

1

Introdução

1.1.

Histórico

A partir da década de 40 o comportamento de sistemas orgânicos sob a ação de campos elétricos começou a ser estudado pela comunidade científica. Vários pesquisadores [1, 2] começaram a investigar a ação de campos elétricos sobre certos sistemas orgânicos luminescentes. O interesse pela comunidade científica se voltou para o entendimento desse novo mecanismo de luminescência e na década de 50 Bernanose [3] descreveu a emissão luminosa de compostos orgânicos sob a ação de campos elétricos, publicando o artigo: “Sur un nouveau mode de mission lumineuse chez certains composes organiques”. Em seguida, completou seu trabalho publicando o artigo “Electroluminescence organique – etude du mode de mission”. Na década de 60, M. Pope, H. P. Kallannra e P. Magnante reportam a eletroluminescência (EL) do antraceno e do antraceno dopado com tetraceno, Figura 1, ambos em forma de filme com espessuras que variavam 10 a 20 μm . Os dispositivos apresentavam EL após a aplicação de tensões superiores a 400 V [4]. Pope e Kallannra já trabalhavam com o antraceno antes de observar a EL, estudando a injeção de portadores de carga e o efeito fotovoltaico [5,6]. Desde então se procurou melhorar as propriedades dos dispositivos, pois a alta tensão utilizada para funcionamento do dispositivo tornava difícil sua aplicação.

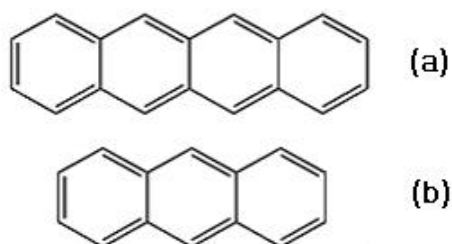


Figura 1 - Representação da molécula: (a) tetraceno e (b) antraceno.

Somente em 1987 foi publicado um artigo sobre um dispositivo orgânico que se mostrou eficiente (brilho intenso e baixa tensão de trabalho) [7]. Neste trabalho C. Tang e VanSlyke construiriam o dispositivo utilizando a técnica de deposição térmica resistiva de filmes finos. O uso deste método possibilitou o decréscimo da tensão de trabalho (~ 10 V), pois era possível controlar, com precisão, a espessura das camadas orgânicas.

A arquitetura do dispositivo orgânico construído é semelhante à utilizada para construção de LEDs (*Light Emission Diodes*), onde filmes finos de semicondutores inorgânicos são crescido sobre silício e estes filmes têm funções específicas dentro do dispositivo. Um diodo semicondutor inorgânico é formado pela junção de uma base semicondutora intrínseca (usualmente Si ou Ge) de dopagem n (transportador de elétrons) com outra base de mesmo material de dopagem p (transportador de buracos), passando a constituir uma junção. Os portadores se combinam resultando em uma região desprovida de portadores, denominada região de depleção. Na ausência de polarização (sem a aplicação de um potencial externo) o fluxo de elétrons e de buracos, nas vizinhanças da região de depleção, estabelece uma barreira de potencial, conforme se mostra na Figura 2.

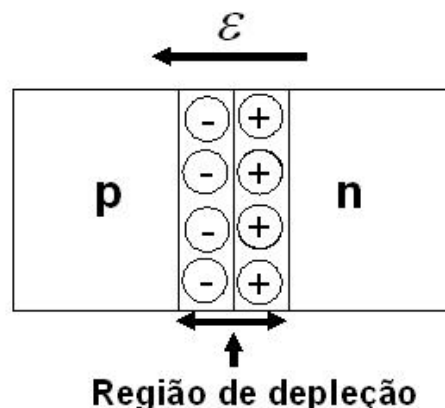


Figura 2 - Representação de uma junção retificadora pn, polarização direta (região n polarizada negativamente e p positivamente). Em destaque a região de depleção também conhecida com região de carga espacial. O campo elétrico (ϵ) é criado na região de depleção corresponde a uma diferença de potencial entre o lado n e p.

Polarizando-se indiretamente a junção (região n polarizada positivamente e p negativamente), a largura da região de depleção aumenta, o que impossibilita à circulação de corrente de condução. Tal fato origina a ação retificadora da junção. Quando a junção é polarizada diretamente, a largura da região de depleção é reduzida e ocorre o transporte de cargas.

