

MARLUS KOEHLER

Modelação das Propriedades Elétricas de Dispositivos de Polímeros Conjugados

*Tese apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de Santa Catarina, com vistas à
obtenção do grau de Doutor em física.*

Orientador: Prof. Dr. Ivo A Hümmelgen

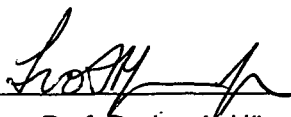
Florianópolis

2000

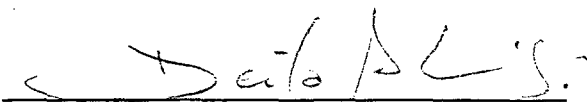
**MODELAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE DISPOSITIVOS DE POLÍMEROS
CONJUGADOS**

MARLUS KOEHLER

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA, na área de FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

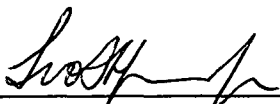


Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen
(Orientador)



Prof. Dr. Danilo P. Almeida
(Coordenador do Curso)

Banca Examinadora



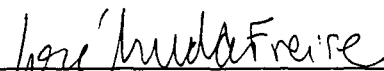
Prof. Dr. Ivo A. Hümmelgen
(Presidente)



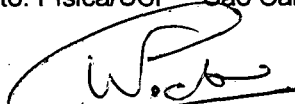
Prof. Dr. Celso Pinto de Melo
(Depto. Física/UFPE)



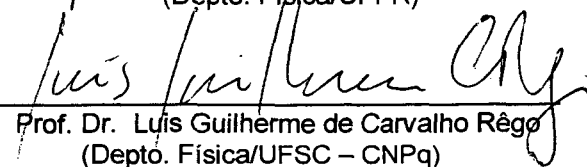
Prof. Dr. Osvaldo Novaes de Oliveira
(Depto. Física/USP – São Carlos)



Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire
(Depto. Física/UFPR)



Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(Depto. Física/UFSC)



Prof. Dr. Luís Guilherme de Carvalho Rêgo
(Depto. Física/UFSC – CNPq)

E lá vai o menino, seguindo o caminho que a ingenuidade traçara
pois correr atrás do sol é coisa da juventude, menino
é atitude de quem têm os olhos cegos por um brilho
que só existe em tua retina!

*...é apenas uma criança, não escuta
Nem enxerga o próprio destino...*

Não é que no meio da jornada
O sol de repente se apaga!
Foi buscar refúgio naqueles vales escuros,
Onde a alegria em sombras se cala!

*E o menino ficou perdido...
Guie-se pelas estrelas, menino!
Afinal, elas também são sóis, só que mais distantes...*

Vai , seguindo este novo caminho
Incerto, parco no brilho,
Mas não menos difícil!

Até que nesta estrada
As estrelas de súbito se tornam opacas...

Agora é a Lua quem está do teu lado
E leva-o por meandros
Ora inexplorados

E lá vai o menino...
Seduzido pelo brilho que na verdade
É sol refletido!

Mas a Lua, como o sol, também se põe!
Foi buscar a miragem que um dia
Ele também perseguira

Não vá, Lua!

*A trajetória da Lua é correr atrás do sol, menino!
E está de novo sozinho.*

O dia amanhece..
Para onde vai ?
Não sei, já és um homem!
Já faz de sua vontade
o meu próprio destino!

M.K.

Para a Lua que iluminou esta noite escura...

Resumo

Neste trabalho são propostos modelos para se descrever o comportamento elétrico de dispositivos do tipo metal/polímero eletroluminescente/metal, os quais formam a estrutura básica para a confecção de diodos emissores de luz com camada ativa orgânica. Assume-se que o processo de injeção de carga nesses dispositivos se faz por tunelamento quântico através da barreira de energia potencial triangular formada na interface metal/polímero.

Partindo dessa premissa, demonstra-se como a expressão para a densidade de corrente de tunelamento dependente da temperatura explica os desvios da teoria de Fowler-Nordheim na região de baixos campos elétricos aplicados. Estes desvios foram observados em medidas de corrente elétrica como função da tensão realizadas em dispositivos com condutividade dominada pela injeção de um único tipo de portador de carga (unipolares). Do ajuste dessa teoria aos dados experimentais resulta um método de determinação da altura de barreira presente na interface metal/polímero, que independe do conhecimento prévio da massa específica do portador de carga ou da espessura do filme polimérico para sua aplicação. Os valores de altura de barreira fornecidas por este método estão em razoável acordo com os valores reportados na literatura para diferentes interfaces metal/polímero.

As magnitudes de densidade de corrente medidas em dispositivos poliméricos unipolares são menores que as calculadas utilizando os modelos de injeção por tunelamento. Esta discrepância foi atribuída a existência de uma camada de óxido entre o eletrodo injetor e o polímero. Da análise realizada neste trabalho vê-se que, apesar das correntes de tunelamento através da dupla barreira presente nas interfaces metal/óxido/polímero serem em alguns casos passíveis de observação experimental, a hipótese da existência da camada de óxido não é capaz de explicar a discordância entre teoria e experiência.

Por intermédio da aproximação regional, o efeito da carga espacial sobre a densidade de corrente de portadores que tunelam do eletrodo metálico em direção ao polímero é calculado. Considera-se que a densidade de carga espacial no filme polimérico decresce com o aumento da distância do eletrodo injetor. A teoria do tunelamento limitado por carga espacial (SCTC) assim derivada é capaz de explicar a divergência entre as magnitudes da densidade de corrente prevista pelos modelos de

tunelamento e as densidades medidas em dispositivos poliméricos unipolares. Da mesma forma, a partir dessa teoria pode-se entender porque, em certas circunstâncias experimentais, observa-se que a condutividade elétrica de dispositivos poliméricos unipolares é determinada pelo processo de injeção na interface metal/polímero e, em outras circunstâncias, que ela é dominada pelo transporte dos portadores de carga ao longo do filme polimérico. Demonstra-se ainda que a teoria SCTC fornece os mesmos resultados que a teoria da condutividade elétrica limitada por carga espacial (SCLC) quando a altura de barreira para a injeção de portadores de carga é pequena ou quando o filme polimérico é muito espesso. A teoria do tunelamento limitada por carga espacial é aplicada aos dados experimentais, resultando em valores para a mobilidade de arraste de buracos bastante próximos daqueles reportados na literatura e em valores para a altura de barreira para a injeção de buracos em concordância com os estimados pela regra de Schottky-Mott.

Finalmente, é proposto um modelo analítico para explicar as características elétricas de dispositivos de camada única nos quais ocorre a injeção, o transporte e a recombinação de elétrons e buracos (dispositivos bipolares). Novamente por intermédio da aproximação regional, a distribuição espacial da intensidade do campo elétrico, da concentração de portadores de carga e da taxa de recombinação ao longo do dispositivo é calculada. As características elétricas de dispositivos com diferentes alturas de barreira para a injeção dos portadores de carga e diferentes valores de mobilidade de elétrons e buracos são analisadas. Constata-se que a pequena mobilidade dos elétrons em relação aos buracos concentra a distribuição de emissão nas regiões próximas ao cátodo. Um método simples para se avaliar a eficiência de um dispositivo, para cada tensão aplicada, é proposto. Através de sua utilização verifica-se que dispositivos com injeção balanceada de elétrons e buracos são mais eficientes do que os dispositivos com injeção não balanceada, antes que eles atinjam a condição de operação de máxima eficiência (definido como o conjunto de valores de tensão em que todo o buraco injetado no ânodo recombina-se com todo elétron injetado pelo cátodo). O aumento da mobilidade dos elétrons diminui levemente a eficiência do dispositivo nas vizinhanças da condição de operação de máxima eficiência, para dispositivos que apresentam, entre si, as mesmas alturas de barreira no cátodo e no ânodo e a mesma mobilidade de buracos.

Abstract

In this work, models to describe the electrical characteristics of metal/electroluminescent polymer/metal devices are proposed. These devices are used to fabricate organic light emitting diodes. It is assumed that the injection process in those devices is the quantum mechanical tunneling through the triangular potential energy barrier formed at the metal/polymer interface.

Using this assumption, it is demonstrated that the expression for the temperature dependent tunneling current explains the deviations of the Fowler-Nordheim theory at low applied electric fields. These deviations were observed in current-voltage measurements performed in devices with electrical conductivity dominated by the injection of one type of charge carrier (unipolar devices). From the fitting of this theory to experimental data, it is derived a method to evaluate the energy barrier height at the metal/polymer interface without the previous knowledge of the charge carrier specific mass and the polymer layer thickness. The values of barrier height found by this method are in reasonable agreement with the values presented in the literature for different metal/polymer interfaces.

The current density measured in unipolar polymeric devices is lower than the current density calculated using the tunneling models. This disagreement was attributed to the existence of an oxide layer between the metal electrode and the polymer layer. It is found that the tunneling current through the double barrier at the metal/oxide/polymer interfaces can be observed experimentally in some cases, but it can not explain the disagreement between theory and experience.

Using the regional approximation the effect of the space charge on the current density of charge carrier tunneling from metal electrodes to the polymer film is calculated. The space charge is considered to decrease with increasing distance of the injecting electrode. The space charge limited tunneling current (SCTC) theory can explain the divergence between the calculated and measured current density magnitudes reported in unipolar polymeric devices. From this theory it is also possible to understand why in some experimental situations the electrical conductivity of polymeric devices is observed to be injection limited and in other situations it is observed to be limited by the transport of charge carriers. The SCTC theory gives the same results of the space charge limited conduction theory (SCLC) when the barrier height for the

charge carrier injection is small or when the polymer layer is thick. The space charge limited tunneling current theory is compared to the experimental data. The theory gives values for hole mobility and barrier height for hole injection that are in agreement, respectively, with the values of the mobility reported in the literature and with the values of the barrier height predicted by the Schottky-Mott rule.

Finally, it is proposed an analytic model to describe the electric characteristics of single-layer polymeric devices in which the electrical conductivity is determined by the injection, transport and recombination of electrons and holes (bipolar devices). Applying again the regional approximation approach, the spatial distribution of electric field intensity, charge carriers concentration and recombinação rate are calculated. The electric characteristics of devices with different barrier heights for the charge carrier injection and different values of holes and electron mobilities are analyzed. It is verified that the lower electron mobility compared to holes concentrates the emission distribution in the regions near the cathode. A simple method to evaluate the device efficiency for each applied voltage is derived. From this it is verified that devices with balanced injection of electrons and holes are more efficient than the unbalanced ones, before they maximum efficiency operational conditions (defined as the range of applied voltage where every hole injected from the anode recombine with every electron injected from the cathode). The increase of electron mobility decreases slightly the device efficiency in the neighborhood of the maximum efficiency operational condition, for devices which have the same barrier heights at the electrodes and the same hole mobility among each other.

Agradecimentos

É grande o meu débito para com os que me ajudaram nesta empreitada. Gostaria de agradecer:

Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen, pela orientação, pela paciência e pelo ambiente estimulante para com a atividade de pesquisa, que me serviu de motivação;

Aos meu pais, que além do carinho, apoio e compreensão, que me são tão preciosos, forneceram-me também valiosa ajuda financeira por durante quase um ano e meio;

Ao PADCT pelo apoio financeiro;

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina por aceitar minha transferência ao curso dessa universidade e em especial ao Prof. Dr. André A. Pasa, pela ajuda e orientações para que esta transferência se concretizasse.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná por permitir, de maneira bastante compreensiva, que eu prosseguisse utilizando as facilidades e instalações deste curso, mesmo sendo aluno de outra instituição.

Ao Prof. Dr. Marcos G. E. da Luz, pela ajuda em alguns trabalhos desta tese, pela paixão entusiasmada pela pesquisa e pelas sugestões valiosas.

Ao Prof. Dr. René Robert, pelas observações pertinentes que ajudaram a melhorar o formato deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Márcio H. F. Bettega, pelos artigos que me foram muito úteis.

Aos colegas do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da Universidade Federal do Paraná, pela ajuda sempre prestimosa;

Ao Dr. Ari A. Pedroso, irmão mais velho, pelo conselho sensato numa hora crucial;

Aos meus irmãos, pelo carinho e pela paciência nas horas de rabugice;

À Luciana B. Adad, pelos artigos, pelas palavras meigas de cada manhã, que além de carinho, deram-me forças para prosseguir nesta caminhada, e por muito mais...

E finalmente às companheiras de sala, Michelle e Juliana, pela amizade, apoio nas horas difíceis e, sobretudo, pelos momentos de alegria inesquecíveis.

Apresentação

O modelo de desenvolvimento que marcou o sucesso econômico das nações mais industrializadas do mundo no período de pós-guerra é marcado por uma grande integração entre o conhecimento gerado pelas pesquisas científicas em novos materiais e tecnologias e seu rápido emprego nas linhas de produção das indústrias. Isso garante o surgimento de produtos cada vez mais sofisticados, altamente competitivos e de alto valor agregado. Esse processo se intensificou nos últimos anos deste século, quando o surgimento do mercado globalizado aumentou a competição entre as empresas e, em consequência, a demanda por novas tecnologias. Nunca antes a produção científica e a geração de novos conhecimentos foi fator tão determinante para o aumento da riqueza dos países.

No Brasil, infelizmente, as pesquisas científicas que visam fornecer subsídios para a confecção de produtos tecnologicamente avançados é ainda insipiente ante ao tamanho e as potencialidades da economia brasileira. Muitos fatores contribuem para esta triste realidade e não nos cabe aqui discutí-los. Cabe apenas mencionar que, nesse contexto, o trabalho aqui apresentado representa uma modesta contribuição. Ele se refere ao estudo de modelos teóricos que visam entender as propriedades elétricas de dispositivos que possuem como camada ativa polímeros conjugados, visando sobretudo a fabricação de diodos emissores de luz (LEDs) orgânicos. Em virtude da facilidade de processamento dos materiais poliméricos, as etapas envolvidas na confecção de tais dispositivos são pouco dispendiosas em termos de custos, o que pode reduzir dramaticamente o preço dos LEDs poliméricos em relação aos diodos emissores de luz inorgânicos. As vantagens da utilização de polímeros para a fabricação de LEDs não se restringem, entretanto, a aspectos meramente econômicos, mas representam igualmente avanços técnicos importantes: o uso desses materiais viabiliza a construção de dispositivos que emitem luz em várias cores e que possuem grandes áreas emissoras. Tais inovações são extremamente difíceis de serem obtidas com o uso dos materiais tradicionalmente empregados na construção de LEDs, os semicondutores inorgânicos.

Tantos atrativos vêm incentivando as pesquisas nesta área, inclusive com fortes investimentos de grandes empresas multinacionais como a IBM, a Lucent Technologies, a Philips, a Xerox, a Siemens, entre outras. Apesar desse grande interesse, muito deve ser feito antes que a tecnologia dos LEDs de polímeros se materialize em produtos

comercialmente viáveis e de uso corriqueiro no cotidiano das pessoas: os dispositivos poliméricos apresentam ainda baixa durabilidade em condições de uso e pequena potência luminosa, quando comparados aos produtos similares inorgânicos.

Não se poderia deixar de citar que o estudo dos dispositivos poliméricos possui, além de tudo, uma grande importância acadêmica, por poder revelar os mecanismos intrínsecos que geram as propriedades óticas e elétricas interessantes destes materiais. Particularmente o estudo de polímeros conjugados pode lançar luz sobre o problema extremamente interessante do comportamento de sistemas eletrônicos em condutores de baixa dimensionalidade, sobre o fenômeno de localização em potenciais aleatórios, típico de sistemas desordenados, os efeitos de correlação elétron-elétron e interação elétron-fônon.

O conteúdo dessa tese reflete parte da evolução das idéias que nortearam o desenvolvimento das atividades de pesquisa dentro do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da Universidade Federal do Paraná. Desde 1995, primeiro como aluno de mestrado e depois de doutorado, tive a oportunidade de presenciar o crescimento deste grupo, começando pela iniciativa pioneira e corajosa do Prof. Ivo A. Hümmelgen, passando pelo trabalho com fervor quase religioso, ante ao cepticismo dos incrédulos, da Dra. Lucimara S. Roman. De lá para cá os esforços de muitos, como os da Ana Cláudia Arias, do Joaquim R. de Lima, e mais recentemente da Juliana I. Krainski, entre outros, apenas para citar aqueles cujos trabalhos acompanhei mais de perto, ajudaram para que este grupo se consolidasse. Uma boa parte do que está contido nas páginas que se seguem é também fruto do trabalho dessa gente dedicada.

Marlus Koehler

Índice

Apresentação.....	página vii
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xi
1. Introdução	
1.1 Considerações Gerais.....	1
1.2 O Contexto no qual se Insere este Trabalho.....	4
1.3 Conceitos Fundamentais	
1.3.1 Polímeros Conjugados.....	11
1.3.2 Mecanismos de Injeção.....	22
1.3.3 Condutividade Elétrica Limitada pelo Transporte.....	25
1.4 Organização do Trabalho.....	30
2. A Corrente de Tunelamento Dependente da Temperatura: Um Método para a Determinação da Altura de Barreira em Interfaces Metal/Polímero	
2.1 Introdução.....	32
2.2 Modelo.....	36
2.3 Aplicação aos Dados Experimentais.....	46
2.4 Fatores que Podem Influenciar na Determinação da Altura de Barreira.....	58
2.5 Considerações Finais.....	64
3. Tunelamento pela Junção Metal/Óxido/Polímero: Conseqüências na Injeção de Carga em Dispositivos Poliméricos	
3.1 Introdução.....	65
3.2 Modelo.....	66
3.3 Limites de Aplicabilidade do Modelo e Análise de Equação para a Densidade de corrente.....	75
3.4 Resultados e Discussão.....	80
3.5 Considerações Finais.....	91

4. A Corrente de Tunelamento Limitada por Carga Espacial	
4.1 Introdução.....	93
4.2 O Modelo de Tunelamento Limitado por Carga Espacial com Distribuição de Carga Espacial Homogênea.....	95
4.3 O Modelo de Tunelamento Limitado por Carga Espacial com Distribuição de Carga Espacial Dependente da Posição.....	105
4.4 Comparação com Dados Experimentais.....	120
4.5 Considerações Finais.....	128
5. A Injeção Bipolar por Tunelamento em Dispositivo Polimérico Emissor de Luz com Camada Única: Solução Analítica Usando a Aproximação Regional	
5.1 Introdução.....	130
5.2 Modelo.....	132
5.3 Resultados e Discussão.....	149
5.4 Comparação com Resultados Numéricos e Experimentais.....	176
6. Conclusões	
6.1 Capítulo 2.....	183
6.2 Capítulo 3.....	184
6.3 Capítulo 4.....	185
6.4 Capítulo 5.....	187
6.5 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	188
7. Apêndice A.....	190
8. Apêndice B – Lista de Publicações.....	192
9. Referências Bibliográficas.....	193

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Lista das principais abreviaturas utilizadas neste trabalho.

Alq₃ – tris(8-hidroxi-quinolino)alumínio.

BEH-PPV – poli[2,5-bis-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno-vinileno].

DO-PPP - poli(2-deciloxi-1,4-fenileno).

FN – Referente à teoria do tunelamento de Fowler-Nordheim.

HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado.

IB – Injeção balanceada.

ITO – óxido de índio-estanho.

I-V – referente à medida de corrente elétrica em função da tensão.

j-V – referente à medida da densidade de corrente em função da tensão.

LEDs – Diodos emissores de luz.

LUMO - Orbital molecular mais baixo desocupado.

MEH-PPV – poli[2-metoxi,5-(2'-etil-hexoxi) – 1,4 – fenileno-vinileno].

NB – Injeção não balanceada.

OLEDs – Diodos emissores de luz com camada ativa de polímero.

PFO – poli (9,9-dioctilfluoreno).

PPV - poli (p-fenileno-vinileno).

SCLC – Teoria da condutividade elétrica limitada por carga espacial.

SCTC – Densidade de corrente de tunelamento limitado por carga espacial.

Lista dos principais símbolos utilizados neste trabalho.

a – espessura da camada de óxido (capítulo 3).

b – razão entre as mobilidades de arraste de elétrons e buracos.

d - espessura da camada de polímero (ou semiconductor). Espessura do dispositivo (capítulo3).

g – densidade adimensional de buracos livres.

h – constante de Planck.

I – Corrente elétrica.

I_e – Energia de ionização.

j – densidade de corrente elétrica.
 k – constante de Boltzmann.
 l – densidade adimensional de elétrons livres.
 m – massa específica do portador de carga ou massa do elétron livre. Quando na forma $j \propto V^m$, representa um número maior ou igual a 1.
 n – densidade de elétrons livres (na seção 4.2 do capítulo 4 é igual a densidade de elétrons injetados).
 n_i – densidade de elétrons injetados.
 n_0 – densidade de elétrons livres do equilíbrio térmico.
 p – densidade de buracos livres.
 q – carga elétrica elementar.
 r – constante de recombinação.
 T – temperatura absoluta.
 u – intensidade de campo elétrico adimensional. Coordenada de dimerização (Capítulo 1).
 U – energia potencial.
 V – diferença de potencial elétrico entre os eletrodos.
 V_{int} – potencial elétrico intrínseco existente em um dispositivo metal/polímero/metal.
 w – posição adimensional.
 W – energia de uma partícula associada à coordenada x .
 x_1 – distância mínima de tunelamento (Capítulo 4). Coordenada do plano de fronteira entre as regiões I e II.
 x_2 – coordenada do plano de fronteira entre as regiões II e III.
 x_3 – coordenada do plano de fronteira entre as regiões III e IV.
 β – $(kT)^{-1}$.
 γ – $2(2m\phi)^{1/2} / (q\hbar\xi)$ [Capítulo 2]; $2\pi(2m\phi)^{1/2} / (q\beta\hbar\xi)$ [Capítulos 4 e 5].
 ε – constante dielétrica. Energia total das partículas (capítulo 2).
 ε_r – razão entre as constantes dielétricas do polímero e do óxido.
 μ – mobilidade de arraste sob ação de um campo elétrico dos portadores de carga.
 μ_{eff} – mobilidade efetiva.
 μ_p – mobilidade de arraste de buracos.
 μ_n – mobilidade de arraste de elétrons.
 μ_R – mobilidade de recombinação ($\varepsilon r / 2q$).

$V_p - \mu_p / \mu_R$.

$V_n - \mu_n / \mu_R$.

ξ - intensidade de campo elétrico.

ζ - potencial eletroquímico.

ϕ - potencial elétrico.

φ - altura de barreira de energia potencial presente na interface metal/polímero ou metal/semicondutor.

χ - afinidade eletrônica. No capítulo 3 representa o potencial que fornece a diferença entre as afinidades eletrônicas do óxido e do polímero.

ψ - Função trabalho de um material.

\mathcal{G} - potencial elétrico adimensional.

1. Introdução

1.1 Considerações Gerais

O interesse pelo estudo das propriedades elétricas de polímeros conjugados remonta ao final dos anos setenta, quando foi observado que o poliacetileno quimicamente dopado podia apresentar alta condutividade elétrica[1]. O interesse inicial nestes materiais, para além das questões académicas, residia na promessa de confecção de condutores elétricos extremamente baratos, de grande estabilidade mecânica e fácil processabilidade [2]. Os condutores feitos de polímero mostraram-se, contudo, instáveis eletricamente em condições atmosféricas[3], devido à sua grande reatividade com as espécies químicas presentes no ar, notadamente o oxigênio[4]. Apesar disso, os polímeros condutores têm encontrado um número elevado de aplicações, como na fabricação de placas de circuito impresso e de embalagens que apresentam proteção eletrostática[3].

As propriedades elétricas singulares dos polímeros conjugados originam-se da alternância de ligações duplas e simples existente ao longo de sua cadeia. Essa alternância representa a sobreposição dos orbitais eletrônicos p_z , o que cria um sistema eletrônico delocalizado por ela distribuído[5]. Ademais, a interação entre as cadeias poliméricas é extremamente baixa quando comparada às interações existentes dentro da própria cadeia. Isto faz com que estes materiais apresentem um forte caráter unidimensional. Assim, uma excitação eletrônica dentro da cadeia polimérica pode ser acompanhada de uma distorção elástica da mesma (o chamado acoplamento elétron-fônon é extremamente pronunciado), de maneira que muitas propriedades elétricas dos polímeros conjugados tenham caráter diverso daqueles encontrados em materiais inorgânicos[6]. Finalmente, dependendo do grau de dopagem do polímero, ele pode se comportar como um condutor ou um semicondutor elétrico, característica que potencializa o seu emprego em diversas aplicações tecnológicas[1, 3].

Com a descoberta mais recente (1990) do fenômeno da eletroluminescência (emissão de luz mediante excitação elétrica) em polímeros conjugados[7], abriu-se a possibilidade de construção de diodos emissores de luz (LEDs) utilizando estes materiais. As vantagens resultantes da fácil processabilidade, estabilidade e

flexibilidade mecânica faz com que os LEDs poliméricos sejam extremamente atrativos para o seu emprego na indústria eletrônica e optoeletrônica.

A natureza do processo de transformação de energia elétrica em luminosa é diferente em um LED de polímero em relação ao dispositivo similar inorgânico. No primeiro, os portadores de carga não se espalham por vastas extensões da camada ativa do dispositivo. Antes, podem se localizar em apenas uma molécula ou grupos de moléculas em um dado instante. Já no segundo, os portadores de carga apresentam funções de onda bastante delocalizadas, podendo se espalhar por muitos átomos da rede cristalina. Assim, o processo de recombinação radiativa em LEDs de polímero não é muito influenciado pela presença de impurezas e defeitos na camada ativa, em contraste com os LEDs inorgânicos, que exigem redes cristalinas com alto grau de perfeição[8]. Resulta que os dispositivos orgânicos exigem técnicas menos sofisticadas de fabricação, o que reduz dramaticamente o seu custo. Como comparação, o custo por área ativa de um LED inorgânico está na casa dos US\$100 – 1000/cm², enquanto que num LED orgânico esse preço cai para US\$1-10/cm²[8]. Além do baixo custo, outra vantagem do dispositivo polimérico está na capacidade de se controlar o comprimento de onda (cor) da emissão luminosa, através da modificação do comprimento de conjugação médio da cadeia[3]. Este processo pode ser realizado, por exemplo, pela simples substituição das substâncias orgânicas ativas ao longo da coluna polimérica, o que abre a possibilidade de fabricação de painéis orgânicos multicoloridos utilizando uma mesma matriz de polímero (já existe menção na literatura da fabricação de LEDs poliméricos multicoloridos com razoável eficiência[9]). Num semiconductor tradicional, a mudança na cor exige a alteração na composição da liga que serve como zona ativa, sem alterar significativamente a estrutura cristalina do dispositivo, o que é um problema de engenharia dos materiais extremamente complicado[8].

Apesar do que foi dito no parágrafo anterior, os LEDs de polímero ainda apresentam baixa eficiência (elétron/fóton), potência luminosa e pequena durabilidade quando comparados aos dispositivos inorgânicos (um LED inorgânico possui um tempo de vida entre 10⁵ e 10⁶ horas de operação a 80% do brilho máximo, enquanto que os melhores LEDs de polímero atingem 6 × 10⁴ horas de operação a 50% do brilho máximo sob encapsulamento[8]). Todos os potenciais benefícios de sua utilização, contudo, têm motivado pesquisas que visam elucidar os processos físicos que governam o seu funcionamento, com o interesse de aumentar a performance e o tempo de vida útil desses dispositivos. O funcionamento de um LED de polímero abrange a injeção de

portadores de carga (elétrons no cátodo, usualmente um metal de baixa função trabalho, e buracos no ânodo, usualmente um metal de alta função trabalho), seu transporte e recombinação ao longo do filme polimérico, mediante a aplicação de um campo elétrico externo entre os eletrodos do dispositivo, que geralmente estrutura-se em camadas na forma metal/polímero/metal. A Figura (1-1)(a) ilustra a conformação típica de um LED polimérico (no transcorrer deste trabalho, a referência a dispositivo polimérico indica um dispositivo com a estrutura como a apresentada nessa figura). Já a Figura (1-1)(b) faz uma representação do mecanismos físicos responsáveis pelo funcionamento desses dispositivos.

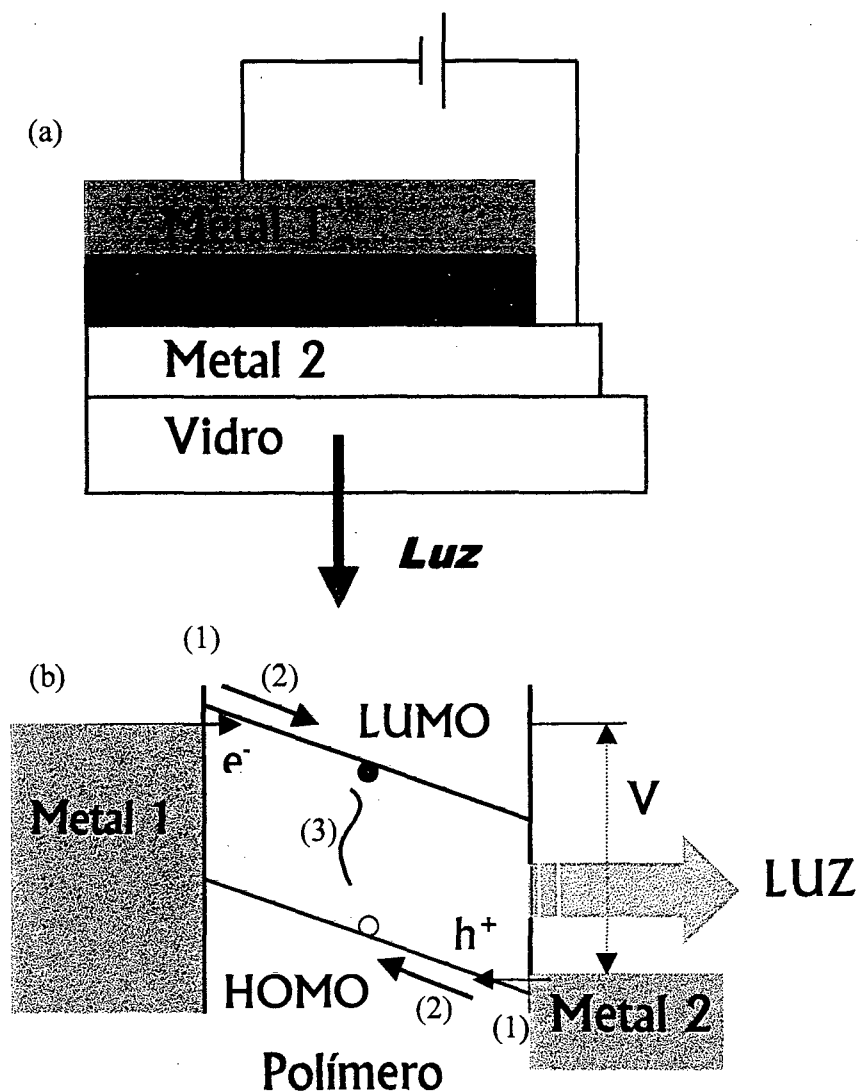


Figura (1-1). (a) Estrutura esquemática de um LED de polímero; (b) Esquema de bandas de energia para o sanduíche metal/polímero/metal submetido a uma tensão V , representando os mecanismos de funcionamento de um LED. (1) Injeção de carga de elétrons no orbital molecular mais baixo desocupado [LUMO] e buracos no orbital molecular mais alto ocupado [HOMO]; (2) Transporte; (3) Recombinação.

1.2 O Contexto no qual se Insere este Trabalho

Apesar de estarem sujeitos à intensas investigações, os processos de injeção e transporte de portadores de carga, que determinam as propriedades elétricas de dispositivos poliméricos, permanecem pouco entendidos. Um dos primeiros estudos detalhados da característica da densidade de corrente elétrica em função da tensão entre os eletrodos (j - V) de LEDs de PPV (PPV: poli p-fenileno-vinileno) foi realizada em 1993 por Mark e colaboradores para vários eletrodos metálicos e temperaturas[1]. Devido a ausência de dependência da corrente com a temperatura na região de altos campos elétricos aplicados, sugeriu-se que neste regime a corrente elétrica é dominada pela injeção, através do mecanismo de emissão de campo, de buracos na interface eletrodo/polímero. Em baixos campos, a densidade de corrente é aparentemente limitada por carga espacial[10].

Em 1994, um trabalho experimental sistemático foi realizado por Parker[11] através da medição da característica j - V de dispositivos constituídos por MEH-PPV [MEH-PPV: poli(2-metoxi,5-(2'-etil-hexoxi)-1,4-fenileno-vinileno)] com condutividade elétrica dominada pela injeção e transporte de um único tipo de portador de carga (dispositivos “de apenas buracos” ou “de apenas elétrons”, conforme sejam neles dominantes os portadores positivos e negativos, respectivamente). Tais sistemas, bastante úteis para esclarecer os mecanismos envolvidos na operação dos LEDs, são construídos escolhendo-se os contatos injetores de maneira que a barreira de energia potencial para a injeção de um tipo de portador seja muito maior que para a injeção do outro. No intervalo de altos campos elétricos, estas medidas foram interpretadas utilizando a teoria de Fowler-Nordheim[12], assumindo que o fator limitante da condutividade elétrica em dispositivos poliméricos é a injeção por tunelamento dos portadores de carga através da barreira de energia potencial triangular existente na interface metal/polímero. As alturas de barreira obtidas pelo ajuste da teoria aos dados experimentais estão em bom acordo com os valores preditos através da função trabalho dos eletrodos[11]. No intervalo de baixos campos aplicados, todavia, os dados experimentais desviam do comportamento previsto pela teoria de Fowler-Nordheim, fato que foi atribuído a efeitos de carga espacial[10], à contribuição da emissão termiônica nesta região[11] ou a efeitos de curvamento das bandas na interface[13]. A teoria de Fowler-Nordheim foi ainda empregada com sucesso para explicar os dados

experimentais medidos por uma série de autores, utilizando diferentes dispositivos[14-28], nos quais também foram observados os desvios dessa teoria na região de baixos campos elétricos aplicados. Em 1996, o grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos da Universidade Federal do Paraná desenvolveu um método de determinação da altura de barreira de energia potencial presente na interface metal/polímero, baseado na teoria de Fowler-Nordheim para a injeção de portadores de carga[17,19,20]. Esse procedimento têm a virtude de permitir obter a altura de barreira em dispositivos cujos eletrodos compõem-se de metais diferentes, sem o conhecimento da massa específica do portador de carga ou a espessura do filme polimérico.

As alturas de barreira estimadas para a interface metal/polímeros são bastante baixas, da ordem de décimos de eV[11,17,19,20]. Assim, utilizando a pequena dependência da densidade de corrente de tunelamento com a variação da temperatura, explicou-se os desvios da teoria de Fowler-Nordheim na região de baixos campos elétricos aplicados entre os eletrodos[29] (ver capítulo 2 desse trabalho). Da aplicação da teoria do tunelamento dependente da temperatura derivou-se um segundo método de determinação da altura de barreira na junção metal/polímero que, como o primeiro, baseado na teoria de Fowler-Nordheim, não necessita do conhecimento prévio da massa específica do portador de carga nem da espessura do filme polimérico para sua utilização. Este procedimento têm a vantagem de poder ser aplicado para dispositivos com eletrodos constituídos do mesmo metal e empregando uma única medida da característica $j - V$ do dispositivo (no método anterior há a necessidade de se medir esta característica através dos dois eletrodos que constituem a amostra). Demonstrou-se que ambos os métodos fornecem valores bastante coerentes para a altura de barreira, em um conjunto amplo de dispositivos[22, 23, 27, 29].

Tanto a teoria de Fowler-Nordheim quanto a teoria da injeção por tunelamento dependente da temperatura prevêm, entretanto, magnitudes da densidade de corrente elétrica várias ordens de grandeza maiores que as medidas em dispositivos poliméricos[1,11,21,29-31]. Davids e colaboradores[21] consideraram tal disparidade como originária da baixa mobilidade dos portadores de carga em materiais poliméricos, o que produz uma corrente de refluxo do polímero em direção ao eletrodo, diminuindo, portanto, a corrente efetiva que atravessa o dispositivo. Tal discrepância foi ainda atribuída à presença de defeitos conformacionais na cadeia polimérica, que produzem descontinuidades nos níveis de energia do polímero acessíveis ao tunelamento[29] e à oxidação dos eletrodos[30,31] (ver capítulo 3 desse trabalho).

A característica de densidade de corrente como função da tensão de alguns dispositivos do tipo ITO(ITO: óxido de índio-estanho)/PPV/Al foi modelada utilizando a emissão termoiônica através de uma barreira Schottky formada na interface do polímero com o alumínio[1,32]. A densidade de dopantes estimada nestas amostras, porém, é muito elevada, algumas ordens de grandeza maior que o estimado para outros dispositivos[1]. Por fim, as peculiaridades do problema da injeção de portadores de carga em meios desordenados como polímeros conjugados foi estudado por uma série de autores[33-35].

Ao contrário do narrado até agora, em muitos dispositivos poliméricos foi constatado que a condutividade elétrica não é limitada pela injeção de portadores através dos eletrodos, mas sim pelo seu transporte ao longo do filme de polímero. Em 1990, Horowitz e colaboradores observaram, em baixas tensões, uma variação linear da densidade de corrente com o potencial aplicado entre os eletrodos na característica $j - V$ de dispositivos com estrutura Au/ α -sexithionil/Au[36]. Esse comportamento deriva da condutividade ôhmica dos portadores de carga livres presentes na amostra. Em altas tensões aplicadas, a corrente cresce com o quadrado do potencial, correspondendo a uma condutividade elétrica limitada por carga espacial (SCLC). Esse tipo de condutividade também foi constatada em amostras constituídas por polímeros transportadores de buracos[37].

Um aumento da densidade de corrente com o quadrado da tensão entre os eletrodos, em conformidade com o transporte de portadores limitado por carga espacial, foi igualmente observado em dispositivos “de apenas buracos” elaborados com PPV[10,38]. A densidade de corrente nos dispositivos “de apenas elétrons” é muito menor do que naqueles onde predominam os portadores positivos. Isso foi interpretado como devido a presença de uma forte concentração de armadilhas de elétrons no PPV em concordância com medidas de tempo-de-vôo anteriormente realizadas nesse polímero[39]. A característica $j - V$ dos dispositivos “de apenas elétrons” mostrou-se compatível com o modelo de condutividade limitada por carga espacial com a presença de uma distribuição exponencial de armadilhas de carga na banda proibida do PPV[10,38].

Correntes limitadas por carga espacial foram observadas em um conjunto bastante grande de dispositivos poliméricos[40-49], resultado da baixa mobilidade de arraste dos portadores de carga em polímeros, e não há dúvida de que seu efeito tem papel fundamental na determinação de propriedades elétricas desses dispositivos.

Devido à desordem presente nos materiais essencialmente amorfos com os quais se confeccionam os LEDs poliméricos, o efeito de carga espacial é muitas vezes acompanhado por uma dependência da mobilidade dos portadores com o campo elétrico aplicado [34,50-55]. O efeito da carga espacial nos dispositivos também foi atribuído ao transporte de pôlarons entre os segmentos conjugados do filme polimérico[56].

As conseqüências da presença de uma barreira para a injeção de portadores de carga na interface metal/polímero, sobre o efeito de carga espacial em dispositivos com condutividade elétrica dominada por um único tipo de portador, foram primeiro discutidas teoricamente por Blom e colaboradores[10,38], com o auxílio da teoria da emissão termoiônica-difusão de Crowell e Sze[57]. Um modelo numérico bastante geral foi proposto por Davids *et al.*[58] para descrever as propriedades elétricas de LEDs poliméricos, incluindo a injeção termoiônica, a injeção por tunelamento, a corrente de refluxo e a mobilidade dependente do campo, além do efeito de carga espacial. Este modelo foi aplicado para explicar alguns dados experimentais medidos em dispositivos com condutividade dominada por um único tipo portador, constituídos por MEH-PPV[58,59]. Deduz-se que, conforme a altura de barreira presente na interface metal/polímero, os dispositivos podem ter a condutividade elétrica limitada ou pela injeção de portadores na interface, ou pelo seu transporte (através do efeito de carga espacial) ao longo do filme polimérico, ou pelos dois processos simultaneamente. Em 1998, a discussão proposta por Blom foi retomada por Kawabe e colaboradores[31] para o caso da injeção por tunelamento, através da teoria de Fowler-Nordheim, porém sem uma tentativa de aplicação da teoria à dados experimentais. Recentemente publicou-se um estudo relacionando os valores da altura de barreira na interface metal/polímero e a mobilidade de arraste do portador de carga, com a prevalência de correntes limitadas pela injeção ou transporte desses portadores em dispositivos poliméricos [60].

Uma explicação para a discrepância entre as magnitudes da densidade de corrente estimadas através da teoria da injeção por tunelamento e as observadas experimentalmente foi proposta calculando o efeito da carga espacial na inibição deste tipo de injeção [61] (ver capítulo 4 deste trabalho). Porém, esse cálculo, baseado em uma aproximação feita anteriormente por Geppert[62] para semicondutores inorgânicos, é incapaz de reproduzir os resultados da teoria SCLC no limite de altas tensões aplicadas entre os eletrodos. Uma teoria da injeção por tunelamento limitada por carga espacial mais razoável pode ser obtida recorrendo-se à aproximação regional[63] (ver capítulo 4). Além de englobar a teoria SCLC como caso particular, esse novo

procedimento é capaz de explicar a magnitude da densidade de corrente e a característica $j - V$ medida em alguns dispositivos de MEH-PPV na região de altos campos elétricos aplicados, mostrando a correlação existente entre as alturas de barreira formadas na interface metal/polímero e a função trabalho do eletrodo injetor de buracos[64] (ver capítulo 4).

A modelação matemática das propriedades elétricas de LEDs poliméricos é uma tarefa desafiadora uma vez que tanto os níveis de energia[65], quanto as mobilidades dos portadores de carga e a sua natureza, passando pela estrutura detalhada das interfaces nesses dispositivos são ainda pouco conhecidos[1]. Como complicador, muitos parâmetros importantes variam entre diferentes polímeros e mesmo entre diferentes amostras do mesmo polímero[1]. Uma das primeiras tentativas de simulação matemática do funcionamento de LEDs poliméricos ocorreu em 1995, quando Davids e colaboradores[66] valeram-se de um modelo contínuo para descrever os níveis de energia existentes no filme polimérico, a fim de se determinar as características elétricas dos dispositivos em situações em que há pequena injeção de portadores. No ano de 1997, Blom e colaboradores[67] resolveram numericamente as equações referentes à injeção bipolar (de elétrons e buracos), assumindo que esse processo é limitado pela difusão nos contatos. Considerou-se ainda que os elétrons no polímero são aprisionados por uma distribuição exponencial de armadilhas e que as mobilidades de elétrons e buracos livres são iguais e dependentes do campo elétrico aplicado. Da aplicação do modelo aos dados experimentais conclui-se que, no regime de baixos campos elétricos, a maior parte da emissão luminosa provém de regiões próximas ao cátodo metálico e que a baixa eficiência dos dispositivos nestas condições resultava de um grande número de recombinações não radiativas induzidas pela interface metal/polímero[10,67]. Esse mesmo modelo foi também empregado para se pesquisar a natureza do fenômeno de recombinação dos portadores de carga em um dispositivo polimérico. Pela variação da magnitude da densidade de corrente entre dispositivos onde a condutividade elétrica é dominada por único tipo de portador e àqueles em que há a injeção dos dois portadores, pode-se verificar que a recombinação em LEDs poliméricos é do tipo de Langevin[10,68].

Kawabe e colaboradores[30,31] também integraram numericamente as equações referentes a injeção bipolar, mas considerando o filme polimérico como um isolante perfeito e a injeção de portadores como consequência do processo de tunelamento do tipo Fowler-Nordheim através da barreira de energia potencial presente na interface

metal/polímero. A partir desta análise é possível descrever o perfil de intensidade do campo elétrico, densidade de portadores e luminosidade no interior da camada polimérica e comparar a eficiência de diferentes dispositivos em função das alturas de barreira no cátodo e ânodo e das mobilidades de arraste dos portadores de carga[31]. Demonstrou-se claramente que a distribuição de emissão luminosa é função apenas da razão entre as mobilidades de elétrons e buracos.

Utilizando o método analítico de integração das equações que governam o processo de injeção bipolar desenvolvido por Parmenter e Ruppel[69], Scott e colaboradores[70] reproduziram com sucesso dados experimentais medidos em LEDs de MEH-PPV. Demonstrou-se, portanto, que as simplificações que permitem a solução analítica do problema da dupla injeção, como o desprezo da contribuição da densidade de corrente de difusão em relação à corrente de arraste, a desconsideração da existência de armadilhas de carga no polímero e a proposição de que a mobilidade dos portadores de carga é independente do campo, não são muito severas para descrever as propriedades elétricas de LEDs poliméricos de camada única[70]. Em trabalhos posteriores, utilizando a determinação das condições de contorno do problema através de iterações numéricas, este formalismo foi estendido para incluir as correntes de difusão e formas explícitas de injeção, como o tunelamento tipo Fowler-Nordheim[71] e a emissão termoiônica com mobilidade dependente do campo[72]. Tal procedimento permitiu a discussão dos parâmetros que controlam a eficiência dos LEDs (altura de barreira nas interfaces e mobilidade dos portadores) [71] e demonstrou que o perfil de luminosidade ao longo da camada ativa do dispositivo, à medida que a tensão aplicada aumenta[72], concentra-se nas vizinhanças do eletrodo que injeta o portador com menor mobilidade.

Crone e colaboradores[73] empregaram o modelo proposto por Davids[58] para simular as características elétricas de uma série de LEDs poliméricos hipotéticos de camada única, com diferentes alturas de barreira no cátodo e no ânodo e diferentes mobilidades dos portadores de carga. Observou-se que os dispositivos nos quais a injeção do portador com maior mobilidade é limitada pela presença de uma barreira de energia potencial necessitam de tensões maiores para atingir um mesmo valor de densidade de corrente que aqueles em que sua injeção é ôhmica. O modelo também demonstrou que, para uma determinada densidade de corrente, existe uma espessura ótima do dispositivo afim de que se atinja máxima eficiência em potência de emissão. Constatou-se ainda que os LEDs mais eficientes apresentam injeção ôhmica dos

portadores de carga e mobilidades de elétrons e buracos bastante próximas[73]. Em trabalho subsequente, este modelo foi empregado para ajustar os dados experimentais em dispositivos dominados por um único tipo de portador e os parâmetros resultantes utilizados para reproduzir medidas realizadas em amostras onde há injeção bipolar [59].

J. Shen e J. Yang[74], utilizando um procedimento numérico similar ao empregado na Ref.[68], simularam o comportamento elétrico de LEDs nos quais a camada polimérica apresenta uma alta densidade de armadilhas, tanto para elétrons quanto para buracos, com distribuição energética exponencial em relação aos níveis de energia do polímero. Resulta que o transporte de portadores ao longo da amostra é severamente limitado pela carga espacial capturada nestas armadilhas. Devido a grande carga espacial ali presente, a zona de recombinação afasta-se das regiões próximas ao eletrodo emissor do portador com menor mobilidade, em relação às simulações que desprezam a existência de armadilhas.

Como se constata da discussão acima, existe uma profusão de modelos numéricos para descrever as propriedades elétricas de LEDs de polímero. Os modelos analíticos são raros: além da teoria proposta por Scott e colaboradores[70], merece destaque o trabalho de Khrantchenkov *et al.* [75] para a simulação das propriedades de LEDs de bicamada (recentemente um modelo numérico para a descrição deste problema foi igualmente proposto[76]). Embora os modelos numéricos sejam bastante bons em fornecer informações a respeito da física envolvida no funcionamento dos LEDs de polímeros e subsídios para aumentar a sua eficiência, a aplicação dessas teorias é difícil e demorada para aqueles não familiarizados com as técnicas numéricas utilizadas para implementá-las. Tais teorias tornam-se, assim, produto de utilização exclusiva dos grupos de pesquisa que as desenvolveram. Isto sem mencionar que integrações numéricas envolvem custos em termos de tempo computacional. Com a proposta de se deduzir uma teoria de rápida aplicação aos dados experimentais, propôs-se um modelo analítico para simular as propriedades elétrica de LEDs poliméricos, baseado na aproximação regional e assumindo as mesmas hipóteses simplificadoras aventadas na Ref.[70]. Esse modelo considera que os portadores de carga são injetados por tunelamento através das barreiras de energia presentes na interface metal/polímero e é descrito no capítulo 5 deste trabalho.

A magnitude da altura de barreira de energia potencial formada na interface metal/polímero é um fator crucial na determinação da performance de LEDs poliméricos. Assim, a previsão desta grandeza, a partir da determinação (experimental

ou através de cálculos de química quântica) dos níveis de energia existentes no polímero para a injeção de carga e do conhecimento da função trabalho do eletrodo injetor, é bastante desejável para a engenharia de confecção destes dispositivos. Na prática, entretanto, as técnicas experimentais disponíveis para a determinação desses níveis de energia fornecem valores muito dispersos[3]. Já os cálculos de química quântica são realizados para o polímero na fase gasosa, o que não leva em conta os efeitos de polarização presentes no estado sólido[17]. Desta forma, fatores de correção devem ser aplicados para a interpretação de tais cálculos em filmes poliméricos, o que diminui sua confiabilidade. Aliado a estes problemas, efeitos como a existência de dipolos na interface, ou mesmo possíveis reações entre o metal e o polímero ou a difusão dos átomos metálicos na camada polimérica podem afetar severamente os níveis de energia presentes na interface metal/polímero[1,77,78]. Cresce então em importância as técnicas de determinação da altura de barreira que utilizam amostras fabricadas e operando sob condições próximas àquelas esperadas para um LED de polímero, como o método proposto no próximo capítulo. Porém, antes de iniciarmos esta discussão, convém revisar rapidamente alguns conceitos necessários para um claro entendimento deste trabalho. O leitor interessado em aprofundar tais assuntos poderá fazê-lo através das obras aqui citadas.

1.3 Conceitos Fundamentais

1.3.1 Polímeros Conjugados

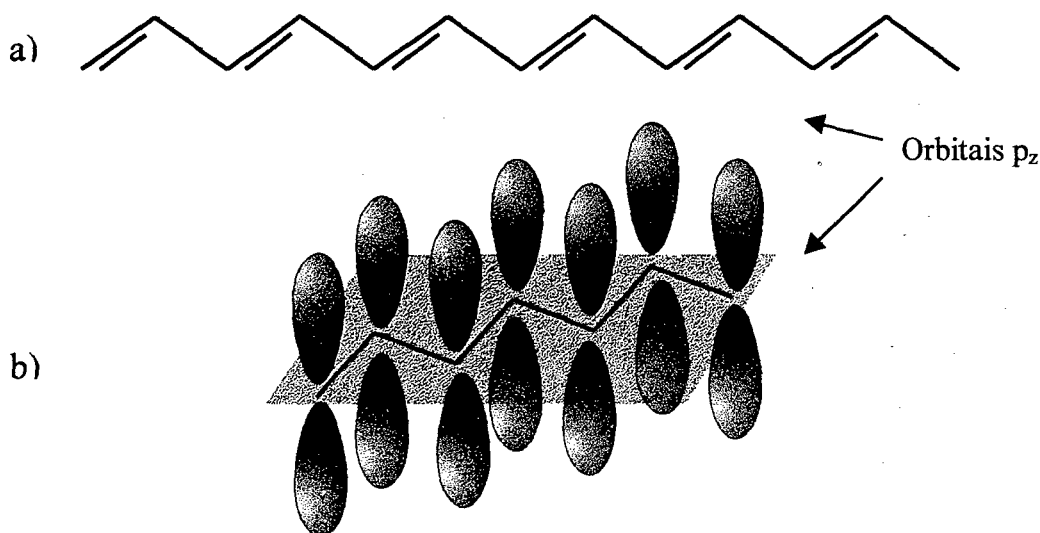


Figura (1-2). (a) Seqüência de ligações curtas (dupla) e longas (simples) ao longo da cadeia do *trans*-poliacetileno. (b) Representação da cadeia do *trans*-poliacetileno. Os orbitais p_z possuem direção perpendicular ao plano determinado pela cadeia.

A primeira questão básica e essencial quando se deseja estudar LEDs poliméricos é entender qual a origem das propriedades elétricas interessantes dos polímeros conjugados. Para a resposta desta questão convém apelar-se ao polímero conjugado mais simples, o *trans*-poliacetileno [ver Figura (1-2)(a)]. Este material compõe-se de uma cadeia linear de unidades CH. Três dos quatro elétrons de valência do carbono encontram-se em orbitais hibridizados sp^2 , sendo dois formando ligações do tipo σ com os átomos de carbono adjacentes (o que gera a coluna polimérica) e o terceiro se unindo a um átomo de hidrogênio. O ângulo ótimo que minimiza a energia destas ligações é de 120° . O elétron restante está localizado em um orbital com simetria $2p_z$, cujos lóbulos de densidade de probabilidade são perpendiculares ao plano definido pelas ligações que constituem a coluna do polímero[5](Figura (1-2)(b)). Estes orbitais interagem entre si formando ligações do tipo π . Considerando que os grupos CH formam um potencial com periodicidade igual a a (a distância entre as ligações carbono-carbono), o sistema π poderia ser descrito como uma banda de energia parcialmente cheia[5], uma vez que cada um desses grupos contribui com apenas um elétron por célula unitária, determinada por um vetor de rede recíproca de módulo π/a [6]. Contudo, como será visto na seqüência, isto não implica que o *trans*-poliacetileno seja necessariamente um metal.

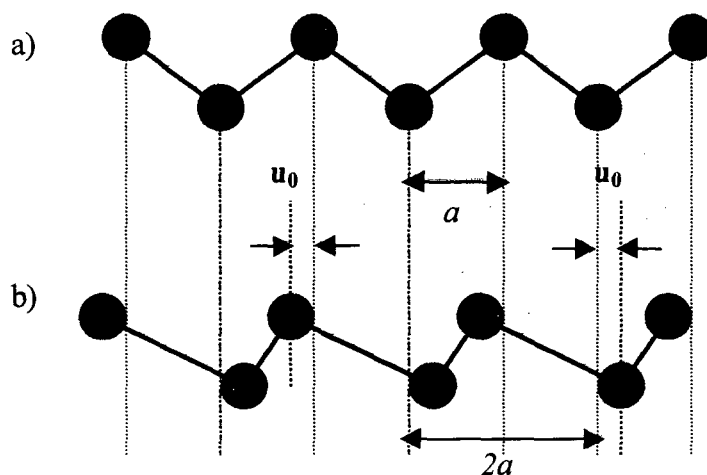


Figura (1-3) (a) Esquema da cadeia do *trans*-poliacetileno (a) antes da dimerização; (b) após a dimerização. u é a coordenada que mede o afastamento do átomo de carbono de sua posição não dimerizada.

O método mais utilizado para o cálculo da estrutura de bandas do *trans*-poliacetileno é o modelo Su-Schrieffer-Heeger, ou SSH[5,79]. Nesse formalismo, as ligações C-C na coluna polimérica são consideradas como molas com uma constante elástica K . Os elétrons π , por sua vez, são tratados pela aproximação “de elétrons fortemente ligados” (“tight binding”), utilizando a condição de contorno periódica para um número N de grupos CH. A correlação elétron-elétron é desprezada. Já a interação elétron-fônon, muito importante para a descrição destes sistemas, é incorporada à teoria assumindo que a variação da integral que relaciona os estados energéticos pertencentes a grupos CH adjacentes é linear para uma pequena translação dos átomos de carbono em torno de sua posição não dimerizada (ver Figura 1-3). A posição não dimerizada é aquela em que existe um grupo CH por célula unitária, igualmente espaçados pelo comprimento a .

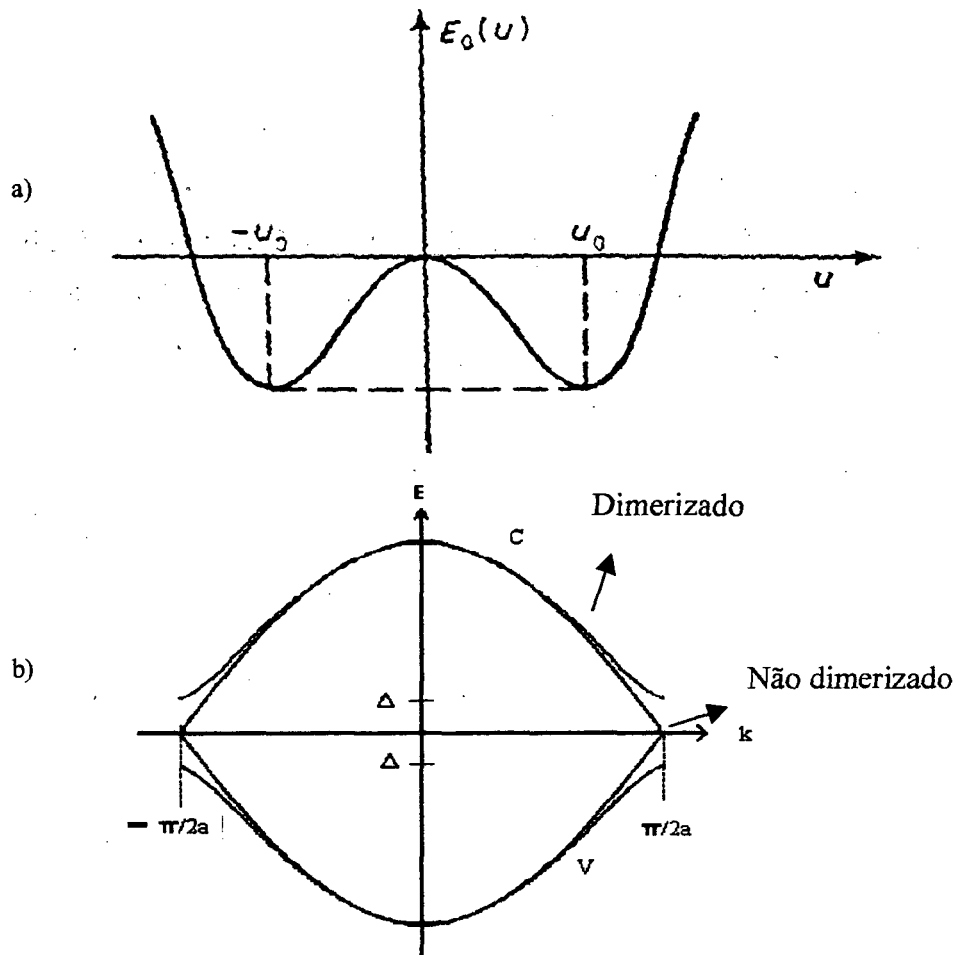


Figura (1-4). (a) Energia eletrônica mais elástica calculada pelo modelo SSH para o *trans*-poliacetileno como função da coordena u , segundo Heeger *et al.* [5]. (b) Bandas de energia para o *trans*-poliacetileno, no esquema de zona reduzida. C é a banda de condução e V a banda de valência. No estado não dimerizado, as bandas de energia são degeneradas em $\pm \pi/2a$. Quando no estado dimerizado, há a formação de uma banda proibida neste ponto do espaço k , de magnitude 2Δ . A figura (1-4)(b) foi confeccionada utilizando-se a Figura 12 da Ref.[5] e a figura 4 da Ref.[79].

A Figura 1-4(a) ilustra a energia total (energia eletrônica mais elástica) em função da coordenada u , para cada unidade CH do *trans*-poliacetileno, como determinado pelo modelo SSH. A coordenada u mede o deslocamento dos átomos de carbono em relação à sua posição não dimerizada em $u = 0$. A translação do átomo situado no sítio n é dada pela expressão $u_n = (-1)^n u$, onde n é a posição do sítio CH. Caso, por exemplo, $u_n < 0$, $u_{n+1} > 0$ e $u_{n-1} > 0$, levando a uma ligação curta (“dupla”) entre os grupos $n-1$ e n e uma ligação longa (“única”) entre os grupos n e $n+1$ [5,79]. Vê-se na Figura (1-4)(a) que a energia total do sistema apresenta um máximo local em $u=0$, indicando que a cadeia polimérica não é estável quando nela posicionada.

Entretanto, existem dois mínimos locais de mesma magnitude, correspondentes ao deslocamento u_0 dos átomos de sua posição não dimerizada. Isso indica que a configuração na qual existe a alternância de ligações curtas e longas (ou, inversamente, longas e curtas para a $-u_0$) é a conformação estável da coluna polimérica. Nesta situação, dita dimerizada, existem dois grupos CH por célula unitária, dobrando a periodicidade do potencial ao qual o elétron π está submetido, que passa de a para $2a$ [ver Figura (1-3)].

A Figura (1-4)(b) mostra o esquema de bandas de energia para o *trans*-poliacetileno segundo o modelo SSH. Na conformação não dimerizada (não estável), as bandas de condução e valência são degeneradas em $k = \pi/2a$. Já na conformação dimerizada, os limites da primeira zona de Brillouin caem justamente em $\pi/2a$, o que cria uma banda de energia proibida de espessura 2Δ neste ponto do espaço recíproco. Por conseguinte, uma vez que a conformação dimerizada é o arranjo energeticamente estável dos átomos do polímero e os estados da banda de valência estão todos preenchidos, o *trans*-poliacetileno comporta-se eletricamente como um semicondutor e não como um metal no estado fundamental. Esse resultado é uma consequência da chamada relaxação de Peierls[80,81], pela qual a conformação energética estável de um metal unidimensional (na temperatura de zero absoluto) é aquela que alterna ligações curtas e longas entre os átomos, produzindo uma transição metal \rightarrow semicondutor. Basicamente este fenômeno ocorre porque o aumento da energia elástica, pela compressão e descompressão das ligações interatômicas, é compensado por um maior decréscimo da energia eletrônica do sistema (devido a presença da banda proibida, os elétrons estão distribuídos em níveis de energia mais baixos nas regiões próximas à energia de Fermi). Dependendo dos parâmetros do sistema, como as constantes de mola entre as ligações e o valor de Δ , há uma certa temperatura em que o número de elétrons excitados através da banda proibida aumenta demasiadamente a energia eletrônica do sistema, de maneira que ela não mais compensa a maior energia elástica existente na conformação dimerizada. Neste caso o sistema transita no sentido semicondutor \rightarrow metal e a relaxação de Peierls torna-se ineficaz[6].

