOMO e LUMO) no material orgânico; c) barreiras triangulares se estabelecem na operação normal com injeção significativa de portadores a partir dos eletrodos por tunelamento quântico.

* *Potencial eletroquímico* (também referido como *função-trabalho* na terminologia da Física de Estado Sólido) é um parâmetro definido em função da energia necessária para liberar um elétron da superfície de uma amostra do material.

Parker realizou vários dispositivos modificando os materiais utilizados para implementação dos eletrodos, visando demonstrar a dependência do perfil das curvas $I-V$ com as barreiras triangulares configuradas nas interfaces em função dos potenciais eletroquímicos dos metais empregados. Segundo seus resultados, a barreira de menor altura (criada na interface com o eletrodo mais eficiente para injeção) seria responsável pela formatação da curva $I-V$ do dispositivo, definindo também a natureza das cargas majoritárias transportadas no processo de condução dentro do polímero — os seus LEDs foram por isso denominados “de apenas-elétrons” ou “de apenas-lacunas” [48].

A maior das barreiras (formada na interface com o eletrodo menos eficiente), sendo responsável pela injeção dos portadores *minoritários* no polímero, definiria a *luminescência* do OLED. A estrutura ótima para o dispositivo, que conferiria melhor performance (mais brilho com menor potência elétrica consumida), seria aquela realizada com um filme orgânico fino (< 100 nm), e com eletrodos de materiais “casados” à estrutura de bandas do polímero, i.é. com pequenas barreiras para injeção de ambos os portadores.

Também parece ter sido evidenciado em seu trabalho que a *espessura* da camada orgânica, definindo a inclinação das bandas (e, portanto, a largura das barreiras nas interfaces) para uma dada diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, afetaria o comportamento da curva característica $I-V$ em diferentes dispositivos implementados com os mesmos metais. O limiar de operação dos dispositivos cujo filme orgânico é mais espesso estaria deslocado para potenciais maiores, um forte indício de que o processo de injeção é mais efetivo quando da implementação de filmes orgânicos mais finos.

Nos dispositivos *unipolares* de estrutura Metal 1/Polímero/Metal 2 a dependência de I com a polarização direta V seria expressa, de acordo com a Teoria de Fowler-Nordheim, por [67]

$$I \sim \exp\left[\frac{-8\pi\sqrt{2m^*d}}{3ehV}\phi^{3/2}\right], \quad (1)$$

onde se admite uma barreira triangular na interface. Na Eq. 1 acima: d é a espessura do filme orgânico, m^* é a massa efetiva dos portadores *majoritários* no polímero, e é a carga elementar, h é a Constante de Plank, e ϕ é a altura da menor das barreiras triangulares nos eletrodos (que impõe a natureza das cargas-livres para condução no filme orgânico).

Admitindo esse modelo autores como Parker fundamentam parâmetros importantes para análise de resultados experimentais, tais como a tensão de limiar e a tensão de operação dos dispositivos.

2.2.2 – Emissão Termiônica: Teoria de Schottky

Numa concepção concorrente, amplamente difundida no modelamento da característica elétrica de OLEDs, o polímero é analisado como um *semicondutor típico*, provido de uma *concentração extrínseca* de portadores-livres. Os *portadores extrínsecos majoritários* governariam o processo de condução, mas sua alta concentração no material ocasionaria o “encurvamento” das bandas nas proximidades das interfaces [25,47,52,53].

Concentrações elevadas de portadores livres na camada orgânica podem resultar de injeção eficiente numa das interfaces, ou de algum processo de “dopagem efetiva” do material semicondutor. No primeiro caso, a barreira de potencial configurada pelo encurvamento das bandas próximo à região de uma das interfaces assume um perfil favorável ao livre trânsito de portadores: forma-se ali um *contato ôhmico* [25,67,69-71].

Os portadores livres também podem ser introduzidos no polímero via inserção de átomos ou moléculas doadoras/aceitadoras de elétrons [1-5,12,25]. Tais agentes, dispersos no interior da matriz orgânica, cedem ou roubam elétrons das cadeias poliméricas introduzindo-lhes defeitos com cargas elétricas localizadas que podem se mover em resposta a um campo elétrico aplicado.

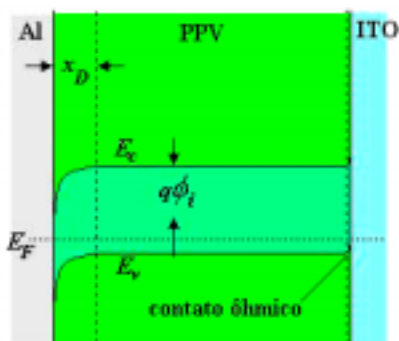


Fig. 2.2 – Exemplo: estrutura Al/PPV/ITO em equilíbrio térmico. A “concentração extrínseca” do filme orgânico confere características próprias de contatos metal-semicondutor às heterojunções com os eletrodos. À esquerda, a interface Al/PPV tem caráter retificador (contato Schottky) com uma barreira de potencial ϕ_i ; à direita, a interface PPV/ITO apresenta caráter puramente ôhmico.

Seguindo essa linha, autores como S. Karg e colaboradores [47,69-71] realizaram estruturas típicas do tipo Al/PPV/ITO (Fig. 2.2) e sugeriram um mecanismo de “dopagem tipo-p” do polímero a partir do material do ânodo (ITO), durante o processo térmico

utilizado para conformação da camada orgânica (PPV) da estrutura. Tal hipótese justificaria admitir um comportamento ôhmico de baixa resistência de contato constatada na interface ITO/PPV daqueles dispositivos.

Na presente interpretação os portadores injetados a partir da interface com o ânodo também são majoritários no processo de condução. Porém *não* há barreira triangular naquela interface, mas sim um *contato metal-semicondutor de caráter puramente ôhmico*.

Diferentemente dos argumentos colocados na seção anterior, o perfil típico da curva $I-V$ é atribuído agora *não* à *interface de entrada* (ânodo/polímero) dos portadores majoritários na camada orgânica, mas *sim* à *interface de saída* (polímero/cátodo) desses portadores no dispositivo ainda unipolar. A consequência imediata é que o comportamento $I-V$ tornar-se-ia passível de modelamento segundo a Teoria de Schottky, admitindo uma análise parametrizada segundo a Equação de Shockley [47,53,55].

Sendo o comportamento da característica $I-V$ da estrutura creditado aos campos eletrostáticos na *região de depleção* do contato Schottky, a espessura do filme orgânico seria menos importante agora, não fosse pela *resistência em série* (ver seção 2.2.3) que impõe ao dispositivo, reduzindo o potencial efetivo aplicado à interface retificadora [47].

Contatos metal-semicondutor dessa natureza são bem compreendidos e têm propriedades elétricas bem dominadas, quando se trata de materiais inorgânicos cristalinos [66,67] (embora esse seja um campo ainda ativo de investigação [72,73]), mas ainda demandam maiores esforços de pesquisa para os materiais de nosso interesse.

2.2.3 – Modelo Eletrônico: Equação de Shockley

A origem da Equação de Shockley está na teoria formal da Física dos materiais semicondutores, empregada na dedução da expressão analítica que descreve o fluxo de portadores *majoritários* através de um contato de barreira Schottky.

Assumindo que *lacunas* são majoritárias no fluxo unidirecional, sob a aproximação de depleção, e admitindo uma condição de “*quase-equilíbrio térmico*” (regime de baixa injeção de minoritários) na junção do metal com um semicondutor inorgânico, obtém-se a expressão referencial para a característica do Diodo-Schottky [19]:

$$I = \left\{ \frac{e^2 D_p N_V A}{kT} \left[\frac{2e(\phi_i - V) N_A}{\epsilon_S} \right]^{1/2} \exp(-e\phi_B / kT) \right\} [\exp(eV / kT) - 1]. \quad (2)$$

Na Eq. 2 se identifica o fator entre chaves como uma expressão para a *corrente reversa de saturação*, I_0 . Naquela expressão: D_p é a *constante de difusão dos portadores majoritários* e N_V é a *densidade efetiva de estados no topo da banda de valência* no material semiconductor; A é a *área efetiva do contato*, ϕ_i é o *potencial de contato* (barreira para os majoritários no semiconductor); N_A é a *concentração de “lacunas-livres”*; ϵ_S é a *permissividade elétrica do material semiconductor*; e , ϕ_B é a *altura da barreira para as lacunas do metal*.

Observa-se na Eq. 2 uma dependência de I_0 com a raiz quadrada do nível de polarização V aplicado à junção, que pode ser desprezada quando comparada à dependência exponencial do fator principal (entre colchetes). A Equação de Shockley resulta de uma aproximação que considera I_0 independente de V , da forma

$$I_0 = AA^*T^2 \exp(-e\phi_B / kT), \quad (3)$$

num processo de injeção predominantemente termo-iônico, onde se define A^* como a *Constante de Richardson* ($\sim 120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ no vácuo [67]). O desvio do comportamento idealizado da característica I - V é equacionado reescrevendo-se a Eq. 2:

$$I = I_0 [\exp(eV / nkT) - 1], \quad (4)$$

onde n é o denominado *fator de idealidade*, presente para “ajustar” os pontos experimentais à expressão analítica.

Várias razões podem conduzir a valores de n superiores à unidade [67]:

- (1) efeito do rebaixamento de ϕ_B ;
- (2) presença de estados de interface (defeitos);
- (3) superposição de outros processos de transporte ao processo de emissão termo-iônica (tais como geração e recombinação Shockley-Read-Hall (SRH), tunelamento na interface, e regime de alta injeção de minoritários);
- (4) presença de inhomogeneidades da barreira Schottky na interface [73,74].

Na prática, independentemente do afastamento do comportamento termo-iônico ideal na injeção dos majoritários, a Equação de Shockley (Eq. 4 acima) é empregada como expressão analítica para o comportamento I - V dos diodos de barreira Schottky, sem perda de generalidade, quando essa é a hipótese adotada. O fator $n > 1$ meramente expressaria a manifestação de fenômenos de injeção e transporte adicionais na interface.

Nas formulações que conduziram à Eq. 4, considera-se que a polarização aplicada V aos terminais (eletrodos) do dispositivo é sustentada integralmente ao longo da região de depleção. Em outras palavras, o material semiconductor extrínseco (que compõe o restante da camada orgânica, excluída a região depletada de portadores próxima às interfaces) e o metal foram considerados como “condutores ideais”. Caminhos alternativos para o transporte de cargas entre os eletrodos também não foram considerados na Eq. 4.

Um modelo mais completo exige que a *resistência do material semiconductor* (R_B) que provoca uma queda de potencial entre o anodo e a fronteira da região de depleção seja considerada, assim como a *resistência de contato* (R_C) nas junções dos eletrodos com a camada semicondutora. Essas resistências são modeladas por um parâmetro único: a *resistência serial* (R_S)

$$R_S = R_C + R_B. \quad (5)$$

Componentes de corrente que fluem por rotas alternativas em paralelo com a junção são consideradas pela admissão de uma *resistência em paralelo* (R_P) no modelo.

Assim, a *Equação de Shockley Modificada* assume o formato mais completo [67]

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(V - R_S I)}{nkT} \right] - 1 \right\} + \frac{V - R_S I}{R_P}. \quad (6)$$

Na Eq. 6, que é *transcendental* em I , os parâmetros I_0 , n , R_S e R_P desempenham papéis bem definidos, fundamentais para análise de dados I - V de dispositivos práticos.

2.3 – Determinação de Parâmetros

No modelo adotado para análise (Fig. 2.3 abaixo), correspondente à Eq. 6, a corrente no dispositivo se divide em uma componente *direta*, I_d , e uma componente que flui em *paralelo* entre os terminais, I_p , tal que

$$I = I_d + I_p, \text{ com } \begin{cases} I_d \equiv I_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(V - R_S I)}{nkT} \right] - 1 \right\} \\ I_p \equiv \frac{V - R_S I}{R_P} \end{cases}. \quad (7)$$

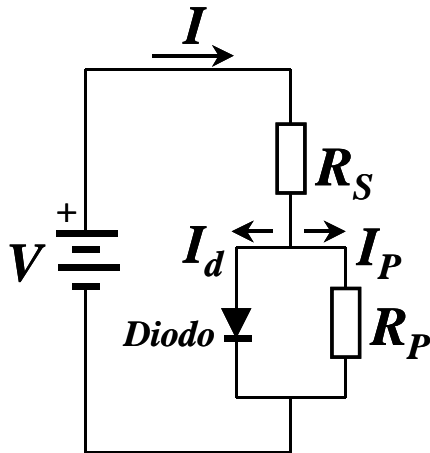


Fig. 2.3 – Modelo eletrônico equivalente adotado para os OLEDs, baseado na Equação de Shockley Modificada.

Dentre os muitos métodos de engenharia propostos para estimativa dos parâmetros de interesse desse modelo a partir do comportamento I - V observado em curvas experimentais, destacam-se o primeiro método de Werner [75], o método de Norde [76] e o método de Lien-So-Nicolet [77]. Um quarto método, dito *padrão*, é tipicamente adotado para análise de dados I - V de dispositivos realizados com camadas semicondutoras extrínsecas de *baixa resistência*. Tais camadas poderiam ser obtidas a partir da formação de filmes mais finos (<100 nm), ou da realização de hetero-junções com maior área efetiva, ou ainda a partir de incrementos na concentração dos portadores extrínsecos, o que poderia ocorrer, por exemplo, através de processos de dopagem do material [19,69-71].

O método padrão adota a Equação de Shockley no seu formato original (Eq. 4), sendo empregado com o principal objetivo de estimar a corrente reversa de saturação I_0 , a partir da qual se obtém uma estimativa para a barreira de potencial ϕ_B , importante parâmetro que determina as principais características do contato Schottky.

É bem verdade que o caráter transcendental da Eq. 6 implica em esforço adicional para análise de resultados práticos por demandar a utilização de recursos computacionais para ajuste de dados experimentais ao modelo analítico. No entanto, a não observância do efeito de R_S no comportamento I - V dos dispositivos pode conduzir a erros sistemáticos de avaliação dos outros parâmetros de interesse (n e ϕ_B). Além disso, é necessário incluir no universo de investigação os dispositivos que construtivamente se constituem por camadas semicondutoras mais espessas e/ou mais resistivas. Nesses o efeito de R_S se pronuncia precocemente (i.e, para menores valores de polarização), pois a queda ôhmica de potencial ($R_S I$) pode ser considerável mesmo quando o limiar de condução é atingido com correntes diretas diminutas.

Mesmo os dispositivos que apresentam resistência em série de baixo valor, mas que operam em regime de alta injeção de portadores __ como no caso de Diodos Schottky de alta potência [78], __ precisam ser analisados sob o modelo analítico mais preciso. A estratégia normalmente empregada nesses casos consiste em analisar os dados I - V restritos aos pontos do intervalo de baixas polarizações, pouco além do limiar de condução (regime de baixa injeção). No entanto, processos concorrentes tais como a injeção de minoritários e a presença de defeitos de interface, promovendo surgimento de componentes de corrente adicionais de recombinação, levariam à deterioração dos resultados.

Indo mais além, quando a parcela de resistência atribuída ao material semiconductor R_B é tão pequena a ponto de ser comparável à parcela relativa à resistência de contato R_C (ver Eq. 5), surge a chamada *modulação da resistividade* [78], que *se deve à variação na concentração de portadores extrínsecos na camada semicondutora em função da polarização externa aplicada*. Seu efeito é mais pronunciado quando os portadores livres no semiconductor são, na sua maioria, originários do eletrodo __ a partir da injeção através do contato ôhmico __ e não de processos de dopagem do material.

Finalizando, é premente a necessidade de levar-se em consideração os efeitos da resistência em série R_S na análise dos dados I - V obtidos de dispositivos modelados segundo a Equação de Shockley Modificada (Eq. 6). Particularmente, uma aderência satisfatória das curvas I - V experimentais de OLEDs ao modelo requer a adoção de métodos eficientes no caso em que as resistências em série (R_S) apresentem valores elevados. Os métodos destacáveis nesse aspecto propõem a estimativa de R_S como primeiro passo na avaliação dos parâmetros do modelo, uma vez que o conhecimento deste valor *a priori* permite a correção dos argumentos da polarização efetiva na junção ($V - R_S I$, na Eq. 6).

2.3.1 – Método Padrão

Quando o efeito da resistência R_S é desprezível no intervalo de polarização considerado (e.g, para $V \gg R_S I$), e nesse intervalo $V \gg nkT/e$, a Eq. 6 pode ser expressa da forma simplificada:

$$I = I_0 \exp\left[\frac{eV}{nkT}\right]. \quad (8)$$

Portanto, o gráfico $\ln I$ vs. V corresponde a uma linha reta dentro do domínio explicitado, de cujo *coeficiente linear* se extrai uma estimativa para a corrente reversa de

saturação I_0 e, a partir desta, uma estimativa para ϕ_B segundo a Eq. 3. Já o *coeficiente angular* traz consigo o fator de idealidade n . Esses parâmetros são supostos independentes entre si e ambos independentes da polarização V . O efeito da resistência em paralelo R_P é desprezível na polarização direta para fins práticos [75,79].

Esse é o chamado método padrão que, por sua simplicidade, é comumente adotado para análise de dados I - V de diodos em geral [47]. Rigorosamente, o efeito de R_S é evidenciado no gráfico mono-logarítmico porque a expressão completa, a partir da Eq. 6, válida quando $V - R_S I \gg nkT/e$, seria

$$\ln I = \ln I_0 + eV / nkT - eR_S I / nkT . \quad (9)$$

O termo adicional à direita provoca uma mudança gradativa na inclinação do gráfico, deteriorando o comportamento linear esperado do intervalo de maiores valores de polarização, mesmo onde a característica I - V tem comportamento puramente exponencial.

A *alta resistividade típica dos materiais poliméricos* acarreta uma elevada resistência de base R_B , permitindo que se assumam

$$R_S \cong R_B , \quad (10)$$

em substituição à Eq. 5, uma vez que no dispositivo $R_B \gg R_C$ [47].

Se a resistência R_S pudesse ser determinada *a priori* a correção da polarização efetivamente aplicada à junção permitiria a estimativa dos demais parâmetros de interesse a partir do gráfico $\ln I$ vs. $(V - R_S I)$, que voltaria a ser linear, de acordo com a expressão

$$\ln I = \ln I_0 + (e / nkT)(V - R_S I) . \quad (11)$$

2.3.2 – Método de Werner

O método de Werner [75], proposto em 1988, é destacável por sua simplicidade e, sobretudo, pela precisão atestada na análise de dispositivos com resistências R_S elevadas, em comparação com os outros métodos avaliados [75-80].

As hipóteses básicas assumidas para aplicação dos métodos são: 1) os parâmetros de ajuste I_0 , n , R_S e R_P são independentes da polarização V ; 2) desvios do comportamento *idealizado* (tais como recombinação SRH, rebaixamento da barreira por efeito das forças-

imagem ou da presença de estados de interface, ou alto nível de injeção de minoritários) serão justificados com valores de idealidade $n > 1$.

Ao se definir a *condutância de pequenos sinais* [75] $G = dI/dV$ para os intervalos de interesse das tensões, obtém-se, a partir da Eq. 6:

$$G = \frac{\frac{e}{nkT} I_0 \exp\left[\frac{e}{nkT} (V - R_S I)\right] + \frac{1}{R_p}}{1 + \frac{e}{nkT} R_S I_0 \exp\left[\frac{e}{nkT} (V - R_S I)\right] + \frac{R_S}{R_p}}. \quad (12)$$

Para o intervalo de polarização reversa em que $|V| \gg \frac{nkT}{e}$, e assumindo para todas as estruturas que $\frac{e}{nkT} I_0 \ll \frac{1}{R_p} \ll \frac{1}{R_S}$, têm-se imediatamente

$$G \cong \frac{1}{R_p} \equiv G_p. \quad (13)$$

Logo, a resistência R_p poderia ser obtida a partir da inclinação da curva característica I - V experimental, para *valores adequados* de polarização reversa.

O método de Werner dispensa a necessidade de dados I - V para níveis elevados de polarização direta, bem como de dados de operação em níveis próximos a kT/e .

Nessas condições, a partir da Eq. 7 com $V - R_S I \gg nkT/e$ e $I_d \gg I_p$

$$I \cong I_d \cong I_0 \exp\left[\frac{e}{nkT} (V - R_S I)\right]. \quad (14)$$

Com isso a condutância de pequenos sinais pode ser expressa por

$$G \equiv \frac{dI}{dV} \cong \frac{e}{nkT} (1 - R_S G) I. \quad (15)$$

A Eq. 15 define uma relação entre G e I que pode ser expressa na forma de um gráfico (originalmente denominado “*Plot A*” [75]) a partir do qual podem ser extraídas as informações da resistência R_S e do fator de idealidade n . Neste gráfico (bem como nos demais métodos relacionados) o principal parâmetro de interesse é R_S para correção do

potencial efetivo aplicado à junção:

$$V_J \equiv V - R_S I . \quad (16)$$

A linha reta expressa por

$$\frac{G}{I} \cong \frac{e}{nkT} (1 - R_S G) , \quad (17)$$

intercepta o eixo das ordenadas no ponto e/nkT , o eixo das abcissas no ponto $G = 1/R_S$, e tem inclinação dada por $-eR_S/nkT$.

Estimar os parâmetros n , ϕ_B e R_S pode ser interpretado em termos da determinação do mínimo da função auxiliar $F_1(I, V) = \ln(I/A * AT^2) = eV/nkT - e\phi_B/kT - eR_S I/nkT$ [78], definida a partir das Eqs. 3 e 14, cuja derivação parcial implícita $\frac{\partial F_1}{\partial V}$ conduz diretamente à Eq. 17 anterior. Torna-se evidente o efeito de uma suposta modulação no valor de R_S : a degradação das estimativas de n e ϕ_B , uma vez que os três parâmetros de interesse são extraídos simultaneamente durante a análise das curvas $I-V$ experimentais.

Plotando-se os pontos experimentais da curva $I-V$ no gráfico $\ln I-V_J$ obtém-se um alinhamento que pode ser ajustado pela reta expressa analiticamente pela Eq. 11, de cujos coeficientes linear e angular se extraem, respectivamente, uma estimativa para o parâmetro I_0 e uma segunda estimativa para a idealidade n do diodo.

Considerando o fato de que o efeito da condutância G_P do modelo é negligenciável para barreiras Schottky inferiores a $0,830 \text{ eV}$ [79], desprezaremos a influência desse parâmetro na determinação dos demais, estimados a partir dos pontos colhidos na região de polarização direta. Estabeleceremos $G_P = 0$. Também, a hipótese assumida de valores constantes para n , ϕ_B e R_S é mais adequada para $R_S > 50 \Omega$ e $\phi_B < 0,65 \text{ eV}$ [78].

2.3.3 – Método de Norde

O mais antigo dos métodos utilizados foi proposto por H. Norde em 1979 [76] e também estima os parâmetros ϕ_B e R_S a partir de uma função auxiliar inspirada nas Eqs. 3 e 14, assumindo uma idealidade $n = 1$:

$$F_2(I, V) \equiv V/2 - (kT/e) \ln(I/A * AT^2) = -V/2 + \phi_B + R_S I . \quad (18)$$

Plotando F_2 vs. V para o caso ideal $R_S = 0$ obter-se-ia uma linha reta com *coeficiente angular* $-\frac{1}{2}$ e *coeficiente linear* ϕ_B . Em outra condição extrema, quando se trata de um dispositivo de comportamento predominantemente resistivo, ter-se-ia

$$F_{2R}(I, V) \equiv V/2 - (kT/e) \ln(V/RA^*AT^2), \quad (19)$$

que tenderá para uma linha reta de inclinação $\frac{1}{2}$ em altos valores de polarização. Fica evidente então que, na condição intermediária dos diodos com resistência considerável, F_2 exibirá um *ponto de mínimo*.

Considerando a Eq. 16, têm-se

$$\frac{dI}{dV} = \frac{\frac{dI}{dV_J}}{1 + R_S \frac{dI}{dV_J}}. \quad (20)$$

Lembrando que $\frac{dI}{dV_J} \cong \frac{e}{kT} I = G_J(I)$ chega-se à expressão para a derivada de interesse a partir da Eq. 18

$$\frac{dF_2}{dV} = \frac{\frac{eR_S}{kT} I}{1 + \frac{eR_S}{kT} I} - \frac{1}{2}, \quad (21)$$

que exibe o mínimo valor de F_2 em

$$I_m = \frac{kT}{eR_S}. \quad (22)$$

Observe-se que nesse ponto $G_{J,m} = G_J(I_m) = eI_m/kT = 1/R_S$. A correspondente polarização no ponto de mínimo pode ser obtida a partir das Eqs. 3, 14, 16 e 20:

$$V_m \cong \frac{kT}{e} \left[1 + \ln \left(\frac{I_m}{A^*AT^2} \right) \right] + \phi_B. \quad (23)$$

Com isso, voltando à definição original de F_2 na Eq. 18, obtém-se a expressão para a estimativa da barreira a partir dos dados experimentais

$$\phi_B = F_{2m} + \frac{V_m}{2} - \frac{kT}{e}, \quad (24)$$

onde $F_{2m} = F_2(I_m, V_m)$. A estimativa para R_S é obtida a partir da Eq. 22.

As maiores desvantagens desse método são: 1) a hipótese excessivamente restritiva que admite $n = 1$ para o diodo sob análise; 2) a estimativa de ϕ_B baseada num único ponto do intervalo de polarizações atribui ao método uma precisão contestável.

2.3.4 – Método de Lien-So-Nicolet

Este método foi proposto em 1984 [77] como uma versão aprimorada do Método de Norde, descrito na seção anterior. Neste, uma família de funções auxiliares, definidas por

$$F_{3\gamma}(I, V) \equiv V/\gamma - (kT/e) \ln(I/A * AT^2) = V(1/\gamma - 1/n) + \phi_B + R_S I/n, \quad (25)$$

onde $\gamma (> n)$ é um *parâmetro arbitrário adimensional*, é utilizada na análise dos dados. Note que, no caso em que $n = 1$ e $\gamma = 2$, têm-se a função proposta por Norde (Eq. 18).

Grafando $F_{3\gamma}$ vs. I ou $F_{3\gamma}$ vs. V observa-se um ponto de mínimo notável. A fundamentação do método segue dos desenvolvimentos analíticos abaixo:

$$\frac{\partial F_{3\gamma}}{\partial I} = \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{n} \right) \frac{1}{G} + \frac{R_S}{n} = \frac{1}{\gamma \cdot G} - \frac{kT}{e I_m} = 0 \quad (26)$$

ou, de forma completamente equivalente,

$$\frac{\partial F_{3\gamma}}{\partial V} = \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{n} (1 - R_S G) = \frac{1}{\gamma} - \frac{kT}{e} \frac{G}{I_m} = 0. \quad (27)$$

Das Eqs. 26 e/ou 27 acima, obtém-se

$$I_{\gamma,m} = \frac{(\gamma - n)kT}{eR_S}. \quad (28)$$

A Eq. 28, que agora expressa uma *linha reta* no plano $I_{\gamma,m}$ vs. γ , é utilizada para estimativa de R_S (*coeficiente angular*) e n (interseção com o eixo das abcissas).

Por sua vez, a barreira da interface pode ser estimada a partir da Eq. 25, com o auxílio da Eq. 28, por

$$\phi_B = F_{3\gamma,m} - \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{n} \right) V_{m,\gamma} - \frac{(\gamma - n)kT}{en}. \quad (29)$$

A tensão de mínimo $V_{m,\gamma}$ pode ser expressa por

$$V_{m,\gamma} \cong \frac{kT}{e} \left[\gamma - n + \ln \left(\frac{I_{m,\gamma}}{A^* AT^2} \right) \right] + \phi_B, \quad (30)$$

o que pode ser facilmente demonstrado combinando as Eqs. 3, 14, 16 e 28.

Nesse ponto convém ressaltar diferenças importantes na relação entre R_S e as condutâncias $G = dI/dV$ e $G_J = dI/dV_J$: as Eqs. 26 e 27 permitem expressar

$$\frac{G}{I} = \frac{e}{\gamma kT} \quad (31)$$

que, combinada à Eq. 17, conduz à relação

$$R_S G_{m,\gamma} = 1 - \frac{n}{\gamma} \quad (32)$$

onde $G_{m,\gamma}$ é a condutância no ponto de mínimo. Por sua vez, a Eq. 16 naturalmente conduz à relação entre as condutâncias

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_J} + R_S \quad (33)$$

o que, de volta na equação anterior (Eq. 32) resulta em

$$R_S G_{Jm,\gamma} = \frac{\gamma}{n} - 1 \quad (34)$$

Portanto, a determinação do mínimo de $F_{3\gamma}$ para cada γ objetiva a determinação do par (I_m, V_m) a partir dos dados I - V experimentais, e nesse ponto $G(I_m, V_m) = (1-n/\gamma)/R_S$.

A análise da característica I - V de um dispositivo em particular é composta por duas etapas: primeiro é gerado um conjunto de curvas $F_{3\gamma}(I, \gamma)$, para diferentes valores de γ , afim de determinar os mínimos correspondentes; em seguida todos os valores de corrente de mínimo $I_{m,\gamma}$ são reunidos num gráfico $I_{m,\gamma}$ vs. γ para estimativa de R_S e n .

Os métodos propostos por Werner [75] e Lien-So-Nicolet [77] são equivalentes, conforme explicitado na obtenção da Eq. 32 a partir das Eqs. 17 e 31. Ao adotar o método de Werner analisa-se o comportamento de G/I em função de G utilizando um número maior de pontos experimentais, ao passo que a opção pelo método de Lien-So-Nicolet restringe a análise a poucos pontos em torno dos mínimos expressos pela Eq. 28.

O método de Norde é um caso particular do método de Lien *et al.*, onde $\gamma = 2$ e $n=1$, como pode ser facilmente verificado por substituição direta nas Eqs. 25, 26, 29 e 30.

2.3.5 – Restrições Impostas aos Métodos de Engenharia

A condutância dinâmica da amostra ($G = dI/dV$), um parâmetro intermediário, acessório fundamental na análise dos dados I - V experimentais, é composta por duas contribuições (cf. Eq. 33 acima): $G_J = dI/dV_J (= 1/R_J)$, que é a *condutância dinâmica da junção*, estando relacionada à região de depleção; e $G_S = 1/R_S$, a *condutância estática devida principalmente à camada orgânica*. Assim, o caráter composto de G certamente tem impacto sobre as metodologias propostas para análise das curvas I - V .

Na condição de polarização direta do dispositivo (intervalo das características onde se processa a análise para obtenção dos parâmetros) a região de depleção é comprimida em função da redução da barreira de potencial para os majoritários na interface (**seção 2.3.6**). A condutância G_J é significativamente acrescida, portanto, com a tensão de polarização direta, e a Eq. 33 tende a

$$1/G \cong R_S. \quad (35)$$

A aproximação da Eq. 35 se torna melhor para valores maiores de polarização, na medida em que a contribuição da região de depleção se torna menos significativa. De fato, manipulações algébricas elementares das Eqs. 14 e/ou 15 permitem expressar

$$\frac{1}{G} \cong \frac{nkT}{eI_0} \exp\left[-\frac{e(V - R_S I)}{nkT}\right] + R_S, \quad (36)$$

onde se identifica no termo à esquerda do segundo membro uma expressão para a condutância G_J (compare com a Eq. 33 anterior). A Eq. 36 demonstra que a *resistência dinâmica da junção*, $R_J (= 1/G_J)$ depende fortemente do nível de polarização direta aplicada, tendendo a tornar-se desprezível em relação a R_S quando a amostra opera muito além do seu limiar de condução ($V - R_S I \gg nkT/e$).

Evidentemente a conclusão expressa no parágrafo acima será útil na avaliação da resistência serial pelo Método de Werner, uma vez que lá R_S será obtida a partir da interseção do ajuste linear dos pontos do gráfico G/I vs. G com o eixo das abscissas que, segundo a Eq. 17, ocorre exatamente no ponto $G = 1/R_S$ (ver **seção 2.3.2** acima). Portanto, um *critério de atribuição de prioridade aos pontos experimentais* surge naturalmente nas análises: *os pontos acima do limiar de condução são mais representativos e devem ser valorizados, em detrimento dos pontos da região de polarizações inferiores, no ajuste linear dos pontos experimentais nos gráficos G/I vs G .*

Por sua vez, tratando agora do Método proposto por Lien-So-Nicolet (**seção 2.3.4**), a escolha dos valores do parâmetro auxiliar arbitrário γ também é orientada com base nas colocações anteriores relativas à composição da condutância dinâmica G . *A família de curvas $F_{3\gamma}$ vs. V , sendo gerada a partir dos mesmos dados experimentais $I-V$, deve exibir mínimos distintos em pontos onde a condutância dinâmica seja fortemente definida em função da resistência serial R_S da forma expressa na Eq. 35 acima.* Na Eq. 32 essa condição é atendida ao se adotarem valores *arbitrários* $\gamma \gg n$. Note-se que essa condição presume uma verificação *a posteriori* dada a necessidade de uma estimativa anterior de n .

Por fim o vínculo entre a estimativa da resistência R_S e o efeito dos demais parâmetros da junção Schottky, agora declarado com a expressão para a resistência da região de depleção

$$R_J \cong \frac{nkT}{eI_0} \exp\left[-\frac{e(V - R_S I)}{nkT}\right], \quad (37)$$

fornece ao mesmo tempo um recurso adicional para interpretação dos valores obtidos para os parâmetros de interesse, e uma referência para restrição/priorização de pontos nos processos de análise dos dados experimentais. Deve ser enfatizado, contudo, o fato de que a redução da contribuição de R_J favorece às *hipóteses básicas de independência entre os parâmetros e independência destes com a polarização* (cf. **seção 2.3.2** acima).

2.3.6 – Curvas C-V e Espectroscopia de Impedância

As propriedades de um contato Schottky estão intimamente relacionadas aos campos eletrostáticos presentes no interior de sua região de depleção [67]. Expressões para esses campos internos permanentes podem ser obtidas via solução da Equação de Poisson, sob as condições de fronteira impostas nos limites dessa região do espaço, ou diretamente a partir do cálculo da integral de Gauss, dada a simetria e o caráter unidimensional atribuído para simplificação dos cálculos.

A largura da região de depleção, x_D (ver Fig. 2.2, página 22), poderia ser estimada *a priori*, em condição de equilíbrio térmico e na ausência de polarização aplicada, a partir da expressão [13]

$$x_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon\phi_i}{ep}}, \quad (38)$$

caso uma estimativa prévia confiável para a concentração de majoritários p estivesse disponível. Na Eq. 38: ε é a *permissividade elétrica do semicondutor* (i.e, do polímero), ϕ_i é o *potencial de contato* (a ser definido adiante na **seção 2.4.3**) e e é a carga elementar.

A *carga da região de depleção*, Q_D , assumida em primeira aproximação como estando distribuída uniformemente, está relacionada a x_D por

$$Q_D \cong eApx_D. \quad (39)$$

O efeito da aplicação de um *potencial externo* V_A à região de depleção pode ser entendido modificando as Eqs. 38 e 39 apenas pela substituição de ϕ_i por $\phi_i - V_A$. Quando o potencial aplicado varia harmonicamente no tempo (regime AC) da forma

$$v_A(t) = V_A + v_a(t), \quad (40)$$

onde V_A é a componente de polarização DC (suficientemente pequena para que a queda ôhmica de potencial em R_S possa ser desprezada), e $v_a(t)$ é um sinal de pequena amplitude, uma *capacitância de pequenos sinais* pode ser medida. Sua expressão, obtida a partir da

Eq. 39, é dada por $C \equiv \left. \frac{dQ_D}{dv_A} \right|_{V_A} \cong A \sqrt{\frac{e\varepsilon p}{2(\phi_i - V_A)}}$.

A relação acima entre C e os parâmetros de interesse para análise do dispositivo (p e ϕ_i) pode ser reeditada para

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2}{e\epsilon A^2 p} V_A + \frac{2\phi_i}{e\epsilon A^2 p}. \quad (41)$$

É possível, portanto, grafar a curva $(1/C^2)$ vs. V_A (ou simplesmente, curva $C-V$) a partir de dados experimentais obtidos pela caracterização elétrica AC dos dispositivos, e ajustá-la pela expressão de uma reta de cujo *coeficiente angular* se extrai uma estimativa para p e de cujo *coeficiente linear* se extrai uma estimativa para ϕ_i , segundo a Eq. 41.

A *espectroscopia de impedância* (ou *espectroscopia dielétrica*) é uma técnica muito utilizada para estudo de processos de relaxação e perdas em materiais orgânicos e inorgânicos de alta constante dielétrica, tanto de estado sólido como em solução, e que permite a obtenção de parâmetros de materiais e de interfaces. Sua aplicação para análise de OLEDs nesse trabalho *não é* pioneira [92-95], mas surge como uma alternativa útil na investigação e confirmação de propriedades físicas da estrutura dos dispositivos.

O método é baseado no modelo RC equivalente adotado para os OLEDs mostrado na Fig. 2.4 abaixo.

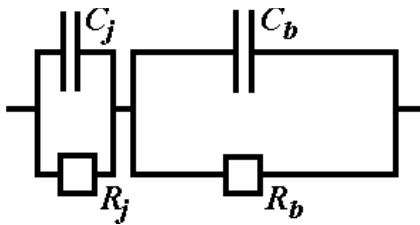


Fig. 2.4 – Modelo eletrônico equivalente adotado para análise dos OLEDs por espectroscopia de impedância [95]: o par $R_j C_j$ modela o comportamento da região de depleção (junção); o par $R_b C_b$ modela o comportamento da camada orgânica (*bulk*).

As quantidades obtidas diretamente dos espectros de impedância (também chamados *diagramas de Cole-Cole* [92]) das amostras são as *partes real e imaginária* da impedância complexa equivalente do dispositivo. Quando a frequência do sinal de teste $v_a(t)$ de baixa amplitude (tipicamente 100 mV) varia no intervalo $0-100\text{ MHz}$, a impedância equivalente descreve semi-círculos no plano $Im(Z_{eq})$ vs. $Re(Z_{eq})$, devido aos comportamentos capacitivos atribuídos ao contato Schottky (junção polímero/cátodo) e ao efeito de “placas paralelas” do sanduíche *Metal 1/Polímero/Metal 2*.

A região de depleção exibe uma resistência muito superior à resistência da camada de base na ausência de polarização, ao mesmo tempo em que apresenta capacitância muito superior, de modo que R_j é “curto-circuitada” no limite superior de frequências ($> 1\text{ MHz}$).

Por outro lado, próximo ao limite inferior de 0 Hz , o efeito da associação em série das resistências é predominante. Desse modo, têm-se

$$Z_{eq}(f \rightarrow 1\text{MHz}) \rightarrow R_b \quad (42)$$

e

$$Z_{eq}(f \rightarrow 0\text{Hz}) \rightarrow R_j + R_b . \quad (43)$$

Assim, o comportamento elétrico das amostras poderá ser monitorado também pelo levantamento de suas características $C-V$ e de seus espectros de impedância, viabilizando a estimativa de parâmetros adicionais de interesse na investigação das estruturas. Estimativas adicionais para R_B serão obtidas a partir dos valores R_b encontrados pela aplicação dessa técnica para avaliação dos métodos de análise das curvas $I-V$ estáticas adotados.

2.4 – Modelos Correlatos

Muitas propostas concorrem com o modelo adotado neste trabalho para a descrição dos processos de injeção e de transporte de portadores através das estruturas. Os modelos são baseados em argumentos físicos (teóricos) usuais __ herdados de conceitos estabelecidos para materiais inorgânicos amorfos ou policristalinos __ e/ou em ajustes de dados adquiridos a partir de observações experimentais __ por vezes levando a formulações empíricas dos processos envolvidos.

Uma formulação definitiva e abrangente dos processos de injeção e transporte em materiais poliméricos e em dispositivos orgânicos ainda está por vir, e de forma alguma se constitui numa tarefa simples propor um modelo universal. As maiores dificuldades desafiando os pesquisadores estão relacionadas às reações químicas que ocorrem nas interfaces (formando fases intermediárias, gradientes de concentração e defeitos), à desordem inerente aos materiais amorfos de natureza orgânica (cujo grau interfere fortemente na mobilidade efetiva dos portadores) e às especificidades de cada polímero e de cada técnica de processamento em particular, levando a interpretações por vezes conflitantes na descrição de dispositivos estruturalmente similares.

Embora uma vertente já tenha sido declarada anteriormente, dentre as diversas abordagens possíveis da problemática explorada nessa tese convém registrar as hipóteses naturalmente descartadas, a título de completeza do trabalho.

2.4.1 – A Natureza dos Portadores de Carga

Alguma divergência pode ser identificada quanto à natureza adotada para os portadores envolvidos na descrição dos processos de condução no interior das camadas orgânicas: *portadores livres* ou *pólarons* [81].

Como descrito anteriormente (**Capítulo 1, seção 1.3**) a morfologia do material orgânico leva a propriedades semicondutoras específicas. As cadeias poliméricas são compostas por *segmentos conjugados* separados por dobras ou torções que rompem ligações π e conferem a cada segmento uma certa individualidade. A extensão dos segmentos é aleatória, mas tipicamente apresenta uma distribuição estatística dentro da faixa 10-50 nm (dependendo do polímero em particular e das características de cada processamento) que leva a uma distribuição também dos estados de energia no material. Como os segmentos não estão alinhados entre si ao longo das cadeias, rigorosamente as bandas (HOMO e LUMO) não formam um *continuum*, e o processo de condução ocorre por “*hopping*”, ou seja, os portadores “saltam” entre bandas de segmentos adjacentes, assistidos por um campo elétrico aplicado. A polarizabilidade do meio também varia localmente devido a interações eventuais entre dipolos de cadeias e/ou segmentos vizinhos. O efeito combinado da distribuição de comprimentos dos segmentos e das interações entre dipolos vizinhos levam a um alargamento na densidade de estados de 0,1-0,2 eV [82]. De forma simplificada, *pólarons* podem ser entendidos como *deformações* ou *excitações carregadas* localizadas nas cadeias poliméricas, causadas pelo rearranjo a nível molecular dessas cadeias para acomodação de cargas induzidas pela presença de cargas em trânsito.

Alguns autores relutam em adotar os modelos de injeção termiônica e de bandas para o transporte de cargas em polímeros por considerar inadmissível o valor aceito para constante de Richardson nesses materiais ($A^* \sim 10^{-2} A/cm^2K^2$ [83]) (ver Eq. 3, **seção 2.2**). Estando 5 ordens de grandeza abaixo do seu valor no vácuo, este não daria suporte ao cálculo de massas efetivas para os portadores no polímeros [67].