Tang e VanSlyke construiriam um dispositivo constituído de dois filmes finos orgânicos com propriedades semelhantes às apresentadas pelos materiais semicondutores inorgânicos. Para isso foi utilizado um filme fino de diamina, Figura 3, como transportador de buracos (HTL) e um filme fino de tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio (Alq_3), como transportador de elétrons (ETL) e camada emissora. O dispositivo orgânico foi construído pela evaporação dos materiais orgânicos sobre um substrato de vidro recoberto por um filme fino de óxido de índio dopado com estanho (ITO) que funciona como ânodo e por fim um filme fino de Mg:Ag como cátodo. Tal configuração ficou conhecida como OLED Kodak (ambos os pesquisadores trabalhavam na Eastman Kodak). No referido artigo foi usada, pela primeira vez, a denominação de “Organic Light Emitting Diode” (OLED). Desde então vários laboratórios e empresas vêm investindo na pesquisa de novos materiais orgânicos, com o objetivo de

entender e otimizar os processos que governam o funcionamento dos OLEDs.

Neste contexto, também o Laboratório de Optoeletrônica Molecular da PUC-Rio (LOEM), em parceria com diversos laboratórios, vem desenvolvendo pesquisas na fabricação de novos dispositivos orgânicos bem como no estudo dos mecanismos que governam o funcionamento dos OLEDs.

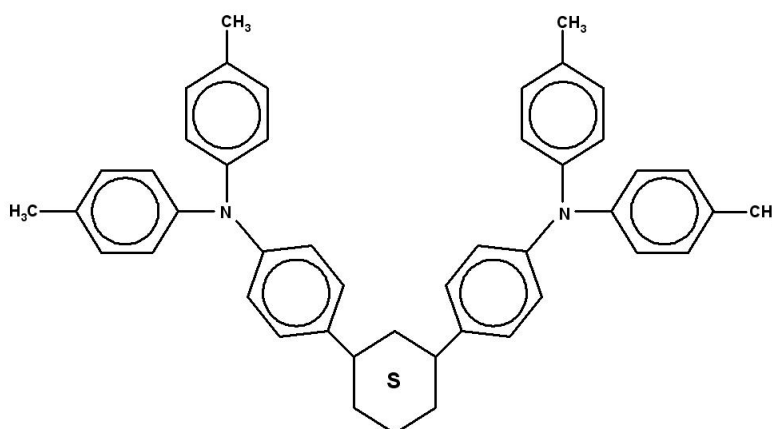


Figura 3 - Molécula orgânica, diamina, utilizada como HTL no trabalho de Tang e VanSlyke.

1.2. OLEDs

Na seção anterior, vimos que os diodos orgânicos emissores de luz apresentam um mecanismo de funcionamento parecido com os dos LEDs. No caso dos LEDs são utilizados materiais semicondutores inorgânicos, tipo p e n. Para os OLEDs são utilizados materiais orgânicos com propriedades parecidas com as dos semicondutores p e n, mas são chamados de HTL (Hole transporting Layer) e ETL (Electron transporting layer).

Dentro da classe dos OLEDs existem dois grandes grupos, os SMOLEDs (*Small Molecule Organic Light Emitting Diodes*) e o POLEDs (*Polymer Organic Light Emitting Diodes*). O crescimento dos filmes finos

orgânicos de pequenas moléculas é realizado utilizando técnicas de evaporação térmicas em vácuo, que será mais bem detalhada na seção do procedimento experimental. Para a deposição de filmes finos poliméricos podem ser usadas as seguintes técnicas:

a) Eletroquímicas [8]:

Os filmes poliméricos são depositados sobre um eletrodo (por exemplo, o óxido de índio dopado com estanho - ITO), por via galvanostática em uma célula eletroquímica com dois eletrodos, onde um dos eletrodos é o substrato. Na célula são colocadas duas soluções; uma de eletrólito e outra do monômero que se deseja polimerizar. É então aplicada uma densidade de corrente que é mantida constante. Com isso sobre um dos eletrodos o material se polimeriza. A espessura do filme é controlada pelo tempo de deposição.

b) *Casting*:

Neste método a solução é espalhada sobre um substrato utilizando uma pipeta, em seguida o solvente é evaporado com o auxílio de uma estufa. Pode-se variar a espessura do filme realizando várias vezes a deposição sobre o mesmo substrato ou aumentando a concentração da solução polimérica.

c) *Spin coating*:

A solução polimérica é depositada sobre um substrato e por meio de centrifugação é eliminado o excesso de solução da superfície. A espessura do filme pode ser controlada pela velocidade de rotação, tempo de rotação e concentração da solução. Pode-se depositar diretamente o polímero ou realizar o processo de polimerização após a deposição.