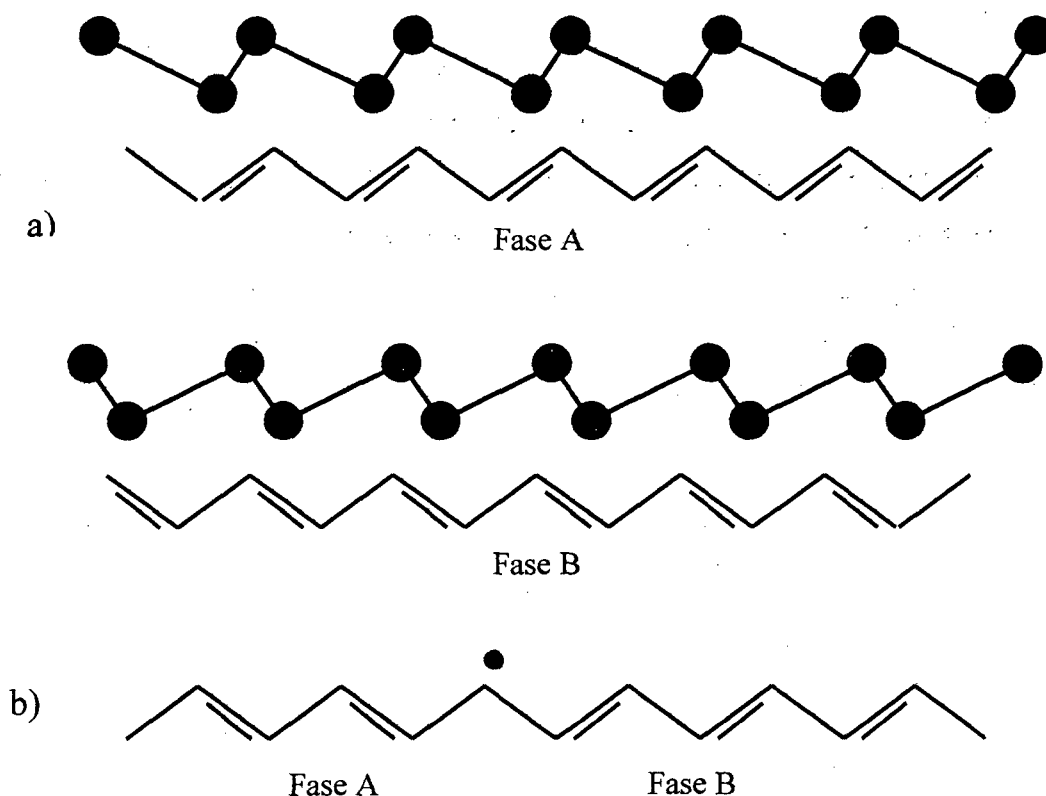


Figura (1-5). (a) Os dois sentidos de alternância de ligações para a cadeia do *trans*-poliacetileno. (b) Um defeito na alternância de ligações no *trans*-poliacetileno, separando as fases A e B. O círculo representa um elétron desemparelhado.

A estrutura eletrônica de polímeros conjugados pode ser alternativamente explicada através da sobreposição dos orbitais π ligantes e anti-ligantes existentes na espécie química básica que constituem a cadeia polimérica, os meros (por exemplo, o $-\text{HC}=\text{CH}-$ para o poliacetileno). A agregação em seqüência de vários desses meros para constituir o polímero provoca o desdobramento desses orbitais para formar uma banda de energia[6]. Nessa linguagem química, o topo da banda de valência é chamado de orbital molecular mais alto ocupado ou, da sigla derivada do inglês “highest occupied molecular orbital”, HOMO. Já o fundo da banda de condução é conhecido como orbital molecular mais baixo desocupado, LUMO, do inglês “lowest unoccupied molecular orbital”.

As peculiaridades da estrutura eletrônica do *trans*-poliacetileno vão além de um comportamento de semiconductor no estado fundamental. Na Figura (1-4)(a) vê-se que a cadeia polimérica apresenta uma mesma energia tanto para a distorção no sentido u_0 quanto para a distorção no sentido $-u_0$. Como $u_n = (-1)^n u$, estes dois estados

correspondem a duas seqüências diferentes na alternância entre as ligações curtas e longas para o estado fundamental do *trans*-poliacetileno (notar-se-á a seqüência longa-curta por fase A e a seqüência curta-longa por fase B [ver Figura(1-5)]). Eventualmente a cadeia polimérica pode encontrar-se dividida entre estas duas fases (ver Figura (1-5)(b)) sendo que a transição entre a região na fase A e a região na fase B cria um defeito conformacional, chamado sóliton, no senso de dimerização do polímero. Para uma cadeia polimérica com um número ímpar de carbonos, a presença de um sóliton é essencial para que a condição de contorno cíclica utilizada pelo modelo SSH seja preservada[3].

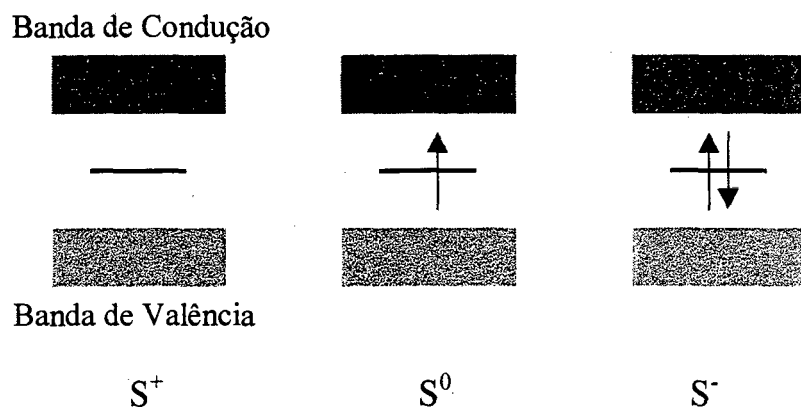


Figura (1-6). Nível de energia formado por um sóliton na banda proibida do *trans*-poliacetileno e seus diferentes estados de ocupação. S^+ é o sóliton positivo, S^0 , o sóliton neutro e S^- , o negativo.

Uma transição abrupta da fase A para a fase B em torno de um grupo CH situado, digamos, em $n = 0$, implicaria na presença de um elétron altamente localizado em torno desse sítio, o que é altamente desfavorável do ponto de vista energético pelo princípio da incerteza[5]. Entretanto, caso a dimerização transite lentamente entre $-u_0$ e u_0 , haverá uma grande região em torno de $n = 0$ em que a energia eletrônica aumenta (pela diminuição da dimerização), o que também aumenta a energia total do sistema [5]. Assim, o sóliton apresenta um comprimento ótimo que minimiza essa energia total, geralmente da ordem de alguns a . Dessa forma, devido a sua grande extensão em relação ao tamanho das ligações entre os átomos, a periodicidade do potencial presente na cadeia pouco afeta o movimento do defeito solitônico, que é praticamente livre para se mover ao longo da coluna polimérica do *trans*-poliacetileno.

Sendo a presença da banda proibida resultado da alternância de ligações curtas e longas ao longo da cadeia polimérica e representando o sóliton a transição entre duas seqüências desta alternância, é natural pensar que $u \sim 0$ (a cadeia é não dimerizada.) nas regiões em torno do centro desse defeito (em $n = 0$). Dessa forma, da Figura (1-4)(b) deduz-se que a presença de um sóliton está inadvertidamente associada à criação de um estado de energia no interior da banda proibida do polímero. Pensando na banda proibida como o resultado do desdobramento energético resultante da superposição dos orbitais π pertencentes à átomos adjacentes, a quebra da dimerização faz com que os orbitais ligantes e anti-ligantes se colapsem no orbital original. Segue que o nível de energia solitônico está situado exatamente no meio da banda proibida e pode ser ocupado por nenhum, um ou dois elétrons, originando um sóliton positivo, neutro ou negativo (ver Figura (1-6)). Por constituir-se em uma excitação energética mais favorável que a transição banda-banda, crê-se que os sólitons sejam a espécie dominante gerada durante absorção de luz ou a injeção de carga no *trans*-poliacetileno[3,5, 6].

Novamente, apelando-se para a Figura (1-4)(a), vê-se que os dois sentidos de dimerização do *trans*-poliacetileno apresentam a mesma energia. Essa propriedade se origina da simetria existente ao longo de sua coluna polimérica, de forma que o valor do potencial ao qual os elétrons π estão submetidos não se altera pela troca da seqüência de ligações longa e curta pela seqüência curta e longa (fase A pela fase B). Diz-se então que o *trans*-poliacetileno apresenta um estado fundamental degenerado. Contudo, existem polímeros conjugados em que a assimetria das ligações químicas presentes na cadeia produz uma alteração no valor do potencial periódico quando da troca da fase A pela B, que têm, por conseguinte, energias diferentes. Tais polímeros, dos quais o exemplo mais notório pelas suas propriedades eletroluminescentes é o PPV, são ditos de estado fundamental não degenerado. No PPV, a fase A, de menor energia, é dita benzóide e a fase B, mais energética, denotada como quinóide (ver Figura (1-7)(a))[6].

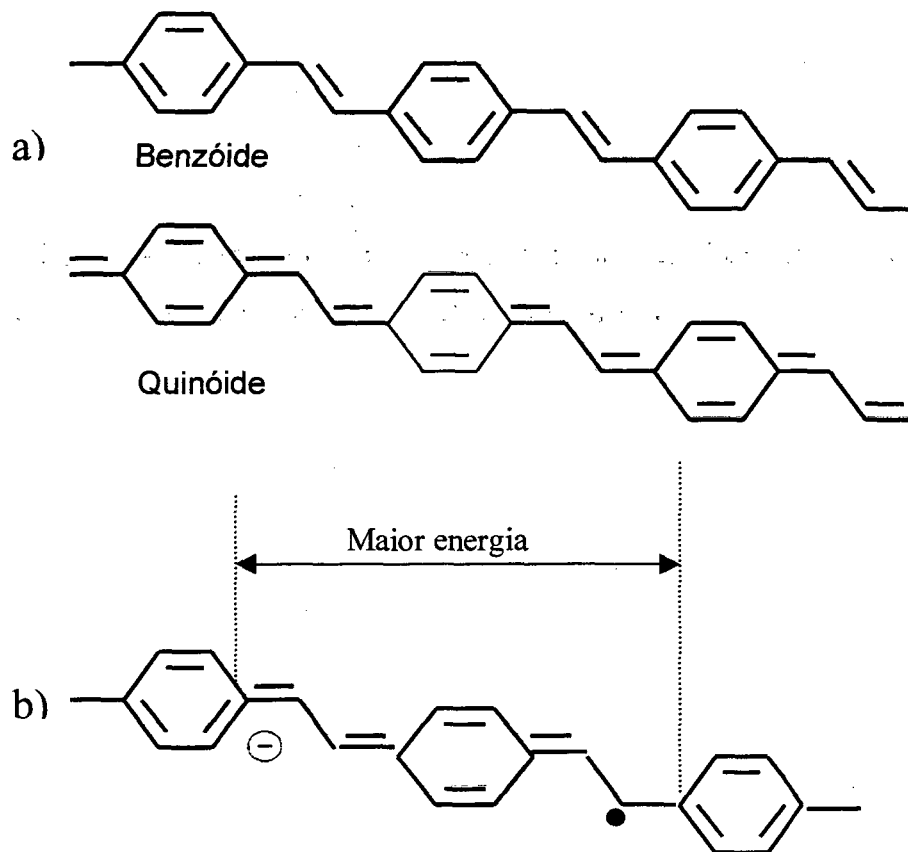


Figura (1-7). (a) Os dois sentidos de dimerização do PPV. (b) Defeito conformacional na cadeia do PPV, associado a uma carga negativa (pôlaron negativo).

As excitações solitônicas não são estáveis em polímeros com estado fundamental não degenerado, pois isto implicaria na presença de uma grande região de maior energia dentro no cadeia polimérica. Consequentemente, para que os defeitos conformacionais sejam estáveis nestes polímeros, eles devem existir aos pares, de maneira a minimizar a energia do sistema. É importante notar que fenômeno semelhante também ocorre em polímeros como o *trans*-poliacetileno: a presença de um sóliton em uma cadeia de comprimento finito implica que suas duas regiões terminais apresentem fases diferentes, o que é energeticamente desfavorável[79]. Assim, os defeitos solitônicos são sempre criados aos pares, sendo que o primeiro sóliton transforma a cadeia da fase A para a B e o segundo, o anti-sóliton (assim dito pois implica em um sentido de dimerização diferente), da fase B novamente para a A. No *trans*-poliacetileno, entretanto, o sóliton e o anti-sóliton movem-se livremente ao longo da coluna polimérica, podendo se afastar indefinidamente um do outro. Isto já não ocorre em um polímero com estado fundamental não degenerado, nos quais os defeitos conformacionais ficam irremediavelmente ligados pela presença da região de maior

energia (fase B) entre eles (os defeitos não podem se afastar muito, pois isto aumentaria em demasia a energia do sistema). Nesse tipo de polímero, tais excitações conformacionais são chamadas de pôlarons ou bipôlarons e representam cargas localizadas ao longo da cadeia polimérica associadas a uma deformação na alternância das ligações curtas e longas (ver Figura (1-7)(b))[3].

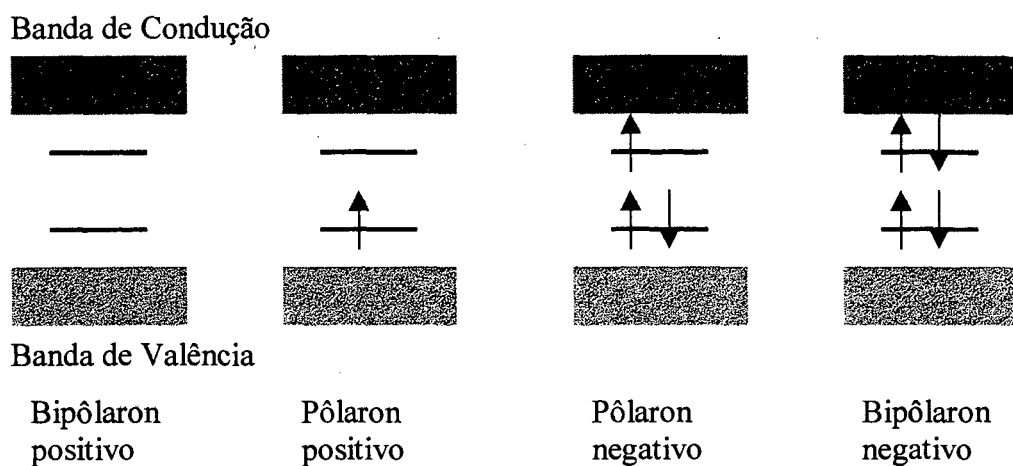


Figura (1-8). Níveis de energia polarônicos e bipolarônicos em um polímero com estado fundamental não degenerado.

Foi dito anteriormente que o sóliton cria um estado energético no meio da banda proibida do polímero. Num polímero como o *trans*-poliacetileno, os estados energéticos criados pelo par sóliton e anti-sóliton combinam-se para formar dois estados simétricos em relação à metade da banda proibida que, a medida que estes dois defeitos se separam, convergem para o meio desta banda[5]. Num polímero com estado fundamental não degenerado, pensando os pôlarons e bipolarons como um par sóliton-anti-sóliton ligado, esses defeitos conformacionais formam dois estados de energia equidistantes da metade da banda proibida, que podem ser ocupados por dois elétrons cada, com diferente orientação de spin. Assim, é possível pensar o bipolaron como um par de sólitons carregados ligados e o pôlaron como a ligação de um sóliton carregado com um neutro (ver Figura (1-8))[5]. A descrição dos defeitos conformacionais em polímeros com estado fundamental não degenerado foi modelada por uma extensão do modelo SSH, proposta por Brazovskii e Kirova[82].

Assim como ocorre para os sólitons no *trans*-poliacetileno, a presença dos pôlarons e bipôlarons no PPV implica na existência de transições eletrônicas com energias menores que a da banda proibida do polímero. Já, num polímero que porventura constitua um LED orgânico, a interação eletrostática de pôlarons com cargas elétricas opostas pode formar pôlarons-éxcitons singleto, passíveis de sofrer recombinação radiativa[3].

O modelo SSH foi desenvolvido ignorando-se efeitos de correlação e troca causados pela interação elétron-elétron e ainda assumindo a cadeia polimérica como infinita e perfeitamente isolada. Estas simplificações, que geram uma série de deficiências no modelo, levam a contradições de suas previsões com alguns resultados experimentais[3]. Assim, apesar dos sólitons, pôlarons e bipôlarons serem indubitavelmente as excitações mais favoráveis do ponto de vista energético em cadeias conjugadas unidimensionais, seu papel para o transporte de carga em polímeros conjugados ainda não é bem entendido[81]. Em sistemas reais, a estabilização desses defeitos não lineares, através da relaxação dos átomos da cadeia, depende de um conjunto de fatores que competem entre si, como a desordem, a presença de defeitos, as regiões terminais da cadeia e as interações entre cadeias[81]. Por exemplo, cálculos levando em consideração a interação entre cadeias infinitas de poliacetileno e sem defeitos sugerem que essa interação pode tornar instáveis a presença dos defeitos topológicos, como os sólitons, nesses polímeros[81]. O transporte de carga não ocorreria então através de um nível localizado, mas por intermédio de níveis de energia situados na banda de condução, como em um semiconductor tradicional[83]. Contudo, argumenta-se que a existência de defeitos de conjugação ao longo da cadeia e a própria presença dos seus extremos podem estabilizar os defeitos topológicos em sistemas reais, apesar do efeito de interação entre as cadeias[81]. Além de tudo, a presença de defeitos ao longo da cadeia polimérica pode tornar o potencial periódico nela existente em um potencial randômico, levando a uma localização dos estados eletrônicos[84]. Neste caso, o transporte de elétrons ou buracos no material se faz através de saltos entre estes estados localizados, distribuídos aleatoriamente dentro da banda proibida, tanto em energia quanto em espaçamento uns dos outros. Tais saltos se fazem mediante a absorção ou emissão de fônons, processo conhecido como tunelamento quântico termicamente assistido, ou "hopping"[84].

A análise realizada neste trabalho interessa-se apenas pelos aspectos macroscópicos que determinam as propriedades elétricas em dispositivos poliméricos.

Logo, a natureza dos portadores de carga em polímeros e a maneira como eles se deslocam através do material é uma questão de importância secundária para a discussão aqui desenvolvida. Considera-se tão somente que existem entidades no interior do polímero capazes de transportar carga entre os eletrodos do dispositivo e que reagem à ação do campo elétrico externo através de uma mobilidade de arraste, dita mobilidade efetiva. Para efeito de simplicidade na notação, chamar-se-á na seqüência o portador de carga positivo como buraco e o de carga negativa como elétron. Isso não implica, porém, a premissa de que a condutividade elétrica em polímeros deriva da existência de bandas delocalizadas no material, como num semicondutor inorgânico.

1.3.2 Mecanismos de Injeção

Durante a operação de um LED polimérico, os portadores de carga são injetados dos eletrodos metálicos para o interior do filme de polímero. Os mecanismos de injeção mais mencionados na continuidade deste trabalho são a injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim, também chamada emissão de campo, e a emissão termoiônica[85].

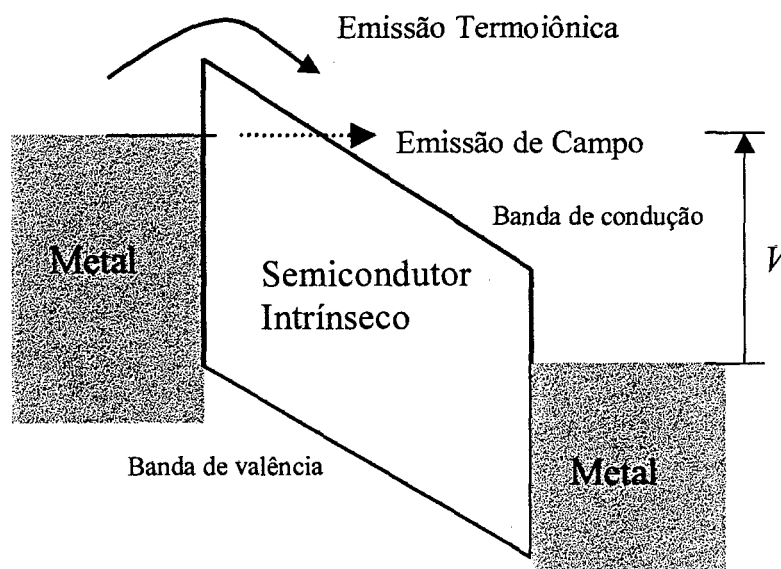


Figura (1-9). Esquema de bandas de energia para a estrutura metal/semicondutor intrínseco/metal, mediante a aplicação de um potencial elétrico entre os metais, representando a injeção de campo e a injeção termoiônica. No restante desse capítulo a palavra semicondutor estará se referindo a um semicondutor intrínseco com energia da banda proibida muito maior que kT (no qual k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta).

A teoria da emissão de campo foi inicialmente desenvolvida por Fowler e Nordheim em 1928[12] para explicar a emissão de elétrons da superfície de um condutor para o vácuo, sob a influência de um elevado campo elétrico externo[86]. Assumindo que os elétrons em um metal obedecem a estatística de Fermi-Dirac e a temperatura absoluta $T = 0$, Fowler e Nordheim calcularam a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico desses portadores através do potencial triangular, originário da aplicação do campo elétrico externo, existente na superfície do metal. Essa teoria pode ser imediatamente aplicada para explicar a característica de corrente em função da tensão de dispositivos do tipo metal/semicondutor intrínseco/metal, nos quais a altura de barreira presente na interface metal/semicondutor e a intensidade do campo elétrico sejam tais que permitam o tunelamento de elétrons do metal diretamente para a banda de condução do semicondutor [ver Figura (1-9)]. Nessa visão assume-se que, na ausência de campo elétrico, a interface eletrodo/semicondutor forma uma barreira de energia potencial degrau cuja a altura para a injeção de elétrons (φ), pode ser dada, no caso ideal, pela diferença entre a função trabalho do metal e a eletroafinidade do semicondutor (regra de Schottky-Mott[78])[ver figura (1-10)]. Considera-se ainda que os elétrons, uma vez atingindo a banda de condução do semicondutor, são imediatamente dragados pelo campo elétrico em direção ao eletrodo coletor. Nesta situação, a densidade de corrente j que atravessa o dispositivo é dada pela expressão[5],

$$j = \frac{q^3}{8\pi h} \frac{\xi^2}{\varphi} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar}\right], \quad \text{Eq. (1-1)}$$

onde q é a magnitude da carga elétrica elementar, h a constante de Planck, $\hbar = h/2\pi$, ξ a intensidade de campo elétrico, φ a altura de barreira na interface metal/semicondutor, m a massa efetiva do portador de carga. Como neste modelo os elétrons se deslocam suficientemente rápido dentro do semicondutor de maneira a não se acumularem no seu interior, $\xi = V/d$, onde V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e d a espessura do semicondutor. Portanto, a Eq. (1-1) determina que a densidade de corrente aumenta exponencialmente com a tensão [característica $j - V$] para sistemas onde a condutividade elétrica é limitada pela injeção tipo Fowler-Nordheim através da interface eletrodo/semicondutor. Como se pode observar da Eq. (1-1), a principal propriedade da densidade de corrente quando resultado da emissão de campo é sua independência em

relação à variação da temperatura e a extrema dependência do campo elétrico aplicado na amostra. Ela é geralmente observada, conforme o valor de φ , a baixas temperaturas e a altos de valores de ξ .

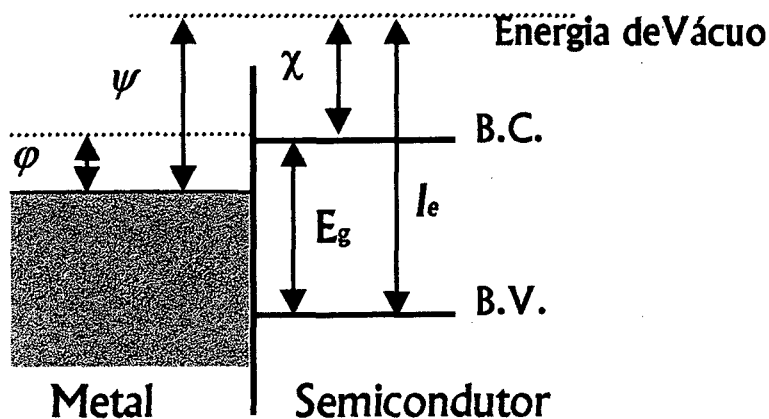


Figura (1-10). Esquema de bandas de energia para a junção metal/semicondutor sem campo elétrico aplicado, para ilustrar a regra de Schottky-Mott. B.C. e B.V. são as bandas de condução e valência, respectivamente. ψ é a função trabalho do metal, I_e o potencial de ionização do semicondutor, E_g a largura da banda proibida e χ a afinidade eletrônica do semicondutor. Segundo a regra de Schottky-Mott, a altura de barreira na interface metal/semicondutor para a injeção de elétrons é simplesmente $\varphi = \psi - \chi$. Para a injeção de buracos a altura de barreira é $\varphi = I_e - \psi$.

Caso os elétrons possuam energia térmica suficiente para “saltar” através da barreira de energia potencial estabelecida na interface metal/semicondutor (ver Figura (1-9)), diz-se que a injeção dos portadores de carga é do tipo termoiônica. Na situação em que a condutividade elétrica do dispositivo é limitada por este tipo de injeção, a densidade de corrente que o atravessa é fornecida pela expressão [85, 87],

$$j = \left(4\pi q k^2 m / h^3 \right) T^2 \exp(-\varphi/kT) = A^* T^2 \exp(-\varphi/kT), \quad \text{Eq. (1-2)}$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e A^* é dita constante de Dushman-Richardson. A dependência da densidade de corrente fornecida pela Eq. (1-2) com a intensidade do campo elétrico aplicado entre os eletrodos advém do chamado efeito Shottky [87], que consiste na redução da altura de barreira efetiva para a injeção do portador, pela combinação da influência do campo elétrico e do potencial de carga

imagem sentido pela partícula emitida. A força gerada pelo potencial de carga imagem tende a aproximar o elétron do eletrodo emissor, enquanto que a força eletrostática gerada pelo campo elétrico aplicado tende a afastá-lo dele. Portanto, há um ponto no semicondutor próximo ao cátodo em que a força resultante sobre a partícula é nula. Neste ponto a energia potencial resultante é máxima e possui o valor

$$\varphi_e = \varphi - \left(q^3 / 4\pi\epsilon \right)^{1/2} \xi^{1/2}, \quad \text{Eq. (1-3)}$$

que corresponde a altura de barreira efetiva existente na interface metal/semicondutor. ϵ é a constante dielétrica do semicondutor. A substituição da Eq. (1-3) na (1-2) fornece a dependência com a intensidade do campo elétrico aplicado da corrente termoiônica. A corrente termoiônica é geralmente observada, dependendo do valor da altura de barreira, a altas temperaturas e a baixos ξ .

1.3. 3 Condutividade Elétrica Limitada Pelo Transporte

Considere-se que os contatos formados no arranjo eletrodo/semicondutor intrínseco/eletrodo são ôhmicos. Por contato ôhmico entenda-se como sendo aquele que funciona como um reservatório infinito de portadores de carga a serem injetados [63,87] no semicondutor sempre que necessário[88]. Considere ainda que os eletrodos são constituídos de um mesmo metal, que permite a injeção de um único tipo de portador de carga e que o semicondutor é perfeito, isto é, não apresenta armadilhas de portadores de carga[63] (com propósitos didáticos, far-se-á uma análise para o caso de injeção de elétrons).

Ao se aplicar um potencial elétrico entre os eletrodos deste dispositivo idealizado, os elétrons irão fluir do cátodo (eletrodo com potencial elétrico negativo) em direção ao ânodo (eletrodo com potencial elétrico positivo). Caso essa tensão aplicada seja suficientemente baixa, a soma das cargas negativas presentes no cátodo mais a carga produzida pelos elétrons injetados num determinado instante é anulada pela carga positiva induzida no ânodo. Conseqüentemente, o sistema permanece neutro e o campo elétrico existente na amostra é constante. A capacidade do ânodo em anular a carga negativa é determinada essencialmente pela capacitância geométrica do dispositivo.

Sendo n_0 a densidade de elétrons junto ao cátodo e ignorando-se os efeitos de difusão dos portadores de carga, a densidade de corrente que atravessa o semiconductor é

$$j = qn_0\mu(V/d), \quad \text{Eq. (1-4)}$$

onde μ é a mobilidade de arraste dos elétrons e é considerada independente do campo. A característica $j - V$ do dispositivo obedece então a lei de Ohm e, como se está considerando um caso estacionário, j é constante (independente da posição) ao longo da amostra.

Contudo, quando a tensão aplicada entre os eletrodos é suficientemente grande de forma que a densidade de elétrons injetados é alta, a carga negativa presente no sistema não pode mais ser anulada pela carga positiva induzida no cátodo. Nessa situação, existe no sistema uma carga elétrica líquida e o campo elétrico torna-se dependente da posição no interior do semiconductor. Uma vez que a densidade de corrente é espacialmente constante, esse resultado implica necessariamente que a densidade de portadores injetados também é função da posição. Como a carga em excesso vai se formar nas proximidades do eletrodo injetor de elétrons, a densidade desses portadores é alta nesta região e sua carga diminui o campo elétrico no local. Por conseguinte, sendo a velocidade dos portadores proporcional ao campo elétrico (considerando a mobilidade dos portadores como independente do campo), eles se movem lentamente nas proximidades do cátodo. Porém, à medida em que o portador se afasta desse eletrodo, o campo elétrico vai aumentando e com ele sua velocidade de escoamento. Diz-se então que existe uma carga espacial próxima ao cátodo cujo o campo elétrico limita o transporte dos elétrons naquele local e com isso a condutividade elétrica do dispositivo. É a chamada condutividade elétrica limitada por carga espacial (SCLC).

Fazendo uma analogia do sistema com um capacitor de placas paralelas, considera-se que o sistema eletrodo/semiconductor intrínseco/eletrodo mais os elétrons injetados apresentam uma capacitância. Desta forma, a carga injetada no interior do semiconductor cresce proporcionalmente ao potencial aplicado entre os eletrodos. Mas o tempo em que estas cargas permanecem no semiconductor também diminui proporcionalmente a V^{-1} , pois a velocidade aumenta com o campo elétrico. Sendo a corrente que flui pelo sistema igual ao quociente entre as carga injetadas pelo tempo em

que elas levam para atravessar o semicondutor, claramente a corrente deve crescer com o quadrado da tensão. Formalmente a densidade de corrente no regime de carga espacial é dada pela relação,

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}, \quad \text{Eq. (1-5)}$$

na dedução do qual utilizou-se as mesmas aproximações que fornecem a Eq. (1-4). A equação (1-5) foi primeiro deduzida por Mott e Gurney[89] como uma consequência da teoria de bandas em sólidos e é o equivalente em estado sólido da lei de Child para a emissão termoiônica em diodos à vácuo[63]. A lei de Mott-Gurney representa o maior valor de densidade de corrente originária do transporte de um único portador de carga (unipolar) que pode atravessar o dispositivo [63].

Na circunstância em que o semicondutor apresente armadilhas de portadores de carga com níveis de energia discretos, a densidade de corrente fornecida pela Eq. (1-5) é bastante reduzida. Isto ocorre porque apenas os portadores livres são efetivos na condução da carga elétrica entre o cátodo e o ânodo. Ao contrário do que acontece para um semicondutor perfeito no qual toda a carga injetada é livre, num semicondutor com armadilhas apenas uma parte dela torna-se livre. Assim, a mobilidade efetiva (μ_{eff}) dos portadores de carga reduz-se, em relação à mobilidade na ausência de armadilhas, por uma fração (θ) igual a razão entre a densidade de carga livre e a densidade de carga espacial total injetada (cargas livres mais as cargas aprisionadas)[63,85,87,88]. Para uma grande densidade de armadilhas com um nível de energia discreto, o aumento das cargas livres que participam da condução é proporcional ao aumento da carga aprisionada, que determina a carga espacial. Portanto, a razão entre a densidade de cargas livres e aprisionadas é constante e o sistema obedece à uma lei de Mott-Gurney modificada, na qual μ é substituído por μ_{eff} .

Com o incremento da tensão entre os eletrodos, é possível que a densidade de portadores injetada seja grande o suficiente para que as armadilhas tornem-se todas ocupadas (o que ocorre quando o potencial eletroquímico de quase equilíbrio existente na amostra ultrapassa o nível de energia da armadilha). Em tal situação, todos os elétrons injetados são livres e participam da condução, mas a carga espacial é em essência dada pelas cargas aprisionadas, determinada pela densidade de armadilhas (e

portanto, independente da tensão aplicada). Desta forma, a queda de potencial entre os eletrodos permanece praticamente constante e a densidade de corrente elétrica cresce muito rapidamente. Este é o chamado limite de armadilhas cheias.

O aumento ulterior da tensão faz com que a densidade de elétrons injetada se torne muito maior que a densidade de carga aprisionada nas armadilhas. Neste caso, tanto a carga espacial quanto a condução são resultado dos portadores livres, de forma que o sistema comporta-se novamente como no caso de um semicondutor perfeito, obedecendo a lei de Mott-Gurney ($\theta \sim 1$)[Eq. (1-5)]. Finalmente é importante ressaltar que a presença de armadilhas com níveis de energia distribuídos no interior da banda proibida do semicondutor fazem com que θ não seja mais uma constante, mas aumente com o nível de injeção. Neste caso, a densidade de corrente cresce mais rapidamente com V do que o estabelecido pela lei de Mott-Gurney (ver, por exemplo, as Ref. [63,87]).

Do que foi dito nos parágrafos anteriores, distingue-se claramente quando a condutividade elétrica é limitada pelo transporte dos portadores de carga através do dispositivo ou quando é limitada pela injeção desses portadores pela interface eletrodo/semicondutor: a condutividade é limitada pelo transporte quando o eletrodo é capaz de suprir o semicondutor com mais portadores do que podem por ele fluir a cada tensão aplicada. E é limitada pela injeção quando esta condição não ocorre.

Considere-se agora que o dispositivo eletrodo/semicondutor perfeito[63]/eletrodo seja constituído de dois metais diferentes que ainda formam contatos ôhmicos com o semicondutor, de forma que a aplicação de um determinado potencial entre eles permita a injeção de elétrons pelo cátodo e buracos pelo ânodo. Em tal circunstância, existe um novo fenômeno além da carga espacial, a recombinação dos portadores de carga, que influencia o comportamento elétrico do sistema. Entenda-se a recombinação como a formação, por interação eletrostática, de um par elétron-buraco ligado, denominado éxciton, que não possui carga elétrica. Pode-se dizer que este estado excitado será formado sempre que um buraco se aproximar o suficientemente de um elétron de maneira que a energia eletrostática de ligação entre a carga positiva e a negativa for maior que a agitação térmica que tende a separá-los[3,70]. Este estado excitado pode então decair radiativamente, emitindo luz, ou não radiativamente, fornecendo energia elástica para a rede. A recombinação faz com que a densidade de buracos disponíveis para a condução diminua com o aumento da distância do ânodo, às

expensas de um crescimento na densidade de elétrons. Resulta que a corrente total que atravessa o sistema permanece espacialmente constante.

Nessa situação, a densidade de corrente que resulta da injeção bipolar (de portadores com cargas elétricas opostas) é influenciada por dois processos concorrentes: o transporte simultâneo de elétrons e buracos ao longo da amostra favorece a uma neutralização da carga espacial de buracos nas vizinhanças do ânodo e elétrons nas vizinhanças do cátodo, fazendo com que j possa atingir magnitudes maiores que os estabelecidos pela lei de Mott-Gurney para a injeção de um único tipo de portador. Entretanto, o processo de recombinação, ao “drenar” elétrons e buracos da banda de condução e valência, respectivamente, diminui essa neutralização, favorecendo o efeito de carga espacial. Assim, uma elevada taxa de recombinação implica numa maior importância do fenômeno de carga espacial em limitar a condução elétrica no dispositivo.

Pode-se traduzir a competição entre estes dois fenômenos na determinação da corrente elétrica pela existência de uma mobilidade efetiva dos portadores de carga dentro do semicondutor, que é tanto maior quanto maior a neutralização do campo elétrico excedente e tanto menor quanto mais elevada a taxa de recombinação. A mobilidade efetiva depende das mobilidades individuais de elétrons e buracos, que determinam o quanto estas partículas podem se interpenetrar no semicondutor e neutralizar a carga espacial um do outro, antes de sofrer a recombinação. Deve ainda depender de uma “mobilidade de recombinação”, associada a constante de recombinação, que estabelece o tempo de vida médio das partículas antes de formarem o estado excitônico. Dependendo das peculiaridades do transporte de carga no semicondutor, esta constante de recombinação pode igualmente ser função da mobilidade de elétrons e buracos, pois a velocidade relativa entre eles influi na probabilidade de captura para a formação do éxciton, como quando a recombinação é do tipo de Langevin[3].

Assumindo o semicondutor como perfeito[63], a mobilidade dos portadores como independente do campo elétrico, ignorando-se as correntes de difusão e os portadores originários do equilíbrio térmico, Parmeter e Ruppel[69] desenvolveram uma solução analítica para o problema da injeção bipolar. No caso da injeção ôhmica, esta solução se traduz na relação,

$$j = \frac{9}{8} \epsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3}, \quad \text{Eq. (1-6)}$$

onde μ_{eff} é a mobilidade efetiva para a injeção bipolar. Caso a constante de recombinação seja pequena, a região do semiconductor onde existe a interposição das concentrações de elétrons e buracos é grande, favorecendo a neutralização da carga espacial. A corrente que atravessa o sistema é então muito alta. No limite de plasma (constante de recombinação tendendo a zero) a mobilidade efetiva na Eq. (1-6) é dada pela expressão $\mu_{eff} = \mu_n \mu_p (\mu_n + \mu_p) / \mu_R$ [90], onde μ_n é a mobilidade dos elétrons, μ_p dos buracos e μ_R a mobilidade de recombinação. Todavia, caso a constante de recombinação seja muito elevada, a região de interposição das concentrações de elétrons e buracos é muito estreita. Nessa situação, a carga espacial de elétrons e buracos formada junto aos respectivos eletrodos emissores é muito elevada, reduzindo a corrente que atravessa o sistema. No limite em que a constante de recombinação é infinita, esta região possui espessura zero, e o sistema se comporta como se fosse a união de dois dispositivos unipolares “colados”, um “de apenas buracos”, junto ao ânodo, e outro de “apenas elétrons”, junto ao cátodo. A mobilidade efetiva neste caso é dada simplesmente por $\mu_{eff} = \mu_n + \mu_p$ [90]. A corrente total representa assim a soma das correntes unipolares limitadas por carga espacial que atravessariam o semiconductor caso não houvesse a injeção do portador de carga de sinal opoente[90].

A solução desenvolvida por Parmenter e Ruppel para o problema da injeção bipolar apresenta integrais pouco usuais que são de difícil solução analítica, exceto para casos bastante excepcionais[90]. Para evitar tais dificuldades, uma solução aproximada do problema foi proposta por Rosenberg e Lampert[90], utilizando a aproximação regional, método que será descrito em detalhes no capítulo 5 deste trabalho.

1.4 Organização do Trabalho

Este trabalho está dividido nos seguintes capítulos:

O capítulo 2 mostra que os desvios observados na corrente de tunelamento de Fowler-Nordheim em dispositivos poliméricos dominados pela injeção de um único tipo de portador de carga, no intervalo de baixos campos elétrico aplicados, podem ser

explicados pela influência da temperatura na determinação da probabilidade de tunelamento desses portadores. Essa influência é perceptível mesmo à temperatura ambiente devido à pequena altura de barreira de energia potencial formada na interface metal/polímero. A aplicação da teoria aos dados experimentais fornece um método para a determinação da altura de barreira nessa junção. A aplicação do método para algumas junções é discutido, bem como suas limitações e fatores intrínsecos ao dispositivo que podem alterar seus resultados.

O capítulo 3 discute a influência da presença de uma camada de óxido na interface metal/polímero na característica $j - V$ de dispositivos com condutividade elétrica dominada pela injeção por tunelamento de um único tipo de portador de carga (injeção unipolar). Discute-se a possibilidade de que a discrepância observada entre as magnitude da corrente como calculada pelas teorias de injeção por tunelamento e as constatadas experimentalmente sejam resultado da presença de junções oxidadas nos dispositivos.

O capítulo 4 propõe uma teoria unificada para os processos de injeção por tunelamento e transporte em dispositivos poliméricos unipolares. Depreende-se que a teoria da condutividade elétrica limitada por carga espacial é um caso particular deste modelo. Demonstra-se, ainda, que a influência da carga espacial na injeção por tunelamento pode explicar as discrepâncias na magnitude das densidades de corrente calculada e medida. O ajuste da teoria aos dados experimentais mostra que as alturas de barreira para a injeção de buracos em um polímero derivado do PPV aparentemente seguem a regra de Schottky.

No capítulo 5 o caso da injeção bipolar por tunelamento em LEDs poliméricos de camada única é analisado, utilizando a aproximação regional. Assume-se que a mobilidade dos buracos é muito maior que a dos elétrons em polímeros eletroluminescentes. A partir desse modelo é possível calcular a característica $j - V$ e as distribuições da intensidade do campo elétrico, densidade de portadores e densidade de recombinação ao longo da camada ativa do dispositivo. Faz-se ainda considerações sobre a eficiência de LEDs com diferentes alturas de barreira para injeção de elétrons e buracos e mobilidade desses portadores.

2. A Corrente de Tunelamento Dependente da Temperatura: Um Método para a Determinação da Altura de Barreira em Interfaces Metal/Polímero

2.1 Introdução

Em 1994, Parker[11] conduziu uma investigação detalhada das características elétricas de dispositivos eletroluminescentes tendo MEH-PPV [MEH-PPV: poli(2-metoxi,5-(2'-etil-hexoxi) – 1,4 – fenileno-vinileno] como camada orgânica ativa. Fabricando-se dispositivos do tipo ITO (óxido de índio-estanho)/MEH-PPV/Ca com diferentes espessuras do filme polimérico, verificou-se que a tensão de operação do dispositivo diminui com a diminuição da espessura da camada polimérica. E mais, que as características de corrente elétrica por tensão ($I - V$) destes dispositivos não dependem diretamente da diferença de potencial elétrico aplicado entre os eletrodos, mas sim da intensidade do campo elétrico no interior da região polimérica.

Substituindo-se o cátodo de cálcio por metais com maior função trabalho, este autor foi capaz de fabricar dispositivos cuja injeção de elétrons é inibida: o aumento da função trabalho aumenta o desacoplamento energético entre o nível de Fermi do metal e o nível LUMO (Orbital Molecular mais Baixo Desocupado) do polímero, aumentando a barreira de potencial para a injeção das cargas negativas na interface cátodo/polímero. Nestes dispositivos a contribuição para a condutividade elétrica pode ser considerada como devido unicamente aos buracos injetados pelo ânodo e por isso, são conhecidos como dispositivos “de apenas buracos”. Da mesma forma, trocando-se o eletrodo de ITO por metais com menor função trabalho, a injeção de buracos no dispositivo pode ser diminuída pelo aumento do desacoplamento energético entre o nível de Fermi do ânodo e o nível HOMO (Orbital Molecular mais Alto Ocupado) do polímero. Desta forma Parker construiu dispositivos cuja condutividade elétrica é devido principalmente aos elétrons injetados pelo cátodo. São os chamados dispositivos “de apenas elétrons”.

A análise das características elétricas dos dispositivos “de apenas buracos” e “de apenas elétrons” visava esclarecer o processo responsável pela injeção de portadores de

carga em dispositivos orgânicos emissores de luz, bem como a natureza da barreira de potencial criada na interface metal/polímero. A dependência de carácter exponencial da corrente eléctrica que atravessa estes sistemas com a intensidade do campo eléctrico no interior do polímero, associada a relativa independência da magnitude da corrente eléctrica com o aumento da temperatura (observada para dispositivos do tipo “de apenas buracos”),

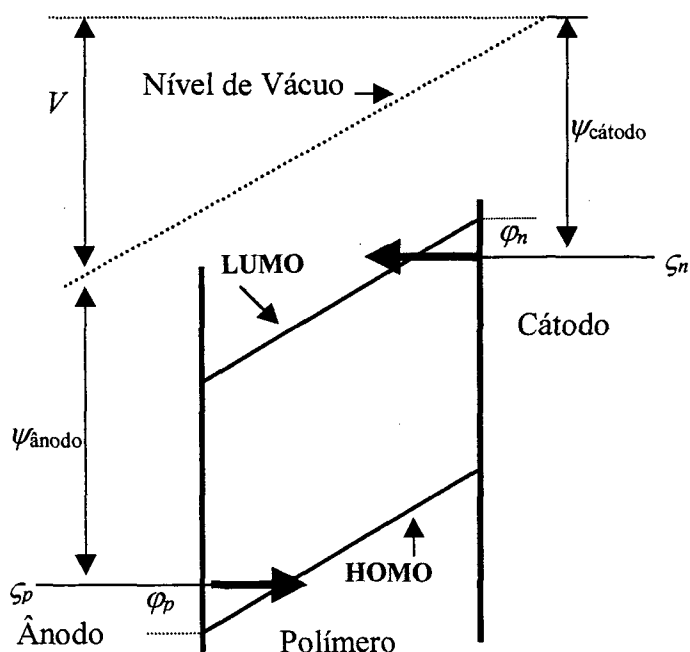


Figura (2-1). Modelo proposto por Parker para o funcionamento de dispositivos poliméricos emissores de luz. Os elétrons são injetados por tunelamento através de uma barreira triangular do cátodo (geralmente um metal com baixa função trabalho) para o nível LUMO do polímero. Os buracos são injetados por tunelamento através de uma barreira triangular do ânodo para o nível HOMO do polímero. A altura de barreira para a injeção de elétrons (ϕ_n) é determinada pela diferença entre a função trabalho do cátodo ($\psi_{cátodo}$) e a energia do nível LUMO (regra de Schottky-Mott). A altura de barreira para a injeção de buracos (ϕ_p) é determinada pela diferença entre o nível HOMO e a função trabalho do ânodo ($\psi_{ânodo}$) (regra de Schottky-Mott). V é o potencial eléctrico aplicado entre os eletrodos e s_p e s_n os potenciais eletroquímicos do ânodo e do cátodo, respectivamente.

levou Parker a concluir que um mecanismo de tunelamento está associado a injeção de carga em LEDs poliméricos (OLEDs). Aplicando a teoria de Fowler-Nordheim (FN)[12], Eq. (1-1), para o tunelamento através de uma barreira de potencial triangular na interface

metal/polímero, este autor foi capaz de explicar com relativo sucesso os resultados experimentais por ele obtido. Demonstrou, ainda, a variação da eficiência luminosa dos OLEDs a partir da mudança do eletrodo injetor de portadores minoritários. Tais resultados sugerem que a barreira de potencial formada na interface metal/polímero pode ser razoavelmente descrita simplesmente pelo desacoplamento energético existente entre as “bandas” de energia do polímero e a energia do potencial eletroquímico dos eletrodos (regra de Schottky-Mott). Indo mais além, o trabalho de Parker avança que o mecanismo limitante para o transporte de carga em dispositivos poliméricos encontra-se na injeção dos portadores de carga na interface eletrodo/polímero e que o modelo de bandas “rígidas” de energia pode ser aplicado para descrever as propriedades físicas destes sistemas. O modelo derivado do trabalho de Parker para a descrição das propriedades elétricas dos dispositivos emissores de luz orgânicos é ilustrado na Figura (2-1).

Em 1996, o grupo de dispositivos optoeletrônicos da Universidade Federal do Paraná desenvolveu medidas elétricas em estruturas sanduíche do tipo metal/polímero/metal, utilizando o PPV [PPV: poli (p-fenileno-vinileno)] [17,19,20] como componente do filme polimérico. Os resultados novamente apontaram como fator limitante para o transporte de carga a injeção de elétrons ou buracos na interface metal/polímero. Pela dependência exponencial da corrente elétrica que atravessa o sistema com a tensão aplicada entre os eletrodos metálicos e a observação da pequena variação desta corrente com o aumento da temperatura, concluiu-se, a exemplo do que já havia sido feito no trabalho anteriormente descrito, que o processo de injeção de carga em dispositivos poliméricos está associado a um mecanismo de tunelamento. Utilizando estruturas sanduíche com diferentes metais e usando uma técnica de medida de corrente elétrica como função da tensão que permite separar a injeção de carga devido a cada um dos eletrodos em diferentes quadrantes do potencial elétrico aplicado, desenvolveu-se um procedimento para determinar a eletroafinidade da camada polimérica e, conseqüentemente, determinar a altura da barreira de potencial existente na interface metal/polímero. Esta avaliação é conseguida sem o conhecimento da massa efetiva do portador injetado ou a espessura do filme polimérico, grandezas difíceis de serem obtidas experimentalmente[19]. Tal procedimento foi concebido assumindo que o processo de injeção de carga na junção metal/polímero dá-se por um mecanismo de tunelamento do tipo Fowler-Nordheim através

de uma barreira de potencial triangular. Maiores informações quanto aos detalhes deste método podem ser conseguidas nas referências acima mencionadas, enfatizando-se apenas que ele só é aplicável a partir do conhecimento e separação das curvas de $I-V$ respectivas à injeção do mesmo tipo de portador de carga pelos dois eletrodos metálicos da estrutura metal/polímero/metal. Finalmente, este método só pode ser utilizado para eletrodos metálicos com diferentes funções trabalho.

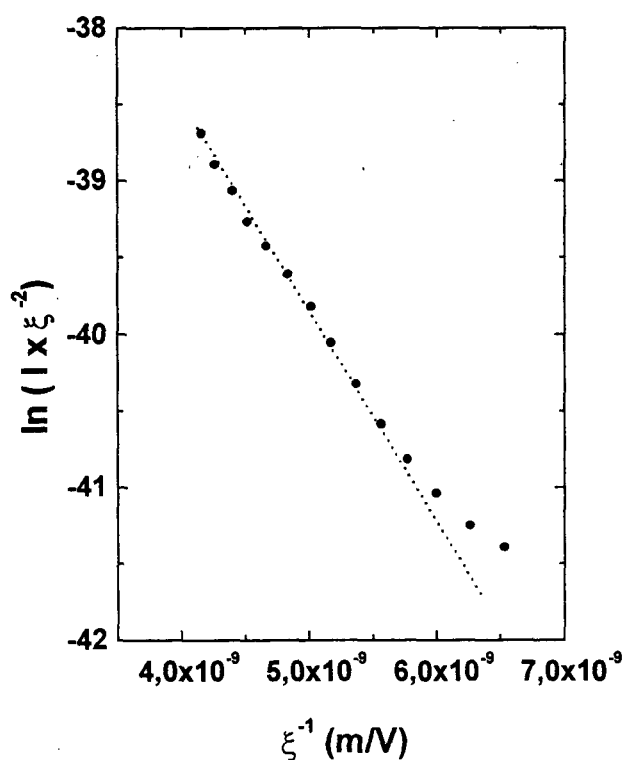


Figura (2-2). Gráfico de Fowler-Nordheim para medidas realizadas em um dispositivo ITO/DO-PPP[DO-PPP: poli(2-deciloxi-1,4-fenileno)]/Au apresentado na Ref. [18]. Os dados experimentais (círculos fechados) se referem à injeção pelo eletrodo de Au. A linha pontilhada representa o ajuste de uma reta na região de altos campos elétricos aplicados. Os dados experimentais desviam-se do comportamento retilíneo na região de baixos campos.

A injeção de elétrons ou buracos por um processo de tunelamento através de uma barreira de potencial triangular formada na junção metal/polímero pressupõe que as curvas de $I-V$ apresentadas na forma do chamado gráfico de Fowler-Nordheim, isto é, $\ln(I/\xi^2)$

versus I/ξ , onde ξ é a intensidade do campo elétrico, resultem em linhas reta [ver Eq.(1-1)]. Entretanto, medidas realizadas em dispositivos poliméricos do tipo “de apenas buracos” ou “de apenas elétrons” que, presumia-se, deviam suas características de $I-V$ ao citado fenômeno de tunelamento, resultavam em linhas retas nos gráficos de FN apenas na região de altos campos aplicados. Para as regiões de baixos campos, os dados experimentais desviavam significativamente de um comportamento retilíneo, indicando que as correntes medidas apresentavam uma dependência menor com a intensidade do campo elétrico que a prevista pela teoria de Fowler-Nordheim . Este fato está ilustrado na Figura (2-2) e foi observado por vários autores [11, 15, 17-20].

Uma tentativa de explicar o fenômeno assume a existência de uma transferência de carga do metal para o polímero quando da formação da junção metal/polímero. Esta transferência criaria um campo elétrico na junção, deformando a barreira de potencial triangular. Para valores do campo elétrico externo aplicado próximos ao valor deste campo intrínseco, haveria um desvio do comportamento determinado pela teoria de Fowler-Nordheim que corresponde ao que é observado experimentalmente [13].

O modelo acima, entretanto, não explica os resultados observados nas referências [11,15,17-20], de que a barreira de potencial existente na interface metal/polímero pode ser descrita considerando unicamente um modelo de banda rígida onde a altura da barreira está correlacionada ao desacoplamento energético entre o potencial eletroquímico dos eletrodos injetores e os níveis HOMO e LUMO do polímero.

2.2 Modelo

Uma explicação mais simples para os desvios observados e ainda compatível com as correlações mencionadas no parágrafo anterior pode ser obtida a partir de uma análise mais acurada da própria teoria do tunelamento [29]. A teoria de Fowler-Nordheim é derivada considerando que os elétrons no interior do eletrodo metálico obedecem a uma função distribuição do tipo Fermi-Dirac para T (temperatura absoluta) = 0, isto é, uma função degrau em que todos os estados de energia abaixo do nível de Fermi estão ocupados e todos os estados energéticos acima do nível de Fermi estão vazios. Para alturas de barreira de potencial muito grandes, da ordem de alguns eV, esta aproximação pode ser válida

mesmo a temperatura ambiente. A teoria de FN constitui então um modelo razoável para descrever o tunelamento dos portadores de carga através desta barreira. Já para alturas de barreira como as obtidas nas referências [11], [17] e [19] para as interfaces metal/polímero, da ordem de décimos de eV, a referida aproximação pode não ser inteiramente válida e a teoria de FN fornecer uma descrição apenas incompleta do fenômeno de tunelamento. Isto porque os portadores de carga excitados termicamente acima do potencial eletroquímico do eletrodo metálico (o nível de Fermi é igual ao potencial eletroquímico quando $T = 0$) “vêm” uma barreira de potencial menor para o tunelamento e, por conseguinte, tem uma maior probabilidade de serem injetados no polímero. Para pequenas alturas de barreira, mesmo a baixa densidade de portadores que estão acima do potencial eletroquímico a temperatura ambiente, devido a sua maior probabilidade de tunelamento, tem um peso considerável na constituição da densidade de corrente de tunelamento. A fim de se testar esta hipótese como explicação para os desvios observados, foi proposto o modelo descrito nos parágrafos subsequentes.

Assume-se primeiramente a validade do modelo de banda rígida para a descrição das propriedades elétricas dos dispositivos poliméricos. A concentração de dopagem no polímero é assumida baixa o bastante de maneira que qualquer barreira Schottky formada seja maior que a espessura do dispositivo[1]. Considera-se, ainda, que a condutividade elétrica dos dispositivos “de apenas buracos” ou “de apenas elétrons” é determinada exclusivamente pela injeção dos portadores de carga por tunelamento através de uma barreira de potencial triangular formada na interface metal/polímero [Figura (2-3)]. Os elétrons são então injetados do eletrodo metálico para o nível LUMO do polímero, enquanto que os buracos são injetados para o nível HOMO. Presume-se, ainda, que os elétrons de condução dos eletrodos constituam um gás de elétrons livres obedecendo a estatística de Fermi-Dirac e que o fluxo de elétrons que escapam do eletrodo para o polímero não afeta o equilíbrio térmico destas partículas no interior do metal [12,86,91].

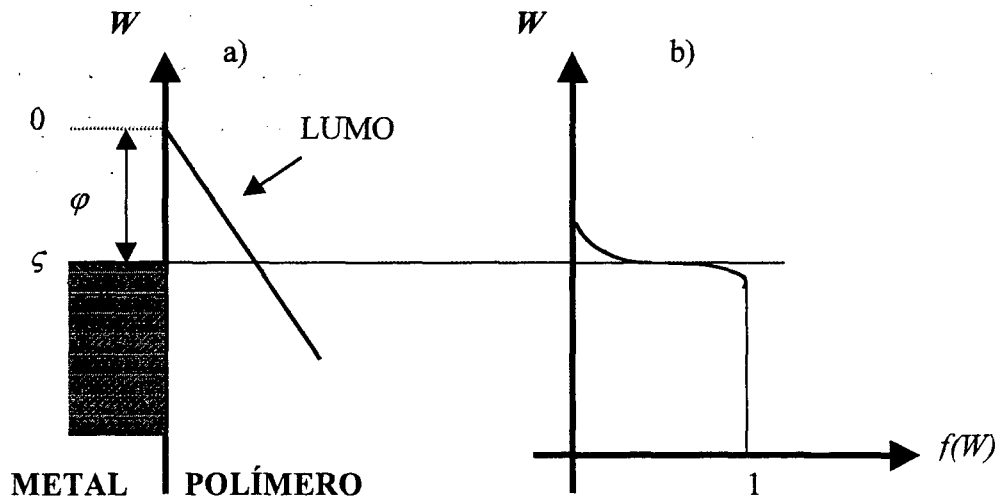


Figura (2-3). Esquema de bandas de energia para uma junção metal/polímero com campo elétrico externo aplicado (a) e a função de distribuição de Fermi-Dirac a temperaturas maiores que zero absoluto (b). Os elétrons com energias $W > \zeta$ possuem uma maior probabilidade de tunelar através da barreira triangular, o que explicaria os desvios da teoria de Fowler-Nordheim observados em dispositivos poliméricos. φ é a altura de barreira na interface.

A barreira de potencial unidimensional utilizada para descrever o potencial existente na interface metal/polímero tem a origem arbitrada na superfície metálica, com o eixo positivo da coordenada x perpendicular a esta superfície e na direção que se afasta do metal [ver Figura (2-3)]. A aplicação de um campo elétrico constante ξ induz a injeção de carga para o polímero, fornecendo uma contribuição de $-q\xi x$ para a energia potencial. Como as cargas livres neutralizam o campo elétrico no interior do metal, a contribuição de ξ para a energia potencial só ocorre na região da camada polimérica, sendo que o ponto zero é escolhido de maneira que esta contribuição é nula quando o campo elétrico é zero[86].

Define-se W como a porção da energia dos elétrons associada a coordenada espacial x , ou seja,

$$W = \varepsilon - \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + U(x), \quad \text{Eq. (2-1)}$$

onde ε é a energia total do elétron, m a massa eletrônica e p_y e p_z as componentes do momento linear associado às coordenadas espaciais y e z , respectivamente. $U(x)$ é a energia potencial à qual a partícula está sujeita na direção x . A densidade de corrente que atravessa o dispositivo é então obtida integrando-se, para todos os valores possíveis de W , o fluxo $P(W)dW$ de portadores de carga que emergem do metal com energia entre W e $W+dW$ ^(*),

$$j = q \int_{-\infty}^{\infty} P(W)dW, \quad \text{Eq. (2-2)}$$

onde q é a magnitude da carga elétrica elementar. $P(W)$ é determinado pelo produto do número de elétrons com energia W incidente na superfície metálica por segundo, por unidade de área, $N(W)$, e a probabilidade quanto-mecânica de penetração da barreira de potencial para uma partícula com energia W , $D(W)$. Desta forma, pode-se escrever

$$P(W)dW = N(W)D(W)dW. \quad \text{Eq. (2-3)}$$

A função $N(W)$ é chamada função suprimento e $D(W)$ é conhecido como coeficiente de transmissão [86].

A função suprimento é determinada conhecendo-se a densidade de elétrons no interior do metal com momento linear no intervalo dp_x , dp_y e dp_z [86]:

$$dn = \frac{2}{h^3} \frac{dp_y dp_z dp_x}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \zeta}{kT}\right) + 1}. \quad \text{Eq. (2-4)}$$

onde h é a constante de Planck, k a constante de Boltzmann e ζ o potencial eletroquímico do eletrodo metálico. O fluxo de elétrons movendo-se na direção x e com coordenada x do momento no intervalo p_x e $p_x + dp_x$ é calculado multiplicando a Eq. (2-4) pela componente x

^(*) Os limites de variação da energia W definida na Eq. (2-1) são $-W_0 < W < \infty$, onde $-W_0$ é a energia de repouso do elétron no metal. Entretanto, $-W_0$ é muito menor do que ζ , o que justifica o limite inferior de $-\infty$ na Eq. (2-2)[86]. Já o limite superior de ∞ é justificado pelo fato de que $P(W)$, para as condições aqui analisadas, tende rapidamente a zero quando $W > \zeta$ [86].

da velocidade e integrando-se para todos os valores de p_y e p_z . Matematicamente este fluxo é expresso por,

$$\int_{p_y=-\infty}^{p_y=\infty} \int_{p_z=-\infty}^{p_z=\infty} \frac{p_x}{m} \frac{2}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{\epsilon - \zeta}{kT}\right) + 1}. \quad \text{Eq. (2-5)}$$

Com o auxílio da expressão (2-1), uma substituição de variáveis na Eq. (2-5) fornece o fluxo de elétrons com energia no intervalo dW incidente na superfície do metal, ou seja, a função suprimimento que se quer obter,

$$N(W)dW = \frac{2}{h^3} dW \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp\left[\frac{(W - \zeta)}{kT} + \left(\frac{p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right)\right] + 1}. \quad \text{Eq. (2-6)}$$

A dupla integral na Eq. (2-6) pode ser facilmente calculada introduzindo-se coordenadas polares [86,91], o que resulta,

$$N(W) = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{W - \zeta}{kT}\right)\right]. \quad \text{Eq. (2-7)}$$

A probabilidade de tunelamento para uma barreira de potencial triangular pode ser calculada com o auxílio da aproximação WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) [91]. Segundo esta aproximação, o fator determinante para o cálculo da probabilidade de tunelamento está na extensão da região classicamente proibida (ou seja, a região da barreira com energias acima da energia da partícula), a ser atravessada pela partícula. O coeficiente de transmissão, dado pela aproximação WKB, escreve-se[86,91]:

$$D(W) = \exp\left[-\int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{8m}{\hbar^2} [U(x) - W]\right)^{1/2} dx\right], \quad \text{Eq. (2-8)}$$

onde $\hbar = h/2\pi$ e x_1 e x_2 são os pontos de retorno clássico. A aproximação WKB permite a obtenção de uma expressão simples e razoavelmente acurada para $D(W)$, sem o trabalho de se resolver exatamente a equação de Schrödinger para o sistema em questão. Como toda aproximação, entretanto, sua aplicabilidade é restrita: a expressão (2-8) só é válida quando aplicada a energias potenciais $U(x)$ que variam muito lentamente com a coordenada x [91]. Esta condição é satisfeita para os potenciais existentes na interface metal/polímero, desde de que a altura de barreira não seja demasiadamente pequena. Para um potencial triangular como o ilustrado na Figura (2-3), a probabilidade de tunelamento fornecida pela Eq. (2-8) é,

$$-\ln D = \int_0^{x_1} \left[\frac{8m}{\hbar^2} (-q\xi x + |W|) \right]^{1/2} dx, \quad \text{Eq. (2-9)}$$

onde x_1 é o ponto de retorno clássico para a partícula com energia W . A integral na equação (2-9) pode ser facilmente calculada, o que resulta

$$D(W) = \exp \left[- \frac{4(2m)^{1/2} |W|^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right]. \quad \text{Eq. (2-10)}$$

Com o auxílio das Eqs. (2-3), (2-7) e (2-10), a função $P(W)dW$ escreve-se

$$P(W)dW = \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp \left(- \frac{4(2m)^{1/2} |W|^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right) \ln \left[1 + \text{Exp} \left(- \frac{W - \zeta}{kT} \right) \right] dW. \quad \text{Eq. (2-11)}$$

A função suprimimento $N(W)$ assume valores baixos para energias maiores que ζ e valores altos para energias menores que ζ . Por outro lado, a probabilidade de tunelamento é alta para partículas com energias maiores que ζ e pequena para partículas com energias menores que ζ . Desta forma, podemos assumir que a contribuição predominante para a corrente de tunelamento advém dos portadores de carga com energias ao redor do potencial

eletroquímico do eletrodo, de maneira que $D(W)$ pode ser aproximado pelos dois primeiros termos de uma expansão em série de Taylor na vizinhança de $W = \zeta^{(*)}$. O argumento da exponencial na Eq. (2-11) é então dado por:

$$-\frac{4(2m)^{1/2}|W|^{3/2}}{3q\xi\hbar} \approx -\frac{4(2m)^{1/2}\varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} + \gamma(W - \zeta), \quad \text{Eq. (2-12)}$$

onde $\varphi = -\zeta$ é a altura da barreira de potencial na interface polímero/metal e γ é definido por

$$\gamma \equiv \frac{2(2m\varphi)^{1/2}}{q\xi\hbar}. \quad \text{Eq. (2-13)}$$

Utilizando as Eqs. (2-12) e (2-13), a Eq. (2-11) fica:

$$P(W)dW = \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp\left(-\frac{4(2m)^{1/2}\varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar}\right) \exp(\gamma(W - \zeta)) \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{W - \zeta}{kT}\right)\right] dW. \quad \text{Eq. (2-14)}$$

A teoria de FN é obtida substituindo-se o argumento da função logarítmica na Eq. (2-14) por 1 quando $W > \zeta$ e pela $\exp[-(W - \zeta)/kT]$ quando $W < \zeta$. Esta aproximação só é válida para baixas temperaturas ou elevadas alturas de barreira de energia potencial quando comparadas a kT , ou seja, para $\varphi/kT \gg 1$. Como foi discutido anteriormente, a referida aproximação pode não ser inteiramente correta à temperatura ambiente, para as barreiras de potencial medidas na interface metal/polímero. Um cálculo mais preciso da densidade de corrente de tunelamento em função do campo elétrico aplicado deve preservar a função logarítmica presente na Eq. (2-14) para a integração da função $P(W)dW$ na Eq. (2-2). Desta forma, a densidade de corrente elétrica de tunelamento apresenta uma modesta dependência com a temperatura e pode ser escrita, a partir das Eqs. (2-2) e (2-14), como

(*) As condições de validade desta expansão são discutidas na página 44.

$$j(T) = q \left(\frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} \right) \exp \left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right] \int_0^\infty \Theta^{\gamma k T - 1} \ln \left(1 + \frac{1}{\Theta} \right) d\Theta, \quad \text{Eq. (2-15)}$$

onde $\Theta = \exp[(W - \zeta)/kT]$. A integral na Eq. (2-15) pode ser simplificada por uma integração por partes o que resulta,

$$j(T) = q \left(\frac{4\pi m k T}{h^3 \gamma} \right) \exp \left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right] \int_0^\infty \frac{\Theta^{\gamma k T - 1}}{\Theta + 1} d\Theta. \quad \text{Eq. (2-16)}$$

A integral presente na Eq. (2-16) é conhecida[86], de maneira que a expressão para a densidade de corrente de tunelamento dependente da temperatura fica:

$$j(T) = \frac{q^2 \pi k T}{h^2} \left(\frac{m}{2\varphi} \right)^{1/2} \xi \exp \left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right] \frac{1}{\text{sen}(\gamma \pi k T)}. \quad \text{Eq. (2-17)}$$

A baixas temperaturas e alturas para a barreira de energia potencial muito maiores que kT , a função seno na Eq. (2-17) pode ser aproximada pelo seu argumento, $\text{sen } x \approx x$ para $x \ll 1$, do que resulta a expressão para a densidade de corrente de tunelamento obtida por Fowler-Nordheim[12], Eq. (1-1). Para valores do argumento do seno não muito pequenos, $x > \text{sen } x$, de modo que a magnitude da densidade de corrente de tunelamento calculada pela Eq. (2-17) é maior que a derivada pela relação de Fowler-Nordheim para um mesmo valor de ξ . Como será demonstrado a seguir, a Eq. (2-17) explica o desvio da teoria de FN observado para as curvas densidade de corrente *versus* campo aplicado (ou, equivalentemente, densidade de corrente *versus* tensão aplicada) medidas para junções metal/polímero a baixos campos elétricos.