Embora a descrição do transporte de cargas via pólarons esteja bem sedimentada, não resta dúvida de que uma descrição consistente desse processo pode ser aventada com base na descrição convencional de transporte por portadores livres, tanto que na literatura *pólarons positivos* e *negativos* são comumente referidos como *lacunas* e *elétrons* [81-82]. A diferença entre os conceitos é sutil, porém relevante para uma perfeita compreensão dos fenômenos presentes nos sistemas de interesse.

2.4.2 – Mobilidade Efetiva

A descrição dos processos internos de injeção e condução em termos de cargas livres, i.e, assumindo elétrons e lacunas como os portadores efetivos, é fundamentada nos modelos de transporte usualmente adotados no estudo dos semicondutores inorgânicos. Ou seja, é adotado o formalismo baseado nas equações de Poisson, de continuidade, de difusão e de deriva, bem como nas condições de contorno clássicas, no tratamento dos problemas relativos à determinação das densidades de corrente e das concentrações de portadores respectivas (contribuições de elétrons e de lacunas), e da distribuição do campo e do potencial eletrostáticos no material orgânico [84-88]. O estudo pode ser simplificado se a contribuição das correntes de difusão for desprezada, uma vez que os gradientes de concentração de portadores nas camadas orgânicas são pequenos em estruturas de monocamada. Também, dadas as características geométricas das estruturas (dimensões transversais muito superiores às dimensões longitudinais), modelos unidimensionais são suficientemente precisos para descrição dos processos de condução nos OLEDs.

Quando o modelo de transporte de portadores nas bandas (HOMO e LUMO) é adotado, numa abordagem simplificada, a *condutividade* do polímero pode ser estimada a partir da expressão clássica [67]

$$\sigma = e(\mu_e n + \mu_l p), \quad (44)$$

com μ_e e μ_l (em cm^2/Vs) denominadas *mobilidades efetivas dos elétrons e das lacunas*, respectivamente, n e p representando as concentrações de elétrons na banda de condução (LUMO) e de lacunas na banda de valência (HOMO). Nos OLEDs em particular, com a camada ativa implementada por PPV ou MEH-PPV (materiais que conduzem preferencialmente lacunas, com $\mu_e \ll \mu_l$ [87-89]), e com ânodos muito mais eficientes injetores de cargas que os cátodos, o termo à direita da Eq. 44 é predominante nos cálculos.

Conhecida a geometria das estruturas, uma estimativa confiável da resistência da camada orgânica R_B pode ser usada para o cálculo da concentração de portadores majoritários a partir da Eq. 44, por

$$p \cong \frac{d}{e\mu_l A R_B}, \quad (45)$$

onde d é a espessura da camada e A é a área efetiva da seção transversal do dispositivo.

Classicamente a mobilidade expressa a inclinação do gráfico v - E , onde v é a *velocidade de deriva* dos portadores sob a ação do campo elétrico E , e está relacionada à *massa efetiva* m_l^* e ao *tempo médio entre colisões* (ou *tempo de vôo*) τ , por [19]

$$\mu_l = \frac{e\tau}{m_l^*}. \quad (46)$$

Na Eq. 46 o efeito da temperatura está implícito. Muitos mecanismos de espalhamento (*scattering*) de portadores poderiam ser levados em consideração (no caso de semicondutores inorgânicos interações tais como colisões com fônons acústicos e/ou com fônons ópticos, por exemplo [67]), mas de forma simples pode-se entender que segundo a Eq. 46, a elevação da temperatura reduz o valor de τ (e portanto de μ), porque aumenta a *seção de choque efetiva dos sítios da rede* aumentando a probabilidade das colisões.

Alguns autores estimam a mobilidade dos portadores no polímero diretamente a partir de seus dados experimentais [47,81]; outros simplesmente adotam um valor fixo para esse parâmetro na temperatura ambiente (tipicamente, $\mu_l = 10^{-7}$ - $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [47,89-90]).

Contudo, resgatando a natureza do transporte por “saltos” (assistido por um campo elétrico aplicado) entre as cadeias orgânicas, verifica-se que a mobilidade dos portadores apresenta uma dependência explícita com a intensidade de campo E e com a temperatura absoluta T , regida pela expressão de Poole-Frenkel [81-82,89]

$$\mu_l = \mu'_0 \exp(\sqrt{E/E_0}), \quad (47)$$

para a qual

$$\mu'_0 = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \quad (48)$$

e

$$\frac{1}{\sqrt{E_0}} = B \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right), \quad (49)$$

onde μ_0 é uma constante, Δ é a energia de ativação, B e T_0 são constantes conformacionais do material (relacionadas ao seu grau de desordem), e E_0 é um parâmetro definido em função da temperatura que expressa a dependência da mobilidade com a intensidade do campo aplicado. A Eq. 48 atribui à elevação da temperatura um efeito contrário ao descrito anteriormente, caracterizando de forma marcante os semicondutores orgânicos.

É importante ressaltar que a admissão de qualquer forma de dependência com a intensidade de campo E para a mobilidade μ_l contraria a hipótese adotada, qual seja a de que a resistência R_B assume um valor constante ao longo da faixa de tensões de polarização de interesse. Essa é uma condição essencial para aplicabilidade dos Métodos de Engenharia à análise dos OLEDs, cuja validade será verificada mais adiante.

2.4.3 – Efeito da Força Imagem

Para consolidação do modelo adotado na descrição das características I - V dos OLEDs em questão, que considera o encurvamento das bandas de energia do semiconductor orgânico nas vizinhanças dos eletrodos, é necessário que se construa um diagrama mais detalhado do contato Schottky cátodo/polímero do que o ilustrado anteriormente (Fig. 2.2). Esse diagrama (Fig. 2.5 abaixo) servirá de referência para confrontação dos resultados das análises com as previsões teóricas no **Capítulo 4**. A construção está fundamentada nos parâmetros dos materiais poliméricos de interesse (considerados como semicondutores convencionais), levando em conta materiais e interface *ideais* em equilíbrio térmico. Os valores correspondentes aos parâmetros, juntamente com as fontes consultadas que lhes deram origem, estão relacionados na TABELA I.

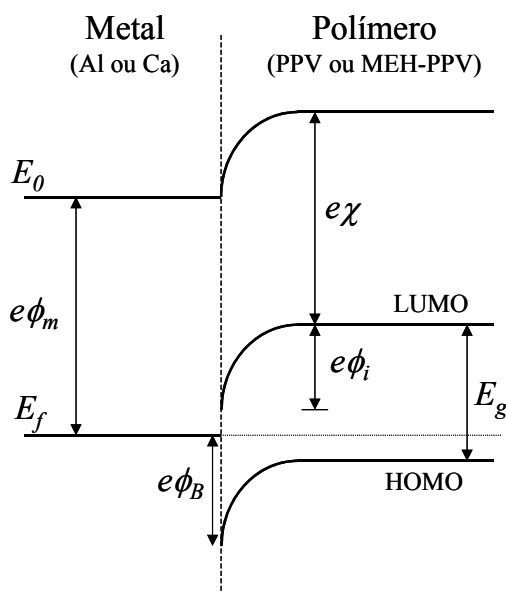


Fig. 2.5 – Diagrama de bandas *ideal* na interface cátodo/polímero: E_0 - nível de vácuo (referência); E_f - nível de Fermi; E_g - banda proibida (*gap*) do polímero; ϕ_m - função-trabalho (ou potencial eletroquímico) do metal; χ - eletroafinidade do polímero; ϕ_B - barreira de potencial para as “lacunas do metal”; ϕ_i - potencial de contato (barreira de potencial para as lacunas do polímero).

TABELA I – Parâmetros utilizados na construção dos Diagramas de Bandas de Energia dos OLEDs.

Parâmetros	Valores		Fontes Consultadas	
	PPV	MEH-PPV	PPV	MEH-PPV
E_g (eV)	2,5	2,4	Ref. [49]	Ref. [85,89]
$e\chi$ (eV)	2,7-2,8	2,9-3,0	Ref. [91]	Ref. [85,89]
E_{HOMO} (eV)	5,1	5,3-5,4	Ref. [47]	Ref. [85,89]
N_V (cm ⁻³)	$5 \cdot 10^{20}$ - $5 \cdot 10^{21}$	10^{21}	Ref. [92]	Ref. [85,89]
$e\phi_m$ (eV)	Al	Ca	Al	Ca
	4,3	2,9	Ref. [89]	Ref. [47]

Com base no diagrama de bandas da Fig. 2.5 observam-se as relações úteis para previsão das barreiras de potencial:

$$e\phi_B = E_g - e(\phi_m - \chi), \quad (50)$$

$$e\phi_i = e\chi + E_{LUMO} - E_f - e\phi_m, \quad (51)$$

$$E_{LUMO} - E_f = E_g - (E_f - E_{HOMO}). \quad (52)$$

A distância em energia que separa o nível de Fermi do nível HOMO no polímero estaria relacionada à concentração de majoritários (lacunas) por [19]

$$E_f - E_{HOMO} = -kT \ln(p / N_V). \quad (53)$$

A barreira para injeção dos *minoritários* no polímero a partir do cátodo é calculada por (ver Fig. 2.5)

$$e\phi_{Be} = e(\phi_m - \chi + \phi_i). \quad (54)$$

A barreira ϕ_B para os *majoritários* pode ser reduzida pelo chamado *efeito da força imagem*, resultante da atração eletrostática exercida sobre os portadores próximos à interface pelo potencial externo negativo aplicado no cátodo [67,82]. A redução pode ser calculada por

$$\Delta\phi_B = \sqrt{eE / 4\pi\epsilon}, \quad (55)$$

onde E é o campo aplicado e ϵ é a permissividade elétrica do semiconductor. A importância desse efeito é reforçada com o baixo valor de ϵ (~ 3-4 ϵ_0 [82,85]) típico dos polímeros.

2.4.4 – Correntes Limitadas por Carga Espacial

Diodos Schottky implementados em material semiconductor inorgânico monocristalino, onde a mobilidade dos portadores é 8 a 10 ordens de grandeza superior e a população de majoritários é estabelecida pela concentração de impurezas ionizadas, mantêm neutra a quantidade de cargas líquidas no cristal (sob regime de baixa injeção [67]) porque os portadores injetados pelo ânodo encontram plenas condições de escoar por deriva, sob ação do campo aplicado, em direção ao cátodo.

OLEDs com a estrutura proposta, por sua vez, apresentam como características destacáveis baixa mobilidade e concentração de portadores totalmente originária do processo de injeção através da interface com o ânodo. Conseqüentemente, o polímero apresentar-se-á *carregado positivamente* quando da polarização direta do dispositivo.

Se a interface polímero/ânodo é considerada *ideal*, (i.e, possuindo barreira de altura desprezível para injeção de portadores positivos), capaz de fornecer uma quantidade ilimitada de lacunas, a taxa de injeção pode vir a ser muito superior à taxa de recombinação com os minoritários. Essa condição levaria a um acúmulo de cargas positivas na camada orgânica nas vizinhanças da interface com o ânodo, acarretando um campo elétrico oponente ao campo aplicado e, conseqüentemente, uma limitação à taxa de injeção de novos portadores, ou mesmo levando ao fluxo destes em direção contrária. Quando esse efeito é predominante sobre o efeito do contato Schottky na determinação da característica *I-V* do dispositivo, diz-se que a *corrente é limitada por carga espacial* (na terminologia usual emprega-se a sigla originária da língua inglesa: SCLC).

Experimentalmente o regime de SCLC se manifesta em níveis de polarização mais elevados, muito além do regime termiônico descrito pela Equação de Shockley, quando o encurvamento das bandas do polímero no contato Schottky é anulado pela fração do potencial externo que é efetivamente aplicada à região de depleção.

O regime de SCLC é caracterizado por uma relação *I-V* regida pela expressão [67]

$$I = \frac{9}{8} A \epsilon \mu_l \frac{V^2}{d^3} \quad (56)$$

desde que não hajam defeitos do tipo *armadilhas* (“traps”) presentes na estrutura.

Essa é uma razão a mais para se evitar maiores níveis de polarização durante o processo de caracterização que será descrito no próximo capítulo.

Fabricação e Caracterização de OLEDs

3.1 - Introdução

Curvas $I-V$ estáticas típicas foram obtidas de OLEDs e analisadas nos regimes de médios a altos níveis de polarização, conduzindo desde correntes limitadas pelas interfaces polímero-metal a correntes limitadas pelas propriedades de transporte dos polímeros, traduzidas pela resistência da camada orgânica eletroluminescente.

Ao longo da aplicação dos métodos de análise (descritos no **Capítulo 2, seção 2.3**) são discutidos argumentos que reforçam a hipótese de que tais dispositivos exibem um comportamento eletronicamente equivalente ao de diodos Schottky [66,67]. Com isso, métodos de análise de curvas características $I-V$ estáticas (referidos como *Métodos de Engenharia* [78]), utilizados normalmente para estimação de parâmetros para a expressão analítica da curva $I-V$ de diodos Schottky *inorgânicos*, são empregados para análise do comportamento dos OLEDs, demonstrando-se adequados para este fim.

Contudo, desde já deve ser mencionado que a adequação dos métodos não seria verificada caso o comportamento $I-V$ dos dispositivos orgânicos não atendesse de perto aos mesmos princípios impostos pelas leis da termodinâmica que também regem o comportamento dos dispositivos de natureza puramente inorgânica. Mais especificamente, os referidos métodos foram propostos com base em deduções algébricas [75-77] que partiram da *expressão analítica* descrevendo o comportamento teórico de junções metal-semicondutor inorgânico, regido por processos de emissão termiônica de portadores. Sendo assim, os dados experimentais provenientes da caracterização $I-V$ dos OLEDs, quando tratados, expressam um comportamento ___ ao longo do levantamento dos gráficos que compõem a análise ___ similar ao exibido pelos dispositivos inorgânicos, razão pela qual afirmamos que eles aderem ao mesmo modelo analítico originalmente aceito por hipótese.

O cruzamento dos valores obtidos por análise dos dados para os parâmetros de interesse do modelo adotado, com as previsões teóricas baseadas nos diagramas de bandas de energia, e com valores estimados via aplicação de uma estratégia experimental alternativa, além é claro do ajuste satisfatório das expressões analíticas obtidas aos dados experimentais originais, reforçam a validade dessa hipótese.

3.2 – Detalhamento Físico Experimental

Os dispositivos basicamente são compostos por uma hetero-estrutura de monocamada orgânica do tipo *Metal 1/ Polímero Conjugado/ Metal 2** (cf. Fig. 3.1 abaixo).

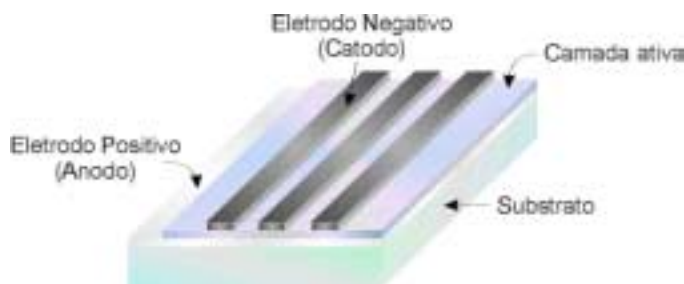


Fig. 3.1 – Composição da hetero-estrutura planar típica dos OLEDs fabricados.

O ânodo (*Metal 1*), implementado por um metal semi-transparente (ITO - Óxido de Estanho-Índio), é configurado por corrosão seletiva de uma fina camada pré-existente em substratos disponíveis comercialmente (Fig. 3.2). Os *sistemas poli-conjugados* que implementam as camadas ativas são o PPV ou o MEH-PPV (**Capítulo 1, seção 1.3**), depositados por espalhamento (*spinnig*) quando em solução viscosa diluída em Metanol ou Clorofórmio. Finalmente, o cátodo (*Metal 2*) é implementado por Alumínio e/ou Cálcio, depositados através de “máscaras de sombra” por evaporação térmica (ver Fig. 3.3).

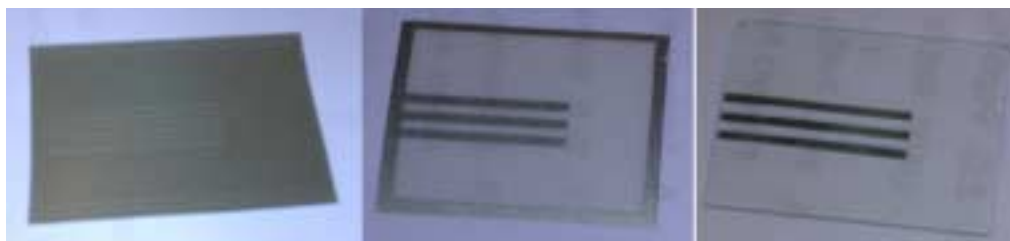


Fig. 3.2 – Preparação de um substrato para corrosão seletiva da camada superficial pré-existente de ITO (formação dos anodos). Uma película adesiva de vinil, resistente ao ataque químico (“máscara de corrosão”), transferirá o padrão desejado para a camada de ITO após imersão do conjunto (substrato + camada de ITO + máscara de vinil) em Ácido Clorídrico concentrado. O substrato ilustrado (comercial) é composto por uma lâmina de vidro (25 mm x 35 mm) com uma fina camada superficial de ITO. As trilhas formadas possuirão espessura de 1,4 µm, estando espaçadas entre si de 1,3 mm. As tiras de vinil (à direita) serão removidas após o término da etapa de corrosão, e uma limpeza em solventes orgânicos removerá os resíduos de adesivo.

* Alguns dispositivos foram construídos com uma camada transportadora de lacunas (CTL), condutora, de Polipirrol. Somente as melhores amostras foram selecionadas para análise, destacando-se aquelas compostas pela estrutura de monocamada orgânica.



Fig. 3.3 – Imagens das “máscaras de sombra” utilizadas para definição da geometria dos eletrodos negativos (cátodos). Os metais (Cálcio e/ou Alumínio) são depositados sobre a camada orgânica (não mostrada) por evaporação térmica em alto vácuo, através das fendas em forma de “L” mostradas. As máscaras são confeccionadas em material transparente (acetato), de modo que os padrões mais nítidos acima resultam da deposição dos filmes metálicos sobre elas. As manchas observadas se devem à oxidação do Cálcio após exposição à atmosfera, quando da retirada das amostras prontas para caracterização.

Os dispositivos resultam da superposição dos padrões que definem as trilhas metálicas (ver Fig. 3.4), de modo que cada lâmina acomoda um total de 9 OLEDs com eletrodos quadrados medindo 1,4 mm x 1,4 mm, *endereçáveis* individualmente durante as etapas de caracterização elétrica e óptica.

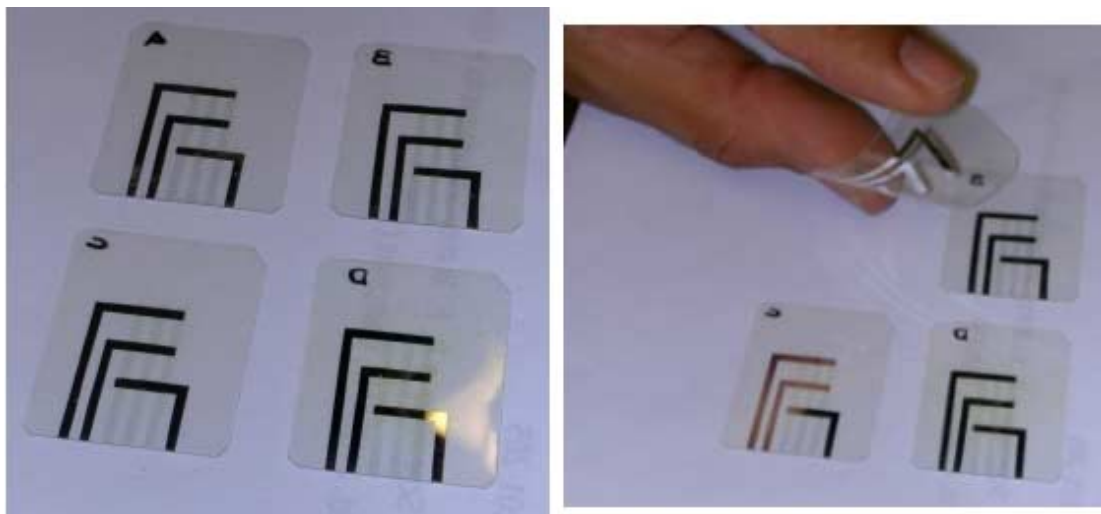


Fig. 3.4 – Amostras contendo dispositivos prontos para caracterização. Cada lâmina contém 9 dispositivos que são formados pela superposição de 6 trilhas, duas a duas. Atente-se para as três trilhas semi-transparentes de ITO (mais ao centro). As três trilhas em “L” são formadas por evaporação térmica de Ca e/ou Al.

Por não serem dotadas de artifícios para blindagem contra agentes atmosféricos (os OLEDs são desprovidos de encapsulamento), as amostras devem ser conduzidas aos ensaios de caracterização *I-V*, medida de emissão luminosa e espectroscopia de impedância imediatamente após o término da última etapa de processamento, qual seja, a formação dos perfis dos cátodos. Após esses ensaios, as amostras são acondicionadas em dessecadores sob vácuo para possível reutilização em ensaios adicionais ou demonstrações futuras.

3.3 – Detalhamento Químico Experimental

Ao longo dos trabalhos de confecção dos OLEDs algumas estruturas foram testadas e avaliadas com a intenção de identificar as seqüências mais adequadas de processamento e as configurações estruturais de melhor performance. A estratégia do *planejamento fatorial* foi adotada para produção de amostras, levando à realização de 5 séries de dispositivos (denominadas pelas letras gregas α , β , χ , δ e ϵ) através das etapas de processamento químico descritas a seguir.

3.3.1 – Dispositivos da Série α

Características: Substrato de vidro
Camada transportadora de lacunas: Polipirrol (PPy)**
Camada ativa: PPV
Anodo: Alumínio

Procedimentos:

1. Lâminas limpas em Isopropanol, Metanol e água deionizada (H₂O D.I.), sob agitação ultra-sônica.
2. Máscaras de corrosão fixadas (cf. Fig. 3.2 acima).
3. Camada de ITO corroída em Ácido Clorídrico (HCl a 40%), por 5 min.
4. Adesivos de vinil removidos mecanicamente, seguindo-se nova limpeza na seqüência de solventes orgânicos especificada no passo 1.

* *Planejamento Fatorial de amostras consiste no levantamento dos parâmetros e das etapas críticas do processamento que, sendo listados e indexados de forma padronizada, têm seus efeitos avaliados individualmente nos resultados obtidos. Somente as amostras que exibirem os melhores resultados foram selecionadas para análise (vide Capítulo 4).*

** O Polipirrol - PPy é obtido reduzindo-se Pirrol (~ 30,0 mM) com Cloreto Férrico - FeCl₃ (~ 5,0 mM, pH=1,0), por imersão do filme pré-depositado em solução aquosa, seguida de lavagem a jatos de água deionizada - H₂O D.I. e secagem com fluxo de Nitrogênio (N₂).

5. Amostras imersas na solução $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ (“Piranha”) para incorporação de Oxigênio nascente à superfície de ITO (passivação da superfície).
6. Camada de Pirrol formada por deposição de solução viscosa diluída em Metanol (67,09 g/Mol, $d = 0,9691$ g/ml), por espalhamento (*spinning*).
7. Camada de Pirrol imersa em Cloreto Férrico Hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (270,92 g/Mol) por 30 segundos, para redução e obtenção do PPy.
8. Camada de PTHT (pré-PPV) depositada por espalhamento (*spinning*).
9. Filme de PPV obtido por eliminação térmica do pré-PPV em estufa a vácuo (160 °C, por 2 horas).
10. Trilhas de Alumínio obtidas por evaporação térmica em alto-vácuo:
 - a. Parâmetros de deposição (Al): $d = 2,70$ g/cm³
 $Z\text{-factor} = 1,080$
 $\text{Tooling} = 102$ %
 - b. Condições de deposição: vácuo: $5,0 \times 10^{-6}$ Torr
taxa = 1 Å/s
espessura final = 1.000 Å

3.3.2 – Dispositivos da Série β

Características: Substrato de vidro
Camada ativa: PPV
Anodo: Cálcio-Alumínio

Procedimentos:

1. Lâminas limpas em Clorofórmio (CHCl_3), Acetona [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], Metanol (CH_3OH) e H_2O D.I., sob agitação ultra-sônica
2. Máscaras de corrosão fixadas (cf. Fig. 3.2 acima).
3. Camada de ITO corroída em solução de HCl (40%) por 5 min.
4. Adesivos de vinil removidos mecanicamente, seguindo-se nova limpeza na seqüência de solventes orgânicos especificada no passo 1.
5. Amostras imersas em “Piranha” ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$) para passivação da superfície de ITO.
6. Camada de PTHT (pré-PPV) depositada por espalhamento (*spinning*).

7. Filme de PPV obtido por eliminação térmica do pré-PPV em estufa a vácuo (160 °C, por 2 horas).
8. Trilhas de Cálcio-Alumínio obtidas por evaporação térmica em alto-vácuo:
 - a. Parâmetros de deposição (Ca): $d = 1,55 \text{ g/cm}^3$
 $Z\text{-factor} = 2,620$
 $Tooling = 102 \%$
 - b. Condições de deposição (Ca): vácuo = $5,0 \times 10^{-6}$ Torr
taxa = 1 \AA/s
espessura final = 1.000 \AA
 - c. Parâmetros de deposição (Al): $d = 2,70 \text{ g/cm}^3$
 $Z\text{-factor} = 1,080$
 $Tooling = 102 \%$
 - d. Condições de deposição (Al): vácuo: $5,0 \times 10^{-6}$ Torr
taxa = 5 \AA/s
espessura final = 1.000 \AA

3.3.3 – Dispositivos da Série χ

Características: Substrato de vidro
Camada transportadora de lacunas: Polipirrol (PPy)*
Camada ativa: PPV dopado com FeCl_3 **
Anodo: Cálcio-Alumínio

Procedimentos:

1. Lâminas limpas em Clorofórmio, Acetona, Metanol e H_2O D.I., sob agitação ultra-sônica.
2. Máscaras de corrosão fixadas (cf. Fig. 3.2 acima).
3. Camada de ITO corroída em solução de HCl (40%) por 5 min.
4. Adesivos de vinil removidos mecanicamente, seguindo-se nova limpeza na seqüência de solventes orgânicos especificada no passo 1.

* O Polipirrol - PPy é obtido reduzindo-se Pirrol (~ 30,0 mM) com Cloreto Férrico - FeCl_3 (~ 5,0 mM, pH=1,0), por imersão do filme pré-depositado em solução aquosa, seguida de lavagem a jatos de água deionizada - H_2O D.I. e secagem com fluxo de Nitrogênio - N_2 .

** Cloreto Férrico Hexahidratado - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado (a 0,025%) diretamente à solução PTHHT (pré-PPV): Metanol sob agitação vigorosa momentos antes da deposição por espalhamento (FeCl_3 degrada o polímero, sendo visível a formação de *micelas* (aglomerados) em solução, poucos minutos após a adição do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

5. Amostras imersas em “Piranha” ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$) para passivação da superfície de ITO.
6. Camada de Pirrol (67,09 g/Mol, $d = 0,9691$ g/ml) depositada por espalhamento.
7. Camada de Pirrol imersa em $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (270,92 g/Mol) por 30 segundos, para redução e obtenção do PPy.
8. Diluído FeCl_3 a 0,025% em 1 ml de PTHT (0,4 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução).
9. Camada de PTHT *dopado* depositada por espalhamento.
10. Filme de PPV *dopado* obtido por eliminação térmica do pré-PPV em estufa a vácuo (160 °C, por 2 horas).
11. Trilhas de Cálcio (300 Å)-Alumínio (1.000 Å) obtidas por evaporação térmica em alto-vácuo (cf. descrito na **seção 3.3.3** acima).

3.3.4 – Dispositivos da Série δ

Características: Substrato de vidro
Camada ativa: MEH-PPV*
Anodo: Cálcio-Alumínio

Procedimentos:

1. Lâminas limpas em Clorofórmio, Acetona, Metanol e H_2O D.I., sob agitação ultra-sônica.
2. Máscaras de corrosão fixadas (cf. Fig. 3.2 acima).
3. Camada de ITO corroída em solução de HCl (40%) por 5 min.
4. Adesivos de vinil removidos mecanicamente, seguindo-se nova limpeza na seqüência de solventes orgânicos especificada no passo 1.
5. Amostras imersas em “Piranha” ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$) para passivação da superfície do ITO.
6. Camada viscosa de MEH-PPV depositada por espalhamento (solução em Clorofórmio com concentração de 5 mg/ml).
7. Trilhas de Cálcio (300 Å)-Alumínio (1.000 Å) obtidas por evaporação térmica em alto-vácuo (cf. descrito na **seção 3.3.3** acima).

* O *Poli(1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno)* (abreviadamente MEH-PPV) está disponível na forma de um precipitado (pó) solúvel em Clorofórmio – CHCl_3 . Dessa forma, o filme (camada ativa) é formado diretamente com a evaporação espontânea do solvente, dispensando a etapa de eliminação térmica.

3.3.5 – Dispositivos da Série ϵ

Características: Substrato de vidro
Camada ativa: MEH-PPV *
Anodo: Cálcio-Alumínio

Procedimentos (idem à série anterior):

1. Lâminas limpas em Clorofórmio, Acetona, Metanol e H₂O D.I., sob agitação ultra-sônica.
2. Máscaras de corrosão fixadas (cf. Fig. 3.2 acima).
3. Camada de ITO corroída em solução de HCl (40%) por 5 min.
4. Adesivos de vinil removidos mecanicamente, seguindo-se nova limpeza na seqüência de solventes orgânicos especificada no passo 1.
5. Amostras imersas em “Piranha” (H₂O:NH₄OH:H₂O₂) para passivação da superfície de ITO.
6. Camada viscosa de MEH-PPV depositada por espalhamento (solução em Clorofórmio com concentração de 5 mg/ml).
7. Trilhas de Cálcio (300 Å)-Alumínio (1.000 Å) obtidas por evaporação térmica em alto-vácuo (cf. descrito na **seção 3.3.3** acima).

Cada realização foi planejada tomando como base os resultados obtidos a partir das etapas de caracterização das séries anteriores**, como num processo padrão de investigação e otimização progressiva. O objetivo perseguido é a obtenção de dispositivos com características elétricas típicas desejáveis, como *maiores razões de retificação* (quocientes entre correntes diretas e correntes reversas de saturação) e *menores resistências seriais*, semelhantes às de diodos Schottky inorgânicos (cf. Eq. 14), e características de emissão luminosa compatíveis com sua própria natureza de LEDs.

Os detalhes da etapa de caracterização das amostras, do aparato experimental montado para os testes, bem como as definições correlatas, são apresentados a seguir.

* O Poli(1-metoxi-4-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno) (abreviadamente MEH-PPV) está disponível na forma de um precipitado (pó) solúvel em Clorofórmio – CHCl₃. Dessa forma, o filme (camada ativa) é formado diretamente com a evaporação espontânea do solvente, dispensando a etapa de eliminação térmica.

** As tabelas contendo as listagens dos parâmetros e etapas críticas de processamento investigadas, constituintes dos diferentes planejamentos fatoriais executados, foram omitidas visando à objetividade do texto e ao sigilo das informações estratégicas.

3.4 – Detalhamento da Caracterização Elétrica e Óptica

Concluída a última etapa de processamento com a formação dos cátodos, era realizada a caracterização elétrica e óptica dos dispositivos. Cada lâmina aloca um total de 9 OLEDs, que podem ser endereçados individualmente por meio das 6 trilhas metálicas implementadas pelos processos de corrosão química e evaporação térmica, conforme descrito na seção anterior (ver Fig. 3.4 acima).

O esquema descrevendo o aparato de caracterização elétrica e óptica das amostras está ilustrado abaixo (Fig. 3.5 a), juntamente com imagens colhidas *in-loco* durante uma etapa típica de caracterização, mostrando a montagem com maiores detalhes (Fig.3.5 b-d).

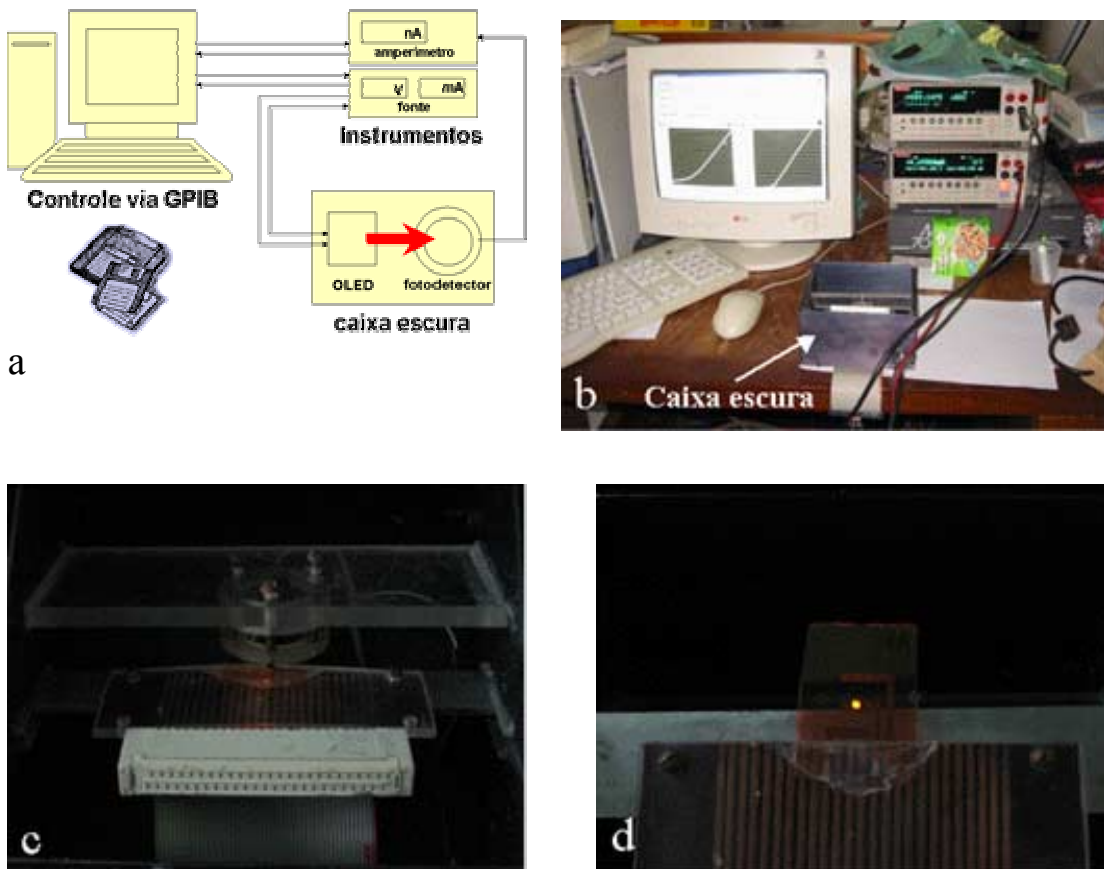


Fig. 3.5 – Detalhamento do aparato experimental utilizado para aquisição das curvas características $I-V$ e I_q-I . a) Esquema simplificado (diagrama de blocos). Especificações dos instrumentos: *Multímetro Keithley 2001*, *Fonte Keithley 2400*; b) montagem experimental (sistema de aquisição de dados); c) acoplamento amostra-fotodetector no interior da “caixa escura”; d) lâmina sob teste: dispositivo central em destaque (brilhando) sendo endereçado através das trilhas metálicas.

O sinal de teste (excitação) aplicado consiste de uma *rampa de tensão* — rigorosamente, uma *escada* com degraus incrementais de 10 mV — que polariza o dispositivo com um nível *dc* instantâneo (estável durante um intervalo de tempo curto, de 1 ms), e evolui num intervalo de valores pré-estabelecido no programa de controle. Denomina-se *varredura* o processo de excursão do sinal de teste do valor inicial ao valor final, dentro do intervalo de tensões.

O OLED polarizado responde a cada instante com um nível de corrente *dc* não tão estável, em função de flutuações espúrias no fluxo de cargas através da estrutura. Tais flutuações (consideradas normais na primeira varredura de teste em dispositivos “virgens”) podem ser causadas por processos de acomodação da estrutura (tais como preenchimento de *estados de superfície* devidos a defeitos nas interfaces, por exemplo). Contudo, devido ao caráter não-linear característico desses dispositivos, o sinal de resposta (corrente) não é proporcional ao sinal de teste (tensão) ao longo das varreduras. Ao gráfico *resposta vs. excitação*, composto pelos valores instantâneos de corrente e tensão registrados ao longo de uma dada varredura, dá-se o nome de *curva característica I-V estática medida*, ou simplesmente, *característica I-V*. Assim, a *caracterização elétrica* de um dado dispositivo consiste do levantamento da sua curva característica *I-V* em varreduras sucessivas, afim de registrar a evolução do envelhecimento da amostra em termos das mudanças observadas em seu comportamento elétrico.

Quando a corrente de resposta medida constitui-se de componentes significativas devidas ao fluxo de portadores positivos e negativos (ou majoritários e minoritários) injetados na camada opticamente ativa polimérica, o processo de EL (**seção 1.4**) se manifesta na forma de um *sinal óptico visível*. Esse sinal, detectável por meio de um fotodetector acoplado opticamente à amostra (ver Fig. 3.5 c-d), é registrado na forma de um segundo sinal de corrente, proporcional, denominada *corrente do fotodetector*, I_d .

Assim, à característica elétrica *I-V* de um dado dispositivo pode ou não estar associada uma curva característica de *emissão óptica vs. resposta elétrica*, composta pelos valores instantâneos de corrente no fotodetector e de corrente injetada no OLED. Esta é a *curva característica $I_d - I$* , obtida simultaneamente à caracterização elétrica *I-V*, e cujo comportamento entre varreduras sucessivas revela variações bem mais dinâmicas do envelhecimento da amostra. Portanto, a *caracterização óptica* de um dispositivo consiste no levantamento de suas características $I_d - I$ durante a fase de testes.

Análise e Discussão de Resultados

4.1 – Introdução

O estudo do comportamento elétrico dos materiais e das interfaces é orientado pelo interesse em compreender e prever as características dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos produzidos. O emprego dos métodos de Engenharia [78] é baseado na adoção de um modelo que descreve o comportamento das curvas $I-V$ estáticas, e se destina à estimação __ através de uma seqüência de passos de análise dos dados experimentais __ dos parâmetros-chave desse modelo, objetivando a especificação precisa da expressão analítica que reproduz teoricamente o comportamento observado experimentalmente.

Assumimos o *modelo de emissão termiônica* dos portadores majoritários na camada orgânica para descrição dos comportamentos observados, relacionando a corrente ao nível de tensão de polarização (aplicada) por meio da Equação de Shockley modificada (Eq. 14). Assim, os métodos de Engenharia propostos por Werner [75] e por Lien e colaboradores [77] são empregados na análise dos dados $I-V$ visando a avaliação dos OLEDs produzidos.

Acreditamos que o mérito maior dessa prática esteja na demonstração de que a descrição baseada na hipótese de emissão termiônica para os OLEDs de fato procede, e é uma opção proveitosa, pois abre margem para aplicação de métodos próprios para manipulação e análise de dados experimentais por meio de ferramentas computacionais padrão. Para tanto, a adaptação das metodologias ao caso particular dos dispositivos de natureza orgânica se faz necessária, afim de que os resultados possam de fato traduzir os processos físicos de interesse no interior das estruturas e garantir a precisão dos ajustes analíticos aos dados obtidos via caracterização das amostras.

É importante ressaltar que a adoção da *hipótese de emissão predominantemente termiônica não se propõe a estabelecer esse como sendo o processo absoluto de injeção* de portadores na camada ativa __ muito embora a exposição dos gráficos ao longo das análises mostre evidências que apontam nessa direção. O grande apelo em favor de nossos argumentos é a apresentação de uma “ponte” ligando o necessário monitoramento dos parâmetros físicos e construtivos dos OLEDs às ferramentas consagradas de análise sistemática de diodos Schottky inorgânicos.

4.2 – Hipóteses Fundamentais

Na terminologia da física dos dispositivos semicondutores os diodos Schottky são classificados como *unipolares*, ou seja, seus processos internos de condução são atribuídos à injeção e ao transporte de cargas de apenas uma natureza (os portadores são ditos *majoritários*), muito embora *portadores minoritários* também estejam presentes [67]. Contudo, OLEDs realizados com o ânodo muito mais eficiente na injeção de portadores que o cátodo, e com camada ativa onde os portadores positivos possuem mobilidade muito superior [26], efetivamente apresentam processos internos de condução governados por *majoritários positivos*, sendo razoável supor que tais dispositivos também são unipolares.

É evidente que a situação não é de todo análoga à dos dispositivos inorgânicos, sobretudo porque o papel desempenhado pelos minoritários admitidos no material semicondutor tem importância fundamental no caso dos OLEDs: a formação dos estados excitados, sem os quais o processo de EL não se estabeleceria (**seção 1.4**). *Do ponto de vista puramente eletrônico, no entanto, a contribuição efetiva dos minoritários para os processos condutivos internos pode, segundo nossas hipóteses, ser desprezada*. Seu efeito está limitado à interação com os majoritários muito mais numerosos na camada semicondutora orgânica, nas proximidades da interface com o cátodo. Esta afirmação, claro, será confrontada com as observações baseadas na análise dos dados experimentais.

Também os portadores majoritários desempenham papéis distintos em diodos Schottky inorgânicos e em OLEDs. Nos primeiros, a população de portadores se estabelece a partir da ionização das impurezas introduzidas no processo de dopagem do semicondutor, se mantendo constante e numericamente igual à concentração dessas impurezas. A grande mobilidade desses majoritários no material inorgânico (tipicamente monocristalino) afasta a possibilidade de limitação da taxa de injeção destes através da interface com o ânodo. Nesse caso a concentração de majoritários no semicondutor é estável nas condições normais de operação dos diodos (considerando baixa a injeção de minoritários [67]).

Os OLEDs, por sua vez, possuem camada semicondutora praticamente despovoada em temperatura ambiente (as concentrações intrínsecas são da ordem de 10^0 cm^{-3} a 300 K). O fluxo de portadores através da interface é crescente com a polarização direta, mas a baixa mobilidade destes conduz à saturação da taxa de injeção motivada pela presença de carga espacial no material semicondutor [47,49,51]. *A concentração de majoritários é, portanto, variável com o nível de polarização direta aplicada*.

Nas estruturas realizadas os portadores majoritários são tratados como *lacunas* (originárias do ânodo), cuja concentração na camada orgânica leva ao encurvamento das bandas de energia do polímero nas regiões mais próximas à interface com o cátodo [67].