As técnicas utilizadas para a obtenção de filmes finos orgânicos, são mais simples que as utilizadas para a produção de LEDs. Para depositar filmes finos semicondutores podem ser usados, por exemplo, a técnica de

sublimação em espaço fechado (CSS) ou a *Atomic Layer Chemical Vapor Deposition* (ALCVD), pois estes filmes necessitam de um crescimento epitaxial para garantir que os defeitos na rede cristalina não prejudiquem a eficiência do dispositivo. Para os LEDs é importante que o parâmetro de rede do substrato bem como dos materiais envolvidos apresentem um bom casamento de rede (as distâncias interatômicas das redes cristalinas devem ser parecidas), muitas vezes os filmes são crescidos sobre silício. No caso dos OLEDs tal preocupação não se justifica, uma vez que os mecanismos de EL molecular são vinculados a um estado desordenado (amorfo) presente nos filmes orgânicos. Dessa forma é possível o crescimento de dispositivos sobre vários tipos de superfícies e com grandes áreas.

A partir de agora todas as vezes que estivermos falando de OLEDs, estamos nos referindo a SMOLEDs, que é o tema central deste trabalho.

1.3.

Química Supramolecular [9]

O objetivo da Química Supramolecular é possibilitar a manipulação controlada da matéria de modo que seus menores constituintes atuem de forma sinérgica, gerando sistemas moleculares que se comportem como verdadeiras máquinas. Essas novas espécies geradas pela ligação de duas ou mais entidades moleculares são denominadas supermoléculas ou sistemas supramoleculares. Um estágio superior de complexidade pode ser alcançado pela junção de duas ou mais supermoléculas ou sistemas supramoleculares para gerar o que vem sendo denominados de Sistemas Químicos Integrados, que devem ser capazes de executar funções cada vez mais complexas. A evolução dos conceitos pode ser visualizada pela seguinte analogia: "Se as letras fossem os átomos e as palavras moléculas, os sistemas supramoleculares seriam as frases e sentenças e os Sistemas Químicos Integrados os livros". Com o desenvolvimento da Química Supramolecular se espera obter materiais

com propriedades muito melhores ou completamente diferentes daquelas conhecidas.

A Nanotecnologia Molecular é a tecnologia baseada na utilização de novos materiais obtidos por meio do que poderia se denominar engenharia molecular, ou seja, aqueles cujas estruturas apresentam organização a nível molecular. Assim, estão sendo estudadas as propriedades de uma única molécula ou um conjunto pequeno de moléculas, tentando-se descobrir novas propriedades que possam ser exploradas para o desenvolvimento da nanotecnologia. Por exemplo, verificou-se que certos polímeros dopados podem conduzir eletricidade bilhões de vezes mais que o material não dopado [10]. Este fato ilustra o que pode vir a ser a grande revolução que deverá ser provocado pelos avanços nessa nova fronteira da ciência e da tecnologia.

Neste trabalho estaremos utilizando alguns compostos supramoleculares (calixarenos) e constituintes de compostos supramoleculares (BPEB, TPEB e QPEB).

1.4.

Arquitetura e mecanismo de funcionamento dos OLEDs

Os OLEDs baseados em compostos orgânicos moleculares, são construídos a partir da deposição de filmes finos destes materiais em alto vácuo. Na Figura 4 apresentamos uma arquitetura típica de um OLED. Como descrito anteriormente, várias camadas de materiais orgânicos são depositadas sobre um substrato de vidro recoberto com um filme fino de ITO e por fim é depositado um filme fino metálico [7].

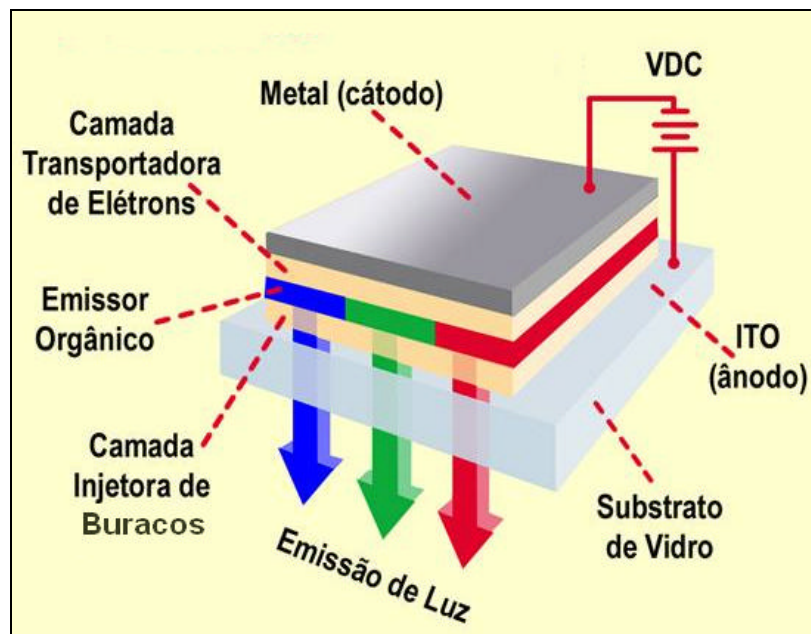


Figura 4 - Estrutura de um OLED típico (Tipo Kodak).