O limite de validade da Eq. (2-17) pode ser avaliado minimizando-se $P(W)$ no intervalo energético $\zeta < W < 0$. Para $W > \zeta$ a função logarítmica na Eq. (2-14) pode ser trocada, em uma primeira aproximação, por

$$\ln \left[1 + \exp \left(-\frac{W - \zeta}{kT} \right) \right] \approx \exp \left[-\frac{W - \zeta}{kT} \right],$$

onde utilizou-se a relação $\ln(1+x) \approx x$ para $x \ll 1$. A Eq. (2-14) fica, então,

$$P(W)dW = \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp \left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right] \exp \left[(W - \zeta) \left(\gamma - \frac{1}{kT} \right) \right] dW \quad \text{Eq. (2-18)}$$

Caso a exponencial dependente de $W - \zeta$ na Eq. (2-18) seja feita pequena o bastante, $P(W)$ torna-se pequeno a medida que W cresce em direção a 0. Esta condição garante que a emissão de portadores de carga aconteça principalmente a partir das partículas com energias abaixo do potencial eletroquímico do metal. Simbolicamente, isto é conseguido quando

$$-\zeta \left(\gamma - \frac{1}{kT} \right) < -1.$$

A desigualdade acima, após algumas manipulações e substituindo $-\zeta$ por φ , resulta,

$$\gamma < \frac{1}{kT} - \frac{1}{\varphi},$$

que, pela definição de γ [Eq. (2-13)], pode ser escrita

$$\xi > \frac{2(2m\varphi)^{1/2}}{q\hbar} \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{\varphi} \right)^{-1} \quad \text{Eq. (2-19)}$$

A desigualdade (2-19) determina o limite mínimo para a magnitude do campo elétrico acima do qual a teoria do tunelamento dependente da temperatura é passível de ser aplicada. Para $\varphi = 0,2$ eV (valor típico medido para as alturas de barreira na interface metal/polímero), $T = 298$ K e considerando m igual a massa do elétron livre, a teoria acima descrita é válida para valores do campo elétrico acima de $1,35 \times 10^8$ V/m. Este resultado é

compatível com a ordem de grandeza dos campos medidos na referência [11]. Para valores de ξ que não satisfazem a relação (2-19), outras teorias devem ser aplicadas para explicar o comportamento elétrico de dispositivos poliméricos, como a emissão termoiônica ou o efeito de carga espacial, por exemplo.

A equação (2-17) expressa na forma do gráfico de Fowler-Nordheim, é dada pela seguinte relação paramétrica,

$$\ln\left(I/\xi^2\right) = -\frac{P_1}{\xi} + \ln\left(\frac{P_2}{\xi}\right) - \ln\left[\sin\left(\frac{P_3}{\xi}\right)\right], \quad \text{Eq. (2-20)}$$

onde P_1 , P_2 e P_3 são parâmetros constantes para uma dada temperatura. A Eq. (2-20) pode ser ainda expressa em função da diferença de potencial entre os eletrodos, resultando,

$$\ln\left(I/V^2\right) = -\frac{P_1^*}{V} + \ln\left(\frac{P_2^*}{V}\right) - \ln\left[\sin\left(\frac{P_3^*}{V}\right)\right], \quad \text{Eq. (2-21)}$$

onde os parâmetros P_1^* , P_2^* e P_3^* incorporam a espessura do polímero.

Utilizando-se os parâmetros $P_1(P_1^*)$, $P_2(P_2^*)$ e $P_3(P_3^*)$ como parâmetros livres, pode-se ajustar as Eqs. (2-20) ou (2-21) às curvas $I-V$ medidas em dispositivos metal/polímero/metal com condutividade elétrica dominada por um único tipo de portador. Este ajuste permite determinar facilmente a altura de barreira de potencial presente na interface metal/polímero, uma vez conhecida a temperatura de medida, pois de (2-17), (2-20) e (2-21), φ é

$$\varphi = \frac{3}{2} \pi kT \left(\frac{P_1}{P_3}\right) = \frac{3}{2} \pi kT \left(\frac{P_1^*}{P_3^*}\right). \quad \text{Eq. (2-22)}$$

Como $P_1(P_1^*)$ e $P_3(P_3^*)$ possuem a mesma dimensão, a altura de barreira obtida pela fórmula (2-22) é expressa na mesma unidade de energia usada para a energia térmica kT . O

parâmetro P_2 (P_2^*) está associado a magnitude da corrente de tunelamento e não é utilizado para o cálculo de ϕ , o que faz com que o método da Eq. (2-22) possa ser aplicado tanto para dados referentes à variação da corrente como função da tensão quanto para dados referentes à variação da densidade de corrente como função da tensão.

Em relação ao procedimento desenvolvido nas referências [17,19,20] e mencionado anteriormente, o método de avaliação da altura da barreira de potencial que advém da aplicação da Eq. (2-22) também permite obter ϕ sem o conhecimento da massa efetiva do portador de carga ou da espessura do filme polimérico. Possui, ainda, a vantagem de poder ser aplicado tendo-se apenas a medida de uma única curva $I-V$ (resultado da injeção de carga por um dos eletrodos no sistema metal/polímero/metal), enquanto que o método anterior só pode ser aplicado conhecendo-se a curva $I-V$ resultante da injeção pelos dois eletrodos. Finalmente, o método derivado da corrente de tunelamento dependente da temperatura pode ser aplicado para sistemas metal/polímero/metal formado por eletrodos com uma mesma função trabalho.

2.3 Aplicação aos Dados Experimentais

Antes de se iniciar a aplicação do modelo descrito anteriormente para explicar resultados experimentais é oportuno enfatizar que, muito embora a teoria aqui descrita se refira a injeção de elétrons, este formalismo pode ser igualmente aplicado para a injeção de buracos. Tal afirmação será demonstrada pela discussão que se segue.

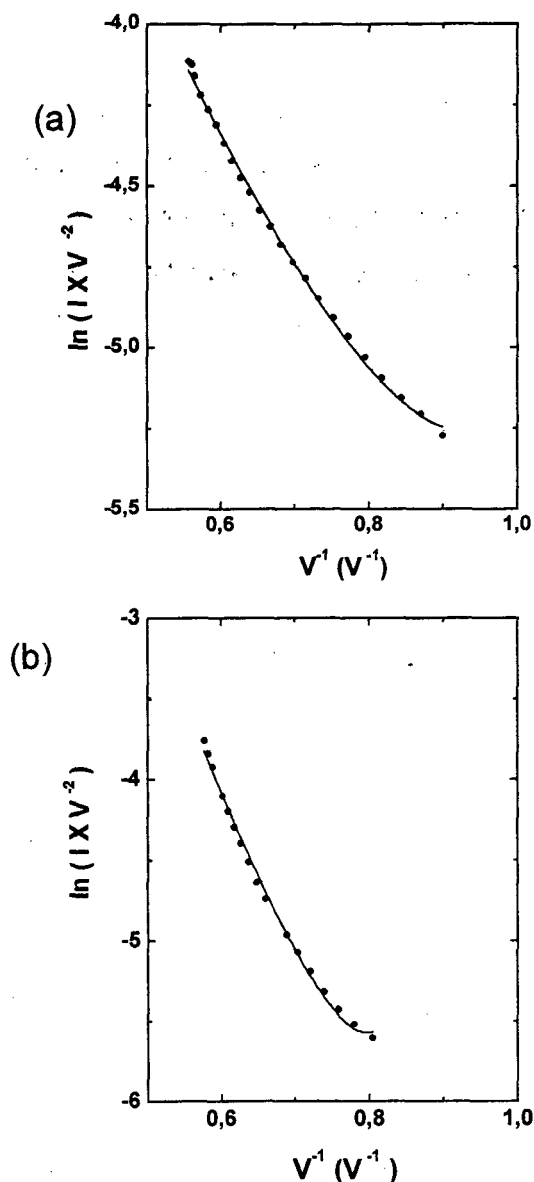


Figura (2-4). Gráfico de Fowler-Nordheim para o dispositivo “de apenas elétrons” constituído por In/PPV/Al. Os dados experimentais (círculos fechados) foram obtidos na Ref.[19]. A linha contínua refere-se ao ajuste da Eq. (2-21). (a) Injeção através da interface In/PPV, onde os parâmetros de ajuste são $P_1^* = 6,47$ V, $P_2^* = 1,04$ AV⁻¹, $P_3^* = 2,87$ V. A altura de barreira calculada com o auxílio da Eq. (2-22) é $\phi = 0,27$ eV. (b) Injeção através da interface Al/PPV, onde os parâmetros de ajuste são $P_1^* = 15,03$ V, $P_2^* = 193,01$ AV⁻¹, $P_3^* = 3,61$ V. A altura de barreira calculada com o auxílio da Eq. (2-22) é $\phi = 0,5$ eV. $T = 298$ K.

A Figura (2-4) ilustra o gráfico de FN para um dispositivo “de apenas elétrons” com estrutura In/PPV/Al, medido na referência [19]. Na Figura (2-4)(a) os dados experimentais

(círculos fechados) referem-se a injeção pela interface In/PPV do dispositivo enquanto que a linha contínua representa o ajuste da Eq. (2-21) a estes dados (todos os ajustes de dados experimentais realizados neste capítulo foram feitos utilizando o método dos mínimos quadrados). Pela qualidade do ajuste obtido, vê-se que o modelo da corrente de tunelamento dependente da temperatura explica o desvio do comportamento retilíneo previsto pela teoria de FN para a região de baixos campos aplicados. A altura da barreira de energia potencial para a interface In/PPV calculada a partir do ajuste mostrado na Fig. (2-4)(a) e aplicando-se a Eq. (2-22) para $T = 298$ K, é $\varphi = 0,27$ eV, enquanto que a mesma grandeza obtida pelo método descrito na referência [19] é 0,25 eV. A concordância entre os métodos já era esperada, pois ambos os procedimentos estão baseados em uma mesma interpretação teórica do processo de injeção de carga na junção metal/polímero: tunelamento através de uma barreira de potencial triangular.

Na Figura (2-4)(b) os dados experimentais (círculos fechados), referem-se a injeção de elétrons pela interface Al/PPV do dispositivo In/PPV/Al. A linha contínua representa, novamente, o ajuste da Eq. (2-21) para estes dados. O valor da altura de barreira de potencial para a interface Al/PPV obtida aplicando a Eq. (2-22) (assumindo $T=298$ K) é $\varphi = 0,5$ eV. Este valor é ligeiramente maior que o estimado na referência [19], de 0,41 eV. Tal discrepância pode ser atribuída ao fato de que os valores para a altura de barreira presentes na citada referência derivam de uma média de diversas medidas realizadas para várias amostras [20], enquanto que o valor aqui apresentado é resultado do ajuste de uma única curva. No referido trabalho a conversão do polímero precursor do PPV ocorre sobre o substrato de alumínio, o que pode levar alterações nas características físico-químicas da junção Al/PPV, como, por exemplo, a alteração da função trabalho do alumínio devido ao processo térmico de conversão, ou mesmo reações entre o metal e o polímero. Observou-se ainda que o alumínio pode formar ligações covalentes com o PPV, atacando os carbonos vinilênicos e saturando as ligações químicas nestas posições, o que modifica a barreira de potencial para a injeção de carga[1]. Assim, é natural que ocorram variações nos valores de altura de barreira estimada para este contato. Por fim, deve-se salientar que nos últimos três anos, inúmeros trabalhos desenvolvidos no Grupo de Dispositivos Poliméricos da Universidade Federal do Paraná demonstraram a equivalência entre os valores de altura de

barreira medidos pelo método descrito na referência [19] e o procedimento descrito neste capítulo, para diversas junções metal/polímero [22,23,25-28].

Os valores de altura de barreira de energia potencial encontradas acima são menores que os avaliados tomando-se a diferença entre as funções trabalho do Índio ($\psi_{In} = 4,12$ eV [19]) e do Alumínio ($\psi_{Al} = 4,28$ eV [19]) e à energia do nível LUMO do PPV (estimada teoricamente em 2,7-2,8 eV [92]). Segundo L. S. Roman [19] estas diferenças se devem ao fato de que a energia do nível LUMO do PPV é maior do que a usualmente considerada, pois o fator de correção para o estado sólido deste polímero seria maior que o utilizado na literatura (a estimativa para o LUMO do PPV é obtida a partir do cálculo teórico desse nível energético na fase gasosa do polímero, 5,05 eV, menos uma correção para o estado sólido de 2,3 eV, tirado de resultados obtidos para outros polímeros). Entretanto, tais discrepâncias podem estar associadas a fenômenos característicos da junção metal/PPV. Medidas de espectroscopia de fotoemissão ultravioleta (UPS), realizadas na junção formada pela deposição de materiais orgânicos sobre diversos substratos metálicos em condições de ultra-vácuo, revelaram a presença de uma camada de dipolo entre o metal e o material orgânico[78]. Tais dipolos não seriam necessariamente originários da transferências de carga entre o metal e as moléculas, mas também a efeitos relacionados com a interação eletrostática entre a distribuição de carga na superfície metálica e a molécula depositada. Possíveis reações químicas entre estas espécies, a presença de estados superficiais ou mesmo a existência de dipolos permanentes na molécula orgânica podem igualmente explicar a origem desta camada. A maioria da camada de dipolos medida apresenta uma polarização negativa na região junto a superfície metálica, o que provocaria um rebaixamento da energia de vácuo na camada orgânica em relação ao seu valor nesta superfície. Caso a camada de dipolo esteja presente também na junção metal/polímero, diagramas apresentando uma energia de vácuo única para todo o dispositivo metal/polímero/metal, como o representado na Figura (2-1), não estariam corretos. Haveria então a necessidade de se considerar o deslocamento do referencial da energia de vácuo pela presença desses dipolos na determinação das posições energéticas dos níveis LUMO-HOMO. Camadas de dipolo com polarização negativa para a extremidade metálica diminuem a altura de barreira para a injeção de elétrons (aumentando correspondentemente a altura de barreira para a injeção de buracos) por um valor em eV igual a magnitude do

potencial de dipolo elétrico existente na interface [78]. A diferença entre os valores estimados pela simples subtração da energia do nível LUMO e a função trabalho do metal injetor e os valores da altura de barreira para a injeção de elétrons no PPV acima reportados, resultam em uma magnitude do potencial de dipolo da ordem de 1 eV. Este valor é compatível com o rebaixamento do nível de vácuo medido por UPS em interfaces como Au/Alq₃ [Alq₃: tris(8-hidroxi-quinolino)alumínio] e Al/Alq₃ [78]. Finalmente é interessante notar que a presença de uma camada de dipolos na interface metal/polímero não afeta significativamente a forma da barreira de potencial para o tunelamento, caso a distância de tunelamento seja muito maior que o comprimento da distribuição de dipolos ao longo da superfície injetora. Nestas condições, a energia potencial de dipolo pode ser aproximada por um potencial degrau na ausência de campo elétrico externo.

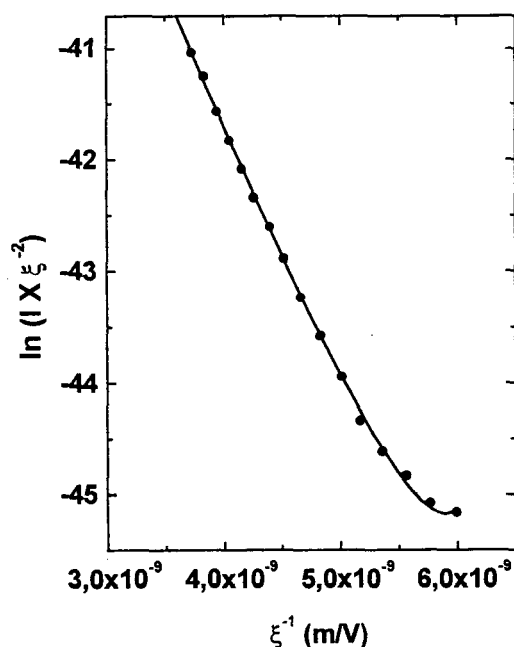


Figura (2-5). Gráfico de Fowler-Nordheim para o dispositivo “de apenas elétrons” constituído por Al/DO-PPP [DO-PPP: poli(2-deciloxi-1,4-fenileno)]/Ca. Os dados experimentais (círculos fechados) foram extraídos da Ref.[18] e referem-se a injeção pela interface Ca/DO-PPP do dispositivo. A linha contínua representa o ajuste da Eq. (2-20). Os parâmetros de ajuste são $P_1 = 2,87 \times 10^9$ V/m, $P_2 = 2 \times 10^{-5}$ A m/V e $P_3 = 5 \times 10^8$ V/m. O valor da altura de barreira conseguido pela Eq. (2-22) é $\phi = 0,69$ eV, assumindo $T = 298$ K.

A Figura (2-5) apresenta o gráfico de FN para um dispositivo de “apenas elétron” com estrutura formada por Al/DO-PPP [DO-PPP: poli(2-deciloxi-1,4-fenileno)]/Ca. Os dados experimentais (círculos fechados) foram obtidos a partir da referência [18] e dizem respeito a injeção pela interface Ca/DO-PPP do dispositivo. Mais uma vez, a linha contínua na figura refere-se ao ajuste da Eq. (2-20) aos dados experimentais. Ajustando o modelo de Fowler-Nordheim com correção para o potencial de carga imagem aos dados experimentais mostrados na Figura (2-5) e assumindo como massa efetiva dos portadores de carga a massa do elétron livre, determinou-se na citada referência [18] um valor de $\varphi = 0,63$ eV para a altura de barreira na interface Ca/DO-PPP. O valor obtido a partir do método descrito neste trabalho é aproximadamente 0,7 eV. Este resultado não é de todo ruim, uma vez que o cálcio, tendo uma função trabalho baixa, é altamente reativo. Assim, a formação de uma camada de óxido entre o eletrodo de cálcio e o polímero é esperada, o que influenciaria a dependência com o campo elétrico da corrente de tunelamento na região de baixos campos (ver capítulo 3). Isto pode levar a imprecisões no ajuste da Eq. (2-20) aos dados experimentais, uma vez que ele abrange um intervalo de campo elétrico aplicado maior do que o simples ajuste de uma reta na região de altos campos [18]).

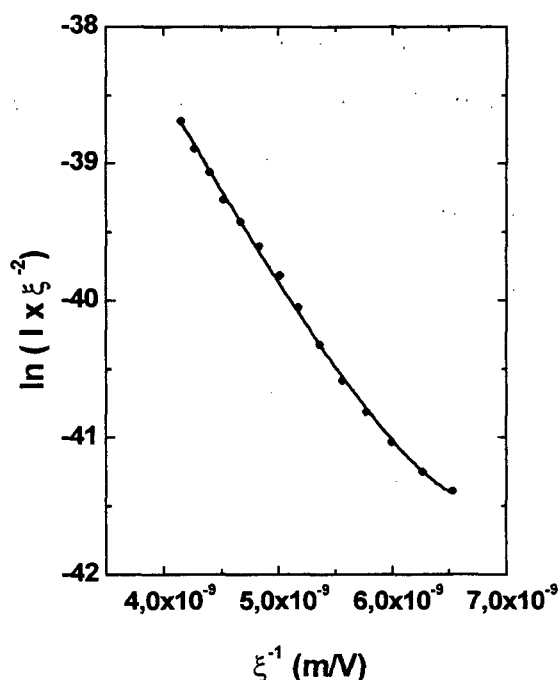


Figura (2-6). Gráfico de Fowler-Nordheim para o dispositivo “de apenas buraco” com estrutura ITO/DO-PPP/Au. Os dados experimentais (círculos fechados) foram extraídos na Ref.[18] e referem-se a injeção pela interface Au/DO-PPP do dispositivo. A linha contínua representa o ajuste da Eq. (2-20). Os parâmetros de ajuste são $P_1 = 1,77 \times 10^{10}$ V/m, $P_2 = 5,72 \times 10^{-6}$ A m/V e $P_3 = 4,27 \times 10^9$ V/m. O valor da altura de barreira conseguido pela Eq. (2-22) é $\phi = 0,51$ eV, assumindo $T = 298$ K.

A Figura (2-6) apresenta o gráfico de FN para um dispositivo “de apenas buraco” com estrutura ITO/DO-PPP/Au. Os dados experimentais (círculos fechados) foram retirados da referência [18] e dizem respeito a injeção pela interface Au/DO-PPP. Novamente a curva contínua representa o ajuste da Eq. (2-20) para estes dados. Os autores do trabalho, seguindo o procedimento descrito no parágrafo anterior, determinaram o valor de $\phi = 0,5$ eV para a altura de barreira na interface Au/DO-PPP, enquanto o valor calculado pelo método da corrente de tunelamento dependente da temperatura é de 0,51 eV. A concordância entre os valores é muito grande, mesmo considerando que na Ref.[18] o efeito de carga imagem para a redução da barreira de energia potencial foi levado em consideração, o que não ocorreu na derivação da Eq. (2-17).

Este resultado demonstra que o método para a determinação da altura de barreira aqui formulado fornece resultados razoavelmente precisos, apesar de ignorar o efeito de carga imagem. Finalmente, a compatibilidade entre os valores de altura de barreira fornecidos pelo procedimento usado na referência [18] e o empregado neste trabalho indica que a utilização da massa do elétron livre como massa efetiva dos portadores de carga, para o tunelamento na interface polímero/metal, é uma boa aproximação.

Para finalizar a discussão a respeito das interfaces medidas nas Figuras (2-5) e (2-6), é importante mencionar que não foi possível avaliar a existência de camadas de dipolo nas referidas junções, uma vez que a única medida conhecida das energias dos níveis LUMO-HOMO do DO-PPV são justamente as obtidas na referência [18], com o auxílio das alturas de barreiras acima mencionadas.

A teoria do tunelamento dependente da temperatura explica a pequena variação da magnitude da corrente elétrica com o aumento da temperatura observado por Parker [11]. A Figura (2-7)(a) ilustra o gráfico de FN para um dispositivo “de apenas buraco” formado por ITO/MEH-PPV/Au com 120 nm de espessura da camada polimérica. Os dados experimentais (círculos fechados), originários da injeção pela interface ITO/MEH-PPV, foram tirados da Figura 6 da referência [11] e ajustados pela Eq. (2-20). O resultado deste ajuste é representado pela linha contínua na Fig. (2-7)(a). Os parâmetros P_1 , P_2 e P_3 assim obtidos são considerados como referentes a medida feita a temperatura ambiente. Utilizando a dependência com T expressa na Eq. (2-17), estes parâmetros são corrigidos para diferentes temperaturas e a magnitude da corrente elétrica, para um determinado valor do campo elétrico, é então calculada, tomando-se a exponencial em ambos os lados da Eq. (2-20). Na Figura (2-7)(b) o resultado deste procedimento é comparado com a variação de I

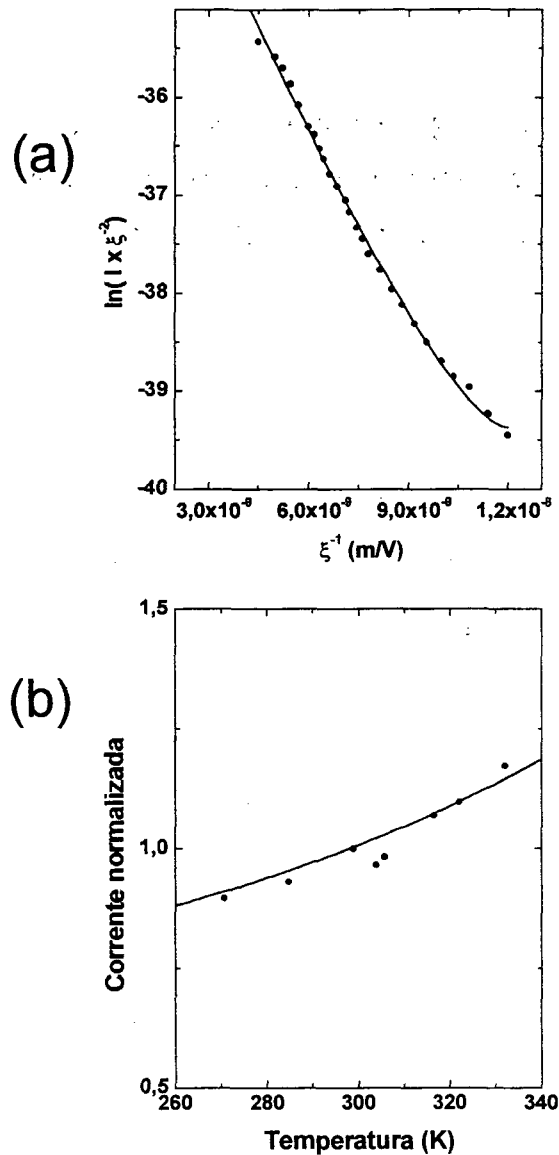


Figura (2-7). (a) Gráfico de Fowler-Nordheim para o dispositivo “de apenas buraco” com estrutura ITO/MEH-PPV/Au e espessura da camada polimérica de 120 nm. Os dados experimentais (círculos fechados) foram extraídos na Ref.[11] e referem-se a injeção pela interface ITO/MEH-PPV do dispositivo. A linha contínua representa o ajuste da Eq. (2-20). Os parâmetros de ajuste são $P_1 = 8,02 \times 10^8$ V/m, $P_2 = 3,36 \times 10^{-6}$ A m/V e $P_3 = 2,3 \times 10^8$ V/m. O valor da altura de barreira conseguido pela Eq. (2-22) é $\phi = 0,42$ eV. (b) Comparação entre a dependência da corrente de tunelamento com a temperatura e dados experimentais. Os parâmetros P_2 e P_3 acima, assumidos como referentes a injeção a temperatura ambiente, foram corrigidos para diferentes temperaturas segundo a Eq. (2-17). A magnitude da corrente para as referidas temperaturas foi então calculada e comparada com os dados experimentais publicados na Figura 6 da Ref.[11], tomando $V = 17$ V. Os valores da corrente elétrica na figura (2-7)(b) foram normalizadas em relação ao seu valor a $T = 298$ K.

em função da temperatura observada por Parker (Figura 5 da referência [11]) para o dispositivo da Figura (2-7)(a). Os dados experimentais são representados novamente pelos círculos fechados e a dependência teórica pela linha contínua. Os valores da corrente foram normalizados tendo como referência seu valor para $T = 298$ K. Desta comparação deduz-se que a corrente de tunelamento calculada pela Eq. (2-17) apresenta uma dependência com a temperatura que é compatível com a dependência observada experimentalmente.

Os parâmetros P_1 e P_3 derivados do ajuste dos dados experimentais na Fig. (2-7)(a) podem ser usados para a determinação da altura de barreira na interface ITO/MEH-PPV através do emprego da Eq. (2-22). O valor obtido é de $\varphi = 0,42$ eV. Este resultado é bastante diferente do encontrado por Parker, de $\varphi \sim 0,2$ eV, utilizando o mesmo procedimento da referência [18]. Embora o valor para a altura de barreira encontrado pelo método proposto neste trabalho seja mais próximo do calculado tomando-se a diferença entre a energia do nível HOMO e a função trabalho do ITO (valor de φ previsto pela “regra de Schottky-Mott”, ver discussão no capítulo 4), a interpretação dos resultados obtidos pela aplicação do modelo de tunelamento na interface ITO/polímero deve ser cautelosa. Medidas de espectro de eletroluminescência e espectroscopia de fotoelétron por raio-X (XPS) em LEDs de polímero tendo como ânodo eletrodos de ITO, detectaram a presença de uma concentração relevante (5×10^{19} átomos/cm³) de átomos de In no interior da camada polimérica.[93]. Constatou-se, ainda, que os eletrodos de ITO submetidos aos altos campos elétricos gerados pela tensão de operação dos dispositivos orgânicos podem sofrer alterações em sua composição química na região junto a superfície do polímero, chegando até a induzir a degradação do dispositivo [94]. Este fenômeno pode alterar o valor da função trabalho do ITO na interface de eletrodo com o material orgânico, bem como a difusão de átomos de In para o interior da região polimérica pode deformar a barreira de potencial triangular proposto para esta interface. Este último fenômeno não alteraria significativamente a dependência da corrente de tunelamento com a intensidade do campo elétrico aplicado ou a variação da temperatura (a corrente de tunelamento calculada para barreiras de potencial apresentando formas genéricas, que lembram um potencial triangular, tem geralmente a mesma dependência exponencial com o campo elétrico expressa na Eq. (2-17). O expoente de 3/2 para φ presente nesta equação pode, entretanto, alterar-se; já a dependência com a temperatura advém fortemente da variação da função suprimento no

eletrodo, que independe da forma da barreira). Assim, a determinação do valor ϕ pela aplicação do modelo de tunelamento por uma barreira de energia potencial triangular, para uma barreira que eventualmente se desvia desta forma, pode gerar erros na avaliação desta grandeza.

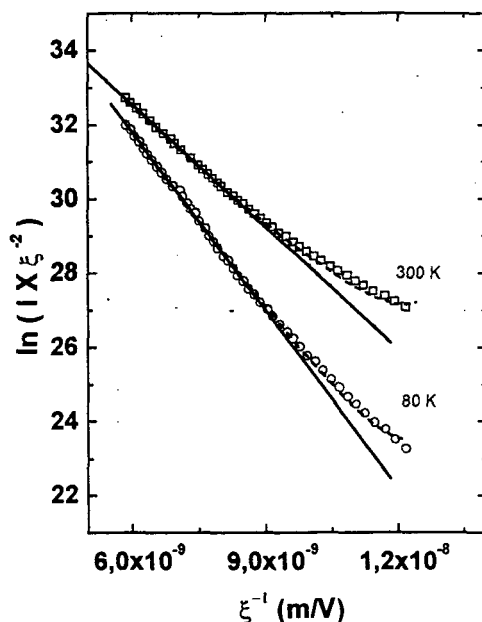


Figura (2-8). Gráfico de Fowler-Nordheim para o dispositivo “de apenas buraco” com estrutura ITO/MEH-PPV/Au com correntes medidas a diferentes temperaturas. Os dados experimentais foram extraídos da Ref.[15], sendo que os círculos abertos representam a corrente observada a 80 K e os quadrados abertos a corrente observada a 300 K. A linha contínua representa o ajuste de uma reta a esses dados na região de altos campos aplicados. Tal ajuste foi realizado para comparar os desvios da teoria de Fowler-Nordheim com a variação da temperatura. A linha tracejada representa o ajuste da Eq. (2-20). O coeficiente da reta para o conjunto de dados medidos a 80 K é $-1,11 \times 10^9$ V/m e os parâmetros de ajuste da Eq. (2-20) são $P_1 = 1,3 \times 10^9$ V/m, $P_2 = 5,67 \times 10^{25}$ A m/V e $P_3 = 2,59 \times 10^8$ V/m. O valor da altura de barreira conseguido pela Eq. (2-22) é $\phi = 0,61$ eV. Já para o conjunto de dados medidos a 300 K, o coeficiente angular da reta é $-1,53 \times 10^9$ V/m e os parâmetros de ajuste da Eq. (2-20) são $P_1 = 1,8 \times 10^9$ V/m, $P_2 = 5,38 \times 10^{26}$ A m/V e $P_3 = 2,55 \times 10^8$ V/m. O valor da altura de barreira conseguido pela Eq. (2-22) é $\phi = 0,23$ eV.

A Figura (2-8) mostra o gráfico de FN para um dispositivo “de apenas buracos” constituído por ITO/MEH-PPV/Au para correntes elétricas medidas a diferentes temperaturas. Os dados experimentais foram tirados da Ref.[15], sendo que os círculos abertos representam a corrente elétrica medida a 80 K e os quadrados abertos a medida a

300 K. A linha contínua representa o ajuste de uma reta a esses dados na região de altos campos aplicados (comportamento esperado para um tunelamento obedecendo a expressão de Fowler-Nordheim) e a linha tracejada o ajuste da Eq. (2-20). Vê-se que os dados medidos a baixa temperatura aproximam-se mais de uma reta do que os dados medidos a temperatura ambiente. Assim, o desvio do comportamento de FN é tanto mais pronunciado quanto maior T , em concordância qualitativa com as previsões do modelo de tunelamento dependente da temperatura. Entretanto, este resultado deve ser aceito com reservas. Uma análise quantitativa dos dados com o auxílio do modelo proposto neste capítulo não foi possível: como se pode verificar na Figura (2-8), existe uma variação no valor do coeficiente angular das retas ajustadas para os dados a diferentes temperaturas. Isto indica uma variação na altura da barreira de energia potencial presente na interface. O emprego da Eq. (2-22) confirmou esta diferença, sendo que o ϕ para a curva medida a 300K é menor (0,23 eV) do que o avaliado para a curva a 80 K (0,61 eV), compatível com a diminuição da inclinação da reta para os dados medidos à temperatura ambiente. Assumindo que os dados na Figura (2-8) dizem respeito à injeção por uma mesma interface do dispositivo (os autores não a especificam), tal diferença poderia supor a existência de algum efeito que provocaria a variação da altura de barreira com a temperatura. Considerando que as barreiras acima determinadas estejam corretas, segundo a Eq. (2-19), o campo elétrico mínimo a partir do qual a teoria do tunelamento pode ser aplicada é de $5,6 \times 10^7$ V/m e $1,43 \times 10^8$ V/m, para as curvas a 80 K e 300 K, respectivamente. Uma inspeção pelos valores de campo aplicados na Fig. (2-8) revela que apenas a curva medida a 80 K satisfaz totalmente a condição de aplicabilidade da teoria. Para os dados coletados a temperatura ambiente o tunelamento é inteiramente válido apenas na região de altos campos. Assim, há um erro no valor de ϕ calculado a partir destes dados, associado a emissão de buracos acima da barreira de energia potencial. Como veremos a seguir, a contribuição destes portadores tende a diminuir a altura de barreira estimada pelo método da corrente de tunelamento dependente da temperatura. Esse episódio ilustra o tipo de erro a que se está sujeito ao se aplicar o método proposto neste capítulo para a interpretação de dados que não satisfazem totalmente a condição de aplicabilidade da teoria anteriormente desenvolvida.

2.4 Fatores que Podem Influenciar na Determinação da Altura de Barreira

A análise realizada no parágrafo anterior torna oportuna a discussão dos principais fatores que podem levar a imprecisões, ou mesmo resultados errôneos, para o valor da altura de barreira obtidas a partir do emprego da relação (2-22). Primeiramente, estudar-se-á o caso em que as relações (2-20) e (2-21) sejam aplicadas para ajustar o gráfico de FN das características $I-V$ de um dispositivo abrangendo regiões de campo elétrico aplicado onde a desigualdade (2-19) não é inteiramente válida (ou seja, regiões em que $\xi \sim [(2m\varphi)^{1/2}/q\hbar][(1/kT)-(1/\varphi)]^{-1}$. Tal limite de validade não é *a priori* conhecido, visto que φ é justamente a grandeza que se quer determinar). Nestas regiões de baixo campo aplicado, a corrente elétrica medida apresenta uma contribuição dos elétrons injetados por emissão termoiônica acima da barreira de energia potencial[85]. A corrente então apresenta uma magnitude ligeiramente maior que a determinada pela Eq. (2-17). A altos campos aplicados, a corrente de tunelamento é prevalecente. Em termos do ajuste do gráfico de FN pelas Eqs. (2-20) ou (2-21), pode-se dizer que o valor do parâmetro $P_1(P_1^*)$ não é afetado pela presença da corrente termoiônica: ele provém do argumento da exponencial na Eq. (2-17), representando a derivada da curva de FN nos altos campos. Entretanto, o parâmetro $P_3(P_3^*)$, relacionado com a curvatura do gráfico de FN na região de baixos campos aplicados, seria maior que o encontrado ignorando-se a contribuição da emissão termoiônica, justamente para ajustar os maiores valores de I nesta região. Desta forma, como φ na Eq. (2-22) é dado pela razão P_1/P_3 (ou P_1^*/P_3^*), a altura de barreira de energia potencial encontrada por esse método seria menor que o valor real. O experimentalista interessado em obter um valor mais realista para φ teria então de aplicar um método de aproximações sucessivas: a partir do valor presumido para a altura de barreira de energia potencial, determinar o limite correspondente pela Eq. (2-19) e realizar o ajuste das Eqs. (2-20) ou (2-21) para os dados que satisfazem este limite. Em seguida, obtido então um novo φ pela Eq. (2-22), determinar o limite correspondente pela Eq. (2-19) e ajustar as Eqs.(2-20) ou (2-21) aos dados que satisfazem este novo limite. Na seqüência, com o emprego de (2-22), determinar φ e repetir o procedimento até que a altura de barreira

de energia potencial obtida convirja para um valor que será mais próximo do real. Com relação aos dados experimentais anteriormente ajustados, a emissão termoiônica pode contribuir para erros nos valores das alturas de barreira encontrados para as interfaces de Ca/DO-PPP [Fig. (2-5)] e Au/DO-PPP [Fig. (2-6)]. Nestes casos a magnitude do campo elétrico mínimo para o tunelamento obtidos pela Eq. (2-19) com o auxílio dos valores de ϕ acima encontrados está próximo do campo elétrico de mais baixa intensidade aplicado para a realização daquelas medidas. Entretanto, os valores de altura de barreira estimados neste trabalho para as referidas interfaces são levemente maiores que os reportados na literatura (obtidos para um tunelamento a $T=0$), de maneira que se pode afirmar que a contribuição da emissão termoiônica neste caso não produz um erro significativo nos resultados. Já para os dados do dispositivo de ITO/MEH-PPV/Au ajustado na Fig.(2-7), a magnitude do campo mínimo aplicado na medida é muito maior que o campo mínimo previsto pela Eq. (2-19) para o tunelamento. Finalmente, não foi possível avaliar a possibilidade da emissão termoiônica gerar erros na determinação de ϕ para o dispositivo Al/PPV/In da Fig.(2-4). Como a espessura deste dispositivo não é conhecida, não foi possível estimar a ordem de grandeza do campo elétrico nele aplicado.

Medidas de microscopia eletrônica realizadas para dispositivos de Al/PPV/Al e Au/PPV/Au revelaram que a espessura da camada polimérica nessas amostras não é homogênea. Achou-se grandes variações na espessura do filme de polímero para deslocamentos da ordem de micrômetros ao longo da superfície metálica do eletrodo[27] injetor. Uma vez que a área destes contatos geralmente está na ordem de 10^{-6} m^2 (tomando-se como base as amostras confeccionadas no grupo de dispositivos optoeletrônicos da UFPR[95]), o que resulta em um diâmetro da seção reta da superfície por volta de 10^{-3} m , a não homogeneidade da espessura do filme de polímero pode afetar as medidas de altura de barreira de potencial pela técnica proposta neste trabalho. Isto porque a variação da espessura do filme em determinadas regiões varia concomitante a intensidade do campo elétrico local, influenciando diretamente a corrente de tunelamento. As relações (2-20) e (2-22), utilizadas para o ajuste dos dados experimentais, pressupõem, contudo, a existência de um campo elétrico com intensidade constante ao longo de toda a amostra, dado pelo relação V/d , onde d é a distância média entre os eletrodos. No caso de um campo elétrico não uniforme, o valor obtido pela Eq. (2-22) para a altura de barreira de energia potencial é um

valor médio, sujeito as flutuações derivadas da variação da espessura da camada polimérica. Sob estas circunstâncias, o valor mais provável para a altura de barreira de energia potencial existente em uma junção metal/polímero seria obtido a partir de uma média dos valores de ϕ medidos em um conjunto grande de amostras preparadas sob as mesmas condições.

Outro fator que pode influenciar os valores estimados para a altura de barreira de energia potencial medidos pelo método da corrente de tunelamento dependente da temperatura concerne a presença de um potencial elétrico intrínseco ao dispositivo. Este potencial está presente mesmo quando a tensão elétrica externa aplicada é nula. O potencial intrínseco pode ser resultante da diferença nas funções trabalho dos eletrodos metálicos: quando eles são postos em contato pelo circuito externo de medida, os seus potenciais eletroquímicos tendem a igualar-se para a obtenção do equilíbrio termodinâmico, com o surgimento de um campo elétrico intrínseco no interior do polímero. Este campo tem magnitude igual a diferença em eV entre as funções trabalho dos eletrodos, dividido pela espessura da camada polimérica. Caso a intensidade do campo elétrico externo aplicado para a medida de $I-V$ não seja muito maior que a intensidade do campo elétrico intrínseco, a contribuição deste último para a corrente de tunelamento não pode ser ignorada. A corrente medida é então o resultado do ξ produzido pela soma entre o campo aplicado e o intrínseco.

Para analisar a influencia do potencial intrínseco (V_{int}) no ajuste das Eqs. (2-20) ou (2-21) aos dados experimentais, adotar-se-á a seguinte convenção: diz-se que o potencial intrínseco é positivo para um eletrodo quando o campo gerado por este potencial lhe favorece a injeção e negativo quando lhe desfavorece a injeção. Logo, num dispositivo metal/polímero/metal*, o potencial intrínseco positivo para um eletrodo implica necessariamente num potencial intrínseco negativo para o outro. Nessa discussão presume-se que o potencial intrínseco não é grande o bastante para influenciar o mecanismo de injeção de carga por tunelamento. Quando se leva em consideração a presença do V_{int} na Eq. (2-17), a adição deste fator ao potencial aplicado V resulta em uma translação da curva ao longo do eixo dos potenciais num gráfico de $I-V$. Isto pode ser matematicamente expresso pela relação,

(*) Assume-se que a diferença entre os ψ dos metais não é muito grande de maneira que o dispositivo é unipolar.

$$j(V) = j(V \pm V_{int}). \quad \text{Eq. (2-23)}$$

Considerando que a função predominante na Eq. (2-17) é a função exponencial, a translação afeta principalmente o parâmetro $P_1(P_1^*)$. Seu novo valor pode ser presumido expressando (2-23) pela aproximação,

$$\exp\left[-\frac{P_1}{V}\right] \approx \exp\left[-\frac{P_1'}{V \pm V_{int}}\right], \quad \text{Eq. (2-24)}$$

onde P_1' representa o parâmetro ajustado considerando o potencial interno. Igualando-se o argumento das exponenciais teremos,

$$P_1' \approx P_1 \left(1 \pm \frac{V_{int}}{V}\right). \quad \text{Eq. (2-25)}$$

Pela equação (2-25) vê-se que o parâmetro P_1' ajustado levando-se em conta o potencial intrínseco é diferente do ajustado desconsiderando este fator, sendo maior se este potencial favorece a injeção (positivo) e menor se a desfavorece (negativo). O valor do parâmetro $P_3(P_3^*)$ não é muito afetado pela translação da Eq. (2-17) ao longo do eixo dos potenciais, por constituir-se em parte do argumento da função seno (esta função varia muito lentamente quando comparada à exponencial). Assim, como φ na Eq. (2-22) é dado pelo quociente entre $P_1(P_1^*)$ e $P_3(P_3^*)$, a variação da altura da barreira de energia potencial depende essencialmente de quanto o valor de $P_1(P_1^*)$ varia quando o potencial intrínseco é levado em consideração. O valor estimado para φ ignorando-se V_{int} é menor que o valor obtido levando-o em consideração, se o potencial intrínseco for positivo, e maior, se o potencial intrínseco for negativo. Para potenciais externos aplicados muito maiores que o potencial intrínseco, V_{int} pode ser ignorado.

Estas afirmações foram testadas refazendo-se os ajustes para a injeção pelos dois eletrodos no dispositivo Al/PPV/In [Fig. (2-4)], levando em conta a presença do potencial

intrínseco gerado pela diferença nas funções trabalho do Al e do In. Assumindo um valor de $\psi_{Al} = 4,28$ eV [19], para função trabalho do alumínio, e $\psi_{In} = 4,12$ eV [19], para a função trabalho do índio, o potencial intrínseco existente entre os eletrodos do dispositivo seria de 0,16 V, favorecendo a injeção a partir do eletrodo de alumínio (V_{int} positivo para o Al). Este potencial pode alterar os resultados conseguidos anteriormente, pois representa uma fração considerável (em torno dos 15%) do potencial máximo aplicado naquelas medidas. Assim, para os dados da Figura (2-4)(a) (injeção a partir do In) um valor de 0,16 V foi subtraído do potencial V aplicado e o gráfico de FN resultante novamente ajustado pela Eq. (2-21). Esse procedimento foi repetido para os dados na Figura (2-4)(b), mas agora adicionando um valor de 0,16 V ao potencial aplicado V . O valor da altura de barreira de potencial para a interface In/PPV com correção para o potencial intrínseco ficou em $\phi = 0,24$ eV, menor que o valor de 0,27 eV obtido sem a correção. Já para a interface Al/PPV, o valor corrigido ficou em $\phi = 0,55$ eV, contra o 0,5 eV conseguido ignorando-se o potencial intrínseco. Ambos os resultados confirmam o que foi dito no parágrafo anterior: o valor de ϕ sem correção foi menor que o corrigido para V_{int} positivo e maior para V_{int} negativo. A correção para a altura de barreira considerando o potencial intrínseco ficou em torno de 10% do valor sem correção, para um V_{int} que no caso do Índio chega a 14% do potencial máximo aplicado. Por conseguinte, a razão V_{int}/V na Eq. (2-24), onde V se refere ao intervalo de valores do potencial elétrico aplicado ao dispositivo onde a corrente de tunelamento é significativa, é um referencial para uma primeira avaliação do erro a que se está sujeito ao ignorar-se o potencial intrínseco na determinação da altura de barreira pela Eq. (2-22). É interessante notar que a correção para o potencial intrínseco melhorou a estimativa da altura de barreira para a interface de índio, mas piorou a estimativa para a interface de alumínio, em relação aos valores medidos na Ref. [19]. Esta observação reforça o que já foi dito anteriormente quanto aos fatores que influenciam uma maior dispersão nos valores de ϕ para a junção Al/PPV [ver discussão sobre a Fig. (2-4)(b)]. Para os dispositivos de ITO/DO-PPP/Au e Al/DO-PPP/Ca medidos na Ref.[18], não foi possível avaliar a correção para o potencial intrínseco, pois os autores não mencionam em seu trabalho a espessura da camada polimérica destes dispositivos e nem fornecem um gráfico de corrente por tensão aplicada para a injeção de portadores nas respectivas interfaces. Para o dispositivo de ITO/MEH-PPV/Au medido por Parker e apresentado na Fig. (2-7),

tomando-se o valor da função trabalho do ITO, $\psi_{ITO} = 4,7$ eV [11], e do ouro, $\psi_{Au} = 5,1$ eV [19], o potencial intrínseco é de $V_{int} = 0,4$ V. Este valor é muito pequeno comparado com a ordem de grandeza dos potenciais elétricos aplicados na amostra para a realização daquelas medidas (da ordem de dezenas de volts, ver figura 6 da referência [11]). Assim, pode-se dizer que a consideração do potencial intrínseco pouco afeta os resultados discutidos anteriormente para a junção ITO/MEH-PPV.

Para finalizar a discussão a respeito da influência do potencial intrínseco na determinação da altura da barreira de potencial, é interessante mencionar que vários fenômenos associados com características peculiares da interface metal/polímero podem gerar um V_{int} diferente da simples subtração entre as funções trabalho dos eletrodos. Entre estes podemos citar o acúmulo de carga próximo aos eletrodos[51], a “imobilização” do nível de Fermi na interface devido a existência de estados superficiais[96-98], a formação de uma camada de dipolos ou reações químicas entre o metal e o polímero[78]. Assim, uma investigação mais acurada das características elétricas dos dispositivos poliméricos abrange a medição direta do potencial intrínseco presente no dispositivo. Entretanto, como salientou Malliaras *et. al.*[51], sempre que o dispositivo apresentar eletrodos com função trabalho diferentes, uma diferença de potencial existirá no interior do polímero e sua influência na determinação de ϕ pela corrente de tunelamento pode, então, ser mensurada pelo procedimento descrito no parágrafo anterior.

Outros fatores que podem determinar desvios no valor da altura de barreira avaliada pela Eq. (2-22), referem-se aos limites de aplicabilidade das simplificações utilizadas para derivar o modelo proposto neste capítulo. As diversas aproximações envolvidas para se chegar a uma expressão simples como a Eq. (2-17) podem comprometer a sua utilidade ao se buscar um ajuste rigoroso entre teoria e dados experimentais. A variação da função trabalho do eletrodo devido a diferentes orientações cristalográficas, ou com a absorção de gases da atmosfera a que o dispositivo é submetido[78], ou mesmo com a rugosidade da superfície emissora, podem gerar erros. Isto sem falar na existência de armadilhas de portadores de carga no polímero[85], efeitos de carga espacial na modificação da forma da barreira de energia potencial e os fenômenos intrínsecos da junção metal/polímero como os citados no parágrafo anterior.

2.5 Considerações Finais

Viu-se que a aplicação da teoria do tunelamento dependente da temperatura é bem sucedida na explicação dos dados experimentais medidos por alguns autores para dispositivos poliméricos “de apenas elétrons” ou “apenas buracos”. Entretanto, tanto a Eq. (2-17) quanto a expressão de Fowler-Nordheim[12] prevêem uma magnitude para a corrente elétrica várias ordens de grandeza maior que a efetivamente medida em dispositivos poliméricos [11,21,30,31,38]. Boa parte do cepticismo existente na literatura em relação a teoria do tunelamento como um modelo abrangente e consistente na descrição do comportamento I - V de tais dispositivos advém desta grande discrepância. Além do mais, inúmeros dispositivos reportados na literatura apresentam uma dependência da corrente elétrica com a tensão aplicada na forma de uma lei de potência (ou seja, $I \propto V^m$, onde m é um número inteiro maior ou igual a 1) [10,36-38,40-49]. Este comportamento é característico de sistemas onde o fator limitante da condutividade elétrica está no transporte dos portadores de carga pela região condutora e não na sua injeção para o interior desta região [63,85]. Finalmente, medidas da variação da magnitude da corrente elétrica com a temperatura, observada por alguns autores, são bastante substanciais para serem atribuídas a uma teoria de tunelamento [40]. Ver-se-á, nos capítulos subsequentes, que boa parte dessas críticas à teoria do tunelamento podem ser superadas pela incorporação ao modelo do efeito da carga espacial gerada pelos portadores de carga injetados no polímero. Antes, porém, discutir-se-ão as conseqüências da presença de uma camada de óxido na interface metal/polímero nas características de I - V de dispositivos poliméricos dominados por um único portador de carga

3. Tunelamento pela Junção Metal/Óxido/Polímero: Conseqüências na Injeção de Carga em Dispositivos Poliméricos

3.1 Introdução

Como foi discutido no capítulo anterior, o modelo de injeção de portadores de carga por tunelamento obteve razoável sucesso na explicação de algumas características elétricas de dispositivos poliméricos com condutividade dominada por um único portador de carga. Todavia, esta teoria falha em um ponto crucial: utilizando-se os valores presumidos para a altura de barreira de energia potencial existente na interface metal/polímero, tanto a expressão do tunelamento de Fowler-Nordheim [Eq. (1-1)], quanto a equação para a densidade de corrente de tunelamento dependente da temperatura [Eq. (2-17)], fornecem valores para a magnitude da corrente elétrica no mínimo três ordens de grandeza maiores que as observadas experimentalmente[11,21,30,31].

Várias tentativas de explicar esta discrepância foram inicialmente sugeridas na literatura, como a existência de falhas na conjugação da cadeia polimérica que, provocando descontinuidades nos orbitais moleculares do polímero (níveis HOMO-LUMO), geraria regiões energéticas inacessíveis aos portadores de carga que podem tunelar do metal [29]. Este fenômeno diminuiria, portanto, a corrente de tunelamento. Já Davids *et al.*[21] sugerem a presença de uma corrente de “refluxo”, do polímero para o metal, cuja magnitude varia proporcionalmente a concentração de portadores de carga junto ao contato injetor. Esta concentração seria especialmente alta em dispositivos poliméricos devido a baixa mobilidade dos portadores nestes materiais. A corrente de refluxo é o processo reverso da emissão termoiônica e compensaria parte da corrente injetada por tunelamento no regime de altos campos elétricos. Desta forma, a corrente elétrica que efetivamente circularia pelo dispositivo apresentaria uma magnitude menor que a determinada pela relação de Fowler-Nordheim [12] ou a Eq. (2-17), preservando, contudo, a dependência exponencial com o campo elétrico aplicado. Esta teoria, embora explique a diferença na

magnitude das correntes calculadas e medidas, não produz ajustes satisfatórios dos dados experimentais [29].

Outro argumento freqüentemente utilizado para justificar a discordância entre a teoria da injeção por tunelamento e a experiência atribui a menor magnitude da corrente medida a presença de uma camada de óxido entre o metal e o polímero[30]. Esta camada intermediária, aumentando a barreira de energia potencial para o tunelamento, diminuiria, conseqüentemente, a corrente injetada.

Esta hipótese merece uma análise mais atenta, pois a presença de óxidos naturais em eletrodos preparados antes da deposição da camada polimérica é esperada [77], bem como observou-se a oxidação de eletrodos metálicos evaporados sobre o filme de polímero[99]. A formação de uma camada isolante de óxido entre o metal e o polímero pode ainda ser induzida pela existência de substâncias contendo oxigênio na superfície polimérica [77] ou, para dispositivos expostos ao oxigênio, pela difusão desta substância através de contornos de grão e outros defeitos da rede cristalina dos eletrodos [78].

Assim, a existência de uma camada de óxido na interface metal/polímero pode ser um fenômeno comum, o que afetaria as características elétricas e a própria eficiência de dispositivos baseados em polímero. Portanto, é bastante oportuno o desenvolvimento de um modelo que descreva o processo de injeção de carga por tunelamento através de um eletrodo oxidado. A partir desta teoria poder-se-á inferir os efeitos deste fenômeno sobre as características de corrente em função da tensão aplicada ($I-V$) em dispositivos orgânicos e, simultaneamente, testar a hipótese que atribui à oxidação dos eletrodos a diferença observada entre a magnitude da corrente elétrica medida e a calculada pelos modelos de tunelamento.

3.2 Modelo

A exemplo do que ocorreu no capítulo anterior, o modelo aqui elaborado refere-se a dispositivos com condutividade dominada por um único portador de carga. Entretanto, eles são agora injetados por tunelamento no polímero através de um eletrodo contendo óxido. Assume-se que a injeção na interface é o processo limitante do transporte de carga em sistemas metal/polímero/metal e que o orbital molecular mais baixo desocupado (nível

LUMO) do polímero determina o nível de energia acessível para os elétrons que tunelam pelo contato (far-se-á uma análise centrada no tunelamento de elétrons, mas o formalismo é igualmente válido para buracos). Uma vez injetados na região orgânica para ocupar um estado energético no LUMO, os elétrons são imediatamente arrastados pelo campo elétrico aplicado em direção ao eletrodo coletor. Desta forma, os efeitos de carga espacial devido a baixa mobilidade dos portadores são desconsiderados.

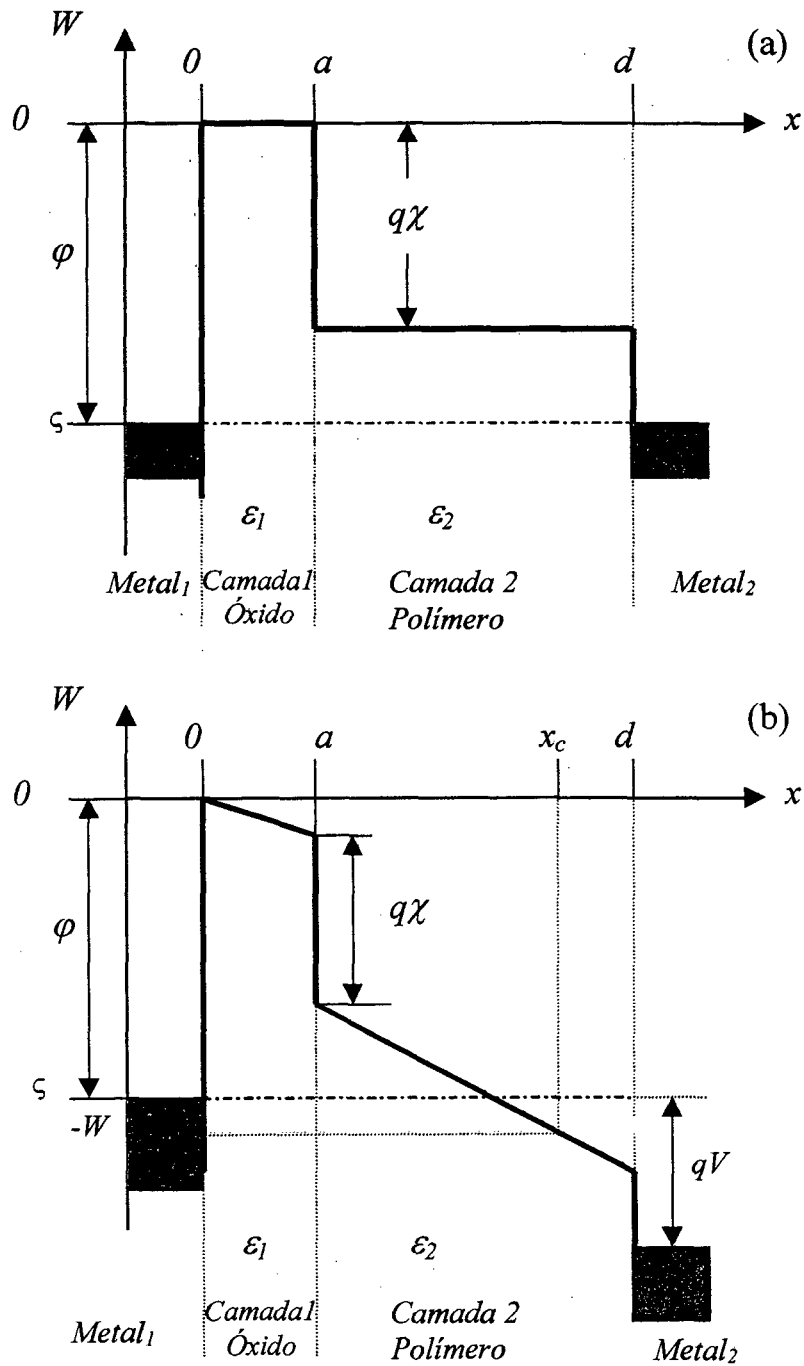


Figura (3-1). Diagrama de energia para o dispositivos metal/óxido/polímero/metal, (a) sem potencial aplicado entre os eletrodos e (b) com potencial aplicado (V). x é a coordenada normal a interface metal₁/óxido; a é a espessura do óxido; $d-a$ a espessura do filme polimérico; W é a componente na direção x da energia dos elétrons; ζ o potencial eletroquímico do metal₁, ϵ_1 a constante dielétrica da camada da óxido (camada 1); ϵ_2 a constante dielétrica da camada de polímero (camada 2); ϕ a altura de barreira de energia potencial na interface metal₁/óxido; e $q\chi$ o desacoplamento energético entre a banda de condução do óxido e o nível LUMO do polímero.

Os pressupostos básicos assumidos no capítulo anterior para a descrição da injeção de carga por tunelamento na interface metal/polímero permanecem válidos neste modelo. Contudo, a barreira simples de energia potencial apresentada na Figura (2-2) é substituída por uma barreira dupla, onde a camada intermediária entre o metal e polímero representa a região oxidada do eletrodo [Figura (3-1)]. Devido ao caráter isolante dos óxidos, supõem-se que a altura de barreira formada na interface metal/óxido (ϕ) é muito maior que a existente na interface polímero/metal. Na Figura (3-1) a camada de óxido (camada 1) possui constante dielétrica ϵ_1 e sua espessura estende-se pelo intervalo $0 < x < a$, onde x é a coordenada espacial normal a interface metal₁/polímero. Já o filme polimérico (camada 2) estende-se pela região $a < x < d$ e apresenta constante dielétrica ϵ_2 . Assume-se que não há acúmulo de carga tanto na camada 1 quanto na camada 2. A intensidade dos campos elétricos nestas regiões são, portanto, independentes de x e denotados por ξ_1 e ξ_2 , respectivamente. Para simplificar a análise, a presença de estados superficiais nas interfaces entre as camadas foi desconsiderado (apesar deles terem sido observados na interface óxido/polímero[100]). Igualmente ignora-se a interação dos portadores injetados com a superfície do eletrodo coletor. Finalmente, deve-se ressaltar que a teoria desenvolvida neste capítulo refere-se ao tunelamento dos portadores através das barreiras nas regiões 1 e 2. A eventual injeção apenas pela barreira de óxido não é considerada.