Karg e colaboradores [47,69-71] sugeriram a ocorrência de uma *dopagem tipo-p* da camada ativa de PPV, ao longo do processo de conversão a partir do seu precursor, quando depositada sobre a camada de ITO que implementa o ânodo. Tal hipótese, que justificaria a formação de contato ôhmico na interface PPV/ITO e de contato Schottky na interface Al/PPV, foi fundamentada na presença da espécie química $InCl_3$ dispersa na matriz polimérica. Como no caso do $FeCl_3$, essa espécie é supressora de elétrons da cadeia principal, acarretando a efetiva dopagem do polímero. O $InCl_3$ resultaria da reação do solvente na solução do pré-PPV com o Índio presente na superfície da camada de ITO.

Independentemente de interpretações específicas como a do último parágrafo, parece ser consenso entre os pesquisadores que *portadores positivos são majoritários nas estruturas em foco*, não importando a forma com que esses portadores ingressam na camada ativa através da interface com o ânodo (por tunelamento ou por injeção termiônica). *Afirmamos que essa presença de majoritários positivos viabiliza a descrição dos OLEDs como dispositivos unipolares de comportamento análogo ao dos diodos Schottky inorgânicos, formados por contato metal/semicondutor tipo-p.* A principal implicação dessa analogia é a aceitação do modelo eletrônico baseado na Equação de Shockley para descrição do comportamento das curvas $I-V$ dos OLEDs (cf. **seção 2.3**).

4.3 – Análises Preliminares

Com a intenção de verificar a aplicabilidade dos métodos estudados à análise de dados $I-V$ originários de OLEDs, trabalhos preliminares foram desenvolvidos tomando como base dados experimentais reportados anteriormente. Os dados foram colhidos (por digitalização) a partir de curvas obtidas e analisadas por autores de referências afins.

Um grupo de pesquisadores em particular [47,69-71], por exemplo, investigou o efeito da conversão térmica de camadas de pré-PPV depositadas sobre ânodos de ITO, de Dióxido de Estanho dopado com Fluoreto (FTO), e de Ouro. Assumindo evidências da presença da espécie $InCl_3$ na interface polímero/ITO, seus OLEDs de monocamada (com estrutura similar às descritas nessa tese) foram realizados e caracterizados afim de obter indícios da reação química do solvente do pré-polímero com o ITO do ânodo.

Para tanto, as resistências das camadas orgânicas (R_B) de dispositivos realizados com os diferentes ânodos, bem como os demais parâmetros de interesse (n , I_0), foram estimados assumindo o modelo de injeção baseado na Equação de Shockley modificada (Eq. 14) e utilizando o *método padrão* descrito na **seção 2.3**. A resistência R_B foi estimada diretamente a partir da inclinação das curvas I - V traçadas em escala linear [47]. O grupo também recorreu à medida da *razão de retificação* (quociente entre corrente direta e corrente reversa de saturação, na região de polarização direta) dos diferentes dispositivos como um parâmetro adicional, cujos valores também foram usados como argumento para confirmação da presença de contatos Schottky na interface PPV/Al.

Os dados relatados pelos autores daquele trabalho estão reproduzidos na Fig. 4.1 abaixo. Os gráficos obtidos ao longo das análises pela aplicação do Método de Werner [75] (ver **seção 2.3**) são mostrados nas Figs. 4.2 a-d e 4.3 a-d abaixo. O objetivo aqui é comparar os valores obtidos pela análise dos dados digitalizados com os valores reportados na citada referência para os parâmetros de ajuste da Equação de Shockley (Eq. 14).

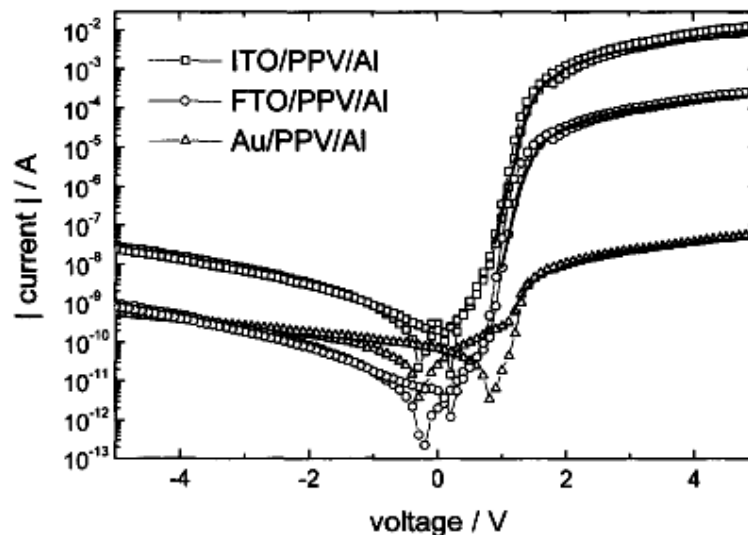


Fig. 4.1 – Dados reportados, digitalizados a partir da Ref. [70], e utilizados para verificação da aplicabilidade do Método de Werner para análise de curvas I - V de dispositivos de monocamada orgânica. A resistência da camada ativa é o principal parâmetro de interesse para comprovação das hipóteses lançadas naquele trabalho. Estão sendo comparadas características I - V de dispositivos fabricados com os diferentes materiais empregados para realização dos ânodos (ITO, FTO e Au). Observe-se que a varredura é dividida em duas partes: primeiro no sentido direto e, consecutivamente, no sentido inverso. O deslocamento observado entre as varreduras direta e inversa (abaixo de 1 V) é atribuído à ocupação de estados de interface. O ajuste das curvas foi feito, portanto, apenas para o intervalo acima de 1 V onde esse deslocamento é insignificante [70].

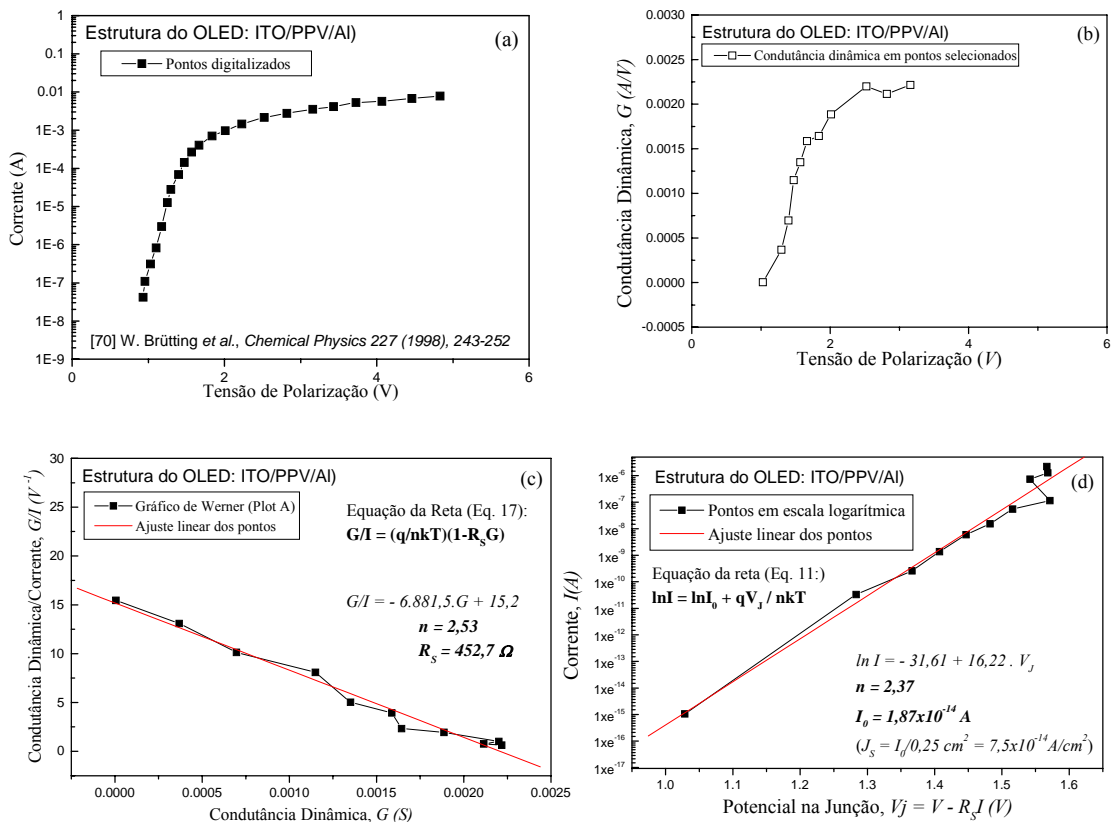


Fig. 4.2 – Análise dos dados digitalizados a partir da Ref. [70] pela aplicação do Método de Werner [75].

a) Pontos digitalizados a partir das curvas experimentais relatadas para o dispositivo Al/PPV/ITO (Fig. 4.1);

b) condutância dinâmica calculada em pontos selecionados da aquisição anterior; c) gráfico de Werner (denominado *Plot A* [75]) mostrando um razoável alinhamento dos pontos (uma estimativa para o valor da resistência em série R_S é obtida a partir desse gráfico); d) característica corrente vs. tensão em escala logarítmica, obtida com a correção do potencial efetivo na junção Al/PPV, considerando em cada ponto a queda ôhmica de potencial na resistência em série estimada no gráfico anterior (esse gráfico permite uma estimativa para os demais parâmetros de interesse, n e I_0).

Observe que para a análise e o ajuste dos dados foram usados apenas alguns pontos do sub-intervalo de polarizações menores ($1-3$ V). Essa é uma das vantagens identificadas da aplicação deste método em particular: evitam-se maiores níveis de injeção de portadores; com isso uma baixa potência é dissipada nas estruturas durante a fase de caracterização elétrica e óptica, conseqüentemente, prolongando a vida útil das amostras. Em outras palavras, seria possível obter uma estimativa para o parâmetro R_B (bem como para os demais parâmetros de interesse) sem necessariamente fazer varreduras muito além do limiar de condução dos OLEDs (como fizeram os autores do trabalho original [70]).

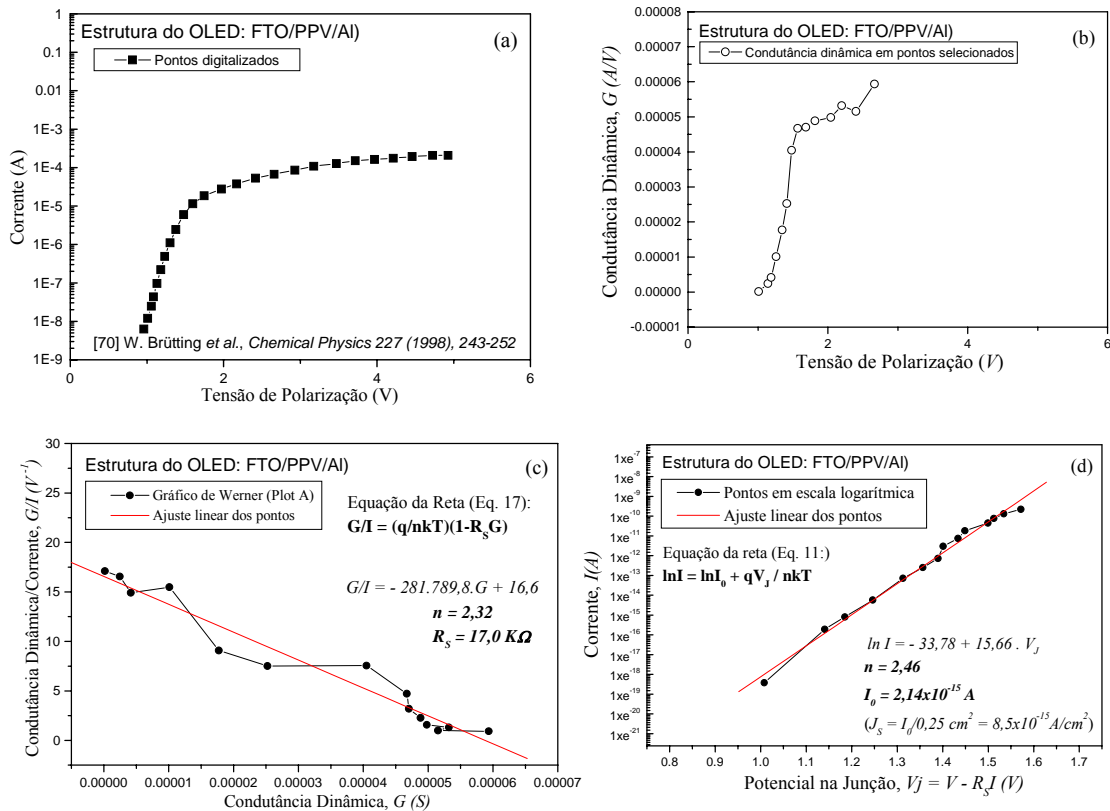


Fig. 4.3 – Análise dos dados digitalizados a partir da Ref. [70] pela aplicação do Método de Werner [75].

a) Pontos digitalizados a partir das curvas experimentais relatadas para o dispositivo Al/PPV/FTO (Fig. 4.1); b) condutância dinâmica calculada em pontos selecionados da aquisição anterior; c) gráfico de Werner (denominado *Plot A* [75]) mostrando um razoável alinhamento dos pontos (uma estimativa para o valor da resistência em série R_S é obtida a partir desse gráfico); d) característica corrente vs. tensão em escala logarítmica, obtida com a correção do potencial efetivo na junção Al/PPV, considerando em cada ponto a queda ôhmica de potencial na resistência em série estimada no gráfico anterior (esse gráfico permite uma estimativa para os demais parâmetros de interesse, n e I_0).

O procedimento de aquisição de dados por meio de digitalização das curvas I - V é limitado e introduz distorções às informações originais, como pode ser observado nos gráficos da condutância dinâmica medida a partir dos pontos (Figs 4.2 b e 4.3 b acima). A imprecisão no cálculo da curva de condutância acarreta o espalhamento dos pontos nos gráficos subsequentes (Figs. 4.2 c-d e 4.3 c-d), comprometendo a exatidão das estimativas dos parâmetros. Contudo, mesmo com o número reduzido de pontos selecionados para desenvolvimento das análises, observa-se que os valores estimados estão próximos aos obtidos na citada referência (cf. TABELA II abaixo), confirmando a aplicabilidade do método para avaliação dos dispositivos reportados.

Uma condição necessária para que haja um número mínimo de pontos que viabilize a análise é a existência de uma região suficientemente extensa na curva $I-V$ em escala logarítmica além do limiar de condução onde o efeito da resistência em série ainda não seja predominante (ver Eq. 9, seção 2.3). A extensão dessa região é determinada pelo valor da própria resistência R_B e da barreira de potencial ϕ_B na interface polímero/cátodo do dispositivo em particular [78]. O alto valor de R_B do dispositivo de estrutura Au/PPV/Al reportado inviabilizou sua análise a partir dos dados digitalizados.

TABELA II – Comparação entre valores estimados para os parâmetros R_S , n e J_0^* da Ref. 70 a partir da análise segundo o Método de Wener.

Parâmetro	Estimativa reportada na Referência. [70]		Estimativa obtida via Método de Wener	
	ITO	FTO	ITO	FTO
$R_S (\Omega)$	$4,0 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^4$
n	2,50	2,50	2,37	2,46
$J_0 (A/cm^2)$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$7,5 \cdot 10^{-14}$	$8,5 \cdot 10^{-15}$

* J_0 é a densidade de corrente de saturação, calculada por $J_0 = I_0/A$, onde A é a área efetiva do contato Al/PPV. No caso dos dispositivos reportados: $A = 0,25 \text{ cm}^2$ [70].

A título de verificação os parâmetros acima podem servir de ponto de partida para estimativa indireta de entidades físicas importantes no estudo dos processos de injeção e transporte de portadores nos dispositivos reportados.

Os valores encontrados para resistência R_S poderiam ser usados para *estimativa da ordem de grandeza da concentração de majoritários* na camada orgânica (sabendo que a espessura dessa camada é de $\sim 450 \text{ nm}$ [70]), adotando uma mobilidade típica conhecida desses portadores de $\mu_l \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/Vs$ [47] no PPV (cf. Eq. 45, seção 2.4.2). Assim, para o dispositivo com ânodo de ITO, $p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, enquanto para o dispositivo com ânodo de FTO, $p \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Por sua vez, os valores da corrente reversa de saturação poderiam informar a altura da barreira de potencial ϕ_B na interface Al/PPV (cf. Eq. 3, seção 2.2.3), adotando-se uma *constante de Richardson de $A^* \sim 10^{-2} \text{ A/cm}^2\text{K}^2$* [83]: $\phi_{B,ITO} \sim 0,93 \text{ eV}$ e $\phi_{B,FTO} \sim 0,99 \text{ eV}$. Estas últimas estimativas estão de acordo com o valor teórico previsto, com base nos valores de $e\phi_{Al} = 4,3 \text{ eV}$, $e\chi_{PPV} = 2,7-2,8 \text{ eV}$ e $E_{g,PPV} = 2,5 \text{ eV}$, desconsiderado o efeito da força imagem (ver diagrama de bandas na seção 2.4.3).

4.4 – Análise de Dados Experimentais

Nas linhas abaixo serão registrados os resultados obtidos a partir da análise dos dados gerados usando-se um *dispositivo selecionado*, representativo do comportamento de cada série de realizações, sob as diferentes metodologias empregadas (cf. **seção 2.3**). Os dispositivos das séries iniciais (nomeadamente, séries α , β e χ) são mencionados apenas a título de complementaridade e confirmação de hipóteses fundamentais relativas aos processos internos de injeção e condução de portadores. Os melhores resultados foram registrados a partir da análise das séries subsequentes (δ e ε).

4.4.1 – Análise da Série α pelo Método de Werner

Os dispositivos da série α possuem as seguintes características (ver **seção 3.3.1**):

- substrato de vidro;
- camada transportadora de lacunas de PPy;
- camada ativa de PPV;
- cátodo de Al (1.000 Å).

Uma vez que a área efetiva é $A = 1,96 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ (1,4 mm x 1,4 mm, cf. **seção 3.2**), têm-se $A \cdot AT^2 = 5,88 \mu\text{A}$ em $T = 300 \text{ K}$. As curvas I - V originais estão grafadas na Fig. 4.4.

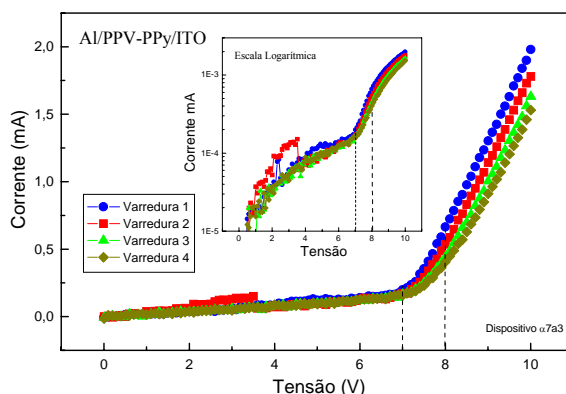


Fig. 4.4 – Curvas I - V experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da série α , destacando-se a região do limiar de condução em cada varredura. O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica, facilitando a identificação do intervalo onde R_S tem efeito desprezível.

Nenhum sinal de eletroluminescência foi detectado nessa série que também apresentou pobre razão de retificação (menor que uma ordem de grandeza). Contudo, o

comportamento mostrado da condutância dinâmica na Fig. 4.5 abaixo revela haver efetiva realização de um dispositivo retificador que evolui entre as varreduras da caracterização.

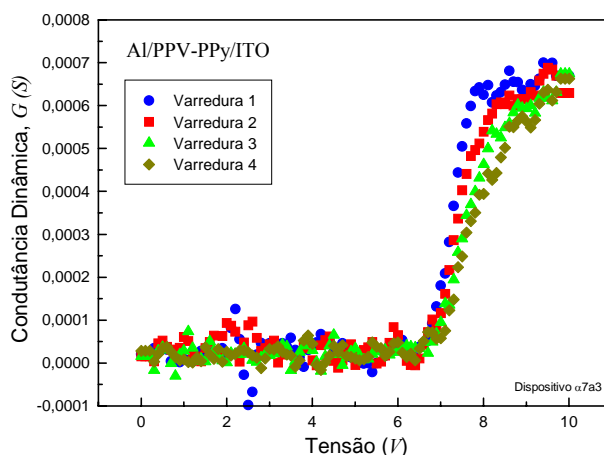


Fig. 4.5 – Curvas G - V do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados I - V mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.4). A condutância dinâmica cresce rapidamente no intervalo 6-8 V, exibindo o limiar de condução em ~ 7 V e a saturação a partir de ~ 9 V. Observa-se um decremento progressivo dos níveis de condução da amostra nas sucessivas varreduras.

Apenas alguns pontos selecionados do intervalo 7-8 V foram aproveitados na obtenção dos gráficos para análise (Fig. 4.6 abaixo) devido ao grande espalhamento registrado nos valores da derivada em cada ponto.

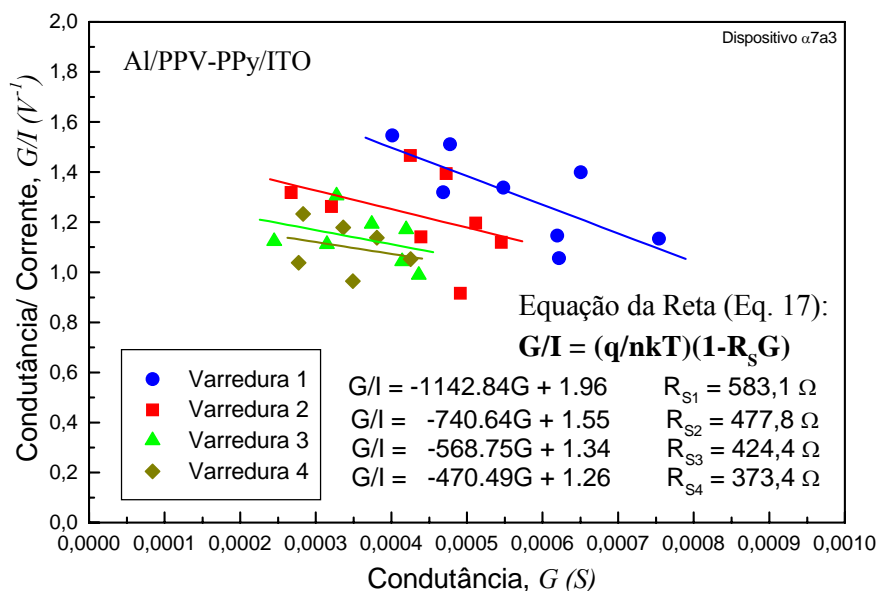


Fig. 4.6 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais, permitindo a obtenção de estimativas para a resistência serial do modelo adotado [Equação de Shockley (14)].

A partir dos valores estimados para a resistência da camada orgânica são traçados os gráficos $\ln I$ vs. $(V - R_S I)$, de onde são obtidas estimativas para os demais parâmetros de interesse (Fig. 4.7 abaixo).

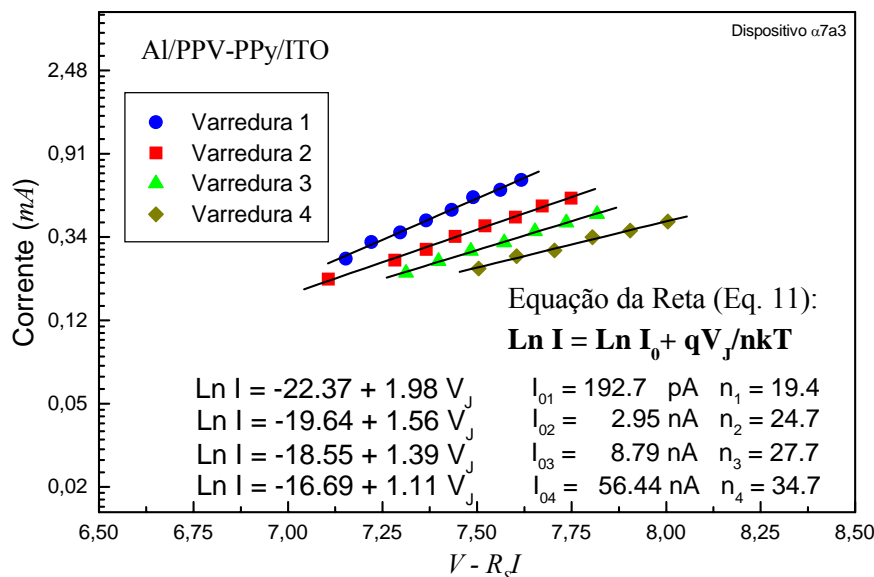


Fig. 4.7 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S \cdot I$) traçado a partir dos pontos experimentais, para estimativa de n e I_0 do modelo adotado [Equação de Shockley (14)]. O alinhamento satisfatório dos pontos se deve a estimativas realistas de R_S no gráfico anterior (Fig. 4.6). A evolução dos valores da corrente reversa de saturação é indicativa da redução progressiva da barreira na interface (cf. Eq. 3, seção 2.2.3).

Finalmente, os ajustes não-lineares dos dados experimentais obtidos com base na Equação de Shockley e nos valores estimados para os seus parâmetros nas respectivas varreduras são mostrados na Fig. 4.8 abaixo.

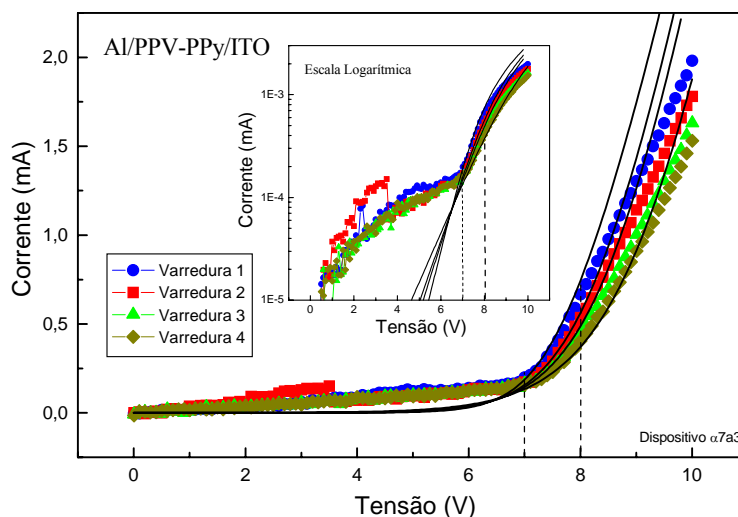


Fig. 4.8 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)].

A estratégia de implementação de estruturas com duas camadas orgânicas não foi bem sucedida, segundo os resultados obtidos da análise da série α .

Alguns grupos investem na realização de dispositivos de hetero-estrutura de múltiplas camadas, acrescentando camadas transportadoras de elétrons e/ou camadas transportadoras de lacunas, com a intenção de afastar o centro de recombinação radiativa (camada ativa) das interfaces com os eletrodos [5,28,50,58]. Evita-se com isso a proximidade com altas concentrações de estados de superfície que são características das hetero-interfaces, principalmente da interface polímero-cátodo.

No entanto essa prática eleva o nível de complexidade do processamento porque os solventes orgânicos utilizados na diluição dos compostos podem dissolver parcialmente a superfície das camadas já depositadas, causando gradientes de concentração nas interfaces orgânicas, ou mesmo inhomogeneidades nas espessuras das camadas. Além disso, o aumento no número de camadas orgânicas eleva a resistência serial e pode retardar o limiar de condução para níveis inaceitáveis de tensão.

O dispositivo analisado nessa seção exibe altas resistências e tensões de limiar (reflexo do que foi colocado no parágrafo anterior), o que se reflete na supressão de sua propriedade retificadora. Os ajustes obtidos são pobres, fato que se deve ao baixo aproveitamento dos pontos experimentais adequados para análise gráfica. Outro aspecto destacável para o aparente insucesso dos ajustes é observado nas curvas $I-V$ originais: a região de polarização abaixo do limiar apresenta um *comportamento linear*, o que está relacionado à presença de uma *condutância em paralelo* G_P não nula.

Os valores estimados de resistência R_S decrescem a cada varredura, embora a condutância dinâmica também mostre a mesma tendência na Fig. 4.5. Há que ser lembrado, contudo, que a resistência desejada é atribuída à camada orgânica (por hipótese) enquanto a medida da condutância dinâmica é afetada por outros fatores que reduzem a inclinação das características $I-V$. Por exemplo, espera-se que haja oxidação do eletrodo de Alumínio, reduzindo a injeção de minoritários no PPV e estreitando a região de depleção. Também há suspeita de forte concentração de defeitos do tipo armadilha (“traps”) naquela interface, que uma vez preenchidos por elétrons, modificam a deformação das bandas de energia no PPV reduzindo a barreira para injeção de majoritários no cátodo.

A ausência de eletroluminescência também pode estar relacionada à excessiva presença de defeitos de interface, impedindo uma injeção significativa de portadores minoritários na camada ativa.

4.4.2 – Análise da Série β pelo Método de Werner

Ajustes muito mais precisos dos dados I - V experimentais foram obtidos com as amostras desta série, cujas características são (cf. seção 3.3.2):

substrato de vidro;

camada ativa de PPV;

cátodos de Ca (1.000 Å) - Al (1.000 Å).

As curvas I - V estão mostradas na Fig. 4.9 abaixo, em escalas linear e logarítmica.

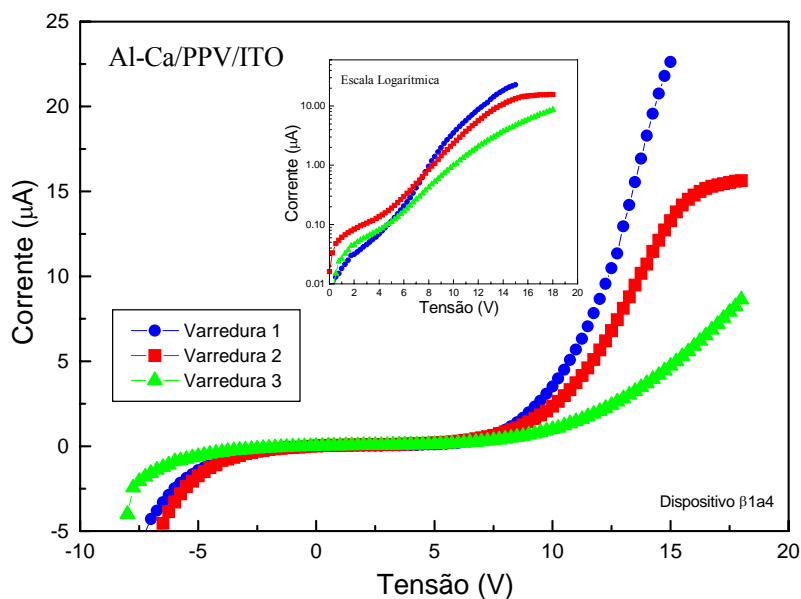


Fig. 4.9 – Curvas I - V experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da série β . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica. Observe-se a unidade da escala de corrente dos gráficos. O limiar de condução da amostra é baixo (4-6 V), mas uma tendência precoce à saturação é constatada mesmo em escala linear, indicação clara de valores muito altos de resistência serial.

Níveis tímidos de eletroluminescência, instáveis e momentâneos puderam ser visualizados nas primeiras varreduras da caracterização elétrica, porém nenhuma curva característica de emissão óptica (I_d - I , cf. seção 3.4) pôde ser registrada.

O comportamento mostrado na Fig. 4.10 para condutância dinâmica é bem mais suave (o que se refletirá na qualidade superior do gráfico subsequente na análise, como pode ser visto na Fig. 4.11) e também revela a formação de um contato efetivamente retificador, que evolui entre as varreduras da caracterização. A mudança na inclinação da característica registrada na segunda varredura leva ao comportamento destacado (em forma de “sino”) na respectiva curva de condutância dinâmica.

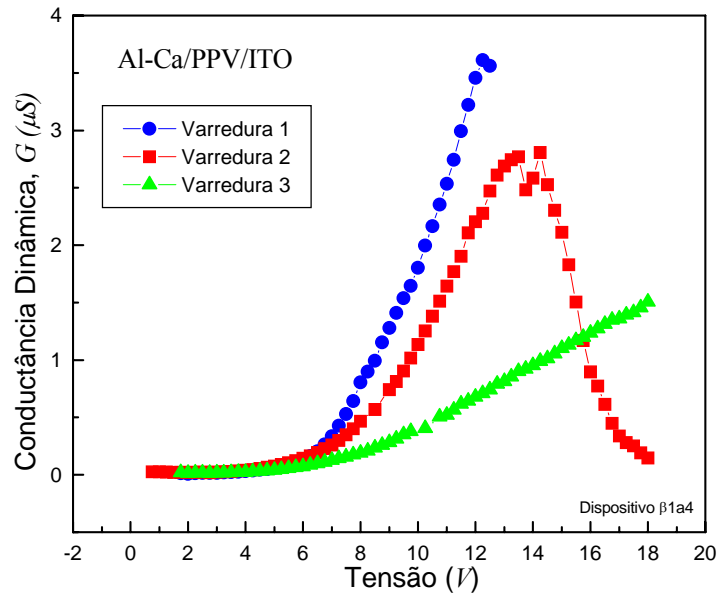


Fig. 4.10 – Curvas G - V do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados I - V mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.9). A condutância dinâmica cresce rapidamente no intervalo 6-12 V para as duas varreduras iniciais, exibindo o limiar de condução em ~ 4 -6 V e a saturação a partir de ~ 12 V. Observe-se um decremento severo nos níveis de condução da amostra nas sucessivas varreduras, e o dispositivo quase não conduz corrente direta no último ensaio de caracterização.

Diferentemente dos dados obtidos na série anterior, parte significativa dos pontos foi aproveitada na análise desta série, como pode ser visto na Fig. 4.11 abaixo.

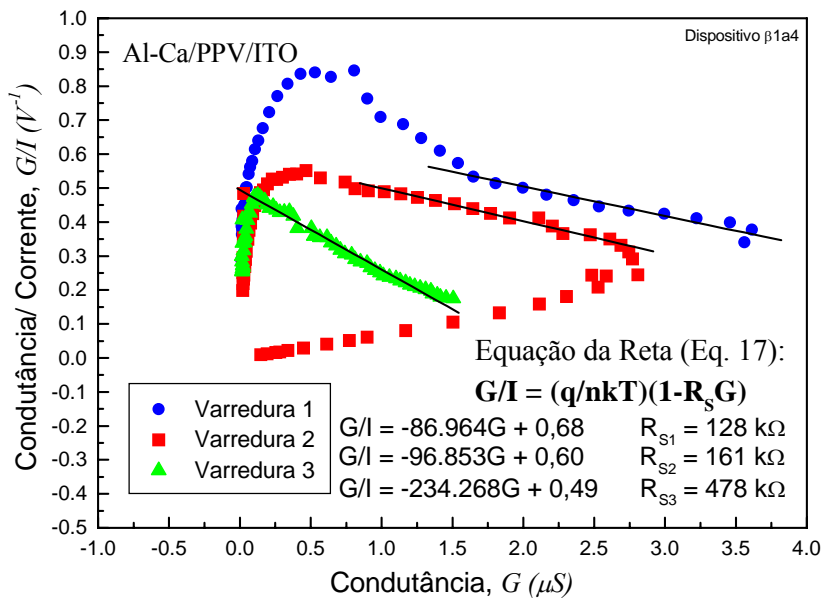


Fig. 4.11 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais, permitindo a obtenção de estimativas para a resistência serial do modelo adotado [Equação de Shockley (14)].

Seguem as estimativas para os parâmetros n e I_0 a partir dos gráficos $\ln I - V_J$ traçados na Fig. 4.12, a partir das estimativas anteriores dos respectivos valores de R_S .

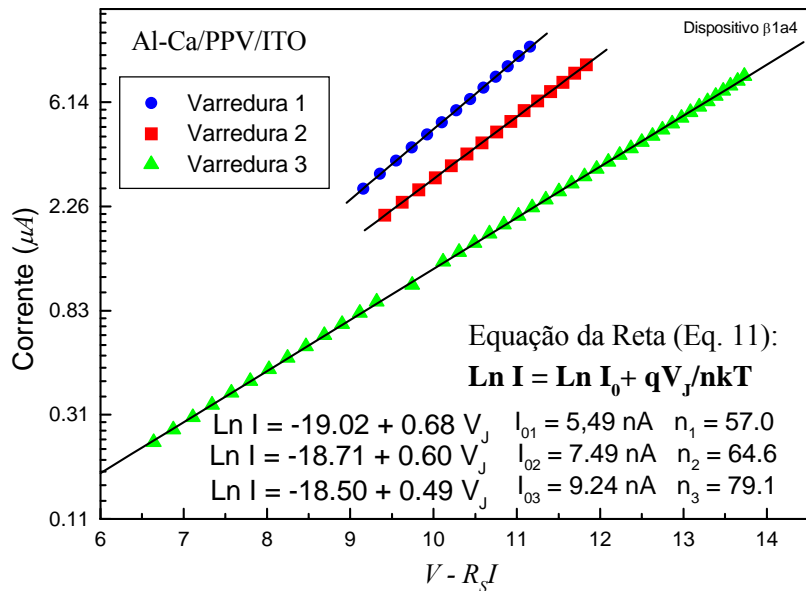


Fig. 4.12 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S I$) traçado a partir dos pontos experimentais, para estimativa de n e I_0 do modelo adotado [Equação de Shockley (14)]. O alinhamento satisfatório dos pontos se deve a estimativas realistas de R_S no gráfico anterior (Fig. 4.11). A evolução dos valores da corrente reversa de saturação é indicativa da redução progressiva da barreira efetiva na interface (cf. Eq. 3, seção 2.2.3).

Os ajustes não-lineares baseados na Equação de Shockley e nos seus parâmetros (estimados em cada varredura) são mostrados na Fig. 4.13 abaixo.

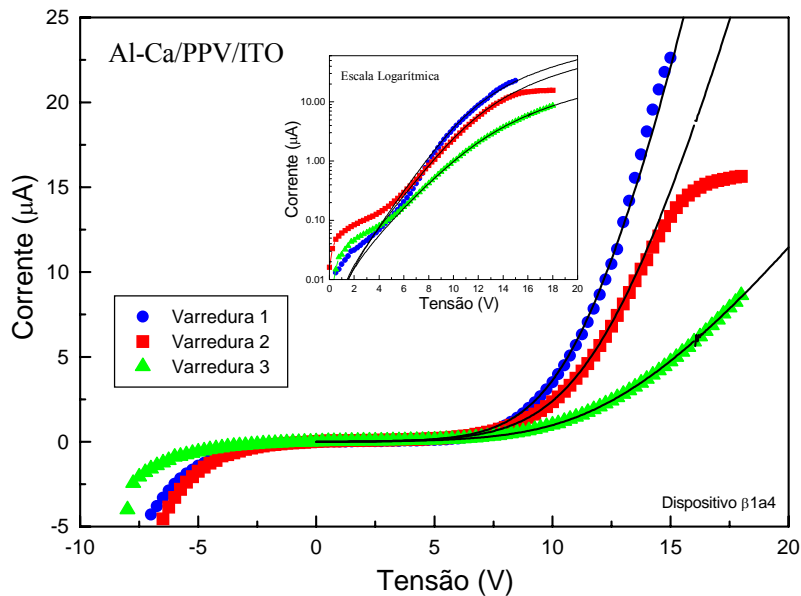


Fig. 4.13 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)].

Optar por estruturas de *monocamada* orgânica resultou em curvas mais bem definidas e com um comportamento mais próximo ao esperado, levando à conclusão de que as interfaces foram formadas com qualidade superior àquelas da série α anterior.

A estabilidade do filme de PPy, obtida após a evaporação do solvente (Metanol) na eliminação térmica, não é “perturbada” pela deposição posterior de outra solução com o mesmo solvente orgânico (utilizado na diluição do pré-polímero). Disso resulta uma maior homogeneidade na espessura da camada ativa que, por sua vez, se reflete numa distribuição mais uniforme da injeção de cargas ao longo da área efetiva das interfaces.

A injeção de portadores majoritários diretamente na camada ativa reduziria em princípio a resistência atribuída àquela camada na característica $I-V$ do dispositivo. Os níveis de resistência R_S estimados, contudo, contrariam essa hipótese. Uma explicação para este fato pode ser construída a partir dos baixos níveis de condução registrados nessa série. Por razões que serão esclarecidas adiante, a condutância dinâmica medida aqui está relacionada à região de depleção da junção, que se estenderia por toda camada orgânica.

O emprego de uma camada espessa de Cálcio (1.000 Å), recoberta pela camada de Alumínio na formação do cátodo, também pode explicar a rápida elevação da resistência serial do dispositivo. O Cálcio é muito reativo com o Oxigênio (O_2) e com o vapor d’água (H_2O) presentes na atmosfera, oxidando-se rapidamente na presença dessas espécies químicas. Na ausência de encapsulamento a aceleração dessa reação química é inevitável, e a elevação da resistência do contato resultante da formação do óxido (CaO) pode ser predominante sobre a contribuição da própria resistência da camada orgânica (ver Eq. 5, **seção 2.2.3**). Um forte indício em favor dessa hipótese é a observação da discrepância entre o comportamento $I-V$ experimental registrado na segunda varredura e o comportamento esperado de um dispositivo exibindo um valor de R_S constante (ver ajuste não-linear correspondente à segunda varredura na Fig. 4.13). Observe-se também que as estimativas de R_S crescem rapidamente nas sucessivas medidas, desta vez acompanhando a tendência registrada nas curvas de condutância dinâmica (compare com o comportamento observado no dispositivo da série anterior, marcado por tendências opostas).

A ausência de registro de eletroluminescência agora não está associada à presença de defeitos de interface (assumindo que junções de melhor qualidade que as anteriores foram obtidas), mas sim ao baixo desempenho dos eletrodos na injeção dos respectivos portadores. A rápida oxidação do cátodo ocasionou a degradação precoce da amostra.

4.4.3 – Análise da Série χ pelo Método de Werner

Numa tentativa de incrementar a performance de dispositivos implementados com uma camada transportadora de lacunas de PPy, a espécie química $FeCl_3$ foi incorporada diretamente à matriz do PPV (cf. descrito na seção 3.3.3) com a intenção de aumentar a condutividade do filme orgânico ativo. Também, o Cálcio foi incorporado como camada constituinte do cátodo (desta vez com espessura reduzida a 300 Å), recoberta pela camada espessa de Alumínio. Assim, os dispositivos possuem as características (seção 3.3.3):

- substrato de vidro;
- camada transportadora de lacunas de PPy;
- camada ativa “dopada” de PPV ($FeCl_3$);
- cátodo de Ca (300 Å) – Al (1.000 Å).