Em geral a cor da emissão dos OLEDs é caracterizada pelo valor do $\text{gap } \pi \rightarrow \pi^*$, distância entre os níveis do HOMO e LUMO (orbitais moleculares) do material orgânico utilizado como camada eletroluminescente. A eficiência quântica desses dispositivos depende, entre outros fatores, da taxa de recombinação e do decaimento radiativo dos éxcitons (par elétron-buraco ligado). Quando pólarons (centros de emissão) negativos e positivos se recombina para formar um éxciton singleto, os *spins* eletrônicos podem apontar na mesma direção (estado de tripleto) ou em direções opostas (estado de singleto). No entanto, segundo a estatística de spins e não considerando efeitos cruzados, apenas os estados excitados de singleto podem decair radiativamente para o estado fundamental, limitando a eficiência máxima em 25% [11]. Recentemente foi mostrado que em complexos lantanídeos ocorre decaimento radiativo do estado singleto-tripeto (eletrofosforescência) [12]. Neste caso, foi detectado que parte da energia transferida do estado tripleto não é totalmente aproveitada pelo íon lantanídeo. Assim, o dispositivo apresenta em seu espectro de emissão a eletrofosforescência do ligante.

Em termos das funções trabalho dos materiais utilizados como eletrodos, do processo de injeção e do transporte de portadores de carga o mecanismo de EL pode ser explicado pelo esquema apresentado na Figura 5 [13], onde é representado um dispositivo simples (monocamada). Nesta configuração, os portadores positivos (buracos) são injetados pelo ânodo e essa injeção depende, em primeira aproximação, da diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ânodo (Φ_A) e a energia do nível HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) (Φ_{HOMO}) do filme orgânico (polimérico ou molécula pequena). Portadores de carga negativa (elétrons), são injetados pelo cátodo e uma melhor ou pior injeção depende da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho do cátodo (Φ_C) e a energia do nível LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) (Φ_{LUMO}). Uma vez injetados no material, os portadores de carga dão origem a pólarons positivos e negativos que são transportados pelo efeito do campo elétrico até atingirem seu contra eletrodo, ou recombinarem em um único segmento formando um éxciton singlete, ou serem aprisionados em armadilhas de cargas (*traps*) dispostas no material. No caso de formação de éxcitons, estes podem decair radiativamente emitindo luz.

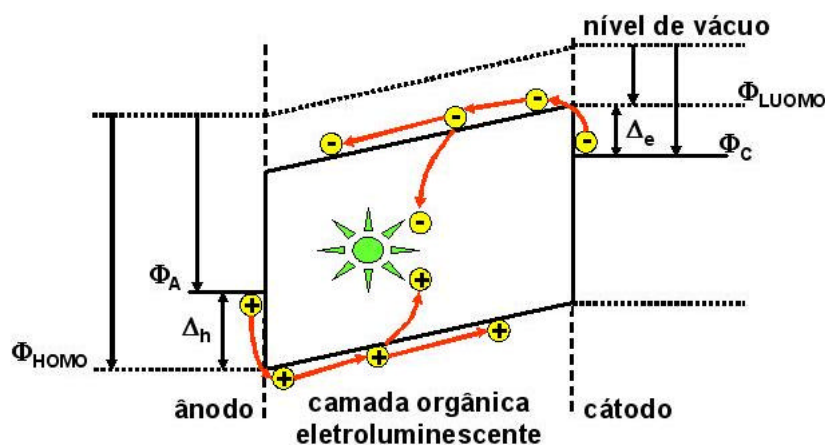


Figura 5 - Esquema simplificado do mecanismo da eletroluminescência. Φ_A : função trabalho do ânodo, Φ_C : função trabalho do cátodo, Δ_e : barreira de potencial para a injeção de elétrons, Δ_h :barreira de potencial para a injeção de buracos.

As moléculas mais utilizadas como camada transportadora de buracos, são o TPD (N,N'-difeníl-N,N-bis[3-metilfenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina) e o NPB (N,N'-Bis(naftaleno-1-y)-N,N'-bis(fenil)benzidine) [7, 12, 15] ou, como é mostrado no presente trabalho, pode ser utilizado o MTCD (1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difenílhidrazona) [14]. As estruturas das moléculas usadas como HTL são mostradas na Figura 6.