A origem do eixo W (associado à energia dos elétrons na direção x , ver Eq. (2-1)) é escolhida de maneira que a energia potencial, $U(x)$, é nula na camada de óxido quando $\xi_1 = 0$. Assim a energia potencial para elétrons na junção metal/óxido/polímero da Figura (3-1), sob a aplicação de uma tensão (V) entre os eletrodos, pode ser escrita:

$$U(x) = -q\xi_1 a, \text{ quando } 0 < x < a, \quad \text{Eq.(3-1)}$$

$$U(x) = -q[\xi_2 x + a(\xi_1 - \xi_2) + \chi], \text{ quando } a < x < d, \quad \text{Eq. (3-2)}$$

onde q é a magnitude da carga elétrica elementar e $q\chi$ a diferença entre a afinidade eletrônica do óxido e do polímero (χ é considerado um potencial elétrico e medido, portanto, em Volts).

A intensidade do campo elétrico presente nas camadas 1 e 2 é calculada considerando o potencial elétrico nulo na interface metal/óxido ($x = 0$) e contínuo na interface em $x = a$. Desta forma, a soma das quedas de potencial na região do óxido e na região do polímero é igual ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos, ou seja,

$$V = a\xi_1 + (d - a)\xi_2. \quad \text{Eq. (3-3)}$$

Como não há acúmulo de carga nas interfaces, o vetor deslocamento elétrico é contínuo em $x = a$ [101], do que resulta,

$$\varepsilon_1\xi_1 = \varepsilon_2\xi_2. \quad \text{Eq. (3-4)}$$

Introduzindo-se a Eq. (3-4) na Eq. (3-3), a intensidade dos campos elétricos presentes nas camadas 1 e 2 são determinadas como função de V :

$$\xi_1 = \frac{V}{\frac{d}{\varepsilon_r} + a\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right)} \quad \text{Eq. (3-5)}$$

e

$$\xi_2 = \frac{V}{d + a(\varepsilon_r - 1)}, \quad \text{Eq. (3-6)}$$

onde $\varepsilon_r \equiv \varepsilon_2/\varepsilon_1$.

Na Figura (3-1), os metais 1 e 2 apresentam a mesma função trabalho, de modo que a presença de um potencial intrínseco ao sistema (V_{int}), originário da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos, é desconsiderado. Esta simplificação não impede que a teoria a seguir seja aplicada a dispositivos contendo diferentes metais, pois o potencial intrínseco pode ser simplesmente adicionado a V nas Eqs. (3-5) e (3-6). A densidade de corrente j que atravessa a barreira constituída pela junção metal₁/óxido/polímero é calculada, a exemplo do que foi mostrado no capítulo anterior, integrando-se o produto $N(W)D(W)$ para todos os valores possíveis de energia W [ver Eq. (2-7)],

$$j = q \int_{-\infty}^{\infty} N(W)D(W)dW, \quad \text{Eq. (3-7)}$$

onde $N(W)$ é o fluxo de elétrons que atingem a superfície da junção metal₁/óxido com energia W e $D(W)$ é a probabilidade de que este elétron tunele através da dupla barreira de energia potencial (de forma trapezoidal no óxido e triangular no polímero) sobre a influencia do campo elétrico aplicado.

Assumindo que os portadores de carga no eletrodo metálico constituam uma gás de elétrons livres obedecendo a estatística de Fermi-Dirac (ver capítulo 2), a função suprimimento $N(W)$ é dada por

$$N(W) = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln\{1 + \exp[-(W - \zeta)/kT]\}, \quad \text{Eq. (3-8)}$$

onde m é a massa do elétron, k a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, e ζ o potencial eletroquímico do metal₁.

O cálculo do coeficiente de transmissão para a barreira de energia potencial apresentada na Figura (3-1)(b) é realizado seguindo o método sugerido por Ricco e Azbel [102]: primeiramente a probabilidade de tunelamento para a dupla barreira é calculada como função dos coeficientes de transmissão das barreiras individuais, para o caso em que o campo elétrico aplicado é nulo. Para obter-se a probabilidade quando há um campo externo aplicado, os coeficientes de transmissão individuais são trocados pelas respectivas expressões semi-clássicas (WKB), calculadas considerando a deformação das barreiras pelo campo. Seguindo este procedimento, a probabilidade de que um elétron do metal₁, movendo-se no sentido de x positivo e com energia $W < -(\varphi - q\chi)$, atravesse a barreira de óxido e de polímero quando $V = 0$ [Figura (3-1)(a)], é [103]

$$D(W) = \frac{C_0}{\frac{C_1}{D_1 D_2} + C_2 D_1 D_2 + C_3 \frac{D_1}{D_2} + C_4 \frac{D_2}{D_1}}, \quad \text{Eq.(3-9)}$$

onde D_1 e D_2 são as probabilidades de tunelamento pelas camadas 1 e 2, respectivamente. C_0, C_1, C_2, C_3 e C_4 são fatores que dependem fracamente da energia da partícula e que, diante da forte dependência com W dos coeficientes de transmissão D_1 e D_2 , podem ser considerados como constantes com a mesma ordem de magnitude[102]. Caso a probabilidade de tunelamento pela primeira barreira seja muito pequena, o que é verdade para o tunelamento através de um filme isolante, a Eq. (3-9) pode ser aproximada,

$$D(W) \approx \frac{1}{(D_1 D_2)^{-1} + \frac{D_2}{D_1}}. \quad \text{Eq. (3-10)}$$

O coeficiente de transmissão pelo sistema metal₁/óxido/polímero, sob ação de um campo elétrico, é então obtido substituindo-se os valores de D_1 e D_2 na Eq. (3-10), pelas suas respectivas expressões semi-clássicas. Com o auxílio das Eqs. (2-8) e (3-1), a expressão WKB para a probabilidade de tunelamento pela barreira de energia na camada 1 é

$$-\ln D_1 \approx \int_0^a \left\{ \left(\frac{8m}{\hbar^2} \right) \left[-q\xi_1(x-a) + |W| \right] \right\}^{1/2} dx, \quad \text{Eq. (3-11)}$$

onde $\hbar \equiv h/2\pi$. Realizando a integração na Eq. (3-11), obtém-se,

$$D_1 \approx \exp \left\{ - \frac{2(2m)^{1/2} a |W|^{1/2}}{\hbar} \left[\left(1 - \frac{q\xi_1 a}{4|W|} \right) \right] \right\}. \quad \text{Eq. (3-12)}$$

Substituindo-se a Eq. (3-2) na Eq. (2-8), a expressão WKB para a probabilidade de tunelamento pela barreira 2, é

$$-\ln D_2 \approx \int_a^x \left\{ \left(\frac{8m}{\hbar^2} \right) \left[-q(\xi_2(x-a) + \xi_1 a + \chi) + |W| \right] \right\}^{1/2} dx, \quad \text{Eq. (3-13)}$$

que, após a integração, resulta

$$D_2 \approx \exp\left\{\frac{4(2m)^{1/2}}{3q\xi_2\hbar}\left[(-q\chi - q\xi_2(x_c - a) - q\xi_1 a + |W|)^{3/2} - (-q\chi - q\xi_1 a + |W|)^{3/2}\right]\right\}, \quad \text{Eq. (3-14)}$$

onde x_c é o ponto de retorno clássico no intervalo $a < x < d$ para elétrons com energia W . Vê-se da Figura (3-1)(b) que $-q\chi - q\xi_2(x_c - a) - q\xi_1 a = W$, de maneira que a Eq. (3-14) pode ser escrita,

$$D_2 \approx \exp\left\{-\frac{4(2m)^{1/2}}{3q\xi_2\hbar}(-q\chi - q\xi_1 a + |W|)^{3/2}\right\}. \quad \text{Eq. (3-15)}$$

A contribuição mais significativa para a corrente de tunelamento advém dos elétrons com energia ao redor do potencial eletroquímico do metal₁ (ver capítulo 2). Assim, os coeficientes de transmissão D_1 e D_2 podem ser aproximados pelos dois primeiros termos de uma série de Taylor ao redor de $W = -\zeta$. A Eq. (3-12) será então dada por

$$D_1 \approx \exp\{-\eta_1 + \eta_2(W - \zeta)\}, \quad \text{Eq. (3-16)}$$

onde η_1 e η_2 são funções do campo elétrico na camada 1,

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{2(2m)^{1/2}\varphi^{1/2}a}{\hbar}\left(1 - \frac{q\xi_1 a}{4\varphi}\right), \\ \eta_2 &= \frac{(2m)^{1/2}a}{\hbar\varphi^{1/2}}\left(1 + \frac{q\xi_1 a}{4\varphi}\right). \end{aligned} \quad \text{Eq. (3-17)}$$

e φ é a altura de barreira na interface metal₁/óxido.

Repetindo o procedimento anterior para a Eq. (3-15), o coeficiente D_2 é escrito

$$D_2 \approx \exp\{-\kappa_1 + \kappa_2(W - \zeta)\}, \quad \text{Eq. (3-18)}$$

onde κ_1 e κ_2 são

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= \frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\hbar\xi_2} \left(1 - \frac{q(\xi_1 a + \chi)}{\varphi}\right)^{3/2}, \\ \kappa_2 &= \frac{2(2m)^{1/2} \varphi^{1/2}}{q\hbar\xi_2} \left(1 - \frac{q(\xi_1 a + \chi)}{\varphi}\right)^{1/2}.\end{aligned}\quad \text{Eq. (3-19)}$$

Substituindo-se as Eqs. (3-16) e (3-18) na Eq. (3-10), o coeficiente de transmissão pela barreira metal₁/óxido/polímero fica

$$D(W) \approx \frac{\exp[-\eta_1 + \eta_2(W - \zeta)]}{2 \cosh[\kappa_1 - \kappa_2(W - \zeta)]}.\quad \text{Eq. (3-20)}$$

A corrente de tunelamento é então calculada inserindo as Eqs. (3-20) e (3-8) na Eq. (3-7):

$$j = q \left[\frac{4mkT}{h^3} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-\eta_1 + \eta_2(W - \zeta)]}{2 \cosh[\kappa_1 - \kappa_2(W - \zeta)]} \ln\{1 + \exp[-(W - \zeta)/kT]\} dW.\quad \text{Eq. (3-21)}$$

Fazendo a mudança de variável $\Theta = \exp[(W - \zeta) / kT]$ e separando o termo dependente de η_1 do integrando, a Eq. (3-21) pode ser escrita

$$j = q \left(\frac{4\pi mk^2 T^2}{h^3} \right) e^{-\eta_1} \exp[-\kappa_1] \int_0^{\infty} \frac{\Theta^{(\eta_2 + \kappa_2)kT - 1} \ln(1 + \Theta^{-1})}{1 + \exp[-2\kappa_1] \Theta^{2\kappa_2 kT}} d\Theta.\quad \text{Eq. (3-22)}$$

A probabilidade de tunelamento através da camada 1 apresenta uma fraca dependência com o campo elétrico. Isto porque a distância de tunelamento (extensão da coordenada x que a partícula deve percorrer dentro da região classicamente proibida), para os portadores de carga provenientes do metal₁, é determinada essencialmente pela espessura desta camada, a . É essa grandeza que especifica o comprimento da barreira de energia

potencial trapezoidal. A dependência com o campo elétrico ξ_1 explicitado na Eq. (3-17) advém da redução da região classicamente proibida, devido a queda de energia potencial no interior do óxido por ele provocada. Já a distância de tunelamento dentro da camada 2 é função da queda de potencial provocada pelo campo elétrico ξ_2 , pois no interior do polímero a barreira para o tunelamento dos elétrons é triangular. Assim, as funções κ_1 e κ_2 [Eqs. (3-19)] apresentam uma maior dependência com a intensidade de campo elétrico quando comparadas às funções η_1 e η_2 [Eqs. (3-17)] (as primeiras variam com ξ_2^{-1} , enquanto que as últimas com $[1-(q\xi_1 a/\varphi)]^{1/2}$). Já os termos entre parêntesis nas Eqs. (3-19) dizem respeito à dependência da altura de barreira triangular presente na camada 2 com a queda de energia potencial na camada 1 [provocada por ξ_1 , ver Figura (3-1)(b)], e o desacoplamento energético entre as bandas de condução do óxido e o nível LUMO do polímero. Finalmente, uma análise da Eq. (3-17) revela que, para camadas de óxido suficientemente finas, a função η_1 cresce, em uma primeira aproximação, linearmente com a . Desta forma, da Eq. (3-22), a densidade de corrente de tunelamento deve aproximadamente decrescer exponencialmente com o aumento da espessura do óxido.

O modelo desenvolvido neste capítulo estuda os efeitos da presença de uma fina camada de óxido entre o eletrodo metálico e o polímero. Nestas circunstâncias, $a \ll d$ e $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, de maneira que para um determinado V , $\xi_2 > \xi_1$. Assim, a maior parte da queda do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos ocorre na camada de polímero.

A integral na Eq. (3-22) não apresenta solução analítica. *A priori* a única maneira de se avaliar a corrente de tunelamento seria pela integração numérica desta equação[29]. Entretanto, ver-se-á na seqüência que, para os casos típicos discutidos neste capítulo, o integrando na Eq. (3-22) pode ser simplificado, de maneira que é possível obter-se uma expressão analítica para j . Antes, contudo, convém discutir o limite de validade do modelo para a região de altos campos.

3.3 Limites de Aplicabilidade do Modelo e Análise da Equação para a Densidade de Corrente

Caso a magnitude do campo elétrico na camada 1 (ξ_1) seja suficientemente intenso de modo que

$$q(\xi_1 a + \chi) \approx \varphi, \quad \text{Eq. (3-23)}$$

a variação da energia potencial com a coordenada x na camada 2 torna-se comparável à variação do comprimento de onda dos elétrons com energia ao redor de $W = -\zeta$. Nestas circunstâncias a expressão WKB para a probabilidade D_2 não é mais uma boa aproximação e o tunelamento através apenas da barreira na camada de óxido torna-se preponderante. Portanto, da relação (3-23) é possível definir-se uma intensidade máxima do campo elétrico na camada 1, dada por $\xi_1^{\max} \sim (\varphi - q\chi) / a$, a partir do qual o modelo acima não mais é válido. Substituindo-se ξ_1^{\max} na Eq. (3-5), obtém-se, consequentemente, o limite superior para o intervalo da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos (V_{\max}). Finalmente, deve-se ressaltar que, para o caso de dispositivos poliméricos, $a < d$, de maneira que a Eq. (3-23) só é satisfeita a tensões muito elevadas. Desta forma, o modelo apresentado neste capítulo é válido para valores de V que satisfazem as condições de operação desses dispositivos.

Eletrodos de alumínio são comumente utilizados para a injeção de elétrons em dispositivos poliméricos [1,17,19]. A baixa função trabalho deste material (e, portanto, a sua maior reatividade) permite a injeção de portadores de carga negativos, mas, simultaneamente, faz com que seus eletrodos estejam mais suscetíveis a oxidação[1]. A seguir simular-se-á, com o auxílio da teoria acima, as características j - V de um dispositivo polimérico “de apenas elétrons” cuja injeção é feita por tunelamento através de um eletrodo de alumínio contendo uma fina camada isolante de óxido entre ele e o filme orgânico. Os parâmetros de simulação foram escolhidos de maneira que, espera-se, mais adequadamente representem a junção Al/óxido de alumínio/polímero. A escolha de um valor específico para a altura de barreira de potencial na interface metal/óxido não é uma tarefa simples: as propriedades físicas de óxidos crescidos sobre metais são de difícil caracterização. Por exemplo, camadas de óxido de alumínio crescidas no ar a baixa temperaturas apresentam estrutura amorfa [104], bem como é bastante polêmico admitir que materiais com espessuras da ordem de 10 a 30 átomos apresentem “bandas” de energia [104, 105].

Contudo, admite-se que a banda de condução do óxido de alumínio não dopado por átomos do metal esteja a pelo menos 3 a 4 eV do potencial eletroquímico do eletrodo metálico [104]. Caso a barreira seja dopada por doadores metálicos, a depressão na banda de condução do óxido pode reduzir a altura de barreira em pelo menos 1 eV [104]. Assim, nas simulações aqui apresentadas, utilizou-se $\varphi = 2$ eV, uma estimativa mínima para a altura de barreira na interface Al/óxido de alumínio (alturas de barreira entre 1,9 e 2,1 eV foram medidas por tunelamento na interface Al/Al₂O₃ [85]). A espessura da camada de óxido usada foi $a = 2$ nm, valor característico da espessura de óxidos naturais encontrados em diversos materiais [77,105]. Já a espessura do dispositivo utilizada nas simulações é $d = 60$ nm, pouco mais fino que os normalmente encontrados na literatura, onde d está, em geral, em torno dos 100 nm. Optou-se por um dispositivo fino no desenvolvimento das simulações para intensificar o campo elétrico e, por conseguinte, a corrente de tunelamento. Foi assumido $\varepsilon_r = 0,32$, valor esperado para a razão entre a constante dielétrica de um polímero como o PPV, $\varepsilon_2 = 3$ [58], e do óxido de alumínio, $\varepsilon_1 = 9,34$ [106]. Por fim tomou-se $q\chi = 0,7$ eV, de maneira que a barreira entre o metal e o polímero sem a presença de óxido ($\varphi - q\chi$) seja de 1,3 eV (valor estimado para a altura de barreira na interface Al/MEH-PPV [59]). Os parâmetros acima serão eventualmente variados no transcorrer da discussão, a fim de que se possa estudar sua influência na determinação das características elétricas da injeção por tunelamento através do sistema metal/óxido/polímero.

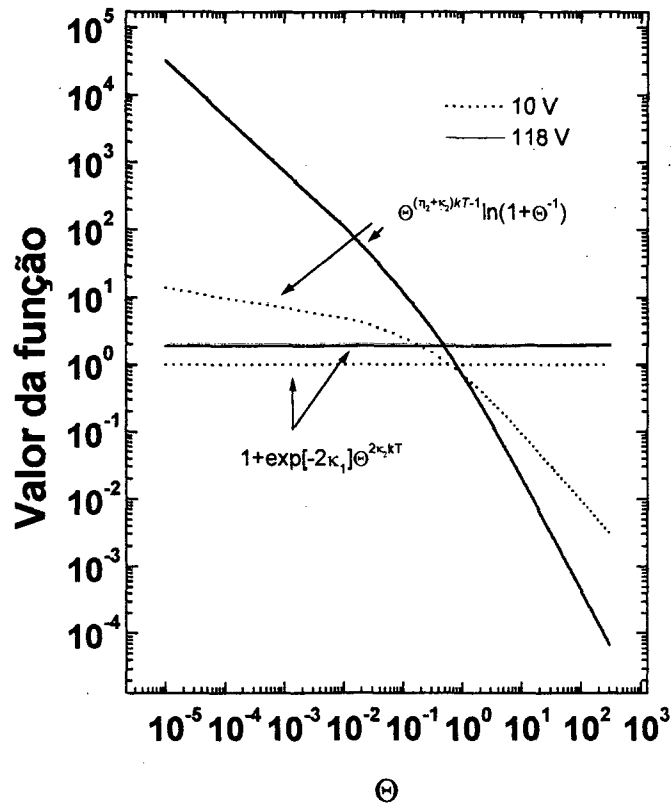


Figura (3-2). Variação das funções $\Theta^{(\eta_2+\kappa_2)kT-1} \ln(1+\Theta^{-1})$ e $1+\exp[-2\kappa_1]\Theta^{2\kappa_2kT}$, no numerador e denominador, respectivamente, do integrando na Eq. (3-22), com o incremento de Θ . Estas funções são mostradas na figura para dois valores diferentes de V . Vê-se que, comparada a variação no numerador, a expressão no denominador pode ser considerada independente de Θ . Os parâmetros para este cálculo são $\varphi = 2$ eV, $a = 2$ nm, $q\chi = 0,7$, $\epsilon_1 = 9,34$, $\epsilon_2 = 3$ e $d = 60$ nm.

Neste ponto convém analisar o comportamento das expressões no numerador $[\Theta^{(\eta_2+\kappa_2)kT-1} \ln(1+\Theta^{-1})]$ e denominador $[1+\exp[-2\kappa_1]\Theta^{2\kappa_2kT}]$ do integrando na Eq. (3-22) com o incremento de Θ para os parâmetros característicos da junção Al/óxido de alumínio/polímero. Esses cálculos são mostrados na Figura (3-2) para baixas e altas tensões aplicadas. Para baixos valores de V (aproximadamente 10 V para os parâmetros acima. Mais adiante será explicado o que representa esta tensão mínima), $(\eta_2 + \kappa_2)kT \leq 1$ e $2\kappa_2kT > 1$. A função $\Theta^{(\eta_2+\kappa_2)kT-1} \ln(1+\Theta^{-1})$, então, decresce suavemente em direção a zero enquanto a função $1+\exp[-2\kappa_1]\Theta^{2\kappa_2kT}$ cresce com o aumento de Θ . Contudo, o termo

multiplicativo $\exp[-2\kappa_1]$ é pequeno a baixos campos, de maneira que o denominador é essencialmente constante relativamente a variação do numerador. Para altos valores de V [na Figura (3-2)] utilizou-se um potencial próximo a V_{max} , aproximadamente 118 V para os parâmetros acima) $(\eta_2 + \kappa_2)kT \ll 1$ e $2\kappa_2kT < 1$, pois κ_2 diminui com o crescimento do campo elétrico. Nesta situação, a função $\Theta^{(\eta_2 + \kappa_2)kT - 1} \ln(1 + \Theta^{-1})$ decresce rapidamente, enquanto $1 + \exp[-2\kappa_1] \Theta^{2\kappa_2kT}$ permanece essencialmente constante.

Consequentemente, do que foi analisado no parágrafo anterior, a Eq. (3-22) para o sistema metal/óxido/polímero pode ser escrita,

$$j = q \left(\frac{4\pi mk^2 T^2}{h^3} \right) \frac{\exp[-(\kappa_1 + \eta_1)]}{1 + \exp[-2\kappa_1]} \int_0^\infty \Theta^{(\eta_2 + \kappa_2)kT - 1} \ln(1 + \Theta^{-1}) d\Theta, \quad \text{Eq. (3-24)}$$

onde o termo no numerador do integrando da Eq. (3-22) foi aproximado por uma constante igual ao seu valor quando $\Theta = 1$.

O integrando na Eq. (3-24) é essencialmente o mesmo da Eq. (2-15), com o termo γ substituído por $\eta_2 + \kappa_2$. Seguindo o procedimento descrito no capítulo anterior, esta integral pode ser facilmente calculada, do que se obtém

$$j \approx q \left(\frac{4\pi^2 mkT}{h^3} \right) \frac{\exp[-(\eta_1 + \kappa_1)]}{1 + \exp[-2\kappa_1]} \frac{1}{(\eta_2 + \kappa_2) \text{sen}[(\eta_2 + \kappa_2)kT]}. \quad \text{Eq. (3-25)}$$

Uma vez que as funções η_1 e η_2 [Eq. (3-17)] apresentam uma fraca dependência com a intensidade de campo elétrico quando comparadas às funções κ_1 e κ_2 [Eq. (3-19)] e a $\exp[-\kappa_1] > \exp[-2\kappa_1]$, a forma funcional da Eq. (3-25) com a variação do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos é essencialmente a mesma da Eq. (2-17). Por conseguinte seria impossível distinguir a injeção de carga através de um eletrodo metálico oxidado da injeção através de um eletrodo não oxidado simplesmente pela forma da curva $j - V$.

A aproximação acima permite deduzir o potencial mínimo que deve ser aplicado entre os eletrodos do dispositivo para que a teoria do tunelamento através da barreira dupla

seja válida. Seguindo a mesma seqüência de procedimentos que levaram a dedução da Eq. (2-19), trocando-se γ por $\eta_2 + \kappa_2$, o modelo acima é válido quando a inequação

$$\eta_2 + \kappa_2 < \frac{1}{kT} - \frac{1}{\phi},$$

é satisfeita. Como para barreiras óxido/polímero $\phi \gg kT$, a relação que define o limite de tensão mínima (V_{min}) fica

$$\eta_2 + \kappa_2 < \frac{1}{kT} \quad \text{Eq. (3-26)}$$

As relações (3-26) e (3-23), determinam, respectivamente, um valor mínimo e máximo para V , fornecendo o intervalo do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos em que a teoria aqui apresentada é válida. Matematicamente a inequação (3-26) representa a condição de convergência para as integrais nas Eqs (3-22) e (3-24) que, para os parâmetros citados anteriormente, é satisfeita para tensões maiores que aproximadamente 10 V. Daí o valor do potencial mínimo utilizado na Figura (3-2).

3.4 Resultados e Discussão

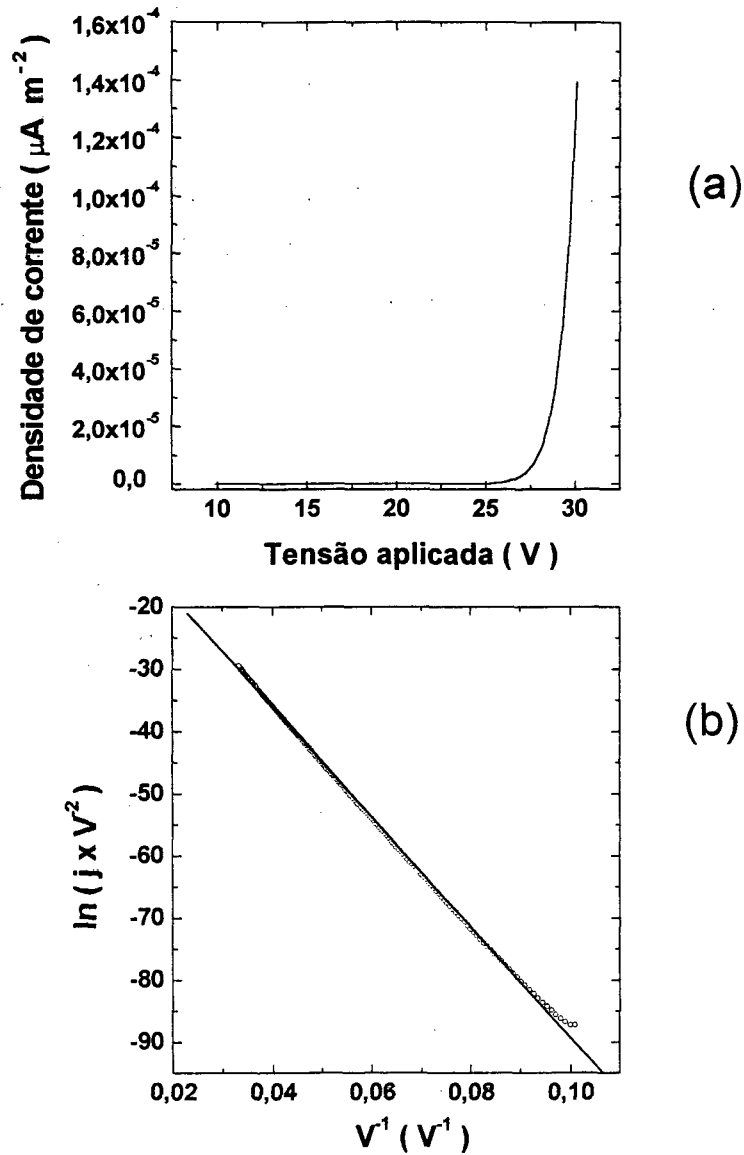


Figura (3-3). Característica $j - V$ (a), calculada com o auxílio da Eq. (3-25), e gráfico de Fowler-Nordheim (b), para a junção metal/óxido/metal utilizando os parâmetros usados na confecção da Figura (3-2): $\varphi = 2$ eV, $a = 2$ nm, $q\chi = 0,7$, $\varepsilon_1 = 9,34$, $\varepsilon_2 = 3$ e $d = 60$ nm. Na Figura (3-3)(b), os círculos abertos representam os dados tirados da Figura (3-3)(a) e a linha contínua o ajuste de uma reta na região de altos campos elétricos. A altura de barreira equivalente (φ_{tr}), obtida pela aplicação da teoria de Fowler-Nordheim ao coeficiente angular da reta é $\varphi_{tr} = 1,66$ eV. Os potenciais elétrico mínimo e máximo que satisfazem as relações (3-26) e (3-23), respectivamente, são $V_{min} = 9,9$ V e $V_{max} = 118$ V.

Continuando a discussão sobre a injeção de carga através de um eletrodo de alumínio oxidado, a densidade de corrente de tunelamento dada pela Eq. (3-25) é calculada

como função de V na Figura (3-3)(a) (característica $j - V$), para os mesmos parâmetros utilizados na Fig. (3-2). O limite inferior de valores de tensão apresentado obedece a relação (3-26), enquanto que o limite superior é inferior a V_{max} . Isto porque, neste caso, a relação (3-23) só não é satisfeita para potenciais extremamente elevados, da ordem de centenas de Volts, muito superior aos maiores valores de tensão normalmente aplicados em dispositivos de polímero sem que haja degradação da amostra (as tensões máximas aplicadas em dispositivos poliméricos geralmente não passam dos 40 V, mesmo para amostras com filmes orgânicos mais espessos da ordem de 120 a 200nm [11]). Na Figura (3-3)(a) vê-se que a densidade de corrente é extremamente baixa mesmo para altos valores de V , estando muitas ordens de grandeza abaixo do que é possível de ser observado (as menores densidades de corrente geralmente reportadas na literatura quase nunca são inferiores a $1 \times 10^{-6} \text{ A m}^{-2}$, ver, por exemplo, as Refs.[38] ou [51]).

A fim de se considerar a que conclusões chegaria um experimentalista, ignorante da existência do óxido, ao medir a curva $j - V$ apresentada na Figura (3-3)(a), os dados ali calculados são apresentados na forma do gráfico de Fowler-Nordheim [$\log (j / V^2) \times V^{-1}$](círculos abertos na Figura (3-3)(b)). É nesta figura que a característica mais marcante do tunelamento através da barreira de óxido se evidencia: devido a grande altura de barreira de energia potencial que presume-se existir na interface metal/óxido ($\phi \gg kT$), os efeitos térmicos na corrente de tunelamento originários da excitação de portadores acima do potencial eletroquímico do eletrodo metálico são menores do que os observados para a barreira não oxidada. Por conseguinte, o gráfico de FN para a interface metal/óxido/polímero apresenta uma grande linearidade mesmo na região de baixos campos. Esta propriedade impede a aplicação do método descrito no capítulo 2 para a obtenção da suposta altura de barreira existente na interface “metal/polímero”. Uma altura de barreira equivalente, que chamaremos de ϕ_{tr} para diferenciar de ϕ , é então obtida com o auxílio do coeficiente angular da reta ajustada ao gráfico de FN na região de altos campos [linha contínua na Figura (3-3)(b)] e aplicando a relação para a corrente de tunelamento de Fowler-Nordheim [Eq.(1-1)], com a massa específica do portador igual a massa do elétron livre [11,15,18]. ϕ_{tr} é dita equivalente pois refere-se a altura de barreira que seria atribuída a interface metal/polímero caso se aplicasse o modelo de tunelamento por uma barreira triangular simples à característica $j - V$ calculada a partir da Eq. (3-25). Para o ajuste feito

na Fig. (3-3)(b), ϕ_{tr} é 1,67 eV, maior que os valores de altura de barreira atribuídos na literatura para a junção metal/polímero, mas algo inferior ao valor de ϕ usado na simulação.

A obtenção de um ϕ_{tr} menor que o valor da altura de barreira na interface metal/óxido é facilmente explicado: na região de altos campos, o fator dominante da Eq. (3-25) é a $\exp[-\kappa_1]$. Da Eq. (3-19) a função κ_1 apresenta um termo entre parêntesis menor do que 1 a multiplicar $\phi^{3/2}$, o que, conseqüentemente, diminui a altura de barreira equivalente ajustada pela Eq. (1-1). Este termo vincula a altura da barreira triangular presente na camada 2 com a queda de energia potencial no óxido e o desacoplamento energético entre as bandas. Além disso, κ_1 depende da intensidade do campo elétrico na região do polímero, ξ_2 . Uma vez que a razão entre as constantes dielétricas ϵ_r é menor do que 1, a presença da camada de óxido faz com que o campo ξ_2 seja mais intenso que o dado pelo simples quociente entre a diferença de potencial e a espessura da camada de polímero, V/d [ver Eq. (3-2)]. Entretanto, ao se escrever a Eq. (1-1), é assumido que a intensidade de campo elétrico no polímero é justamente V/d . Assim, para que a derivada de j em relação a V (coeficiente angular da reta na região dos altos campos na Fig (3-3)(b), que essencialmente é a derivada da $\exp[-\kappa_1]$), tenha o mesmo valor da curva ajustada para a expressão do tunelamento através de uma barreira triangular simples, é necessário que o ϕ_{tr} equivalente seja menor que ϕ para compensar a diferença na intensidade do campo elétrico.

A razão média entre a magnitude da densidade de corrente de tunelamento calculada pela Eq. (3-25) e a obtida pela expressão de Fowler-Nordheim [Eq. (1-1)] com $\phi = \phi_{tr}$ é de $2,1 \times 10^{-9}$, pouco menor que a discrepância observada entre os dados experimentais e os valores de j calculados com a ajuda desta última teoria (entre 10^{-3} [21] e 10^{-8} [30]). A obtenção de densidades de corrente de tunelamento tão baixas quanto as apresentadas na Figura (3-3)(a), mesmo para altos valores de tensão em um dispositivo relativamente pouco espesso ($d = 60$ nm na simulação anterior), o alto valor de ϕ_{tr} e a linearidade do gráfico de Fowler-Nordheim sugerem que não seja possível medir correntes elétricas de tunelamento através da barreira óxido/polímero em dispositivos com eletrodos de alumínio. Esta realidade pouco muda quando consideramos camadas de óxido mais finas. Repetindo a simulação feita nas Figuras (3-2)-(3-3) com $a = 1$ nm e preservando os demais parâmetros, a única mudança significativa em relação aos resultados anteriores está no aumento na

densidade de corrente em quatro ordens de grandeza. Entretanto, j ainda permanece extremamente baixo em relação ao que é experimentalmente observado. O valor de tensão que satisfaz a relação(3-26) conserva-se na ordem dos 9 V e ϕ_{tr} pouco varia, de maneira que a razão entre as densidades de corrente obtidas pela expressão (3-25) e o tunelamento de Folwer-Nordheim aumenta para $2,1 \times 10^{-5}$.

Todavia, os resultados apresentados anteriormente mudam drasticamente quando o desacoplamento energético entre as bandas de condução do óxido e o nível LUMO do polímero aumenta. Admite-se que eletrodos de cálcio podem formar barreiras de apenas 0,1 eV para a injeção de elétrons em polímeros eletroluminescentes tais quais o MEH-PPV [11, 59]. Devido a menor função trabalho do Ca em relação ao Al, esse material é ainda mais propenso a formação de óxidos na interface com a camada orgânica[1]. A fim de se estudar situações deste tipo e compará-las com os cálculos precedentes, fez-se simulações conservando os parâmetros da Figura (3-3), mas trocando-se o valor de $q\chi$ de 0,7 para 1,9 eV. Isto faz com que a altura de barreira entre o metal e o polímero ($\phi - q\chi$) passe de 1,3 para apenas 0,1 eV. Os resultados desta simulação são apresentados nas Figuras (3-4) e (3-5).

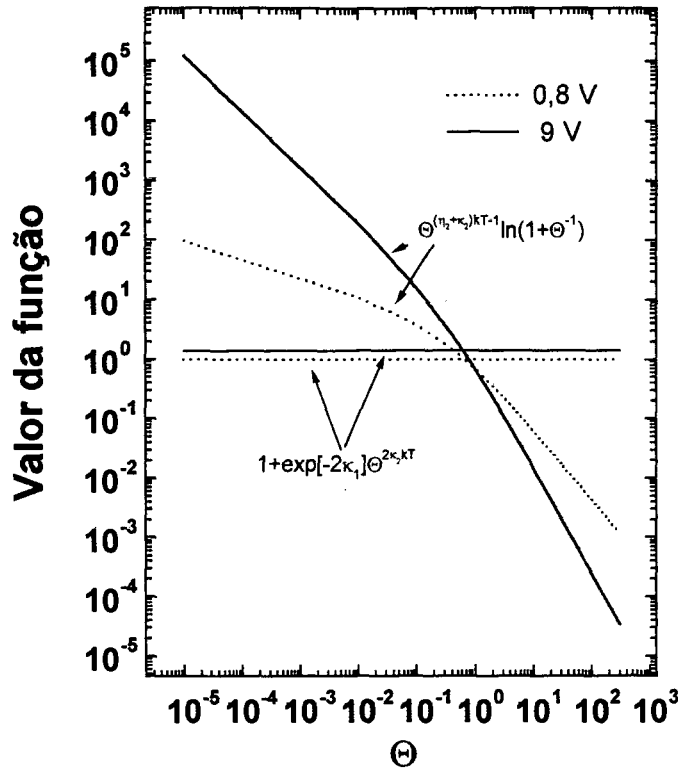


Figura (3-4). Variação das funções $\Theta^{(\eta_2+\kappa_2)kT-1} \ln(1+\Theta^{-1})$ e $1+\exp[-2\kappa_1]\Theta^{2\kappa_2kT}$, no numerador e denominador, respectivamente, do integrando na Eq. (3-22), com o incremento de Θ . Estas funções são mostradas na figura para dois valores diferentes de V . Vê-se que, comparada à variação no numerador, a expressão no denominador ainda pode ser considerada independente de Θ . Os parâmetros para este cálculo são $\varphi = 2$ eV, $a = 2$ nm, $q\chi = 1,9$, $\varepsilon_1 = 9,34$, $\varepsilon_2 = 3$ e $d = 60$ nm.

Na Figura (3-4) repetiu-se o gráfico da Figura (3-2), para averiguar se a aproximação que derivou a Eq. (3-25) permanece válida também quando $(\varphi - q\chi)$ é pequeno. A primeira propriedade que chama a atenção nesta simulação é a redução no intervalo de potenciais em que a teoria aqui apresentada é válida [ver Figura (3-5)(a)]. Embora a tensão mínima que satisfaz a relação (3-26) decresça com a diminuição de χ , V_{max} que satisfaz a relação (3-23) diminui com maior rapidez, resultando em um “encolhimento” no intervalo de potenciais em que o modelo é válido. Entretanto, o conjunto de valores de V definidos por V_{min} ($\sim 0,7$ V) e V_{max} (~ 9 V) está agora mais próximo daqueles aplicados na prática para medir as características de densidade de corrente por tensão em dispositivos poliméricos. A Figura (3-5)(a) apresenta este comportamento de $j - V$, calculado a partir da Eq. (3-25). Vê-se que a magnitude da densidade de corrente aumenta drasticamente com a

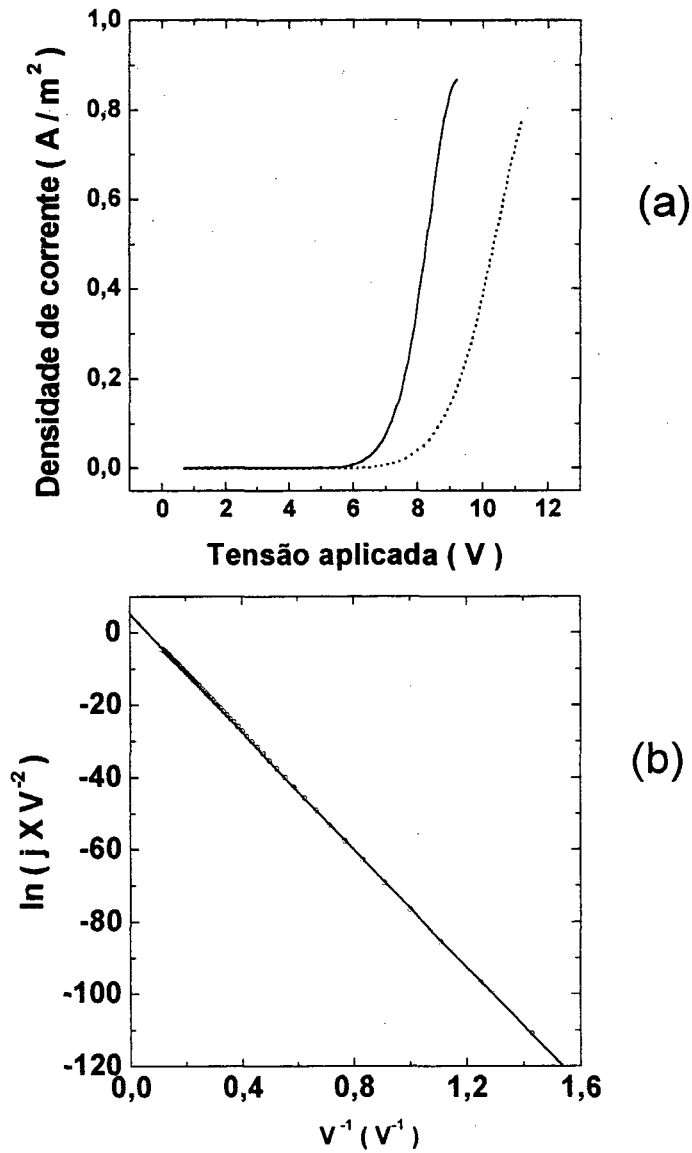


Figura (3-5). Característica $j - V$ (a), calculada com o auxílio da Eq. (3-25), e gráfico de Fowler-Nordheim (b), para a junção metal/óxido/metal utilizando os parâmetros usados na confecção da Figura (3-4): $\phi = 2$ eV, $a = 2$ nm, $q\chi = 1,9$, $\epsilon_1 = 9,34$, $\epsilon_2 = 3$ e $d = 60$ nm. Na Figura (3-5)(b), os círculos abertos representam os dados tirados da Figura (3-5)(a) e a linha contínua o ajuste de uma reta na região de altos campos elétricos. A altura de barreira equivalente (ϕ_{tr}), obtida pela aplicação da teoria de Fowler-Nordheim ao coeficiente angular da reta é $\phi_{tr} = 0,34$ eV. Os potenciais elétricos mínimo e máximo que satisfazem as relações (3-26) e (3-23), respectivamente, são $V_{min} = 0,7$ V e $V_{max} = 9,2$ V. A linha pontilhada na Figura (3-5)(a) representa a característica $j - V$ calculada a partir da Eq. (3-25) conservando os mesmos parâmetros com exceção de ϵ_1 que é aumentado de 9,34 para 12. Assim, ϵ_r passa de 0,32 na simulação da linha contínua para 0,25 na da linha pontilhada.

diminuição da altura de barreira na camada 2, entrando nos limites de j que podem ser detectadas experimentalmente. A Figura (3-5)(a) também mostra uma propriedade que é notória do tunelamento pela dupla barreira, não evidenciada nos resultados anteriores devido ao grande valor de V_{max} : ao se atingir intensidades de V próximas daquela que satisfaz a relação (3-23), o termo exponencial dependente de κ_l na Eq. (3-25) começa a perder importância em relação à exponencial dependente de η_l . Fisicamente isso significa que o tunelamento através da camada de óxido começa a predominar em relação ao tunelamento pela barreira triangular, fazendo com que a densidade de corrente na região de altos campos apresente uma dependência menor com o campo elétrico. Esta é a origem da pequena curvatura do gráfico j - V observado na Figura (3-5)(a) quando V está próximo dos 9 V.

Na Figura (3-5)(b) fez-se o gráfico de Fowler-Nordheim para os dados mostrados na Figura (3-5)(a) e repetiu-se o procedimento descrito anteriormente para a obtenção de ϕ_{tr} . O aumento de χ , diminuindo a altura de barreira na camada 2, afeta drasticamente o valor de ϕ_{tr} . Ele passa dos 1,6 eV para a simulação da Figura (3-3) para apenas 0,34 eV. Neste caso, devido a baixa magnitude de ϕ_{tr} , poder-se-ia facilmente confundir-la como a altura de barreira existente na interface metal/polímero. Deve-se ressaltar, entretanto, que a diminuição de $\phi - q\chi$, incrementa a linearidade do gráfico de Fowler-Nordheim em comparação ao resultado obtido na Figura (3-3)(b). Ainda sobre a simulação feita nas Figuras (3-4) e (3-5), é importante notar que a razão entre as magnitudes da densidade de corrente obtidas a partir da Eq. (3-25) e àquelas calculadas com o auxílio da expressão de Fowler-Nordheim [Eq. (1-1)] com $\phi = \phi_{tr}$, é de $1,25 \times 10^{-7}$ em média, em acordo com a discrepância observada entre a teoria do tunelamento e os dados experimentais. Por fim, na Figura (3-5)(a) é também mostrada a curva j - V resultante quando a razão entre as constantes dielétricas do óxido e do polímero sofre uma variação de quase 22 % (linha pontilhada). Fez-se esta comparação para estudar quais as consequências da indeterminação de ϵ_r nos resultados apresentados (constantes dielétricas de óxidos são difíceis de serem encontradas na literatura, e seu valor pode se alterar em relação aquilo que é apresentado nos manuais quando ele é formado em uma interface com polímeros). Conclui-se que não há uma modificação qualitativa na propriedade de j - V do sistema simulado pelo modelo quando o fator ϵ_r sofre uma flutuação daquela magnitude.

Para investigar os efeitos da variação da camada de óxido quando χ é grande, reproduziu-se os cálculos mostrados nas Figura (3-4) e (3-5), conservando todos os parâmetros menos a , que é diminuído para 1 nm. Os resultados encontrados não diferem essencialmente dos narrados acima, exceto pelo aumento considerável na densidade de corrente, que é, nessa simulação, superior às magnitudes de j observadas experimentalmente em dispositivos poliméricos (entre $1 - 1000 \text{ A m}^{-2}$), mesmo para baixas tensões aplicadas. A característica $j - V$ é apresentada na Figura (3-6). Constatase que, para camadas de óxido mais delgadas, o intervalo de validade da teoria é maior em relação ao constante na Figura (3-5)(a). O valor de ϕ_{tr} pouco se modifica pelo decréscimo de a em comparação com o obtido na simulação anterior, de forma que a razão entre a densidade de corrente calculada a partir da Eq. (3-25) e a determinada pela Eq. (1-1) com $\phi = \phi_{tr}$ diminui para apenas 2×10^{-3} em média. Esta redução é compatível com a discordância observada entre o modelo de Fowler-Nordheim e as magnitudes de corrente elétrica medidas em dispositivos poliméricos. Por fim, repetiu-se a simulação da Figura (3-5) com $a = 3 \text{ nm}$. Neste caso a tensão máxima em que o modelo é válido não passa dos 6 V, sendo que a densidade de corrente para esse valor de V é de apenas $3 \times 10^{-7} \text{ A m}^{-2}$, fora, portanto, do limite observacional. A observação experimental, neste caso, muito provavelmente restringir-se-ia à medição da corrente de tunelamento apenas pela camada de óxido, devido a sua grande espessura e a pequena altura de barreira na camada 2.

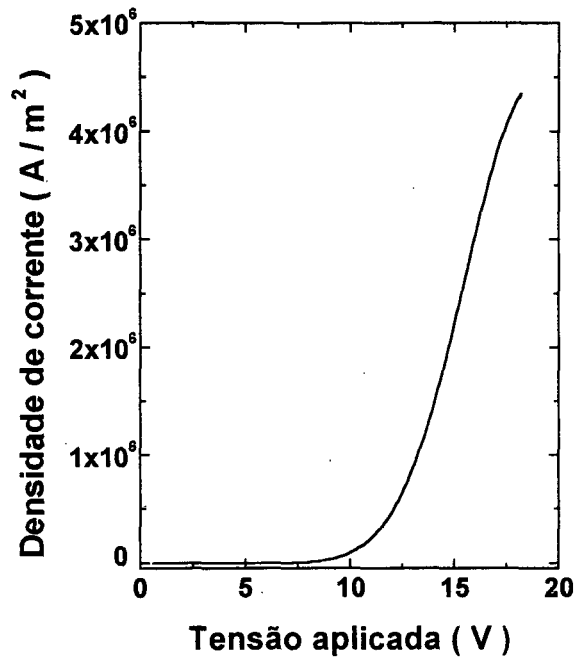


Figura (3-6). Característica $j - V$ calculada com o auxílio da Eq. (3-25), para a junção metal/óxido/metal utilizando os parâmetros $\phi = 2$ eV, $a = 1$ nm, $q\chi = 1,9$, $\epsilon_1 = 9,34$, $\epsilon_2 = 3$ e $d = 60$ nm. Os potenciais elétricos mínimo e máximo que satisfazem as relações (3-26) e (3-23), respectivamente, são $V_{min} = 0,6$ V e $V_{max} = 18,2$ V.

Finalmente, refiz-se os cálculos da Figura (3-6) (tunelamento através de uma camada de óxido fina, $a = 1$ nm, e baixa magnitude de $\phi - q\chi$) aumentando o valor da altura de barreira na interface metal/óxido de 2 eV para 3 eV. Os limites de validade do modelo aumentam bastante ($V_{min} \sim 5$ V e $V_{max} \sim 200$ V), mas a densidade de corrente, no intervalo de potenciais normalmente aplicados em dispositivos poliméricos, está abaixo do que seria constatado experimentalmente. Da Eq. (3-25), para $V = 30$ V, j é apenas 6×10^{-9} A m⁻².

Do que foi apresentado anteriormente, conclui-se que a corrente de tunelamento que atravessa a dupla barreira de energia potencial formada pelo sistema metal/óxido/polímero pode ser observada em dispositivos poliméricos com camada de polímero não muito espessas (da ordem de 50 nm). Os fatores determinantes para que isto ocorra são: a altura de barreira na interface metal/óxido, que não pode ser maior que cerca de 2 eV; a espessura da camada de óxido, que deve oscilar em torno da espessura do óxido natural normalmente encontrada em diversos materiais (entre 1 e 2 nm); e o desacoplamento energético entre a banda de condução do óxido e o nível LUMO do polímero deve ser apenas alguns décimos

de eV menor que a altura de barreira de energia potencial formada na junção metal/óxido. Assim, uma vez que a corrente de tunelamento pela dupla barreira é passível de medição, ela poderia ser confundida com o tunelamento através da barreira triangular simples atribuída a interface metal/polímero, descrito no capítulo 2. Contudo, o primeiro fenômeno possui uma menor dependência com a temperatura comparativamente ao segundo, traduzida na grande linearidade dos gráficos de Fowler-Nordheim na região de baixos campos elétricos [Figuras (3-3) e (3-5)], quando defrontados com o que foi relatado do capítulo anterior. Indo mais além, a injeção de carga através da dupla barreira óxido/polímero apresenta uma característica peculiar na região de altos campos: quando a queda de energia potencial na camada 1 está prestes a igualar-se a altura de barreira na interface metal/óxido (mas ainda é menor do que φ), existe um decréscimo na derivada da corrente em função da tensão. Este comportamento reflete o aumento na participação da corrente do tunelamento pela camada de óxido. Para valores de potencial além do determinado pela desigualdade $q\xi_1 a > \varphi$, a injeção de portadores de carga é limitada unicamente pelo tunelamento através do óxido. Neste caso é provável que, em uma situação prática, ao se atravessar V_{max} , a amostra medida degrade-se, devido ao crescimento da corrente elétrica. Comportamentos como este foram observados em amostras medidas no Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos da Universidade Federal do Paraná[27,107].

É importante ressaltar que os cálculos apresentados na Figura (3-3) não descartam a possibilidade de que correntes elétricas resultantes do tunelamento pela dupla camada sejam observadas experimentalmente em eletrodos de alumínio. As pequenas magnitudes de j naquela simulação se devem ao grande valor da altura de barreira na camada 2, $\varphi - q\chi$, estimada em 1,3 eV pela distância energética entre o potencial eletroquímico do Al e a afinidade eletrônica de polímeros eletroluminescentes como o MEH-PPV[59]. Porém, fenômenos como a formação de dipolos na interface ou a existência de estados superficiais podem alterar significativamente o valor de $\varphi - q\chi$. Tal fato foi notavelmente exemplificado no capítulo anterior: a despeito das estimativas para a altura de barreira na interface Al/PPV feitas pelo procedimento acima lhe atribuírem uma magnitude maior que 1 eV, encontrou-se um valor entre apenas 0,5 e 0,4 eV (pelo método da corrente de tunelamento dependente da temperatura e pelo procedimento apresentado na Ref.[19], respectivamente). A título de

exemplificação de como este fato alteraria os resultados anteriores, para $\phi - q\chi = 0,5$ eV e mantendo-se os demais parâmetros usados na simulação da Figura (3-3), a densidade de corrente calculada pela Eq. (3-25) é de 1×10^{-3} A m⁻² quando $V = 24$ V, enquadrando-se, por conseguinte, no limite de detecção experimental.

3.5 Considerações Finais

As observações discutidas neste capítulo apontam para o fato de que a existência de camadas isolantes de óxido entre o eletrodo injetor e o polímero não seja o fenômeno responsável pela discrepância nas ordens de grandeza da densidade de corrente calculadas pela teoria do tunelamento e as medidas em dispositivos poliméricos. É evidente que a camada de óxido possui alguma participação na redução da corrente elétrica injetada, sobretudo em eletrodos injetores de elétrons, mas não deve ser o fator preponderante dessa disparidade. Caso contrário, não seria possível explicar as baixas correntes medidas em dispositivos de “apenas buracos” como os apresentados nas Refs. [18, 59], onde os ânodos são constituídos de Au e Pt, respectivamente, materiais que apresentam menor tendência à oxidação em relação ao Alumínio e ao Cálcio [1]. Ademais, os gráficos de Folwer-Nordeim apresentados no capítulo 2 possuem uma grande curvatura na região de baixos campos elétricos, o que descarta a existência de uma camada de óxido relevante naquelas interfaces. Isto porque, como foi demonstrado, a grande altura de barreira supostamente existente na interface metal/óxido diminui a dependência com a temperatura da corrente de tunelamento. Portanto, a corrente de tunelamento através da barreira óxido/polímero não explica os resultados apresentados nas Figuras (2-7)(b) e (2-8) do capítulo anterior, onde está evidenciada uma dependência moderada de j com T . Para explicar estes resultados, poder-se-ia ainda argumentar que fenômenos como a formação de carga espacial positiva próximo ao cátodo, reduzindo a altura de barreira de energia potencial na junção metal/óxido, aumentaria a dependência da corrente que atravessa o sistema com a temperatura. Esse fenômeno foi observado em filmes de Pb/Al₂O₃/Pb, onde se mediu uma barreira na interface Pb/Al₂O₃ de apenas 0,64 eV [85]. Contudo, seria difícil justificar uma redução na corrente de tunelamento medida em dispositivos poliméricos de 3 a 8 ordens de

grandeza, para alturas de barreiras de óxido tão baixas. O problema da discrepância entre teoria e experiência permaneceria, então, não solucionado.

Ver-se-á na seqüência que a solução desse impasse não se encontra na maneira como os portadores de carga são injetados no polímero, mas sim nas peculiaridades associadas ao seu transporte através destes materiais.

4. A Corrente de Tunelamento Limitada por Carga Espacial

4.1 - Introdução

Constatou-se no capítulo anterior que a corrente de tunelamento através da dupla barreira óxido/polímero não é capaz de explicar a discrepância entre as magnitudes da corrente elétrica calculadas pela expressão de Fowler-Nordheim [Eq. (1-1)] ou a Eq. (2-17) e as medidas em dispositivos poliméricos. Os modelos apresentados nos capítulos anteriores são igualmente falhos em explicar certas propriedades observadas em alguns dispositivos de polímero, como uma característica de corrente elétrica em função da tensão aplicada entre os eletrodos ($I - V$) em que a corrente varia com uma lei de potência da tensão ($I \propto V^m$ onde $m \geq 1$) [10,36,37,38,40-49,68]. Da mesma maneira, em alguns destes dispositivos foi constatado que a corrente elétrica depende fortemente da temperatura[10,40,68], fato incompatível com o que seria esperado para um sistema com condutividade elétrica limitada pela injeção de carga por tunelamento na interface eletrodo/meio condutor.

A presença de uma corrente elétrica variando com uma lei de potência da tensão aplicada entre os eletrodos é característico de sistemas onde a condutividade não é limitada pela injeção dos portadores de carga no meio condutor, mas sim pela facilidade com que os portadores são transportados nesse meio por ação do campo elétrico (ver capítulo 1). Nesse caso, elétrons ou buracos, não encontrando obstáculos para sua injeção, criam uma carga elétrica espacialmente distribuída na região do meio condutor próximas ao eletrodo emissor (a chamada carga espacial), cujo o campo elétrico dificulta o deslocamento dos portadores de carga nessa região. Este fenômeno é conhecido como condutividade limitada por carga espacial (SCLC). Caso a camada condutora não apresente armadilhas ativas aos portadores de carga, a densidade de corrente elétrica como função do potencial entre os eletrodos é então dada pela Lei de Child, ou Lei de Mott-Gurney [63,89]:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}, \quad \text{Eq. (4-1)}$$

onde ε é a constante dielétrica do meio, μ a mobilidade dos portadores de carga, considerada como independente do campo elétrico, e d a espessura da camada condutora. A lei de Mott-Gurney foi observada em alguns dispositivos poliméricos[10,36,38,46].

A mobilidade de elétrons e buracos medida em polímeros eletroluminescentes é extremamente baixa, algumas ordens de grandeza abaixo da observada em semicondutores orgânicos. Esta propriedade é atribuída ao processo peculiar de transporte dos portadores de carga sob ação de um campo elétrico que ocorre naqueles materiais: devido ao caráter eminentemente desordenado do arranjo molecular em um filme polimérico e a defeitos na cadeia que afetam o comprimento de conjugação médio do polímero, o orbital molecular mais alto ocupado (nível HOMO) ou mais baixo desocupado (nível LUMO) provavelmente não constituem um conjunto de estados energéticos amplamente delocalizados, como as bandas de valência ou condução de um semicondutor tradicional [83]. Antes, estes orbitais moleculares devem ser constituídos por um conjunto de estados energéticos espacialmente localizados, distribuídos, de acordo com o grau de desordem do sistema, em torno de uma energia média (a energia do HOMO ou do LUMO), e separados por distâncias variáveis (nesse sentido a figura de um nível LUMO perfeitamente delocalizado feita nos capítulos 2 e 3 é uma primeira aproximação). A condução de portadores de carga em polímeros se dá, então, através de tunelamento desses portadores de um estado localizado para outro, pela absorção ou emissão de energia térmica da rede (a chamada condutividade por tunelamento quântico termicamente assistido, ou “hopping” [6]). É esse processo que faz a mobilidade de elétrons e buracos assumir valores tão baixos em polímeros.

Justamente devido a esta baixa mobilidade dos portadores que o fenômeno de carga espacial têm um papel relevante na determinação das propriedades elétricas de dispositivos poliméricos. Entretanto, de tudo o que foi dito no capítulo 2, é evidente que o processo de tunelamento através de uma barreira de potencial triangular contribui relevantemente para determinar as propriedades elétricas desses dispositivos. Por conseguinte, é de fundamental importância para a elaboração de um modelo que pretenda descrever de maneira completa o comportamento elétrico do sistema metal/polímero eletroluminescente/metal que ele abranja, num mesmo formalismo

teórico, tanto as propriedades de injeção por tunelamento quanto as relacionadas ao transporte dos portadores de carga em meios poliméricos.

4.2 O Modelo de Tunelamento Limitado por Carga Espacial com Distribuição de Carga Espacial Homogênea

A primeira tentativa de se elaborar uma teoria que englobe propriedades de injeção por tunelamento e transporte dos portadores de carga, para descrever as propriedades elétricas de dispositivos poliméricos, foi baseada em um modelo originalmente proposto por Geppert para estudar o tunelamento limitado por carga espacial em filmes inorgânicos [62,85,87]. Basicamente assume-se que os elétrons, ao tunelarem do cátodo para o nível LUMO do polímero e serem vagarosamente (devido a sua baixa mobilidade) arrastados pelo campo elétrico em direção ao eletrodo coletor, criam uma região de carga espacial no interior do filme polimérico. Esta carga espacial reduz drasticamente a magnitude da corrente de tunelamento e muda o seu comportamento com a variação do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos metálicos (V) daquilo que é previsto pelo modelo de Fowler-Nordheim ou o modelo apresentado no capítulo 2. Embora a teoria do tunelamento limitado por carga espacial derivado do procedimento apresentado na Ref.[62] não seja inteiramente correto, o que será mostrado na seqüência deste capítulo, vale a pena discuti-la, uma vez que ela fornece importantes informações para se entender como o fenômeno de carga espacial influencia o processo de tunelamento.

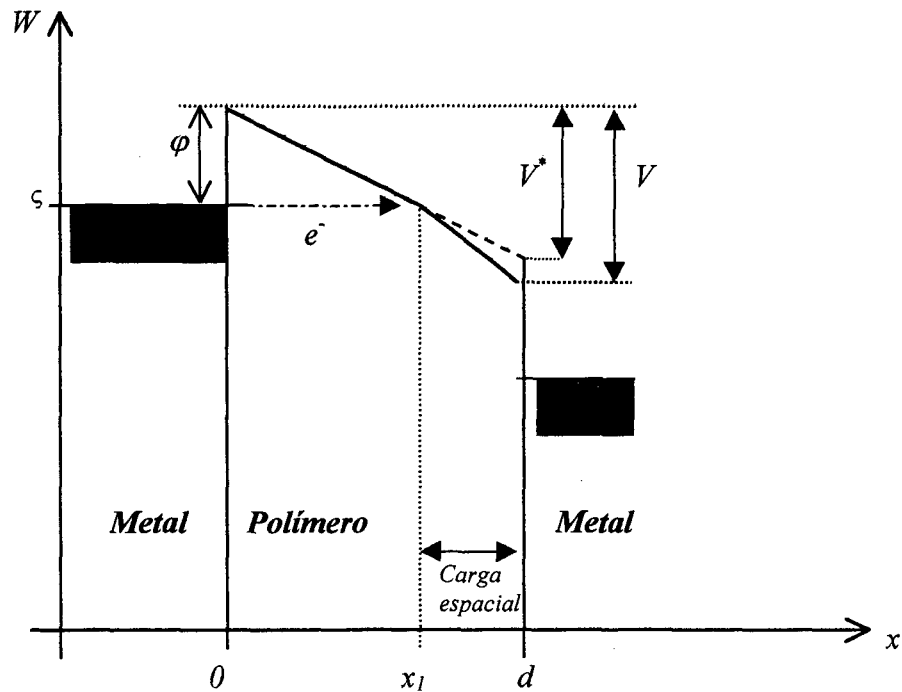


Figura (4-1). Representação esquemática da situação considerada no modelo de carga espacial limitada por tunelamento baseado no procedimento descrito na Ref. [62]. Os elétrons tunelam através da barreira de energia potencial na interface metal/polímero para os níveis de energia situados no LUMO do polímero. Devido a baixa mobilidade dos portadores de carga em polímeros, uma carga espacial é formada entre a distância mínima de tunelamento para cada potencial elétrico aplicado (x_1) e a interface polímero/eletrodo coletor em $x=d$. Esta carga espacial modifica o campo interno afetando a densidade de corrente de tunelamento.