As curvas I - V da amostra selecionada estão mostradas na Fig. 4.14 a seguir.

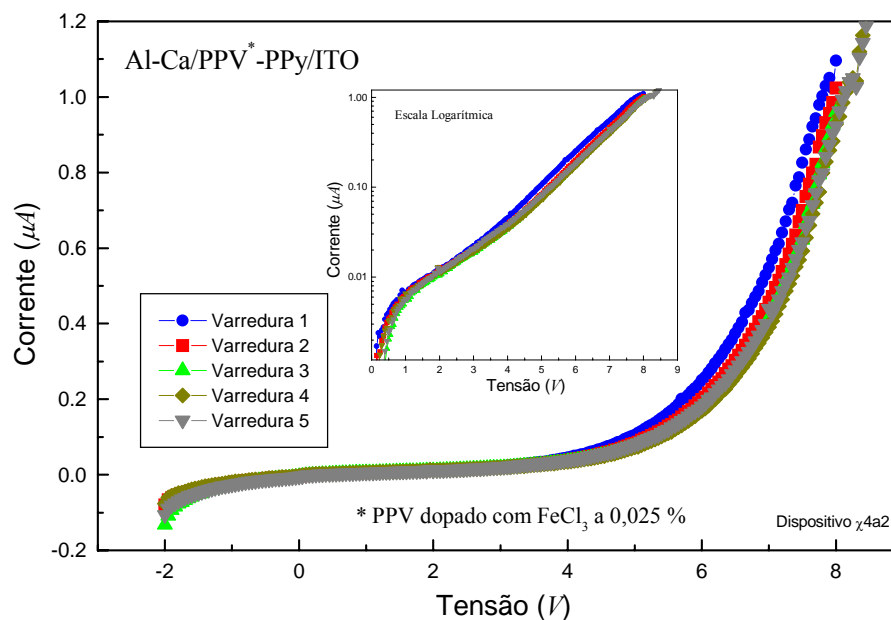


Fig. 4.14 – Curvas I - V experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da série χ . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica. Observe-se a unidade da escala de corrente dos gráficos. O limiar de condução da amostra é baixo (4-6 V), como na série anterior, mas a estabilidade do dispositivo é notável. A resistência em série não exibe efeito perceptível sobre as curvas.

Nenhum sinal de eletroluminescência foi visualizado ou detectado nos dispositivos dessa série. Contudo, a razão de retificação é a melhor registrada até aqui ($\sim 10^2$). Os diodos Schottky obtidos são estáveis ao longo das varreduras (ver Fig. 4.15 abaixo).

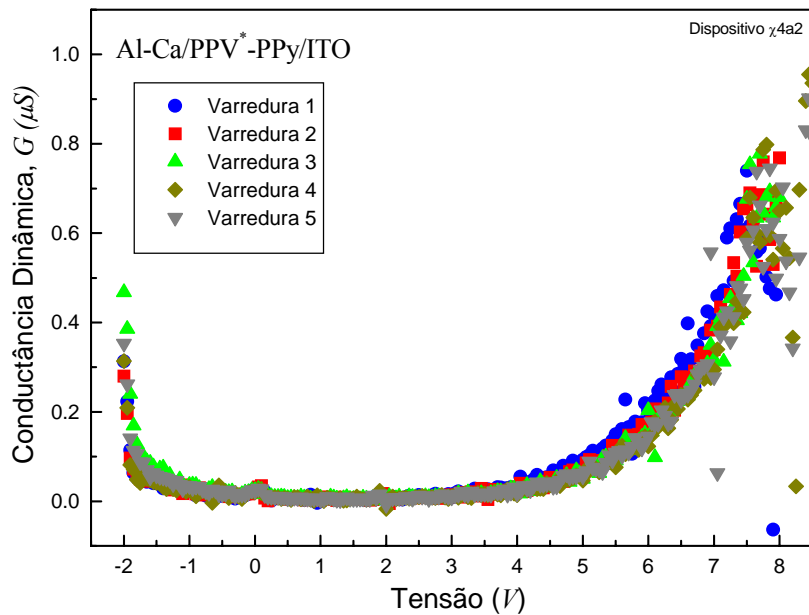


Fig. 4.15 – Curvas G - V do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados I - V mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.14). A condutância dinâmica cresce rapidamente no intervalo 4-8 V para todas as cinco varreduras, exibindo o limiar de condução em ~ 4 -6 V e não exibindo saturação. O dispositivo visivelmente retifica (diodo) muito embora quase não conduza corrente direta no intervalo analisado.

O espalhamento observado nas curvas G - V na Fig. 4.15 se reflete no próximo gráfico obtido no processo de análise (Fig. 4.16 abaixo).

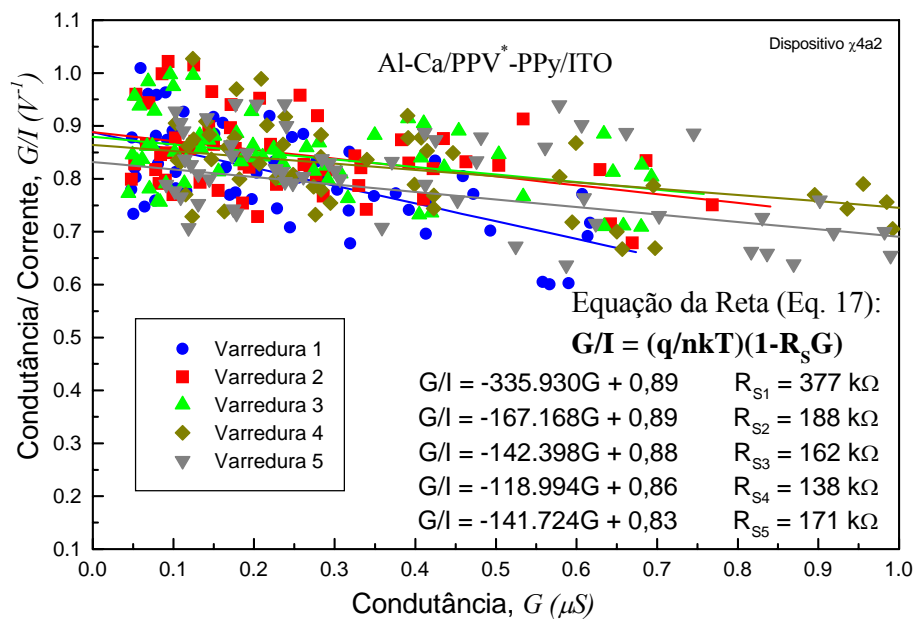


Fig. 4.16 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais, permitindo a obtenção de estimativas para a resistência serial do modelo adotado [Equação de Shockley (14)].

Novamente seguem as estimativas para os parâmetros n e I_0 (Fig. 4.17 abaixo).

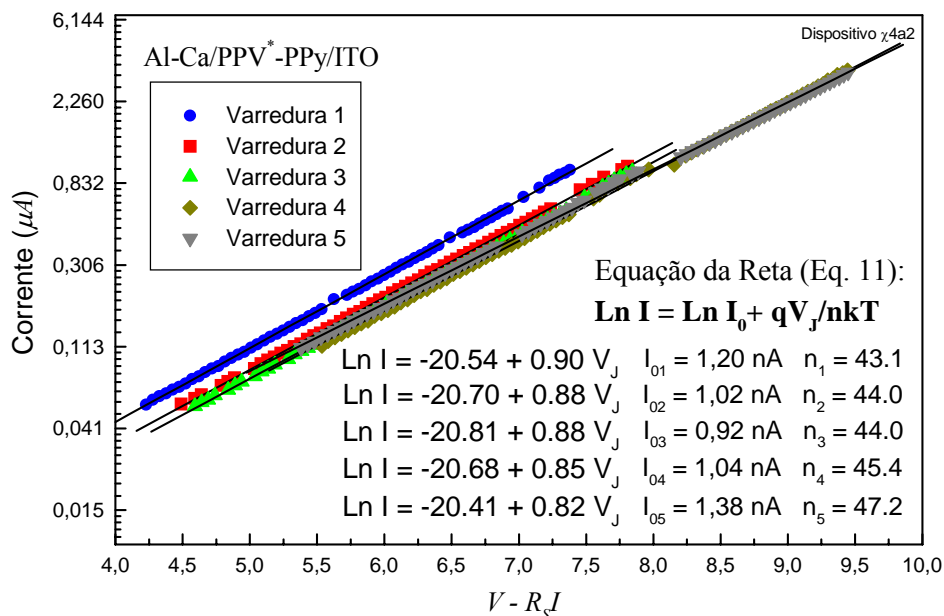


Fig. 4.17 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_s I$) traçado a partir dos pontos experimentais, para estimativa de n e I_0 do modelo adotado [Equação de Shockley (14)]. O alinhamento satisfatório dos pontos se deve a estimativas realistas de R_s no gráfico anterior (Fig. 4.16). A estabilidade dos valores da corrente reversa de saturação e do fator de idealidade é indicativa da estabilidade da interface cátodo-PPV obtida.

Finalmente, os ajustes não-lineares correspondentes são mostrados na Fig. 4.18.

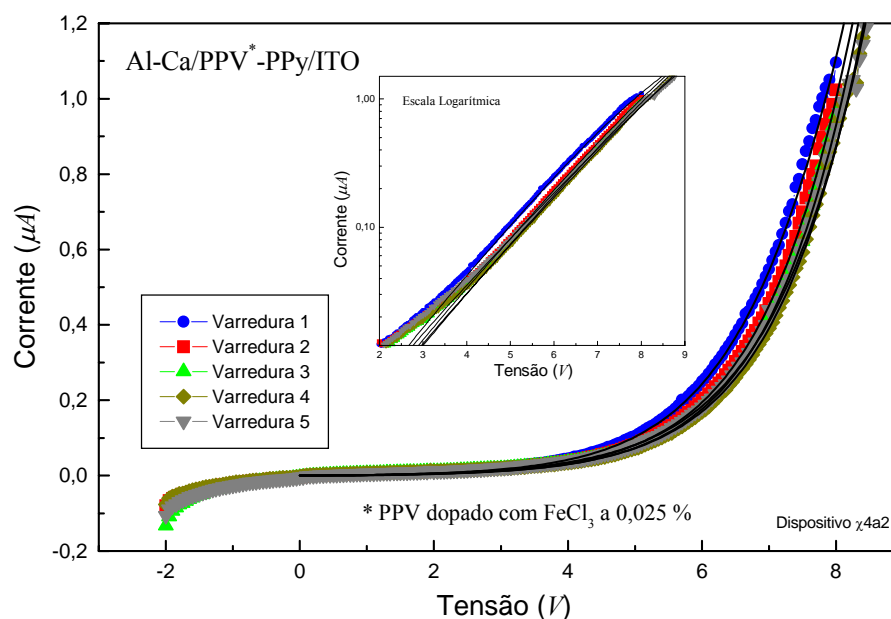


Fig. 4.18 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)].

A estratégia empregada para dopagem da camada orgânica via inserção do agente redutor $FeCl_3$ na solução do pré-polímero não resultou em ganhos de performance dos dispositivos. A evidência de que implementar camadas condutoras de PPV não é uma tarefa simples está na observação da presença de micelas (aglomerados), quando da tentativa de homogeneização da solução composta.

O $FeCl_3$ é uma das espécies químicas dopantes mais empregadas na obtenção de polímeros semicondutores tipo-*p* [5,69]. O enriquecimento da condutividade da camada ativa tem como propósito elevar a parcela de potencial aplicado efetivamente transmitida à região de depleção do contato Schottky, melhorando as propriedades elétricas do diodo. Também, o aumento da concentração de portadores majoritários visa disponibilizar cargas livres *permanentes* no material, e com isso estabilizar a estrutura de bandas de energia e a dinâmica dos processos de condução em regime de baixa injeção, favorecendo a operação em condição de quase-equilíbrio térmico [19,67]. Contudo, é sabido que essa inserção de dopante promove a supressão da eletroluminescência (fenômeno referido na literatura técnica pelo termo “*quenching*” [5]) da camada orgânica, o que levaria a um decréscimo de performance óptica dos OLEDs pela redução da emissão de luz.

A redução da espessura da camada de Cálcio, recoberta pela camada de Alumínio na realização do cátodo, demonstra ter efeito sobre o valor da resistência serial R_S .

4.4.4 – Análise da Série δ pelo Método de Werner

Os primeiros dispositivos a exibirem eletroluminescência aparente e estável pertencem a esta série, que permitiu a aquisição de conjuntos completos de dados formados por características elétricas $I-V$ e de emissão óptica $I_d - I$ (seção 3.4).

Ajustes precisos das curvas $I-V$ experimentais foram obtidos, permitindo a identificação de correlações entre o decréscimo da performance de emissão óptica (registrado nas curvas $I_d - I$ nas sucessivas varreduras) e a evolução dos parâmetros do modelo eletrônico adotado (observada a partir da análise das curvas $I-V$).

As características da presente série são (cf. seção 3.3.4):

- substrato de vidro;
- camada ativa de MEH-PPV;
- cátodo de Ca (300 Å) e Al (1.000 Å).

As curvas $I-V$ do dispositivo selecionado são mostradas a seguir (Fig.4.19).

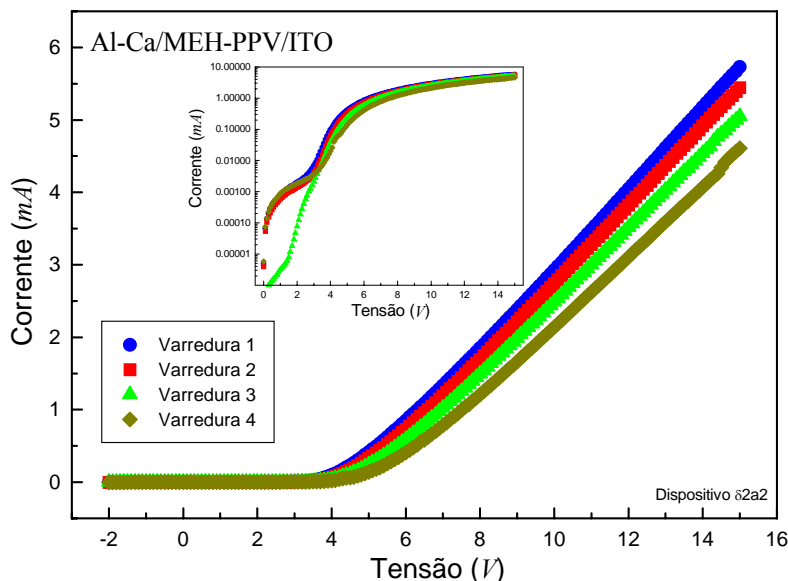


Fig. 4.19 – Curvas I - V experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da Série δ . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica. O limiar de condução da amostra é inferior ao das séries anteriores (3-4 V), e o padrão do comportamento das curvas é mantido, embora sejam evidentes os sinais de mudança nas sucessivas varreduras. A razão de retificação é da ordem de 10^3 .

Os sinais de eletroluminescência foram registrados na Fig. 4.20 abaixo, mostrando a mesma tendência de comportamento observado nas características I - V da figura anterior.

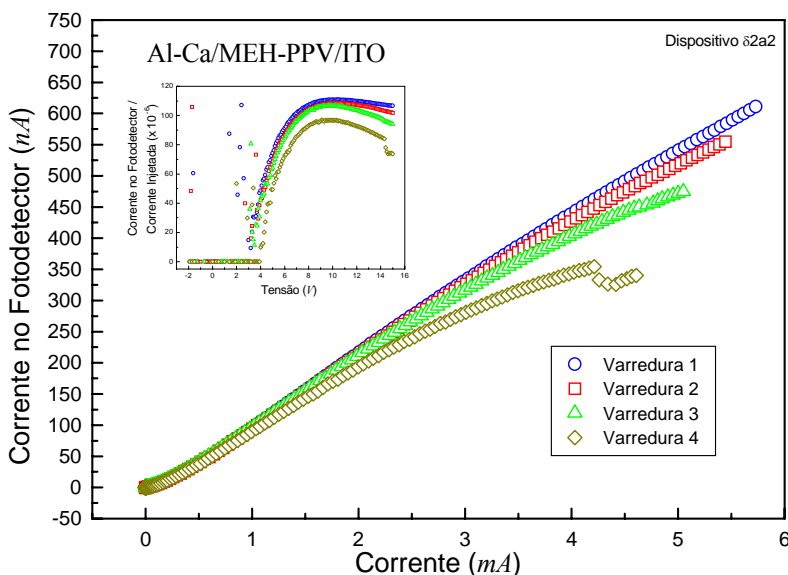


Fig. 4.20 – Curvas características de *emissão óptica vs. resposta elétrica*, I_d - I experimentais obtidas pela caracterização óptica de um dispositivo representativo da série δ (cf. seção 3.4). O gráfico interno expõe a razão I_d/I em função da tensão de polarização do dispositivo. O limiar de emissão detectável da amostra coincide com o limiar de condução (3-4 V), como pode ser visto na figura anterior (Fig. 4.19).

A razão entre a *corrente no fotodetector* e a *corrente injetada no OLED* (I_d/I), mostrada no gráfico interno (Fig. 4.20), confirma a perda de EQE ao longo das varreduras.

O comportamento da condutância dinâmica é mostrado na Fig. 4.21 a seguir e adiante o gráfico de Werner (Plot A [75]) é obtido (Fig. 4.22) para estimativa de R_S .

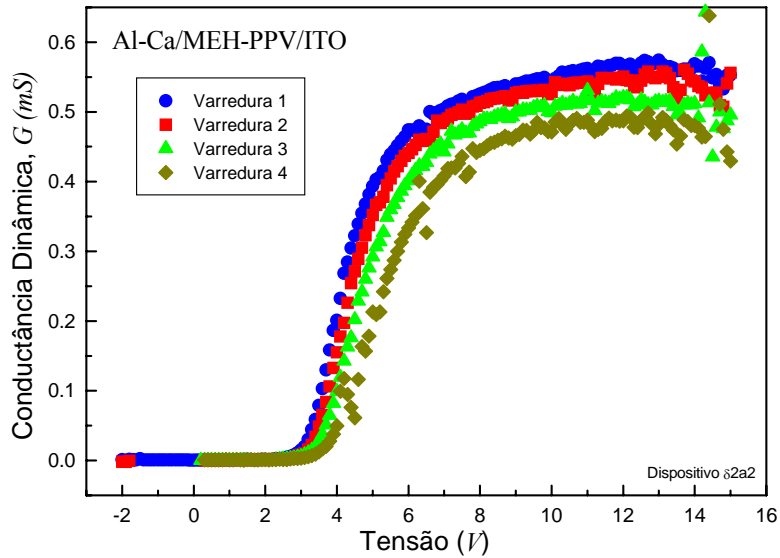


Fig. 4.21 – Curvas G - V do dispositivo selecionado, obtidas por derivação numérica dos dados I - V mostrados nos gráficos anteriores (Fig. 4.19). A condutância dinâmica cresce rapidamente no intervalo 3-6 V para todas as cinco varreduras, exibindo o limiar de condução se deslocando para a direita em ~ 3 -4 V e atingindo a saturação acima de 8 V. O dispositivo visivelmente retifica (diodo) tendendo a apresentar um comportamento resistivo acima do limiar de condução (efeito da resistência R_S).

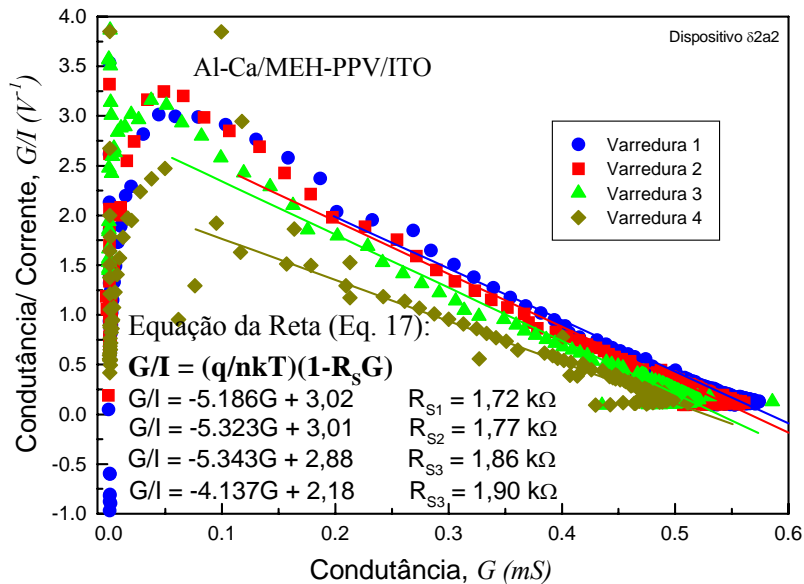


Fig. 4.22 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais, permitindo a obtenção de estimativas para a resistência serial do modelo adotado [Equação de Shockley (14)].

Seguem as estimativas para os parâmetros n e I_0 (Fig. 4.23 abaixo).

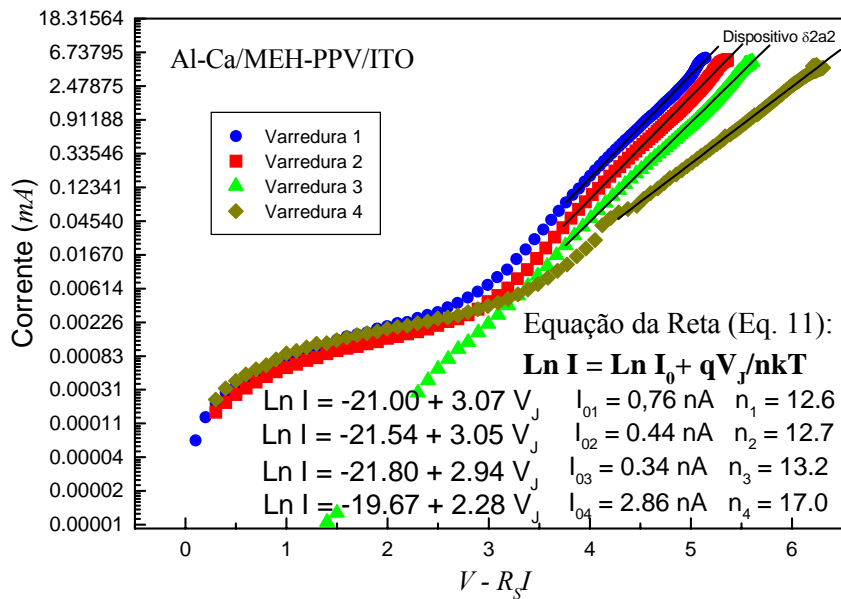


Fig. 4.23 – Gráficos $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_s I$) traçados a partir dos pontos experimentais para estimativas de n e I_0 do modelo adotado [Equação de Shockley (14)]. O alinhamento dos pontos acima do limiar de condução (3-4 V) se deve a estimativas precisas de R_s nos gráficos anteriores (Fig. 4.22). A estabilidade dos valores de I_0 e de n nas três primeiras varreduras é indicativa de relativa estabilidade da interface cátodo-PPV obtida. A quarta varredura indica agravamento do processo de degradação da amostra.

Finalmente, os ajustes não-lineares correspondentes às estimativas dos parâmetros do modelo pelo Método de Werner são mostrados na Fig. 4.24 abaixo.

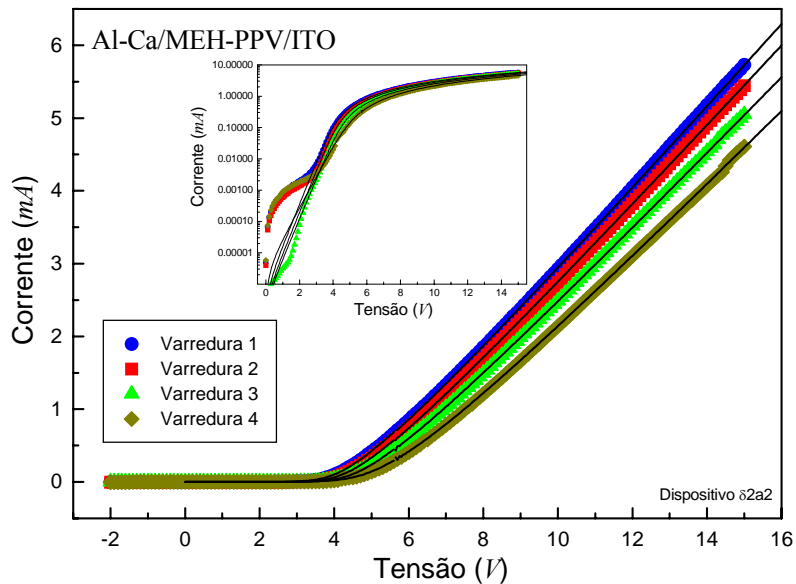


Fig. 4.24 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)].

4.4.5 – Análise da Série δ pelo Método de Lien-So-Nicolet

O mesmo conjunto de curvas pode ser utilizado para análise da amostra selecionada e obtenção dos parâmetros do modelo (Eq. 14), agora segundo o Método de Lien-So-Nicolet [77] (seção 2.3.4). O método consiste basicamente no ajuste linear (de acordo com a Eq. 28) dos pontos de mínimo da função auxiliar definida na Eq. 25, grafados em função de valores adequados do parâmetro γ , para estimativa de n e R_S . A corrente reversa de saturação I_0 é calculada via Eq. 3 assumindo a média dos valores estimados para a barreira ϕ_B em cada valor de γ adotado, através da Eq. 29.

Em princípio os valores atribuídos ao parâmetro γ são arbitrários ($\gamma > n$ [77]), e são necessários vários valores distintos para que as funções auxiliares (Eq. 25) exibam mínimos correspondentes também distintos, para uma mesma curva $I-V$ experimental. Assim, os dados $I-V$ das 4 varreduras da caracterização elétrica originam, individualmente, as famílias de curvas mostradas na Fig. 4.25 a-d abaixo.

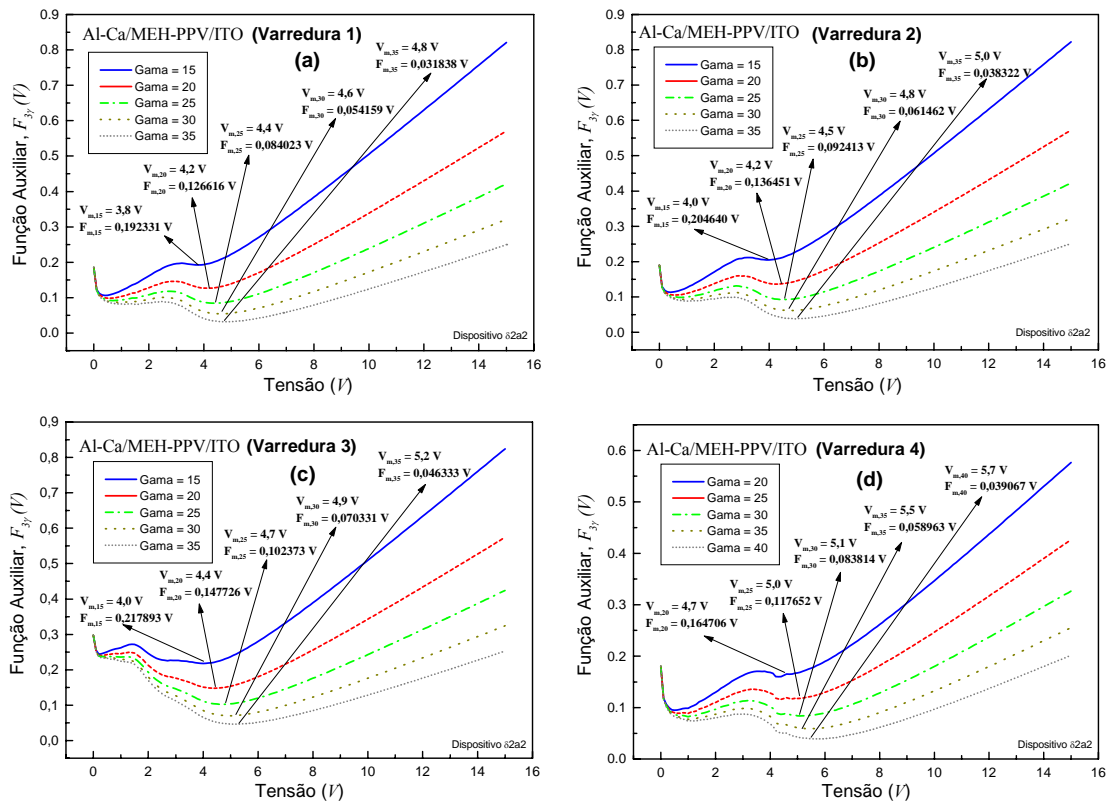


Fig. 4.25 – Gráficos $F_{3\gamma}$ vs. V (funções auxiliares, cf. Eq. 25). Cada família de curvas é gerada a partir de uma característica $I-V$ única, correspondente a uma varredura de caracterização, para 5 valores distintos de γ . a) primeira varredura; b) segunda varredura; c) terceira varredura; d) quarta varredura (ver Fig. 4.19).

A identificação dos mínimos (mostrados nos gráficos da Fig. 4.25 a-d) de cada curva permite a obtenção dos gráficos $I_{\gamma,m}$ vs. γ da Fig. 4.26 abaixo.

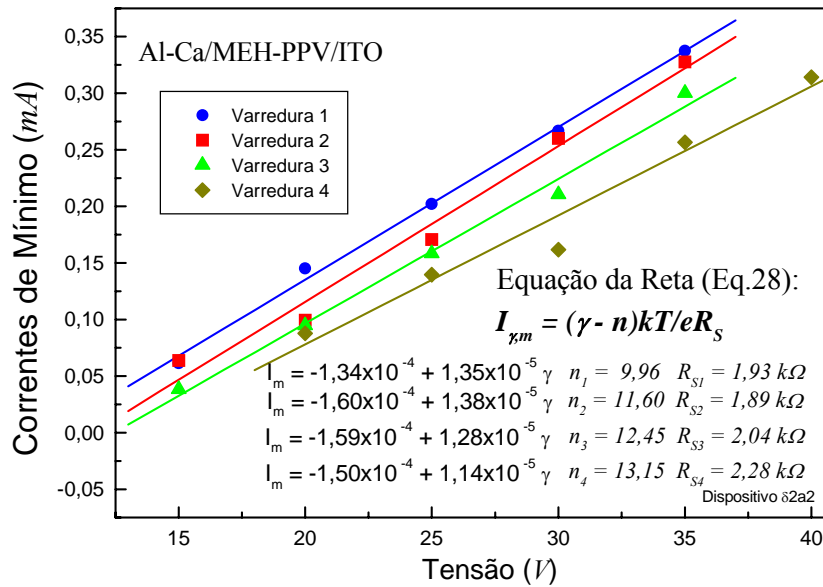


Fig. 4.26 – Gráficos $I_{\gamma,m}$ vs. γ , com os respectivos ajustes lineares segundo a Eq. 28, para estimativa de n e R_S . Cada gráfico é composto por 5 pontos (coordenadas dos mínimos das funções auxiliares) correspondentes aos valores atribuídos a γ nos gráficos anteriores (Fig. 4.25 acima). O terceiro parâmetro de interesse (I_0) é obtido a partir da média das estimativas da barreira ϕ_B , obtidas em cada ponto por meio da Eq. 29.

Um aspecto peculiar das curvas mostradas na Fig. 4.25 é a exibição de *dois mínimos*, dos quais *apenas um* __ mais à direita __ é levado em conta. Um tal perfil se deve à escolha dos valores do parâmetro arbitrário γ , e à manifestação de um fenômeno referido como *modulação de resistividade da camada semicondutora* (“bulk”) [78].

A eficácia do Método de Lien-So-Nicolet na análise dos OLEDs, que leva a estimativas mais precisas dos parâmetros de interesse no modelo adotado, é condicionada à escolha adequada dos valores atribuídos a γ . Estabelecemos o *critério para escolha* enunciado a seguir: *a seqüência de valores atribuídos a γ , para geração da família de curvas $F_{3\gamma}$ a partir de dados I-V experimentais, deve ser tal que as curvas exibam mínimos na mesma faixa de tensões onde as curvas originais exibem o comportamento típico de diodos Schottky, ou seja, acima do limiar de condução e abaixo da região de polarizações onde o efeito da resistência serial é predominante.*

Na faixa de polarizações descrita no enunciado acima, a resistividade do polímero é estável, segundo nossas observações e, conseqüentemente, uma estimativa segura para R_S pode ser obtida independente do nível de polarização aplicado ao dispositivo (**seção 2.3**).

Os valores estimados pela aplicação dos métodos de Werner e de Lien-So-Nicolet para os parâmetros n , R_S e ϕ_B , a partir das curvas I - V do dispositivo selecionado da Série δ , estão listados na TABELA III abaixo. Os ajustes não-lineares decorrentes dos parâmetros estimados pelo Método de Lien-So-Nicolet são mostrados na Fig. 4.27 abaixo.

TABELA III – Estimativas para os parâmetros da Eq. 14 utilizados na obtenção dos ajustes não-lineares das Figs. 4.24 e 4.27.

Varredura	Parâmetros Segundo o Método de Werner	Parâmetros Segundo o Método de Lien-So-Nicolet
1	$R_S = 1,72 \text{ k}\Omega$	$R_S = 1,93 \text{ k}\Omega$
	$n = 12,6$	$n = 9,96$
	$\phi_B = 0,23 \text{ eV}$	$\phi_B = 0,31 \text{ eV}$
2	$R_S = 1,77 \text{ k}\Omega$	$R_S = 1,89 \text{ k}\Omega$
	$n = 12,7$	$n = 11,60$
	$\phi_B = 0,25 \text{ eV}$	$\phi_B = 0,27 \text{ eV}$
3	$R_S = 1,86 \text{ k}\Omega$	$R_S = 2,04 \text{ k}\Omega$
	$n = 13,2$	$n = 12,45$
	$\phi_B = 0,25 \text{ eV}$	$\phi_B = 0,27 \text{ eV}$
4	$R_S = 1,90 \text{ k}\Omega$	$R_S = 2,28 \text{ k}\Omega$
	$n = 17,0$	$n = 13,15$
	$\phi_B = 0,20 \text{ eV}$	$\phi_B = 0,27 \text{ eV}$

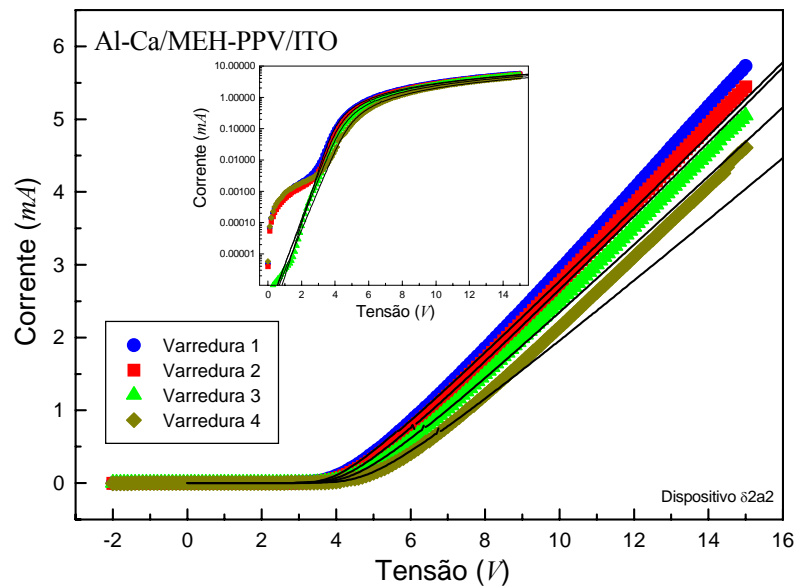


Fig. 4.27 – Ajustes não-lineares obtidos pelo método de Lien-So-Nicolet para os dados originais [Eq. (14)].

A superioridade dos ajustes obtidos por meio do Método de Werner para as curvas $I-V$ experimentais é incontestável, como pode ser visto comparando as Figs. 4.24 e 4.27. O Método de Lien-So-Nicolet não deve ser de todo descartado, contudo, uma vez que demonstra-se potencialmente capaz de fornecer informações úteis sobre os processos de injeção e transporte na estrutura. As discussões específicas, enfocando a eficiência dos métodos de análise das curvas estáticas, serão adiadas para o final do capítulo após a exposição dos resultados relativos à Série ϵ .

Mantendo o enfoque no comportamento observado da amostra representativa da Série δ acima, é plausível afirmar que a performance dos OLEDs está fortemente relacionada à presença dos majoritários na camada orgânica ativa, e ao processo de injeção desses através do contato Schottky na interface com o cátodo. Argumentos que suportam essa afirmação estão presentes ao longo de todo desenvolvimento gráfico das metodologias de análise dos dados, desde a observação das características experimentais $I-V$ e $I_d -I$ mostradas nas Figs. 4.19 e 4.20. Nesses gráficos os limiares de condução e de eletroluminescência detectável coincidem, e ambos se deslocam para a direita no intervalo 3-4 V nas sucessivas varreduras. Como a barreira de potencial ϕ_B apresenta comportamento relativamente estável (cf. TABELA III acima), tal comportamento é atribuído à elevação observada nos valores da resistência serial R_S (ver Fig. 4.22). Essa elevação também é percebida no gráfico da condutância dinâmica na Fig. 4.21. Uma primeira explicação para tal elevação seria a oxidação progressiva do Cálcio no cátodo, elevando a contribuição da resistência de contato R_C (ver Eq. 5) nas estimativas.

Uma vez que a estimativa de R_S sofre a influência da resistência da região de depleção R_J (cf. **seção 2.3.5**), os pontos correspondentes às maiores condutâncias dinâmicas foram valorizados na análise pelo método de Werner (pontos mais à direita na Fig. 4.22) e os valores atribuídos ao parâmetro auxiliar γ foram bastante superiores à idealidade n presumida (Fig. 4.25). Essas medidas minimizam mas não anulam completamente o efeito de R_J nas estimativas de R_S .

Como R_J é definida também em função dos demais parâmetros (cf. Eq. 37), a elevação das estimativas de R_S também pode refletir alterações nas propriedades do contato Schottky, traduzidos na modificação das estimativas de n e ϕ_B registradas na TABELA III. Estimativas para R_S isentas dos efeitos dos outros parâmetros da Equação de Shockley serão obtidas a partir da obtenção dos espectros de impedância na **seção 3.5.10** adiante.

4.4.6 – Análise da Série ϵ pelo Método de Werner

Tendo dominado o processo de fabricação e atingido o nível desejado de aperfeiçoamento dos dispositivos, a presente série foi realizada com o objetivo de verificação das hipóteses adotadas sobre a natureza do contato Ca-Al/MEH-PPV por meio das técnicas de análise AC (curvas C-V e Espectroscopia de Impedância, cf. seção 2.3.6).

As características desta série são idênticas às da série anterior (seção 3.3.5):

- substrato de vidro;
- camada ativa de MEH-PPV;
- cátodo de Ca (300 Å) e Al (1.000 Å).

As curvas I - V do dispositivo selecionado são mostradas abaixo (Fig.4.28).

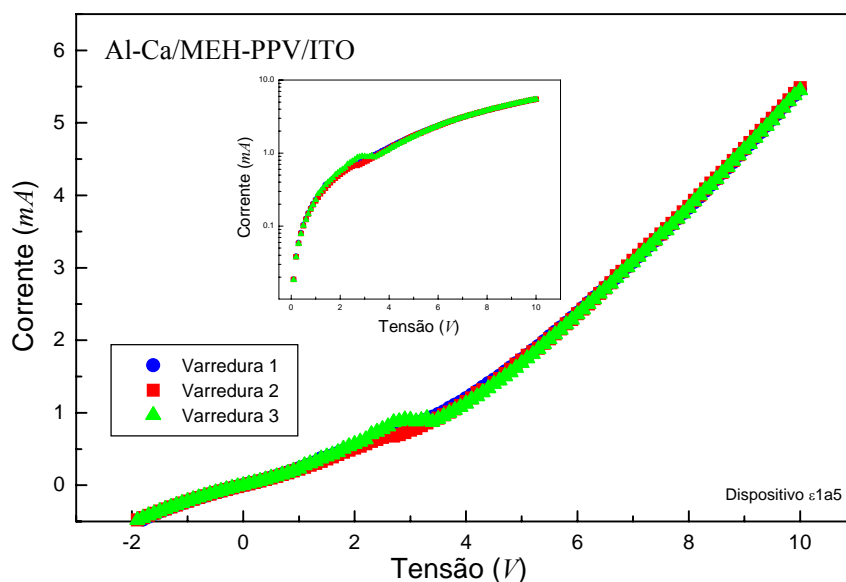


Fig. 4.28 – Curvas I - V experimentais obtidas pela caracterização elétrica de um dispositivo representativo da Série ϵ . O gráfico interno expõe os mesmos dados em escala logarítmica. O limiar de condução da amostra está mal definido em função de uma perceptível *condutância em paralelo*, mas o padrão do comportamento das curvas é mantido. A razão de retificação não pode ser estimada com base nos dados experimentais.

Os sinais de eletroluminescência foram registrados na Fig. 4.29 abaixo, que demonstra a estabilidade da amostra e o limiar de emissão detectável coincidente com o da série anterior (3-4 V). Nas curvas I - V da Fig. 4.28 acima, observa-se uma inflexão das curvas nesse mesmo intervalo, indicando a deflagração do processo condutivo através do contato Schottky.

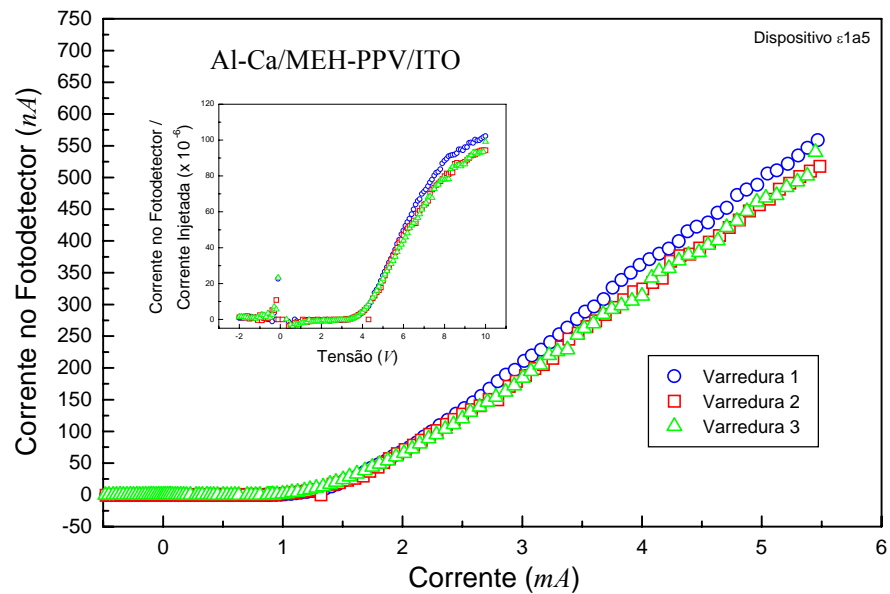


Fig. 4.29 – Curvas características de *emissão óptica vs. resposta elétrica*, $I_d - I$ experimentais obtidas pela caracterização óptica de um dispositivo representativo da Série ϵ (cf. **seção 3.4**). O gráfico interno expõe a razão I_d/I em função da tensão de polarização do dispositivo. O limiar de emissão detectável da amostra coincide com o limiar de condução (3-4 V), como pode ser visto na figura anterior (Fig. 4.28).