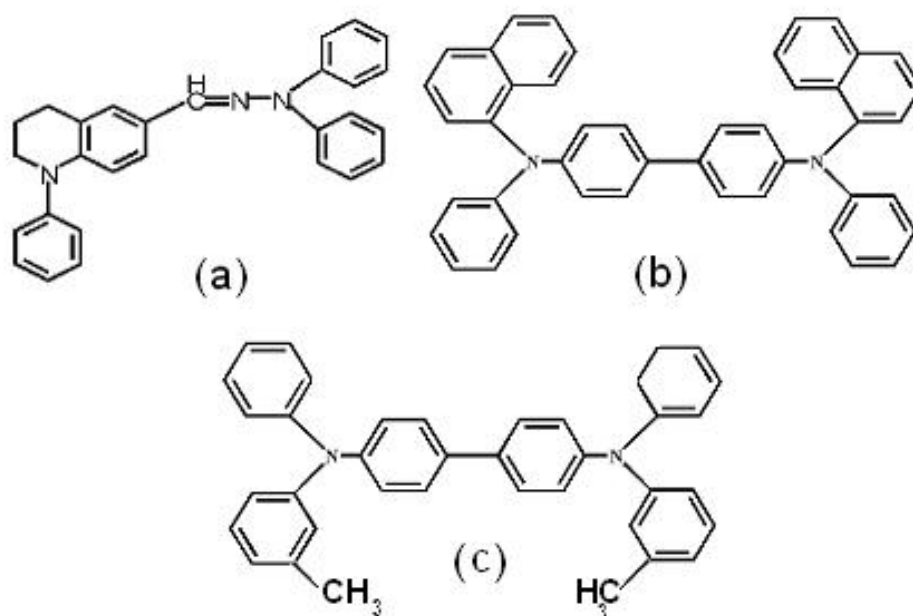


Figura 6 - Estrutura molecular dos materiais orgânicos HTL; a) MTCD, b) NPB e c) TPD.

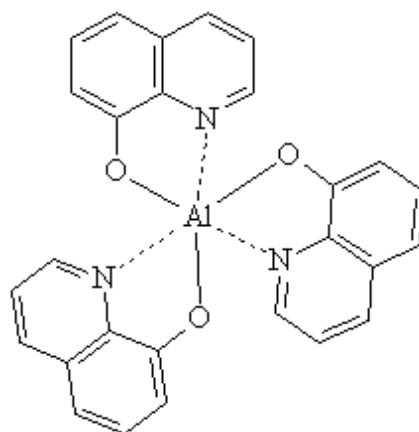


Figura 7 - Estrutura molecular do Alq₃, material luminescente e transportador de elétrons.

Como camada transportadora de elétrons e muitas vezes também como camada luminescente, é utilizado o Alq₃ (tris-[8-hidroxiquinolinolato] de alumínio) [7], que possui uma emissão centrada em 520 nm (região verde de espectro eletromagnético) e cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 7.

Tais materiais orgânicos são depositados em forma de filme em um sistema de alto vácuo ($\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr) com uma taxa de deposição em torno de 0.5-1 Å/s.

1.5.

Injeção de portadores

As características dos OLEDs são fortemente dependentes das propriedades dos injetores de carga. Assim, um ótimo balanço da taxa de recombinação depende muitas vezes das energias interfaciais metal/orgânico, Figura 8. Para conseguir uma boa taxa de recombinação se faz necessário utilizar materiais que apresentem uma alta função trabalho para a injeção de buracos e materiais com uma baixa função trabalho para a injeção de elétrons. Além disso, outras propriedades devem ser levadas em conta, como por exemplo, boa resistência à degradação pela temperatura e estabilidade química. Nos dispositivos existem duas classes de materiais injetores: injetor de elétrons e injetor de buracos.