O efeito da carga espacial sobre a corrente de tunelamento é calculado considerando que a corrente de difusão no LUMO pode ser desprezada em relação a corrente de arraste gerada pelo campo elétrico aplicado. Esta aproximação é razoável uma vez que a intensidade do campo aplicado necessária para se obter uma corrente de tunelamento significativa é muito alta (ver capítulo 2 e discussão na seqüência) [85]. Neste caso, para cada tensão aplicada, a densidade de elétrons n injetada no LUMO (considerando um dispositivo de condutividade “só por elétrons”) pode ser assumida, em primeira aproximação, independente de x na região $x_1 < x < d$, onde x é a coordenada espacial normal a interface metal/polímero, x_1 a distância mínima de tunelamento para cada tensão aplicada e d a espessura do filme polimérico [ver Figura (4-1)]. A densidade de elétrons na região $0 < x < x_1$ é assumida como nula, devido a pequena densidade de portadores de carga excitados acima do potencial eletroquímico do cátodo à temperatura ambiente. É também assumido que a densidade de portadores intrínsecos existentes no polímero seja suficientemente baixa, de maneira que a zona de depleção eventualmente

existente no material tenha um comprimento maior que a espessura do filme polimérico. Isto garante que o modelo de banda rígida possa ser aplicado. Por fim, considera-se que o polímero não possui armadilhas de portadores de carga e que, devido à grande distância energética entre os níveis HOMO e LUMO, a densidade de buracos termicamente excitados para o LUMO seja baixa a temperatura ambiente. A partir destas simplificações, a variação da energia potencial dentro do polímero, $U(x)$, é calculada resolvendo-se a equação de Poisson com as condições de contorno apropriadas, do que se obtém [62, 85, 87]:

$$U(x) = \varphi - q \left[V - (qn/2\varepsilon)(d - x_1)^2 \right] (x/d), \quad 0 < x < x_1, \quad \text{Eq. (4-2)}$$

$$U(x) = \varphi - qV(x/d) + \left(q^2 n / 2\varepsilon \right) (d - x) \left[x - \left(x_1^2 / d \right) \right], \quad x_1 < x < d, \quad \text{Eq. (4-3)}$$

onde φ é a altura de barreira de energia potencial na interface polímero/metal, q a carga elétrica elementar e ε a constante dielétrica do polímero. Para a dedução das Eqs. (4-2) e (4-3), o potencial eletroquímico dentro do cátodo metálico é tomado como o nível zero de energia. O efeito da carga espacial sobre o nível LUMO do polímero é apresentado na Figura (4-1).

Segundo Geppert[62], uma boa aproximação para se calcular a densidade de corrente de tunelamento que atravessa a barreira de energia mostrada na Figura (4-1) é conseguida assumindo que j é igual a densidade de corrente de tunelamento que atravessa a barreira formada pela extensão da região linear da barreira real [linha tracejada na Figura (4-1)]. Esta aproximação pode ser feita porque x_1 representa a distância de tunelamento para elétrons com energia em torno do potencial eletroquímico do metal, zona energética donde provém a maior parte dos portadores injetados por esse mecanismo (ver capítulo 2). E, para valores de x em torno de x_1 , os potenciais representados pelas Eqs. (4-2) e (4-3) são aproximadamente iguais e lineares, o que pode ser facilmente demonstrado fazendo-se $x = x_1 + \delta x$ em (4-3), onde δx é pequeno. Após algumas manipulações algébricas e tomando-se apenas os termos de primeira ordem em δx , a Eq. (4-3) pode ser escrita

$$U(x_1 + \delta x) = U(x_1) - q \left[V - \frac{qnd^2}{2\varepsilon} \left(1 - \frac{x_1}{d} \right)^2 \right] \left(\frac{\delta x}{d} \right), \quad \text{Eq. (4-4)}$$

onde $U(x_1)$ é o valor da Eq. (4-3) em $x = x_1$ que, pela condição de continuidade do potencial elétrico neste ponto, é igual ao dado pela Eq. (4-2). Na verdade, a Eq. (4-4) é a própria Eq. (4-2) quando $x = x_1 + \delta x$, demonstrando, portanto, a validade do que foi afirmado acima.

Assim, dentro do espírito desta aproximação, a expressão para o tunelamento através de uma barreira triangular [Eq. (2-17)] permanece válida para descrever a densidade de corrente que atravessa a barreira na Figura (4-1):

$$j(T) = \frac{q^2 \pi k T}{h^2} \left(\frac{m}{2\varphi} \right)^{1/2} \xi \exp \left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar} \right] \frac{1}{\text{sen}(\gamma)}, \quad \text{Eq. (4-5)}$$

onde, novamente, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, h a constante de Planck, m a massa do elétron livre e γ é aqui definido incorporando-se kT na Eq. (2-13),

$$\gamma = \frac{4\pi^2 (2m\varphi)^{1/2} kT}{q\xi\hbar}. \quad \text{Eq. (4-6)}$$

Visando a simplificação dos cálculos, a função $\text{sen}^{-1}(\gamma)$ na Eq. (4-5) pode ser aproximada, para intensidade de campo elétrico suficientemente altas, por uma série de potências, de maneira que esta equação é então escrita,

$$j(T) = \frac{q^2 \pi k T}{h^2} \left(\frac{m}{2\varphi} \right)^{1/2} \xi \exp \left(-\frac{8\pi(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3\xi q \hbar} \right) \left[\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{6} \gamma + \dots \right]. \quad \text{Eq. (4-7)}$$

Como o formalismo de Geppert trabalha em termos do potencial elétrico e não da intensidade do campo elétrico, a densidade de corrente é calculada na seqüência desta seção substituindo-se ξ nas Eqs. (4-6) e (4-7) pela razão entre a diferença de potencial entre os eletrodos e a espessura do filme polimérico

O efeito da carga espacial sobre a corrente de tunelamento é finalmente computado considerando-se um potencial elétrico “efetivo” V^* (determinado pela linha

tracejada na Figura (4-1)) no lugar de V na Eq. (4-7). V^* relaciona-se com V pela Eq. (4-2):

$$V^* = V - (qn/2\varepsilon)(d - x_1)^2. \quad \text{Eq. (4-8)}$$

Pela semelhança de triângulos na Figura (4-1),

$$x_1 = \left(\varphi / qV^* \right) d, \quad \text{Eq. (4-9)}$$

sendo que introduzindo-se a Eq. (4-9) na Eq. (4-8), resulta

$$V^* = V - \left(qnd^2 / 2\varepsilon \right) \left[1 - \left(\varphi / qV^* \right) \right]^2. \quad \text{Eq. (4-10)}$$

Como a densidade de corrente no nível LUMO deve-se unicamente a corrente de arraste, a densidade de elétrons injetada está relacionada com a intensidade do campo elétrico pela expressão,

$$n = \frac{j}{q\mu\xi}, \quad \text{Eq. (4-11)}$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de carga. Substituindo-se a Eq. (4-11) na Eq. (4-10), V^* fica,

$$V^* = V - \left(jd^2 / 2\varepsilon\mu\xi \right) \left[1 - \left(\varphi / qV^* \right) \right]^2. \quad \text{Eq. (4-12)}$$

Apesar das Eqs. (4-12) e (4-7) (nesta última com $\xi = V^*/d$ no lugar de V/d), constituírem duas equações simultâneas em j , V e V^* , é impraticável eliminar V^* na Eq. (4-12) para se obter j como função unicamente de V em (4-7)[62]. A origem desta dificuldade é fácil de ser entendida: uma vez que ξ é função de V , da multiplicação do termo entre parêntesis com o termo entre colchetes na Eq. (4-12) resultam parcelas que apresentam o produto cruzado entre V^*V , tornando impossível eliminar um ou outro potencial nesta equação. Geppert [62] solucionou o problema assumindo o produto $\mu\xi$ na Eq. (4-12) como constante e igual a velocidade limite (v_m) do portador de carga na

banda de condução do sólido inorgânico. Esta aproximação é justificada pela alta magnitude do campo elétrico necessária para a ativação do processo de tunelamento [85]. A densidade de corrente de tunelamento é então obtida resolvendo-se parametricamente o sistema de equações formado por (4-7) e (4-12): assumindo valores de V^* , j é calculada por intermédio da Eq. (4-7), e o valor de V pela Eq. (4-12). A característica $j - V$ para o tunelamento limitado por carga espacial será em fim determinado considerando-se $j(V^*)$ como função de V .

Porém, uma das intenções ao se desenvolver um modelo que alie as propriedades de injeção e transporte dos portadores de carga em polímeros é justamente, através do ajuste da teoria aos dados experimentais, determinar a mobilidade de elétrons e buracos nestes materiais, algo difícil de ser obtido com os métodos tradicionais de medida [83]. Nesse contexto a solução do problema proposta por Geppert não é satisfatória. Assim, optou-se neste trabalho por considerar $\xi = V^*/d$ na Eq. (4-12), o que conserva a presença da grandeza μ nessa equação e permite utilizá-la como parâmetro de ajuste da teoria aos dados experimentais. Na verdade, este procedimento é matematicamente equivalente ao seguido na Ref. [62]. Ele se justifica pelo fato de que a baixos níveis de injeção de carga, V^* não difere essencialmente de V quando comparado a d . A altos níveis de injeção, como será discutido na seqüência, V^* permanece praticamente constante em comparação com a variação de V , de maneira que o produto $\mu V^*/d$ não varia significativamente como função do potencial entre os eletrodos. Ele se comporta então como a velocidade limite assumida na Ref. [62], sendo praticamente independente de V . O cálculo da densidade de corrente de tunelamento como função do potencial entre os eletrodos é feito parametricamente, repetindo o procedimento sugerido por Geppert.

A partir da análise das Eqs. (4-7) e (4-10) a (4-12) é fácil entender como a carga espacial limita o processo de injeção por tunelamento: na região de baixos campos elétricos aplicados, a densidade de elétrons injetada por tunelamento no nível LUMO do polímero é baixa, e, por conseguinte, $V^* \approx V$ pela Eq. (4-10). O campo no interior do polímero é independente de x e igual a V^*/d . A densidade de corrente apresenta então uma dependência exponencial com o potencial aplicado entre os eletrodos, que é essencialmente a determinada pela Eq. (4-7). Assim, a característica $j - V$ do sistema não se diferencia muito daquilo que é esperado quando a condutividade elétrica é limitada pela injeção de portadores de carga por tunelamento através de uma barreira de energia potencial triangular na interface polímero/metal.

Na região de altos campos elétricos aplicados, devido ao elevado nível de injeção de carga, o termo dependente de j na Eq. (4-12) (ou dependente de n na equação (4-10)), prevalece. Uma pequena variação de V^* provoca uma grande variação de j pela Eq. (4-7) e uma variação comparável de V pela Eq. (4-12), uma vez que o produto $\mu\xi$ nesta equação é aproximado por $\mu V^*/d$. Desta forma, V cresce proporcionalmente a j , de maneira que a característica $j-V$ resulta em uma reta que não passa pela origem. Como a variação de j e V é muito grande comparada à variação de V^* , este termo pode ser considerado constante na região de altos campos, e a equação da reta resultante é dada pela própria Eq. (4-12). Por conseguinte, o processo de transporte de carga dos portadores, através do efeito de carga espacial, limita a injeção por tunelamento, fazendo com que o crescimento da corrente em função do potencial aplicado entre os eletrodos seja menor na região de altos campos, passando de uma lei exponencial para uma lei de potência de V (que neste caso é linear). Fisicamente isso ocorre porque, devido à carga espacial, a maior parte da queda do potencial externo aplicado entre os eletrodos ocorre no intervalo $x_l < x < d$, de maneira que a intensidade do campo elétrico na região próxima ao eletrodo injetor, fator responsável pelo tunelamento, pouco varia com o incremento de V (a carga espacial “blinda” o campo elétrico externo).

Uma discussão sobre o modelo de tunelamento limitado por carga espacial derivado do procedimento acima proposto, aplicado a resultados experimentais em dispositivos poliméricos, será feito na próxima sessão deste capítulo. Apesar do modelo acima exposto ser capaz de explicar a discrepância observada entre a magnitude da corrente de tunelamento e os dados experimentais [61], ele apresenta uma séria deficiência originária da simplificação de que a carga espacial é homogênea e independente de x no intervalo $x_l < x < d$. Essa consideração implica que o produto $\mu\xi$ na Eq. (4-11), que fornece a velocidade dos portadores de carga no LUMO, seja necessariamente independente de x . Caso contrário, a densidade de corrente variaria com x e o comportamento elétrico do sistema não seria estacionário. Para satisfazer o requerimento de que j é uniforme ao longo da amostra, na Ref. [62] a velocidade de escoamento dos portadores de carga foi aproximada pelo seu valor limite (v_m) e neste trabalho por $\mu V^*/d$. Para altos valores de V , tais simplificações fazem com que essa velocidade de escoamento independa do campo elétrico externo aplicado, pois V^* varia pouco em relação a j nesse regime. Assim, n cresce proporcionalmente a j [Eq. (4-11)],

o que leva a uma lei de potência linear $j \propto V$. Entretanto, sabe-se que sistemas em que a condutividade é limitada por carga espacial (SCLC) obedecem a lei de Mott-Gurney, i. e., $j \propto V^2$ (Eq. [4-1]). Na derivação da teoria SCLC o produto $\mu\xi$ e, conseqüentemente, a velocidade de escoamento dos portadores, é função de x e varia com $j^{1/2}$. Assim, a carga espacial dada pela Eq. (4-11) cresce proporcionalmente a $j^{1/2}$, e não a j .

Por conseguinte, não é possível derivar, a partir do formalismo anteriormente exposto, os resultados da teoria SCLC quando o processo de injeção de portadores torna-se negligenciável (como, por exemplo, ao se considerar a altura de barreira na interface metal/polímero tendendo a zero). Contudo, como foi dito anteriormente, a observância da lei de Mott-Gurney foi constatada em medidas das características de $j - V$ de dispositivos poliméricos. Fica claro que para se obter um modelo mais realista da corrente de tunelamento limitada por carga espacial é necessário considerar uma distribuição de carga espacial que decresça monotonicamente de x_l em direção a d , similarmente aos modelos que descrevem a condutividade limitada por carga espacial para o caso de injeção ôhmica [63] (uma injeção é dita ôhmica quando o eletrodo metálico atua como um reservatório infinito de portadores de carga, ver capítulo 1). Como será visto adiante, uma vez que a distância de tunelamento já delimita *a priori* regiões dentro do polímero, a maneira mais fácil de se desenvolver tal modelo será utilizando a dita aproximação regional [63].

Antes, porém, é premente a análise da seguinte questão: a consideração de uma distribuição da densidade de carga que cresce abruptamente (como uma função degrau) a partir da distância mínima de tunelamento, implica necessariamente que o gradiente da distribuição de densidade de carga neste ponto é infinito. Isto corresponderia a uma corrente de difusão infinita em x_l (a corrente de difusão é proporcional a dn/dx) o que está em franca contradição com o que foi acima proposto ao se ignorar o papel da corrente de difusão na descrição do problema. A contradição encerra-se justamente no fato de que foi considerado uma distância fixa (x_l) onde surgem no LUMO os elétrons que tunelam do eletrodo injetor. Na verdade existe um fluxo de elétrons com energia pouco acima do potencial eletroquímico do metal (ζ) que possuem uma probabilidade de tunelamento não nula. Desta forma, a transição na densidade de carga para valores de x pouco menores que x_l é suave, de maneira que a corrente de difusão é finita neste ponto e é menor que a corrente de arraste. Esta afirmação será verificada na seqüência, utilizando um formalismo um pouco mais geral do que o apresentado anteriormente.

Pela Eq. (2-18), o fluxo de elétrons que tunelam do eletrodo metálico para o polímero por unidade de tempo e com componente x da energia $W > \zeta$, no intervalo entre W e $W+dW$ é

$$P(W)dW = \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi_1\hbar}\right] \exp\left[(W - \zeta)\left(\gamma - \frac{1}{kT}\right)\right] dW \quad \text{Eq. (4-13)}$$

Considerando a distância energética em relação ao potencial eletroquímico do eletrodo injetor, $Z = W - \zeta$, a equação acima pode ser escrita,

$$P(Z)dZ = \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi_1\hbar}\right] \exp\left[Z\left(\gamma - \frac{1}{kT}\right)\right] dZ, \quad \text{Eq. (4-14)}$$

onde ξ_1 é a intensidade de campo elétrico considerada como constante no intervalo $0 < x < x_1$.

x_1 é tal que a queda de energia potencial provocada pelo campo ξ_1 é igual a altura de barreira na interface metal/polímero, isto é, $x_1 = \varphi / q\xi_1$. Desta forma, para uma energia $-(\varphi - Z)$, x relaciona-se com Z pela expressão,

$$x(Z) = x_1 - \frac{Z}{q\xi_1}, \quad \text{Eq. (4-15)}$$

de maneira que $x = x_1$ quando $Z = 0$. Com o auxílio das Eqs (4-15) e (4-14), o fluxo de elétrons que tunelam do eletrodo metálico para a região $0 < x < x_1$ do polímero, por unidade de tempo, num intervalo de variação da coordenada x entre x e $x - dx$ é

$$P(x)dx = q \frac{4\pi mkT}{h^3} \xi_1 \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi_1\hbar}\right] \exp\left[q\xi_1(x_1 - x)\left(\gamma - \frac{1}{kT}\right)\right] dx. \quad \text{Eq. (4-16)}$$

Pela Eq. (2-19), o argumento da exponencial dependente de x na Eq. (4-16) é negativo, de maneira que o fluxo de partículas diminui exponencialmente a medida que x decresce, como seria esperado. Da literatura[85], sabe-se que a corrente de difusão é

proporcional ao gradiente da densidade de portadores e cresce no sentido contrário ao crescimento deste gradiente, ou seja,

$$j_D = -qD(dn/dx), \quad \text{Eq. (4-17)}$$

onde D é o coeficiente de difusão. Da Eq. (4-16), dn/dx pode ser obtido dividindo-se o fluxo pela velocidade dos portadores de carga na direção x , aproximadamente $\mu\xi_1$ no regime de baixos campos elétricos aplicados:

$$dn/dx \approx q \frac{4\pi m k T}{\mu h^3} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi_1 \hbar}\right] \exp\left[q\xi_1(x_1 - x)\left(\gamma - \frac{1}{kT}\right)\right]. \quad \text{Eq. (4-18)}$$

Substituindo-se a Eq. (4-18) na Eq. (4-17) e assumindo que a relação de Einstein seja válida [83], $\mu/D = q/kT$, a corrente de difusão devido ao gradiente de densidade de carga ao redor de x_1 é, aproximadamente,

$$j_D(x) \approx -q \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi_1 \hbar}\right] \exp\left[\xi_1(x_1 - x)\left(\gamma - \frac{1}{kT}\right)\right], \quad \text{Eq. (4-19)}$$

A corrente de difusão é máxima para $x \approx x_1$, de forma que a Eq. (4-19) ao redor deste ponto pode ser aproximada,

$$j_D(x \approx x_1) \approx -q \frac{4\pi m (kT)^2}{h^3} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi_1 \hbar}\right]. \quad \text{Eq. (4-20)}$$

Supondo que a corrente de arraste que atravessa a amostra a partir da distância mínima de tunelamento é igual a corrente de tunelamento dada pela Eq. (4-7), que pode ser aproximada pela expressão de Fowler-Nordheim [o que equivale a tomar-se apenas o primeiro termo na expansão em séries de potência da Eq. (4-7)]:

$$j_A \approx \frac{q^3 \xi_1^2}{8\pi \hbar \varphi} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi_1 \hbar}\right]. \quad \text{Eq. (4-21)}$$

Com o auxílio do módulo da Eq. (4-20) e utilizando a Eq. (4-21), a razão entre as densidade de corrente de difusão e arraste para valores de x em torno de x_l , pode ser avaliada,

$$\frac{j_D}{j_A} \approx \frac{32\pi^2 k^2 m \varphi \left(\frac{T}{\xi}\right)^2}{q^2 h^2}, \quad \text{Eq. (4-22)}$$

onde, para baixos campos elétricos e portanto, baixos níveis de injeção por tunelamento, $\xi_1 \approx \xi = V/d$. Da Eq. (4-22) vê-se que, em primeira aproximação, a razão entre as correntes de difusão e arraste na região próxima à distância mínima de tunelamento aumenta com o quadrado da temperatura e diminui igualmente com o quadrado do campo elétrico aplicado entre os eletrodos. Para $\varphi = 0,2$ eV, m a massa do elétron livre, $\xi = 1,35 \times 10^8$ V/m, o campo mínimo que satisfaz a condição de prevalência para o processo de tunelamento, Eq. (2-19) (ver capítulo 2), e $T = 298$ K, a Eq. (4-22) fornece uma razão máxima entre as densidades de correntes aproximadamente igual a 0,76. Para campos mais intensos, esta razão é ainda menor. É importante ressaltar que a Eq. (4-22) representa uma avaliação bastante aproximada, pois buscava-se uma expressão simples para relacionar as densidades correntes. Ela ainda representa uma estimativa super dimensionada, uma vez que a densidade de corrente de arraste é um pouco maior que a dada pela Eq. (4-21) e a densidade de corrente de difusão pouco menor que a calculada pela Eq. (4-19), devido a aproximação utilizada na Eq. (2-18). Desta forma, a contribuição de j_D na região em torno de x_l , para a corrente total que atravessa o dispositivo, pode ser significativamente menor que o estimado pela Eq. (4-22). Da análise acima, entretanto, conclui-se que a densidade de corrente de difusão em torno de x_l é finita e menor que a densidade de corrente de arraste. Isto posto, passar-se-á a discutir o modelo de tunelamento limitado por carga espacial em que a densidade de carga não é homogênea a partir da distância x_l .

4-3. O Modelo de Tunelamento Limitado por Carga Espacial com Distribuição de Carga Espacial Dependente da Posição

Para o desenvolvimento deste modelo novamente considera-se o polímero como desprovido de armadilhas de portadores de carga mas com uma densidade de portadores de carga livres intrínseca, n_0 , resultado do equilíbrio térmico no interior da amostra. n_0 é assumida como constante, independente do campo elétrico externo aplicado e da densidade de portadores injetada por tunelamento. A presença de n_0 indica que o polímero apresenta uma condutividade finita [63] mesmo quando a densidade de portadores injetados é nula, que pode ser originária da ionização térmica de impurezas dopantes presentes no filme polimérico, como já observado no PPV [32]. A concentração dessas impurezas é ainda considerada baixa (logo, n_0 é pequeno), de maneira que o campo elétrico por elas gerado seja desprezível e o modelo de banda rígida possa ser aplicado. As demais considerações utilizadas para desenvolver a teoria precedente permanecem válidas, com a exceção de que a distribuição de carga espacial injetada (n_i) não é mais homogênea, mas decresce monotonicamente desde a distância mínima de tunelamento para cada tensão aplicada, $x = x_1$, até o eletrodo coletor em $x = d$ [ver Figura (4-2)]. Para densidades de corrente suficientemente baixas, há um plano no interior do polímero, especificado pela coordenada x_2 , onde n_i iguala-se a densidade de elétrons livres do equilíbrio térmico (n_0). Nessa situação o polímero é dividido em três regiões determinadas pela distribuição da densidade de carga (novamente far-se-á uma análise para o caso de condutividade gerada por elétrons, mas que pode ser igualmente aplicada para buracos).

Os portadores de carga no equilíbrio térmico e os elétrons injetados por tunelamento contribuem de maneira aditiva para o fluxo total de corrente. Desconsiderando-se a densidade de corrente de difusão, a densidade de corrente total que flui pela amostra é simplesmente a corrente de arraste, $j = qn\mu\xi$, onde $n(x) = n_i(x) + n_0$. Já a variação da intensidade do campo elétrico com a coordenada x é determinada pela densidade de carga injetada através da equação de Poisson, $(\epsilon/q) d\xi/dx = n(x) - n_0$ [63]. Como foi explicitado no parágrafo anterior, o polímero é dividido em

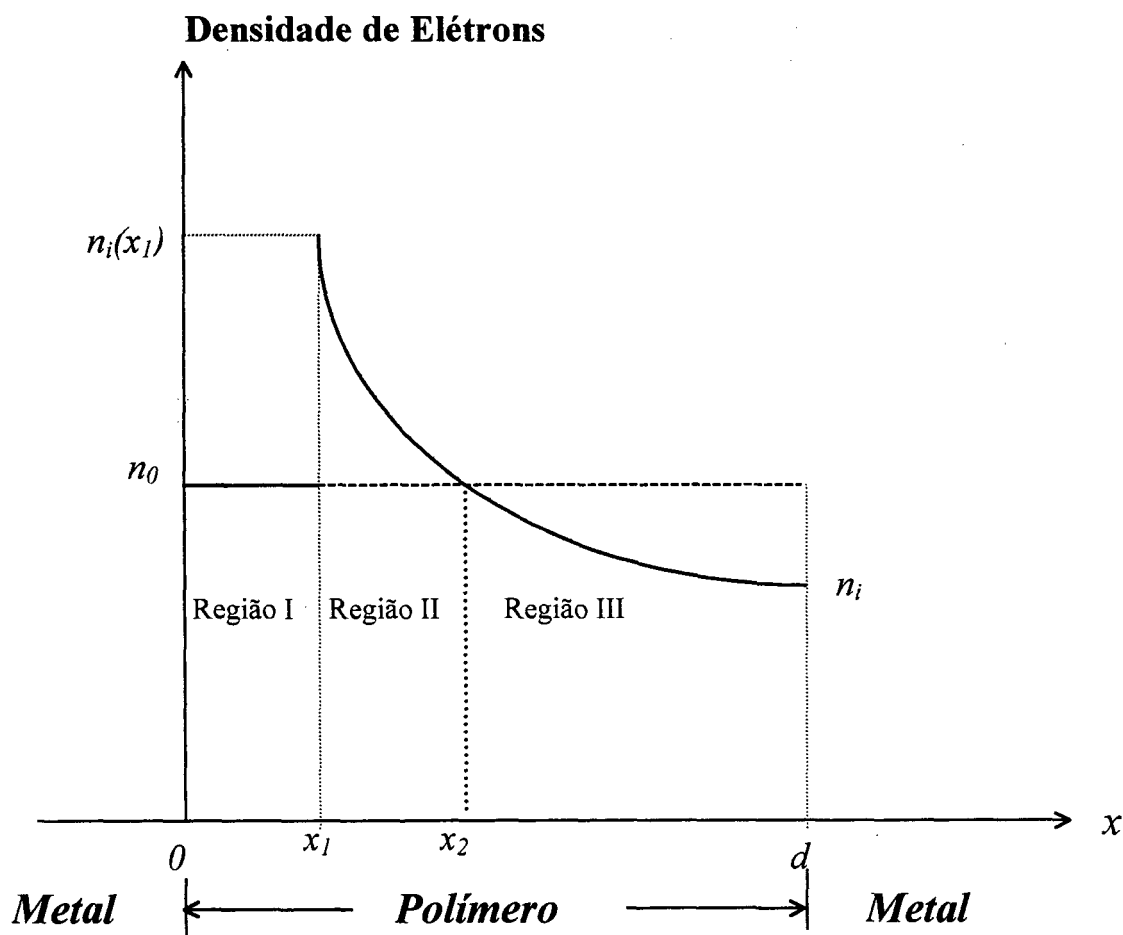


Figura (4-2). Variação espacial para a densidade de elétrons livres injetados por tunelamento e os originários do equilíbrio térmico. x_1 é a distância mínima de tunelamento para cada potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e x_2 é a posição do plano onde $n_i(x_2) = n_0$.

três regiões pelas coordenadas x_1 e x_2 , nas quais ou a densidade de elétrons de equilíbrio térmico ou a densidade de elétrons injetada predomina. Desta forma, o método mais natural para a resolução do problema esquematizado na Figura (4-2) consiste em utilizar a chamada aproximação regional. Nesta aproximação, todos os termos não predominantes nas equações em cada uma das regiões são ignorados, o que simplifica a sua solução. As soluções das equações obtidas para as diferentes regiões são então unidas com o auxílio da condição de continuidade da intensidade do campo elétrico nas fronteiras destas regiões [63].

Para valores de x menores que x_1 , a densidade de carga injetada por tunelamento é praticamente nula, de maneira que no intervalo $0 < x < x_1$, $n \sim n_0$. Para $x > x_2$, $n_0 > n_i$

e, pela aproximação regional, a densidade de carga injetada pode ser ignorada. Já no intervalo $x_1 < x < x_2$, $n_o < n_i$ e, novamente conforme a aproximação regional, n_o pode ser ignorado neste intervalo. Portanto, o conjunto de equações que definem as regiões em que o polímero é dividido são:

Região I ($0 \leq x \leq x_1$):

$$j = 0, \quad \text{Eq. (4-23)}$$

$$\frac{\varepsilon}{q} \frac{d\xi}{dx} = 0; \quad \text{Eq. (4-24)}$$

Região II ($x_1 \leq x \leq x_2$):

$$j = q\mu n_i \xi, \quad \text{Eq. (4-25)}$$

$$\frac{\varepsilon}{q} \frac{d\xi}{dx} = n_i, \quad \text{Eq. (4-26)}$$

$$n_i(x_2) = n_0; \quad \text{Eq. (4-27)}$$

Região III ($x_2 \leq x \leq x_3$):

$$j = q\mu n_0 \xi, \quad \text{Eq. (4-28)}$$

$$\frac{\varepsilon}{q} \frac{d\xi}{dx} = 0. \quad \text{Eq. (4-29)}$$

É importante notar que a densidade de corrente na região I, devido a condutividade intrínseca do polímero ser finita, é igual a $j_0 = q\mu n_0 \xi_1$, onde ξ_1 é a intensidade do campo elétrico (que pela Eq. (4-24) é independente de x) nesta região. Entretanto, quando a intensidade de campo elétrico é suficientemente alta para que o processo de tunelamento aconteça, a densidade de corrente injetada à direita de x_1 é extremamente elevada, de maneira que j_0 pode ser desprezada, devido à baixa densidade de portadores de carga do equilíbrio térmico. Assim, ao se escrever a Eq. (4-23) está-se considerando que a densidade de corrente devido ao portadores de carga injetados por tunelamento é nula na região I.

As soluções das equações nas regiões I, II e III são então conectadas considerando o campo elétrico contínuo através dos planos definidos por x_1 e x_2 , isto é,

$$\xi(x_1^-) = \xi(x_1^+), \quad \text{Eq. (4-30)}$$

$$\xi(x_2^-) = \xi(x_2^+), \quad \text{Eq. (4-31)}$$

onde $\xi(x_1^-)$ representa o valor de ξ imediatamente à esquerda de x_1 e $\xi(x_1^+)$ o seu valor imediatamente à direita deste ponto.

Introduzindo-se as variáveis adimensionais [63],

$$u = \frac{n_0}{n(x)} = \frac{qn_0\mu\xi(x)}{j}, \quad w = \frac{q^2n_0^2\mu x}{\epsilon j}, \quad \vartheta = \frac{q^3n_0^3\mu\phi(x)}{\epsilon j^2}, \quad \text{Eq. (4-32)}$$

onde $\phi(x)$ é o potencial elétrico na camada polimérica de forma que $\phi(d) = V$, a equação de Poisson na região II [Eq. (4-26)] pode ser escrita,

$$\frac{du}{dw} = \frac{1}{u}. \quad \text{Eq. (4-33)}$$

E novamente empregando-se as variáveis na Eq.(4-32), a equação de Poisson na região III é

$$\frac{du}{dw} = 0. \quad \text{Eq. (4-34)}$$

Na seqüência deste capítulo, os subscritos 1 e 2 usados nas variáveis da Eq. (4-32) referem-se ao valor das mesmas em $x = x_1$ e $x = x_2$, respectivamente. Já o subscrito d refere-se ao valor assumido por estas variáveis na interface polímero/ânodo em $x = d$. Assim, da Eq. (4-27) e da definição de u na Eq. (4-32),

$$u_2 = u(w_2) = 1. \quad \text{Eq. (4-35)}$$

A integração da equação (4-33) fornece a relação entre o campo elétrico e a posição na região II em função do valor dessas grandezas em x_1 , ou seja,

$$w = w_1 + \frac{1}{2}(u^2 - u_1^2). \quad \text{Eq. (4-36)}$$

Das Eqs. (4-36) e (4-35) a coordenada do plano de transição em x_2 pode ser escrita,

$$w_2 = w_1 + \frac{1}{2}(1 - u_1^2), \quad \text{Eq. (4-37)}$$

que, em variáveis dimensionais através da Eq. (4-32) é

$$x_2 = x_1 + \frac{\epsilon j}{2q^2 n_0^2 \mu} \left[1 - \left(\frac{\xi_1}{\xi_3} \right)^2 \right], \quad \text{Eq. (4-38)}$$

onde ξ_3 é o campo constante na região III. O modelo aqui apresentado só é válido quando $n_i(x_1) > n_0$, o que determina uma tensão mínima que deve ser aplicada entre os eletrodos a partir do qual este formalismo têm significado físico (para tensões menores que essa tensão mínima, outros mecanismos de transporte podem prevalecer no sistema, como a condutividade ôhmica dos portadores de carga livres resultantes do equilíbrio térmico). Dentro das condições de validade do modelo, a razão entre os campos ξ_1 e ξ_3 , devido a carga espacial na região II, é sempre menor do que 1, de maneira que a parcela adicionada a x_1 na Eq. (4-38) é sempre positiva (ξ_1 é a intensidade do campo elétrico na região I). Vê-se, portanto, que quanto maior for a densidade de elétrons livres originários do equilíbrio térmico, maior terá de ser a densidade de corrente injetada para que a zona de carga espacial preencha todo o polímero. À medida em que j cresce, há um densidade de corrente tal que $x_2 = d$, chamada densidade de corrente crítica e notada por j_{cr} . A diferença de potencial em que $j = j_{cr}$ é da mesma forma chamada de tensão crítica e notada por V_{cr} . Mais adiante serão apresentadas expressões para j_{cr} e V_{cr} para o caso de injeção por tunelamento, deduzidas no Apêndice A. O fator que multiplica o termo entre colchetes na Eq. (4-38) é a expressão para o plano de transição definido pela Eq. (4-27) quando a injeção de portadores é ôhmica (teoria SCLC). Por conseguinte, a equação acima reproduz os resultados da teoria SCLC quando a injeção por tunelamento

torna-se desprezível, uma vez que nesta situação $x_1 \rightarrow 0$ e $\xi_1 \rightarrow 0$ (o campo elétrico no eletrodo metálico é nulo).

O cálculo do potencial na região II é realizado através da relação $\vartheta = \int u dw$. Mas da Eq. (4-33), $dw = u du$, de maneira que o potencial nesta região pode ser escrito,

$$\vartheta = \vartheta_1 + \int_{u_1}^u u^2 du = \vartheta_1 + \frac{1}{3}(u^3 - u_1^3). \quad \text{Eq. (4-39)}$$

A partir da Eq. (4-39) e empregando a Eq. (4-35), a queda de potencial até o ponto x_2 é

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 + \frac{1}{3}(1 - u_1^3). \quad \text{Eq. (4-40)}$$

Da integração da Eq. (4-34), u é constante na região III e, aplicando a condição de continuidade do campo elétrico em x_2 [Eq. (4-31)], igual a 1 pela Eq. (4-35). Assim, a queda de potencial nesta região, empregando novamente a relação $\vartheta = \int u dw$ e utilizando-se as Eqs. (4-37) e (4-40) é calculada,

$$\vartheta = \vartheta_2 + \int_{w_2}^w dw = \vartheta_1 - \frac{1}{6}(1 - u_1^2) + (w - w_1). \quad \text{Eq. (4-41)}$$

A partir da Eq. (4-41), obtém-se a queda de potencial ao longo da amostra como função do valor das variáveis adimensionais em x_1 ,

$$\vartheta_d = \vartheta_1 - \frac{1}{6}(1 - u_1^2) + (w_d - w_1). \quad \text{Eq. (4-42)}$$

Com o auxílio das equações (4-32) e (4-37), a Eq. (4-42) pode ser escrita em variáveis dimensionais como função das distâncias x_1 , x_2 e d ,

$$V = \xi_1 x_1 + \frac{j}{qn_0 \mu} \left\{ (d - x_1) - \frac{(x_2 - x_1)}{3} \right\}, \quad \text{Eq. (4-43)}$$

onde $j < j_{cr}$ e a queda de potencial na região I é $\phi(x_1) = \xi_1 x_1 \sim \varphi/q$. Para valores de j suficientemente pequenos de maneira que $j \ll j_{cr}$, $x_2 \ll d$, e a Eq. (4-43) pode ser aproximada,

$$V \approx \frac{\varphi}{q} + \frac{j}{qn_0\mu}(d-x_1). \quad \text{Eq. (4-44)}$$

Deduz-se que, nesta situação, a queda de potencial na amostra é aproximadamente proporcional à densidade de corrente, o que leva a característica $j - V$ do sistema a aproximar-se de uma lei de Ohm, exceto pela dependência da distância de tunelamento da intensidade do campo elétrico ξ_1 . Ou seja, caso x_1 seja relevante em comparação com a espessura da amostra, o decréscimo da distância de tunelamento com o aumento do potencial elétrico entre os eletrodos faz com que dj/dV não seja constante, mas apresente um pequeno termo adicional dependente de dx_1/dV . Resulta que a densidade de corrente cresce com uma potência de V que é maior do que 1. Entretanto, quando $d \gg x_1$, a tensão necessária para que o processo de tunelamento ocorra é muito grande e $V \gg \varphi/q$, de maneira que a densidade de corrente que atravessa o sistema cresce essencialmente de forma linear com o incremento do potencial elétrico entre os eletrodos. Esse comportamento deve-se ao fato de que o transporte dos portadores de carga ao longo da região III é predominante: uma vez que $n_0 < n_i$. Uma vez que a densidade de corrente é invariável ao longo do intervalo $x_1 < x < d$, ξ_3 é maior que as intensidades dos campos elétricos nas regiões I e II. E, para que a Eq. (4-27) seja satisfeita, ξ_3 deve crescer proporcionalmente a j .

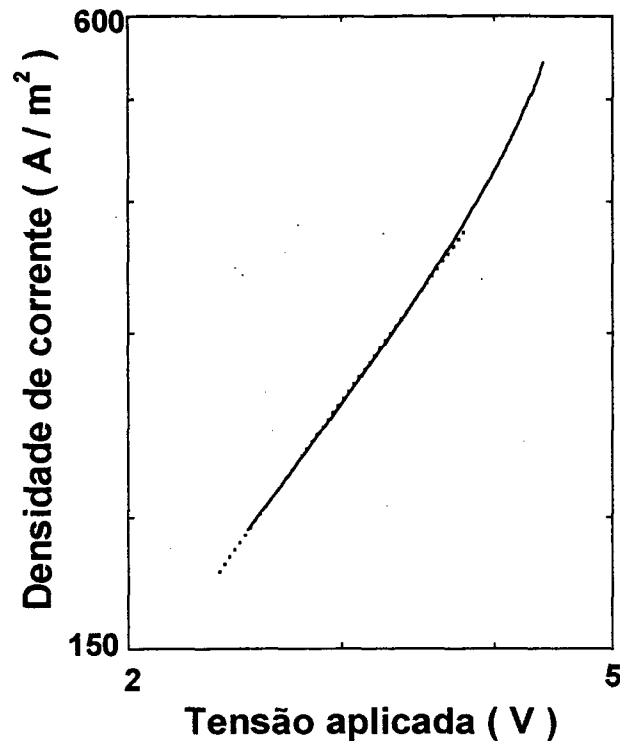


Figura (4-3). Gráfico log-log da característica $j - V$ calculada pela teoria apresentada na seção 4.3 no caso em que $j < j_{cr}$ (linha contínua). Os cálculos foram realizados com $\varphi = 0,2$ eV, $\mu = 1,0 \times 10^{-9}$ m² V⁻¹s⁻¹ e $d = 100$ nm, utilizando-se as Eqs. (4-42) e (4-7). A linha tracejada representa o ajuste de uma lei de potência na forma $j \propto V^m$.

A Figura (4-3) ilustra a característica $j - V$ fornecida pela Eq. (4-42) (linha contínua), apresentada na forma log-log. Esta curva foi calculada com o auxílio da Eq (4-32), assumindo-se valores para a intensidade do campo elétrico na região 1. Para um dado valor de ξ_1 , a densidade de corrente de tunelamento é obtida pelas Eq. (4-6) e (4-7). u_1 é obtido imediatamente a partir da Eq. (4-32) e, considerando-se $x_1 = \varphi / q\xi_1$, w_1 também é determinado. $\phi(x_1)$ é assumido igual a φ / q , o que determina ϑ_1 . Como todas as parcelas na Eq. (4-42) são então conhecidas, V é finalmente calculado invertendo-se ϑ_d pela Eq. (4-32). Os parâmetros utilizados na simulação reproduzem um dispositivo polimérico com condutividade dominada por buracos: $\varphi = 0,2$ eV, altura de barreira típica da interface metal/polímero; $d = 100$ nm, espessura média de um dispositivo polimérico; $\mu = 1 \times 10^{-9}$ m² V⁻¹ s⁻¹, ordem de grandeza da mobilidade de buracos medidas em PPV[32,83,108]; e $n_0 = 5 \times 10^{22}$ m⁻³ (foi observado uma grande contaminação da camada polimérica por receptores ionizados em dispositivos constituídos por PPV convertidos sobre eletrodos de ITO. A concentração destas

impurezas foi estimada entre 10^{22} e 10^{23} m^{-3} , daí o valor de n_0 acima. Para dispositivos de PPV convertidos sobre Au, por exemplo, a concentração de impurezas é bem menor, sendo avaliada em $< 10^{21} \text{ m}^{-3}$ [109]. Em todas as simulações deste capítulo $T = 298 \text{ K}$ e $\varepsilon = 3$ [109]. Finalmente, o intervalo de valores de V apresentados na Figura (4-3) são aqueles em que as condições $n_i(x_1) > n_0$ e $x_2 < d$ são satisfeitas.

A linearidade da curva contínua na Figura (4-3) confirma que a característica $j - V$ do dispositivo, na região de baixas correntes injetadas, depende de uma lei de potência da tensão aplicada entre os eletrodos. O ajuste para uma expressão na forma $j \propto V^m$ feito nesta região [linha pontilhada na Figura (4-3)] fornece $m = 1,6$, uma dependência pouco maior do que a prevista pela lei de Ohm, derivada da variação da distância de tunelamento com V . Quando j aproxima-se de j_{cr} , a densidade de corrente começa a crescer mais rapidamente com V do que o previsto por aquela lei de potência, devido a crescente participação da região de carga espacial na determinação da intensidade do campo elétrico interno [termo dependente de $(x_2 - x_1)$ na Eq. (4-43)]. Este resultado, contudo, deve ser encarado com cautela pois a aproximação regional [ou seja, o fato de se considerar uma transição abrupta na densidade de portadores livres dentro do polímero em x_2 , expressa pela Eq. (4-27)] deixa de ser uma boa aproximação quando $x_2 \sim d$, ou, equivalentemente, $j \sim j_{cr}$ [63].

Como foi dito anteriormente, o modelo acima só tem sentido físico quando a densidade de carga injetada por tunelamento em x_1 for muito maior que a densidade de portadores livres resultante do equilíbrio térmico presentes na amostra. Este pressuposto determina uma intensidade de campo elétrico mínima presente na região I para que tal condição seja satisfeita. Porém, dependendo dos valores de φ , n_0 , μ e d que caracterizam uma determinada amostra, é possível que os valores de ξ_1 a partir dos quais a condição $n_i(x_1) > n_0$ é satisfeita sejam demasiados elevados, de maneira que a condição limite $x_2 < d$ ocorra para um intervalo muito restrito de valores de V [daí o pequeno intervalo de variação do potencial elétrico na Figura (4-3)], ou mesmo que não exista um V que satisfaça simultaneamente as duas condições. Tal fato limita severamente as situações experimentais em que o comportamento expresso pela Eq. (4-42) seria observado. Exemplificando em termos numéricos, com os parâmetros usados para a simulação na Figura (4-3), o intervalo de validade da Eq. (4-42) está entre 2,5 V e 4,38 V. Conservando os demais parâmetros, mas diminuindo φ para 0,1 eV, este intervalo fica entre 0,59 V e 3,42 V. Porém, aumentando φ para 0,4 eV, a tensão mínima é

praticamente igual à tensão máxima, aproximadamente 8,40 V e a Eq. (4-42) não tem sentido físico. Indo mais além, o comportamento determinado pela Eq. (4-42) pode ainda ser mascarado por outros fenômenos de condução elétrica ocorrendo na amostra, como a emissão termoiônica, por exemplo: as magnitudes do campo elétrico na Figura (4-3) estão abaixo da intensidade necessária em que o processo de injeção por tunelamento seja preponderante [Eq. (2-19), ver capítulo 2]. Finalmente, verificou-se que, para os valores estimados da altura de barreira de energia potencial na interface metal/polímero ($\sim 0,2$ eV) e a ordem de grandeza da mobilidade dos portadores de carga normalmente medidas em polímeros (entre $10^{10} - 10^9$ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para buracos[83,108] e $\sim 10^{14}$ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para elétrons[49,83]) , a densidade de portadores livres do equilíbrio térmico necessária para que a Eq. (4-42) seja válida está entre 10^{22} a 10^{23} m^{-3} . Contudo, para tais magnitudes de densidade de impurezas, o comprimento da zona de depleção gerada pode ser menor que d , mesmo para amostras da ordem de 100 nm, o que inviabilizaria a descrição do sistema utilizando um modelo de banda rígida[32].

A densidade de corrente crítica j_{cr} em que $x_2 = d$ é dada pela expressão (ver apêndice A),

$$j_{cr} = \frac{j_{sc}}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{2C_0^* \mu \xi_1^2}{j_{sc}} \right)^{1/2} \right], \quad \text{Eq. (4-45)}$$

onde $C_0^* = \varepsilon / (d - x_1)$ e $j_{sc} = 2q^2 n_0^2 \mu (d - x_1) / \varepsilon$. j_{sc} é igual a densidade de corrente crítica para a teoria SCLC com d trocado por $d - x_1$ [63]. Da Eq. (4-45) constata-se que a limitação da injeção de carga na interface aumenta a corrente crítica quando comparado a teoria SCLC, como seria esperado.

Já a tensão crítica é dada pela equação (ver apêndice A),

$$V_{cr} = \left[\frac{\varphi}{q} \right] + \frac{\varepsilon j_{cr}^2}{3q^3 \mu^2} \left[\frac{1}{n_0^3} - \frac{1}{n_i^3(x_1)} \right]. \quad \text{Eq. (4-46)}$$

Para altos níveis de injeção, $n_i(x_1) \gg n_0$, de forma que a expressão anterior pode ser aproximada,

$$V_{cr} \approx \left[\frac{\varphi}{q} \right] + \frac{\varepsilon j_{cr}^2}{3q^3 \mu^2 n_0^3}, \quad \text{Eq. (4-47)}$$

que apresenta a mesma dependência analítica para a tensão crítica da teoria SCLC [63], com a adição do termo referente ao potencial devido a altura de barreira na interface metal/polímero.

Quando $j > j_{cr}$, a região II ocupa toda a extensão do polímero no intervalo entre x_1 e d . Da Eq. (4-39), o potencial adimensional em $x = d$ para este regime é,

$$\vartheta_d = \vartheta_1 + \frac{1}{3} \left\{ \left[2(w_d - w_1) + u_1^2 \right]^{3/2} - u_1^3 \right\}, \quad \text{Eq. (4-48)}$$

onde a intensidade de campo adimensional u_d foi calculada com o auxílio da Eq. (4-36). Empregando-se a Eq. (4-32), a Eq. (4-48) pode ser escrita em coordenadas dimensionais, do que resulta

$$V = \phi(x_1) + \frac{\varepsilon \mu \xi_1^3}{j} \left\{ \left[\frac{2j}{\varepsilon \mu \xi_1^2} (d - x_1) + 1 \right]^{3/2} - 1 \right\}. \quad \text{Eq. (4-49)}$$

Quando a densidade de corrente injetada é baixa, o termo entre colchetes na Eq. (4-49) pode ser simplificado pela aproximação $(1+x)^n \sim 1+nx$ para $x \ll 1$, o que fornece

$$V = \xi_1 d, \quad \text{Eq. (4-50)}$$

onde foi usado o fato de que $\phi(x_1) = \xi_1 x_1$. Ou seja, nas circunstâncias em que j_{cr} é suficientemente pequeno de forma a permitir que a região de carga espacial cubra toda a extensão do polímero desde de x_1 até d , para baixas densidades de corrente injetadas, a intensidade do campo elétrico no interior do polímero é essencialmente ξ_1 , dado

simplesmente por V/d . Assim, caso a densidade de corrente seja expressa pela Eq.(4-7) a característica $j - V$ do sistema segue uma lei de tunelamento, com j crescendo exponencialmente em função da tensão aplicada entre os eletrodos.

Já para valores muito altos da densidade de corrente de forma que $2j(d-x_1)/\varepsilon\mu\xi_1^2 \gg 1$, a Eq. (4-49) pode ser simplificada, resultando

$$V = \varphi/q + \frac{2^{2/3}}{3} \left(\frac{j}{\varepsilon\mu} \right)^{1/2} (d-x_1)^{2/3}, \quad \text{Eq. (4-51)}$$

donde se constata que, nessas circunstâncias, a diferença de potencial entre os eletrodos cresce com $j^{1/2}$. Em analogia ao que foi observado no modelo de tunelamento limitado por carga espacial para uma distribuição homogênea de carga (seção 4.2), no regime de correntes em que a Eq. (4-51) pode ser aplicada, uma pequena variação do campo elétrico na região I, devido a forte queda de potencial induzido pela carga espacial na região II, produz uma forte variação no potencial elétrico V . Em outras palavras, a maior contribuição para a queda do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos concentra-se na região II, de modo que uma variação de V não produz variações significativas de ξ_1 e, conseqüentemente, de x_1 . Desta forma, a distância de tunelamento na Eq. (4-51) é praticamente independente de V . Disso resulta que j cresce com o quadrado da tensão, como o previsto pela lei de Mott-Gurney [Eq. (4-1)], mas com uma magnitude pouco maior que a determinada por esta lei, pois d é diminuído de x_1 em (4-51) (quando a densidade de corrente é alta o bastante para validar a Eq. (4-51), geralmente $V \gg \varphi / q$, sobretudo para os baixos valores de φ presentes na interface metal/polímero, de modo que o termo dependente da altura de barreira pode ser ignorado naquela equação). De fato, quando $\varphi \rightarrow 0$ ($x_1 \rightarrow 0$) ou a espessura do filme é muito maior que a distância de tunelamento, a Eq. (4-51) resulta na própria lei de Mott-Gurney.

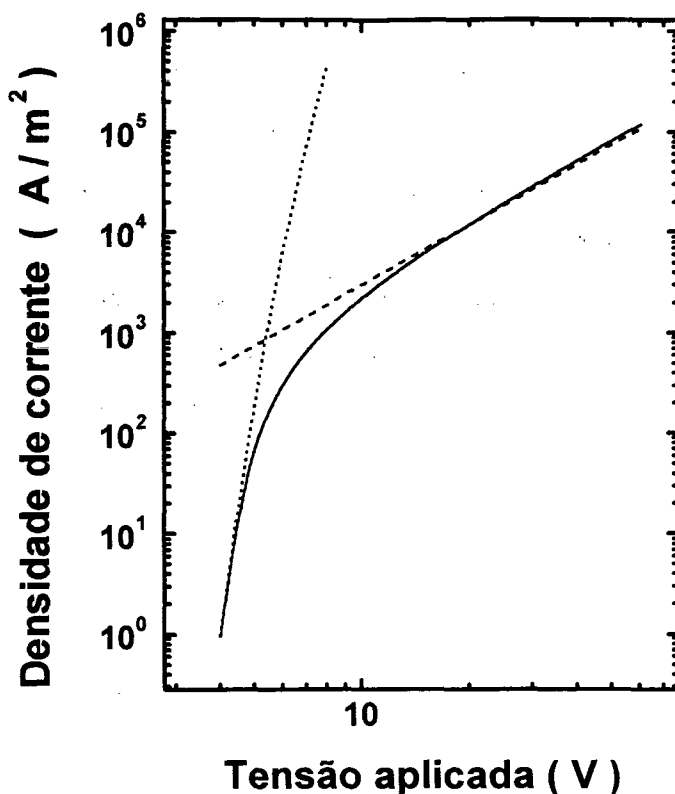


Figura (4-4). Gráfico log-log da característica $j - V$ calculada pela teoria apresentada na seção 4-3 no caso em que $j > j_{cr}$ (linha contínua). Os cálculos foram realizados com $\varphi = 0,3$ eV, $\mu = 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $d = 100$ nm, utilizando-se as Eqs. (4-48) e (4-7). A linha pontilhada representa o tunelamento simples [Eq. (4-7)] com $\varphi = 0,3$ eV e a linha tracejada a teoria SCLC [Eq. (4-1)] com $\mu = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A Figura (4-4) ilustra a característica $j - V$, na forma de um gráfico do tipo log-log, determinada pela teoria do tunelamento limitado por carga espacial quando $j > j_{cr}$. A curva contínua na figura foi calculada com o auxílio da Eq. (4-48), seguindo o mesmo procedimento utilizado para o cálculo da curva contínua na Figura (4-3). Os parâmetros de simulação utilizados foram: $\varphi = 0,3$ eV, $\mu = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $d = 100$ nm. A curva pontilhada representa a característica $j - V$ calculada pela Eq. (4-7) com $\varphi = 0,3$ eV e a curva tracejada a calculada pela Eq. (4-1) com $\mu = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Através dessas comparações ratifica-se que a baixos campos a corrente cresce exponencialmente com a tensão aplicada (tunelamento simples) e a altos campos cresce com V^2 . Nessa região é igualmente verificado que a magnitude da densidade de corrente prevista pela Eq. (4-48) é levemente maior que a estabelecida pela lei de Mott-Gurney, devido a influência da distância de tunelamento na distribuição da carga espacial dentro do polímero.

Como pode-se notar acima, a Eq. (4-49) é independente de n_0 . Isso indica que a densidade de cargas livres do equilíbrio térmico não influencia o comportamento elétrico do sistema uma vez estabelecido o regime em que $j > j_{cr}$. Todavia, como a densidade de corrente crítica depende fortemente da densidade de portadores livres do equilíbrio térmico [Eq. (4-45)], n_0 seleciona o nível de injeção de carga necessário para que um comportamento como o mostrado na Figura (4-4) seja observado. É possível em algumas situações que j_{cr} seja grande o suficiente de maneira que os níveis de injeção de carga em que o crescimento exponencial seria observado estejam abaixo da densidade de corrente crítica. Neste caso observar-se-ia apenas o crescimento da densidade de corrente com V^2 quando $j > j_{cr}$. Para a simulação feita na Figura (4-4), quando $n_0 = 1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, j_{cr} é aproximadamente 87 A/m^2 . Aumentando-se n_0 para $1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, a densidade de corrente crítica salta para $2,2 \times 10^3 \text{ A/m}^2$. Estes valores de j_{cr} estão, contudo, abaixo do intervalo de densidade de corrente apresentados na Figura (4-4), indicando que, para os parâmetros utilizados na simulação, tanto o crescimento exponencial de j com V quanto o crescimento sob a forma de uma lei de potência ($j \propto V^2$) seriam passíveis de observação (muito embora, deve-se assinalar, no caso da simulação feita na Figura (4-4), para valores de $V < 10 \text{ V}$ a injeção por tunelamento poderia ser mascarada pela injeção termoiônica, pois a intensidade do campo elétrico no interior do polímero está pouco abaixo daquela que satisfaz a Eq. (2-19)).

Antes de iniciar-se a comparação do modelo com dados experimentais, dois comentários são importantes: primeiramente vale mencionar que uma solução exata para o problema da corrente de tunelamento limitada por carga espacial foi proposta por Kawabe e colaboradores [31], desconsiderando-se, contudo, o efeitos da distância de tunelamento e da temperatura na magnitude da densidade de corrente, bem como ignorando-se a existência de portadores de carga intrínsecos na camada polimérica. A teoria proposta por estes autores só é ajustável aos dados experimentais através da multiplicação da expressão da densidade de corrente de tunelamento por um fator de correção [31,64]. Como será demonstrado na seqüência deste capítulo, a teoria aqui proposta ajusta-se bem aos dados experimentais sem a necessidade de fatores de correção externos à teoria.

A segunda observação pertinente é que a equação de Poisson para um sólido desprovido de armadilhas de portadores de carga e com condutividade intrínseca finita pode ser resolvida analiticamente sem a utilização da aproximação regional [63]. A partir desta solução analítica, contudo, o cálculo da característica $j - V$ para a corrente

de tunelamento limitado por carga espacial seria obtido apenas numericamente, o que dificultaria sua aplicação prática para, por exemplo, o ajuste rápido de dados experimentais. Desta forma o uso da aproximação regional justifica-se por fornecer expressões analíticas simples (embora aproximadas) a partir das quais é possível visualizar facilmente os aspectos físicos relevantes do problema.

4.4 Comparação com dados Experimentais

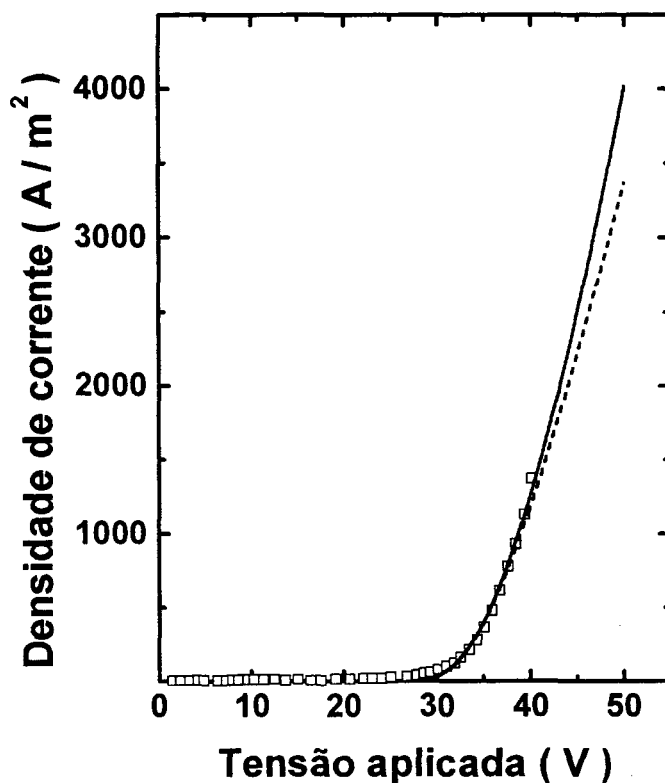


Figura (4-5). Comparação entre as características de $j - V$ previstas pelos modelos de tunelamento limitado por carga espacial originários do procedimento proposto por Geppert (Eqs. (4-12) e (4-7), linha tracejada) e o derivado da aproximação regional, caso $j > j_{cr}$ (Eqs. (4-48) e (4-7), linha contínua) com dados experimentais (quadrados abertos) extraídos da Figura 8 da Ref. [11]. Estes dados foram medidos em um dispositivo de Nd/MEH-PPV/Ca com 210 nm de espessura do filme de polímero. Os parâmetros de ajuste são $\phi = 0,6$ eV e $\mu = 1,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A razão entre os chi-quadrados dos ajustes feitos pela teoria desenvolvida na seção 4.3 e a desenvolvida na seção 4.2 é 0,61. O intervalo de valores de V na figura é estendido para mostrar a divergência entre as teorias na região de altos valores de tensão aplicada.

A Figura (4-5) compara as teorias de tunelamento limitada por carga espacial derivadas nas seções 4.2 e 4.3 para ajustar a característica $j - V$ medida em um dispositivo “de apenas elétrons”, constituído por uma camada polimérica de MEH-PPV com 210 nm de espessura e eletrodos de Nd e Ca. Os dados experimentais (quadrados abertos) foram extraídos da Figura 8 da Ref. [11]. A linha tracejada foi calculada utilizando as Eq. (4-12) e (4-7), seguindo o procedimento descrito na seção 4.2; já a linha contínua foi obtida empregando-se as Eqs. (4-48) e (4-7) e seguindo o procedimento de cálculo (no qual os valores de ξ_i são assumidos) descrito na seção 4.3 para a confecção da curva contínua na Figura (4-3). Os parâmetros livres usados para o ajuste dos dados experimentais são a altura de barreira na interface metal/polímero e a mobilidade dos portadores de carga. Ambas as teorias ajustaram os dados experimentais com os mesmos conjunto de valores para os parâmetros livres ($\varphi = 0,6$ eV e $\mu = 1,2 \times 10^{-9}$ m² V⁻¹ s⁻¹). Entretanto, empregando-se o método do chi-quadrado como meio de aferição da qualidade do ajuste, verificou-se que a teoria apresentada na seção 4.3 reproduz mais fidedignamente o comportamento dos dados experimentais.

É importante se fazer algumas considerações sobre como foi realizado o ajuste mostrado na Figura (4-5). De posse dos dados experimentais, construiu-se com eles um gráfico V como função de j . Em seguida, no intervalo de altos valores de j , ajustou-se uma reta a estes dados, pelo método dos mínimos quadrados. Pela Eq. (4-12), o ponto em que a reta de ajuste cruza o eixo $j = 0$ determina V^* nessa equação. Conhecido V^* , o coeficiente angular da reta ajustada, α , e, uma vez que ξ é assumido como igual a V^*/d , dos termos que multiplicam j na Eq. (4-12) deriva-se uma relação na forma $\alpha = f(\varphi, \mu)$. Uma segunda relação entre φ e μ é obtida da própria Eq. (4-12), substituindo os valores de V e j correspondentes a um ponto experimental ajustado pela reta. Têm-se então um sistema de duas equações a duas incógnitas para φ e μ , cuja a solução determina os valores destes parâmetros que melhor ajustam os dados experimentais pelo formalismo apresentado na seção 4.2. Estes valores foram então utilizados para calcular a curva contínua na Figura (4-5), correspondente ao formalismo desenvolvido na seção 4.3 [Eqs. (4-48) e (4-7)]. Como visualmente os ajustes oferecidos por ambos os formalismos se equivalem, foi empregado o método do chi-quadrado para verificar qual deles reproduz de forma mais fidedigna os dados experimentais. Diante do resultado de que tanto a teoria da seção 4.2 quanto a da seção 4.3 ajustam os dados experimentais com valores equivalentes para a altura de barreira e a mobilidade dos portadores de

carga, utilizou-se o método acima descrito para os demais ajustes realizados na seqüência deste capítulo.