O comportamento da condutância dinâmica está mostrado na Fig. 4.30 abaixo, e em seguida dispõe-se o gráfico de Werner (Fig. 4.31) para estimativa de R_S .

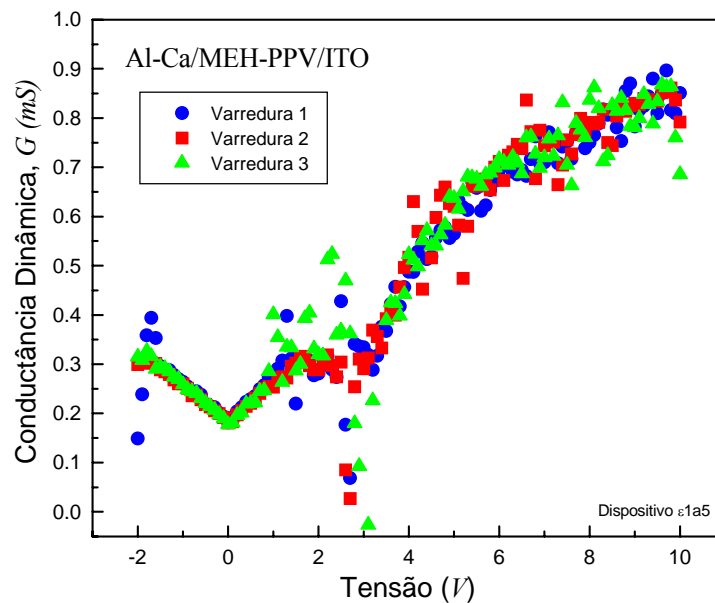


Fig. 4.30 – A condutância dinâmica cresce a partir de $\sim 3V$ para todas as varreduras e o limiar de condução permanece estável. A presença da condutância parasita ($G_p \sim 0,3$ mS) é notada no intervalo 1-3 V.

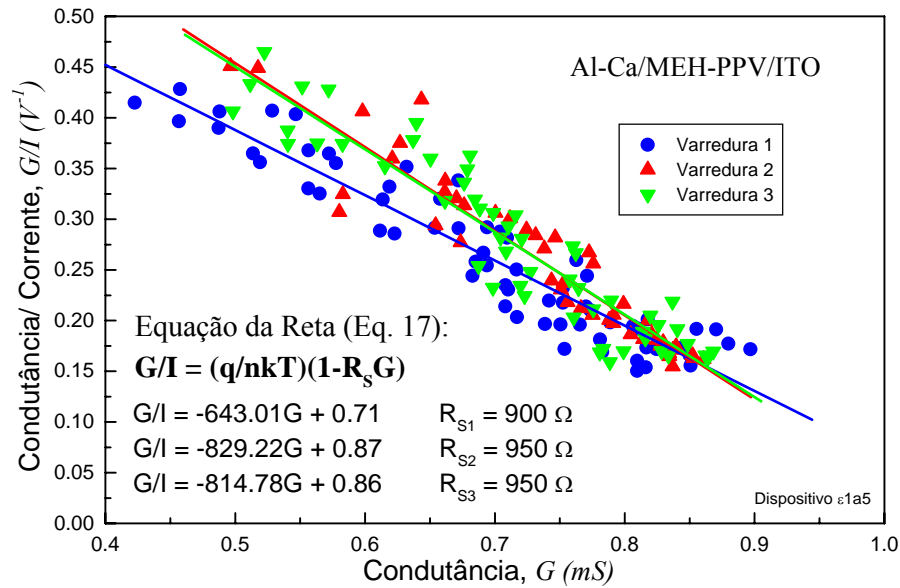


Fig. 4.31 – Gráfico $G/I - G$ ("Plot A" de Werner [75]) traçado a partir dos pontos experimentais, permitindo a obtenção de estimativas para a resistência serial do modelo adotado [Equação de Shockley (14)].

Seguem as estimativas para os parâmetros n e I_0 (Fig. 4.32 abaixo). É importante destacar que os pontos selecionados para análise pertencem à região acima do limiar de condução/luminescência detectável.

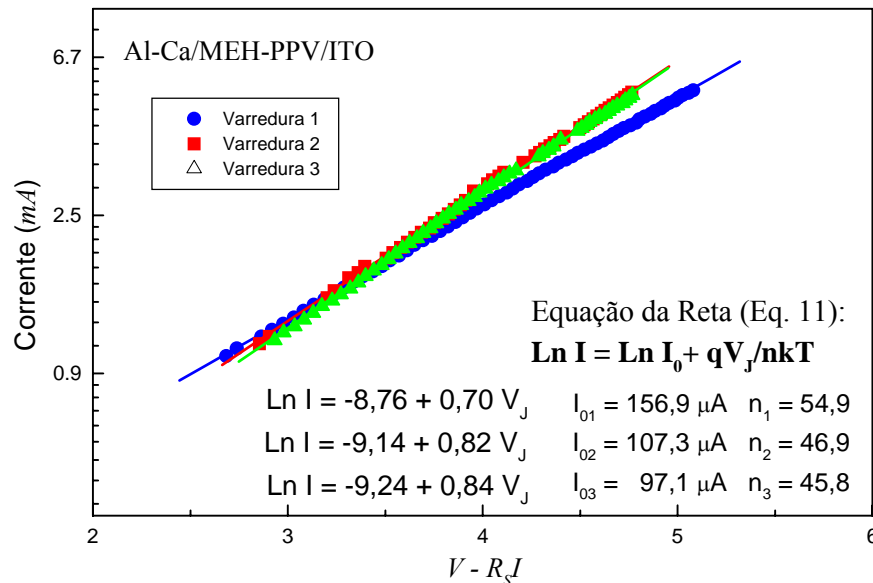


Fig. 4.32 – Gráfico $\ln I - V_J$ (com $V_J = V - R_S I$) traçado a partir dos pontos experimentais para estimativa de n e I_0 do modelo adotado [Equação de Shockley (14)]. O alinhamento dos pontos acima do limiar de condução (3-4 V) se deve a estimativas precisas de R_S nos gráficos anteriores (Fig. 4.31). A relativa estabilidade dos valores de I_0 e de n nas três varreduras é indicativa de estabilidade da interface cátodo/polímero obtida.

A coincidência das curvas I - V experimentais descarta a necessidade de exibição dos três ajustes não-lineares na Fig. 4.33 a seguir.

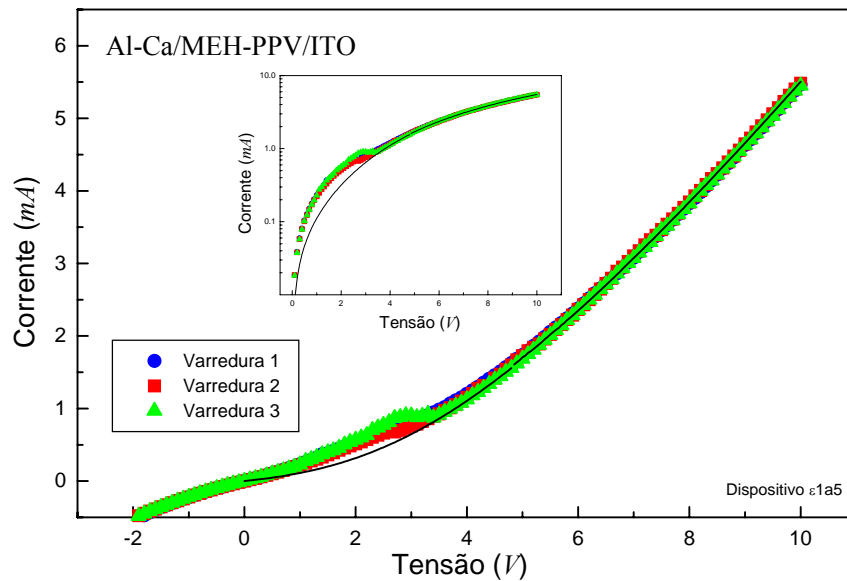


Fig. 4.33 – Ajuste não-linear obtido pelo método de Werner para os dados originais [cf. Eq. (14)].

4.4.7 – Análise da Série ε pelo Método de Lien-So-Nicolet

Utilizando o mesmo conjunto de curvas da amostra selecionada para obtenção dos parâmetros do modelo (Eq. 14), procede-se a análise segundo o Método de Lien-So-Nicolet [77] (seção 2.3.4). O método consiste basicamente no ajuste linear (de acordo com a Eq. 28) dos pontos de mínimo da função auxiliar definida na Eq. 25, grafados em função de valores adequados do parâmetro γ , para estimativa de n e R_S . A corrente reversa de saturação I_0 é calculada via Eq. 3 assumindo a média dos valores estimados para a barreira ϕ_B em cada valor de γ adotado, através da Eq. 29.

Em princípio os valores atribuídos ao parâmetro γ são arbitrários ($\gamma > n$ [77]), e são necessários vários valores distintos para que as funções auxiliares (Eq. 25) exibam mínimos correspondentes também distintos, para uma mesma curva I - V experimental. De acordo com o critério estabelecido anteriormente na seção 2.3.5, os valores atribuídos a γ são próprios para uma avaliação mais precisa da resistência serial R_S , ou seja $\gamma \gg n$ (assumindo o conhecimento *a priori* de n , estimado na seção anterior). Assim, os dados I - V das 3 varreduras da caracterização elétrica originam individualmente as famílias de curvas mostradas na Fig. 4.34 a-c abaixo.

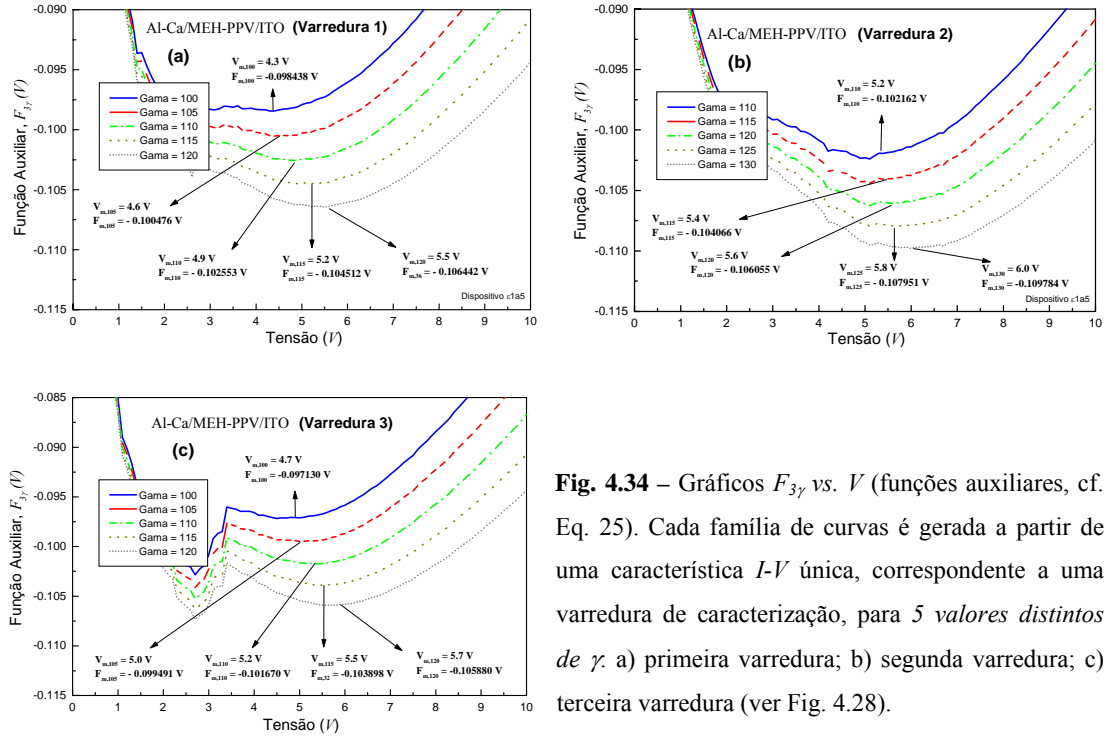


Fig. 4.34 – Gráficos $F_{3\gamma}$ vs. V (funções auxiliares, cf. Eq. 25). Cada família de curvas é gerada a partir de uma característica $I-V$ única, correspondente a uma varredura de caracterização, para 5 valores distintos de γ . a) primeira varredura; b) segunda varredura; c) terceira varredura (ver Fig. 4.28).

A identificação dos mínimos (mostrados nos gráficos da Fig. 4.34 a-c acima) de cada curva permite a obtenção dos gráficos $I_{\gamma,m}$ vs. γ da Fig. 4.35 abaixo.

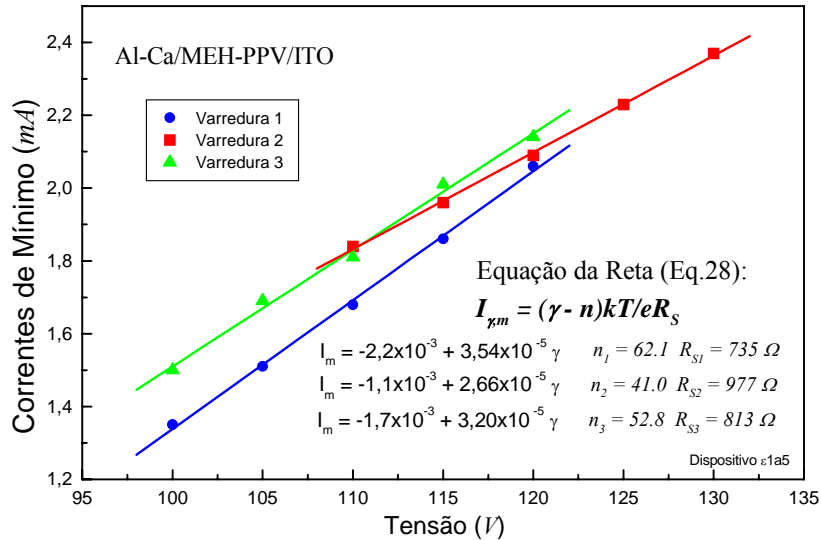


Fig. 4.35 – Gráficos $I_{\gamma,m}$ vs. γ , com os respectivos ajustes lineares segundo a Eq. 28, para estimativa de n e R_s . Cada gráfico é composto por 5 pontos (coordenadas dos mínimos das funções auxiliares) correspondentes aos valores atribuídos a γ nos gráficos anteriores (Fig. 4.34 acima). O terceiro parâmetro de interesse (I_0) é obtido a partir da média das estimativas da barreira ϕ_B , obtidas em cada ponto por meio da Eq. 29.

Os valores estimados pela aplicação dos métodos de Werner e de Lien-So-Nicolet para os parâmetros n , R_S e ϕ_B , a partir das curvas I - V do dispositivo selecionado da Série ϵ , estão listados na TABELA IV abaixo. O ajuste não-linear decorrente dos parâmetros estimados pelo Método de Lien-So-Nicolet (apenas para a terceira varredura de caracterização) é mostrado na Fig. 4.36 em seguida.

TABELA IV – Estimativas para os parâmetros da Eq. 14 utilizados na obtenção dos ajustes não-lineares das Figs. 4.33 e 4.36.

Varredura	Parâmetros Segundo o Método de Werner	Parâmetros Segundo o Método de Lien-So-Nicolet
1	$R_S = 900 \Omega$	$R_S = 735 \Omega$
	$n = 54,9$	$n = 62,1$
	$\phi_B = 0,09 eV$	$\phi_B = 0,09 eV$
2	$R_S = 950 \Omega$	$R_S = 977 \Omega$
	$n = 46,9$	$n = 41,0$
	$\phi_B = 0,08 eV$	$\phi_B = 0,07 eV$
3	$R_S = 950 \Omega$	$R_S = 823 \Omega$
	$n = 45,8$	$n = 52,8$
	$\phi_B = 0,07 eV$	$\phi_B = 0,08 eV$

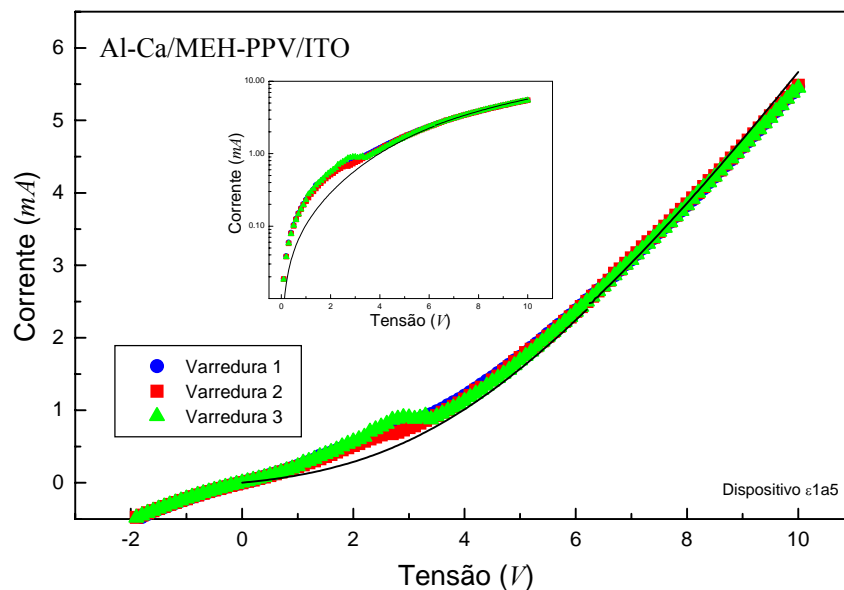


Fig. 4.36 – Ajuste não-linear obtido pelo método de Lien-So-Nicolet para os dados originais [cf. Eq. (14)].

4.4.8 – Análise da Série ϵ pelo Método de Caracterização AC

As varreduras realizadas para aquisição das curvas $I-V$ estáticas mostradas anteriormente (Fig. 4.28) foram intercaladas por *medidas de caracterização elétrica em regime AC*, para levantamento das curvas $C-V$ e dos *diagramas Cole-Cole* (seção 2.3.6) de resposta da amostra selecionada.

Antes da aquisição da curva $I-V$ relativa à *primeira varredura* o dispositivo é submetido à medida de espectroscopia de impedância (com $V_A = 0$ V) e, consecutivamente, à medida da curva $C-V$ ($0 < V_A < 3$ V). A caracterização em regime AC sempre sucede a caracterização $I-V$ para que os efeitos da operação do OLED *em condição de emissão óptica** possam ser avaliados (assumindo que a tensão máxima $V_A = 3$ V é insuficiente para efetiva polarização acima do limiar de emissão, cf. registrado na Fig. 4.29). Desse modo, convencionou-se chamar de *Medida 0* à aquisição de pontos da caracterização AC do dispositivo “virgem”. Chama-se de *Medida 1* à aquisição da caracterização AC que sucede à aquisição dos pontos $I-V$ da *Varredura 1*; de *Medida 2* à aquisição da caracterização AC que sucede à aquisição $I-V$ da *Varredura 2*; e assim sucessivamente.

O comportamento das curvas $C-V$ obtidas no sentido direto e inverso de excursão das tensões aplicadas nesse ensaio (intervalo 0-3 V), é mostrado na Fig. 4.37 abaixo. O deslocamento observado entre as curvas nos sentidos direto e inverso é atribuído ao preenchimento de estados de superfície presentes na interface cátodo/polímero.

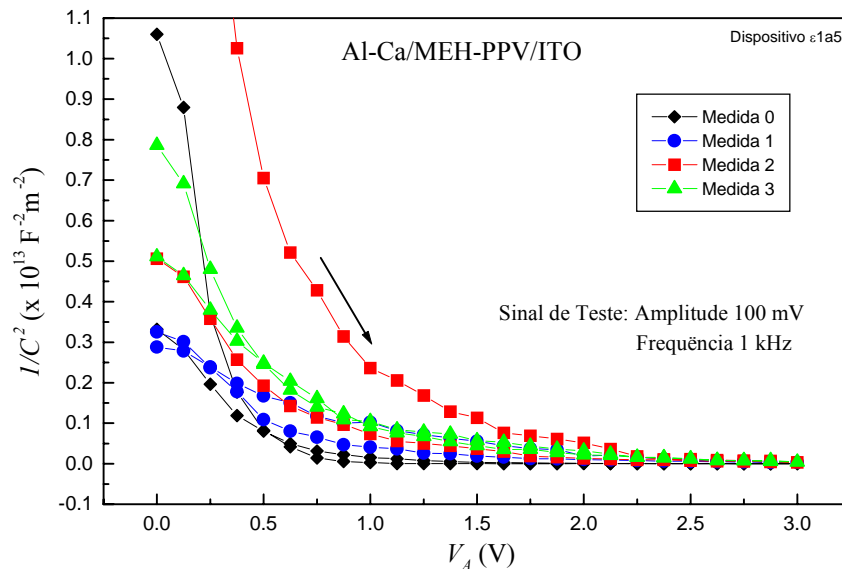


Fig. 4.37 – Curvas $C-V$ medidas a partir da caracterização AC do dispositivo da Série ϵ sob análise.

* Condição a que o dispositivo é submetido durante a obtenção de sua curva estática.

As curvas $C-V$ obtidas *não* são lineares, como seria esperado de um dispositivo Schottky padrão (ver Eq. 41, p. 37), o que é uma indicação de que a concentração de majoritários p no OLED não é constante ao longo dessas medidas. De fato, é esperado que a concentração p cresça na camada de base com a injeção de portadores a partir do ânodo, com a polarização direta do dispositivo. Em cada ponto, portanto, a inclinação de uma dada curva é inversamente proporcional à concentração p (cf. Eq. 41) que pode ser estimada com a seleção de alguns pontos num intervalo curto de polarizações.

Por sua vez as estimativas dos potenciais de contato ϕ_i devem ser obtidas por *extrapolação dos ajustes lineares* obtidos com base nos pontos de mais altas polarizações (à direita na Fig. 4.37 acima), onde a concentração p tende a se estabilizar. Contudo, os pontos experimentais extremos (acima de 2,5 V) nas curvas $C-V$ obtidas devem ser desconsiderados, uma vez que valores estimados superiores a $e\phi_i = 2,5$ eV não são realísticos, segundo a Eq. 51 que prevê um valor máximo não superior ao do *gap* do semiconductor. Experimentalmente as curvas *não* podem interceptar o eixo das abscissas (como pode ser observado com a expansão da escala dos gráficos na Fig. 4.38 abaixo), pois isso corresponderia a uma capacitância dinâmica infinita, com o desaparecimento da região de depleção. Observe-se que nesse nível de polarização direta (i.e, acima de 3 V) a corrente no dispositivo já se aproximaria de 1 mA (ver Fig. 4.28).

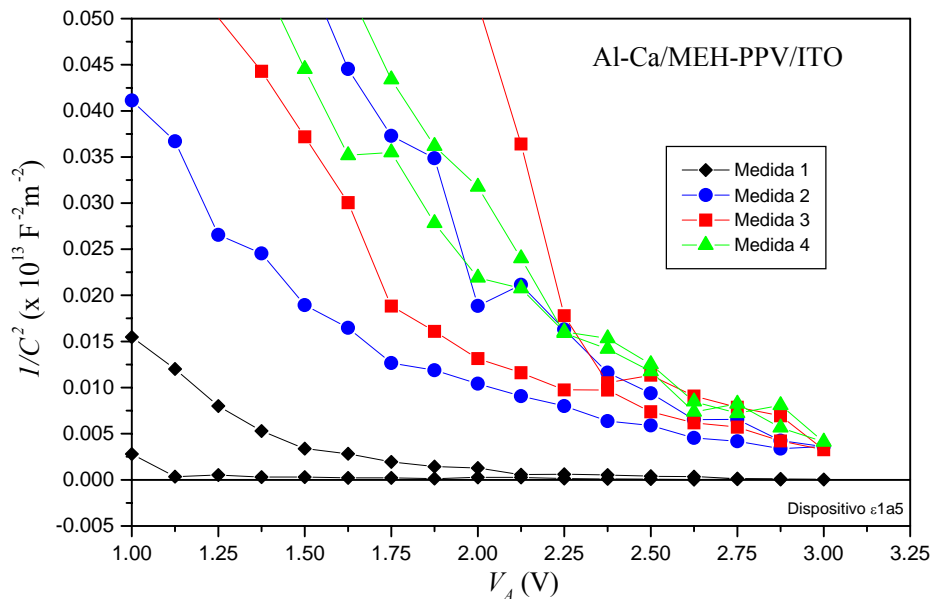


Fig. 4.38 – Curvas $C-V$ medidas (em escala expandida) mostrando o comportamento no extremo do intervalo das tensões aplicadas. Observe-se que o eixo das abscissas não é interceptado. Os pontos mais à direita perdem credibilidade, pois correspondem a polarizações diretas que se aproximam do limiar de condução.

Com base nos pontos selecionados do intervalo $1 < V_A < 2$ (V) da excursão reversa nas curvas medidas, são obtidos ajustes lineares que permitem estimar os valores para ϕ_i e p , conforme mostrado na Fig. 4.39 abaixo.

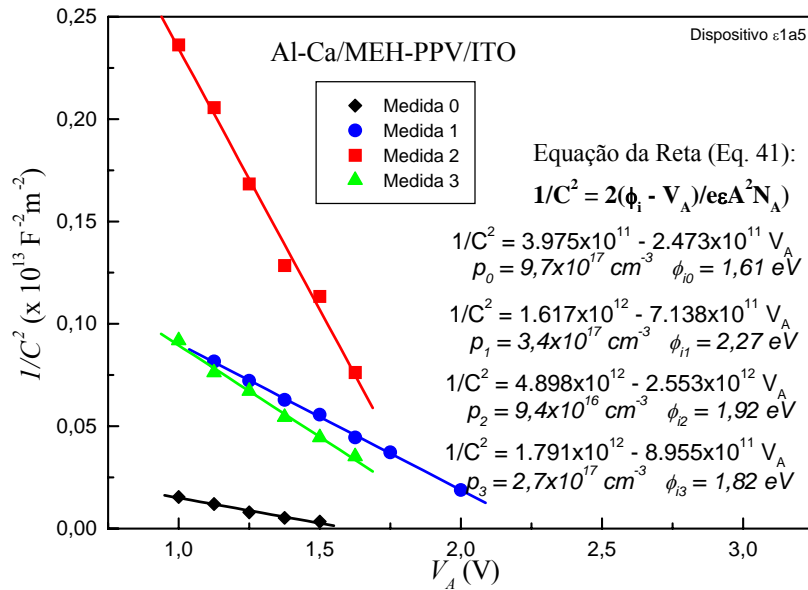


Fig. 4.39 – Pontos selecionados das curvas C - V medidas, ajustados para estimativa do potencial de contato ϕ_i e da concentração de majoritários p segundo a Eq. 41 ($\epsilon = 4\epsilon_0$ [85]). Após a *medida 0* observa-se que as estimativas se estabilizam em torno de $\phi_i \sim 2 \text{ eV}$ e $p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. É possível ainda estimar a distância (em eV) entre os níveis HOMO e de Fermi na condição de polarização direta, pela Eq. 53 ($E_f - E_{\text{HOMO}} \sim 0,2 \text{ eV}$) e a largura da região de depleção, pela Eq. 38, substituindo ϕ_i por $\phi_i - V_A + R_S \cdot I \sim 2 - 2 + 0,45$ ($x_D \sim 45 \text{ nm}$).

Com isso, um esboço do diagrama de bandas de energia idealizado no contato Schottky poderia ser desenhado segundo a Fig. 2.4 (p. 42) com o auxílio da TABELA I.

Por outro lado, o espectro de impedâncias do OLED mostrado na Fig. 4.40 a seguir traz informações adicionais úteis para construção de um diagnóstico ainda mais completo sobre a estrutura interna e o funcionamento do dispositivo. Os semicírculos grafados na Fig. 4.40 descrevem a *impedância equivalente* do par $R_j C_j$ no modelo AC (Fig. 2.4), predominante no primeiro intervalo de frequências ($0 < f < 1 \text{ MHz}$), permitindo a estimativa das resistências dinâmicas da junção R_j e da camada de base R_b (cf. Eqs. 42 e 43, p. 38). Nos diagramas de Cole-Cole mostrados, todos os semicírculos convergem para o mesmo ponto ($\sim 1 \text{ MHz}$), o que corresponde a estimativas semelhantes para a resistência da camada polimérica (fora da região de depleção): $R_b \sim 860 \Omega$. Estas estimativas concordam razoavelmente com as estimativas obtidas anteriormente (ver TABELA IV) por meio dos métodos de Werner e de Lien-So-Nicolet de análise das curvas I - V estáticas.

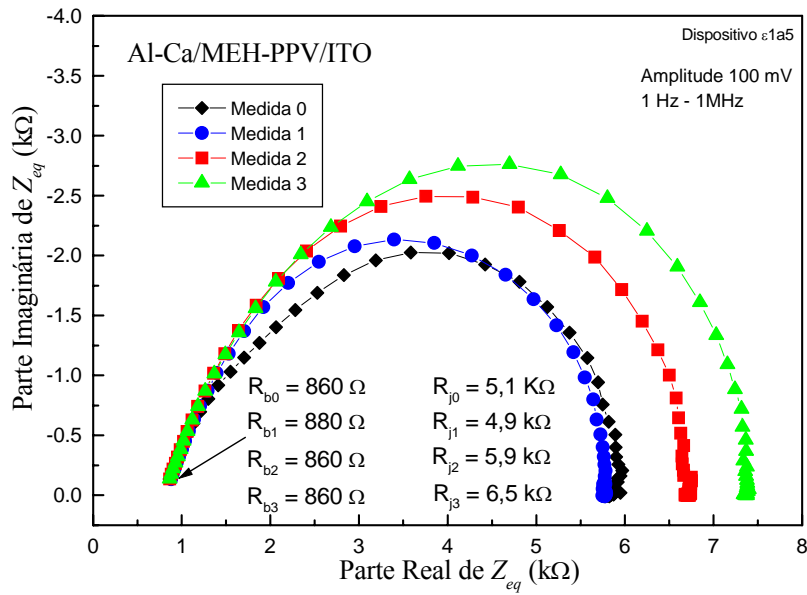


Fig. 4.40 – Espectros de impedância (diagramas de Cole-Cole) medidos para estimativa das resistências dinâmicas R_j e R_b (segundo Eqs. 42 e 43). Os valores estimados $R_b \sim 860 \Omega$ concordam com as estimativas anteriores obtidas através dos métodos de Werner e Lien-So-Nicolet (seções 4.4.6 e 4.4.7; ver TABELA IV).

Um segundo semicírculo, relativo ao par $R_b C_b$ do modelo equivalente (Fig. 2.4) seria registrado, à esquerda do primeiro, complementando os espectros medidos, caso frequências superiores a 1 MHz pudessem ser aplicadas ao aparato de teste pelo equipamento utilizado (Impedance Analyser Solartron 1260 A). No entanto, a presença de *impedâncias parasitas* na montagem impõe a restrição sobre as frequências aplicáveis no procedimento experimental de aquisição dos dados.

Finalizando, a observação dos valores crescentes nas estimativas de R_j nos gráficos da Fig. 4.40 acrescenta informações úteis quanto à evolução do comportamento da amostra ao longo de sua caracterização elétrica e óptica. Estas estimativas podem ser usadas para avaliação dos efeitos da operação dos OLEDs sob a condição de emissão óptica a que são submetidos na etapa intercalar de aquisição das curvas características $I-V$ e $I_d - I$.

Segundo a Eq. 37 (seção 2.3.5, p. 35) a resistência dinâmica da junção depende dos parâmetros da Equação de Shockley e do nível de polarização direta aplicada ao dispositivo. Na condição de aquisição dos espectros da Fig. 4.40 acima, no entanto, a *polarização aplicada é nula*, o que elimina a interferência do parâmetro R_S nas estimativas de R_j . Nesse aspecto, o método de análise do espectro de impedância se revela como uma poderosa ferramenta de verificação dos valores de n e I_0 obtidos pelos métodos anteriores.

4.5 – Discussões e Interpretações dos Resultados

O fenômeno da injeção dos majoritários a partir do ânodo de ITO nos dispositivos tem como consequência mais imediata o preenchimento dos níveis HOMO do polímero constituinte da camada ativa. A concentração de portadores positivos p passaria da ordem de 10^0 cm^{-3} (calculada, para o polímero não dopado, com base nos valores listados da TABELA I) na condição de equilíbrio térmico sem polarização; para a ordem 10^{17} cm^{-3} (estimada a partir de dados experimentais), com a aplicação de tensões externas de polarização direta do OLED.

Tamanho mudança na população de portadores muda drasticamente a capacidade de condução da camada orgânica e traz como consequência um efeito que convençamos chamar de *modulação de resistência da camada ativa por injeção de majoritários*. Esse fenômeno pôde ser verificado em todas as medidas realizadas com as técnicas DC e AC de caracterização elétrica das amostras, com a análise das curvas experimentais das cinco séries de realizações descritas nesse capítulo.

Supondo que a capacidade de injeção da interface polímero/ânodo é limitada pela capacidade de transporte da camada semicondutora (cf. **seção 2.4.4**), e que a mobilidade efetiva dos portadores encontra um valor estacionário característico, à temperatura ambiente, que independe da intensidade do campo externo aplicado (**seção 2.4.2**), assumimos que a concentração p alcança um nível de saturação ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ainda antes do limiar de condução, a partir de tensões na faixa 1-2 V. Esta estacionaridade efetiva é o que justifica os esforços para estimativa do parâmetro R_S da Eq. 14 e permite a aplicação dos métodos de Engenharia de Werner e Lien-So-Nicolet.

De fato o contato Schottky somente se estabelece na interface oposta (cátodo/polímero), e a configuração de bandas de energia ilustrada na Fig. 2.5 (**seção 2.4.3**, p. 42) somente tem sentido, quando populações de portadores livres transitam em equilíbrio termodinâmico entre os dois meios materiais. Essa condição se sustenta unicamente sob regime de injeção permanente de *majoritários*, ou seja, com o dispositivo submetido a uma tensão externa de polarização direta. Uma vez que a região de depleção é comprimida pela concentração p , e a barreira de potencial para injeção termo-iônica dos *minoritários* a partir do cátodo é relativamente alta, admitimos que o estabelecimento da população de majoritários no nível estimado leva à *injeção de elétrons por tunelamento*, e esta seria a razão pela qual os limiares de condução e eletroluminescência coincidem.

4.5.1 – Resultados Segundo o Método de Werner

Em se tratando de métodos de análise de curvas características $I-V$ o método proposto por Werner é frequentemente citado como o que apresenta melhores resultados, dentre os demais métodos pesquisados [75-80], quando é enfocada a questão da influência de valores elevados de resistência serial R_S nas estimativas dos demais parâmetros da Equação de Shockley (Eq. 6).

Mais recentemente [78] os desempenhos dos métodos consagrados de análise [75,77,79] foram novamente avaliados, quando da sua aplicação para análise de diodos Schottky inorgânicos simulados computacionalmente. O objetivo foi testar a capacidade dos referidos métodos de “recuperar” os valores dos parâmetros utilizados nas simulações (feitas segundo o modelo da Eq. 14), a partir da análise das curvas $I-V$ geradas. Nas simulações, condições foram criadas para ocorrência de um *efeito degenerativo* referido por *modulação da resistência de base (bulk) pela injeção de portadores minoritários* [78].

As mesmas distorções, resultantes da presença do fenômeno enfocado (nos gráficos obtidos ao longo das análises pelos métodos de Werner dos dados simulados naquele trabalho) foram também verificadas ao longo dos gráficos construídos para análise de nossos dados experimentais.

A modulação da resistividade do polímero constituinte da camada ativa dos OLEDs é um fenômeno esperado, que encontra fundamento na dinâmica do processo de injeção de majoritários a partir do ITO quando da aplicação de potenciais externos de polarização direta da estrutura. A ocorrência desse fenômeno, contudo, não inviabiliza a adoção do modelo de injeção para descrição do comportamento eletrônico dos dispositivos, tampouco descarta as informações quanto aos processos físicos internos, obtidas a partir das análises.

Assim, os resultados obtidos com os ajustes dos comportamentos $I-V$ dos OLEDs das séries iniciais α , β e χ demonstram a força dos procedimentos gráficos que constituem o Método de Werner [75], e a importância da metodologia proposta na orientação dos esforços para aperfeiçoamento dos dispositivos. A aplicabilidade dos métodos e a precisão das estimativas são ambas potencializadas pela definição dos *critérios para priorização dos subconjuntos de dados experimentais*. Estes critérios buscam atender aos pré-requisitos e hipóteses estabelecidos originalmente pelos autores nas deduções de seus métodos de análise de curvas $I-V$ de dispositivos inorgânicos [75,77], para extensão ao caso dos dispositivos orgânicos de nosso interesse.

Os gráficos de Werner, obtidos a partir dos pontos I - V experimentais e que levam às estimativas de R_S , demonstram claramente que, pouco além do limiar de condução, o comportamento das amostras se ajusta à Eq. 17 e, conseqüentemente, também à Eq. 14. Mesmo em casos críticos de amostras que apresentam resistências seriais com valores muito altos (dificultando a identificação dos limiares das curvas I - V , como por exemplo nos dispositivos das Séries β e χ das Figs. 4.9 e 4.14) os ajustes dos dados experimentais à Eq. 14 são precisos (ver Figs. 4.13 e 4.18). Em particular, a Fig. 4.11 demonstra visualmente, pelo alinhamento dos pontos segundo a Eq. 17, a estabilidade de R_S nas faixas onde as medidas mostram o estabelecimento do processo normal de condução.

Contudo, os mesmos gráficos instigam questionamentos quanto ao comportamento das amostras nas regiões de polarização que antecedem e sucedem a estas faixas de estabilidade usadas para estimativa de R_S . Conforme discutido anteriormente (**Capítulo 2, seção 2.3.5**) a avaliação *ponto a ponto* da condutância dinâmica G , na qual se baseia a construção dos gráficos de Werner, é composta por uma contribuição das resistências fixas da estrutura R_S (cf. Eq. 5, p. 25) e uma contribuição da camada de depleção R_J , esta última dependente da polarização (cf. Eq. 37, p. 35). A contribuição devida a R_J provoca as inflexões que podem ser observadas claramente nos gráficos das Figs. 4.11 e 4.22, sendo a razão pela qual os pontos à direita dos gráficos são priorizados nos ajustes. Contudo, com a aproximação do patamar onde a condutância dinâmica G alcança a saturação (ver gráficos G - V nas Figs. 4.10 e 4.21), os pontos experimentais extremos à direita dos gráficos de Werner tendem a descrever “ganchos”. Esse comportamento se deve ao fato de que alguns pontos do patamar exibem a mesma condutância G com correntes diretas I crescentes, caracterizando um comportamento resistivo predominante nos OLEDs sob maiores níveis de polarização direta.

Por outro lado, o efeito da modulação da resistência da camada orgânica, motivada pelo povoamento do HOMO por lacunas no início da polarização direta, é identificado à extrema esquerda pela mudança no sinal da inclinação dos gráficos. Próximo a $G = 0$ S os gráficos exibem picos negativos, à esquerda dos quais se registram novos alinhamentos dos pontos experimentais de cujos ajustes podem ser extraídas estimativas de resistências, da mesma forma proposta anteriormente, por $G = 1/R_S'$. Postulamos que tais estimativas corresponderiam às *resistências das camadas orgânicas totalmente depletadas*, ou seja, *anteriormente à injeção dos majoritários a partir do ânodo*. Observe-se o comportamento de uma outra amostra da Série δ registrado nas Figs. 4.41 a-d e 4.42 abaixo.

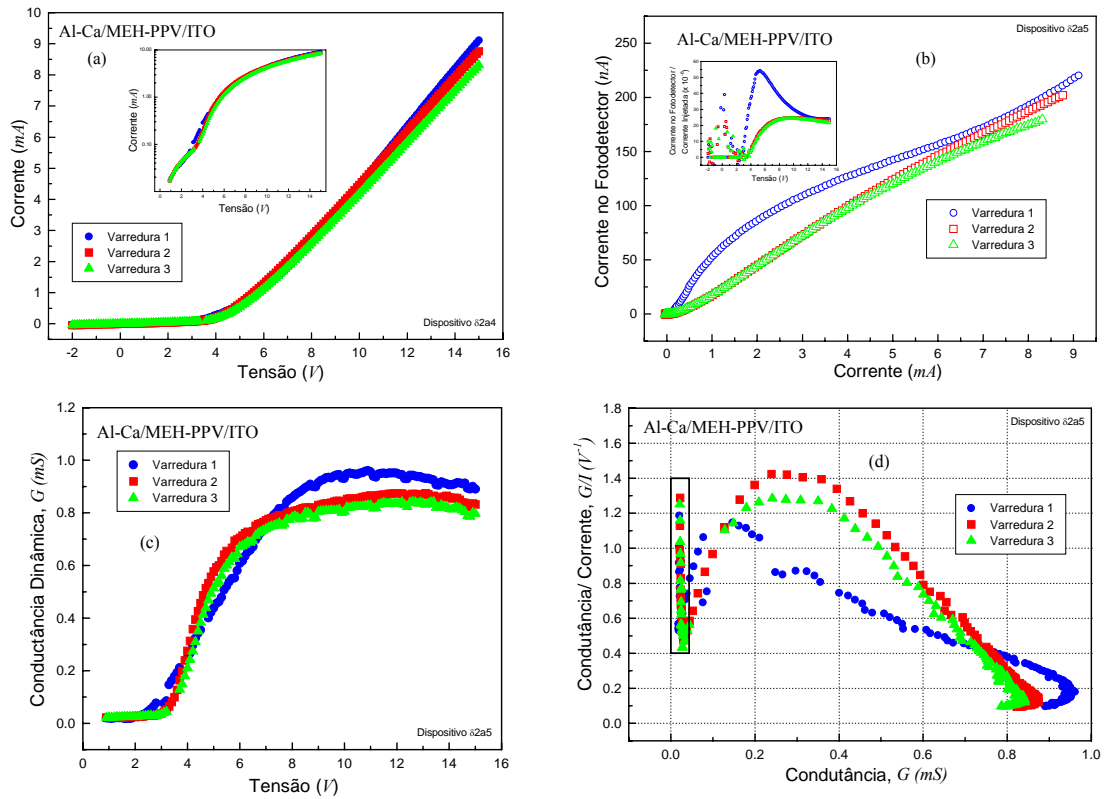


Fig. 4.41 – Gráficos correspondentes à análise de outra amostra da Série δ segundo o Método de Werner. a) curvas I - V originais em escalas linear e logarítmica (gráfico interno); b) características de *emissão vs. resposta elétrica*, I_d - I , e gráficos I_d/I vs. V (internos) mostrando o limiar de eletroluminescência detectável em 3-4 V; c) curvas G - V mostrando o limiar de condução também em 3-4 V; d) gráficos de Werner G/I vs G , mostrando as regiões acima do limiar de condução (0,3 a 0,8 mS) utilizadas para estimativa de R_s , as regiões em “forma de gancho” (à direita) e a região crítica próxima à origem $G = 0$ S (em destaque, à esquerda).