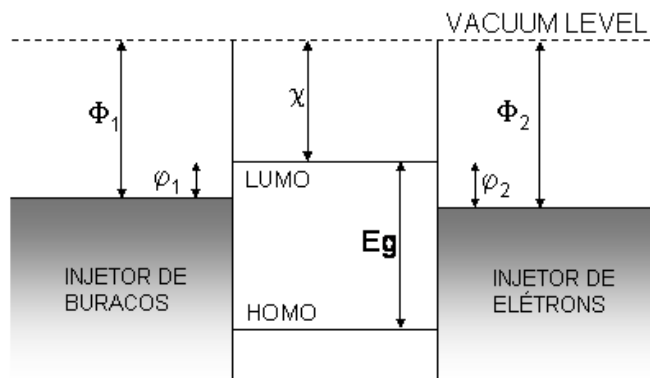


Figura 8 - Diagrama de energia mostrando as barreiras de potencial para a injeção de portadores em um material orgânico. Onde Φ_1 e Φ_2 são as funções trabalho dos injetores de buracos e de elétrons respectivamente, ϕ_1 e ϕ_2 são as barreiras de potencial na interface injetor/orgânico, χ é a eletroafinidade do sistema orgânico e HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) são orbitais moleculares.

1.5.1.

Materiais injetores de elétrons

Nos OLEDs a injeção de elétrons do cátodo nas camadas orgânicas é feita através de um filme fino metálico depositado sobre estas. Com isso a procura de materiais que apresentem boas características eletro ópticas tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisas. As propriedades e características dos OLEDs são fortemente dependentes do processo de injeção dos portadores de carga. Usando metais e ligas com baixa função trabalho a injeção de elétrons é incrementada e assim as tensões aplicadas podem ser reduzidas. Na Tabela 1 são apresentados vários materiais e suas funções trabalho. Um cátodo muito utilizado é a liga Mg:Ag (relação atômica 10:1). O Mg é um metal com baixa função trabalho ($F_2=3.66$ eV) o que o torna ideal para a injeção de elétrons nas camadas orgânicas. No entanto, é suscetível a oxidação. A incorporação de Ag, formando um filme de Mg:Ag, retarda estes processos de degradação [7]. O Al é outro metal que é muito utilizado na fabricação de

OLEDs. Embora o Al tenha uma função trabalho $F_2=4.20$ eV, maior que a do Mg, a facilidade de depositar os filmes de Al em relação à dificuldade encontrada na deposição de filmes de Mg:Ag, faz com que o Al seja mais utilizado para fins de pesquisa. As propriedades dos OLEDs fabricados com o Al como injetor de elétrons podem ser melhoradas, no que se refere à injeção de elétrons, pela deposição de uma ou duas monocamadas de fluoreto de lítio (LiF) entre o filme orgânico ETL e o filme de Al [15, 16]. No que se refere à deposição dos filmes metálicos, estes são depositados por evaporação térmica em alto vácuo (10^{-6} Torr), sendo que a liga Mg:Ag é co-evaporada a partir de duas fontes separadas. As taxas de deposição tanto para o Mg:Ag ou Al são, em geral, de 2-3 Å/s [7].

Tabela 1 - Valores da função trabalho (F_2 na Figura 8) para diversos metais.

Material	Função trabalho F_2 (eV)
Mg	3,66
In	4,12
Ag	4,16
Al	4,20
Cu	4,65
Au	5,10

1.5.2.

Materiais utilizados como injetores de buracos

Uns dos possíveis materiais utilizados como anodo nos OLEDs é o óxido de índio dopado com estanho (ITO) combinando as propriedades de transparência próprias de um óxido com as propriedades de condução elétrica, tendo mostrado uma boa eficiência na injeção de buracos nos materiais orgânicos.

A rede cristalina do $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ é cúbica do tipo bixbyte [17] que por sua vez é formada por uma sub-rede cúbica de face centrada de íons de índio, onde três quartos dos interstícios tetraédricos são ocupados por íons de oxigênio e um quarto permanece vazio. Os íons de estanho substituem os átomos de índio. A disposição desses vazios define um modelo que se repete com um parâmetro de rede igual a 10,118 Å. A Figura 9 mostra uma representação da célula unitária do ITO.