De acordo com a Ref.[11], os dados experimentais mostrados na Figura (4-5) referem-se à injeção de elétrons através do eletrodo de cálcio para a camada de MEH-PPV. Nesse sentido, o valor da altura de barreira para a interface Ca/MEH-PPV obtido acima é maior do que aquele normalmente estimado pela diferença entre a energia do nível LUMO do polímero e a função trabalho do cálcio, da ordem de apenas 0,1 eV. Entretanto, o valor acima obtido para ϕ está próximo daqueles reportados na Ref. [18] e no Capítulo 2 deste trabalho para a interface Ca/DO-PPP. Este fato demonstra novamente que, pelo menos para eletrodos injetores de elétrons (geralmente metais com baixa função trabalho), a altura de barreira presente na interface desses eletrodos com polímeros eletroluminescentes não é dada simplesmente pelo desacoplamento energético entre o potencial eletroquímico do cátodo e a energia do nível LUMO do polímero (regra de Schottky-Mott). Fenômenos intrínsecos à formação da junção cátodo/polímero podem influenciar decisivamente na determinação de ϕ . Como exemplo, pode-se citar o fato de que medidas de fotoemissão realizadas em superfícies poliméricas limpas, cobertas por uma fina camada de metal sobre elas evaporado, revelaram que o cálcio dopa a região do PPV próxima a junção metal/polímero, tornando-a altamente condutora [1,77]. Assim, a barreira para a injeção de elétrons ocorreria verdadeiramente entre as camadas de PPV dopadas e não dopadas [1] e não entre o eletrodo de cálcio e o polímero. Isso ilustra a complexidade dos processos envolvidos na formação da interface metal/polímero, de maneira que uma interpretação simples dos resultados experimentais nem sempre é possível. Deve-se salientar ainda que medidas eletroquímicas realizadas em PFO [PFO: poli(9,9-dioctilfluoreno)] apontam para a existência de uma barreira de energia potencial formada na interface entre este polímero e o cálcio da ordem de 0,78 eV[110], indicando que o Ca pode formar alturas de barreira dessa magnitude com polímeros eletroluminescentes.

Quanto à magnitude da mobilidade dos portadores de carga obtido no ajuste da Figura (4-5), ela é compatível com os valores de μ medidos para buracos em PPV [32,83,108]. Muito embora existam evidências de que a mobilidade de elétrons seja consideravelmente menor que a de buracos em polímeros eletroluminescentes [1,48,49,83] é importante mencionar que boa parte dos fenômenos que influenciam na determinação desta grandeza em polímeros não são ainda bem conhecidas[1] e que

muitos fatores, principalmente a presença de armadilhas na camada polimérica (ou se estas armadilhas estão ou não preenchidas) podem influenciar na sua magnitude. Por exemplo, D. Ma e colaboradores[46,48] observaram, em dispositivos de Cu/polímero/Al constituídos por co-polímeros em bloco, a variação da mobilidade de buracos em praticamente duas ordens de grandeza após o preenchimento de uma armadilha situada a 0,1 eV acima do nível HOMO destes polímeros[48]. Esses autores igualmente constataram uma mudança na magnitude da mobilidade dos buracos quando da troca dos metais utilizados como ânodos de Cu para Au, Pd ou Ni: devido a maior função trabalho destes metais relativamente ao Cu, as armadilhas responsáveis pelo decréscimo da mobilidade dos buracos são preenchidas quando da formação do sistema metal/polímero/Al, resultando em uma maior mobilidade desses portadores de em tais dispositivos [46,48]. Estes fatos foram narrados simplesmente para indicar como a mobilidade dos portadores de carga em polímeros pode sofrer grandes variações resultante de características próprias de cada dispositivo. Assim, é possível que para o caso específico da amostra apresentada na Figura (4-5), uma menor atividade dos fatores responsáveis pela limitação da mobilidade dos elétrons (como a contaminação de polímero por oxigênio [1]) resultem em uma mobilidade efetiva desses portadores comparáveis à dos buracos.

A fim de se realçar a diferença nas características $j - V$ determinadas pelos modelos estudados neste capítulo na região de altos campos elétricos aplicados, o intervalo de valores de V foi extrapolado na Figura (4-5) para além daqueles alcançados pelos dados experimentais. Vê-se que, enquanto a teoria baseada em uma distribuição homogênea da carga espacial prevê uma dependência na forma $j \propto V$, a teoria em que a carga espacial decresce monotonicamente com a distância a partir de x_1 prevê que $j \propto V^2$ nessa região, como já havia sido discutido.

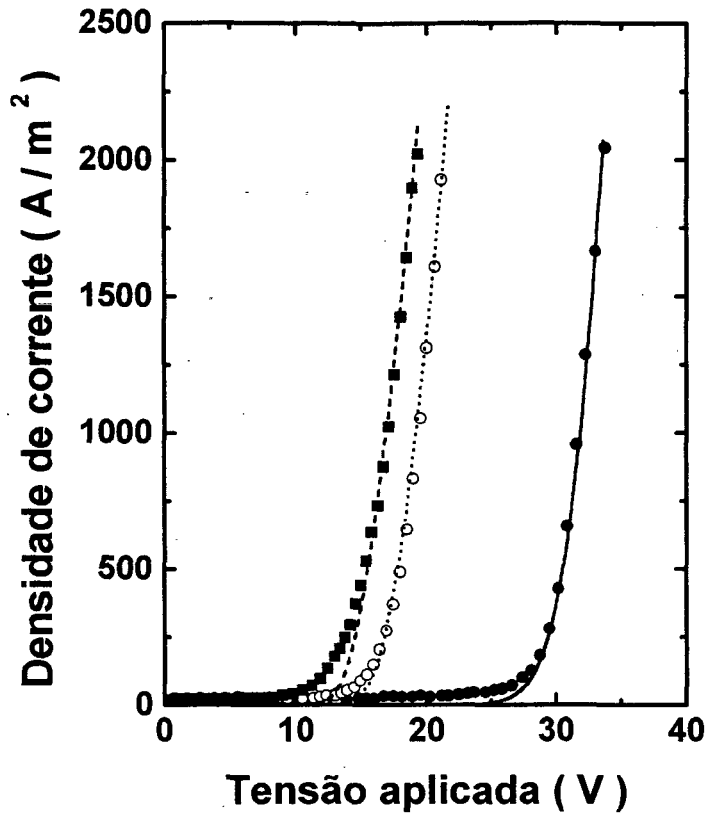


Figura (4-6). Ajuste da teoria do tunelamento limitada por carga espacial apresentada na seção 4.3 (caso $j > j_{cr}$) para a característica de $j - V$ medida em dispositivo constituído por metal/MEH-PPV/Au. A espessura da camada polimérica é de 120 nm e os dados experimentais foram retirados da Figura 12(b) da Ref.[11]. As linhas representam o ajuste teórico [Eqs. (4-48) e (4-7)] que resultaram em $\phi = 0,51$ eV e $\mu = 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o dispositivo de ITO (quadrados cheios); $\phi = 0,56$ eV e $\mu = 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o dispositivo de Ag (círculo aberto); e $\phi = 0,83$ eV e $\mu = 1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o dispositivo de Cr (círculo fechado).

A Figura (4-6) compara a característica $j - V$ como calculada a partir das Eq. (4-48) e (4-7) [segundo o mesmo procedimento de cálculo descrito para a confecção da curva contínua na Figura (4-3)] com dados experimentais medidos em um dispositivo de “apenas buracos” formado pelo sanduíche metal/MEH-PPV/Au, possuindo 120 nm de espessura da camada polimérica e utilizando três diferentes eletrodos injetores de buracos. Os dados experimentais foram extraídos da Figura 12-b da Ref.[11]. A exemplo do que ocorreu anteriormente, foram empregados como parâmetros de ajuste dos dados experimentais a altura de barreira de energia potencial na interface metal/polímero e a mobilidade dos portadores de carga no material orgânico. Vê-se na Figura (4-6) que o modelo da corrente de tunelamento limitada por carga espacial desenvolvido na seção 4.3 deste trabalho fornece uma descrição razoável dos dados experimentais na região de altas tensões aplicadas. A mobilidade dos buracos resultante

dos ajustes feitos na Figura (4-6) são iguais para o caso dos dispositivos compostos de eletrodos de ITO e Ag ($\mu = 1,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), mas ligeiramente maior para o dispositivo fabricado com eletrodo de Cr ($\mu = 1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Novamente é importante salientar que as mobilidades aqui determinadas constituem-se em mobilidades efetivas, no sentido de que podem sofrer a influência de eventuais armadilhas de carga presentes no interior do polímero. Desta forma, é possível que o dispositivo preparado com Cr leve a uma menor contaminação da camada polimérica por centros que capturam buracos em comparação com os dispositivos constituídos de ITO e Ag. Estes fatos são consistentes com a observação de que eletrodos de ITO podem contaminar a camada de polímero com índio[32] e que a Ag e o PPV formam junções não estáveis [111].

A altura de barreira para a interface metal/MEH-PPV fornecida pelo ajuste da teoria aos dados experimentais na Figura (4-6) resultou em $\phi = 0,51 \text{ eV}$ para o dispositivo de ITO, $\phi = 0,56 \text{ eV}$ para o de Ag e $\phi = 0,83 \text{ eV}$ para o dispositivo de Cr. Assumindo a energia do nível HOMO do MEH-PPV como situada em $E_{\text{HOMO}} = 5,3 \text{ eV}$ [58], os valores acima estão em grande acordo com os valores de altura de barreira estimados pela diferença entre as funções trabalho dos eletrodos metálicos e E_{HOMO} (“regra de Schottky-Mott”). Esse resultado pode ser avaliado por uma inspeção à Tabela 4-1.

Tabela 4-1. Comparação entre a altura de barreira de energia potencial para a injeção por tunelamento (ϕ) na interface eletrodo/MEH PPV como calculado a partir da função trabalho do eletrodo metálico (ψ), $\phi = E_{\text{HOMO}} - \psi$, e a obtida a partir dos ajustes mostrados na Figura (4-6) para dispositivos de MEH-PPV/Au com diferentes ânodos metálicos. A energia do HOMO para este polímero é assumida como igual a $E_{\text{HOMO}} = 5,3 \text{ eV}$ [58].

Metal	ψ (eV)	ϕ (calculado) (eV)	ϕ (ajuste) (eV)
ITO	4,6 – 4,8 [32]	0,7 – 0,5	0,51
Ag	4,26 – 4,74 [106]	1,04 – 0,56	0,56
Cr	4,3 – 4,5 [11]	1,0 – 0,8	0,83

Na região de baixas tensões aplicadas a teoria do tunelamento limitado por carga espacial apresentada prevê correntes menores do que as observadas experimentalmente. A origem de tal divergência é clara : o campo mínimo para que o fenômeno de

tunelamento seja predominante é, a partir dos valores de altura de barreira presentes na última coluna da tabela 4-1 e aplicando-se a relação (2-19) do capítulo 2, $2,15 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ para o dispositivo de ITO, $2,26 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ para o de Ag e $2,75 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ para o de Cr. Isto corresponde, respectivamente, a tensões de 25,8, 27,12 e 33 V aplicadas entre os eletrodos numa amostra com 120 nm de espessura do filme polimérico. Portanto, o único dispositivo apresentado na Figura (4-6) em que o conjunto de valores de tensões aplicadas está próxima daqueles em que o processo de injeção por tunelamento é dominante constitui-se na amostra de Cr, justamente aquela em que a teoria melhor se ajusta aos dados experimentais. Nas demais a concordância ocorre apenas nos limites em que V é muito grande, mostrando que outros fenômenos de injeção de portadores, como a injeção termoiônica, ocorrem na região de baixos campos elétricos.

Algumas implicações importantes podem ser tiradas dos dados mostrados na tabela 4-1 e do ajuste realizado na Figura (4-6). A grande concordância entre os valores das alturas de barreira derivadas do ajuste da teoria aos dados experimentais e àqueles estimados pelo desacoplamento energético entre o potencial eletroquímico do ânodo e a energia do nível HOMO (“regra de Schottky-Mott”, terceira coluna da tabela 4-1) é um indicativo de que os contatos injetores de buracos formam interfaces mais “bem comportadas”, ou seja, mais próximas de uma junção abrupta ideal como as ilustradas nas Figs. (2-3) e (4-1), em relação aos eletrodos injetores de elétrons (lembrando, contudo, que o eletrodo de ITO pode contaminar a camada polimérica com átomos de In e ser instável quimicamente quando formando contatos com polímeros e submetidos aos altos campos elétricos necessários à injeção de carga, como discutido no capítulo 2). Um dos fatos que podem explicar este resultado, além daqueles já discutidos anteriormente, foi constatado por D. Ma e colaboradores[48,49] para medidas em copolímeros em bloco: observou-se que o nível LUMO desses co-polímeros, que determina o estado de energia para a injeção de elétrons, é mais afetado pela desordem do sistema do que o nível HOMO, de maneira que ele não forma um estado energético definido, mas está associado a uma distribuição exponencial de níveis de energia. Assim, uma maior flutuação dos valores energéticos do nível LUMO, em comparação com os do nível HOMO, pode explicar porque as junções metal/polímero para a injeção de elétrons são menos “bem comportadas” do que as junções para a injeção de buracos.

É interessante notar que os valores de altura de barreira obtidos pelo modelo apresentado neste capítulo (quarta coluna na tabela 4-1) se correlacionam com os

valores mínimos da altura de barreira estimados pela regra de Schottky-Mott (terceira coluna na tabela 4-1). Isto indica que a função trabalho dos metais utilizados como ânodo apresentam seus valores próximos ao valor máximo dentro do intervalo de variação mostrado na segunda coluna da tabela 4-1. Uma vez que um determinado valor da função trabalho de um metal está relacionado com uma orientação específica de sua rede cristalina[111], este resultado pode indicar que o ITO, a Ag e o Cr apresentam uma orientação cristalográfica específica quando formando junções com o MEH-PPV, de maneira a minimizar o valor da altura de barreira de energia potencial gerada na interface entre estes materiais e o polímero. Fato semelhante foi observado por L.S. Roman e colaboradores para a interface Ag/PPV[111], no qual verificou-se que a prata evaporada sobre o PPV apresenta-se com seus planos (1 1 1) orientados paralelamente ao plano definido pela interface metal/polímero.

Outra implicação de extrema importância que se extrai dos resultados acima está na capacidade da teoria do tunelamento limitada por carga espacial em explicar a discrepância entre a magnitude da densidade de corrente calculadas a partir do modelo de injeção por tunelamento e aquelas medidas em dispositivos poliméricos. Este fato pode ser comprovado aplicando-se o método de determinação da altura de barreira de energia potencial na interface metal/polímero discutido no capítulo 2 aos dados apresentados na Figura (4-6). Desse procedimento se obtém $\phi = 0,38$ eV para a interface ITO/MEH-PPV, $\phi = 0,53$ eV para a interface com Ag e $\phi = 0,76$ eV para a interface com Cr. Com exceção do dispositivo de ITO, estes valores estão próximos daqueles encontrados na última coluna da tabela 4-1 e indicam que a redução na magnitude da densidade de corrente, como calculado pela teoria aqui apresentada para o ajuste dos dados experimentais, em relação ao determinado pelo tunelamento simples [Eq. (2-17)], não é feito simplesmente através de um aumento nos valores das alturas de barreira. Verificou-se ainda que o uso da Eq. (4-7) sozinha, com os valores de altura de barreira mostrados na quarta coluna da tabela 4-1, é incapaz de ajustar os dados experimentais apresentados na Figura (4-6).

A análise do parágrafo anterior igualmente demonstra que o método detalhado no capítulo 2 permanece como uma ferramenta importante para a determinação de ϕ no intervalo de valores de V em que o fenômeno de injeção dos portadores de carga por tunelamento prevaleça sobre outros processos de injeção e sobre os mecanismos de transporte na limitação da condutividade elétrica do sistema metal/polímero/metal (

como foi discutido anteriormente, no intervalo de tensões em que os dados da Figura (4-6) foram medidos, a injeção por tunelamento não é o processo dominante de injeção de carga no polímero, havendo significativa contribuição da injeção termoiônica na região de baixos valores de V . Portanto, do que foi argumentado no capítulo 2, é natural que naquela situação a altura de barreira avaliada pelo método da corrente de tunelamento dependente da temperatura forneça valores de ϕ pouco menores do que os efetivamente existentes na interface metal/polímero, sendo que a maior discrepância ocorre para a menor barreira, exatamente a presente no dispositivo de ITO).

Neste ponto é importante ressaltar que a corrente de tunelamento limitada por carga espacial, além de fornecer um arcabouço teórico unificado para explicar as características elétricas de dispositivos poliméricos originárias tanto do processo de injeção quando do processo de transporte dos portadores ao longo do material polimérico, também pode descrever a variação destas propriedades com a temperatura. Isto porque o processo de injeção dos portadores expresso pela Eq. (4-7) apresenta uma dependência com T e, eventualmente, a mobilidade dos portadores pode ser termicamente ativada, fazendo com que a teoria aqui apresentada possa descrever a dependência de j com a temperatura num amplo espectro de valores de V .

Finalmente deve-se notar que as Eqs. (4-43) e (4-49), excetuando-se pelo fato de terem sido deduzidas considerando a existência de uma distância de tunelamento x_I que determina a região I, foram obtidas independentemente do tipo de injeção de portadores de carga responsável pela corrente j . Por conseguinte, o modelo acima descrito pode ser generalizado para envolver outros tipo de injeção de carga além do tunelamento, como a emissão termoiônica, por exemplo, bastando a utilização de uma expressão mais geral que a Eq. (4-7) [é claro que neste caso a influência da distância de tunelamento deve ser ignorada, fazendo-se $x_I = 0$ nas Eqs. (4-43) e (4-49)], o que mostra a grande praticidade da teoria desenvolvida neste trabalho.

4.5 Considerações Finais

Os modelos para a descrição das características elétricas de dispositivos poliméricos discutidos nos Capítulos 2, 3 e 4 aplicam-se apenas a sistemas onde a condutividade elétrica é dominada por um único tipo de portador de carga. Embora tais modelos sejam bastante úteis para esclarecer muitas das propriedades de injeção e

transporte de elétrons e buracos nesses dispositivos, eles não podem ser utilizados para descrever as propriedades de diodos emissores de luz (LEDs) baseados em polímeros, justamente uma das aplicações tecnológicas mais promissoras para este tipo de dispositivo. Isso serve de motivação para que se estude um modelo de tunelamento limitado por carga espacial onde exista a injeção dos dois portadores de carga por parte do ânodo e do cátodo metálicos e onde o processo de recombinação de elétrons e buracos no interior do filme polimérico possa ocorrer. Tal discussão far-se-á no próximo capítulo.

5. A Injeção Bipolar por Tunelamento em Dispositivo Polimérico Emissor de Luz com Camada Única: Solução Analítica Usando a Aproximação Regional

5.1 Introdução

Os modelos discutidos nos capítulos anteriores, embora bastante úteis para esclarecer os mecanismos de injeção e transporte de portadores de carga em dispositivos poliméricos, não podem ser empregados para estudar as características elétricas de diodos emissores de luz com camada ativa de polímero (OLEDs). Isto porque eles se referem apenas a dispositivos com condutividade elétrica dominada por um tipo de portador, elétrons ou buracos. Os processos físicos envolvidos no funcionamento de um OLED englobam, entretanto, a injeção, o transporte e a recombinação de elétrons e buracos. Uma vez que os trabalhos aqui apresentados floresceram dentro de um grupo de pesquisa que tem como um dos objetivos a elaboração de dispositivos eletroluminescentes baseados em polímeros com eficiência e durabilidade que viabilizem seu emprego comercial, qualquer modelamento teórico que não se estenda à descrição dos processos físicos de funcionamento dos OLEDs, visando fornecer subsídios para o cumprimento daquele objetivo, seria incompleta. Foi a tentativa de se preencher esta lacuna que motivou o trabalho desenvolvido neste capítulo.

A estrutura básica de um OLED consiste de um filme de polímero eletroluminescente ensanduichado entre dois eletrodos metálicos, um ânodo com alta função trabalho e um cátodo com baixa função trabalho. Mediante a aplicação de um campo elétrico externo, elétrons são injetados no nível LUMO do polímero e buracos no nível HOMO e, por ação deste campo, põem-se a atravessar a camada polimérica. Alguns desses elétrons e buracos injetados podem se recombinar e finalmente sofrer decaimento radiativo (emitindo luz) ou não radiativo. A parcela de portadores de carga que não se recombinam é então recolhida sem nenhum impedimento, elétrons no ânodo e buracos no cátodo[1]. Apesar dos intensos esforços de pesquisa iniciados com a descoberta do fenômeno de eletroluminescência de polímeros conjugados em 1990, muitos aspectos dessas etapas de funcionamento dos OLEDs permanecem pouco

entendidas até agora[61]. Para complicar, muitos fatores podem influenciar drasticamente estes processos, como as condições de preparação das amostras ou mesmo sua história elétrica pregressa [70].

No modelo estudado neste capítulo o polímero é considerado como um isolante perfeito, desprovido tanto de armadilhas de portadores de carga como portadores de carga livre resultante do equilíbrio térmico. O problema da injeção bipolar (de elétrons e buracos) em um isolante perfeito têm sido estudado por mais de quarenta anos [69] e, não obstante sua conceituação simples, é extremamente difícil de ser tratado analiticamente, mesmo para o caso em que a injeção dos portadores de carga no isolante é ôhmica [63,90]. Para superar estas dificuldades, alguns esquemas aproximativos, dentre eles a aproximação regional discutida no capítulo 4, foram propostos [63,90]. No contexto de dispositivos orgânicos, como se depreende do apresentado nos capítulos anteriores, uma descrição razoável do problema da injeção bipolar é ainda mais complexa, uma vez que deve necessariamente considerar a existência de barreiras de energia potencial a limitar o processo de injeção na interface metal/polímero (injeção não ôhmica). Muitos trabalhos teóricos que descrevem o mecanismo de injeção de carga, o efeito da carga espacial e o processo de recombinação em LEDs poliméricos utilizam técnicas numéricas para a solução do problema [10,30,31,58,59,67,68,71-74], mas poucos o fazem analiticamente. Dentre estes destacam-se os trabalhos de Kharamtchenkov e colaboradores [75], que analisaram o processo de injeção por tunelamento de elétrons e buracos e o acúmulo de carga espacial na interface dos dois polímeros em OLEDs de dupla camada, e o trabalho de Scott e colaboradores [70], que propuseram um modelo para OLEDs de camada única baseado no método proposto por Parmeter e Ruppel em 1959 [69].

Neste capítulo é proposto um modelo analítico para descrever as propriedades elétricas de LEDs poliméricos de camada única, semelhante ao ilustrado na Figura (1-1) do capítulo 1. Os elétrons e buracos são injetados no filme de polímero por tunelamento através da barreira de energia potencial existente nas interfaces cátodo/polímero e ânodo/polímero, respectivamente. Com o objetivo de simplificar a análise, o efeito da distância de tunelamento é desconsiderado. O transporte dos portadores de carga e sua recombinação no interior do polímero são calculados com o auxílio da aproximação regional, aplicada no caso em que a mobilidade dos elétrons é menor que a metade da mobilidade dos buracos, fato que se acredita ser verdadeiro em muitos polímeros eletroluminescentes[1,46,83]. O polímero é assumido como um semicondutor perfeito e

a corrente de difusão ignorada comparativamente à corrente de arraste ao longo de toda a camada polimérica. Finalmente, a mobilidade dos portadores de carga é considerada independente da intensidade do campo elétrico. Foi demonstrado experimentalmente que estas aproximações não são muito severas para a descrição das propriedades elétricas de OLEDs [70]. Seu emprego permite calcular as características de densidade de corrente em função do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos ($J - V$) e deduzir expressões analíticas para a densidade de portadores de carga, a intensidade do campo elétrico e as taxas de recombinação como função da posição no interior da camada polimérica.

5.2 Modelo

Antes de se iniciar a descrição matemática do modelo, é conveniente fazer as seguintes definições: no transcorrer deste capítulo, μ_n e μ_p referem-se a mobilidade de elétrons e buracos, respectivamente; n e p são as densidades de elétrons e buracos; x é a coordenada que mede a distância do ânodo; r é a constante de recombinação e, como anteriormente definido, q é a magnitude da carga elétrica elementar, ε a constante dielétrica estática do polímero, ξ a intensidade do campo elétrico e d espessura do filme polimérico. Na seqüência desta discussão, os subscritos n e p referem-se a grandezas determinadas para elétrons e buracos, respectivamente.

O problema da injeção bipolar por tunelamento e o transporte de portadores de carga em um isolante livre de armadilhas é caracterizado pelas equações que descrevem a densidade de corrente de elétrons e buracos,

$$\begin{aligned} j_n &= q\mu_n n \xi, \\ j_p &= q\mu_p p \xi, \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-1)}$$

a equação de Poisson,

$$(\varepsilon/q)(d\xi/dx) = p - n \quad \text{Eq. (5-2)}$$

e as equações de conservação das partículas (equações da continuidade) para elétrons e buracos,

$$\begin{aligned} (1/q)(dj_n/dx) &= \mu_n [d(n\xi)/dx] = rpn, \\ -(1/q)(dj_p/dx) &= -\mu_p [d(p\xi)/dx] = rpn. \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-3)}$$

Da Eq. (5-3), a densidade de corrente total que atravessa o polímero é

$$j = j_n + j_p = \text{constante}, \quad \text{Eq. (5-4)}$$

onde o termo *constante* se refere à independência com a coordenada espacial x . Para um sistema orgânico no qual o transporte de portadores de carga realiza-se por saltos entre estados de energia localizados (condutividade por “hopping”) [6,83], a taxa de recombinação dos portadores de carga depende de sua densidade local em cada posição x do isolante (o produto pn na Eq. (5-3), que caracteriza a chamada recombinação bimolecular [63]), e obedece a um mecanismo do tipo de Langevin [10,68]. Nestas circunstâncias a constante de recombinação é dada por [70]

$$r = (q/\varepsilon) (\mu_n + \mu_p). \quad \text{Eq. (5-5)}$$

Como é assumido neste modelo que os elétrons e buracos são injetados por tunelamento no polímero, os eletrodos metálicos não se comportam como um reservatório infinito de carga na interface metal/polímero. Desta forma, ξ é finito no ânodo e no cátodo, de maneira que,

$$\begin{aligned} \xi(\text{ânodo}) &= \xi_a, \\ \xi(\text{cátodo}) &= \xi_c. \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-6)}$$

A densidade de corrente de tunelamento injetada pelos eletrodos é dada pela expressão do tunelamento através de uma barreira de energia potencial triangular. Utilizando a forma apresentada no capítulo 4, esta densidade de corrente é escrita,

$$j(T) = \frac{q^2}{4\pi\beta\hbar^2} \left(\frac{m}{2\varphi}\right)^{1/2} \xi \exp\left(-\frac{4(2m)^{1/2}\varphi^{3/2}}{3\xi q\hbar}\right) \left[\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{6}\gamma^2 + \dots\right], \quad \text{Eq. (5-7)}$$

onde T é a temperatura absoluta, ϕ a barreira de energia potencial na interface metal/polímero, $\beta = (kT)^{-1}$, k a constante de Boltzmann, $\gamma = 2\pi (2m)^{1/2} \phi^{1/2} / (q\beta\hbar \xi)$, $\hbar = h/2\pi$ e h a constante de Planck. A substituição das relações (5-6) na (5-7) fornecem a densidade de corrente de tunelamento de buracos no ânodo e elétrons no cátodo.

Apesar de alguns autores terem observado que a mobilidade de elétrons e buracos em materiais orgânicos desordenados seja dependente da intensidade do campo elétrico [34,50-55], Scott e colaboradores[70] demonstraram experimentalmente que considerar μ como independente de x e ξ não é uma aproximação ruim para descrever as propriedades elétricas de OLEDs. Essa aproximação é feita no presente modelo, de forma que todas as informações relacionadas ao transporte dos portadores de carga está embutida na magnitude da mobilidade, inclusive o efeito de aprisionamento dos portadores de carga em alguma armadilha existente no polímero. Portanto, os valores das mobilidades aqui apresentados podem ser interpretados como mobilidades efetivas de elétrons e buracos no interior da camada polimérica de um dispositivo.

Para o caso da injeção bipolar, uma solução analítica das Eqs. (5-1) à (5-7) só pode ser obtida com o auxílio de esquemas aproximativos [90]. Neste trabalho optou-se por empregar o método da aproximação regional para o tratamento do problema, em virtude da experiência adquirida no desenvolvimento do modelo apresentado no capítulo 4. Como já rapidamente descrito naquele capítulo, o método da aproximação regional baseia-se na observação de que, sempre que houver vários termos dentro de uma equação que competem entre si e que são funções unicamente da posição, o sólido pode ser dividido em regiões que não se interpenetram, onde apenas um fator destes termos em competição predomina [90]. Dentro de cada região apenas o fator predominante é levado em consideração, o que gera equações características passíveis de solução analítica. Assim, o método da aproximação regional pode ser resumido: quando duas quantidades positivas são somadas, a menor delas é desprezada; quando uma quantidade positiva pequena é subtraída de uma maior, ela é negligenciada apenas quando for menor que a metade da maior quantidade; e o produto de duas quantidades positivas é trocado pelo quadrado da maior quando a quantidade menor exceder a metade da maior[90]. As soluções das equações características em regiões adjacentes são conectadas através da condição de continuidade da intensidade de campo elétrico no

valor da coordenada x que determina os planos que as separam. Uma vez que existem evidências experimentais de que a mobilidade de elétrons seja por volta de três ordens

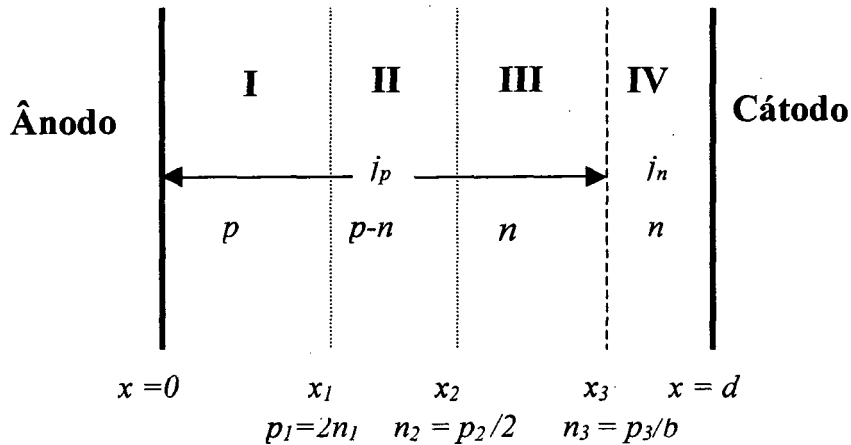


Figura (5-1). Esquema da aproximação regional para o problema da injeção bipolar em um polímero livre de armadilhas, para o caso em que $b = \mu_n/\mu_p < 1/2$. A região I é a região de carga espacial de buracos; a região II é a região de “plasma” (onde a densidade de elétrons e buracos se equivalem); a região III é a região híbrida (onde a carga espacial é gerada pelos elétrons mas a densidade de corrente se deve aos buracos) e, finalmente, a região IV é a região de carga espacial de elétrons. Nesta figura estão ilustrados os termos que determinam a densidade de corrente e a carga espacial em cada região.

de grandeza menor que a mobilidade de buracos em polímeros conjugados[1,46,83], a aproximação regional foi utilizada neste trabalho para o caso em que $b \equiv \mu_n/\mu_p < 1/2$. Conforme é afirmado nas Refs. [63,90], em tais circunstâncias uma solução completa do problema é obtida dividindo-se o polímero em quatro regiões, com a chamada região “híbrida”, aquela em que a densidade de corrente deve-se ao transporte de buracos e a carga espacial ao acúmulo de elétrons, localizada entre a região de carga espacial dominada por elétrons e a região de “plasma” [ver Figura (5-1)]. A razão da existência desta região híbrida dentro da aproximação regional será discutida mais adiante. Um esquema destas quatro regiões, com os fatores de densidade de corrente e densidade de carga espacial que as singularizam, é ilustrado na Figura (5-1).

Uma propriedade importante que pode ser derivada das equações acima refere-se a variação da distribuição das densidades de buracos e elétrons com a distância do ânodo, quando a recombinação desses portadores é do tipo de Langevin. Da Eq. (5-3), escrevendo $d(p\xi)/dx = p d\xi/dx + \xi dp/dx$, utilizando a Eq. (5-2) para substituir $d\xi/dx$ e a

Eq. (5-5) para r , a variação da densidade de buracos com a coordenada x é obtida $dp/dx = - (qp/\varepsilon\xi) \{ bn+p \}$. Seguindo o mesmo procedimento, a variação da densidade de elétrons é $dn/dx = (qn/\varepsilon\xi) \{ (p/b) + n \}$. Como $n, p, b, q, \varepsilon, \xi$ são quantidades positivas, dp/dx é negativo e dn/dx positivo para todo x , de maneira que p decresce enquanto n cresce monotonicamente com o aumento da distância do ânodo.

Assim, dentro do espírito da aproximação regional e considerando $b < 1/2$, o polímero pode ser dividido nas seguintes regiões:

A - Região I, $0 \leq x \leq x_1$, onde $p \geq 2n$

Esta é a região de carga espacial devido a buracos. É caracterizada pelas equações

$$j_p = q\mu_p p \xi = \text{constante} \quad \text{Eq. (5-8)}$$

e

$$(\varepsilon/q)(d\xi/dx) = p, \quad \text{Eq. (5-9),}$$

que substituem nesta região as Eqs. (5-4) e (5-2), respectivamente. Introduzindo-se a Eq. (5-8) na (5-9), a equação característica para esta região é obtida. Esta equação e sua solução, satisfazendo a condição em (5-6), são

$$d\xi^2/dx = 2j/\varepsilon\mu_p, \quad \xi(x) = \left[(2jx/\varepsilon\mu_p) + \xi_a^2 \right]^{1/2}. \quad \text{Eq. (5-10)}$$

A variação da densidade de buracos com x é calculada introduzindo a intensidade do campo elétrico na Eq. (5-10) na Eq. (5-8) e resolvendo-se a expressão resultante para p , ou seja,

$$p(x) = (j/q\mu_p) \left[(2jx/\varepsilon\mu_p) + \xi_a^2 \right]^{-1/2}. \quad \text{Eq. (5-11)}$$

Já a variação de n com x é encontrada inserindo a intensidade do campo elétrico na Eq. (5-10) e a Eq. (5-11) na Eq. (5-3), do que resulta

$$n(x) = \left[(2jx/\varepsilon\mu_p) + \xi_a^2 \right] \left(\frac{1}{v_n} - \frac{1}{2} \right) / C, \quad \text{Eq. (5-12)}$$

onde $v_n \equiv \mu_n / \mu_R$, sendo μ_R uma grandeza com dimensões de mobilidade e definida por $\mu_R = \varepsilon r / 2q$ e C uma constante de integração. Esta é determinada a partir da condição que define a fronteira entre as regiões I e II,

$$p(x_1) = 2n(x_1), \quad \text{Eq. (5-13)}$$

onde x_1 é justamente a distância que satisfaz a Eq. (5-13). Aplicando-se a condição (5-13) à Eq. (5-12) a dependência da densidade de elétrons com x fica determinada:

$$n(x) = (j/2q\mu_p) \left[(2jx/\varepsilon\mu_p) + \xi_a^2 \right] \left(\frac{1}{v_n} - \frac{1}{2} \right) / \left[(2jx_1/\varepsilon\mu_p) + \xi_a^2 \right] \left(\frac{1}{v_n} \right). \quad \text{Eq. (5-14)}$$

Para prosseguirmos na discussão do problema, é de extrema utilidade definirmos as seguintes variáveis adimensionais,

$$\begin{aligned} w &= \left(8q^2 \mu_R / jd^6 \varepsilon b^{1/2} v_p^{3/2} \right) x, \\ u &= \left(2q\mu_R / jd^3 \right) \xi, \\ \vartheta &= \left(16q^3 \mu_R^2 / j^2 d^9 \varepsilon b^{1/2} v_p^{3/2} \right) \phi, \\ g &= \left(b^{1/2} v_p^{3/2} d^3 / 4 \right) p, \\ l &= \left(b^{1/2} v_p^{3/2} d^3 / 4 \right) n, \\ v_n &= \mu_n / \mu_R, \\ v_p &= \mu_p / \mu_R. \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-15)}$$

onde ϕ é o potencial elétrico no interior do polímero.

No restante desse capítulo, as variáveis adimensionais com os subscritos 1, 2 ou 3, referem-se aos valores destas variáveis na interface entre as regiões I-II, II-III e III-IV, respectivamente. O subscrito a refere-se ao ânodo em $x = 0$, enquanto que o

subscrito c ao cátodo. Empregando as variáveis listadas na Eq. (5-15), a intensidade do campo elétrico [Eq. (5-10)], a densidade de buracos [Eq. (5-11)] e a densidade de elétrons [Eq. (5-14)], podem ser escritos em variáveis adimensionais, respectivamente, como,

$$\begin{aligned} u &= \left[v_n^{1/2} w + u_a^2 \right]^{1/2}, \\ g &= \left(v_n^{1/2} / 2 \right) u^{-1}, \\ l &= \left(v_n^{1/2} / 4 \right) u^{(2/v_n)-1} / u_1^2 / v_n. \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-16)}$$

Da Eq. (5-5) e da definição de μ_R , as mobilidades adimensionais na Eq. (5-15) satisfazem necessariamente a relação $v_n + v_p = 2$. Uma vez que se está analisando o caso em que $b < 1/2$, existe um limite máximo para a mobilidade não dimensional dos elétrons, ou seja, $v_n < 2/3 < 1$. Como $l \propto \left[v_n^{1/2} w + u_a^2 \right]^{(1/v_n)-1/2}$ e o expoente desta expressão é sempre positivo e maior do que 1, resulta da Eq. (5-15) que $n(x)$ aumenta com o aumento de x . Este aumento é mais rápido que o decréscimo da concentração de buracos, pois a concentração adimensional destes portadores varia com $g \propto \left[v_n^{1/2} w + u_a^2 \right]^{-1}$. O produto das densidades adimensionais de elétrons e buracos é $gl \propto \left[v_n^{1/2} w + u_a^2 \right]^{(1/v_n)-1}$. Como o expoente desta expressão é sempre positivo, $p(x)n(x)$ é finito quando $x \rightarrow 0$ e cresce com o aumento da coordenada x .

A queda de potencial na região I é obtida integrando-se o produto $-udw$ desde $w = w_a$ até w , do que resulta,

$$\mathcal{A}(w) = -v_n^{-1/2} \left[\left(v_n^{1/2} w + u_a^2 \right)^{3/2} - u_a^3 \right], \quad \text{Eq. (5-17)}$$

onde se assumiu que $\mathcal{A}(w_a) = 0$, ou seja, que o potencial elétrico no ânodo é nulo.

B - Região II, $x_1 \leq x \leq x_2$, onde $p/2 \leq n \leq 2p$

Nessa região existe uma maior neutralização da carga elétrica injetada, pois nela a densidade de elétrons e buracos aproximadamente se equivalem. Por isso é chamada região de plasma [63,90]. Introduzindo o p dado pela Eq. (5-8) na Eq. (5-2) e utilizando a primeira relação na Eq. (5-3) com $n \approx p$, chega-se à equação característica para essa região,

$$-\xi^2 \left(\frac{d^2 \xi^2}{dx^2} \right) = 4j^2 \mu_R / \varepsilon^2 b \mu_p^3. \quad \text{Eq. (5-18)}$$

Com o auxílio das variáveis adimensionais da Eq. (5-15), a Eq. (5-18) é escrita,

$$u^2 \frac{d^2 u^2}{dw^2} = -1, \quad \text{Eq. (5-19)}$$

Multiplicando ambos os lados da Eq. (5-19) por $(1/u)(du^2/dw)$ e integrando-se a expressão resultante em w , obtém-se,

$$\left(\frac{du^2}{dw} \right)^2 = s^2 = -2 \ln(u/u_m)^2, \quad \text{Eq. (5-20)}$$

onde u_m é uma constante de integração e s um parâmetro adicionado para propiciar a solução paramétrica da equação [90]. Isolando-se u na Eq. (5-20) e considerando uma convenção de sinais de maneira que a intensidade do campo elétrico seja positiva, tem-se

$$u = u_m \exp \left[-s^2/4 \right]. \quad \text{Eq. (5-21)}$$

Para se chegar a uma expressão de u como função de w , é necessário considerar,

$$\frac{dw}{ds} = \frac{du^2/ds}{du^2/dw} = \frac{u^2(-s)}{(-s)} = u_m^2 \exp \left[-s^2/2 \right], \quad \text{Eq. (5-22)}$$

onde na radiciação da Eq. (5-20) tomou-se o sinal negativo de s para que w cresça monotonicamente com este parâmetro [90]. A integração da Eq. (5-22) resulta,

$$w = w_1 + u_m^2 \int_{s_1}^s \exp\left[-s^2/2\right] ds = w_1 + u_m^2 (\pi/2)^{1/2} F\left(s/\sqrt{2}, s_1/\sqrt{2}\right), \quad \text{Eq. (5-23)}$$

onde $F(x,y) = \text{erf}(x) - \text{erf}(y)$, com $\text{erf}(\)$ sendo a função erro[112] e s_1 o valor do parâmetro s em $w = w_1$.

Da forma não dimensional da Eq. (5-8) é possível determinar a concentração não dimensional de buracos na região de plasma,

$$g = v_n^{1/2} / 2u = \left(v_n^{1/2} / 2u_m\right) \exp\left(s^2/4\right). \quad \text{Eq. (5-24)}$$

A equação de Poisson [Eq. (5-2)] na forma não dimensional definida pela Eq. (5-15), é escrita

$$du/dw = g - l. \quad \text{Eq. (5-25)}$$

Isolando l em (5-25) e calculando du/dw das Eqs. (5-21) e (5-22), a concentração não dimensional de elétrons na região II é encontrada com o auxílio da Eq. (5-24),

$$l = g + (s/2u_m) \exp\left(s^2/4\right). \quad \text{Eq. (5-26)}$$

A interpretação física do parâmetro s é obtida transformando a Eq. (5-20) (novamente tomando-se o sinal negativo para a raiz quadrada) para variáveis físicas com o emprego da Eq. (5-15):

$$\begin{aligned} s &= -du^2/dw \\ \left(2b^{1/2}j/\epsilon\mu_n v_p^{1/2}\right)^2 s &= -d\xi^2/dx \\ s &= (n-p/p)v_n^{1/2}, \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-27)}$$

ou seja, s é a razão entre a densidade de carga espacial ($p-n$) e a densidade de buracos livres responsável pela corrente na região II (p). A condição de limite entre as regiões II e III é:

$$n(x_2) = 2p. \quad \text{Eq. (5-28)}$$

Através dessa relação e da Eq. (5-11), pode-se determinar o valor de s em x_1 e x_2 por intermédio da Eq. (5-28),

$$s_1 = -v_n^{1/2}/2, \quad s_2 = v_n^{1/2}. \quad \text{Eq. (5-29)}$$

C - Região III, $x_2 \leq x \leq x_3$, onde $2p \leq n \leq p/b$

Esta é a dita região “híbrida”, onde a carga espacial se deve ao acúmulo de elétrons e a densidade de corrente ao transporte de buracos. A necessidade da existência dessa região intermediária entre a região de plasma e a de carga espacial originária de elétrons é justificada pelos limites acima e pelas regras que norteiam a adição e subtração das densidades de carga dentro da aproximação regional. Quando duas quantidades positivas são somadas, a menor delas é desprezada. Como a razão entre as densidades de corrente de elétrons e buracos é $j_n/j_p = \mu_n n/\mu_p p$, esta quantidade é igual a $2b$ em x_2 e igual a 1 em x_3 ; uma vez que $b < 1/2$, $j_p > j_n$ em toda a região III e a densidade de corrente é dada pela Eq. (5-8).

Novamente, pela aproximação regional, quando se subtrai uma quantidade pequena de uma maior, a menor é desprezada quando for menor que a metade da maior. O menor valor de n assumido no interior da região III corresponde ao dobro da densidade de buracos, de modo que esta pode ser desprezada na Eq. (5-2), o que resulta

$$(q/\varepsilon)(d\xi/dx) = -n. \quad \text{Eq. (5-30)}$$

As Eqs. (5-8), (5-30) e a primeira equação em (5-3) caracterizam a região “híbrida”. Substituindo-se n e p nesta expressão por seus valores em (5-30) e (5-8), respectivamente, encontra-se a equação característica da região III,

$$\xi^2 \left(d^2 \xi^2 / dx^2 \right) = (r j / q \mu_n \mu_p) \left(d\xi^2 / dx \right), \quad \text{Eq. (5-31)}$$

que, em termos das variáveis em (5-15), é escrita,

$$u^2 \frac{d^2 u^2}{dw^2} = v_n^{-1/2} \frac{du^2}{dw}. \quad \text{Eq. (5-32)}$$

A integração da Eq. (5-32) gera,

$$v_n^{1/2} \left(du^2/dw \right) = -Q = \ln [u / u_0]^2, \quad \text{Eq. (5-33)}$$

onde $-Q$ é um parâmetro introduzido para facilitar a solução da Eq. (5-33) e u_0 uma constante de integração. Da Eq. (5-33) deduz-se que

$$u = u_0 \exp[-Q/2] \quad \text{Eq. (5-34)}$$

A partir da Eq. (5-33) e utilizando a Eq. (5-34), pode-se calcular

$$v_n^{1/2} \left(du^2/dw \right) = v_n^{1/2} \left(du^2/dQ \right) (dQ/dw) = -v_n^{1/2} u_0^2 \exp[-Q] (dQ/dw) = -Q, \quad \text{Eq. (5-35)}$$

que pode ser integrada, fornecendo

$$w = w_2 + v_n^{1/2} u_0^2 \int_{Q_2}^Q (\exp[-Q] / Q) dQ = w_2 + v_n^{1/2} u_0^2 E(Q, Q_2), \quad \text{Eq. (5-36)}$$

onde $E(x,y) = E_1(y) - E_1(x)$, sendo E_1 a função exponencial integral [112] e Q_2 o valor de Q no plano limítrofe entre as regiões II e III. w_2 na Eq. (5-36) é determinado a partir das Eqs. (5-23) e (5-29).

A concentração não dimensional de buracos na região III é calculada, a exemplo do que ocorreu na região II, pela forma não dimensional da Eq. (5-8), do que se obtém

$$g = \left(v_n^{1/2} / 2u_0^2 \right) \exp(Q/2). \quad \text{Eq. (5-37)}$$

A concentração não dimensional de elétrons, por sua vez, é calculada com o auxílio da forma não dimensional da Eq. (5-30), $du/dw = -l$, avaliando-se $du/dw = (du/dQ)(dQ/dw)$ pelas Eqs. (5-34) e (5-35). Assim,

$$l = \left(Q / 2u_0 v_n^{1/2} \right) \exp(Q/2). \quad \text{Eq. (5-38)}$$

O significado físico do parâmetro $-Q$ pode ser evidenciado colocando-se a Eq. (5-35) em variáveis físicas

$$\begin{aligned} -Q &= v_n^{1/2} \left(du^2/dw \right) \\ &= \left(v_n v_p \mu_R \epsilon / 2j \right) \left(d\xi^2/dx \right) \\ &= \left(eb v_p / qp \right) \left(d\xi/dx \right) \\ Q &= b v_p (n/p), \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-39)}$$

onde a última linha da Eq. (5-39) foi obtida com o emprego da Eq. (5-30). Conclui-se, por conseguinte, que o parâmetro Q é proporcional a razão entre a densidade de carga responsável pela carga espacial (de elétrons) e a densidade de carga livres que origina a corrente elétrica na região (de buracos). A condição limítrofe entre as regiões III e IV é

$$n(x_3) = p(x_3) / b. \quad \text{Eq. (5-40)}$$

Com o auxílio das Eqs. (5-28) e (5-40), determinam-se os valores de Q em x_2 e x_3 , respectivamente,

$$Q_2 = 2b v_p, \quad Q_3 = v_p. \quad \text{Eq. (5-41)}$$

D - Região IV, $x_3 \leq x$, onde $n \geq p/b$

Esta é a região de carga espacial criada pelos elétrons, caracterizada pela relação,

$$j_n = q \mu_n n \xi = \text{constante}, \quad \text{Eq. (5-42)}$$

no lugar da Eq. (5-4) e pela Eq. (5-30) no lugar da Eq. (5-2). Isolando n na Eq. (5-42) e substituindo-o na Eq. (5-30), chega-se a equação característica da região IV. Essa equação e sua solução satisfazendo a condição expressa em (5-6) são

$$d\xi^2/dx = -2j/\epsilon\mu_n, \quad \xi(x) = \left[(2j(d-x)/\epsilon\mu_n) + \xi_c^2 \right]^{1/2}. \quad \text{Eq. (5-43)}$$

As expressões para a densidade de buracos e elétrons nessa região são obtidas seguindo um procedimento similar ao desenvolvido na região I: a densidade de elétrons é calculada a partir das Eq. (5-42) e (5-43); já a densidade de buracos é obtida inserindo a Eq. (5-43) e a densidade de elétrons na segunda equação em (5-3) e aplicando a condição de contorno expressa pela relação (5-40). Em variáveis adimensionais, as equações para a intensidade do campo elétrico, densidade de buracos e elétrons na região IV são, respectivamente,

$$\begin{aligned} u &= \left[(v_p/v_n)(w_c - w) + u_c^2 \right]^{1/2}, \\ g &= \left(v_n^{1/2}/2 \right) u^{(2/v_p)-1} / u_3^{2/v_p}, \\ l &= \left(v_p^{1/2}/2 \right) u^{-1}. \end{aligned} \quad \text{Eq. (5-44)}$$

Do que foi discutido no final da análise sobre a região I, o valor da mobilidade não dimensional de buracos está contida no intervalo $4/3 < v_p < 2$. Da Eq. (5-44), $g \propto \left[(v_p/v_n)(w_c - w) + u_c^2 \right]^{(1/v_p)-(1/2)}$. O expoente desta expressão é sempre positivo, de forma que $p(x)$ diminui quando $x \rightarrow d$. Já o produto $gl \propto \left[(v_p/v_n)(w_c - w) + u_c^2 \right]^{(1/v_p)-1}$ possui um expoente sempre negativo, de forma que $p(x)n(x)$ aumenta quando $x \rightarrow d$. Isso se deve ao fato de que a concentração não dimensional de elétrons aumenta com $l \propto \left[(v_p/v_n)(w_c - w) + u_c^2 \right]^{(-1/2)}$ quando $w \rightarrow w_c$, mais rapidamente, portanto, que a diminuição de g (que decresce necessariamente com um expoente menor que $g \propto \left[(v_p/v_n)(w_c - w) + u_c^2 \right]^{0,25}$).

E – Juntando as soluções

De posse das soluções das equações em cada uma das regiões, a resolução completa do problema se faz unindo-as através da condição de continuidade do campo elétrico através dos planos de transição, ou seja,

$$\xi(x_1^-) = \xi(x_1^+), \quad \xi(x_2^-) = \xi(x_2^+) \quad e \quad \xi(x_3^-) = \xi(x_3^+), \quad \text{Eq. (5-45)}$$

onde o sinal negativo representa os valores de x pouco menores que x_1 , x_2 e x_3 , e o sinal positivo valores pouco maiores que os estabelecidos por estes pontos.

Aplicando a primeira das relações em (5-45), igualando-se o u em $w = w_1$ dado pela Eq. (5-16) e o dado pelas Eqs. (5-21) e (5-29), encontra-se

$$u_m = \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right)^{1/2} \exp(b v_p / 16). \quad \text{Eq. (5-46)}$$

Da mesma forma, por intermédio da segunda igualdade em (5-45) e das Eqs. (5-21), (5-29), (5-34) e (5-41), u_0 é determinado,

$$u_0 = \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right)^{1/2} \exp(13 b v_p / 16). \quad \text{Eq. (5-47)}$$

Antes de se utilizar a relação referente a x_3 em (5-45), é bastante útil expressar w_3 em termos de w_1 [90]. Da expressão que fornece w na região II [Eq. (5-23)], com a ajuda das Eqs. (5-29) e (5-46), calcula-se

$$w_2 = w_1 + \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right) \exp(b v_p / 8) (\pi/2)^{1/2} F \left(v_n^{1/2} / \sqrt{2}, -v_n^{1/2} / 2\sqrt{2} \right). \quad \text{Eq. (5-48)}$$

Utilizando-se agora as Eqs. (5-36), (5-41), (5-47) e (5-48), chega-se a

$$w_3 = w_1 + \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right) \exp(b v_p / 8) (\pi/2)^{1/2} F\left(v_n^{1/2} / \sqrt{2}, -v_n^{1/2} / 2\sqrt{2} \right) \\ + v_n^{1/2} \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right) \exp(13b v_p / 8) E(v_p, 2b v_p) \quad \text{Eq. (5-49)}$$

Finalmente, empregando-se a terceira relação em (5-45) ao se igualar o u dado por (5-34) e (5-41) com o fornecido pela Eq. (5-44) com $w = w_3$, e isolando w_c na expressão resultante, encontra-se

$$w_c = w_3 + v_n \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right) \exp\left[(13b v_p / 8) - v_p \right] - \left(v_n^{1/2} u_c^2 / v_p \right). \quad \text{Eq. (5-50)}$$

Inserindo-se a Eq. (5-49) na (5-50) e resolvendo-a para w_1 , resulta

$$w_1 = \left(1 + v_n^{1/2} \Gamma \right)^{-1} \left[w_c + \left(v_n^{1/2} u_c^2 / v_p \right) - u_a^2 \Gamma \right], \quad \text{Eq. (5-51)}$$

onde Γ é definido como

$$\Gamma = \exp(b v_p / 8) (\pi/2)^{1/2} F\left(v_n^{1/2} / \sqrt{2}, -v_n^{1/2} / 2\sqrt{2} \right) \\ + v_n^{1/2} \exp(13b v_p / 8) E(v_p, 2b v_p) \\ + \left(v_n^{1/2} / v_p \right) \exp\left[(13b v_p / 8) - v_p \right] \quad \text{Eq. (5-52)}$$

O valor de w em $x = d$ é determinado pela Eq. (5-15),

$$w_d = 8q^2 \mu_R / j d^5 \epsilon b^{1/2} v_p^{3/2}. \quad \text{Eq. (5-53)}$$

Com o auxílio das equações acima, pode-se calcular a queda de potencial pelas regiões II, III e IV através da relação (em variáveis adimensionais)

$$\mathcal{G}(w) - \mathcal{G}(w_0) = - \int_{w_0}^w u dw. \quad \text{Eq. (5-54)}$$

Substituindo as Eqs. (5-21) e (5-46) na Eq. (5-54), com dw dado pela Eq. (5-22), a queda de potencial desde o ânodo até um ponto definido por s dentro da região II é

$$\vartheta = \vartheta_1 - \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right)^{3/2} (\pi/3)^{1/2} \exp(3b v_p / 16) \int_{s_1}^s \exp[-3s^2/4] ds, \quad \text{Eq. (5-55)}$$

onde ϑ_1 é obtido pela Eq. (5-17) com $w = w_1$. Da definição de F em (5-23) resulta

$$\vartheta = \vartheta_1 - \left(v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right)^{3/2} (\pi/3)^{1/2} \exp(3b v_p / 16) F(\sqrt{3}s/2, -(\sqrt{3v_n})/4), \quad \text{Eq. (5-56)}$$

Da mesma forma, a queda de potencial desde $x = 0$ até um ponto determinado por Q no interior da região III é calculado introduzindo as Eqs. (5-34) e (5-47) na Eq. (5-54), sendo que dw é fornecido com o auxílio das Eqs. (5-33) e (5-34),

$$\vartheta = \vartheta_2 - \left[v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right]^{3/2} v_n^{1/2} \exp(39b v_p / 16) \int_{Q_2}^Q \exp[-3Q/2] dQ, \quad \text{Eq. (5-57)}$$

onde ϑ_2 provém das Eqs. (5-56) e (5-29) com $s = s_2$. Da definição de E na Eq. (5-36), a Eq. (5-57) pode ser escrita

$$\vartheta = \vartheta_2 - \left[v_n^{1/2} w_1 + u_a^2 \right]^{3/2} v_n^{1/2} \exp(39b v_p / 16) E(3Q/2, 3b v_p). \quad \text{Eq. (5-58)}$$

Por fim resta calcular a queda de potencial desde o ânodo até um ponto determinado por w situado no interior da região IV. Introduzindo-se u dado pela Eq. (5-44) na Eq. (5-54) e efetuando-se a integração, resulta

$$\vartheta = \vartheta_3 + \left(2v_n^{1/2} / 3v_p \right) \left\{ \left[\left(v_p / v_n^{1/2} \right) (w_c - w) + u_c^2 \right]^{3/2} - \left[\left(v_p / v_n^{1/2} \right) (w_c - w_3) + u_c^2 \right]^{3/2} \right\}, \quad \text{Eq. (5-59)}$$

onde ϑ_3 origina-se das Eq. (5-58) e (5-41) com $Q = Q_3$. A queda de potencial até o cátodo é então obtida fazendo-se $w = w_c$ em (5-59):

$$\vartheta_c = \vartheta_3 - \left(\frac{2v_n^{1/2}}{3v_p} \right) \left[\left(\frac{v_p}{v_n^{1/2}} \right) (w_c - w_3) + u_c^2 \right]^{3/2}. \quad \text{Eq. (5-60)}$$

A diferença $w_c - w_3$ na Eq. (5-60) é calculada a partir da Eq. (5-50).

Uma vez conhecidas as intensidades do campo elétrico não dimensional u_a e u_c , e a variável w_c , todas as expressões anteriormente expostas que caracterizam a distribuição da intensidade do campo elétrico, a densidade de elétrons e buracos e a queda de energia potencial nas diferentes regiões podem ser calculadas. Supondo que $w_c \sim w_d$ na Eq. (5-51), a solução do problema resume-se então na determinação das condições de fronteira expressas na Eq. (5-6). Para tanto o seguinte procedimento foi adotado: tomando-se valores arbitrários de ξ_a , a densidade de corrente de tunelamento de buracos através do ânodo é calculada com o auxílio da Eq. (5-7), com $\varphi = \varphi_a$. ξ_c é então encontrado assumindo-o como a intensidade de campo elétrico que produz uma densidade de corrente de tunelamento eletrônica [dada igualmente por (5-7), com $\varphi = \varphi_c$] que compensa exatamente a densidade de corrente de buracos excitada por ξ_a . Isso não implica necessariamente que as quantidades acima só possam ser avaliadas apenas no caso excepcional em que todo o buraco injetado pelo ânodo é compensado por um elétron injetado pelo cátodo, a chamada condição de operação de máxima eficiência do dispositivo. Como será demonstrado na seqüência, para baixas tensões aplicadas geralmente $x_3 > d$ e w_c [dado pela Eq. (5-50)] é maior que w_d [Eq. (5-53)]. Esse fato indica que o ξ_c encontrado pelo procedimento não representa a intensidade real do campo elétrico em $x = d$, mas a intensidade do campo elétrico em um “cátodo virtual”, com coordenada w_c , situado atrás do cátodo real, com coordenada w_d , que representa um sistema imaginário onde a injeção de elétrons no cátodo compensa exatamente a injeção de buracos no ânodo. Apenas no intervalo de altas tensões o cátodo “virtual” coincide com o real ($w_c \sim w_d$, ver discussão na seção 5-4). Seguindo ainda o referido procedimento, as soluções para $u(w)$, $g(w)$, $l(w)$ onde $w > w_d$ são desprezadas (pois não possuem significado físico) e a característica $j - V$ do dispositivo é encontrada elaborando-se o gráfico de j extraído da Eq. (5-7) com o V determinado pela Eq. (5-60).

Um método menos simplificado que poderia ser sugerido para a determinação da intensidade do campo elétrico no ânodo e no cátodo seria a arbitragem de valores ao campo ξ_a e a determinação auto-consistente, através de um processo iterativo numérico, utilizando as equações acima, do campo ξ_c . Contudo, tal processo certamente demandaria um tempo computacional muito grande que inviabiliza a aplicação rápida e prática do modelo aqui exposto aos dados experimentais. Isso diminuiria a grande vantagem comparativa de um modelo analítico, em relação aos modelos numéricos propostos na literatura para explicar as características de LEDs orgânicos: a capacidade de ser rapidamente aplicado para ajustar os dados medidos, mesmo quando não se está familiarizado com as técnicas computacionais necessárias para a integração numérica das Eqs. (5-1) - (5-7). Foi esta opção pela simplicidade que motivou o uso do procedimento de determinação de ξ_a e ξ_c descrito anteriormente. Como será visto posteriormente, a utilização deste procedimento simplificador, aliado ao fato de que as equações que descrevem a injeção bipolar foram integradas através da aproximação regional (onde é assumido *a priori* que o polímero está dividido em regiões que contém elétrons e buracos), faz com que a teoria aqui proposta não possa ser aplicada nas regiões de tensão onde o comportamento elétrico do sistema possui condutividade elétrica dominada por um único tipo de portador de carga majoritário (condutividade unipolar). As hipóteses simplificadoras igualmente introduzem erros na descrição das propriedades elétricas do sistema na região de tensões aplicadas onde há a transição entre esta forma de condutividade e a dominada por dois tipos de portadores. Entretanto, o modelo analítico acima descreve corretamente o comportamento elétrico dos LEDs poliméricos no intervalo de valores de V próximos a região de máxima eficiência, justamente aquela de maior interesse tecnológico. Esse fato será demonstrado mais adiante (seção 5-4).

5.3 Resultados e Discussão

Nesta seção aplicar-se-á o modelo acima para simular as características elétricas de diferentes dispositivos poliméricos hipotéticos, cujos parâmetros são explicitados na Tabela 5-1. As simulações foram realizadas utilizando os valores típicos para as constantes físicas e assumindo as massas efetivas de elétrons e buracos como iguais à massa do elétron livre. A constante dielétrica do filme de polímero é tomada como $\varepsilon = 3$

[49], T é fixa à temperatura ambiente e a espessura do polímero também fixada em $d = 100$ nm, valor típico para LEDs poliméricos de camada única[30].

Tabela 5 – 1. Parâmetros dos dispositivos hipotéticos estudados neste capítulo

Dispositivo	ϕ_n (eV)	ϕ_p (eV)	μ_n (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_p (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,6	0,3	1×10^{-12}	1×10^{-10}
2	0,6	0,3	1×10^{-11}	1×10^{-10}
3	0,1	0,1	1×10^{-12}	1×10^{-10}
4	0,1	0,1	1×10^{-11}	1×10^{-10}

Os parâmetros dos dispositivos idealizados na Tabela 5-1 foram escolhidos de modo a viabilizar um estudo da importância dos processos de injeção e transporte dos portadores de carga na determinação das características de operação dos LEDs poliméricos e possibilitar a comparação dos resultados do modelo analítico proposto neste trabalho com um modelo numérico similar apresentado na Ref. [30]. A altura de barreira no cátodo é maior que a do ânodo nos dispositivos 1 e 2 para simular o fato de que os eletrodos injetores de buraco muitas vezes apresentam um melhor acoplamento com o nível HOMO do polímero do que os eletrodos injetores de elétrons com o nível LUMO[1]. Nos dispositivos 3 e 4, todavia, o caso da injeção balanceada (alturas de barreiras iguais para elétrons e buracos) é simulado. A mobilidade de buracos é mantida constante e igual a um valor na ordem de grandeza da mobilidade medida em PPV (existe uma grande dispersão nos valores da mobilidade de buracos em PPV, refletindo os diferentes graus de desordem e contaminação desse material em um determinado dispositivo [83]. Entretanto, os valores de μ_p geralmente reportados na literatura encontram-se no intervalo $10^{-11} < \mu_p < 10^{-9}$ m²V⁻¹s⁻¹ [10,83]). A mobilidade dos elétrons oscila entre 0,1 a 0,01 da mobilidade dos buracos nos dispositivos, uma vez que há indícios de que a mobilidade dos portadores de carga negativos são até duas ordens de grandeza menores que a dos portadores positivos em polímeros[1,83] (recentemente a mobilidade de elétrons em co-polímeros em bloco foi medida como sendo três ordens de magnitude menor que a mobilidade de buracos nestes materiais [49]). μ_n assumiu valores diferentes tanto para o caso de injeção não balanceada (dispositivos 1 e 2), como para o caso de injeção balanceada (dispositivos 3 e 4), afim

de se avaliar a influência da mobilidade dos portadores minoritários nas características elétricas dos LEDs.