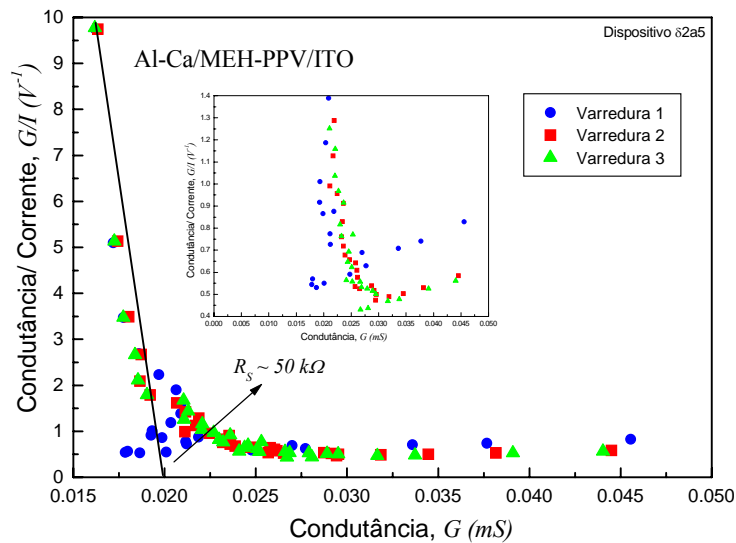


Fig. 4.42 – Mesmos gráficos da Fig. 4.41-d em escalas expandidas. Ajustes lineares dos pontos à esquerda levariam a estimativas de $R_s \sim 50 \text{ k}\Omega$, dada a escassez de portadores no polímero abaixo do limiar (< 3 V).

4.5.2 – Resultados Segundo o Método de Lien-So-Nicolet

Para compreender como o efeito da modulação da resistência da camada orgânica é também identificado nos gráficos da análise segundo o Método de Lien-So-Nicolet, convém nos reportarmos ao Método de Norde [76] (**seção 2.3.3**), entendido como um caso particular válido para $n = 1$ e $\gamma = 2$ na definição da função auxiliar $F_{3\gamma}$ (ver Eqs. 18 e 25).

Quando o efeito de R_S é predominante, fazendo com que o dispositivo tenda a apresentar comportamento resistivo, a função auxiliar tende a se aproximar de uma linha reta de inclinação $\frac{1}{2}$ (ver Eq. 19, p. 31) para polarizações acima do seu ponto de mínimo. Quando a resistência R_S assume um valor constante no intervalo de polarizações, portanto, a função auxiliar exibe um ponto de mínimo único. No entanto, quando R_S exibe uma mudança significativa de valor ao longo do intervalo de polarizações (como observamos no caso dos OLEDs), a função auxiliar se reestrutura e exibe uma tendência de aproximação a uma *nova* linha reta, de mesma inclinação (i.e, $\frac{1}{2}$), paralela à reta anterior. Percebe-se então a ocorrência de um outro mínimo da função (ver, por exemplo, Figs. 4.25 a-d, p. 77).

Portanto, a escolha dos *primeiros mínimos* observados nas famílias de curvas geradas com a introdução dos diferentes valores de γ , no primeiro passo das análises segundo o Método de Lien-So-Nicolet, resultaria em estimativas para R_S' no passo seguinte (ajuste dos pontos de mínimo em função dos valores atribuídos a γ , cf. Fig. 4.26). A escolha de “qual mínimo valorizar” é a chave para o sucesso da aplicação do método para análise dos dados I - V experimentais de um OLED.

Os valores atribuídos ao parâmetro arbitrário γ têm com isso uma importância fundamental: nos gráficos $F_{3\gamma}$ vs. V estes definem a *inclinação das curvas à direita dos mínimos* (cf. Eq. 25, p. 32). Este aspecto define um *compromisso* a ser observado quando da escolha dos valores para γ , uma vez que *menores valores* enfatizam os mínimos das funções (acentuando os vales formados pelos pontos experimentais). Por outro lado, *maiores valores* atribuídos a γ valorizam o efeito da resistência R_S e melhoram com isso a *precisão* de suas estimativas — definida pelos valores relativos entre γ e n nas Eqs. 32 e 34 (cf. discutido anteriormente na **seção 2.3.5**).

O compromisso, observado a partir das conseqüências de se optar por baixos ou altos valores para o parâmetro arbitrário γ na análise de OLEDs, inspirou o *critério para escolha* de seus valores enunciado anteriormente (p. 78), o qual se constitui numa das importantes contribuições desta tese pela adaptação dos métodos pré-existentes.

A redução dos valores de γ também tem o efeito indesejável de piorar a resolução dos mínimos dos gráficos, o que pode conduzir a erros nas estimativas. Observe-se o comportamento de uma outra amostra da Série ϵ mostrado na Fig. 4.43 abaixo.

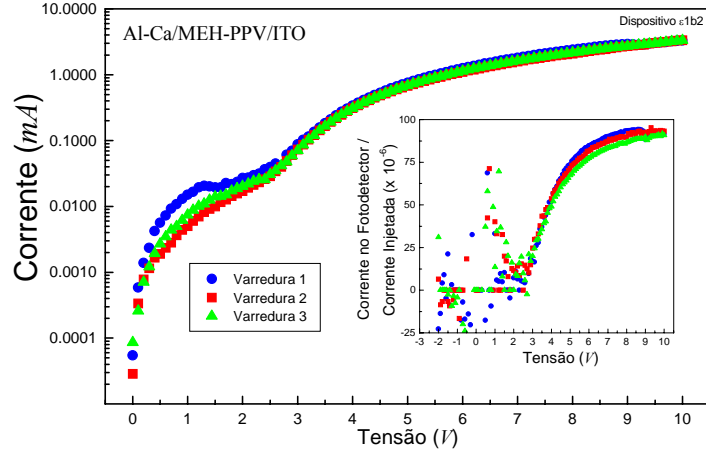


Fig. 4.43 – Gráficos correspondentes à caracterização elétrica e óptica de uma outra amostra da Série ϵ . Uma vez mais observa-se a coincidência entre os limiares de condução (gráfico I - V em escala logarítmica) e de eletroluminescência detectável (gráfico interno I_d/I vs. V), nesse caso em 2-3 V.

A análise da amostra segundo o Método de Lien-So-Nicolet segue na Fig. 4.44 a-d.

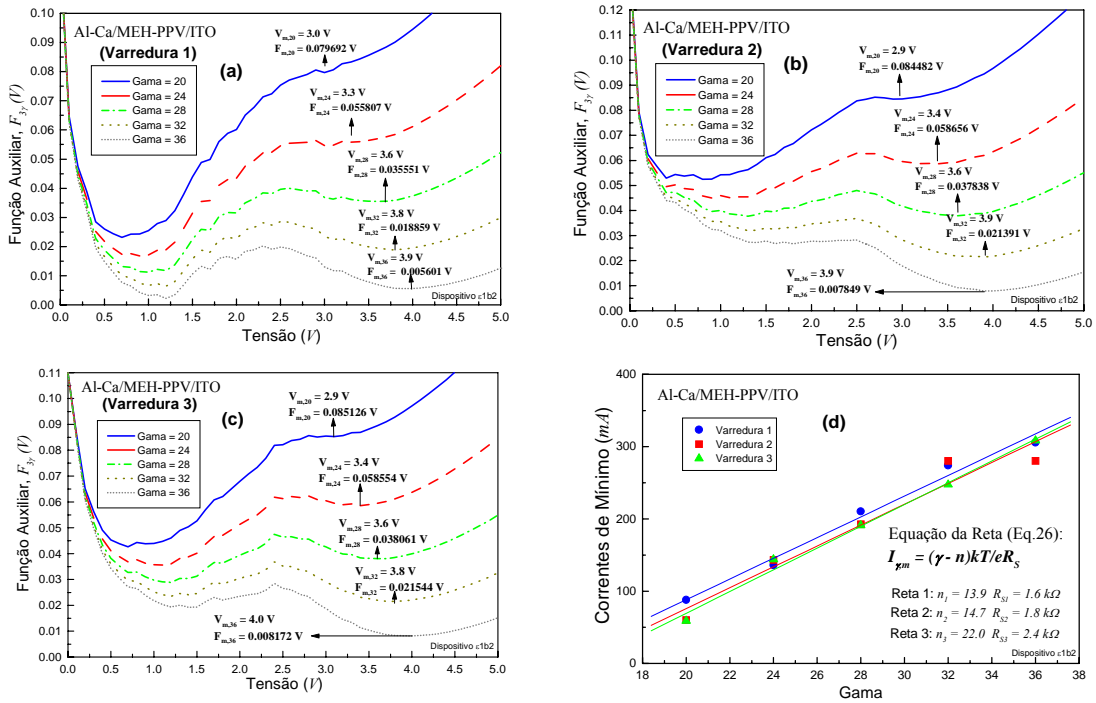


Fig. 4.44 – Gráficos $F_{3\gamma}$ vs. V (funções auxiliares, cf. Eq. 25). Cada família de curvas é gerada a partir de uma característica I - V única, correspondente a uma varredura de caracterização, para 5 valores distintos de γ : a) primeira varredura; b) segunda varredura; c) terceira varredura (ver Fig. 4.43); d) estimativas para n e R_S .

O efeito da redução dos valores atribuídos ao parâmetro γ à metade, na Fig. 4.44-c, é mostrado na Fig. 4.45 abaixo.

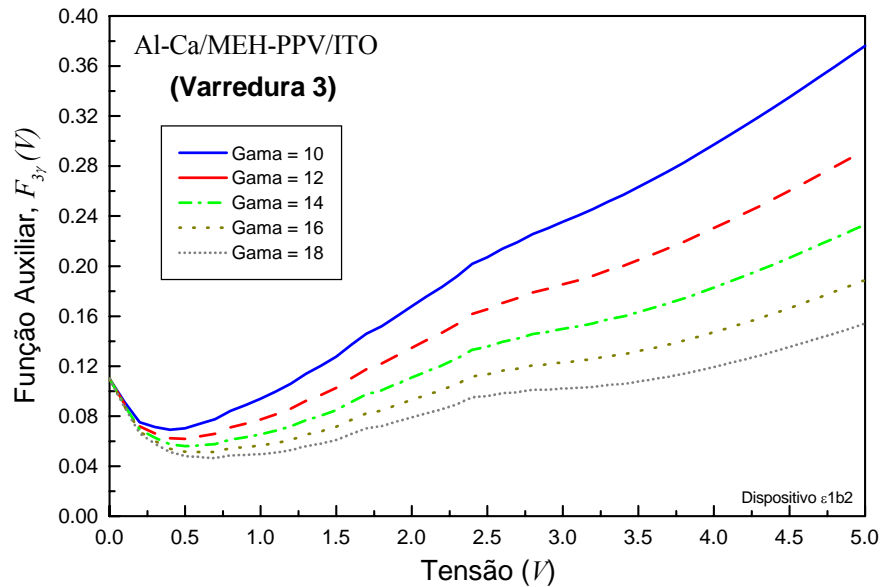


Fig. 4.45 – Mesmos gráficos da Fig. 4.44-c, atribuindo a γ valores que são a metade daqueles usados naquela figura. Observe-se a significativa supressão do segundo mínimo em todas as curvas dessa família que foi gerada a partir dos mesmos dados $I-V$ experimentais analisados anteriormente.

Uma vez que supostamente não se disporia de uma estimativa *a priori* para o valor do fator de idealidade n , os valores atribuídos a γ na Fig. 4.45 poderiam ser empregados conduzindo a uma estimativa completamente diferente daquela mostrada na Fig. 4.44-d, em função do erro cometido na identificação dos mínimos de $F_{3\gamma}$ para a referida varredura.

Valores maiores do parâmetro γ , contudo, implicam na suavização do segundo vale nos gráficos, o que dificulta a identificação precisa do ponto de mínimo (dentre os pontos experimentais) e, conseqüentemente, induz a imprecisões nas estimativas de n , R_S e ϕ_B . Esta é a principal razão da perda de qualidade dos ajustes não-lineares obtidos a partir da análise segundo o Método de Lien-So-Nicolet (ver Figs. 4.27 e 4.36). A decisão quanto à localização do ponto de mínimo é balizada nos poucos pontos da região de vale das curvas. As superestimativas para o parâmetro R_S em relação aos valores obtidos pelo Método de Werner, mostradas na TABELA III (p. 79), se devem a esta limitação dos valores de γ .

A precisão das estimativas pode ser melhorada com a redução do passo de tensão nas varreduras, juntamente com a melhoria da relação sinal/ruído na etapa de aquisição das curvas $I-V$, durante o processo de caracterização elétrica e óptica das amostras.

4.5.3 – Resultados Segundo o Método de Caracterização AC

O efeito da modulação da resistência R_B se traduz pela mudança expressiva na inclinação das curvas $C-V$ observada na Fig. 4.37, para $V_A < 1$ V e $1 < V_A < 2$ V. É interessante ressaltar que, em condição de polarização nula quando o polímero teria comportamento de *semicondutor intrínseco*, a barreira ϕ_i teoricamente (cf. Eq. 51, p. 43) seria avaliada em $E_{LUMO} - E_{fi} = E_g/2 \sim 1,2$ eV. Observando atentamente a Fig. 4.37 vemos que os alinhamentos dos pontos do intervalo $V_A < 1$ V, em todas as medidas no sentido inverso de excursão, parecem apontar para o eixo nas vizinhanças da abscissa $V_A \sim 1,25$ V.

O ajuste dos pontos no intervalo $1 < V_A < 2$ V resultou nas estimativas (ver Fig. 4.39) $\phi_i \sim 2$ eV e $p \sim 10^{17}$ cm⁻³, e esses valores nas Eqs. 38 e 53 conduziram às estimativas, respectivamente, de $x_D \sim 45$ nm e $E_f - E_{HOMO} \sim 0,2$ eV. Assumindo que tais estimativas correspondem à situação física esperada (e de fato, já constatada por outros autores [70], cf. **seção 4.3**), é presumível que em condição de polarização *acima do limiar de condução* a concentração de majoritários na camada orgânica p seja ainda maior. Com isso $\phi_i > 2$ eV, $x_D < 45$ nm e $E_f - E_{HOMO} < 0,2$ eV seriam hipóteses realistas. Um crescimento de uma ordem de grandeza em p , por exemplo, resultaria em $\phi_i \sim 2,2$ eV e $x_D \sim 30$ nm.

Quando a região de depleção se estreita a valores da ordem de poucos nanômetros ($< 3-4$ nm), tunelamento de elétrons (minoritários) a partir do cátodo passa a ser uma hipótese razoável para injeção desses portadores no LUMO da camada ativa (ver ilustração na Fig. 4.46 abaixo) habilitando o processo de eletroluminescência. É importante ressaltar que as estimativas da largura x_D e da altura da barreira ϕ_i precisam ainda levar em conta o potencial externo efetivamente aplicado à junção, V_J , ou seja, a barreira de potencial em condição de polarização direta seria reduzida para $\phi_i - V_J$.

Desse modo, as coincidências entre os limiares de condução e de eletroluminescência detectável, registradas anteriormente nos dados das caracterizações elétricas e ópticas dos OLEDs, estariam justificadas com base no fenômeno do *tunelamento de minoritários*. Esse processo de tunelamento quântico, contudo, somente poderiam ocorrer quando do efetivo povoamento do polímero pelos majoritários (injetados a partir da interface oposta) com concentrações de ordem igual ou superior a $p \sim 10^{17}$ cm⁻³. Em outras palavras, a efetiva injeção de majoritários na camada orgânica seria pré-requisito fundamental para injeção *por tunelamento* de minoritários, porque a presença dos primeiros é a causa do estreitamento da região de depleção.

Por sua vez, o estreitamento da região de depleção também habilitaria a hipótese de tunelamento também para os *majoritários* através da interface cátodo/polímero, de modo que a *barreira efetiva* ϕ_{Bef} (ver Fig. 4.47 abaixo) medida entre o nível de Fermi no Cálcio e o HOMO no MEH-PPV seria, na condição mais favorável de polarização direta acima do limiar, $e\phi_{Bef} \sim E_f - E_{HOMO} < 0,2$ eV.

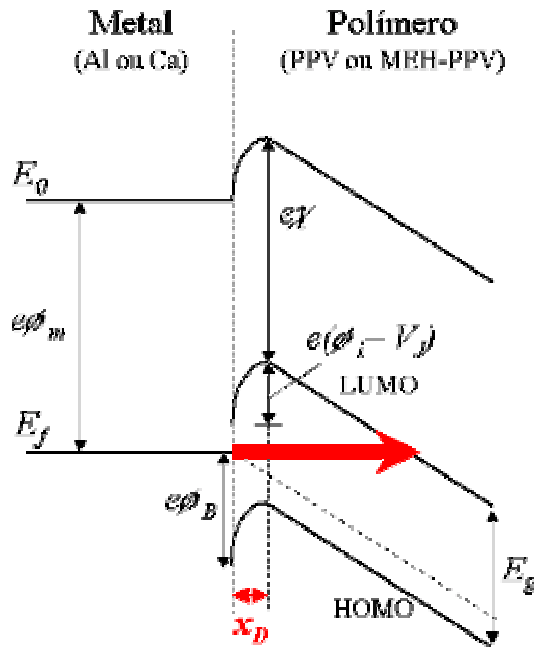


Fig. 4.46 – Diagrama de bandas na interface cátodo/polímero sob condição de polarização direta do dispositivo: E_0 - nível de vácuo (referência); E_f - nível de Fermi; E_g - banda proibida (*gap*) do polímero; ϕ_m - função-trabalho (ou potencial eletroquímico) do metal; χ - eletroafinidade do polímero; ϕ_b - barreira de potencial para as “lacunas do metal”; ϕ_i - potencial de contato (barreira de potencial para as lacunas do polímero). A altura da barreira de potencial na interface é reduzida pelo potencial externo efetivamente aplicado à região de depleção (que também diminui sua largura) aumentando a probabilidade de tunelamento dos portadores (minoritários e majoritários) através da interface. Os processos de condução elétrica e de eletroluminescência apresentariam com isso uma mesma tensão de polarização direta de limiar.

Analisando os espectros de impedância grafados na Fig. 4.40 (p. 90), observa-se um incremento das estimativas de R_j nas sucessivas medidas. Uma vez que esse teste é realizado em condição de polarização nula, a influência dos valores de R_S é minimizada na determinação dessa resistência dinâmica (ver Eq. 37, p. 35). Nessas condições, estimando (a partir da Eq. 37) as relações n/I_0 correspondentes às estimativas para R_j registradas na Fig. 4.40 para aquela amostra, obtemos: $n_1/I_{01} \sim 1,9.10^5 A^{-1}$, $n_2/I_{02} \sim 2,3.10^5 A^{-1}$ e $n_3/I_{03} \sim 2,5.10^5 A^{-1}$. Estas estimativas claramente indicam a presença de algum mecanismo atuando

sobre o processo de injeção de *majoritários* através da região de depleção na interface cátodo/polímero, nas sucessivas medidas de caracterização elétrica e óptica. O crescimento de R_j certamente está correlacionado ao *alargamento da região de depleção* decorrente de processos de degradação do polímero, tais como a *quebra de conjugação* (promovida pela oxidação das cadeias orgânicas [96,97]) na camada ativa exposta à atmosfera, o que reduziria a mobilidade μ_l (pela redução do *comprimento médio de conjugação* no filme orgânico, cf. **seções 2.4.1 e 2.4.2**) e, conseqüentemente, a concentração de portadores p .

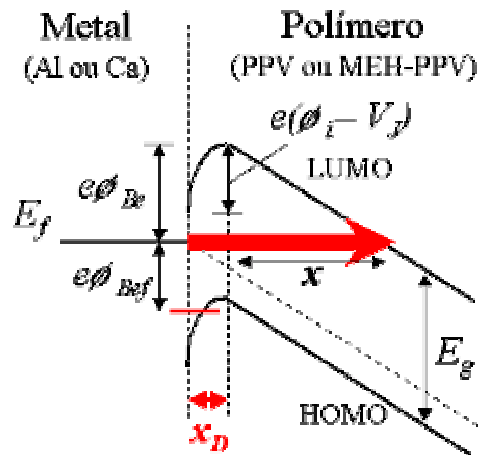


Fig. 4.47 – Diagrama de bandas na interface cátodo/polímero sob condição de polarização direta do dispositivo (detalhamento da Fig. 4.46 anterior). ϕ_{Be} – barreira de potencial para os elétrons (minoritários), de acordo com a Eq. 54 (p. 43); ϕ_{Bef} – barreira efetiva de potencial para as lacunas (majoritários) vindas do metal; x – distância entre o limite da região de depleção e um ponto de energia (E_f) no nível LUMO do polímero. A altura da barreira de potencial na interface é reduzida pelo potencial externo efetivamente aplicado à região de depleção, provocando a coincidência entre os limiares de condução e de luminescência.

Um cálculo simples pode ser conduzido a partir da ilustração na Fig. 4.47, com auxílio dos dados experimentais registrados na Fig. 4.28 e da resistência $R_S \sim R_B$ estimada na Fig. 4.31 para a amostra da Série ϵ . No limiar de condução (3 V; ~ 1 mA), considerando um filme de espessura $d \sim 200$ nm, teríamos um campo $E \sim 4,5 \times 10^6$ V/m. Esse campo está relacionado à barreira de potencial ϕ_{Be} e à distância x (ver Fig. 4.47 acima) por $E = \phi_{Be}/x$, do que resulta $x \sim 0,1/4,5 \cdot 10^6 \sim 20$ nm. Repetindo os cálculos para um ponto de polarização adiante (5 V; 1,7 mA), têm-se $E \sim 7,7 \times 10^6$ V/m e $x \sim 13$ nm. Conclui-se que x seria da mesma ordem de x_D , e que mesmo próximo ao limiar de condução o comprimento total para tunelamento de elétrons com energia E_f seria de ~ 50 nm. Essa verificação justificaria o rápido crescimento e a saturação da EQE nas Figs. 4. 20 e 4.29 (gráficos internos) logo após o limiar de emissão.

A hipótese do alargamento da região de depleção encontra suporte também nos valores estimados para I_0 nos gráficos das Figs. 4.23 e 4.32. As estimativas para I_0 constantes nesses gráficos indicam crescimento da *barreira de potencial efetiva* para os majoritários (ϕ_{Bef}). Por barreira efetiva ϕ_{Bef} entenda-se a *distância em energia que separa o nível de Fermi do Cálcio do nível de energia posicionado onde a largura da barreira de potencial se reduz a valores da ordem de 3-4 nm, viabilizando o tunelamento de lacunas*. Com o alargamento da região de depleção, portanto, a barreira ϕ_{Bef} cresce (ver Fig. 4.47).

Ambos n e I_0 expressam comportamentos que justificam a redução da condutância dinâmica da junção simultaneamente com a redução da emissão luminosa do OLED, essa última sendo uma consequência da redução da injeção de *minoritários* por tunelamento. Concluímos com isso que o crescimento observado dos valores estimados de R_j se deve principalmente à redução de I_0 , segundo a Eq. 37, estando relacionado ao alargamento da região de depleção na interface motivado pela degradação do polímero.

As colocações acima são uma alternativa às interpretações dos resultados reportados por autores que investigaram a relação entre os processos de degradação da camada orgânica e os comportamentos elétrico e óptico observados de OLEDs de estrutura análoga ao objeto de estudo desta tese [96,97].

Em particular os dispositivos realizados por Scott e colaboradores [96], submetidos a ensaios criteriosos de caracterização incluindo testes contínuos (com corrente constante) sob condição ambiente favorável (atmosfera de Nitrogênio seco) para estimativa do seu *tempo de vida*, exibiram comportamento que pode ser justificado com base nos argumentos estabelecidos aqui. É interessante analisar os relatos __ reproduzidos nas Figs. 4.48 abaixo __ de comportamento da *luminância* e da *tensão de operação* dos OLEDs (de composição idêntica à dos dispositivos descritos nesta tese, com aproximadamente o dobro da área efetiva) ao longo de um período de 100 horas, sob uma injeção de corrente constante de 4 mA. Primeiramente, verifica-se um *aumento monotônico na resistência* dos dispositivos, que se estende por boa parte do período de teste, traduzido a partir dos valores crescentes de tensão de operação observados. Esse comportamento pode ser interpretado em função da degradação contínua do polímero que se reflete num *mecanismo único* atuando *exclusivamente* sobre a *injeção de majoritários na interface Ca/MEH-PPV* ao longo do envelhecimento da amostra. Esta constatação é compatível com a hipótese de alargamento da região de depleção com consequente aumento da barreira efetiva (ϕ_{Bef}) para injeção desses portadores a partir do polímero.

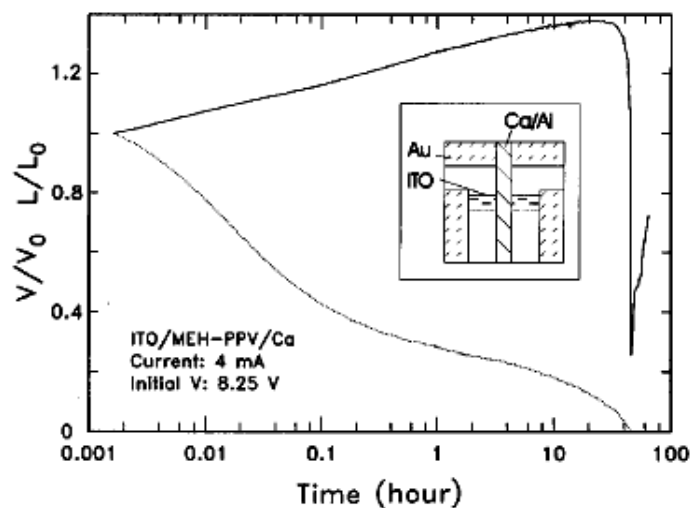


Fig. 4.48 – Gráfico digitalizado [96] mostrando os comportamentos da tensão de operação (curva contínua) e da luminância (curva pontilhada) de um OLED sob injeção de corrente constante de 4 mA. As medidas são normalizadas em relação aos respectivos valores registrados no início do ensaio de caracterização.

O comportamento da luminância ao longo do mesmo período de observação, por sua vez, registra a presença de *dois mecanismos* no processo de *injeção de minoritários*, e o decremento da performance óptica dos dispositivos ocorre a uma taxa muito superior a da variação da tensão de operação concomitante. Numa primeira fase, que os autores relatam ter ocorrido nos primeiros minutos, a queda de EQE é muito rápida. Segue-se uma segunda fase mais duradoura (dezenas a centenas de horas) onde o declínio é mais suave. Com base nos argumentos anunciados nas linhas anteriores, o rápido decremento inicial de luminância pode ser explicado pelo alargamento da região de depleção, que suprime de forma bem mais severa a injeção de elétrons no polímero por tunelamento quântico. Contudo, essa contribuição *não é* única no processo de injeção de minoritários, razão pela qual a emissão de luz não cessa com a supressão do tunelamento. De fato, a injeção termiônica pode ser o mecanismo alternativo que justifica a longevidade da emissão óptica do dispositivo, por ser muito menos sensível ao suposto processo de alargamento da região de depleção decorrente da degradação do polímero. Ainda, com a suposta redução gradativa da concentração de majoritários do filme orgânico ocorre a redução da barreira para injeção termiônica ϕ_{Be} (Fig. 4.47) do que surpreendentemente poderia resultar um *aumento* de emissão óptica do OLED, enquanto a concentração de majoritários no filme ativo se mantivesse muito superior à concentração dos minoritários injetados.

Também, um *deslocamento das características estáticas I-V* para a direita é registrado __ os autores adotaram a descrição segundo a teoria de Fowler-Nordheim (seção 2.2.1), apesar das evidentes discrepâncias desta teoria com os dados experimentais [96] __ indicando o deslocamento do limiar de condução para valores mais elevados de polarização. Uma vez mais, estando relacionado aos mecanismos de injeção e transporte exclusivamente dos majoritários, esse é um efeito explicado pelo crescimento de x_D .

Um trabalho mais recente de Parker *et al.* [97] se constitui numa outra referência importante para verificação dos conceitos propostos aqui. Após relatar um aumento da resistência de dispositivos realizados com estrutura também similar às descritas nessa tese (utilizando porém um outro polímero derivado do PPV, uma fina camada de Polianilina de 50 nm sobre o ITO, e um artifício para encapsulamento das amostras), os autores levantam a hipótese de que a injeção de elétrons é a principal causa da degradação da performance nos OLEDs, afirmando que o transporte de lacunas teria pouco efeito sobre a vida útil das amostras caracterizadas e que “a origem microscópica da perda de luminância poderia estar relacionada à mobilidade ou à injeção dos portadores”.

Particularmente úteis para nossos argumentos são os resultados apresentados por Parker [97] para a caracterização de OLEDs ao longo de sua vida útil sob diferentes condições de temperatura de operação. Curvas de luminância (em cd/m^2) em função do tempo (em horas) obtidas para 25 °C, 50 °C, 70 °C e 85 °C exibem comportamentos que podem ser explicados facilmente sob as hipóteses lançadas aqui (ver Fig. 4.49 abaixo).

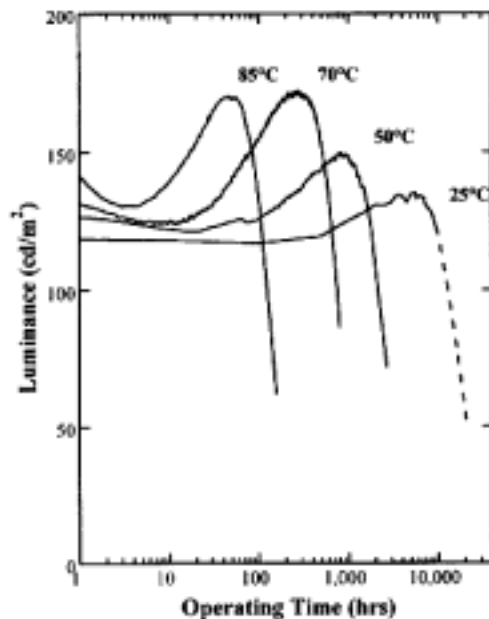


Fig. 4.49 – Gráfico digitalizado [97] mostrando os comportamentos típicos de luminância de OLEDs caracterizados sob injeção de corrente constante de 25 mA, em diferentes temperaturas.

Inicialmente todas as curvas exibem rápido declínio de luminância, o que pode ser justificado pela severa supressão do tunelamento de elétrons no início da operação. Segue-se um longo período de declínio suave que dura de 100 a 1.000 horas, e que é suprimido com o aumento da temperatura de curva para curva. Supostamente o processo de oxidação do polímero é acelerado pela ação da temperatura, e a redução da concentração de majoritários seria uma consequência natural da quebra de conjugações nas cadeias orgânicas (como exposto anteriormente). Antes do término de sua vida útil, os dispositivos exibem um incremento de emissão óptica, um efeito que é acentuado pela elevação da temperatura. Esse último estágio das curvas claramente indica acentuação na injeção de minoritários por um processo termicamente ativado, supostamente emissão termiônica favorecida pela redução da barreira ϕ_{Be} para os elétrons devida à supressão de lacunas com o envelhecimento. O ponto de máximo de luminância deve ocorrer quando as populações de elétrons e lacunas atingem níveis comparáveis, e a queda acentuada de emissão é provavelmente devida à *inversão da população predominante no polímero*.

Medições do espectro óptico de absorção [96,97] permitiram a identificação das reações químicas que promovem a supressão tanto do comprimento médio de conjugação (responsável pela redução da mobilidade e da concentração dos portadores no filme orgânico), quanto da luminância (que responde pela queda na EQE pela formação de centros de recombinação não radiativa). Excitons que se formam em segmentos conjugados “danificados” por reações químicas da cadeia local (com consequente formação de centros de *quenching*) decaem precocemente e contribuem pouco para a emissão óptica, mas a maioria dos segmentos permanece preservada (estima-se [96,97] que 30-40 % do polímero se degradem ao longo da vida útil de um OLED).

Finalmente, convém ressaltar uma vez mais que a “morte” de um dispositivo do ponto de vista de emissão óptica, não está vinculada a sua “morte” do ponto de vista elétrico, de modo que um OLED “falido” ainda é efetivamente um diodo retificador com alta resistência serial. Uma indicação clara da redução da concentração de portadores majoritários com o envelhecimento das amostras é a elevação contínua da sua resistência interna, o que pôde ser verificado a partir das estimativas de R_S nas análises anteriores. O mesmo efeito foi observado pelos autores que procederam os ensaios de estimação da vida útil de suas amostras [96,97].

4.6 – Conclusões do Capítulo

O comportamento das amostras realizadas e analisadas nessa tese está em pleno acordo com os resultados relatados por outros autores para dispositivos de composição similar. A abordagem do comportamento $I-V$ pelo modelo adotado, permitindo a obtenção de informações importantes a partir da aplicação dos métodos de Engenharia de Werner e Lien-So-Nicolet, é uma contribuição inédita. A adaptação desses métodos para análise de OLEDs é importante e foi de fato demonstrada a partir dos gráficos que compõem os correspondentes procedimentos de análise dos dados experimentais.

Os parâmetros de ajuste obtidos informam aspectos fundamentais relativos não somente à interface cátodo/polímero que, segundo o modelo adotado é determinante do comportamento elétrico dos dispositivos, mas também fornece subsídios para avaliação da interface injetora dos majoritários nos processos de condução internos. Por exemplo, problemas na formação da interface polímero/ânodo penalizam a injeção dos *majoritários*, comprometendo sua concentração no filme orgânico e, conseqüentemente suprimindo a injeção de *minoritários* na interface oposta, com reflexos na performance óptica do OLED.

A medida da espessura da camada ativa é importante para confirmação dos resultados das análises, mas não é imprescindível quando o processo de fabricação está bem estabelecido, pois a estimativa de R_S é feita diretamente dos dados $I-V$ experimentais. A condutividade do polímero, no entanto, não pode ser medida separadamente a partir de um filme isolado, porque essa estimativa depende da concentração de *portadores injetados* que, por sua vez depende das propriedades específicas dos contatos do *polímero não dopado (semicondutor intrínseco)* com os metais utilizados nos terminais do aparato de teste. A concentração de portadores majoritários poderia ser estimada diretamente a partir dos dados $I-V$ caso houvessem estimativas confiáveis da espessura do filme orgânico.

A abordagem do comportamento dos OLEDs segundo o formalismo consagrado para os diodos inorgânicos, além de ser comprovadamente pertinente, viabiliza uma compreensão mais imediata do comportamento dos dispositivos e dos fenômenos internos de injeção, condução e eletroluminescência, ao dispensar os esforços para formulações mais elaboradas e menos familiares aos Engenheiros. Todas as estimativas obtidas para os parâmetros são típicas, exceção feita aos valores obtidos para o fator de idealidade, que são muito superiores à unidade. Esse fato talvez seja devido ao caráter especial que têm os diodos Schottky com os quais estamos tratando.

Modelos para Diodos de Tunelamento Ressonante sob Iluminação

5.1 – Introdução

O Diodo de Tunelamento Ressonante (RTD) desperta interesse dos pesquisadores pelo intrigante aspecto de sua característica I - V estática, fortemente não-linear, a qual exhibe *resistência diferencial negativa* (NDR) num sub-intervalo de polarizações (Fig. 5.1) [98].

Propostas de aplicações mais recentes destes dispositivos, que incluem modulação óptica [38], chaveamento eletro-óptico [39-41] e foto-deteção [42-44], demandam modelos eficientes para explicar o comportamento observado sob excitação luminosa.

O trabalho de Moise e colaboradores [42] demonstrou que a integração de um RTD a um foto-detector (PD) resulta num dispositivo com alta foto-sensibilidade (10 A/W). Para sistemas de comunicações ópticas de alta velocidade, esse arranjo se constitui numa solução integrada alternativa aos atuais arranjos híbridos isolados, onde um *amplificador de trans-resistência* é empregado para conversão do sinal de corrente (foto-gerado a partir do sinal óptico, num foto-diodo) num sinal proporcional de tensão.

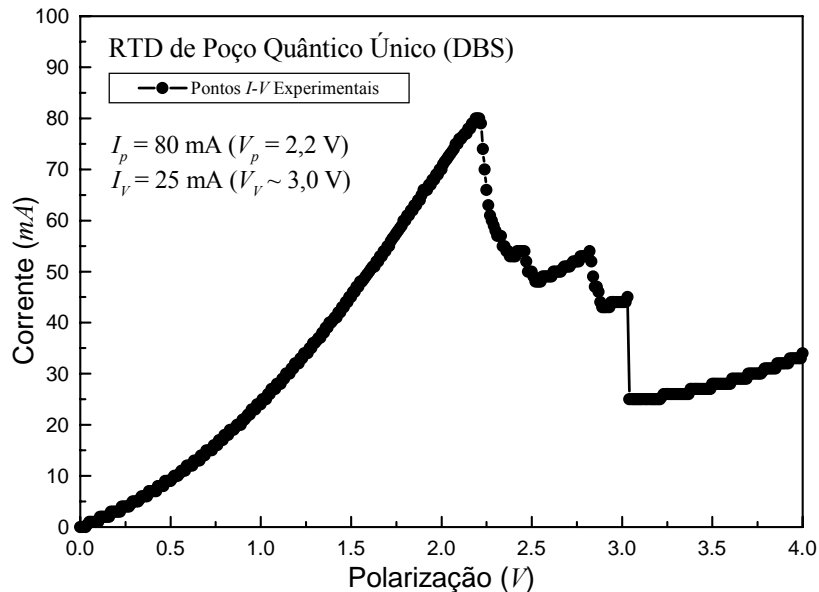


Fig. 5.1 – Característica I - V típica de um RTD com estrutura de barreira dupla (DBS). Parâmetros importantes: I_p – corrente de pico; V_p – tensão de pico; I_V – corrente de vale. O intervalo de polarizações entre V_p e V_V se destaca por apresentar uma região de resistência diferencial negativa (NDR).

Contudo, no seu estágio atual de desenvolvimento, o dispositivo integrado (denominado RTD-PD) precisa ser *modelado*. Um modelo adequado, por sua vez, precisa demonstrar-se capaz tanto de fornecer informações relativas aos processos físicos internos à estrutura do dispositivo, como de permitir simulações em ferramentas computacionais de projeto (aplicações de CAD) de uso comum, afim de assegurar a previsão precisa de seu comportamento sob as diferentes condições de operação.

Os modelos propostos por Brown *et al.* [45] e por Schulman *et al.* [46] relacionam fluxo de portadores através da *estrutura de barreira dupla* (DBS) às condições de polarização aplicadas ao RTD. Nos trabalhos originais as componentes coerentes e não-coerentes de corrente [98] foram consideradas em modelos que são compatíveis com a plataforma SPICE (sigla originária da Língua Inglesa: *Simulation Program with Integrated Circuits Emphasis*), mas que somente são adequados para simulação de dispositivos operando na ausência de excitação luminosa. Nossa proposta consiste em estender tais modelos de modo a incluir o efeito da incidência de fótons na estrutura dos RTDs.

Um modelo capaz de descrever efeitos foto-induzidos é proposto [99], podendo ser incluído de forma generalizada em outros modelos pré-existentes, baseados na Física de funcionamento dos RTD-PD. Na sua formulação os efeitos bem conhecidos de *fotocondutividade* e de *acúmulo de cargas foto-geradas* nas camadas vizinhas à DBS interna aos dispositivos foram equacionados de maneira inovadora e original. Tais efeitos têm sido citados [39-40] como sendo responsáveis pelo translado das características *I-V* observado experimentalmente (ver Fig. 5.2 abaixo).

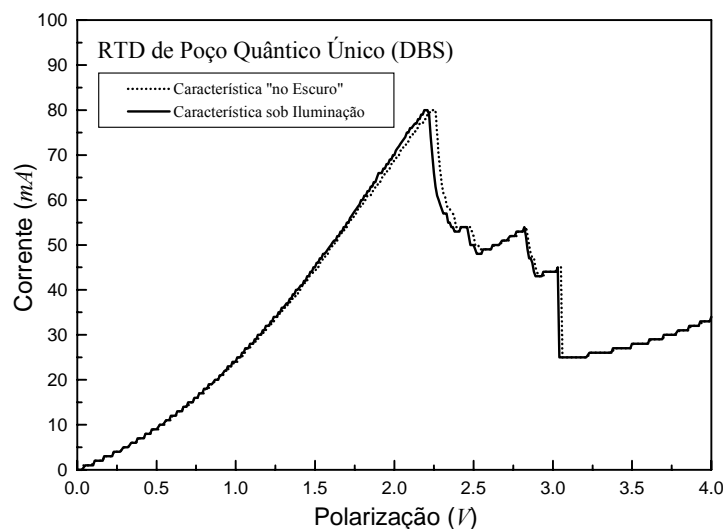


Fig. 5.2 – Características *I-V* nas condições de escuro e sob excitação luminosa. A curva sofre um deslocamento que é proporcional à intensidade do sinal óptico coerente (laser He-Ne).

5.2 – Princípio Físico e os Modelos de Brown e de Schulman

Aplicações de interesse para RTDs envolvem circuitos de altíssima velocidade para processamento digital de sinais __ dada a natureza do fenômeno de tunelamento quântico, reconhecidamente o mais rápido processo físico de condução existente [98] __ com tempos de chaveamento inferiores a 1 ps. Modelos elétricos precisos, capazes de prever o comportamento de circuitos de tão alta performance, surgem como uma demanda espontânea desse ramo de pesquisa em Física e Engenharia Eletrônica.