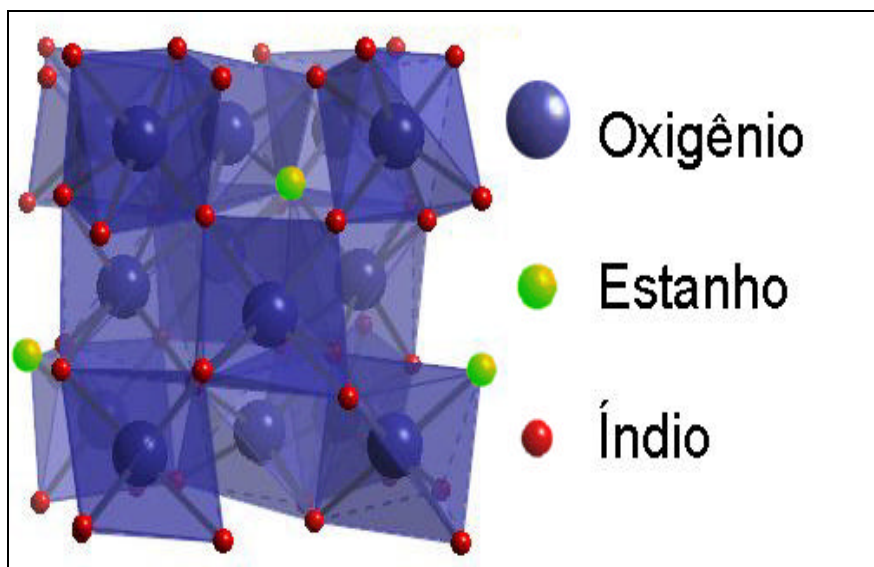


Figura 9 - Representação da célula unitária do ITO.

O óxido de índio estequiométrico tem $\text{In}:5s$ (estado ativado) formando a banda de condução e a banda de valência está preenchida com $\text{O}^{2-}:2p$ (estado ligado), sendo a banda proibida de 3,5 eV. A Figura 10 apresenta o diagrama de bandas do ITO [17]

Os filmes de In_2O_3 geralmente são encontrados no estado reduzido e representados através da fórmula $\text{In}_2\text{O}_{3-2x}$, onde x representa a ausência de íons de oxigênio (vacâncias de oxigênio) nos interstícios tetraédricos da sub-rede cúbica de face centrada do índio. A vacância de oxigênio é cercada por $\text{In}^{+3}:5s$ que se estabiliza em $\text{In}:5s$ por falta de ligação covalente com a ausência do íon O^{2-} , Figura 10. Jarzebski [18] sugere um nível doador de dois elétrons em torno de 0,03 eV abaixo da banda de condução para pequenas quantidades de vacâncias de oxigênio. Para

altas concentrações de vacâncias as bandas de impureza formadas sobrepõem a banda de condução, produzindo um semiconductor degenerado. O perfil da densidade de estados mostra o nível de Fermi pouco abaixo da banda de condução para baixas concentrações de vacâncias de oxigênio.

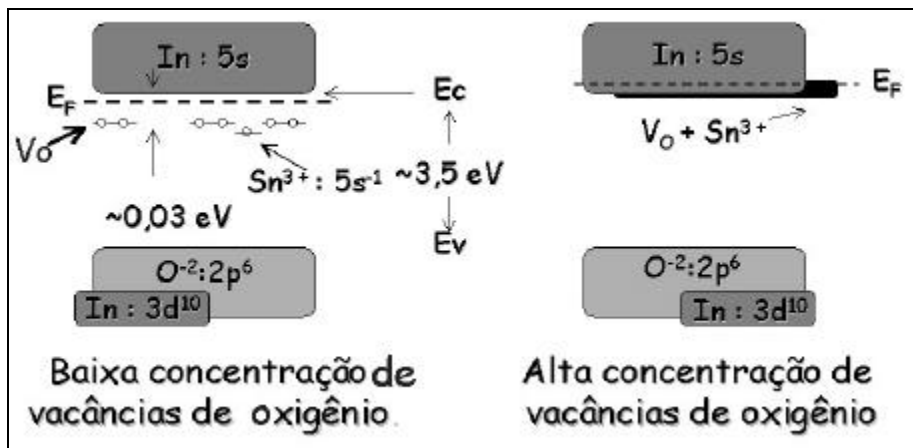


Figura 10 - Diagrama de bandas do ITO [17], V_O corresponde aos elétrons gerados pelas vacância de oxigênio.

A concentração de elétrons de condução é função da concentração de vacâncias. O In_2O_3 também apresenta mobilidade do íon O^{2-} , o que o classifica como um condutor misto. A condução do íon O^{2-} é relevante quando a concentração de vacâncias de oxigênio é alta; no entanto, sua condução é insignificante quando comparada à condução do elétron.

O In_2O_3 pode ser dopado com uma impureza doadora pela substituição do índio por estanho. Como em um semiconductor convencional, o átomo doador tem carga nuclear maior, havendo uma estabilização do nível $\text{Sn}:5s$ pouco abaixo da banda de condução. Este nível difere do nível doador de dois elétrons das vacâncias de oxigênio, por ser um nível doador de um elétron. Em filmes de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, tanto as vacâncias de O_2 como os átomos doadores (Sn) contribuem para a condução de elétrons.