Os resultados das simulações para os dispositivos 1, 2, 3 e 4 são apresentadas nas Figuras (5-2), (5-3), (5-4) e (5-5), respectivamente, num conjunto de gráficos que engloba: (a) a característica $j - V$; (b) a dependência com a tensão dos pontos de fronteira entre as diferentes regiões; (c) a distribuição ao longo da amostra da intensidade de campo elétrico não dimensional; e (d) a distribuição da emissão luminosa ao longo do polímero, obtida assumindo-a como proporcional a taxa de recombinação proporcionada pelo produto pn na Eq. (5-3). A distribuição da emissão foi normalizada em relação ao seu valor em $x = d$, sendo que o fator de normalização é expresso entre parêntesis nas figuras. Nos gráficos de $j - V$, o limite inferior para o intervalo de valores de V é restrito ao limite de validade do modelo, decorrente das aproximações utilizadas para deduzi-lo. O critério empregado para se definir este limite é determinado pela satisfação da relação $\xi_a d < V$, no qual V é calculado através de \mathcal{J}_c dado pela Eq. (5-60). Ainda nestes gráficos, os resultados do modelo de tunelamento limitado por carga espacial bipolar é comparado com as características $j - V$ previstas pelo modelo de tunelamento unipolar [Eq. (5- 7), linha tracejada nos gráficos] para a injeção dos portadores majoritários (buracos) e com o modelo de injeção bipolar com condutividade limitada por carga espacial (SCLC) [linha pontilhada]. A expressão do modelo SCLC utilizado para essa comparação refere-se ao caso em que a constante de recombinação é infinita (chamado caso do “back to back insulator”), que representa a menor magnitude de densidade de corrente que um dispositivo bipolar , no qual ocorre a injeção ôhmica de elétrons e buracos, pode sustentar a cada tensão aplicada [63]. Nessa situação, a condutividade do sistema é dominada pela carga espacial junto aos eletrodos (negativa no cátodo e positiva no ânodo) e j relaciona-se com V pela fórmula,

$$j = \frac{9}{8} q \varepsilon (\mu_n + \mu_p) \frac{V^2}{d^3}. \quad \text{Eq. (5-61)}$$

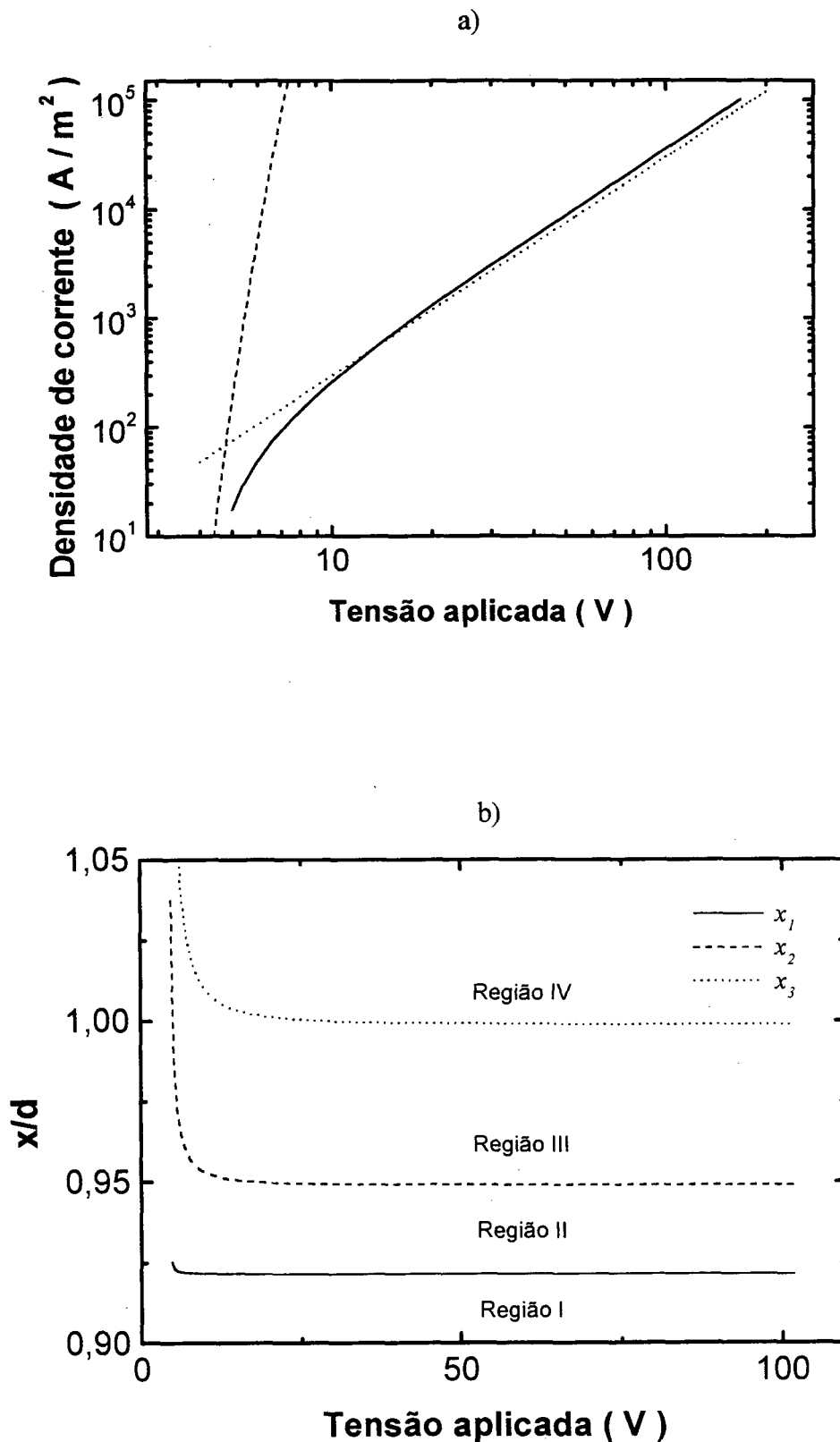


Figura (5-2). (a) Característica $j - V$ para o dispositivo hipotético 1; (b) Dependência da tensão aplicada dos pontos divisórios entre as diferentes regiões para esse dispositivo. A linha tracejada na Figura (5-2)(a) foi calculada com o auxílio da Eq. (5-7) com $\varphi = 0,3$ eV e a linha pontilhada utilizando a Eq. (5-61), com os valores de mobilidade dos portadores conforme a Tabela 5-1 para o dispositivo 1.

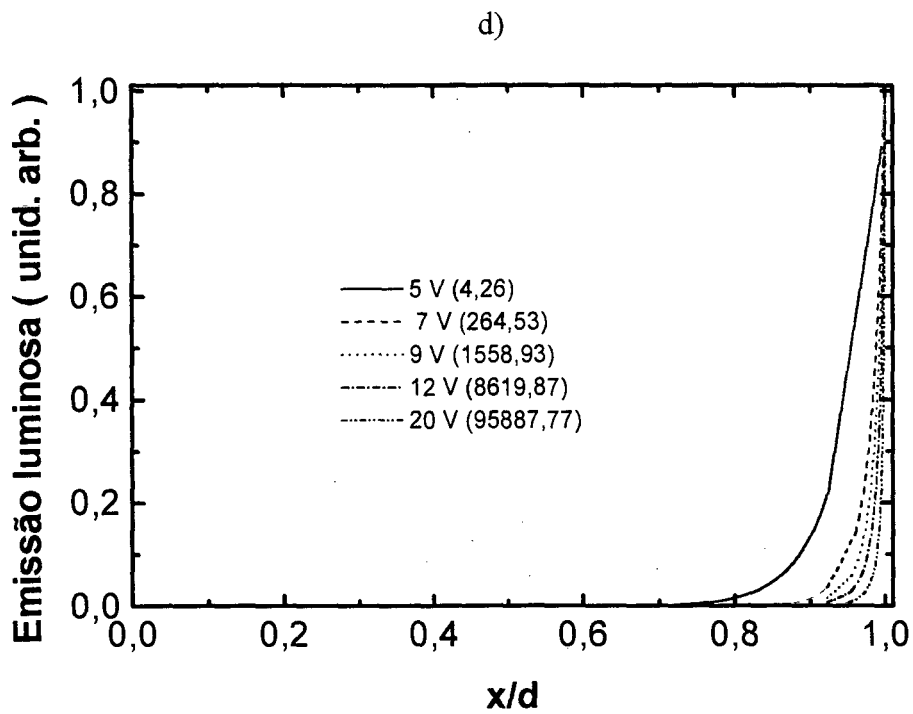
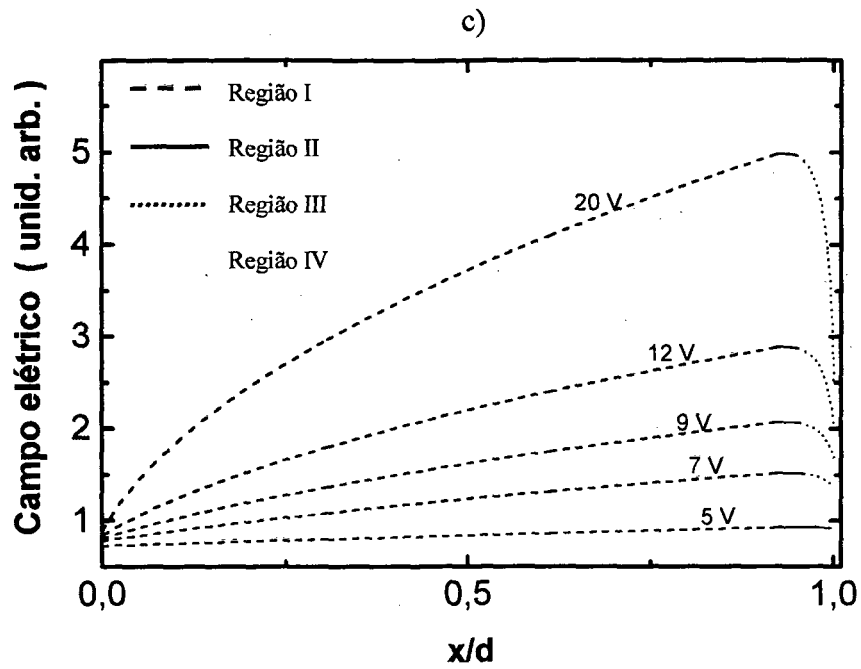


Figura (5-2). (c) Distribuição da intensidade do campo elétrico e (d) distribuição da zona de emissão para o dispositivo 1. Na Figura (5-2)(d) o fator de normalização para cada tensão aplicada é mostrado entre parêntesis.

O dispositivo hipotético 1 apresenta elevadas alturas de barreira de energia potencial para a injeção de portadores de carga, mas com a barreira presente no ânodo menor que a existente no cátodo. Os elétrons possuem ainda uma mobilidade de arraste bastante baixa em relação aos buracos. Na Figura (5-2)(a) observa-se que a característica $j - V$ desse dispositivo aproxima-se do comportamento determinado pelo tunelamento dos portadores majoritários a baixas tensões aplicadas [Eq. (5-7) com $\varphi = \varphi_p$] e tende a reproduzir o comportamento da teoria SCLC no intervalo de altos valores de V , possuindo, contudo, magnitude de j pouco acima da prevista pela Eq. (5-61). Infere-se da Figura (5-2)(b) que, para tensões aplicadas maiores que 10 V, mais de 90% da camada polimérica é ocupada pela região de carga espacial com origem nos buracos, enquanto que a região de plasma ocupa apenas 2,5% dessa camada. As propriedades elétricas do dispositivo 1 são, portanto, dominadas pela carga espacial gerada pelos portadores majoritários (buracos). A baixas tensões aplicadas $x_3 > d$, significando que, nestas circunstâncias, a região de carga espacial dominada por elétrons não está presente no polímero ou, equivalentemente, que a densidade de corrente de tunelamento de elétrons no cátodo não é suficiente para compensar a densidade de corrente de tunelamento de buracos no ânodo. À medida que V aumenta, contudo, $x_3 \rightarrow d$ e as coordenadas x_1 e x_2 diminuem, tornando-se independentes do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos. Para que se entenda este comportamento, deve-se notar que a variação dessas coordenadas com a tensão depende da diferença entre as intensidades do campo elétrico no cátodo e no ânodo, expressa pelo termo entre colchetes na Eq. (5-51) (as espessuras das regiões II, III e IV são proporcionais à espessura da região I [90]). Escrevendo, através da Eq. (5-15), a Eq. (5-51) em variáveis físicas, obtém-se,

$$x_1 = \left[d / \left(1 + v_n^{1/2} \Gamma \right) \right] + \left[\varepsilon \mu_p / 2j \left(1 + v_n^{1/2} \Gamma \right) \right] \left\{ \left(v_n / v_p \right) \xi_c^2 - \xi_a^2 v_n^{1/2} \Gamma \right\}. \quad \text{Eq. (5-62)}$$

Para o intervalo de valores assumidos por v_n , $(v_n/v_p) < v_n^{1/2} \Gamma$. Contudo, em virtude da diferença entre as alturas de barreira no cátodo e no ânodo no dispositivo 1, $\xi_c > \xi_a$, e a segunda parcela no lado esquerdo da Eq. (5-62) é positiva. Assim, como j aumenta mais rapidamente que ξ_c e ξ_a com o aumento de V , x_1 diminui, tendendo a uma fração de d determinada apenas por v_n [primeira parcela no lado esquerdo da Eq. (5-62)].

Os resultados narrados no parágrafo anterior (e ilustrados nas referidas figuras) evidenciam os seguintes mecanismos que controlam a operação do dispositivo 1 para diferentes valores de tensão aplicada entre os eletrodos : na região de baixos valores de V , os buracos tunelam do ânodo para o interior do filme polimérico [linha tracejada na Figura (5-2)(a)] e são arrastados por influência da campo elétrico em direção ao cátodo. A injeção por tunelamento de elétrons é insignificante devido a elevada altura de barreira de energia potencial presente no cátodo. À medida que a tensão aplicada aumenta, a concentração de buracos no interior do polímero aumenta e, conseqüentemente, a carga espacial por eles gerada. Esse fenômeno intensifica o campo elétrico nas proximidades do cátodo. Há então um determinado potencial entre os eletrodos no qual a intensidade do campo elétrico em $x = d$ é tamanha que o processo de injeção por tunelamento de elétrons é excitado de forma abrupta. O decréscimo das coordenadas x_1 e x_2 com o crescimento de V representa a diminuição, pelo incremento da injeção de elétrons no cátodo, do excesso de carga espacial gerada pela maior facilidade de injeção dos buracos. Já o decréscimo de x_3 em direção a d representa o aumento da densidade de elétrons junto ao cátodo com o crescimento do potencial entre os eletrodos. Aumentando-se ainda mais V , a injeção de buracos é inibida pela carga espacial positiva próxima a $x = 0$ e a injeção de elétrons diminui tanto pela neutralização, por eles propiciada, do campo elétrico de buracos junto ao cátodo, quanto pela crescente carga espacial negativa acumulada nesta região (o incremento do fluxo de elétrons é cada vez menor à medida que a tensão aumenta). Uma situação estacionária das coordenadas em relação à variação de V é então atingida, onde a injeção por tunelamento de elétrons no cátodo compensa a injeção por tunelamento de buracos no ânodo. Assim todo o elétron injetado recombina-se com um buraco dentro do filme polimérico e o dispositivo opera com máxima eficiência. Tal processo é representado pela saturação das coordenadas x_3 , x_2 e x_1 em valores determinados pela razão entre as mobilidades dos portadores de carga. Nesse regime, o processo de transporte dos portadores de carga prevalece sobre o processo de injeção e a característica $j - V$ do dispositivo segue um comportamento parecido com o previsto pela teoria SCLC (linha pontilhada na Figura (5-2)(a)), mas com magnitude da densidade de corrente levemente superior ao determinado pela Eq. (5-61). Isto se deve à existência de uma pequena neutralização da carga espacial no dispositivo 1, conseqüência da taxa de recombinação ser finita na simulação. Finalmente, a maior facilidade de movimentação dos buracos no interior do polímero (devido a sua maior mobilidade), é o fator responsável pela região I

ocupar a quase totalidade da camada polimérica e a região IV estender-se apenas por uma ínfima fração dela, mesmo para elevados valores de V [ver Eq. (5-62)].

Na Figura (5-2)(c) a distribuição da intensidade do campo elétrico ao longo da camada de polímero do dispositivo 1 (conforme a contribuição das diferentes regiões) é apresentada em função do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos. A baixos valores de V , a variação da intensidade do campo elétrico em função de x é pequena, uma vez que a carga espacial de buracos acumulada é inexpressiva. Incrementando-se o potencial elétrico, o acúmulo de carga espacial de portadores positivos faz com que ξ aumente rapidamente com a distância do ânodo na região I. Esse aumento ocorre até a fronteira da região I com a II, onde se inicia a região de plasma. Nela, a existência de uma densidade equivalente de elétrons e buracos impede a variação significativa do campo elétrico com o crescimento de x . Já na região III, a intensidade do campo elétrico passa a decrescer rapidamente com o incremento da distância do ânodo, em virtude da carga espacial negativa nela existente. Uma vez que nas regiões I, II e III a densidade de corrente se relaciona com a campo elétrico e com a densidade de buracos livres por intermédio da Eq. (5-8), a distribuição da densidade de buracos no interior do filme polimérico é inversamente proporcional a intensidade do campo elétrico nessas regiões ilustrada na Figura (5-2)(c) (na região IV, como explicado anteriormente, a densidade de buracos necessariamente cai com o aumento de x).

A distribuição de emissão luminosa no interior do filme polimérico do dispositivo 1 é mostrada na Figura (5-2)(d) para diferentes valores de V . Para baixas tensões, a emissão é relevante em uma extensão de apenas 20% da espessura do polímero, na região próxima ao cátodo. À medida que a tensão aumenta, a emissão concentra-se ainda mais junto ao cátodo, refletindo o aumento da concentração de elétrons na vizinhança de $x = d$. Esse resultado é semelhante ao encontrado por outros autores através de modelos numéricos [30,71]. A altos valores de potencial elétrico aplicado, a zona de emissão ocupa menos de 1% da espessura do polímero, uma consequência do baixo valor de b [a pequena mobilidade dos portadores de carga negativos em relação aos positivos faz com que os elétrons não consigam penetrar uma distância considerável dentro do polímero antes de se recombinarem com os buracos]. A significativa diferença entre as mobilidades incrementa muito a probabilidade de recombinação das partículas. Não é por outro motivo que o sistema possui uma característica $j - V$ próxima à determinada pela teoria SCLC com recombinação infinita quando V é grande [Figura (5-2)(a)]. Da comparação entre os fatores de normalização

para diferentes valores de V colocados na figura (5-2)(d), constata-se que, embora a emissão luminosa a baixas tensões seja melhor distribuída dentro da camada ativa do LED, ela é muito tênue em comparação com a emissão a altas tensões de operação, pois o fator de normalização cresce $2,2 \times 10^3$ vezes quando a tensão passa de 5 para 20 V.

Como v_p é sempre maior do que 1, pela análise das Eqs. (5-24), (5-26), (5-37), (5-38) e (5-41), que fornecem as densidades de elétrons e buracos nas regiões II e III, respectivamente, e do que foi discutido sobre o comportamento de $p(x)$ e $n(x)$ nas regiões I e IV, deduz-se que a variação da concentração de elétrons ao longo do polímero é sempre maior que a de buracos com o aumento da distância do ânodo. Desta forma, o perfil da emissão luminosa mostrado na Figura (5-2)(d) (e todos os demais gráficos deste tipo apresentados na seqüência do trabalho) segue aproximadamente a variação da concentração de elétrons ao longo da camada ativa do polímero. Assim, os gráficos de distribuição luminosa fornecem uma boa aproximação da distribuição da densidade eletrônica no LED polimérico.

Pode-se notar nas Figuras (5-2)(a), (b), (c) e (d) que as quantidades calculadas pelo método da aproximação regional apresentam descontinuidades na derivada em relação a x nos pontos que determinam a interface entre regiões adjacentes. Como o discutido na Ref.[90], tais efeitos originam-se da simplificação assumida por este método, que considera a existência de fronteiras rígidas de transição entre as quatro regiões na Figura (5-1), determinadas através da relação entre as densidades de buracos e elétrons dadas pelas Eqs. (5-13), (5-28) e (5-40). As descontinuidades devem, portanto, ser ignoradas na interpretação dos resultados, pois não possuem significação física.

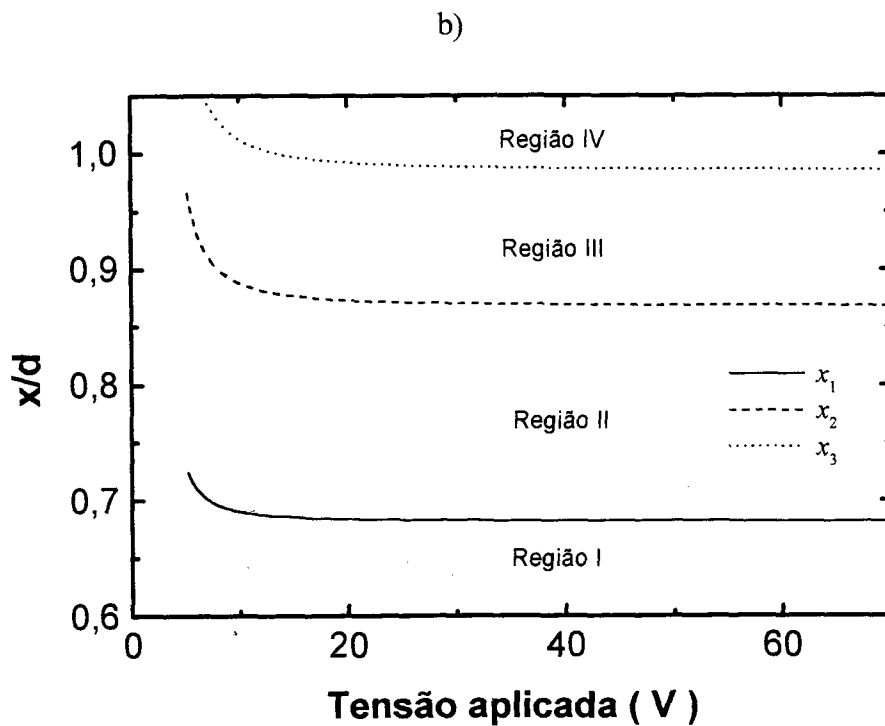
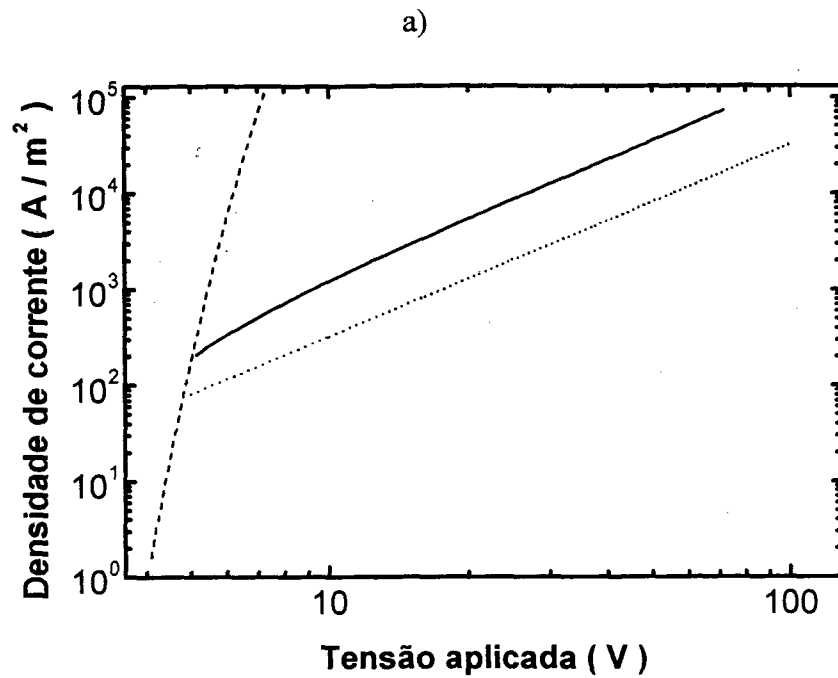


Figura (5-3). (a) Característica $j - V$ para o dispositivo hipotético 2; (b) Dependência da tensão aplicada dos pontos divisórios entre as diferentes regiões para esse dispositivo. A linha tracejada na Figura (5-2)(a) foi calculada com o auxílio da Eq. (5-7) com $\phi = 0,3$ eV e a linha pontilhada utilizando a Eq. (5-61), com os valores de mobilidade dos portadores conforme a Tabela 5-1 para o dispositivo 2.

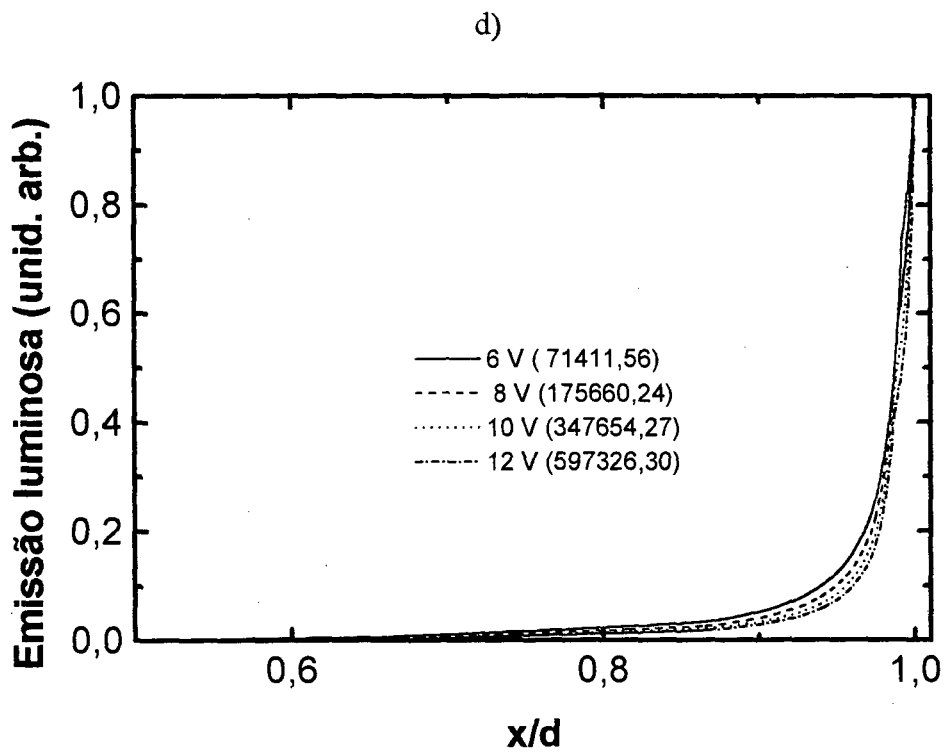
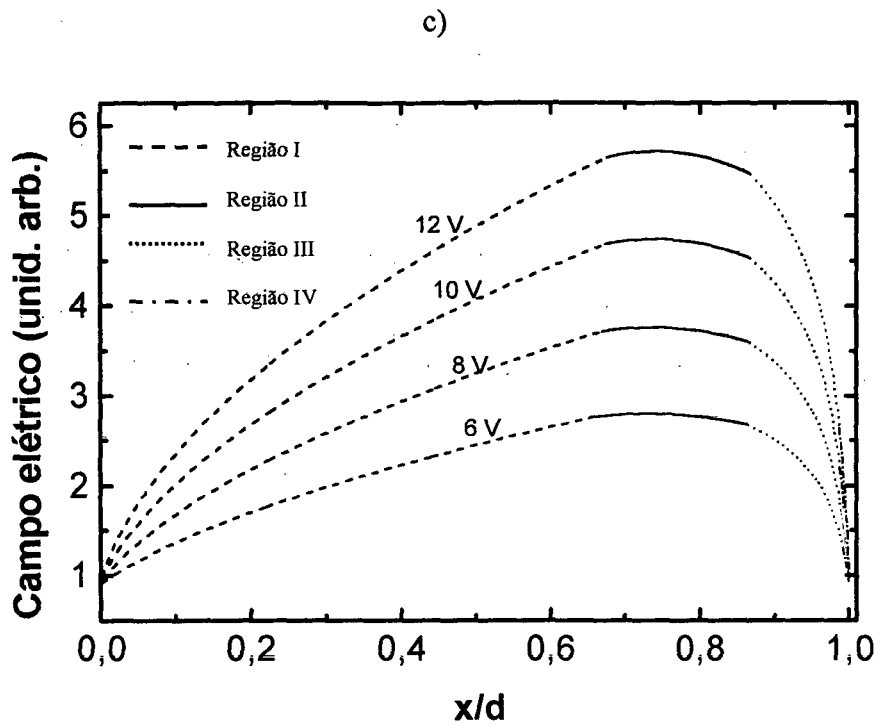


Figura (5-3). (c) Distribuição da intensidade do campo elétrico e (d) distribuição da zona de emissão para o dispositivo 2. Na Figura (5-3)(d) o fator de normalização para cada tensão aplicada é mostrado entre parêntesis.

O dispositivo 2 apresenta uma mobilidade de elétrons maior em relação ao dispositivo 1, conservando, contudo, a mesma mobilidade dos buracos e as mesmas alturas de barreira para a injeção dos portadores de carga. A característica $j - V$ ilustrada na Figura (5-3)(a) apresenta os mesmos aspectos do observado para o dispositivo 1. A transição entre o regime de condutividade elétrica unipolar e o regime onde há a injeção e o transporte de ambos os portadores (bipolar), é, entretanto, mais lenta com o incremento de V que o constante na Figura (5-2)(a). Para altas tensões, a diferença entre as magnitudes da densidade de corrente calculadas pelo modelo e as fornecidas pela teoria SCLC [Eq. (5-61), linha pontilhada] é maior do que a determinada para o dispositivo 1. A comparação entre as Figuras (5-3)(b) e (5-2)(b) revela que a maior mobilidade dos elétrons para o dispositivo 2 diminui a extensão da região I, enquanto aumenta a extensão das regiões II, III e IV. Este fato pode ser também inferido na Figura (5-3)(c). Para altos valores do potencial aplicado entre os eletrodos, a região I ocupa pouco menos que 70% da espessura do dispositivo II, contra os mais de 90% do dispositivo 1.

Os resultados acima esclarecem como o aumento da mobilidade dos elétrons em relação aos buracos influenciam os mecanismos que controlam os regimes de operação dos LEDs poliméricos. O incremento de μ_n do dispositivo 2 para o dispositivo 1 pouco afeta o coeficiente de recombinação r , expresso pela Eq.(5-5), que permanece em ambos os casos dominado pela grande mobilidade dos portadores de carga positivos, μ_p . Esse fato é uma consequência direta do processo de recombinação em LEDs poliméricos ser do tipo de Langevin. Por conseguinte, o “tempo de vida” médio (que é inversamente proporcional ao coeficiente de recombinação) dos elétrons injetados no polímero não se altera muito do dispositivo 1 para o 2. Contudo, a velocidade média de deslocamento dessas partículas ao longo da direção do campo elétrico aumenta, pelo aumento da sua mobilidade (existe um aumento da mobilidade efetiva dos portadores). Resulta que os portadores de carga negativa podem penetrar mais profundamente no interior da camada polimérica, favorecendo uma maior neutralização do campo elétrico criado pela carga espacial de buracos. É por esse motivo que a região I diminui, as regiões II, III, e IV aumentam e a magnitude da densidade de corrente cresce quando se compara o dispositivo 2 com o 1, no intervalo de altos valores do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

Mas a maior neutralização da carga espacial de buracos no dispositivo 2 também influi no seu comportamento elétrico quando V é pequeno: nessas circunstâncias, os

poucos elétrons injetados através do cátodo (devido ao alto valor de φ_n) são mais eficientes em neutralizar o campo elétrico criado pelas cargas positivas acumuladas nessa região (que tunelaram pela menor altura de barreira presente no ânodo), em comparação ao dispositivo 1. Resulta que ξ_c não aumenta tão rapidamente com o incremento de V no dispositivo 2 quanto no 1, fazendo com que a injeção de portadores negativos no cátodo, excitados por este campo, seja menos abrupta. A carga espacial de buracos no ânodo e elétrons no cátodo é menos efetiva (em virtude da maior neutralização presente no dispositivo 2) na limitação da injeção de portadores positivos e negativos. Isso permite uma maior injeção de elétrons e buracos a menores magnitudes de tensão e estende o processo de tunelamento por um intervalo de valores de V mais extenso que o observado no dispositivo 1. Assim, a transição, com o aumento da tensão aplicada, entre os regimes de tensão onde a condutividade elétrica é unipolar e a condutividade bipolar, é mais suave no dispositivo 2. Tal fenômeno é reproduzido nas simulações geradas pelo modelo, como se vê da comparação entre as Figuras (5-2)(a) e (5-3)(a). Para se entender matematicamente como isto ocorre, é importante notar que todas as grandezas relevantes para se determinar as características elétricas do dispositivo, a partir do modelo acima, dependem de w_l . Este, por sua vez, é função da diferença entre u_a e u_c pelo termo entre colchetes na Eq. (5-51). Recorrendo-se a Eq. (5-62), pode-se verificar que a segunda parcela no lado esquerdo desta equação cresce quando se passa do dispositivo 1 para o 2. Desta forma, para um mesmo par de valores de ξ_c e ξ_a e conseqüentemente j , a diferença entre a coordenada x_l e o seu valor no regime de máxima eficiência [primeira parcela do lado direito da Eq.(5-62)] é maior no dispositivo 2 do que no 1. Isso faz com que a diferença entre w_c [calculado pela Eq. (5-50)] e w_d [dado pela Eq. (5-53)], para um mesmo valor de j , seja igualmente maior no dispositivo 2, o que reduz, para este dispositivo, a magnitude do potencial elétrico calculado pela Eq.(5-60) na região de transição entre o regime unipolar e o bipolar. Assim, tomando-se um mesmo intervalo de variação de densidade de corrente Δj que os dispositivos 1 e 2 percorrem em direção à condição de operação de máxima eficiência (quando, então, x_l é independente de V e $w_c \sim w_d$), o intervalo de variação da tensão ΔV percorrido pelo dispositivo 2 é mais extenso que o percorrido pelo dispositivo 1. A transição para este regime é, portanto, mais suave no dispositivo 2 (embora entre os regimes de condutividade unipolar e àquele em que o dispositivo opera com máxima eficiência exista a injeção e o transporte simultâneos de elétrons e buracos, durante o

restante desse capítulo assume-se, para simplificar a discussão, que o regime bipolar é atingido quando o dispositivo está próximo a operar em máxima eficiência).

É importante ressaltar que o resultado acima não indica necessariamente que o LED 1 têm uma maior eficiência que o LED 2 para um determinado valor de V . A maior neutralização da carga espacial neste segundo LED permite que a densidade de corrente atinja valores maiores para um menor valor do potencial entre os eletrodos. Isso pode fazer com que o dispositivo 2 possua maior eficiência com menores valores de V do que o 1 (ver discussão no final desta seção, onde a comparação entre o grau de eficiência entre diferentes LEDs para um certo potencial aplicado é feita avaliando-se a coordenada x_3 como função de V). Neste ponto cabe uma observação: embora o modelo descreva, pelas razões expostas anteriormente, a transição mais lenta do regime unipolar para o bipolar com o aumento de V , comparando os dispositivos 1 e 2 (pelo incremento de μ_n , e, como será visto mais adiante, entre os dispositivos 1 e 3, pela diminuição da diferença entre as alturas de barreira), as simplificações nele introduzidas tornam esta descrição imprecisa. Tais limitações serão discutidas na próxima seção.

A Figura (5-3)(c) ilustra a distribuição da intensidade do campo elétrico ao longo da camada polimérica do dispositivo 2. O aumento considerável da região de plasma, àquela em que se observa a menor variação da intensidade do campo elétrico devido ao incremento de x , é evidente da comparação com a Figura (5-2)(c). A transição mais suave entre os regimes de condutividade elétrica faz com que a distribuição de $\xi(x)$ não sofra grandes alterações morfológicas com o aumento de V . Tampouco existe um aumento tão pronunciado da intensidade do campo elétrico dentro da amostra, quanto o verificado para o dispositivo 1, a medida que a tensão aumenta.

Finalmente, a distribuição da emissão luminosa do dispositivo 2 é mostrada na Figura (5-3)(d). De maneira similar ao verificado no dispositivo 1, ela concentra-se nas zonas do polímero próximas ao cátodo com o aumento de V . Entretanto, para altos valores do potencial elétrico entre os eletrodos, a emissão luminosa do dispositivo 2 é um pouco melhor distribuída dentro do filme polimérico que a emissão proveniente do dispositivo 1, resultado da maior mobilidade dos elétrons.

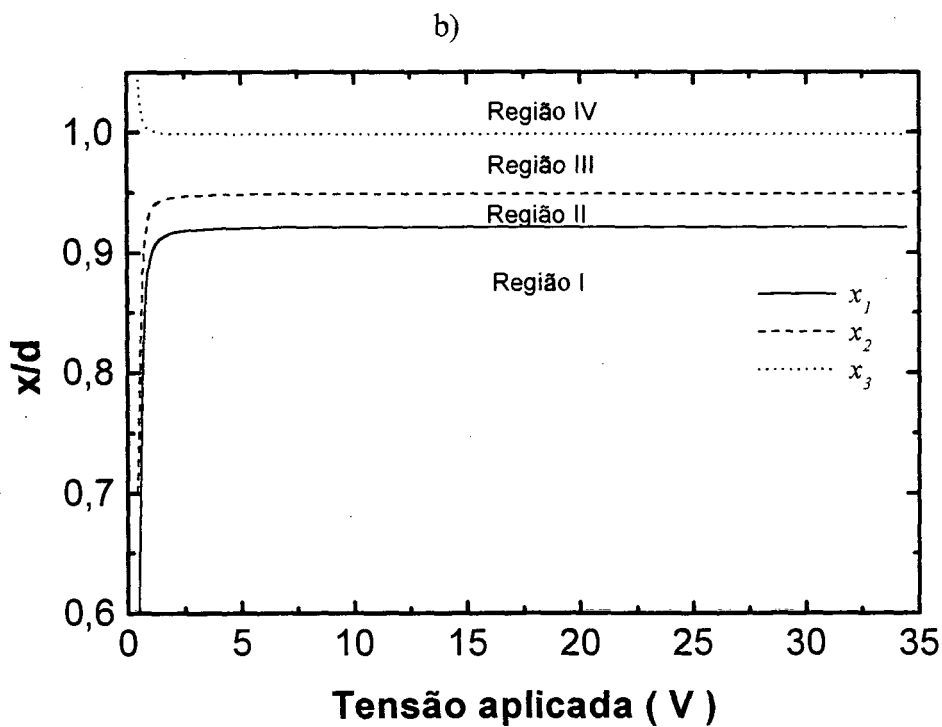
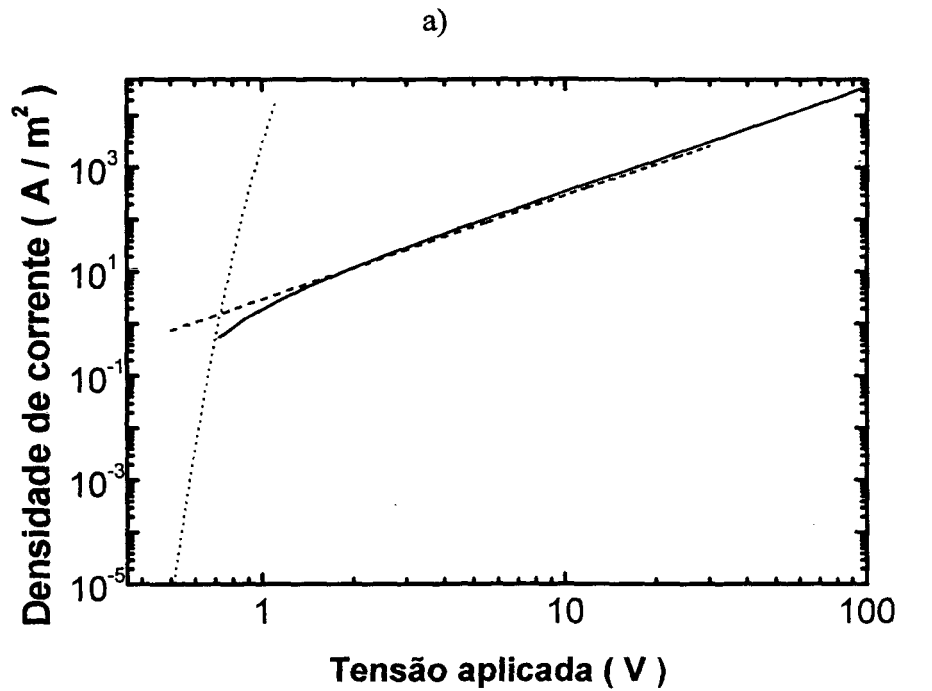


Figura (5-4). (a) Característica $j - V$ para o dispositivo hipotético 3; (b) Dependência da tensão aplicada dos pontos divisórios entre as diferentes regiões para esse dispositivo. A linha tracejada na Figura (5-2)(a) foi calculada com o auxílio da Eq. (5-7) com $\phi = 0,1$ eV e a linha pontilhada utilizando a Eq. (5-61), com os valores de mobilidade dos portadores conforme a Tabela 5-1 para o dispositivo 2.

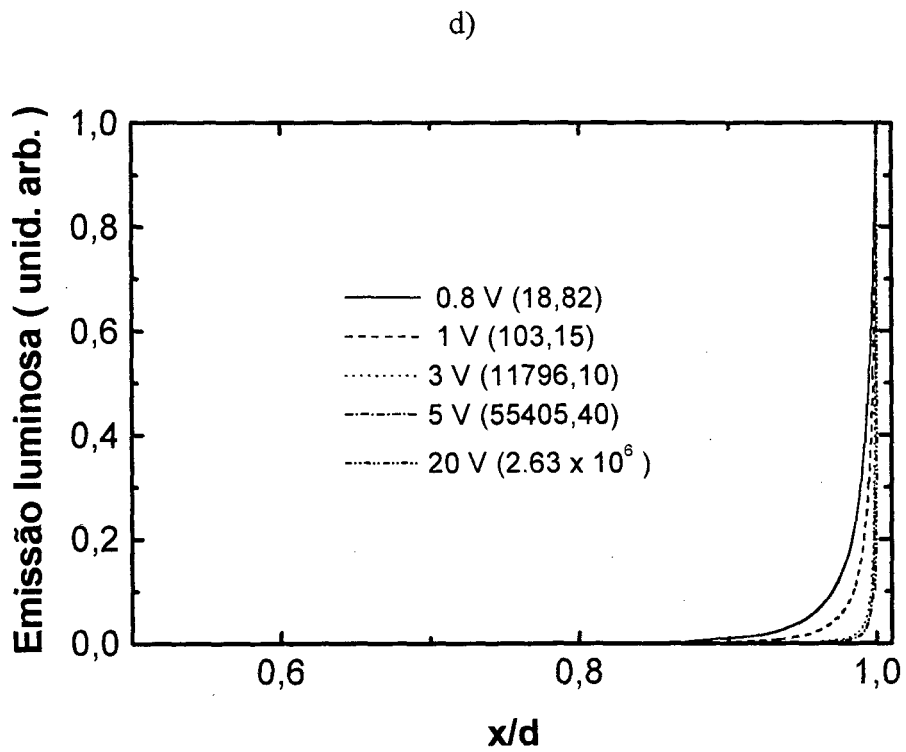
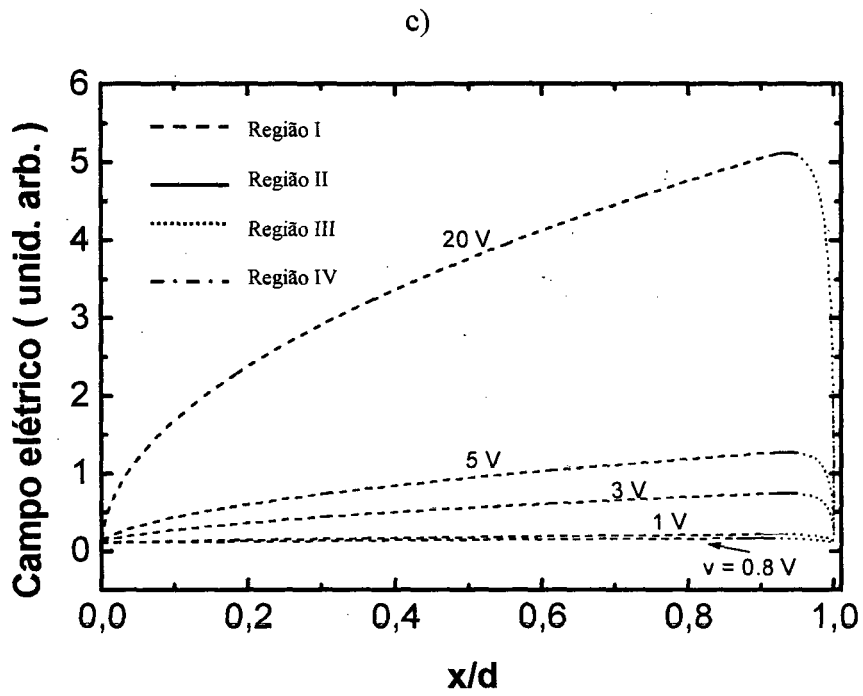


Figura (5-4). (c) Distribuição da intensidade do campo elétrico e (d) distribuição da zona de emissão para o dispositivo 3. Na Figura (5-4)(d) o fator de normalização para cada tensão aplicada é mostrado entre parêntesis.

O dispositivo 3 apresenta alturas de barreira para a injeção de elétrons e buracos iguais (que se chamará de injeção balanceada^(*)) e menores em relação ao dispositivo 1, mas com os mesmos valores da mobilidade dos portadores de carga desse dispositivo. Os aspectos principais da característica $j-V$ do dispositivo 3, ilustrada na Figura (5-4)(a), reproduzem aqueles calculados para os dispositivos 1 e 2. Todavia, devido as pequenas alturas de barreira de energia potencial presentes no ânodo e no cátodo, os valores de tensão em que ocorre a transição para a condição de operação de máxima eficiência [representado pelo comportamento $j \propto V^2$ da linha contínua na Figura (5-4)(a)] é bastante reduzido em relação aos dispositivos anteriores. Vê-se na Figura (5-4)(b) que a extensão das diferentes regiões dentro da camada polimérica, no intervalo de altos valores de V , não muda em relação ao dispositivo 1. Esse resultado confirma que a espessura destas regiões, naquelas condições de operação, é conseqüência tão somente da razão entre as mobilidades dos portadores.

As pequenas alturas de barreira nos eletrodos, entretanto, influenciam significativamente no modo como as coordenadas que delimitam as diferentes regiões variam com o aumento de V . As coordenadas x_1 e x_2 do dispositivo 3, ao invés de diminuírem como no dispositivo 1, aumentam com o incremento do potencial entre os eletrodos. Novamente por uma inspeção à Eq. (5-62) é possível compreender facilmente este comportamento: como $(v_n/v_p) < v_n^{1/2} \Gamma$ para todos o intervalo de valores assumidos por v_n e $\xi_a \sim \xi_c$ (as alturas de barreira no ânodo e no cátodo são iguais) a segunda parcela no lado esquerdo da Eq. (5-62) é negativa para o dispositivo 3. Disso resulta que x_1 cresce com o incremento de V .

A análise da Eq. (5-62) permite ainda deduzir com que rapidez dois dispositivos, com o mesmo valor para as mobilidades dos portadores e altura de barreira para a injeção de buracos, mas com injeções balanceadas (IB) e não balanceadas (NB), respectivamente, de elétrons, tendem a operar com máxima eficiência à medida que V aumenta (nesta análise considera-se que o dispositivo com injeção não balanceada apresenta $\varphi_n > \varphi_p$, o caso mais comum encontrado em LEDs de polímero). Dependendo da diferença entre as alturas de barreira no cátodo e no ânodo, a segunda parcela no lado esquerdo da Eq. (5-62) pode ser maior em módulo no dispositivo IB em relação ao dispositivo NB. Desta forma, para um mesmo ξ_a , o dispositivo com injeção balanceada

(*) A existência de alturas de barreira de mesma magnitude no ânodo e no cátodo não acarreta necessariamente que as taxas de injeção de buracos e elétrons sejam iguais para todos os valores de V , ver discussão na seqüência.

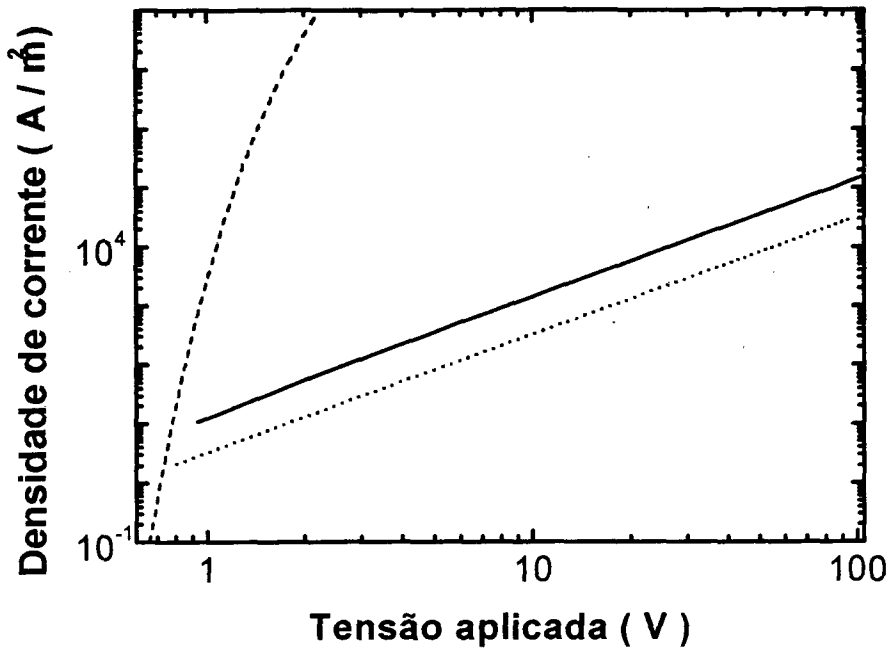
está mais distante da condição de máxima eficiência, utilizando um intervalo de tensão mais extenso que o NB para atingi-la. Esse resultado, todavia, não implica que o dispositivo com injeção não balanceada seja mais eficiente a tensões menores que o seu similar com injeção balanceada. Isso depende do nível de neutralização da carga espacial de buracos propiciada pela maior injeção de elétrons, o que aumenta a densidade de corrente que atravessa o sistema para um certo potencial elétrico aplicado (ver discussão no final desta seção). No caso específico dos dispositivos 1 e 3, a transição para o regime de máxima eficiência ocorre num intervalo de valores de tensão menor no primeiro [das Figuras (5-2)(a) e (5-4)(a), partindo da tensão em que $j = 19 \text{ A/m}^2$, o dispositivo 1 leva aproximadamente 20 V para atingir a máxima eficiência, representada pelo comportamento $j \propto V^2$ em que o valor da densidade de corrente depende apenas da magnitude da mobilidade dos portadores de carga para cada tensão aplicada; o dispositivo 3 utiliza 23 V para atingir este regime]. Entretanto, as magnitudes de V em que tal evolução ocorre são menores no dispositivo 3, em virtude da menor altura de barreira para a injeção de buracos, do que no dispositivo 1.

Fisicamente os fenômenos descritos acima para o dispositivo 3 se devem à maior mobilidade dos buracos em comparação aos elétrons e à injeção balanceada desses portadores através dos eletrodos. Uma vez que os buracos são mais móveis que os elétrons, eles penetram mais profundamente no interior da camada polimérica, intensificando, através de sua carga espacial, o campo elétrico nas proximidades do cátodo. Desta forma, apesar das alturas de barreira para a injeção de portadores de carga positivos e negativos serem iguais, existe uma maior tunelamento de elétrons no cátodo do que buracos no ânodo. Com o incremento de V , o aumento da carga espacial negativa nas vizinhanças do cátodo inibe fortemente o tunelamento de elétrons enquanto favorece a injeção de buracos. Existe, portanto, uma diminuição do excesso de densidade de carga eletrônica originada da maior quantidade de elétrons injetada. Resulta daí o aumento das regiões I e II com o crescimento da tensão, observada no dispositivo 3. Tanto no dispositivo 1 quanto no 3 (injeção balanceada ou não balanceada), o desequilíbrio entre as taxas de injeção de elétrons e buracos diminui com o aumento de V , até a anulação completa do excesso de densidade de portadores injetados por parte de um dos eletrodos. Assim, o comportamento da coordenada x_3 é o mesmo nos dois dispositivos. A maior concentração de elétrons (mesmo a baixos potenciais) presente nos dispositivos com injeção balanceada faz com que a carga espacial de buracos nele presente seja melhor neutralizada que nos dispositivos não balanceados. Resulta que a

injeção de buracos no ânodo e elétrons no cátodo se prolonga por um intervalo de tensões mais dilatado nos dispositivos com injeção balanceada, provocando uma transição mais lenta para o regime de máxima eficiência.

A distribuição da intensidade do campo elétrico ao longo do filme polimérico do dispositivo 3 é ilustrada na Figura (5-4)(c). As principais características desta distribuição permanecem quase inalteradas em relação às calculadas para o dispositivo 1 (Figura (5-2)(c)), com exceção de que no dispositivo 3 as regiões III e IV contribuem significativamente para o campo elétrico interno mesmo para baixas tensões aplicadas. Por fim, a Figura (5-4)(d) mostra a distribuição da emissão luminosa para o dispositivo 3. Como observado nos demais dispositivos, a região do polímero onde a emissão de luz é relevante concentra-se nas imediações do cátodo com o aumento do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos. Vê-se, portanto, que a região de emissão luminosa em altas tensões não é afetada pela injeção balanceada de elétrons e buracos, outrossim depende fortemente da relação entre as mobilidades dos portadores. Para valores intermediários de tensão, a emissão luminosa é inclusive melhor distribuída ao longo da camada ativa do LED polimérico nos dispositivos que apresentam uma emissão não balanceada de portadores minoritários, embora ela seja bastante tênue (do que se pode concluir a partir da comparação entre as magnitudes dos fatores de normalização utilizados na confecção das Figuras (5-2)(d) e (5-4)(d)).

a)



b)

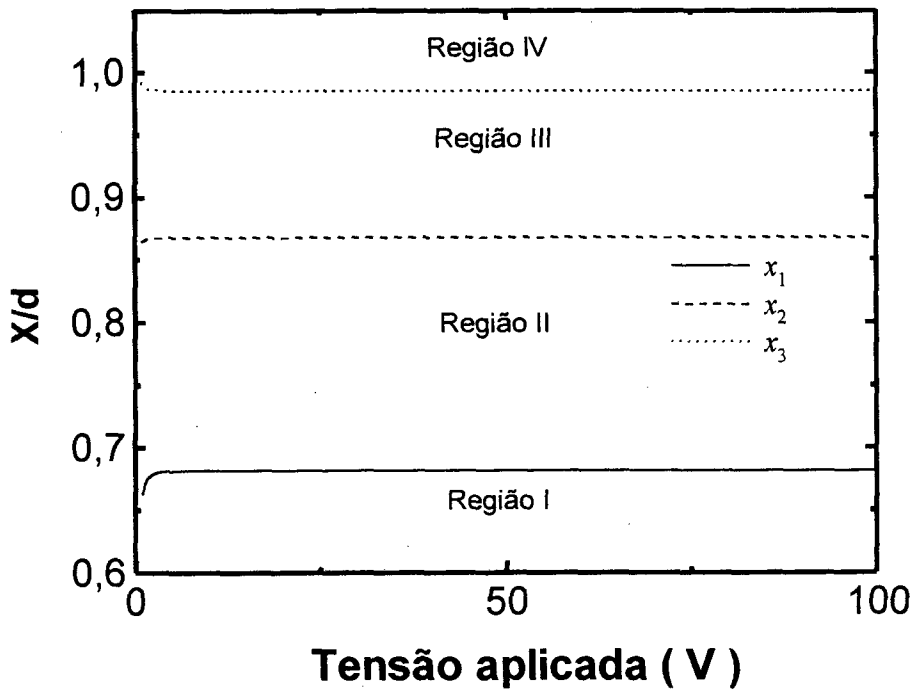


Figura (5-5). (a) Característica $j - V$ para o dispositivo hipotético 4; (b) Dependência da tensão aplicada dos pontos divisórios entre as diferentes regiões para esse dispositivo. A linha tracejada na Figura (5-2)(a) foi calculada com o auxílio da Eq. (5-7) com $\varphi = 0,1 \text{ eV}$ e a linha pontilhada utilizando a Eq. (5-61), com os valores de mobilidade dos portadores conforme a Tabela 5-1 para o dispositivo 4.

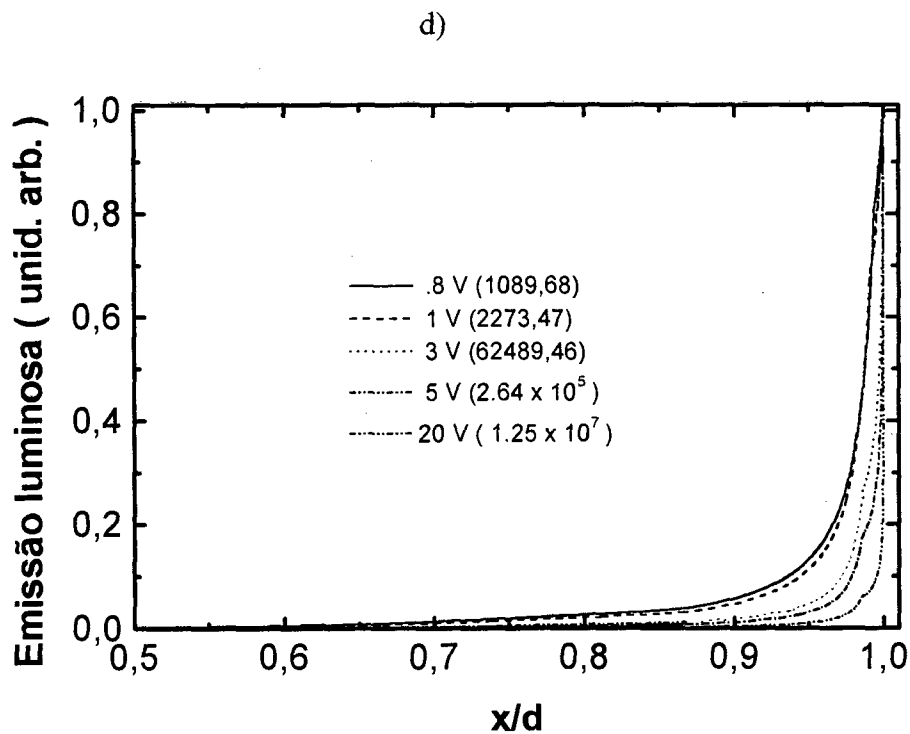
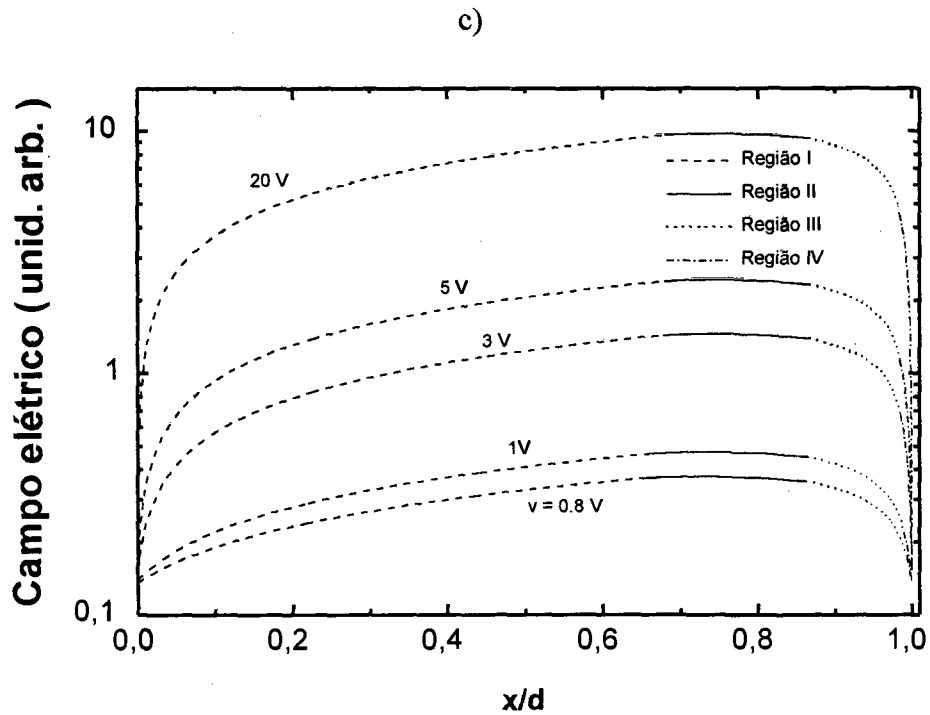


Figura (5-5). (c) Distribuição da intensidade do campo elétrico e (d) distribuição da zona de emissão para o dispositivo 4. Na Figura (5-5)(d) o fator de normalização para cada tensão aplicada é mostrado entre parêntesis.

O último dispositivo hipotético da Tabela 5-1 a ser analisado (o dispositivo 4), apresenta as mesmas alturas de barreira e a mesma mobilidade de buracos que o dispositivo 3, mas com uma maior mobilidade dos elétrons. Da característica $j - V$ presente na Figura (5-5)(a) é possível notar que a descrição fornecida pelo modelo da transição entre os regimes de condutividade elétrica unipolar e bipolar é menos definida no dispositivo 4 que nos precedentes. Este fato se evidencia pelo pequeno curvamento da curva contínua na Figura (5-5)(a) em direção à linha tracejada, representativa do tunelamento dos portadores majoritários através do ânodo. Ele também é verificado na Figura (5-5)(b), onde o incremento das coordenadas x_1 e x_2 com o aumento da tensão entre os eletrodos é menos evidente do que o verificado para o dispositivo 3. É importante ressaltar nesta figura o aumento das espessuras das regiões II, III e IV, no intervalo de altos potenciais aplicados, em relação ao ilustrado na Figura (5-4)(b). Como já verificado quando da comparação entre os dispositivos 1 e 2, este resultado é consequência exclusiva da maior da mobilidade dos elétrons no dispositivo 4.

A partir de uma rápida comparação entre as Figuras (5-2), (5-3), (5-4) e (5-5), deduz-se que as características elétricas calculadas pelo modelo para o dispositivo 4 estão para as características do dispositivo 3, assim como as do dispositivo 1 estão para o 2. Por exemplo, a transição entre os regimes de condutividade elétrica unipolar e bipolar, com o aumento de V , é menos definido no dispositivo 4 do que no 3. Isto ocorre porque, mantendo-se constante μ_p , a segunda parcela no lado esquerdo da Eq.(5-62) (que é negativa) aumenta em módulo com o aumento de v_n . É preciso então um maior nível de injeção (maior j) no dispositivo 4 para que x_1 tenha o mesmo valor que no dispositivo 3. Ou seja, no dispositivo 4 (como no 3), x_1 aumenta com o incremento de V , mas a convergência para o valor determinado apenas pela razão entre a mobilidade dos portadores de carga [primeira parcela no lado direito da Eq. (5-62)], prolonga-se por um intervalo mais extenso de valores de tensão, como discutido anteriormente para os dispositivos 1 e 2.