A característica severamente não-linear dos RTDs, contudo, trazendo consigo dificuldades adicionais relacionadas à complexidade matemática das formulações que envolvem a descrição dessa classe de fenômenos, torna essa uma tarefa longe de ser considerada simples, tanto para Físicos como para Engenheiros. Isso justifica as várias iniciativas para proposta de *modelos empíricos* do comportamento $I-V$ estático desses dispositivos [98], baseados em formulações matemáticas envolvendo parâmetros que têm pouco ou nenhum significado físico real, mas que reproduzem com fidelidade satisfatória os comportamentos observados experimentalmente.

Fisicamente, uma camada semicondutora (de *gap* estreito) de espessura da ordem de poucas dezenas de Angstroms (20-50 Å) é delimitada por duas outras camadas (de *gap* mais largo), formando um “sanduíche” que implementa o poço quântico e as barreiras de potencial, respectivamente, nas bandas de condução e de valência da heteroestrutura (ver Fig. 5.3). A baixa dimensionalidade da camada central (poço) conduz à discretização dos níveis de energia permitidos para elétrons e lacunas nas respectivas bandas [66,100].

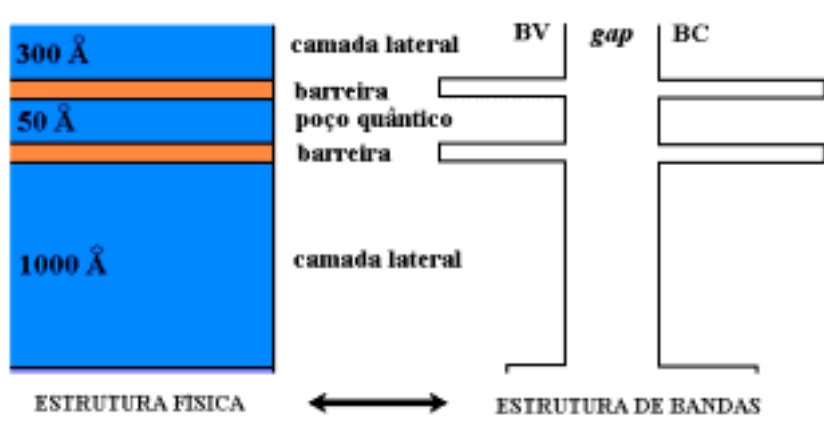


Fig. 5.3 – Ilustração de uma implementação típica de RTD destacando a DBS. À esquerda a heteroestrutura de múltiplas camadas. À direita a estrutura de bandas de energia correspondente.

A Fig. 5.4 descreve de forma pictórica o processo de condução de elétrons na banda de condução que leva à formação da curva característica $I-V$ de um RTD constituído unicamente por uma estrutura de poço quântico com barreira dupla (*Double-Barrier Structure* - DBS). Em baixos níveis de polarização poucos elétrons possuem energia compatível à do nível discreto do poço quântico e por isso podem “tunelar” através da DBS. Para níveis de polarização maiores a base da banda de condução se aproxima do nível discreto e com isso aumenta a concentração de elétrons aptos a ingressar no poço por tunelamento da barreira de potencial (a distribuição dos elétrons com a energia, na banda de condução, segue a distribuição de Boltzman [66] atingindo o valor máximo de concentração N_C na sua base E_C). Esse processo dá origem à *componente coerente* de corrente no RTD [100]. O pico de corrente corresponde à condição de máximo alinhamento entre E_C e o nível discreto do poço (condição essa convencionalmente denominada de “ressonância”). Um aumento incremental de polarização a partir desse ponto promove uma queda significativa e abrupta do nível de corrente, motivada pela indisponibilidade de elétrons alinhados em energia com o nível permitido do poço.

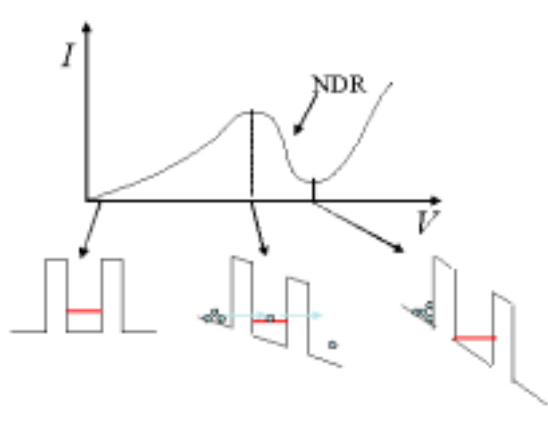


Fig. 5.4 – Ilustração do processo de condução de elétrons por tunelamento quântico na banda de condução de da heteroestrutura (DBS). À esquerda a condição de equilíbrio térmico. Ao centro a configuração com aplicação de uma polarização externa promovendo a “ressonância” dos elétrons com o nível discreto do poço. À direita o total desalinhamento com o nível do poço, anulando a componente coerente de corrente.

A presença de processos concorrentes de condução de portadores (como o de emissão termiônica por sobre a DBS, por exemplo) dá origem a *componente não-coerente* de corrente que é responsável por níveis de condução “residuais” em níveis de polarização além da condição de ressonância. Essa componente cresce com o nível de polarização aplicado e o ponto onde a sua contribuição é mínima é responsável pela formação do vale

na curva $I-V$. O intervalo entre o pico (ressonância) e o vale da curva é caracterizado por apresentar uma *resistência diferencial negativa* (NDR). A diferença entre os níveis de corrente no pico e no vale é um aspecto a ser valorizado no projeto e execução da estrutura.

Alguns autores [45,46] têm preferido partir de argumentos baseados na física de funcionamento dos RTDs, afim de identificar expressões matemáticas com fundamentação nos fenômenos internos de condução (portanto mais realistas) com os parâmetros e as variáveis envolvidos, antes de partir para a proposta de um modelo meramente empírico.

Em 1996, E. R. Brown e colaboradores [45] propunham uma formulação para a característica $I-V$ de RTDs implementados com uma camada de GaAs (poço quântico) e duas camadas de AlAs (barreiras), essencialmente descrevendo uma componente coerente e uma componente não-coerente de corrente de elétrons, essa última modelando a região de DNR. Um terceiro termo polinomial empírico foi acrescentado para a descrição do comportamento das características experimentais do intervalo de polarizações além do vale. O modelo proposto contém *dois parâmetros de tensão* e *três expoentes* ajustáveis em função da estrutura do dispositivo, além de outros *quatro coeficientes numéricos* que são obtidos a partir dos dados experimentais de sua caracterização $I-V$. A formulação compatível com a plataforma SPICE é

$$I = C_1 V^3 \{ \tan^{-1}[C_2(V - V_T)] - \tan^{-1}[C_2(V - V_N)] \} + C_3 V^5 + C_4 V^3, \quad (57)$$

onde C_1 , C_2 , C_3 e C_4 são coeficientes numéricos independentes da polarização, obtidos por ajuste dos dados experimentais, V_T é o parâmetro *tensão de limiar (threshold)* e V_N é o parâmetro *tensão no início da região de DNR* [45].

Simultaneamente, J. N. Schulman e seus colaboradores [46] propunham um modelo baseado em dois termos: o primeiro capaz de descrever o comportamento no primeiro intervalo de polarizações (incluindo o pico de ressonância e a DNR), e o segundo considerando o próximo nível de ressonância para descrição da curva além do vale. A característica estática é descrita por

$$I = A \ln \left\{ \frac{1 + e^{[B-C+n_1V/kT]}}{1 + e^{[B-C-n_1V/kT]}} \right\} \left\{ \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left[\frac{C - n_1V}{D} \right] \right\} + H \cdot [e^{n_2eV/kT} - 1], \quad (58)$$

onde as constantes A , B , C , D , H , n_1 e n_2 são todos parâmetros de ajuste obtidos a partir de dados $I-V$ experimentais.

5.3 – Modelo para Inclusão de Efeitos Foto-Induzidos

Os modelos, propostos originalmente por E. R. Brown e colaboradores [45] e por J. N. Schulman e colaboradores [46], para descrição do comportamento I - V foram aprimorados através da introdução de *dois termos* que traduzem o efeito da luz. As formas de dependência da corrente com a polarização são mantidas de acordo com as concepções originais, quando em condição de operação no escuro.

Seguindo a formulação de Brown *et al.* [45], propomos a expressão

$$I = C_1(V + R_{eq}I + V_{ph})^3 \{ \tan^{-1}[C_2(V + R_{eq}I + V_{ph} - V_T)] - \tan^{-1}[C_2(V + R_{eq}I + V_{ph} - V_N)] \} + C_3(V + R_{eq}I + V_{ph})^5 + C_4(V + R_{eq}I + V_{ph})^3 \quad (59)$$

enquanto que, sob a formulação de Schulman *et al.* [46], propomos

$$I = A \cdot \ln \left\{ \frac{1 + e^{[B-C+n_1(V+R_{eq}I+V_{ph})/kT]}}{1 + e^{[B-C-n_1(V+R_{eq}I+V_{ph})/kT]}} \right\} \cdot \left\{ \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left[\frac{C - n_1(V + R_{eq}I + V_{ph})}{D} \right] \right\} + H \cdot [e^{n_2 e^{(V+R_{eq}I+V_{ph})/kT}} - 1], \quad (60)$$

onde V_{ph} é definida como *uma tensão foto-induzida* que depende da intensidade luminosa incidente na estrutura, sendo devida ao efeito do acúmulo de cargas; e R_{eq} é uma *resistência serial equivalente* que traduz o efeito foto-condutivo e /ou as resistências (fixas) do circuito de polarização. As justificativas e expressões para esses dois termos adicionais serão discutidas e obtidas na próxima seção. Os demais fatores são os parâmetros dos ajustes não-lineares propostos originalmente pelos autores C_1, C_2, C_3 e C_4 definidos na Ref. [45], e A, B, C, D, H, n_1 e n_2 definidos na Ref. [46] obtidos da curva I - V medida em condição de escuro. Portanto, o efeito da incidência de fótons no dispositivo é levado em conta apenas nos termos introduzidos V_{ph} e R_{eq} .

Uma primeira interpretação para as Eqs. 59 e 60 acima, é de que elas representam *fontes não-lineares de corrente controladas por tensão* que descrevem o comportamento *dc* dos RTD-PDs, e são dependentes da intensidade de luz (ver Fig. 5.5 abaixo).

Fótons incidentes modulam simultaneamente a população de cargas acumuladas na *camada espaçadora* (adjacente ao coletor) e a resistividade das camadas semicondutoras.

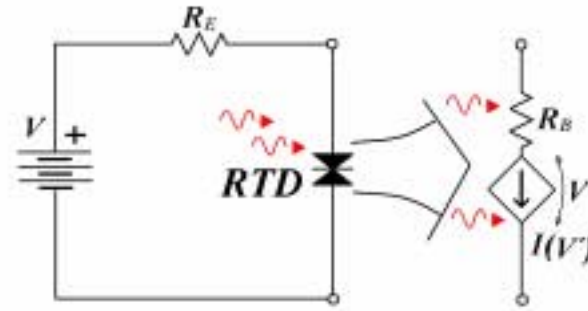


Fig. 5.5 – Circuito de polarização e modelo equivalente (fonte de corrente controlada a tensão) do RTD-PD [99]. R_E é uma *resistência externa* devida aos contatos, conexões e/ou circuitaria; R_B é a *resistência interna* relacionada às camadas vizinhas à DBS.

5.4 – Estimação de Parâmetros

As contribuições de cada efeito para o comportamento observado na condição de excitação luminosa são calculadas com base nas características da radiação incidente e nos parâmetros dos dispositivos, afim de que seja verificado o grau de previsibilidade oferecido pelos modelos adaptados.

5.4.1 – Resistências Seriais

Em condições de escuro, a resistência serial R_S é associada às camadas estruturais dispostas entre os eletrodos e a DBS (Fig. 5.6 abaixo), e à resistência externa da forma

$$R_S = R_B + R_E, \quad (61)$$

onde R_B é a resistência interna devida às camadas que envolvem a DBS, e R_E é a resistência externa associada aos contatos, fios e outros componentes do circuito externo. Uma tal resistência serial traduziria uma queda de potencial em relação à polarização da fonte V , para quantificar a polarização efetivamente aplicada à DBS (V' na Fig. 5.5). Essa tensão efetiva controla a corrente I de maneira completamente análoga àquela sugerida empiricamente nas Refs. 45 e 46.

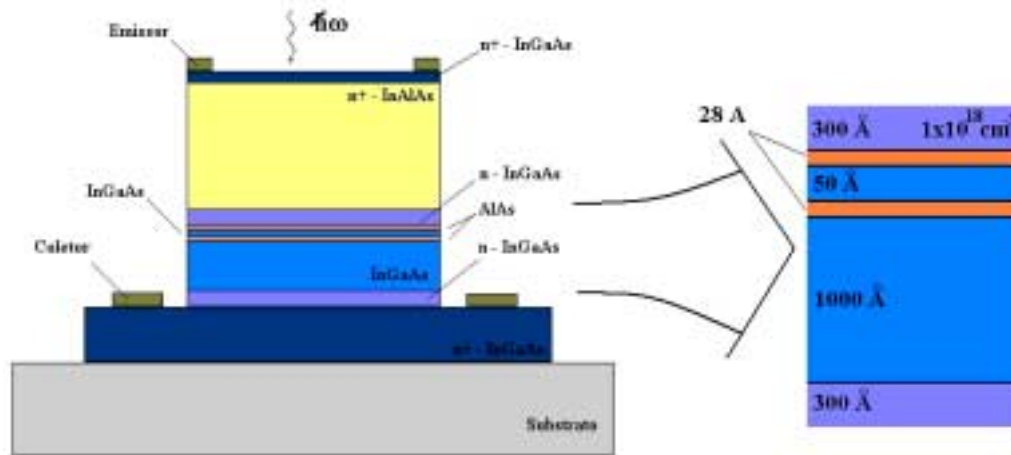


Fig. 5.6 – Ilustração mostrando a estrutura típica de um RTD-PD. No topo uma janela no eletrodo emissor permite o ingresso de fótons na estrutura. As interfaces com os eletrodos (emissor e coletor) ocorrem através de camadas semicondutoras fortemente dopadas tipo-n (no caso, $n^+ - InGaAs$). Abaixo da camada de contato com o emissor uma outra espessa camada fortemente dopada (*buffer*) é separada da estrutura que compõe o poço quântico (DBS) por uma estreita *camada espaçadora*. O dispositivo propriamente dito é composto pela DBS e pela região semicondutora intrínseca foto-sensível adjacente (estrutura ampliada à direita).

Sob condição de escuro a *probabilidade de tunelamento dos elétrons* (majoritários na estrutura unipolar ilustrada na Fig. 5.6 acima) através da DBS é controlada por

$$V' = V - R_s I. \quad (62)$$

Por outro lado, a absorção de fótons em trânsito nas camadas semicondutoras em torno da DBS (por exemplo, na camada intrínseca de 1.000 Å da Fig. 5.6) provoca uma variação de sua *resistividade*, que pode ser expressa analiticamente por

$$\Delta\rho = \frac{-\Delta\sigma}{\sigma(\sigma + \Delta\sigma)}, \quad (63)$$

onde $\Delta\sigma$ corresponde ao incremento de *condutividade* do material semicondutor devido às populações incrementais $\delta p = \delta n$ foto-geradas. A situação está ilustrada em termos do diagrama de bandas de energia na Fig. 5.7 abaixo). A Eq. 63 é obtida assumindo-se a identidade $\rho + \Delta\rho = 1/(\sigma + \Delta\sigma)$ para variações $\Delta\sigma$ comparáveis à ordem de grandeza de σ . Para os casos em que $Ds \ll s$, a Eq. 63 se reduziria à forma mais usual $\Delta\rho \sim -\Delta\sigma/\sigma^2$.

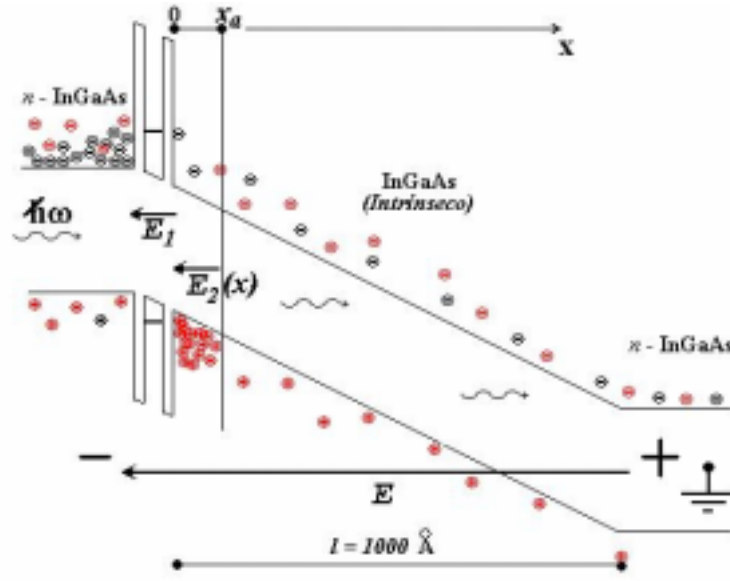


Fig. 5.7 – Ilustração mostrando a estrutura de bandas de energia do RTD-PD (referente à região ampliada à direita da Fig. 5.6 anterior). Os fótons incidem pela esquerda (emissor) gerando pares elétron-lacuna ao longo das camadas semicondutoras adjacentes à DBS. O efeito da foto-geração de pares é mais significativo nas camadas intrínsecas. Os portadores foto-gerados migram em direções opostas sob ação do campo aplicado E .

O decremento de resistividade expresso pela Eq. 63 leva à variação da resistência interna R_B expressa por

$$\Delta R_B = \Delta \rho \frac{l}{A} - (\rho + \Delta \rho) \frac{x_a}{A}, \quad (64)$$

modificando a Eq. 62 na presença da excitação luminosa:

$$V' = V - (R_S + \Delta R_B)I. \quad (65)$$

Na Eq. 64, l e A são a *espessura da camada adjacente à DBS* e a *área da seção transversal do dispositivo*, respectivamente, e x_a é a *extensão da camada de acumulação* (foto-lacunas represadas ao lado da DBS, em função da presença da barreira na banda de valência) que efetivamente reduz a espessura da camada estrutural intrínseca de l para $l-x_a$.

A Eq. 63 pode ser re-editada em termos das *populações de equilíbrio* p_0 e n_0 , das mobilidades de elétrons e lacunas μ_e e μ_h no semiconductor, e das populações foto-induzidas $\delta p = \delta n$, como segue.

$$\Delta\rho = \frac{-(\mu_e + \mu_h)\delta p}{e(\mu_e n_0 + \mu_h p_0)[(\mu_e n_0 + \mu_h p_0) + (\mu_e + \mu_h)\delta p]} \quad (66)$$

Um aspecto destacável relativo à expressão da Eq. 66 surge para altas taxas de fotogeração de portadores em camadas intrínsecas. Nesses casos observa-se um efeito de *saturação do decremento de resistividade com a intensidade óptica*. Ou seja, $\Delta\rho$ tende a compensar numericamente o efeito da resistência interna das camadas adjacentes à DBS quando $(\mu_e n_0 + \mu_h p_0) \ll (\mu_e + \mu_h)\delta p$, uma vez que a Eq. 66 se reduz a

$$\Delta\rho \approx -\rho = \frac{-1}{e(\mu_e n_0 + \mu_h p_0)}. \quad (67)$$

Em outras palavras, a Eq. 67 é válida apenas em se tratando de altas potências ópticas quando então toda tensão externa de polarização é aplicada através da DBS, estabelecendo as probabilidades de tunelamento e definindo a principal componente de corrente no dispositivo. A Eq. 65 poderia ser reescrita na forma seguinte:

$$V' \cong V - R_E I, \quad (68)$$

uma vez que não consideramos até o presente o campo eletrostático resultante do efeito da acumulação de foto-lacunas na camada intrínseca adjacente à DBS. É importante destacar que, de acordo com as formulações anteriores, independentemente da extensão x_a da camada de acumulação (ver Eq. 64), ΔR_B sempre compensará R_B se as potências ópticas forem suficientemente elevadas. Qualitativamente, altos níveis de iluminação da estrutura interna farão com que as camadas adjacentes à DBS se apresentem mais condutivas, de modo que provoquem quedas de potencial negligenciáveis.

Está implícito nesse formalismo que sob condição de escuro, a presença de R_B distorce a característica I - V estática do RTD-PD, devido a queda de potencial que promove inevitavelmente entre os eletrodos e a DBS, como explicitado nas Eqs. 61 e 62. Portanto, os parâmetros de ajuste das Eqs. 57 e 58, estimados a partir da característica I - V obtida no escuro estarão permanentemente afetados por esta distorção.

Sob iluminação intensa a resistividade decresce tendendo a cancelar o efeito de R_B , como dado nas Eqs. 64 a 67 e, portanto, $R_{eq} = \Delta R_B \sim -R_B$ em nossa proposta.

5.4.2 – Tensões Foto-Induzidas

Propomos que o efeito da luz na curva $I-V$ de um RTD-PD se traduza também por quedas de potencial adicionais, foto-induzidas, aplicadas ao longo da DBS. A princípio, o modelo utilizado para estimativa dessas tensões foto-induzidas é adequado para a estrutura típica de RTD-PD ilustrada nas Figs. 5.6 e 5.7. O comportamento observado daquela estrutura se deve à modulação da população de foto-lacunas devida à incidência de fótons.

Após a formação dos pares com a absorção de fótons na camada intrínseca, as lacunas se acumulam ao lado da DBS (ver Fig. 5.7). Este acúmulo é compensado pelos fenômenos de *recombinação* (com elétrons “tunelantes”) e *tunelamento das próprias foto-lacunas*, do que resultaria uma *população de equilíbrio (p) de lacunas represadas na região de acúmulo* (entre $x = 0$ e $x = x_a$). Uma tal distribuição quase-estática de cargas seria a fonte dos dois campos eletrostáticos internos ilustrados (denominados E_1 e E_2). Como sugerido originalmente [45,46] o potencial através da DBS controla a probabilidade de tunelamento dos portadores e, portanto, a corrente no dispositivo. Os campos E_1 e E_2 são responsáveis pelos supostos potenciais adicionais foto-induzidos.

Cargas foto-geradas na camada intrínseca são conduzidas por ação da polarização externa em direções opostas. Assume-se que as lacunas se “empilham” na banda de valência da camada intrínseca, ao lado da DBS, formando uma *distribuição superficial uniforme* ao longo da interface com a camada que implementa a barreira de potencial. Os elétrons por sua vez são removidos para o eletrodo coletor. O equilíbrio da população de lacunas represadas é sustentado, para um dado nível de polarização e sob uma dada intensidade óptica incidente, pelo balanço entre uma *taxa de chegada* e uma *taxa de recombinação* daqueles portadores na camada de acumulação. A evasão de lacunas por *tunelamento quântico* através da DBS foi desprezada, numa primeira aproximação.

Há, portanto, uma *distribuição de cargas por unidade de área* ρ_S (C/cm²) numa folha cuja espessura é desprezível em relação as suas dimensões transversais. Uma tal *densidade superficial de cargas* está relacionada ao campo eletrostático estabelecido ao longo da camada-barreira por

$$D_{1b} = \epsilon_b E_{1b} = \rho_S, \quad (69)$$

onde o subscrito “1” é relativo ao campo interno foto-induzido mencionado anteriormente.

Não existem outras folhas de cargas estáticas nas interfaces entre as camadas que implementam a DBS (as duas barreiras e o poço quântico, cf. Fig. 5.6), de modo que a condição de contorno clássica estabelece

$$D_{1w} = \varepsilon_w E_{1w} = \varepsilon_b E_{1b} = D_{1b}. \quad (70)$$

As Eqs. 69 e 70 permitem estimar a queda de potencial foto-induzida (desde que sejam conhecidas estimativas para ρ_S) através da DBS devida ao acúmulo de lacunas por

$$V_1 = \frac{2\varepsilon_w l_b + \varepsilon_b l_w}{\varepsilon_w \varepsilon_b} \rho_S, \quad (71)$$

onde l_w e l_b são as medidas de espessura das camadas constituintes da DBS, e ε_w e ε_b são as correspondentes permissividades elétricas dos materiais semicondutores empregados.

Portanto, o parâmetro V_{ph} integrante das Eqs. 59 e 60 é dado pela estimativa de V_1 pela Eq. 71, estando diretamente relacionado ao campo foto-induzido E_1 representado na Fig. 5.7. Ele deve ser estimado para uma dada intensidade óptica em cada nível de polarização externa aplicada, por meio das estimativas para ρ_S .

Para estimar ρ_S contudo, pode-se considerar a extensão da camada composta pelas lacunas acumuladas afim de estabelecer uma expressão (dependente da dimensão longitudinal x) para o campo eletrostático E_2 . Por simplicidade, assume-se uma *distribuição uniforme* das cargas também *ao longo da extensão dessa camada*, cujo volume e a concentração de lacunas são dados, respectivamente, por $x_a A$ e p . Com isso, a *carga total acumulada* em condições estabelecidas num dado instante seria

$$Q_a = ep x_a A, \quad (72)$$

onde e é a carga elementar. Com isso, o campo eletrostático

$$\vec{E}_2(x) = \frac{-e(x_a - x)p}{\varepsilon_i} \hat{a}_x \quad (73)$$

integrado no intervalo $0 < x < x_a$ conduz à queda de potencial ao longo da região de acumulação

$$V_2 = ex_a^2 p / 2\varepsilon_i. \quad (74)$$

Por outro lado, com base na teoria própria dos dispositivos semicondutores [13], o deslocamento do *nível de quasi-Fermi* para as lacunas entre as regiões interna e externa à camada de acumulação permite expressar, pela aproximação de Joyce-Dixon [100]

$$V_2 \cong \frac{k_B T}{e} \left[\ln \left(\frac{p}{\delta p} \right) + \frac{p - \delta p}{\sqrt{8} N_v} \right], \quad (75)$$

onde N_v é a densidade de estados no topo da banda de valência daquele material.

A combinação das Eqs. 74 e 75 conduzem a uma importante relação entre p e x_a para uma dada polarização. Uma segunda relação entre esses dois parâmetros pode ser obtida a partir de uma simples equação de taxas, desprezando tunelamento de lacunas e foto-geração de pares, válida na camada de acumulação.

Enquanto são mantidas a foto-geração e a migração de foto-lacunas a partir dos pontos $x > x_a$, a *taxa de ingresso* desses portadores na fronteira da região de acumulação pode ser expressa por

$$A_R = \frac{v_h \delta p}{x_a}, \quad (76)$$

onde v_h é a *velocidade de deriva das lacunas*. As lacunas acumuladas se recombinam a uma taxa dada por

$$D_R \cong \frac{p}{\tau_0}, \quad (77)$$

onde τ_0 é o *tempo de vida dos pares elétron-lacuna*. Assume-se que para cada nível de polarização aplicado $A_R = D_R$, do que resulta uma outra relação envolvendo p e x_a .

Determinar a tensão foto-induzida $V_{ph} = V_1$ para inserção nas Eqs. 59 e 60, sob condições estabelecidas de iluminação e polarização do RTD-PD, se resume à tarefa de resolver o *sistema de equações não lineares* para as incógnitas p e x_a :

$$\begin{cases} px_a^2 = \frac{2\varepsilon_i k_B T}{e^2} \left[\ln \left(\frac{p}{\delta p} \right) + \frac{p - \delta p}{\sqrt{8} N_v} \right], \\ px_a \cong v_h \tau_0 \delta p \end{cases} \quad (78)$$

uma vez que isso corresponde à disponibilização de ρ_S para a Eq. 71.

5.5 – Simulações e Resultados

O modelo apresentado se constitui de duas componentes fundamentais. Observa-se experimentalmente um translado da característica $I-V$ (cf. Fig. 5.2) para a esquerda, que se supõe ser devido à redução da resistência R_B das camadas internas adjacentes à DBS com a foto-geração de portadores adicionais. Esse é o mesmo efeito discutido de forma qualitativa por Moise *et al.* [41-42], e expresso quantitativamente no modelo incorporado às equações propostas originalmente por Brown *et al.* [45] e Schulman *et al.* [46] (Eqs. 59 e 60). Simultaneamente o modelo proposto inclui o efeito de campos eletrostáticos induzidos por acúmulo de lacunas nas vizinhanças da DBS. Com esta proposta, é possível obter previsões quantitativas do comportamento de RTD-PDs. Assim, as formulações apresentadas na seção anterior são usadas para modelar o efeito da luz na curva $I-V$ de um dado dispositivo.

Diferentes estruturas propostas para realização de RTD-PDs têm sido reportadas, e com estas, discussões profundas sobre qual é o processo determinante dos deslocamentos da característica $I-V$ estática observados sob excitação luminosa [41-42,101-102]. A estrutura particular ilustrada anteriormente (Fig. 5.6) foi escolhida na literatura específica [41] para análise, baseada em resultados de simulação numérica, e discussão do modelo. A escolha foi baseada em três razões: 1) todas as características da radiação *laser*, bem como os parâmetros estruturais relevantes para as formulações, foram fornecidas na Ref. 41; 2) a camada foto-sensível adjacente à DBS do dispositivo proposto é *intrínseca*, o que é particularmente interessante para verificação das formulações anteriores; 3) curvas $I-V$ experimentais, mostrando o deslocamento sob ação da luz em diferentes níveis de intensidade foram reportados, permitindo comparações com o comportamento previsto baseado nos modelos adotados.

As curvas $I-V$ reportadas para as condições de escuro e sob excitação luminosa foram digitalizadas a partir dos gráficos constantes na Ref. 41. A curva de escuro foi assumida como a representação do *comportamento legítimo* do dispositivo, ou seja, ignorando-se a presença de possíveis resistências seriais. Os dados obtidos a partir de sua digitalização estão mostrados e ajustados na Fig. 5.8 para estimativa inicial dos parâmetros das Eqs. 57 e 58 (ou Eqs. 59 e 60 com R_{eq} e V_{ph} nulos). Os pontos da região de NDR foram ignorados nos ajustes porque estes correspondem a uma região de oscilação do dispositivo com o aparato de aquisição da curva, situação que não é prevista nos modelos.

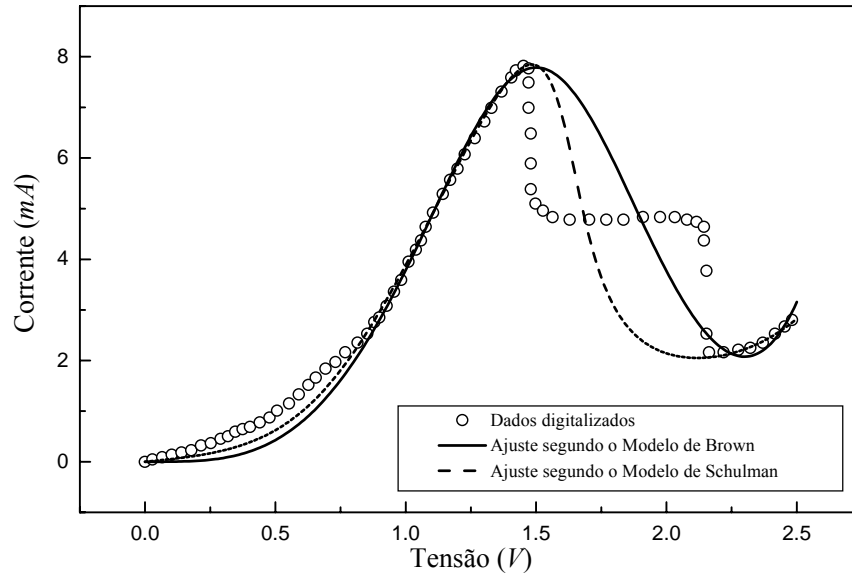


Fig. 5.8 – Ajustes obtidos com base nas Eqs. 57 e 58 para os pontos digitalizados referentes à condição de escuro. Esta é a curva I - V assumida para o RTD-PD (sem consideração de resistências seriais externas ou internas). O traço contínuo corresponde ao ajuste segundo o Modelo de Brown ($C_1 = 3.44157 \times 10^{-3}$, $C_2 = 1.87204$, $C_3 = 3.51557 \times 10^{-4}$, e $C_4 = -3.03362 \times 10^{-3}$ são os valores utilizados para os parâmetros). O traço intermitente corresponde ao ajuste segundo o Modelo de Schulman (onde $A = 7.46 \times 10^{-4}$, $B = 0.130$, $C = 0.2305$, $D = 0.017$, $H = 2.4 \times 10^{-6}$, $n_1 = 0.141$ e $n_2 = 0.069$ são os valores utilizados para os parâmetros).

Com os parâmetros de ajuste obtidos os efeitos da radiação *laser* podem ser avaliados (ou previstos) a partir das estimativas dos termos $R_{eq}I$ e V_{ph} nas Eqs. 59 e 60. Para as condições experimentais descritas na Ref. 41, onde a camada semicondutora intrínseca possui $N_V = 6.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, o comprimento de onda do *laser* é $\lambda_0 = 860 \text{ nm}$, correspondendo a um coeficiente de absorção intrínseca [100] $\alpha(\text{InGaAs}) \sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. As perdas ópticas por reflexão e/ou absorção nas camadas fortemente dopadas mais superficiais foram desprezadas. A taxa de geração estimada [100] para uma potência óptica de $P_{opt} = 2 \text{ mW}$ é $G \sim 6 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, implicando numa população de pares foto-gerados de $\delta p = 6,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para a qual $\tau_0 = 1,06 \times 10^{-9} \text{ s}$.

Portanto, a solução do sistema representado pela Eq. 78 fornece para a concentração volumétrica de estado permanente das lacunas na camada de acumulação o valor $p = 3.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, e para a extensão dessa camada o valor $x_a = 21 \text{ nm}$.

Inserindo os valores estimados acima para p e x_a na Eq. 72 obtém-se $\rho_S = Q_a/A \sim 1,1 \times 10^{-7} \text{ C/cm}^2$. Assim, a partir da Eq. 71 chega-se a $V_{ph} = V_1 = 119 \text{ mV}$, para $P_{opt} = 2 \text{ mW}$. Da mesma forma pode-se estimar V_{ph} para qualquer nível de potência óptica.

Considerando agora o efeito da modulação de condutividade da camada intrínseca, assume-se que haja uma *concentração de elétrons em trânsito de estado permanente no escuro* n_0 ($\gg p_0$), originária principalmente do processo de tunelamento através da DBS por meio dos níveis discretos de ressonância do poço quântico. Próximo ao pico da característica I - V (Fig. 5.8) têm-se $I_p = 7,7$ mA [41], o que corresponde a $n_0 = 3,4 \times 10^{14}$ cm⁻³ $\gg n_i = 1,2 \times 10^{11}$ cm⁻³. A partir das Eqs. 64-67 pode-se concluir que $\Delta\rho \sim -\rho$ quando, em níveis de iluminação intensa, ocorrer $\delta p \gg n_0$ (o que deve ocorrer para $P_{\text{opt}} \gg 0,1$ mW, como pode ser verificado por meio de cálculos primários).

Uma vez que a resistividade da camada intrínseca depende da concentração de elétrons *tunelantes* na sua banda de condução, seu valor *no escuro* pode ser estimado no pico e no vale das curvas experimentais. O maior valor é estimado no vale (7,5 Ω cm) e o menor, no pico (1,7 Ω cm). Com isso, a *resistência interna* exhibe os valores $R_{Bv} = 2,7$ Ω e $R_{Bp} = 0,6$ Ω , respectivamente, do que resultam valores idênticos de queda de potencial na camada intrínseca (no pico e no vale) no escuro $R_{Bv}I_p = R_{Bp}I_p = 4,5$ mV. É essa queda de potencial que “desaparece” sob regime de iluminação intensa, deslocando a curva para a esquerda de 4,5 mV, caso seja considerado apenas o efeito da modulação da resistividade. Em outras palavras, *não é possível estimar a resistividade da camada intrínseca a partir das curvas I - V obtidas sob condição de excitação óptica do dispositivo, pois a corrente atravessando sua estrutura, dominada por elétrons, é limitada pela DBS (observe que não há deslocamento vertical do pico nem do vale das curvas obtidas sob excitação luminosa). A luz efetivamente *antecipa a condição de ressonância* dos elétrons com o poço quântico, “devolvendo” a fração do potencial aplicado perdida na camada intrínseca à DBS.*

A contribuição devida à modulação da resistividade da camada adjacente à DBS estimada acima é certamente desprezível em relação ao efeito do acúmulo de foto-lacunas, avaliado anteriormente para $P_{\text{opt}} = 2$ mW.

Curvas teóricas de ajuste aos dados digitalizados a partir da Ref. 41 foram traçadas, com base nas Eqs. 59 e 60, para os níveis de iluminação reportados, nas Figs. 5.9 a 5.12 a seguir. Os valores estimados para V_{ph} e $R_{\text{eq}}I$ em cada nível de potência óptica são: $V_{\text{ph}} = 10,5$ mV e $R_{\text{eq}}I = 4,5$ mV para $P_{\text{opt}} = 0,2$ mW; $V_{\text{ph}} = 36$ mV e $R_{\text{eq}}I = 4,5$ mV para $P_{\text{opt}} = 0,6$ mW; $V_{\text{ph}} = 119$ mV e $R_{\text{eq}}I = 4,5$ mV para $P_{\text{opt}} = 2$ mW; e $V_{\text{ph}} = 290$ mV, $R_{\text{eq}}I = 4,5$ mV para $P_{\text{opt}} = 5$ mW. Os ajustes não-lineares estão em satisfatória concordância com os dados reportados nas Figs. 5.9 a 5.11. Os ajustes da Fig. 5.12 aos dados para $P_{\text{opt}} = 5$ mW já não satisfazem, aparentemente devido a uma super-estimativa de V_{ph} no modelo.

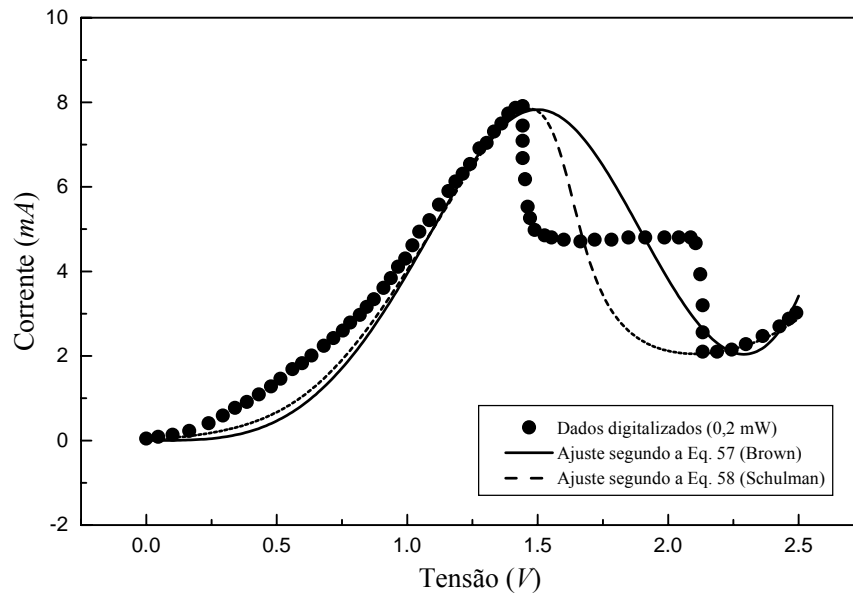


Fig. 5.9 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{opt} = 0,2$ mW [41]. O *traço contínuo* corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Brown, aprimorado) utilizando os mesmos parâmetros (C_1 , C_2 , C_3 e C_4) estimados na Fig. 5.8. O *traço intermitente* corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Schulman, aprimorado) com os mesmos parâmetros (A , B , C , D , H , n_1 e n_2) estimados na Fig. 5.8 anterior. Para ambos ajustes: $V_{ph} = 10,5$ mV e $R_{eq}I = 4.5$ mV.

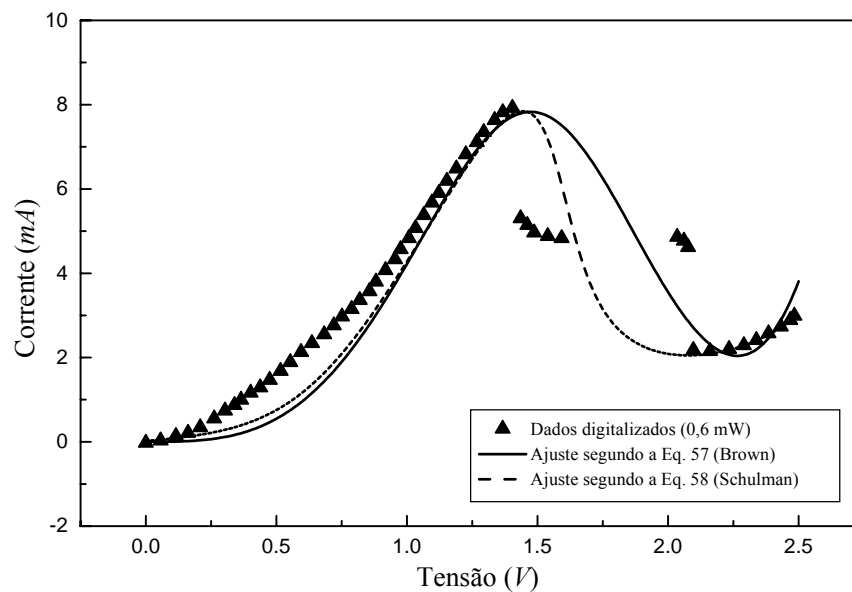


Fig. 5.10 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{opt} = 0,6$ mW [41]. O *traço contínuo* corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Brown, aprimorado) utilizando os mesmos parâmetros (C_1 , C_2 , C_3 e C_4) estimados na Fig. 5.8. O *traço intermitente* corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Schulman, aprimorado) com os mesmos parâmetros (A , B , C , D , H , n_1 e n_2) estimados na Fig. 5.8 anterior. Para ambos ajustes: $V_{ph} = 36$ mV e $R_{eq}I = 4.5$ mV.