Os filmes de ITO apresentam uma alta transmitância no visível (400 - 700 nm, >85%) e uma alta refletância no infravermelho próximo (770 - 3000 nm, >90%). A alta transmitância no visível se deve ao valor de

sua banda (3,50 eV). O ITO apresenta também alta reflexão ao infravermelho, para energias inferiores a 2 eV. Isto se deve ao grande número de portadores de cargas (elétrons no caso do ITO), que funcionam como centros espalhadores, refletindo a radiação incidente [19]

A morfologia da superfície é também um aspecto que influencia as propriedades ópticas dos filmes e é determinada no processo de fabricação [20].

Além do ITO outros materiais podem ser utilizados com injetores de buracos, como por exemplo, o TO (óxido de estanho) que pode ser dopado com Sb ou F (FTO) e ultimamente o ZnO (óxido de zinco) que pode ser dopado com Ga ou Al (AZO).

Em alguns trabalhos foi mostrado que o TO têm uma estabilidade química e térmica melhor que as apresentadas pelo ITO, além de ser um material relativamente mais barato [21, 22], mas em contrapartida sua resistividade é maior.

O ZnO apresenta um função trabalho mais alta que a do ITO, isto melhora a injeção de portadores, reduzindo a tensão de trabalho do dispositivo [23].

O ZnO e o TO podem ser obtidos pelas mesmas técnicas que o ITO, sendo elas: pulverização catódica, deposição térmica (resistiva ou por feixe de elétrons) e até mesmo por meios químicos.

Na Tabela 2 apresentamos os valores da função trabalho F_1 para alguns TCOs (óxidos transparentes condutores) usados com contato em dispositivos orgânicos. Materiais: FTO (óxido de estanho dopado com flúor), ITO e AZO (óxido de zinco dopado com alumínio).

Tabela 2 - Valores da função trabalho (F_1 na Figura 8) para 3 óxidos condutores transparentes [24, 25].

Material	Função trabalho F_1 (eV)
FTO	4,40
ITO	4,50
AZO	4,70

1.6.**Referências bibliográficas do capítulo 1**

[1] Destriau G. e Saddy J, Journal de Phisique et le Radium, (1) (1945) 12.

[2] Kasha M, Chem. Rev. 41 (2) (1947) 401.

[3] Bernanose A, Comte M. e Vouaux P, Journal de Chimie Physique et Physuci-Chimie Biologique, 50 (1) (1953) 64.

[4] Pope M, Magnante P. e Kallmann H. P, J. Chem. Phys. 38 (8) (1963) 2042.

[5] Kallmann H. e Pope M, Rev. Sci. Instrum. 29 (11) (1958) 993.

[6] Kallmann H e Pope M, J. Chem. Phys. 30 (2) (1959) 585.

[7] Tang C. W. e VanSlykes S. A, Appl. Phys. Lett. 51 (12) (1987) 913.

[8] L. Micaroni, D. et al. J. Sol. State Electrochem 3 (199) 352.

[9] K. Araki. Página desenvolvida pelo Grupo de Química Supramolecular, USP. Acesso em: 13 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/koiaraki/index.htm>>.

[10] C. K. Chiang et al. Phys. Rev. Let. 39 (1977) 1098.

[11] M. Pope e C. E. Swenberg, Electronic Processes in Organic Crystals (Oxford University Press, Oxford, 1982).

[12] R. Reys et al, Thin Solid Films, 469-470 (2004) 59.

[13] W. Brütting, S. Berleb e A. G. Mückl, Devices physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials, Organic Elc. 2 (2001) 1.

[14] R. Reys et al. Thin Solid Films, 23 (2002) 420.

[15] L. S. Hung, C. W. Tang e M. G. Mason, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 152.

[16] M. Matsumura, K. Furukawa e Y. Jinde, Thin Solid Films, 331 (1998) 96.

[17] J.C.C. Fan e J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. 48 (8) (1977) 3524.

[18] Z. M. Jarbebski, Phys. Stat. Sol. (a), 71(13) (1982) 14.

[19] I. Hamberg e C. G. Gramqvist, J. Appl. Phys. 11 (1986) 123.

[20] L. R. Cruz et al. Mat. Res. Bull. 39 (7-8) (2004) 993.

[21] C. Jan Chao, K. Ru Chuang e S. Na, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 19.

[22] A. R. Schlömann, D. W. Floed, R. M. Smuldus e G. Hadzijsamm, App. Phys. Lett. 69 (1996) 12.

[23] X. T. Hao et al, Semicond. Sci. Technol. 21 (2006) 48.

[24] Junqing Zhao, Shijie Xie, Shenghao Han, Zhiwei Yang, Lina Ye e Tianlin Yang, Synth. Met, 114 (3) (2000) 251

[25] Qiquan Qiao, J. Beck, R. Lumpkin, J. Pretko e J. T Mcleskey Jr, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 1034.