Os resultados acima simplesmente refletem o aumento da neutralização da carga espacial formada no interior do polímero para o dispositivo 4, propiciada pela maior mobilidade dos elétrons em relação aos buracos. O desequilíbrio entre as injeções de buracos no ânodo e elétrons no cátodo é então menor, e o sistema caminha mais “vagarosamente”, com o aumento de V , em direção à condição de máxima eficiência relativamente ao dispositivo 3.

A maior neutralização da carga espacial no dispositivo 4 igualmente intensifica a emissão de portadores de carga pelos eletrodos, para uma determinada magnitude de V . Assim, a densidade de buracos junto ao ânodo e de elétrons ao cátodo é maior, o que se reflete (através da equação de Poisson) numa grande variação da intensidade do campo elétrico com o deslocamento ao longo do filme polimérico nas regiões I e IV, mesmo para baixas tensões aplicadas. Esse fato é evidente quando se comparam as distribuições da intensidade do campo elétrico nos dispositivos 3 e 4 para cada tensão, ilustradas nas Figuras (5-4)(c) e (5-5)(c), respectivamente. Tal característica também é observada entre os dispositivos 1 e 2. Por fim, da Figura (5-5)(d), de maneira análoga ao que ocorre para os três dispositivos anteriores, vê-se que a zona de emissão do dispositivo 4 tende a concentrar-se na vizinhança do cátodo com o crescimento de V . Entretanto, similarmente ao que acontece para o dispositivo 2, a distribuição de emissão luminosa é um pouco mais homogênea que nos dispositivos 1 e 3.

De tudo o que foi dito anteriormente, pode-se deduzir o seguinte princípio sobre o funcionamento dos LEDs poliméricos: dado dispositivos que possuem entre si a mesma mobilidade dos portadores de carga e a mesma altura de barreira para a injeção de buracos, quanto maior for a diferença entre as alturas de barreira no cátodo e no ânodo, menor é o intervalo de tensão que o dispositivo utiliza para atingir a condição de operação de máxima eficiência (considerando o caso em que $\varphi_n \geq \varphi_p$). Da mesma forma, dado dispositivos que entre si possuem as mesmas alturas de barreira no cátodo e no ânodo e uma mesma mobilidade de buracos, quanto menor for a mobilidade dos elétrons menor é o intervalo de valores de V que este dispositivo utiliza para operar em máxima eficiência. Este princípio também foi constatado nas simulações numéricas da Ref.[71].

Portanto, do que se constata das Figuras (5-2)(d), (5-3)(d), (5-4)(d) e (5-5)(d), para que se obtenha uma emissão luminosa melhor distribuída ao longo do filme polimérico quando o LED opera em condições de máxima eficiência, é de fundamental importância que o material orgânico que constitui sua camada ativa apresente a razão entre as mobilidades de elétrons e buracos o mais próxima possível de 1. Nestes casos, além da emissão luminosa distribuir-se mais equitativamente dentro do polímero, a densidade de éxcitons formados próximos ao cátodo decresce. Isto reduz a fração de éxcitons que decaem não radiativamente, por influência, por exemplo, de estados superficiais ou defeitos presentes na interface eletrodo/polímero, aumentando suas eficiência luminosa externa[113].

Utilizou-se ainda o modelo acima para analisar a distribuição luminosa de dispositivos onde a altura de barreira de energia potencial é menor no cátodo que no ânodo, preservando os valores de mobilidade dos portadores de carga presentes na Tabela 5-1. A confecção de dispositivos com uma pequena altura de barreira para a injeção de elétrons seria uma tentativa de se compensar a baixa mobilidade destes portadores em polímeros e conseguir uma melhor distribuição luminosa ao longo da camada ativa. Entretanto, esta tentativa seria infrutífera: as simulações desses dispositivos mostraram que a emissão luminosa igualmente concentra-se nas vizinhanças do cátodo, mesmo para baixas tensões aplicadas entre os eletrodos. A altas tensões a distribuição luminosa lembra uma função delta de Dirac em $x = d$, reforçando o que foi argumentado no parágrafo anterior.

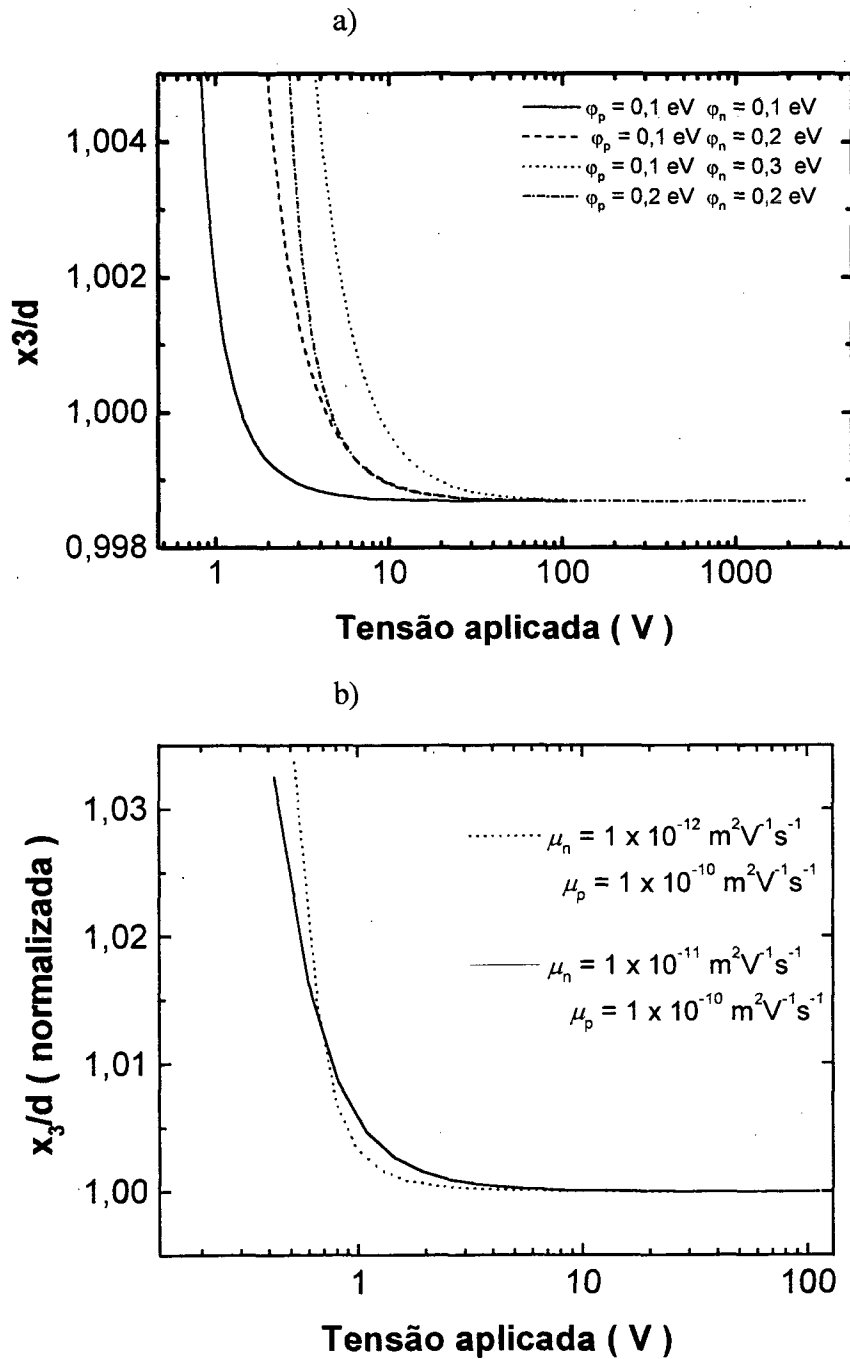


Figura (5-6). Cálculo da variação da coordenada x_3 com o aumento da tensão aplicada entre os eletrodos: (a) com diferentes alturas de barreira para a injeção dos portadores de carga; (b) com diferentes mobilidades do portador minoritário. A Figura (5-6)(a) foi confeccionada com $\mu_n = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\mu_p = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Para a Figura (5-6)(b), $\phi_n = \phi_p = 0,1 \text{ eV}$, e os valores da coordenada x_3 foram normalizados em relação ao seu valor na região de altas tensões.

Observou-se nas Figuras (5-2)(b), (5-3)(b), (5-4)(b) e (5-5)(b) que as coordenadas x_1 , x_2 e x_3 variam com o aumento da tensão entre os eletrodos até tornarem-se independentes de V , convergindo para um valor determinado unicamente pela mobilidade dos portadores de carga. Nesse regime as propriedades de transporte dos portadores prevalecem sobre as de injeção e o tunelamento de elétrons no cátodo compensa o tunelamento de buracos no ânodo. O sistema atinge então sua máxima eficiência. No caso específico da coordenada x_3 , ela é maior que d a baixas tensões e tende para um ponto situado no polímero, próximo ao cátodo, quando V é grande. Esse comportamento sugere um método para que se infira, através da comparação da evolução da coordenada x_3 com V em diferentes dispositivos, qual conjunto de parâmetros (altura de barreira nos eletrodos e mobilidades dos portadores de carga) é capaz de produzir um sistema que opere com maior eficiência na menor tensão possível, antes que os dispositivos alcancem a condição de máxima eficiência (quanto mais próximo a coordenada x_3 de um dispositivo estiver de seu valor determinado apenas pela mobilidade dos portadores [derivado da primeira parcela da Eq. (5-62)] mais eficiente é o dispositivo para uma dada tensão aplicada).

Desta forma, a Figura (5-6)(a) ilustra a variação da coordenada x_3 em função do potencial elétrico aplicado entre os eletrodos para dispositivos com diferentes alturas de barreira. Muitas das conclusões que se podem tirar desta figura estão implícitas nos resultados discutidos anteriormente: vê-se que o aumento das alturas de barreira presentes no cátodo e no ânodo diminuem a eficiência do dispositivos para cada valor de V , tanto para o caso de injeção balanceada de portadores quando para o caso de injeção não balanceada. Esse fenômeno é claro nos dispositivos que apresentam a mesma altura de barreira no ânodo, mas crescentes alturas de barreira para a injeção de elétrons no cátodo. Por fim, é evidente da Figura (5-6)(a) que dispositivos com injeção balanceada são capazes de operar com maior eficiência a tensões menores que dispositivos com injeção não balanceada, para um mesmo valor de altura de barreira referente a injeção de portadores majoritários. Os resultados mostrados na Figura (5-6)(a) estão de acordo com cálculos derivados de modelos numéricos apresentados na literatura[30,71] e concordam com a noção intuitiva de que dispositivos com menores alturas de barreira para a injeção de portadores de carga atingem maiores eficiências a menores tensões. Eles igualmente demonstram que, apesar dos sistemas com injeção balanceada utilizarem um maior intervalo de valores de V para poder operar em máxima

eficiência, os grandes níveis de injeção de portadores alcançadas com menores valores de tensão fazem com que estes sistemas sejam mais eficientes, em baixas magnitudes do potencial elétrico, do que os não balanceados.

Na Figura (5-6)(b) os valores de x_3 como função de V são comparados para dispositivos com diferentes mobilidades de elétrons. Como a magnitude desta coordenada a altas tensões é função da mobilidade dos portadores de carga, ela é normalizada na Figura (5-6)(b) para permitir a referida comparação. O objetivo deste procedimento é estudar o papel da mobilidade dos portadores minoritários na determinação da eficiência do LED polimérico. Segundo o que se depreende da figura, o dispositivo com alta mobilidade eletrônica possui maior eficiência do que o dispositivo com baixa mobilidade eletrônica, em pequenas tensões aplicadas. Tal efeito reflete o aumento da neutralização da carga espacial interna no dispositivo com maior μ_n , o que permite um maior nível de injeção à baixos potenciais (e uma maior eficiência nessas circunstâncias). Contudo, em altas tensões, a situação anterior se inverte, e o dispositivo com baixa mobilidade dos elétrons possui uma eficiência ligeiramente maior do que o dispositivo com alta mobilidade desses portadores. Isto pode ser explicado lembrando que o fator principal na determinação da eficiência de um determinado dispositivo (para cada tensão aplicada) repousa nas alturas de barreira para a injeção dos portadores de carga [uma pequena variação na altura de barreira altera dramaticamente a eficiência, ver Figura (5-6)(a)]. Assim, os dispositivos na Figura (5-6)(b) possuem eficiências não muito diferentes para um determinado valor de V . Entretanto, à medida que a tensão aumenta, o sistema com maior mobilidade dos portadores de carga negativos caminha “mais lentamente” em direção à condição de operação de máxima eficiência do que o dispositivo com menor μ_n . Resulta que ele é pouco menos eficiente nos valores de tensão próximos a esta condição. O efeito de que a eficiência do dispositivo aumenta com a redução da mobilidade de um dos portadores foi confirmado experimentalmente [114] e também constatado através de simulações numéricas[71].

As observações discutidas no parágrafo anterior não diminuem a importância de se construir LEDs poliméricos com materiais onde a razão entre as mobilidades de elétrons e buracos sejam próximas de 1. A diferença de eficiência para altos valores de V , observada na Figura (5-6)(b) entre os dispositivos com menor ou maior mobilidade dos portadores de carga negativa, é bastante estreita, podendo ser facilmente compensada pela melhor homogeneidade da distribuição luminosa presente no

dispositivo com maior μ_n . Além disso, os dispositivos com mobilidade de elétrons próximas à de buracos suportam maiores magnitudes de densidade corrente para um mesmo valor de V no regime de máxima eficiência. Apresentam, portanto, uma maior potência luminosa nesse regime.

Com relação à potência luminosa dos dispositivos conclui-se, que antes de se atingir a condição de máxima eficiência, dispositivos com menores alturas de barreira apresentam maiores potências. Uma vez operando em máxima eficiência, a potência luminosa do dispositivo será tanto maior quanto maior for a mobilidade dos elétrons em relação aos buracos.

5.4 Comparação com Resultados Numéricos e Experimentais

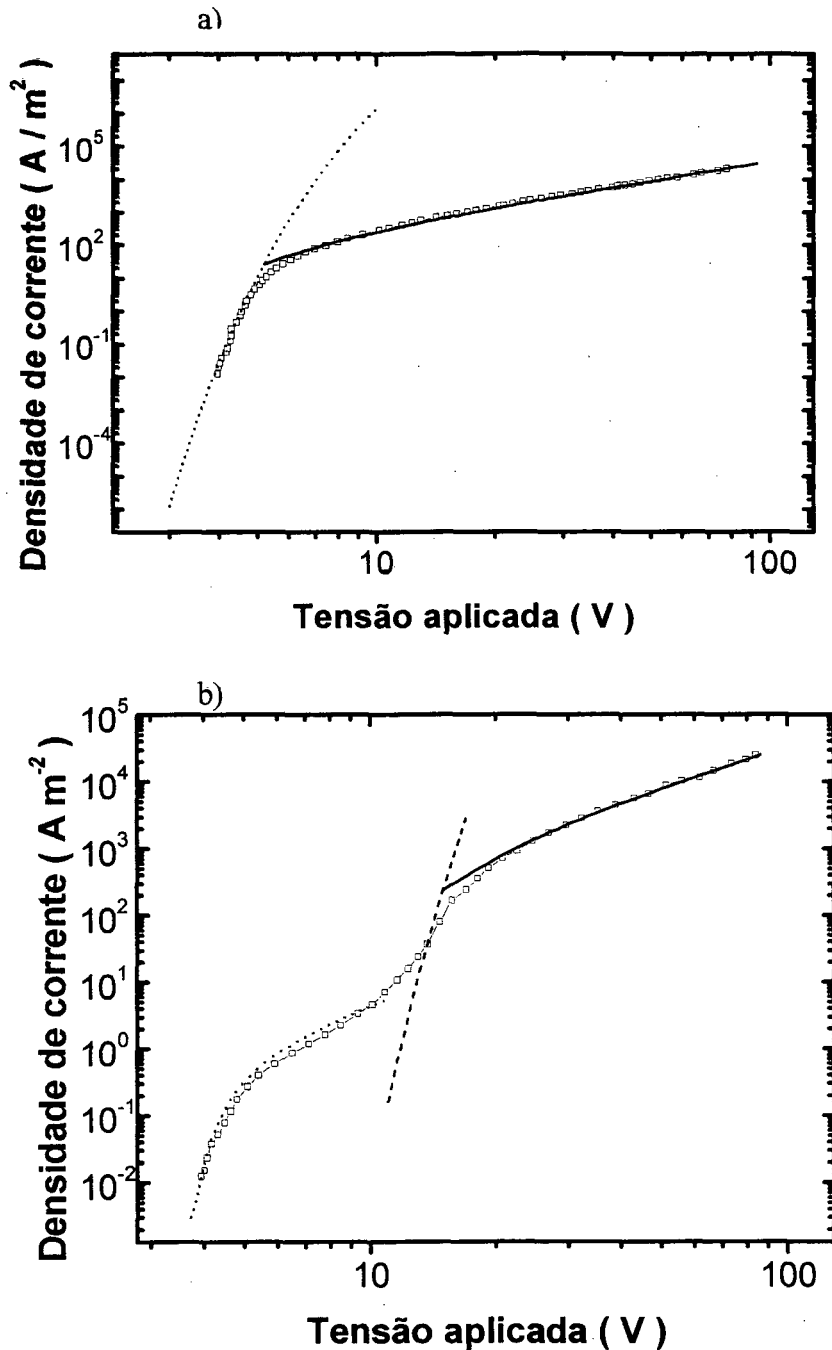


Figura (5-7). Comparação entre as características $j - V$ como calculadas pelo modelo analítico que utiliza a aproximação regional e um modelo numérico similar proposto na Ref.[30]. (a) A linha tracejada é obtida através da Eq. (5-7) com $\phi \sim 0,3$ eV, os quadrados abertos são os resultados numéricos para o dispositivo hipotético A2, retirados da Figura 3(a) da Ref.[30] e a linha contínua é calculada pelo modelo apresentado neste capítulo com $\phi_n = \phi_p \sim 0,3$ eV, $\mu_n = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\mu_p = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (os mesmos valores da simulação numérica reportada na Ref.[30]). (b) A linha pontilhada foi determinada utilizando a teoria da injeção por tunelamento limitado por carga espacial apresentada no Capítulo 4 (caso $j > j_{cr}$) com $\phi = 0,3$ eV e $\mu = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. A linha tracejada calculou-se usando a Eq. (5-7) com $\phi = 0,6$ eV, os quadrados abertos são os resultados numéricos para o dispositivo hipotético A3,

apresentados na Figura 3(a) da Ref.[30], e a linha contínua representa os cálculos obtidos com o auxílio de modelo apresentado neste capítulo com $\varphi_n \sim 0,3$ eV, $\varphi_p \sim 0,6$ eV, $\mu_n = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\mu_p = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Afim de se analisar as limitações introduzidas pelas diversas simplificações que possibilitam a solução analítica do fenômeno da injeção bipolar em um LED polimérico de camada única, o modelo apresentado neste trabalho é comparado com resultados reportados na Ref. [30]. Nessa teoria, as Eqs. (5-1) à (5-7) (onde a expressão de Fowler-Nordheim [Eq.(1-1)] substitui a Eq. (5-7) para a densidade de corrente de tunelamento) são resolvidas numericamente, sem simplificações. A Figura (5-7)(a) ilustra essa comparação para a característica $j - V$ do dispositivo hipotético A2 simulado na Ref.[30]. O dispositivo A2 possui iguais alturas de barreira no cátodo e no ânodo e uma pequena mobilidade dos elétrons em relação aos buracos. Os quadrados abertos representam os resultados do cálculo numérico (apresentados na Figura 3(a) da Ref.[30]) enquanto a linha contínua os derivados do modelo analítico [Eqs. (5-7) e (5-60)]. Na Figura (5-7)(a) é igualmente mostrada, em linha tracejada, a característica $j - V$ resultantes da injeção unipolar por tunelamento de portadores majoritários [Eq. (5-7) com $\varphi = \varphi_p$]. Vê-se que a união dos dois modelos analíticos (a injeção por tunelamento a baixos valores de V e o modelo para a injeção bipolar para altos V) concordam muito bem com a solução numérica, num amplo espectro de tensões entre os eletrodos. A concordância do modelo é excepcional no intervalo de tensões em que o dispositivo está próximo da condição de máxima eficiência. Ela não é tão boa, entretanto, no estreito intervalo de valores de V em que a condutividade elétrica do sistema é limitada apenas pelo tunelamento de portadores majoritários e aquele em que há a injeção de ambos os portadores de carga.

A Figura (5-7)(b) compara a característica $j - V$, como obtida pelas soluções numéricas e analíticas, para o dispositivo hipotético A3 sugerido na Ref.[30]. O dispositivo A3 possui as mesmas mobilidades para os portadores de carga do dispositivo A2, mas a altura de barreira presente no cátodo é menor que a presente no ânodo. Novamente os quadrados abertos representam os resultados dos cálculos numéricos [Figura 3(a) da citada referência] e a linha contínua os cálculos derivados do modelo apresentado neste capítulo [Eqs. (5-7) e (5-60)]. Devido à baixa altura de barreira presente no cátodo a característica $j - V$ do dispositivo A3, pode ser descrita, no intervalo de baixos valores de V , pelo modelo do tunelamento unipolar limitado por

carga espacial [Eqs. (4-7) e (4-48) do capítulo 4] para a injeção de elétrons. Esta curva é representada pela linha pontilhada na Figura (5-7)(b). Com o aumento da tensão, a carga espacial de elétrons induz à injeção por tunelamento de buracos pelo ânodo. O aumento da densidade de corrente calculada à 10 V pode ser então descrita pelo tunelamento simples de buracos [Eq. (5-7) com $\varphi = \varphi_p$], representado pela linha tracejada na Figura (5-7)(b). A tensões elevadas, o modelo analítico para injeção bipolar concorda muito bem com a solução numérica.

É natural que o modelo analítico para a injeção bipolar não descreva acuradamente a transição do dispositivo de um regime de condutividade elétrica onde prevaleça a injeção e o transporte de um único portador de carga para o regime onde haja o tunelamento e a condução dos dois portadores. Primeiramente, a aproximação regional divide o polímero em regiões que já apresentam *a priori* uma densidade alta de portadores majoritários e minoritários. Ou seja, pressupõem-se que a densidade de buracos e elétrons seja considerável mesmo a baixas tensões, levando a uma maior neutralização da carga espacial existente no interior do polímero do que ocorreria sem o uso daquela aproximação. Indo mais além, quando a condutividade é dominada por um único portador (no caso das simulações aqui apresentadas, os buracos), a intensidade de campo elétrico no cátodo é maior que aquela presumida assumindo que as correntes de tunelamento nos eletrodos se compensam. De fato, antes de se atingir tensões próximas à tensão de máxima eficiência, estas duas injeções não se compensam. Resulta que a espessura da camada polimérica, como calculada pela soma das extensões das quatro regiões originárias da aproximação regional, é maior que d (em coordenadas adimensionais, $w_c > w_d$), indicando a existência de um cátodo “virtual”, situado atrás do cátodo real, no qual a injeção de elétrons e buracos se compensam. O cátodo “virtual” converge para o real quando o dispositivo está prestes a operar em máxima eficiência. Contudo, a integração realizada para a derivação da Eq. (5-60) é feita até a coordenada do cátodo “virtual”, w_c . Isso faz com que o potencial φ_c calculado por (5-60), seja menor do que o calculado sem a aproximação regional, para baixos valores de ξ_a (porque abrange a carga espacial negativa situada entre w_c e w_d , a coordenada do cátodo “real”). Resulta daí os maiores valores de densidade de corrente obtidos pelo modelo analítico em relação ao numérico quando da transição entre os regimes de condutividade unipolar e bipolar. Portanto, a descrição desta transição por parte do modelo analítico é tanto menos precisa quanto maior for a diferença entre w_c e w_d [o

que equivale a dizer que a imprecisão é maior quanto maior for a segunda parcela no lado direito da Eq. (5-62) para um mesmo ξ_a]. Todavia, no intervalo de tensões em que o dispositivo está próximo da máxima eficiência, $w_c \rightarrow w_d$, a aproximação utilizada na Eq. (5-51) é válida, e o modelo aqui proposto produz resultados em grande concordância com o modelo numérico.

Conclui-se da discussão acima que o modelo analítico proposto neste capítulo produz resultados confiáveis quando o dispositivo está submetido a tensões entre os eletrodos nas vizinhanças da tensão de máxima eficiência.

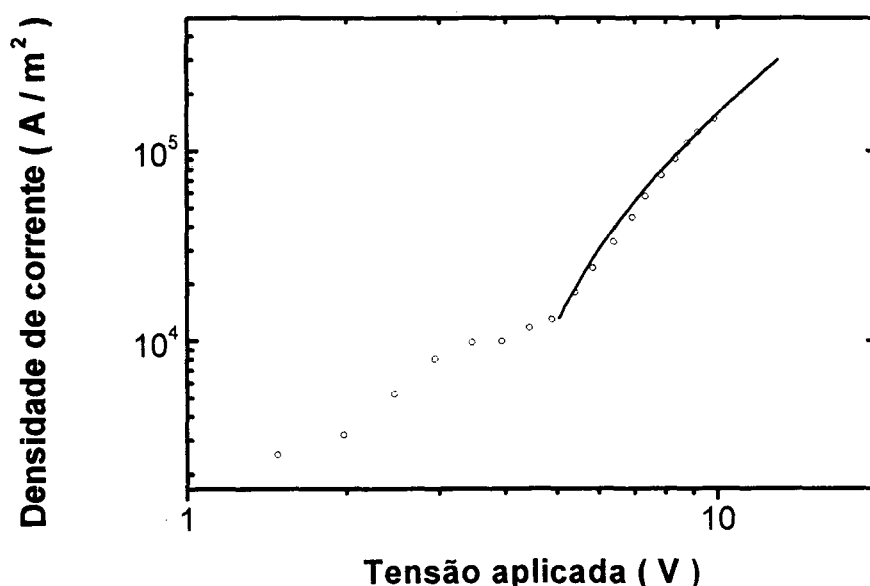


Figura (5-8). Comparação entre a característica $j - V$ como calculada através do modelo da aproximação regional (linha contínua) e dados experimentais (círculos fechados). Os dados experimentais, retirados da Figura 9 da Ref.[30], foram medidos em um dispositivo constituído por BEH-PPV [BEH-PPV: poli[2,5-bis-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno-vinileno]]. A linha contínua foi calculada com $\varphi_n = 0,1$ eV, $\varphi_p = 0,24$ eV, $\mu_n = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\mu_p = 7,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Os valores utilizados para o ajuste destes dados pelo modelo numérico da Ref.[30] são $\varphi_n = 0,1$ eV, $\varphi_p = 0,2$ eV, $\mu_n = 5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\mu_p = 5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A comparação entre a característica $j - V$ calculada pelo modelo proposto na seção (5-2) e dados experimentais é mostrado na Figura (5-8). Esses dados, extraídos da Figura 9 da Ref.[30], foram medidos em um dispositivo de BEH-PPV (BEH-PPV: poli[2,5-bis-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno-vinileno]). Para a realização dos cálculos,

tomou-se $\mu_n = 1 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, o mesmo valor da mobilidade de elétrons utilizada para o ajuste do modelo numérico proposto em [30] (e apresentado conjuntamente com os dados experimentais nessa referência). O ajuste do modelo analítico (linha contínua na Figura (5-8)) foi realizado assumindo-se como referenciais as magnitudes de φ_n , φ_p e μ_p reportadas em [30].

Vê-se na Figura (5-8) que a característica $j - V$ calculada através da aproximação regional apresenta boa concordância com a característica medida, no intervalo de altos valores de tensão. Os valores para as alturas de barreira no cátodo e no ânodo não se alteram significativamente dos encontrados utilizando o modelo numérico. A mobilidade dos portadores positivos, entretanto, aumenta em uma ordem de grandeza. Tal discrepância pode ser atribuída ao fato de que para o ajuste realizado em [30], um fator da ordem de 10^{-2} foi multiplicado à expressão da densidade de corrente de tunelamento. Já para o ajuste efetuado na Figura (5-8) empregou-se o valor real de j dado pela Eq. (5-7). Conseqüentemente, para se atingir uma mesma magnitude de densidade de corrente para um determinado valor de tensão, é necessário que a mobilidade de buracos seja maior no modelo analítico em relação ao numérico. Esse procedimento compensa a diminuição da carga espacial criada por buracos no intervalo de altas tensões, provocada pelo uso do fator multiplicativo < 1 para limitar j na Ref.[30].

O valor da mobilidade de buracos obtida com a teoria apresentada neste trabalho ($\mu_p = 7,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) é maior que o geralmente medido em polímeros ($10^{-10} < \mu_p < 10^{-9} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [83]). Porém, não se deve esquecer que as mobilidades dos portadores de carga avaliadas pelo modelo são mobilidades efetivas, sujeitas, portanto, a fatores intrínsecos de cada material ou mesmo a peculiaridades da amostra medida (ver discussão no capítulo 4). Eventualmente, é possível que a densidade de armadilhas de buracos não preenchidas, presentes na amostra em que os dados da Figura (5-8) foram coletados, seja muito baixa, elevando a mobilidade efetiva desses portadores. Deve-se também salientar que os valores de mobilidade geralmente reportados na literatura são medidos em condições diferentes daquelas reinantes durante a operação de um OLED. (em medidas de tempo de vôo, por exemplo, onde a quantidade de portadores injetados é pequena). Finalmente, a não concordância entre a corrente calculada e a medida na região de pequenos valores de V , observada tanto para o modelo analítico quanto para o numérico, pode ser tributada a influência de outras formas de injeção além do

tunelamento (o campo interno nestas tensões é bem menor que os necessários para que a injeção por tunelamento seja predominante) ou a existência de imperfeições no filme polimérico que produzem correntes de ligação (“leakage currents”) entre os eletrodos e o polímero [30].

6. Conclusões

6.1 Capítulo 2

A aplicação da teoria do tunelamento dependente da temperatura aos dados experimentais medidos em dispositivos metal/polímero/metal com condutividade elétrica unipolar explica os desvios observados da teoria de Fowler-Nordheim na região de baixos campos elétricos aplicados entre os eletrodos. Da mesma forma, ela reproduz a pequena dependência da densidade de corrente com o aumento da temperatura, constatada por Parker[11] em dispositivos “de apenas buraco” formados por ITO/MEH-PPV/Au.

A teoria apresentada no capítulo 2 fornece ainda um método simples de determinação da altura de barreira de energia potencial na interface metal/polímero que independe, para sua implementação, do conhecimento prévio da espessura da camada polimérica ou da massa específica do portador injetado. Tal procedimento fornece valores para a altura de barreira compatíveis com os obtidos através do método proposto por Hümmelgen e colaboradores[17], baseado na teoria de Fowler-Nordheim. Ao contrário do procedimento anterior, entretanto, o método aqui proposto permite a avaliação dessa grandeza considerando os dados experimentais referentes à injeção de carga por apenas um dos dois eletrodos que constituem o dispositivo e tem a vantagem de poder ser aplicado àqueles dispositivos cujos contatos injetores são formados por um mesmo metal.

O método de determinação da altura de barreira descrito no capítulo 2 foi utilizado para ajustar dados experimentais medidos nas junções Ca/DO-PPP e Au/DO-PPP, fornecendo valores para a altura de barreira nestas interfaces próximos aos reportados na literatura. Esse resultado demonstra a viabilidade de se considerar a massa específica dos portadores de carga no processo de injeção por tunelamento através da interface metal/polímero como igual a massa do elétron livre. Já os valores de altura de barreira para as junções Al/PPV e In/PPV avaliados neste trabalho mostram-se menores que os determinados através da regra de Schottky-Mott, indicando que fenômenos intrínsecos a formação destas interfaces como, por exemplo, a possível presença de uma

camada de dipólos entre o metal e o polímero, pode alterar significativamente a altura de barreira para a injeção de portadores de carga como o determinado por aquela regra.

Demonstrou-se que, para a correta aplicação do método de determinação da altura de barreira apresentado no capítulo 2, é necessário primeiro avaliar os limites de aplicabilidade da teoria de injeção por tunelamento em relação aos dados experimentais disponíveis. É igualmente importante considerar a eventual contribuição do potencial elétrico intrínseco (gerado pela diferença nas funções trabalho dos eletrodos metálicos) para o campo elétrico interno do dispositivo, quando este potencial não for muito menor que a magnitude das tensões aplicadas na amostra para a realização das medidas que se pretende interpretar.

6.2 Capítulo 3

Constatou-se no capítulo 3 que as correntes geradas pelo tunelamento dos portadores de carga através da dupla barreira de energia potencial metal/óxido/polímero podem ser observadas experimentalmente em dispositivos poliméricos com condutividade elétrica unipolar e camadas de polímero não muito espessas (da ordem de 50 nm). Assumindo os valores esperados para a espessura da camada de óxido natural normalmente encontrada em eletrodos metálicos (entre 1 e 2 nm) e para valores da altura de barreira na interface metal/óxido da ordem dos medidos por tunelamento na junção Al/Al₂O₃, por volta de 2 eV, a condição básica para que isto ocorra está na magnitude da diferença energética entre a eletroafinidade do óxido e a eletroafinidade do polímero (para o caso de injeção de elétrons), que deve ser tal que a altura de barreira de energia potencial formada na interface óxido/polímero seja da ordem de alguns décimos de eV.

A característica marcante para a identificação experimental do tunelamento através da camada de óxido em dispositivos poliméricos está na grande linearidade dos gráficos de Fowler-Nordheim apresentado pelas correntes geradas por esse fenômeno, mesmo na região de baixos campos elétricos aplicados. Assim, ao contrário do que se observa para o tunelamento através da barreira metal/polímero livre de óxido, o tunelamento através de um eletrodo oxidado não possui uma dependência relevante com temperatura, para as faixas de valores de T em que normalmente se realizam as medidas $j - V$ em dispositivos poliméricos. Essa propriedade deriva-se da elevada altura de

barreira de energia potencial que se presume existir na interface metal/óxido. Portanto, do apresentado no capítulo 2, no qual constatou-se que a corrente de tunelamento pela interface metal/polímero apresenta uma dependência moderada com a temperatura, conclui-se que a presença de uma camada de óxido entre o eletrodo injetor e o polímero não é capaz de explicar a discrepância entre as magnitudes da corrente elétrica como calculada através das expressões para a injeção por tunelamento e as correntes medidas em dispositivos poliméricos.

Finalmente, dependendo dos parâmetros que caracterizam a altura de barreira de energia potencial formada na junção metal/óxido/polímero e da espessura do óxido, outra propriedade na característica $j-V$ originária do tunelamento através de eletrodos oxidados pode eventualmente ser verificada na prática: quando a intensidade do campo elétrico no interior do óxido é grande o suficiente de maneira que o tunelamento pela barreira de polímero começa a tornar-se insignificante, a densidade de corrente desvia-se do comportamento exponencial observado na região de baixos campos elétricos aplicados, passando a crescer mais lentamente com V (existe um curvamento no gráfico $j - V$ na região de alta tensão). Isto ocorre porque o tunelamento através apenas da barreira de energia trapezoidal existente no óxido apresenta uma dependência com o campo elétrico menor do tunelamento através de uma barreira triangular.

6.3 Capítulo 4

A utilização da aproximação regional para calcular a corrente de tunelamento limitada por carga espacial (SCTC) resultou em uma teoria capaz de descrever com sucesso as características de densidade de corrente *versus* tensão de dispositivos poliméricos com condutividade elétrica unipolar e prever corretamente a magnitude dessas correntes no intervalo de altas tensões aplicadas entre os eletrodos.

A teoria apresentada no capítulo 4 prevê dois regimes para dispositivos poliméricos nos quais a condutividade elétrica é dominada pela injeção e transporte de um único tipo de portador de carga e o polímero é considerado como livre de armadilhas de carga:

(i) para baixas densidades de corrente, a carga espacial gerada pelos portadores injetados ocupa uma região limitada no interior do polímero. A densidade de corrente segue então uma relação aproximadamente na forma $j \propto V^m$ onde $m \geq 1$ e pode assumir

valores não inteiros. A observação experimental deste regime é, todavia, bastante difícil, pois os intervalos de tensão em que ele ocorre são pequenos e de baixa magnitude. Em tais circunstâncias o processo de injeção por tunelamento pode não ser o mecanismo de injeção de carga predominante nos dispositivos, podendo haver contribuição significativa da injeção termoiônica;

(ii) Em altos níveis de corrente, a carga espacial ocupa toda a camada polimérica desde a distância mínima de tunelamento até o eletrodo coletor. Neste caso, para baixas tensões aplicadas, a condutividade elétrica do sistema é limitada pela injeção por tunelamento dos portadores de carga através dos eletrodos e a densidade de corrente varia exponencialmente com V . No intervalo de altas tensões aplicadas, entretanto, a condutividade elétrica do sistema é limitada pelo transporte dos portadores de carga e densidade de corrente segue aproximadamente a lei de Mott-Gurney [Eq.(1-5)]. Para um determinado valor da altura de barreira na interface metal/polímero, mobilidade de arraste do portador de carga e espessura da camada polimérica, a densidade de portadores livres resultante do equilíbrio térmico presente na amostra irá determinar qual dos dois comportamentos acima ou até mesmo se os dois comportamentos serão observados experimentalmente (o crescimento exponencial ou o crescimento quadrático da densidade de corrente em função da tensão). Este fato pode explicar porque certos grupos de pesquisa observam a condutividade elétrica de dispositivos poliméricos unipolares limitada pela injeção de portadores de carga e outros grupos a observam limitada pelo transporte desses portadores.

A teoria apresentada no capítulo 4 igualmente reproduz os resultados da teoria SCLC quando a injeção de portadores torna-se negligenciável comparado às propriedades de transporte do sistema, como fator de limitação da condutividade elétrica do dispositivo.

A teoria do tunelamento limitado por carga espacial baseada na aproximação regional produz ainda um ajuste de melhor qualidade da característica $j - V$ de dispositivos “de apenas elétrons” (dispositivos onde existe a injeção e transporte exclusivamente desses portadores) do que a teoria semelhante baseada no procedimento proposto por Geppert[61]. É também capaz de descrever com sucesso dados experimentais medidos por Parker em dispositivos “de apenas buracos”[11] constituídos pelo sanduíche metal/MEH-PPV/Au. Dessa descrição pode-se verificar a relação existente entre as alturas de barreira formadas na interface metal/polímero e a função

trabalho do eletrodo metálico e extrair o valor da mobilidade de arraste dos portadores de carga no material polimérico.

6.4 Capítulo 5

No capítulo 5 é desenvolvida uma teoria analítica para descrever as propriedades elétricas de LEDs poliméricos de camada única, considerando o polímero como livre de armadilhas de portadores de carga. Esta teoria inclui a injeção por tunelamento dos portadores pela barreira metal/polímero, seu transporte pelo filme polimérico e o processo de recombinação bimolecular, que é assumido ser do tipo de Langevin.

Das análises realizadas no capítulo 5, notou-se que as características elétricas dos LEDs poliméricos, na região de baixas tensões aplicadas, são dominadas pelo portador de carga que apresenta a menor altura de barreira de energia potencial para sua injeção no interior do filme polimérico. Contudo, uma vez que a tensão aplicada seja tal que permita a injeção de ambos os portadores de carga (elétrons e buracos, regime bipolar), as propriedades elétricas do sistemas serão dominadas pelo portador com maior mobilidade de arraste.

Em LEDs poliméricos de camada única, geralmente o portador de carga que apresenta a maior mobilidade, no caso os buracos, é também o que possui a menor altura de barreira para sua injeção. Nesse caso, as propriedades elétricas destes dispositivos são essencialmente dominadas pela injeção e o transporte dos buracos.

No intervalo de tensões em que o LED está próximo a operar em máxima eficiência (definido como o regime de operação do dispositivo em que a taxa de injeção de elétrons pelo cátodo é igual à taxa de injeção de buracos pelo ânodo), quanto menor for a diferença entre as alturas de barreira para a injeção dos portadores de carga ou entre suas mobilidades de arraste, mais as características elétricas do sistema são determinadas pelo campo elétrico formado pela carga espacial de buracos junto ao ânodo e elétrons juntos ao cátodo e menos pelo processo de injeção desses portadores através dos respectivos eletrodos. Vê-se que as alturas de barreira presentes nos eletrodos têm papel decisivo na determinação das tensões em que ocorre a transição entre os regimes de condutividade unipolar e bipolar, mas não influenciam a distribuição de emissão luminosa no intervalo de altas tensões aplicadas entre os eletrodos. Essa distribuição é consequência direta das mobilidade dos portadores de

carga, de maneira que a pequena mobilidade dos elétrons em relação aos buracos confina a emissão luminosa nas regiões da camada ativa do dispositivo próximas ao cátodo.

Verificou-se ainda que, antes que atinjam a condição de máxima eficiência, os LEDs com injeção balanceada dos portadores de carga possuem maior eficiência em valores de tensão mais baixos do que os dispositivos com injeção não balanceada. Da mesma forma, constatou-se que a redução da mobilidade do portador de carga minoritário em LEDs com injeção balanceada faz com que o dispositivo resultante tenha menor eficiência à baixas tensões, mas maior eficiência à altas tensões, que o LED original.

No que concerne a potência luminosa, os dispositivos com menores alturas de barreira para a injeção de portadores de carga apresentam uma maior potência, antes de se atingir a condição de máxima eficiência. Porém, uma vez atingido este regime, os dispositivos com maior razão entre as mobilidades de elétrons e buracos possuem maior potência.

Finalmente, comparando-se LEDs com injeção balanceada e não balanceada que apresentam entre si as mesmas mobilidades dos portadores de carga e a mesma altura de barreira para a injeção de buracos (dependendo da magnitude da diferença entre as altura de barreira no ânodo e no cátodo), os LEDs com injeção não balanceada transitam entre o regime de condutividade unipolar e o regime bipolar e, por conseqüência, à condição de máxima eficiência, utilizando intervalos de tensão menos extensos do que os dispositivos com injeção balanceada. Efeito semelhante também foi observado em relação a LEDs que apresentam entre si as mesmas alturas de barreira para injeção dos portadores de carga e a mesma mobilidade dos buracos, mas com diferentes mobilidades dos elétrons: dispositivos com menor mobilidade dos elétrons transitam para a condição de máxima eficiência em um intervalo de valores de tensão mais estreito do que os dispositivos em que esta mobilidade é maior. Tais constatações podem fornecer subsídios à construção de LEDs poliméricos que apresentem um rápido chaveamento entre as tensões em que ele está desligado (sem emissão luminosa) e ligado (com emissão luminosa).

6.5 Sugestões para Trabalhos Futuros

O desafio da compreensão das características de LEDs poliméricos não termina nestas páginas. Ao contrário, resta ainda muito trabalho a ser feito até que todos os mecanismos que envolvem a operação de dispositivos poliméricos possam ser entendidos em sua plenitude. Como sugestões para o aperfeiçoamento dos modelos aqui apresentados, pode-se citar a introdução de uma expressão mais geral para a injeção dos portadores de carga, que inclua também o processo de injeção termoiônica, nos modelos descritos no capítulos 4 e 5. É possível ainda incorporar nestes modelos a teoria desenvolvida no capítulo 3, referente à injeção através de eletrodos oxidados, bem como aperfeiçoar a descrição das propriedades elétricas do polímero ao considerá-lo como apresentando armadilhas de portadores de carga. Há igualmente a possibilidade de se estender o modelo desenvolvido no capítulo 5 para incluir o caso em que a mobilidade de elétrons e buracos não são muito diferentes.

Num passo mais adiante, pode-se tentar inserir nos modelos macroscópicos deste trabalho aspectos referentes à natureza eminentemente desordenada dos materiais poliméricos, tanto no que se refere à injeção de carga, como a inclusão de efeitos de difusão junto aos contatos injetores, quanto ao transporte, pela inclusão de uma mobilidade dos portadores de carga dependente do campo elétrico no interior da amostra.

Apêndice A

Na seqüência deduzir-se-á as expressões para j_{cr} e V_{cr} . [Eqs. (4-45) e (4-46), respectivamente)].

$j = j_{cr}$ quando $x_2 = d$, de maneira que a Eq. (4-38) pode ser escrita,

$$d = x_1 + \frac{\epsilon j_{cr}}{2q^2 n_0^2 \mu} - \frac{\epsilon \mu \xi_1^2}{2j_{cr}}, \quad \text{Eq. (A1)}$$

onde ξ_1 é a intensidade de campo elétrico na região I quando a densidade de corrente que atravessa o dispositivo é igual a densidade crítica. A partir da Eq. (A1) é possível deduzir uma equação do segundo grau em j_{cr} ,

$$j_{cr}^2 - j_{sc} j_{cr} = j_{sc} \frac{C_0^* \xi_1^2}{2}, \quad \text{Eq. (A2)}$$

onde j_{sc} é definido como,

$$j_{sc} = \frac{2q^2 n_0^2 \mu d^*}{\epsilon}, \quad \text{Eq. (A3)}$$

com $d^* = d - x_1$. j_{sc} como dado pela Eq. (A3) expressa a densidade de corrente crítica dada pela teoria da condutividade elétrica limitada por carga espacial (SCLC) [63] com d no lugar de d^* . C_0^* possui as dimensões de uma capacitância geométrica e é definido como $C_0^* = \epsilon/d^*$. Tomando-se a solução positiva da Eq. (A2) (a solução negativa levaria a uma densidade de corrente crítica para a injeção por tunelamento menor que para a injeção ôhmica), obtém-se

$$j_{cr} = \frac{j_{sc}}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{2C_0^* \mu \xi_1^2}{j_{sc}} \right)^{1/2} \right], \quad \text{Eq. (A4)}$$

que é a própria Eq. (4-45). Quando $d \rightarrow \infty$, $C_0^* \xi_1^2 \ll j_{sc}$, de maneira que a Eq. (A4) pode ser aproximada pela expressão $(1+x)^n \sim 1+nx$ para $x \ll 1$, do que resulta,

$$j_{cr} \approx j_{sc} + \frac{\varepsilon \mu \xi_1^2}{2d}. \quad \text{Eq. (A5)}$$

Da Eq. (A5) vê-se que a teoria da carga espacial limitada por tunelamento deduzida neste trabalho resulta na mesma expressão para a j_{cr} que a teoria SCLC quando d é muito grande.

Utilizando-se as Eqs. (4-32) e (4-39), a Eq. (4-48) pode ser escrita,

$$V_{cr} = \frac{\varphi}{d} + \frac{\varepsilon \mu}{3j_{cr}} \left[\xi_d^3 - \xi_1^3 \right], \quad \text{Eq. (A6)}$$

onde ξ_d é a intensidade do campo elétrico no eletrodo coletor quando $j = j_{cr}$. As intensidades do campo elétrico em $x = x_l$ e $x = d$ relacionam-se com a densidade de corrente crítica pelas equações,

$$j_{cr} = qn_0 \mu \xi_d, \quad \text{Eq. (A7)}$$

e

$$j_{cr} = qn_l \mu \xi_1, \quad \text{Eq. (A8)}$$

sendo n_l a densidade de portadores livres em $x = x_l$.

Substituindo as Eqs. (A7) e (A8) na Eq. (A6), encontra-se,

$$V_{cr} = \frac{\varphi}{d} + \frac{ej_{cr}^2}{3q^2 \mu^2} \left[\frac{1}{n_0^3} - \frac{1}{n_l^3} \right], \quad \text{Eq. (A9)}$$

que é a própria Eq. (4-46) para a tensão crítica.

Apêndice B

Publicações derivadas dos assuntos discutidos neste trabalho.

1. **“Temperature dependent tunneling current at metal/polymer interfaces - potential barrier height determination”.**

Koehler, M. e Hümmelgen, I.A.. *Applied Physics Letters*, **70**, 3254 (1997).

2. **“ Tunneling through a metal/polymer interface containing a thin oxide layer: discussion of the consequences of oxide presence on charge injection”.**

Koehler, M. e Hümmelgen, I. A.. *Interface Science*, **6**, 235 (1998).

3. **“Charge Injection in Thin Conjugated Polymer Films”.**

Koehler, M; de Lima, J. R.; da Luz, M.G.E. e Hümmelgen, I. A.. *Physics Status Solidi A*, **29** 173 (1999).

4. **“Regional Approximation Approach to Space Charge Limited Tunneling Injection in Organic Devices”.**

Koehler, M. e Hümmelgen, I.A.. *Journal of Applied Physics*, **87**, 3074 (2000).

5. **“Bipolar Tunneling Injection into Single-Layer Organic Light Emitting Devices: Analytical Solution Using the Regional Approximation”.**

Koehler, M.; da Luz, M. G. E. e Hümmelgen, I. A.. Submetido ao *Journal of Physics D*.

Referências Bibliográficas

- [1] Friend, R. H. e Greenham, N. C., *Handbook of Conducting Polymers*, editado por Skotheim, T. A; Elsenkoumer, R. L. e Reynolds, J. R.. (Marcel Dekker ,1998).
- [2] Heeger, A. J., *Conjugated Polymers and Related Materials*, editado por Salaneck, W. R.; Lundström, I e Ranby, B.. (Oxford Science Publications, 1993).
- [3] Greenham, N. C., Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Universidade de Cambridge (1995).
- [4] Kuhn, H. H. e Child, A. D., *Handbook of Conducting Polymers*, editado por Skotheim, T. A; Elsenkoumer, R. L. e Reynolds, J. R., Marcel Dekker (1998).
- [5] Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R. e Su, W. -P., *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988).
- [6] Roth, S., *One Dimensional Metals* (VCH, New York, 1995).
- [7] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackey, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L. e Holmes, A. B., *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [8] Strite, T. e Riess, W., *Comp. Semicond. Mag*, **3**, 34 (1997).
- [9] Gu, G.; Parthasarathy, G. e Forrest, R., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 305 (1999).
- [10] Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M e Liedenbaum, C. T. H. F., *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 390 (1998).
- [11] Parker, I. D., *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656 (1994).
- [12] Fowler, R. H. e Nordheim, L., *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **119**, 173 (1928).

- [13] Ettegui, E; Razafitrimo, H. e Gao, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2705 (1995).
- [14] Yang, Y. e Heeger, A. J., *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1245 (1994).
- [15] Heeger, A. J.; Parker, I. D. e Yang, Y., *Synth. Met.*, **67**, 23 (1994).
- [16] Yang, Y.; Westerweele, E.; Zhang, C.; Smith, P. e Heeger, A. J., *J. Appl. Phys.*, **77**, 694 (1995).
- [17] Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S.; Nart, F. C.; Péres, L. O. e de Sá, E. L., *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3194 (1996).
- [18] Yang, Y., Pei, Q., e Heeger, A. J., *Synth. Met.*, **78**, 263 (1996).
- [19] Roman, L. S.; Hümmelgen, I. A.; Nart, F. C., Péres, L. O. e de Sá, E. L., *J. Chem Phys.*, **105**, 10614 (1996).
- [20] Roman, L. S., *Dissertação de Mestrado em Ciências*, UFPR, Curitiba (1996).
- [21] Davids, P. S.; Kogan, Sh. M.; Parker, I. D. e Smith, D. L., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2270 (1996).
- [22] de Lima, J. R., *Dissertação de Mestrado em Ciências*, UFPR, Curitiba(1997).
- [23] Arias, A. C., *Dissertação de Mestrado em Ciências*, UFPR, Curitiba(1997).
- [24] Nart, F. C.; Péres, L. O.; Sá, E. L.; Roman, L. S.; Hümmelgen, I. A. Gruber, J. e Li, R. W. C., *Synth. Met.*, **90**, 147 (1997).
- [25] Arias, A. C.; de Lima, J. R.; e Hümmelgen, I. A., *Adv. Mat.*, **10**, 392 (1998).
- [26] de Lima, J. R.; Schreiner, C.; Hümmelgen, I. A.; Fornari Jr., C. C. M.; Ferreira, C. A. e Nart, F. C., *J. Appl. Phys.* **84**, 1445 (1998).

- [27] Berton, R., *Dissertação de Mestrado em Ciências*, UFPR, Curitiba(1998).
- [28] Berton, R.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J.; Li, R. W. C.; de Sá, E. L. e Péres, L. O., *Adv. Mater. Opt. and Electron.*, **8**, 181 (1998)
- [29] Koehler, M. e Hümmelgen, I. A., *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3254 (1997).
- [30] Kawabe, Y.; Jabbour, G. E.; Shaheen, S. E.; Kippelen, B. e Peyghambarian, N., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1290 (1997).
- [31] Kawabe, Y.; Morrell, M. M.; Jabbour, G. E.; Shaheen, S. E.; Kippelen, B. e Peyghambarian, N., *J. Appl. Phys.*, **84**, 5306 (1998).
- [32] Karg, S.; Meier, M. e Riess, W., *J. Appl. Phys.*, **82**, 1951 (1997).
- [33] Gartstein, Y. N. e Conwell, E. M., *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 93 (1996).
- [34] Conwell, E. M. e Wu, W., *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1867 (1997).
- [35] Arkhipov, V. I.; Emelianova, E. V.; Tak, Y. H. e Bäessler, H., *J. Appl. Phys.*, **84**, 848 (1998).
- [36] Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X. e Delannoy, P., *J. Phys. France*, **51**, 1489 (1990).
- [37] Abkowitz, M. A.; Antoniadis, H.; Facci, J. S.; Hsieh, B. R. e Stolka, M., *Synth. Met.*, **67**, 187 (1994).
- [38] Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M. e Vleggaar, J. J. M., *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3308 (1996).
- [39] Antoniadis, H.; Abkowitz, M. A. e Hsieh, B. R., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2030 (1994).

- [40] Burrows, P. E.; Shen, Z.; Bulovic, V.; McCarty, D. M., Forrest, R. S., Cronin, J. A. e Thompson, M. E., *J. Appl. Phys.*, **79**, 7991 (1996).
- [41] Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C. e Lidzey, D. G., *J. Appl. Physics*, **82**, 6326 (1997).
- [42] Bäessler, H., *Polym. Adv. Technol.* **9**, 402 (1998).
- [43] Xu, J. e Shen, J., *J. Appl. Physics*, **83**, 2646 (1998).
- [44] Xu, J. e Shen, J., *J. Appl. Physics*, **85**, 2699 (1999).
- [45] Staudigel, J.; Stössel, M., Steuber, F. e Simmerer, J., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 217 (1999).
- [46] Dongge, M.; Hu, B.; Hümmelgen, I. A. e Karasz, F. E., *J. Appl. Phys.* **86**, 3181 (1999).
- [47] Dongge, M.; Hümmelgen, I. A.; Hu, B. and F. E. Karasz., *J. Phys. D.*, **32**, 2568 (1999).
- [48] Dongge, M.; Hümmelgen, I. A.; Hu, B.; F. E. Karasz; Jing, X.; Wang, L. e Wang, F., *Solid. Stat. Comm.*, **112**, 251 (1999).
- [49] Dongge, M.; Hümmelgen, I. A.; Jing, X.; Hong, Z.; Wang, L.; Zhao, X.; Wang, F. e Karasz, F. E., *J. Appl. Phys.*, **87**, 312 (2000).
- [50] Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M e Munster, M. G.. *Phys. Rev. B.*, **55**, R656 (1997).
- [51] Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J. e Scott, C., *Phys. Rev. B.*, **58**, R13411 (1998).

- [52] Ioannidis, A.; Forsythe, E.; Gao, Y.; Wu, M. W.; Conwell, E. M., *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3038 (1998).
- [53] Bozano, L.; Carter, S. A., Scott, J. C.; Malliaras, G. G. e Brock, P. J., *J. Appl. Phys.* **74**, 1132 (1999).
- [54] Roman, L. S.; Berggren, M. e Inganäs, O., *J. Appl. Phys.* **75**, 3557 (1999).
- [55] Freire, J. A.; Dongge, M. e Hümmelgen, I. A., Comunicado ao *Organic Electronics*.
- [56] Bussac, M. N. e Zuppiroli, L., *Phys. Rev. B.*, **55**, 15587 (1997).
- [57] Crowell, C. R. e Sze, S. M., *Solild-State Electronics*, **9**, 1035 (1966).
- [58] Davids, P. S.; Campbell, I. H. e Smith, D. L., *J. Appl. Phys.*, **82**, 6319 (1997).
- [59] Crone, B. K.; Campbell, I. H.; Davids, P. S.; Smith, D. L.; Neef, C. J. e Ferraris, J. P., *J. Appl. Phys.*, **86**, 5767 (1999).
- [60] Wolf, U. e Bäessler, H., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3848 (1999).
- [61] Koehler, M.; de Lima, J. R.; da Luz, M. G. E. e Hümmelgen, I. A., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **173**, 29 (1999).
- [62] Geppert, D. V., *J. Appl. Phys.* **33**, 2993 (1963).
- [63] Lampert, M. A. e Mark, P., *Current Injection in Solids* (Academic, New York, 1970).
- [64] Koehler, M. and Hümmelgen, I. A., *J. Appl. Phys.*, **87**, .3074 (2000).
- [65] Campbell, I. H.; Hagler, T. W.; Smith, D. L. e Ferraris, J. P., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1900 (1996).

- [66] Davids, P. S.; Saxena, A. e Smith, D. L., *J. Appl. Phys.*, **78**, 4244 (1995).
- [67] Blom, P. M. W.; de Jong, M. J. M.; Liedenbaum, C. T. H. F. e Vleggaar, J. J. M., *Synth. Met.*, **85**, 1287 (1997).
- [68] Blom, P. M. W.; de Jong, M. J. M. e Breedijk, S., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 930 (1997).
- [69] Parmenter, R. H. e Ruppel, W., *J. Appl. Phys.*, **30**, 1548 (1959).
- [70] Scott, J. C.; Karg, S. e Carter, S. A., *J. Appl. Phys.*, **82**, 1454 (1997).
- [71] Malliaras, G. G. e Scott, J. C., *J. Appl. Phys.*, **83**, 5399 (1998).
- [72] Malliaras, G. G. e Scott, J. C., *J. Appl. Phys.*, **85**, 7226 (1999).
- [73] Crone, B. K.; Davids, P. S.; Campbell, I. H. e Smith, D. L., *J. Appl. Phys.*, **84**, 833 (1998).
- [74] Shen, J. e Yang, J., *J. Appl. Phys.*, **83**, 7706 (1998).
- [75] Khramtchenkov, D. V.; Bäessler, H. e Arkhipov, V. I., *J. Appl. Phys.*, **79**, 9283 (1996).
- [76] Staudigel, J.; Stössel, M.; Steuber, F e Simmerer., *J. Appl. Phys.*, **83**, 5399 (1998).
- [77] Salaneck, W. R.; Staftröm, S. e Brédas, J. -L., *Conjugated Polymers Surfaces and Interfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [78] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E. e Seki, K., *Adv. Mater.*, **11**, 605 (1999).
- [79] Su, W. P.; Schrieffer, J. R. e Heeger, A. J., *Phys. Rev. B*, **22**, 2099 (1980).
- [80] Peierls, R., *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, Oxford, 1955).

- [81] Menon, R., *Handbook of Conducting Polymers*, editado por Nalwa, H. S. (John Wiley & Sons, 1997).
- [82] Brazovskii, S. A. e Kirova, N., *JETP Lett.*, 33, 4 (1981).
- [83] Conweel, E. M., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: vol. 4*. Editado por Nawa, H. S. (John Wiley & Sons, 1997).
- [84] Roman, L. S., Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Universidade de Linköping (2000).
- [85] Lamb, D. R., *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films* (Methuen and co, London, 1967).
- [86] Good Jr., R. H. e Müller, E., *Handbuch der Physik*, Bd. XXI, 173 (1956).
- [87] Kao, K. C. e Hwang, W., *Electrical Transport in Solids* (Pergamon, Oxford, 1981).
- [88] Rose, A., *Phys. Rev.* **97**, 1538 (1954).
- [89] Mott, N. F. e Gurney, R. W., *Electronic Process in Ionic Crystals* (O. U. P., New York, 1940).
- [90] Rosenberg, L. M. e Lampert, M. A., *J. Appl. Phys.*, **41**, 508 (1970).
- [91] Fromhold Jr., A. T., *Quantum Mechanics for Applied Physics and Engineering* (Dover, New York, 1991).
- [92] Brédas, J. L. e Heeger, A. J., *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 507 (1994).
- [93] Schlatmann, A. R.; Floet, D. W.; Hilberer, A.; Garten, F.; Smulders, P. J. M.; Klapwijk, T. M. e Hadziioannou, G., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1764 (1996).

- [94] Chao, C.-I.; Chuang, K.-R. e Chen, S.-A., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2864 (1996).
- [95] Krainski, J. I., *Dissertação de Mestrado em Ciências*, UFPR, Curitiba (2000).
- [96] Brütting, W.; Buchwald, E.; Egerer, G., Meier, M., Zuleeg, K. e Schwoerer, M., *Synth. Met.*, **84**, 677 (1997).
- [97] Heller, C. M.; Campbell, I. H.; Smith, D. L.; Barashkov, N. N. e Ferraris, J. P., *J. Appl. Phys.*, **81**, 3227 (1997).
- [98] Jonda, Ch.; Mayer, A. B. R. e Grothe, W., *J. Appl. Phys.*, **85**, 6884 (1999).
- [99] Nguyen, T. P. e Mansot, J. L., *Thin Solid Films*, **283**, 135 (1996).
- [100] Nakanishi, N.; Tada, K.; Onoda, M. e Nakayama, H., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 226 (1999).
- [101] Marion, J. B. e Heald, M. A., *Classical Electromagnetic Radiation* (Academic Press, Orlando, 1980).
- [102] Ricco, B. e Azbel, M. Ya., *Phys. Rev. B*, **29**, 1970 (1984).
- [103] Roy, D. K., *Quantum Mechanical Tunneling And Its Applications* (World Scientific, Philadelphia, 1986).
- [104] Handy, R. M., *Phys. Rev.*, **126**, 1968 (1962).
- [105] Henish, H. K., *Semiconductors Contacts* (Oxford University Press, Oxford, 1984).
- [106] *Hanbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Raton, 1991).
- [107] Krainski, J. I., comunicação privada.

- [108] Lebedev, E.; Dittrich, Th.; Petrova-Koch, V.; Karg, S. e Bütting, W., *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2686(1997).
- [109] Brütting, W.; Meier, M.; Herold, M.; Karg, S. e Schwoerer, M., *Synth. Met.*, **91**, 163 (1997).
- [110] Janietz, S.; Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Giebeler, C; Inbasekaran, M. e Woo, E. P., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2453 (1998).
- [111] Roman, L. S.; Denicoló, I.; Nart, F. C. e Hümmelgen, I. A., *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1307(1996).
- [112] Gradshteyn, I. S. e Ryzhik, I. M., “*Table of Integrals, Series and Products*”, editado por Jeffrey, A.. (Academic, San Diego, 1994).
- [113] Grüner, J.; Remmers, M. e Neher, D., *Adv. Mater.*, **9**, 964 (1997).
- [114] Vestweber, H; Oberski, J; Greiner, A.; Heitz, W.; Mahrt, R. F. e Bässler, H., *Adv. Mater. Opt. Electr.*, **2**, 197 (1993).