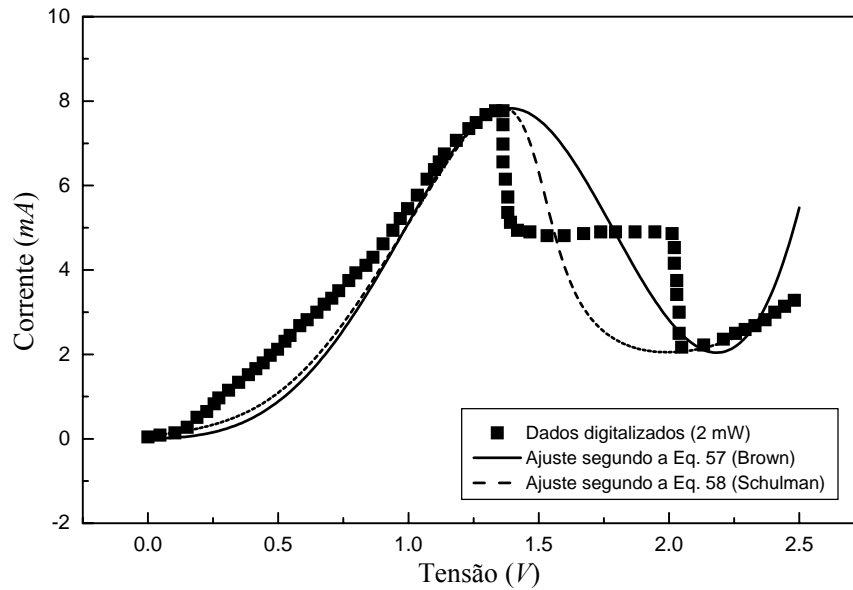


Fig. 5.11 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{opt} = 2$ mW [41]. O traço contínuo corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Brown, aprimorado) utilizando os mesmos parâmetros (C_1 , C_2 , C_3 e C_4) estimados na Fig. 5.8. O traço intermitente corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Schulman, aprimorado) com os mesmos parâmetros (A , B , C , D , H , n_1 e n_2) estimados na Fig. 5.8 anterior. Para ambos ajustes: $V_{ph} = 119$ mV e $R_{eq}I = 4.5$ mV.

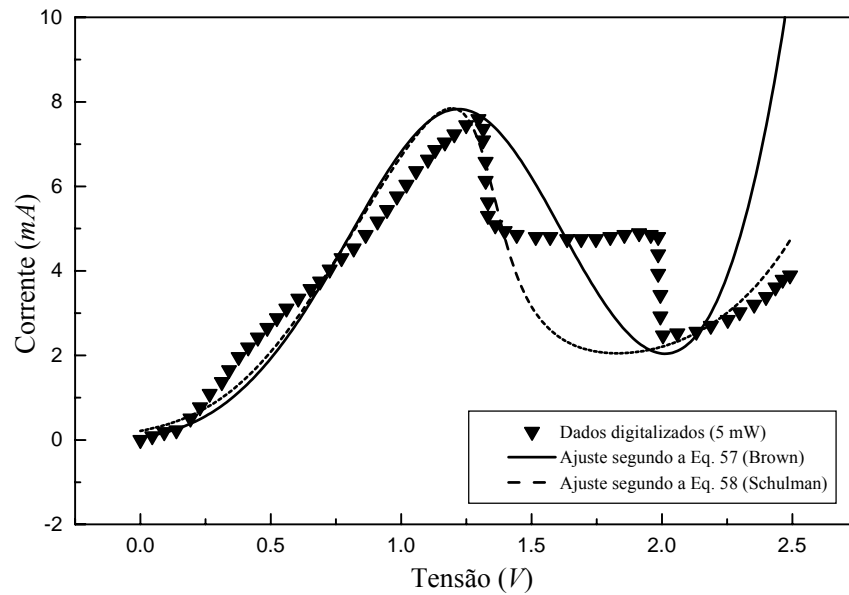


Fig. 5.12 – Ajustes obtidos para os pontos digitalizados referentes à condição de iluminação com intensidade $P_{opt} = 5$ mW [41]. O traço contínuo corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Brown, aprimorado) utilizando os mesmos parâmetros (C_1 , C_2 , C_3 e C_4) estimados na Fig. 5.8. O traço intermitente corresponde ao ajuste segundo o modelo proposto (Schulman, aprimorado) com os mesmos parâmetros (A , B , C , D , H , n_1 e n_2) estimados na Fig. 5.8 anterior. Para ambos ajustes: $V_{ph} = 290$ mV e $R_{eq}I = 4.5$ mV.

5.6 – Conclusões do Capítulo

A partir das Figs. 5.9 a 5.12 podemos concluir que as curvas teóricas (ajustes não-lineares) obtidas do modelo incorporado na proposta de Schulman se adaptam melhor aos dados experimentais do que aquelas obtidas do modelo baseado na proposta de Brown.

Embora os modelos originais sejam plenamente compatíveis com a plataforma SPICE [45-46,103], nesse trabalho as simulações foram implementadas em MATHCADTM, utilizando o método da *correção diferencial* associado ao método das *aproximações sucessivas* para obtenção dos ajustes aos modelos de Brown e de Schulman dos dados referentes à condição de escuro.

Um método geral foi proposto para inclusão dos efeitos da radiação luminosa em dois modelos pré-existentes que descrevem o comportamento $I-V$ estático de RTD-PDs. O método considera dois processos físicos usualmente discutidos na literatura especializada: *foto-condutividade e acumulação de cargas* em dispositivos com estrutura de dupla barreira (DBS). O modelo proposto utiliza os mesmos parâmetros de ajuste obtidos para a curva $I-V$ medida em condição de escuro (i.e, ausência de excitação) para simular/prever o comportamento do RTD-PD sob uma condição de iluminação especificada.

Simulações computacionais desse modelo foram realizadas utilizando MATHCADTM com estimação de parâmetros calculados a partir de dados experimentais publicados anteriormente por outros autores. As curvas $I-V$ obtidas ajustaram satisfatoriamente os dados digitalizados, fornecendo informações úteis quanto aos papéis de cada fenômeno físico considerado na determinação do comportamento da estrutura interna do RTD-PD analisado. Para o dispositivo em particular, o efeito da modulação da resistividade (foto-condutividade) é desprezível comparativamente ao efeito da acumulação de cargas para as potências ópticas não inferiores a 0,6 mW.

Usualmente, para fins de aplicação em foto-detecção, é fundamental que as posições do pico e do vale das curvas $I-V$ nas *duas* condições de operação (escuro e sob incidência de feixe *laser* de características conhecidas) sejam previsíveis. A localização precisa dessas regiões das curvas permite o projeto de um circuito de polarização eficiente, capaz de estabelecer a *reta de carga* de interesse (ver Fig. 5.13 abaixo). As *condições de operação* são determinadas pelas interseções da reta de carga (fixa) com as características $I-V$ de escuro e sob excitação. Um modelo adequado para o RTD-PD, portanto, deve em princípio fornecer bons ajustes às curvas nos pontos próximos ao pico e ao vale.

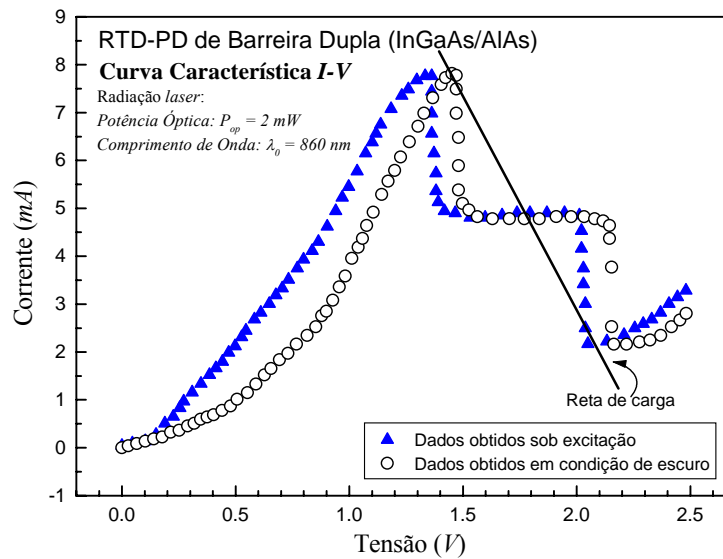


Fig. 5.13 – Dados *I-V* digitalizados [41] obtidos da caracterização de um dispositivo em duas condições de operação (escuro e sob 2 mW de radiação *laser* incidente). A reta de carga é determinada pelo circuito externo de polarização. No escuro o dispositivo opera em condição de *baixa impedância interna*, com corrente máxima de ~ 8 mA (pico). Quando iluminado convenientemente o dispositivo passa a operar em regime de *alta impedância interna*, com corrente de ~ 2 mA (vale). A conversão sinal óptico/sinal elétrico é feita, portanto, diretamente, com alta performance (curto tempo de chaveamento e alta sensibilidade).

O tunelamento de lacunas não foi considerado no modelo proposto, visando manter o mesmo formalismo desenvolvido anteriormente nos modelos adotados, baseados na física de funcionamento dos RTDs. Muito frequentemente se considera o tunelamento de elétrons como principal constituinte da componente coerente de corrente em condições de operação sem excitação óptica, de modo que essa hipótese pode ser mantida sem maiores conseqüências. É essencial, contudo, que o efeito de represamento de lacunas foto-geradas pela DBS seja considerado, e que na chamada *região de acumulação* seja considerado o decaimento desses portadores apenas por recombinação com elétrons emergentes da DBS (referidos como “tunelantes”). No entanto, é razoável presumir que esta última hipótese seja enfraquecida em regimes de incidência óptica muito intensa. Este argumento pode explicar a discrepância entre o comportamento previsto e os dados experimentais analisados que foram obtidos para a maior das intensidades ópticas.

Tal como os modelos reportados anteriormente, essa proposta é baseada num circuito equivalente que também possui parâmetros ajustáveis. Esses parâmetros são obtidos de forma sistemática das curvas *I-V* de escuro através de equações simples. Acreditamos que essa possa ser uma ferramenta útil para projeto e simulação de RTD-PDs.

Conclusões e Perspectivas

A idéia-chave para a compreensão da proposta dessa tese, relativa a sua contribuição para o conhecimento dos dispositivos optoeletrônicos investigados (OLEDs e RTD-PDs), consiste na formulação de modelos para os respectivos *comportamentos elétricos*, em termos de fenômenos de injeção e transporte de *portadores majoritários* em suas estruturas internas. Aos *portadores minoritários* são creditadas as suas *performances ópticas*, essenciais à complementação de suas naturezas híbridas.

Uma conquista atribuída à abordagem diferenciada, que isola os papéis dos portadores majoritários e minoritários na investigação e modelamento dos processos internos, é evidenciada pela adequação das teorias clássicas da Física da Matéria Condensada e do Eletromagnetismo à descrição dos fenômenos. Assim, do ponto de vista elétrico, OLEDs e RTD-PDs são entendidos como *dispositivos semicondutores unipolares*, cujos comportamentos podem ser descritos em termos de modelos físicos consagrados. Esse aspecto é importante por facilitar o ingresso de Engenheiros e Físicos à problemática desses dispositivos, reconhecidamente promissores para emprego em aplicações inovadoras envolvendo sistemas tecnológicos avançados.

Nos dispositivos orgânicos *portadores majoritários positivos* (lacunas) governam o comportamento das curvas *I-V*. A descrição dos processos de injeção e transporte desses portadores, em termos de formulações próprias para diodos Schottky inorgânicos de elevada resistência serial, permite a análise sistemática e precisa de dados de caracterização elétrica, com plena compreensão do comportamento das estruturas durante sua operação em condição de emissão óptica.

Por outro lado, a descrição dos processos internos de condução de *portadores majoritários negativos* (elétrons) em termos de modelos empíricos __ baseados na física do fenômeno do tunelamento quântico através da estrutura elementar composta pelo sanduíche de camadas semicondutoras, __ fornece argumentos consistentes para explicação do comportamento dos RTD-PDs sob excitação óptica. Essa abordagem viabiliza a análise e interpretação desse aspecto ainda obscuro do comportamento desses dispositivos, de forma imediata e relativamente simples, contornando a necessidade de formulações mais complexas para descrição de fenômenos de natureza quântica. Iniciativas nesse sentido são desejáveis, sobretudo para desenvolvimento de ferramentas de projeto auxiliado por computador de amplo domínio e de fácil acesso para Engenheiros e Físicos.

Listando alguns dos méritos alcançados, temos:

1. metodologias de análise sistemática para dados de caracterização elétrica de OLEDs;
2. ferramentas para avaliação de qualidade das estruturas de OLEDs, envolvendo parâmetros representativos das características dos materiais e das interfaces;
3. provas da forte contribuição do processo de injeção termiônica de portadores majoritários para composição das características $I-V$ estáticas de OLEDs;
4. explicações bem fundamentadas para comportamentos observados (inclusive por outros autores) de OLEDs em termos de sua performance de emissão óptica e de durabilidade;
5. fortes argumentos para afirmar que, do ponto de vista eletrônico mais fundamental, os polímeros se comportam como *materiais semicondutores orgânicos*, herdando dos materiais inorgânicos boa parte do formalismo consolidado por décadas de pesquisa e desenvolvimento científico e tecnológico;
6. formulações pioneiras dos processos internos relacionados ao princípio de foto-deteção em RTD-PDs;
7. argumentos para proposta de novas estruturas de RTD-PDs;
8. ferramentas de projeto úteis para desenvolvimento de circuitos de foto-deteção baseados em RTD-PDs;
9. contribuições originais no conteúdo e na forma de inovar sem necessariamente propor modelos integralmente novos, mas ajustando modelos sedimentados para incorporação de propostas novas de aplicação tecnológica de materiais, produtos e sistemas.

Dada a abrangência das formulações no atendimento à investigação de vários dispositivos de hetero-estrutura, baseados em propriedades específicas dos materiais semicondutores e de interfaces destes com outros materiais, é nítida a perspectiva de extensão desses modelos a diversas outras possibilidades de aplicação. Por exemplo, OLEDs formados por múltiplas camadas orgânicas, incluindo camadas transportadoras de elétrons e de lacunas, além da camada opticamente ativa, podem ser descritos igualmente bem pelo formalismo baseado na Equação de Shockley.

Células solares orgânicas são dispositivos de estrutura análoga a dos OLEDs que desempenham o papel contrário, i. e, convertendo em energia elétrica um feixe óptico incidente. Na ausência de excitação luminosa, esses dispositivos se comportam, do ponto de vista elétrico, como diodos retificadores e que portanto também podem ser analisados e avaliados à luz das metodologias desenvolvidas aqui.

Ao longo do desenvolvimento dos trabalhos, no período compreendido entre os anos de 2001 e 2005, os seguintes artigos foram publicados:

Artigos Completos em anais de conferências:

1. Coelho, I. J. S.; Martins Filho J. F., *Generic Approach for Analysis of I-V Curves and Carrier Injection in Polymer-Based LEDs* – X Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica, 2002, Recife - PE. Anais do X SBMO. São Paulo: Sociedade Brasileira de Microondas e Optoeletrônica, 2002. v.1. p. 298-302;
2. Coelho, I. J. S.; Martins Filho J. F.; Ironside C. N.; *Modelling of Current-Voltage Curves of Resonant Tunnelling Diodes Under Illumination* – X Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica, 2002, Recife - PE. Anais do X SBMO. São Paulo: Sociedade Brasileira de Microondas e Optoeletrônica, 2002. v.1. p. 31-35.
3. Coelho, I. J. S.; Oliveira, H. P.; Martins Filho J. F.; Melo, C. P.; *Employing Engineering Methods for the Analysis of OLEDs* – International Microwave and Optoelectronics Conference, 2005, Brasília - DF. Proceedings of IMOC2005. São Paulo: Sociedade Brasileira de Microondas e Optoeletrônica, p. 1-6 in CD-ROM.

Resumos

1. Coelho, I. J. S.; Martins Filho, J. F.; Melo, C. P.; *Analysis of the I-V Characteristics of OLEDs Based on Werner's Method* – XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas - MG. Resumos do XXVII ENFMC. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2004. v.1. p. 11;
2. Coelho, I. J. S.; Oliveira, H. P.; Ribeiro-Filho, J. D.; Melo, C. P.; Martins Filho, J. F.; *Estudos de Degradação de OLEDs pela Análise de Características Elétricas e por Espectroscopia de Impedância* – XXII Encontro de Físicos do Norte-Nordeste, 2004, Feira de Santana - BA. Resumos do XXII EFNNE, 2004. v.u. p. 50.

Artigo publicado em periódico internacional:

1. Coêlho, I. J. S.; Martins-Filho, Joaquim Ferreira; Figueiredo, J. M. L.; Ironside, C. N., *Modeling of light-sensitive resonant-tunneling-diode devices*. Journal of Applied Physics, EUA, v. 95, n. 12, p.8258-8263, 2004.

Programa em MATHCAD™ para Simulação de OLEDs

O programa elaborado para as simulações das curvas I - V dos OLEDs, baseadas nas estimativas dos parâmetros de ajuste da Eq. 14 aos dados experimentais, está transcrito abaixo. O caráter transcendental da Equação de Shockley Modificada (Eq. 14) exige que as curvas teóricas sejam geradas em duas etapas (partes).

UFPE
DES
Grupo de Fotônica

Isnaldo Coelho

08/06/2005

Lien-So-Nicolet, a partir dos dados I \times V do dispositivo delta2a2 (comportamento esperado).

Parâmetros: $R_s := 1.93 \cdot 10^3$ Constantes: $q := 1.6 \cdot 10^{-19}$
 $n_1 := 9.96$ $KT := 0.0258$
 $I_s := 38.54 \cdot 10^{-12}$

Plotando a Equação Modificada de Shockley (última parte do Fitting para $n_1 = 9,96$):

```
A := | V ← 5.65
      | erro ← 1
      | n ← 0
      | I0 ← 10-3
      | while 5.60 < V < 16.05
      |   | N ← 0
      |   | while erro > 10-4
      |   |   | I ← Rs-1 · [ V - n1 · KT · ( ln(  $\frac{I0}{I_s}$  ) ) ]
      |   |   | erro ← | I - I0 |
      |   |   | N ← N + 1
      |   |   | I0 ← I
      |   |   | (break) if N > 1000
      |   | Mn,0 ← V
      |   | Mn,1 ← I
      |   | Mn,2 ← N
      |   | erro ← 1
      |   | n ← n + 1
      |   | V ← V + 0.05
      | M
```

	0	1	2
0	5.65	7.109·10 ⁻⁴	2
1	5.7	7.258·10 ⁻⁴	1
2	5.75	7.49·10 ⁻⁴	1
3	5.8	7.707·10 ⁻⁴	1
4	5.85	7.928·10 ⁻⁴	1
5	5.9	8.149·10 ⁻⁴	1
6	5.95	8.372·10 ⁻⁴	1
7	6	8.595·10 ⁻⁴	1
8	6.05	8.819·10 ⁻⁴	1
9	6.1	9.044·10 ⁻⁴	1
10	6.15	9.269·10 ⁻⁴	1
11	6.2	9.496·10 ⁻⁴	1
12	6.25	9.723·10 ⁻⁴	1
13	6.3	9.95·10 ⁻⁴	1
14	6.35	1.018·10 ⁻³	1
15	6.4	1.041·10 ⁻³	1

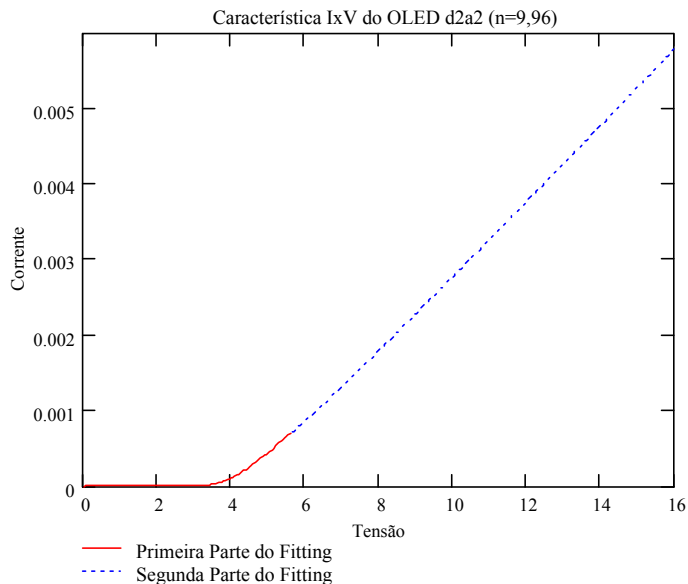
(Primeira parte do Fitting para n1 = 9,96)

```

B := V ← 0
    erro ← 1
    n ← 0
    I1 ← 0
    while V < 5.65
        N ← 0
        while erro > 10-4
            I ← Is · ( exp( (V - Rs · I1) / (n1 · KT) ) - 1 )
            erro ← |I - I1|
            N ← N + 1
            I1 ← I
            (break) if N > 1000
        Mn,0 ← V
        Mn,1 ← I
        Mn,2 ← N
        erro ← 1
        n ← n + 1
        V ← V + 0.05
M
    
```

	0	1	2
0	0	0	1
1	0.05	8.278·10 ⁻¹²	1
2	0.1	1.833·10 ⁻¹¹	1
3	0.15	3.055·10 ⁻¹¹	1
4	0.2	4.539·10 ⁻¹¹	1
5	0.25	6.342·10 ⁻¹¹	1
6	0.3	8.532·10 ⁻¹¹	1
7	0.35	1.119·10 ⁻¹⁰	1
8	0.4	1.442·10 ⁻¹⁰	1
9	0.45	1.835·10 ⁻¹⁰	1
10	0.5	2.312·10 ⁻¹⁰	1
11	0.55	2.891·10 ⁻¹⁰	1
12	0.6	3.595·10 ⁻¹⁰	1
13	0.65	4.45·10 ⁻¹⁰	1
14	0.7	5.489·10 ⁻¹⁰	1
15	0.75	6.751·10 ⁻¹⁰	1
16	0.8	8.284·10 ⁻¹⁰	1
17	0.85	1.015·10 ⁻⁹	1
18	0.9	1.241·10 ⁻⁹	1

B =



```

WRITEPRN(output1) := A
output1 ≡ "C:\Meus Documentos\PPGEE\doutorado\simulations\OLEDs\simulated data\FitLSND2a2m2II.PRN"
    
```

```

WRITEPRN(output2) := B
output2 ≡ "C:\Meus Documentos\PPGEE\doutorado\simulations\OLEDs\simulated data\FitLSND2a2m2I.PRN"
    
```


REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Pron, I. Kulszewicz, D. Billaud, J. Przylusky, “Organic metals – reaction of FeCl_3 with Polyacetylene, $(\text{CH})_x$, and Poly-(Para-Phenylene), $(\text{Para-C}_6\text{H}_4)_x$ ” – *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* (15), Oct 1981, pp. 783-784.
- [2] A. Pron, D. Billaud, I. Kulszewicz, C. Budrowski, J. Przyluski and J. Suwalski, “Synthesis and characterization of new organic metals formed by interaction of FeCl_3 with Polyacetylene $(\text{CH})_x$ and Poly(para)phenylene $(\text{C}_6\text{H}_4)_x$ ” – *Materials Research Bulletin*, 16 (10), Oct 1981, pp. 1229-1235.
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, “Electrical conductivity in doped Polyacetylene” – *Phys. Rev. Lett.*, 39 (17), Oct 1977, pp. 1098-1101.
- [4] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, “Synthesis of highly conducting films of derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$ ” – *Journal of the American Chemical Society*, 100:3, Feb. 1978, pp. 1013-1015.
- [5] A. Pron, P. Rannou, “Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors” – *Progress in Polymer Science*, 27 (2002), pp. 135-190.
- [6] S. Luryi, “Frequency limit of double barrier resonant tunneling oscillators” – *Appl. Phys. Lett.* 47, Sep. 1985, pp. 490-492.
- [7] J. N. Schulman, “ $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As-Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{As-GaAs}$ double-barrier structures” – *J. Appl. Phys.* 60, Dec. 1986, pp. 3954-3958.
- [8] H. Ohnishi, T. Inata, S. Muto, N. Yokoyama, A. Shibatomi, “Self-consistent analysis of resonant tunneling devices” – *Appl. Phys. Lett.* 49, Nov. 1986, pp. 1248-1250.
- [9] M. Cahay, M. McLennan, S. Datta, M. S. Lundstrom, “Importance of space charge effects in resonant tunneling devices” – *Appl. Phys. Lett.* 50, Mar. 1987, pp. 612-614.
- [10] T. Murotani, I. Naritake, T. Matano, T. Ohtsuki, N. Kasai, H. Koga, K. Koyama, K. Nakajima, H. Yamaguchi, H. Watanabe, T. Okyda, “A 4-level storage 4 Gb DRAM” – *IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. Dig.*, San Francisco, CA, Feb. 1997, p. 74.
- [11] H. Yasuda, “Multimedia impact on devices in 21st century” – *IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. Dig.*, San Francisco, CA, Feb. 1997, p. 28.
- [12] C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, “Polyacetylene, $(\text{CH})_x$: n -type and p -type doping and compensation” – *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1), Jul. 1978, pp. 18-20.
- [13] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. McKay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, “Light-emitting-diodes based on conjugated polymers” – *Nature* 347 (6293), Oct. 1990, pp. 539-541.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [14] J. F. Shackelford, “Introduction to Materials Science for Engineers” – Prentice Hall, 5th. Edition – 2000, pp. 459-488.
- [15] H. Mette and H. Pick, “Elektronenleitfähigkeit von Anthracens-einkristallen” – *Z. Physik* 134 (50), Jan. 1953, pp. 566-575.
- [16] G. Yu, J. Wang, J. McElvain and A. J. Heeger, “Large –area, full-color image sensors made with semiconducting polymers” – *Adv. Mat.* 10 (17), Dec. 1998, pp. 1431-1434.
- [17] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters and D. M. de Leeuw, “Low-cost all-polymer integrated circuit” – *Appl. Phys. Lett.* 73 (1), Jul. 1998, pp.108-110.
- [18] M. Pope and C. E. Swenberg, “Electronic Processes in Organic Crystals” – Clarendon Press, Oxford Univ. Press – 1982.
- [19] R. S. Muller, T. I. Kamins, “Device Electronics for Integrated Circuits” – *John Wiley & Sons*, 2nd. Ed., 1985.
- [20] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, “Organic electroluminescent diodes” – *Appl. Phys. Lett.* 51 (12), Sep. 1987, pp.913-915.
- [21] R. H. Partridge – *Polymer* 24 (755), 1983.
- [22] C. C. Huang, H. F. Meng, G. K. Ho, C. H. Chen, C. S. Hsu, J. H. Huang, S. F. Horng, B. X. Chen, L. C. Chen, “Color-tunable multilayer light-emitting diodes based on conjugated polymers” – *Appl. Phys. Lett.* 84 (7), Feb. 2004, pp. 1195-1197.
- [23] Y. Kim, H. Lim, C. –S. Ha, “Red hybrid organic light-emitting device fabricated with molecularly doped polyimide thin film containing hole-transporting nanoparticles” – *Solid-State Electronics* 48 (5), May 2004, pp. 633-640.
- [24] S. R. Forrest, “The road to high efficiency organic light emitting devices” – *Organic Electronics* 4 (2003), pp. 45-48.
- [25] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, “Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes” – *Organic Electronics*, 4 (2003), pp.89-103.
- [26] L. S. Hung, C. H. Chen, “Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices” – *Materials Science and Engineering*, R 39 (2002), pp. 143-222.
- [27] L. C. Palilis, D. G. Lidzey, M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, W. W. Wu, “Bright and efficient blue and green light-emitting diodes based on conjugated polymer blends” – *Synthetic Metals*, 111-112 (2000), pp. 159-163.
- [28] Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith, A. J. Heeger, “Solution-cast films of Polyaniline: optical-quality transparent electrodes” – *Appl. Phys. Lett.*, 60 (22), 1992, pp. 2711-2713.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [29] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith, A. J. Heeger, “Enhanced performance of polymer light-emitting diodes using high-surface area Polyaniline network” – *J. Appl. Phys.* 77 (2), 1995, pp. 694-698.
- [30] A. J. Heeger, “Self-assembled networks of conducting Polyaniline: a new class of conducting polymer blends” – *Trends. Polym. Sci.* 3 (2), 1995, pp. 39-47.
- [31] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Feitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future” – *Adv. Mater.* 12 (7), 2000, pp. 481-494.
- [32] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, “Polymer light-emitting electrochemical cells” – *Science* 269, 1995, pp. 1086-1088.
- [33] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O’Brien, W. Wu, “Progress with light-emitting polymers” – *Adv. Mater.* 12 (23), 2000, pp. 1737-1749.
- [34] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang and A. Heeger, “Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers” – *Nature* 397, Feb. 1999, pp. 414-417.
- [35] M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z. V. Vardeny, “Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in pi-conjugated polymers” – *Nature* 409 (6819), Jan. 2001, pp. 494-497.
- [36] J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Kahn, A. Kohler, R. H. Friend, “Spin-dependent exciton formation in pi-conjugated compounds” – *Nature* 413 (6858), Oct. 2001, pp. 828-831.
- [37] T. P. E. Broekaert, B. Brar, J. P. A. van der Wagt, A. C. Seabaugh, F. J. Morris, T. S. Moise, E. A. Beam, G. A. Frazier, “A Monolithic 4-Bit 2-Gsps Resonant Tunneling Analog-to-Digital Converter” – *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 33 (9), Sep. 1998, pp. 1342-1349.
- [38] J. M. L. Figueiredo, A. R. Boyd, C. R. Stanley, C. N. Ironside, S. G. McMeekin, A. M. P. Leite, “Optical modulation at around 1550 nm in na InGaAlAs optical waveguide containing na InGaAs/AlAs resonant tunneling diode” – *Appl. Phys. Lett.* 75 (22), Nov. 1999, pp. 3443-3445.
- [39] P. England, J. E. Golub, L. T. Florez, J. P. Harbison, “Optical switching in a resonant tunneling structure” – *Appl. Phys. Lett.* 58 (9), Mar. 1991, pp. 887-889.
- [40] P. W. Park, H. Y. Chu, S. G. Han, Y. W. Choi, G. Kim, El-Hang Lee, “Optical switching mechanism based on charge accumulation effects in resonant tunneling diodes” – *Appl. Phys. Lett.* 67 (9), Aug. 1995, pp. 1241-1243.
- [41] T. S. Moise, Y. -C. Kao, L. D. Garret, J. C. Campbell, “Optically switched resonant tunneling diodes” – *Appl. Phys. Lett.* 66 (9), Feb. 1995, pp. 1104-1106.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [42] T. S. Moise, Y. -C. Kao, C. L. Goldsmith, C. L. Schow, J. C. Campbell, “High-Speed Resonant-Tunneling Photodetectors with Low-Switching Energy” – *IEEE Photonics Technol. Lett.* 9 (6), Jun. 1997, pp. 803-805.
- [43] J. F. Martins-Filho, R. E. de Araújo, A. S. L. Gomes, J. M. L. Figueiredo, C. R. Stanley, C. N. Ironside, in *Proc. IEEE LEOS 2000, 13 th Annual Meeting, Puerto Rico, 2000*, pp.15-16.
- [44] J. F. Martins-Filho, R. E. de Araújo, A. S. L. Gomes, J. R. Rios Leite, J. M. L. Figueiredo, C. R. Stanley, C. N. Ironside, in *Tech. Dig. SBMO/IEEE MTT-S IMOC 2001 – International Microwave and Optoelectronics Conference, Brazil,2001*, pp. 325-328.
- [45] E. R. Brown, O. B. McMahon, L. J. Mahoney, K. M. Molvar, “SPICE model of the resonant-tunnelling diode” – *Electron. Lett.* 32 (10), May. 1996, pp. 938-940.
- [46] J. N. Schulman, H. J. De Los Santos, D. H. Chow, “Physics-Based RTD Current – Voltage Equation” – *IEEE Electron Device Lett.* 17 (5), May. 1996, pp. 220-222.
- [47] S. Karg, M. Meier, W. Riess, “Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: I. Charge-carrier injection and transport” – *Journal of Applied Physics*, 82 (4), Aug. 1997, pp.1951-1960.
- [48] I. D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes” – *Journal of Applied Physics*, 75 (3),Feb. 1994, pp. 1656-1666.
- [49] S. C. Jain, W. Geens, A. Mehra, V. Kumar, T. Aernouts, J. Poortmans, R. Mertens, M. Willander, “Injection- and space charge limited-currents in doped conducting organic materials” – *Journal of Applied Physics*, 89 (7), Apr. 2001, pp. 3804-3810.
- [50] Y. Yang, A. J. Heeger, “Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: lower operating voltage and higher efficiency” – *Applied Physics Letter*, 64 (10), Mar. 1994, pp.1245-1247.
- [51] Z. Chiguvare, J. Parisi, V. Dyakonov, “Current limiting mechanisms in indium-tin-oxide/poly3-hexylthiophene/aluminum thin film devices” – *Journal of Applied Physics*, 94 (4), Aug. 2003, pp. 2440-2448.
- [52] E. Ettetdgui, H. Razafitrimo, Y. Gao, B. R. Hsieh, “Band bending modified tunneling at metal/conjugated polymer interfaces” – *Applied Physic Letters*,67 (18), Oct. 1995, pp. 2705-2707.
- [53] E. Ettetdgui, H. Razafitrimo, Y. Gao, B. R. Hsieh, M. W. Ruckman, “Schottky barrier formation at the Ca/ poly(p-phenylene vinylene) interface and its role in tunneling at the interface” – *Synthetic Metals*,78 (1996), pp. 247-252.
- [54] Y. Cao, G. Yu, I. D. Parker, A. J. Heeger, “Ultrathin layer alkaline earth metals as stable electron-injecting electrodes for polymer light emitting diodes” – *Journal of Applied Physics*,88 (6), Sep. 2000, pp. 3618-3623.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [55] H. L. Gomes, D. M. Taylor, “Schottky barrier diodes from semiconducting polymers” – *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.*, 144 (2), Apr. 1997, pp. 117-122.
- [56] M. A. Baldo, S. R. Forrest, “Interface –limited injection in amorphous organic semiconductors” – *Phys. Rev. B*, 64 (085201), pp. 01-17.
- [57] J. C. Scott, S. Karg, S. A. Carter, “Bipolar charge and current distributions in organic light-emitting diodes” – *J. Appl. Phys.* 82 (3), Aug. 1997, pp. 1454-1460.
- [58] T. Mori, T. Ogawa, D. –C. Cho, T. Mizutani, “A discussion of conduction in organic light-emitting diodes” – *Applied Surface Science*, 212-213 (2003), pp. 458-463.
- [59] E. Itoh, T. Yamashita, K. Miyairi, “Effective ionic charge polarization using typical supporting electrolyte and charge injection phenomena in molecularly doped polymer light-emitting diodes” – *J. Appl. Phys.* 92 (10), Nov. 2002, pp. 5971-5976.
- [60] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, “Device physics of single layer organic light-emitting diodes” – *J. Appl. Phys.* 86 (10), Nov. 1999, pp. 5767-5774.
- [61] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, D. L. Smith, “Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials” – *Appl. Phys. Lett.* 69 (15), Oct. 1996, pp. 2270-2272.
- [62] A. J. Heeger, I. D. Parker, Y. Yang, “Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim field-emission tunneling” – *Synthetic Metals* 67 (1994), pp. 23-29.
- [63] T. Ouisse, “Tunnelling process between a semiconductor or a metal and a polymer” – *The European Physical Journal B* 22 (2001), pp. 415-420.
- [64] P. E. Burrows, S. R. Forrest, “Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices” – *Appl. Phys. Lett.* 64 (17), Apr. 1994, pp. 2285-2287.
- [65] S. R. Forrest, “Active optoelectronics using thin-film organic semiconductors” – *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, vol.6, No. 6, nov-dec 2000, pp. 1072-1083.
- [66] C. -T. Sah, “Fundamentals of Solid-States Electronics” – *World Scientific*, 1991.
- [67] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices” – *John Wiley & Sons*, 2nd. Ed., 1981.
- [68] P. Bhattacharya, “Semiconductor Optoelectronic Devices” – *Prentice Hall, Inc.* 1994
- [69] E. Werner, M. Meier, J. Gmeiner, M. Herold, W. Brütting, M. Schworer, “Doping and trap states in PPV light-emitting devices” – *Optical Materials*, 9 (1998), pp.109-113.
- [70] W. Brütting, M. Meier, M. Herold, S. Karg, M. Schworer, “Doping in PPV light-emitting devices fabricated on different substrates” – *Chemical Physics*, 227 (1998), pp.243-252.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [71] W. Brütting, M. Meier, M. Herold, S. Karg, M. Schwoerer, “Control of imputities in PPV light-emitting devices” – *Synthetic Metals*, 91 (1997), pp.163-168.
- [72] R. T. Tung, “Recent advances in Schottky barrier concepts” – *Materials Science and Engineering, R* 35 (2001), pp. 1-138.
- [73] R. T. Tung, “Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory” – *Phys. Rev. B* 45 (23), Jun. 1992, pp. 13509-13523.
- [74] J. H. Werner, H. H. Güttler, “Barrier Inhomogeneities at Schottky contacts” – *J. Appl.Phys.* 69 (3), Feb. 1991, pp.1522-1533.
- [75] J. H. Werner, “Schottky Barrier and *pn*-Junction *I/V* Plots – Small Signal Evaluation” – *Appl. Phys. A*, 47 (1988), pp.291-300.
- [76] H. Norde, “A modified forward *I-V* plot for Schottky diodes with high series resistance” – *J. Appl. Phys.*, 50 (7), Jul. 1979, pp.5052 -5053.
- [77] C. –D. Lien, F. C. T. So, M. A. Nicolet, “An improved forward *I-V* method for nonideal Schottky diodes with high series resistance” – *IEEE Trans. Elect. Dev. ED-31* (10), 1984, pp.1502-1503.
- [78] A. I. Prokopyev, S. A. Mesheryakov, “Restrictions of forward *I-V* methods for determination of Schottky diode parameters” – *Measurement.*, 33 (2003), pp.135-144.
- [79] V. Aubry, F. Meyer, “Schottky diodes with high series resistance: Limitations of forward *I-V* methods” – *J. Appl. Phys.*, 76 (12), Dec. 1994, pp.7973-7984.
- [80] M. Lyakas, R. Zaharia, M. Eizenberg, “Analysis of nonideal Schottky and *p-n* junction diodes – Extraction of parameters from *I-V* plots” – *J. Appl. Phys.*, 78 (9), Nov. 1995, pp. 5481-5489.
- [81] G. Paash, W. Riess, G. Karg, M. Meier, M. Schwoerer, “Charge-transport in organic light-emitting diodes – polarons or holes” – *Synthetic Metals* 67 (1-3), Nov. 1994, pp. 177-180.
- [82] A. B. Walker, A. Kambili, S. J. Martin, “Electrical transport modeling in organic electroluminescent devices” – *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, Oct. 2002, pp. 9825-9876.
- [83] J. C. Scott, G. G. Malliaras, “Charge injection and recombination at the metal-organic interface” – *Chem. Phys. Lett.* (299), Jan. 1999, pp. 115-119.
- [84] Y. Kawabe, M. M. Morrell, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, “A numerical study of operational characteristics of organic light-emitting diodes” – *J. Appl. Phys.*, 84 (9), Nov. 1998, pp.5306-5314.
- [85] P. S. Davids, I. H. Campbell, D. L. Smith, “Device model for single carrier organic diodes” – *J. Appl. Phys.*, 82 (12), Dec. 1997, pp.6319-6325.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [86] G. G. Malliaras, J. C. Scott, “The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes” – *J. Appl. Phys.*, 83 (10), May. 1998, pp.5399-5403.
- [87] G. Paasch, A. Nesterov, S. Scheinert, “Simulation of organic light emitting diodes: influence of charges localized near the electrodes” – *Synthetic Metals*, 139 (2003), pp. 425-432.
- [88] A. Nesterov, G. Paasch, S. Scheinert, T. Lindner, “Simulation study of the influence of polymer modified anodes on organic LED performance” – *Synt. Metals*, 130 (2002), p. 165-175.
- [89] S. J. Martin, J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, A. B. Walker, “Modelling temperature-dependent current-voltage characteristics of an MEH-PPV organic light emitting device” – *Journal of Physics: Condensed Matter* (14), Oct. 2002, pp. 9925-9933.
- [90] S. Karg, V. Dyakonov, M. Meier, W. Riess, G. Paasch, “Transient electroluminescence in Poly(p-phenylenevinylene) Light-Emitting-Diodes” – *Synthetic Metals* 67 (1-3), Nov. 1994, pp. 165-168.
- [91] J. L. Bredas, A. J. Heeger, “Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of Poly(para-phenylene vinylene) and Poly(para-phenylene)” – *Chemical Physics Letters* 217 (5-6), Jan. 1994, pp. 507-512.
- [92] J. Scherbel, P. H. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting, M. Schwoerer, “Temperature dependent broadband impedance spectroscopy of poly-(p-phenylene-vinylene) light-emitting diodes” – *J. Appl. Phys.* 83 (10), May. 1998, pp. 5045-5055.
- [93] Y. Soo Lee, J.-H. Park, J. S. Choi, J. I. Han, “Admittance spectroscopic characteristics and equivalent circuit modeling of small molecule-based organic light emitting diodes” – *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (5A), May. 2003, pp. 2715-2718.
- [94] G. Paasch, S. Scheinert, “Simulation and modeling of C-V curves of OLEDs with trap states for holes” – *Synthetic Metals*, 122 (2001), pp.145-147.
- [95] M. Meier, S. Karg, , W. Riess, “Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance Spectroscopy” – *J. Appl. Phys.*, 82 (4), Aug. 1997, pp.1961-1966.
- [96] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, “Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes” – *J. of Appl. Phys.*, 79 (5), Mar. 1996, pp.2745-2751.
- [97] I. D. Parker, Y. Cao, C. Y. Yang, “Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes” – *J. of Appl. Phys.*, 85 (4), Feb. 1999, pp.2441-2447.
- [98] J. P. Sun, G. I. Haddad, P. Mazumder, J. N. Schulman, “Resonant Tunneling Diodes: Models and Properties” – *Proc. IEEE*, 86 (4), Apr. 1998, pp.641-661.
- [99] I. J. S. Coêlho, J. F. Martins-Filho, J. M. L. Figueiredo, C. N. Ironside, “Modeling of light-sensitive resonant-tunneling-diode devices” – *J. of Appl. Phys.*, 95 (12), Jun. 2004, pp.8258-8263.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[100] J. Singh, "Semiconductor Optoelectronics, Physics and Technology" – *McGraw-Hill, New York, 1995, p.238.*

[101] S. C. Kan, S. Wu, S. Sanders, G. Griffel, A. Yariv, "Optically controlled resonant tunneling in a double-barrier diode" - *J. Appl. Phys. 69 (5), Mar. 1991, pp. 3384-3386.*

[102] H. S. Li, L. P. chen, Y. W. Chen, K. L. Wang, D. S. Pan, J. M. Liu, "Dominant photogenerated valley current in a double-barrier resonant-tunneling diode" - *Appl. Phys. Lett., 65 (23), Dec. 1994, pp. 2999-3001.*

[103] M. Bhattacharya, P. Mazumder, "Augmentation of SPICE for Simulation of Circuits Containing Resonant Tunneling Diodes" – *IEEE Trans. Comput.-Aided Des. 20 (1), Jan. 2001, pp. 39-50.* ■

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS
