

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO – FATEC-SP**  
**CURSO DE MATERIAIS, PROCESSOS E COMPONENTES**  
**ELETRÔNICOS**

**JOSÉ IGOR BALBINO DE MORAES**

**Estudo da Camada de *TCO* e de *PVK* em dispositivos *OLEDs* e**  
**Elaboração de um Reator de UV-Ozônio**

**SÃO PAULO**

**Dezembro / 2013**

**JOSÉ IGOR BALBINO DE MORAES**

**Estudo da Camada de *TCO* e de *PVK* em dispositivos *OLEDs* e  
Elaboração de um Reator de UV-Ozônio**

Trabalho de conclusão do Curso, apresentado  
para obtenção do grau de TECNÓLOGO no  
Curso de Tecnologia em Materiais, Processos  
e Componentes Eletrônicos da Faculdade de  
Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP.

**SÃO PAULO**

**Dezembro / 2013**

**JOSÉ IGOR BALBINO DE MORAES**

**Estudo da Camada de *TCO* e de *PVK* em dispositivos *OLEDs* e  
Elaboração de um Reator de UV-Ozônio**

Trabalho de conclusão do Curso, apresentado  
para obtenção do grau de TECNÓLOGO no  
Curso de Tecnologia em Materiais, Processos  
e Componentes Eletrônicos da Faculdade de  
Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP.

Orientadores: Dr. Emerson Roberto Santos  
Prof. Dr. Victor Sonnenberg

**SÃO PAULO**

**Dezembro / 2013**

**“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”**

**Ayrton Senna**

## DEDICATÓRIA

**Esse trabalho é dedicado a todas as pessoas que me apoiaram e me ajudaram durante esses anos de graduação, especialmente meus pais *João* e *Mariazinha* e meu irmão *João Paulo* e sua esposa *Juliana*.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois sem ele nada disso seria possível.

Agradeço ao Dr. Emerson Roberto Santos e ao Prof. Dr. Victor Sonnenberg, por terem me dado todo o apoio, dedicação, orientação, confiança e tudo o que foi preciso para que esse trabalho pudesse ter sido executado.

Agradeço ao Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a todos que lá trabalham por tanto ajudarem em todos os aspectos, em especial a Profa. Dra. Wang Shu Hui, aos alunos Erick Guerra, Ivan Rodrigues Costa e Satoru Yoshida.

Ao Instituto de Energia e Meio Ambiente da Universidade de São Paulo, em especial ao Dr. Elvo Calixto Burini Junior, pelas boas ideias, colaborações e ajudas durante o trabalho.

Ao Grupo de Eletrônica Molecular da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo apoio e utilização da câmara de metalização, em especial ao Dr. Roberto Koji Onmori e Dr. Gerson dos Santos.

Ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas do Departamento de Física, em especial a Profa. Dra. Márcia Akemi Yamasoe, pelo empréstimo dos equipamentos espectrorradiômetro e o medidor de ozônio.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Engenharia de Materiais e Metalurgia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela ajuda nas medições de AFM.

E a todos que de alguma forma foram responsáveis pela minha formação, todos os docentes da Fatec-SP e todos os amigos e companheiros de classe que passamos horas e horas estudando juntos, Muito Obrigado!

## RESUMO

Neste trabalho são apresentados o desenvolvimento ou otimização de diferentes etapas necessárias para a produção de dispositivos OLEDs, como: montagem de um novo reator de UV-Ozônio utilizado para tratamento oxidativo de TCOs usados em dispositivos OLEDs, funcionalização de uma câmara glove box para montagem parcial dos OLEDs, montagem de dispositivos OLEDs com arquitetura *TCO/PEDOT:PSS/PVK/Alq<sub>3</sub>/Al*, variando o tipo de TCO e a concentração de solvente orgânico no polímero PVK.

O desempenho do novo reator de UV-Ozônio, que utiliza um tubo de ignição obtido de uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão de 80 watts foi comparado com outro reator de UV-Ozônio de 400 watts. O novo reator revelou-se mais eficiente, porque não apresentou vazamentos e em análises apresentou melhor resultado.

Dispositivos OLEDs foram montados em ambiente aberto variando a concentração do PVK em solvente orgânico de 1,2,4-triclorobenzeno em: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/ml . Os resultados mostraram menor tensão de limiar nos dispositivos com 5 g/ml.

A partir desta melhor concentração, dispositivos OLEDs foram montados utilizando ITO e FTO como eletrodos anodos no interior da glove box e também em ambiente aberto. Os resultados revelaram melhores desempenhos para os dispositivos montados no interior desta câmara, pois ocorreu redução da tensão de limiar e melhor luminosidade dos dispositivos.

Na alternância da camada de TCO foram utilizados ITO de 8 e 15  $\Omega/\square$  e FTO de 10 e 61  $\Omega/\square$ . Os dispositivos que apresentaram melhores desempenhos foram os OLEDs com o ITO de 15  $\Omega/\square$ , pois apresentaram maior transmitância, menores resistência elétrica, rugosidade e tensão de limiar com tempo de vida estendido.

## ABSTRACT

In this work different studies are presented, as: assembly of a new UV-Ozone reactor used for oxidative treatment of TCOs used in OLEDs devices, functionalization of a glove box chamber for partial assembly of OLEDs, manufacturing of OLEDs devices with architecture: *TCO/PEDOT:PSS/PVK/Alq<sub>3</sub>/Al* varying of TCO type and the organic solvent concentration in the PVK polymer.

The performance of new UV-Ozone reactor, that it use a ignition tube obtained from a high pressure mercury vapor lamp of 80 watts was compared with another UV-Ozone reactor of 400 watts. The new reactor revealed better efficiency because it did not present leaks and in analyses it presented also better result.

OLEDs devices were mounted at opened room varying the concentration of PVK in organic solvent as 1,2,4-trichlorobenzene in: 5, 10, 15, 20, 25 and 30 mg/ml. The results showed lowest threshold voltage for devices with 5 mg/ml.

This better concentration was used for OLEDs devices with ITO and FTO as electrode anodes inside and outside the glove box. The results revealed better performances for devices mounted inside this chamber, because it promoted reduction of the threshold voltage and better luminosity of devices.

In the interchange of TCO layer were used ITO of 8 or 15  $\Omega/\square$  and FTO of 10 or 61  $\Omega/\square$ . The devices that presented better performance were OLEDs with the ITO of 15  $\Omega/\square$ , because they presented higher transmittance, lowest electrical resistance, lowest threshold voltage, lowest roughness and higher luminosity with extended lifetime.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM – Microscopia de força atômica

Alq<sub>3</sub> – tris(8-hidroxiquinolina)alumínio

C – Carbono

CaO – Óxido de cálcio

cd - Candela

CES – Consumer Electronics Show

cm – Centímetro

Eng. – Engenharia

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

ETL – Camada transportadora de elétrons

eV – Elétron-volt

FTO – Óxido de estanho e flúor

H – Hidrogênio

HCl – Ácido clorídrico

HD – Disco rígido (*hard disk*)

HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

HTL – Camada transportadora de lacunas

I – Corrente elétrica

ITO – Óxido de índio e estanho

LCD – Display de cristal líquido

LED – Diodo emissor de luz

lm – Lumens

LME – Laboratório de microeletrônica

LUMO – Orbital molecular não ocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

LVMAP – Lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão

MEH-PPV – poli(2-metoxi, 5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno)

mg – Miligrama

min. - Minuto(s)

ml – Mililitro

mm – Milímetro

MTCD – 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difenilhidrazona

N – Nitrogênio

nm – Nanômetro

NPB – N, N'-Bis (naftaleno-1-y)-N, N'-bis(fenil)benzidina

O<sub>2</sub> – Molécula de oxigênio

O<sub>3</sub> – Ozônio

OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV – poli[2-metóxi-5-(3,7-dimetil-octiloxi)-1,4-fenilenovinileno]

OLED – Diodo orgânico emissor de luz

OMS – Organização Mundial da Saúde

PA – Para análise

PEDOT:PSS – Poli-(3,4-etilenodioxitiofeno):poli-(estirenosulfonado ácido)

PET – Polietileno tereftalato

ppb – Partes por bilhão

ppm – Partes por milhão

PPV – Poli(fenileno vinileno)

PVK – Poli(9-vinilcarbazol)

p<sub>z</sub> – Orbital hibridizado

RPM – Rotação por minuto

TCO – Óxido transparente condutivo

TPD – N, N'-difenil-N, N'-bis [3-metilfenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina

TV – Televisor

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-visível

V – Volt

W – Watt

Zn – Zinco

$\pi$  – Pi

$\pi^*$  – Elétrons no estado de condução

$\sigma$  – Sigma

$\Phi_{\text{HOMO}}$  – Orbital molecular ocupado de maior energia do conjunto polimérico

$\Phi_{\text{LUMO}}$  – Orbital molecular não ocupado de menor energia do conjunto polimérico

$\Phi_{\text{A}}$  – Função trabalho do eletrodo anodo (TCO)

$\Phi_{\text{C}}$  – Função trabalho do eletrodo catodo (metal)

$\Delta_e$  – Barreira energética para injeção de elétrons

$\Delta_h$  – Barreira energética para injeção de lacunas

$\Omega$  – Ohm

$\Omega.\text{cm}$  – Ohm centímetro

$\Omega/\square$  – Ohm por quadrado

$\mu\text{L}$  – Micro litro

% – Porcentagem

$^{\circ}\text{C}$  – Graus Celsius

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

**Figura 1** - Primeira câmera digital com *display* em *OLED*, modelo *EasyShare* LS633, da *Kodak*.

**Figura 2** - Primeiro aparelho de TV em *OLED*, modelo XEL-1 fabricado pela *Sony*.

**Figura 3** - Tela em *OLED* flexível, da marca *Sony*.

**Figura 4** - TV com tela curva em *OLED* fabricada pela *Samsung*.

**Figura 5** – Lâmpadas: (a) incandescente, (b) fluorescente compacta e (c) *LED* inorgânico.

**Figura 6** – (a) Primeira lâmpada *OLED* do mundo criada pela *OSRAM* e (b) exemplo futurístico de iluminação de ambiente utilizando *OLED* (janelas de vidro inteiras).

**Figura 7** – Carro conceito da montadora multinacional alemã *Audi*, que mostra parte da própria carroceria emitindo luz.

**Figura 8** – Arquitetura de um dispositivo *OLED*.

**Figura 9** – Ligação de átomos de carbono.

**Figura 10** – Diagrama de bandas de energia para os materiais: (a) isolantes, (b) semicondutores e (c) condutores.

**Figura 11** – Estrutura de polímeros conjugados: (a) poliacetileno; (b) poli(para fenileno vinileno) (c) politiofeno.

**Figura 12** – Dupla ligação entre dois átomos de carbono. Observa-se que os orbitais híbridos  $sp^2$  são sobrepostos frontalmente para a formação de uma ligação  $\sigma$ . Os orbitais remanescentes  $p_z$  formam a ligação  $\pi$  por aproximação lateral.

**Figura 13** – Mecanismo de emissão: (1) – injeção dos portadores negativos e positivos. (2) – condução da carga na forma de pólarons negativos e positivos. (3) – formação do éxciton. (4) – emissão da luz.

**Figura 14** - Tubos de descarga de lâmpadas de vapor de mercúrio a alta pressão com potências distintas.

**Figura 15** - Reator de UV-Ozônio.

**Figura 16** - *Glove box* com todos os acessórios.

**Figura 17** - *Spinner* montado com motor de disco rígido (*HD*).

**Figura 18** - Estrutura dos dispositivos utilizados neste trabalho.

**Figura 19** - Sequência de processo para a definição da região do eletrodo anodo.

**Figura 20** - Limpeza de lâminas: (a) lâminas com as trilhas; (b) porta-amostras com as lâminas e (c) frasco contendo as lâminas durante o banho ultrassônico.

**Figura 21** - Aparato de UV-Ozônio com lâmpada de 400 watts: (a) porta-amostra; (b) visão interna do reator com o tubo de descarga da lâmpada LVMAP e ventilação e (c) refletor utilizado como reator de UV-Ozônio.

**Figura 22** - Reator de UV-Ozônio com lâmpada de 80 watts.

**Figura 23** - Deposição de *PEDOT:PSS* sobre a lâmina de vidro/*TCO*, utilizando o *spinner HD*.

**Figura 24** - Estrutura do dispositivo após a corrosão parcial do filme de *PEDOT:PSS*.

**Figura 25** - (a) balança analítica e (b) frasco selado com papel alumínio contendo o polímero emissor, solvente orgânico e o agitador magnético.

**Figura 26** - Estrutura do dispositivo após a remoção parcial do filme de *PVK*.

**Figura 27** - Estrutura do dispositivo após a deposição da camada de *Alq<sub>3</sub>*.

**Figura 28** - (a) Câmara de metalização e (b) máscara mecânica.

**Figura 29** - Estrutura do dispositivo final, após a deposição do alumínio.

**Figura 30** - Área ativa de 9 x 9 mm de um dispositivo *OLED* que apresenta sinais de degradação (pontos escuros).

**Figura 31** - Estrutura do dispositivo final, após a etapa de encapsulamento.

**Figura 32** - Espectrofotômetro de *UV-Vis*.

**Figura 33** - Espectro eletromagnético.

**Figura 34** - Leitura dos pontos em que as pontas de prova do multímetro digital são colocadas para medição da resistência elétrica dos filmes de *TCO*/vidro.

**Figura 35** - Câmera webcam com lente de aumento utilizada para análise de ângulo de contato.

**Figura 36** - Painel frontal do monitor de ozônio.

**Figura 37** - Espectrorradiômetro com cabo de fibra óptica e saída USB.

**Figura 38** - Fonte de energia utilizada para obtenção das curvas de corrente elétrica x tensão dos dispositivos *OLEDs*.

**Figura 39** - Colorímetro para obtenção da luminância dos dispositivos *OLEDs*.

**Figura 40** - Gotícula de *PEDOT:PSS* depositada sobre a superfície do *ITO*/vidro: (a) sem tratamento; (b) 5 min. (reator de 80 W); (c) 10 min. (reator de 80 W); (d) 20 min. (reator de 80 W) e (e) 5 min. (reator de 400 W).

**Figura 41** - Medidas de ângulo de contato médio das gotículas de *PEDOT:PSS* sobre a superfície das amostras de *ITO*/vidro com o desvio padrão.

**Figura 42** - Medições de ângulo de contato médio com o desvio padrão variando o tempo pós-tratamento das gotículas de *PEDOT:PSS* de 0 até 25 minutos (com intervalos de 5 minutos) sobre a superfície das amostras de *ITO*/vidro.

**Figura 43** - Medições de ângulo de contato médio com o desvio padrão variando o tempo pós-tratamento das gotículas de *PEDOT:PSS* de 0 até 10 (com intervalos de 1 minuto) minutos sobre a superfície das amostras de *ITO*/vidro.

**Figura 44** - Medidas de ângulo de contato médio utilizando-se um outro aparato de ângulo de contato, variando o tempo pós-tratamento das gotas de *PEDOT:PSS* sobre a superfície das amostras de *ITO*/vidro, com o desvio padrão.

**Figura 45** - Concentração de ozônio no interior do reator com a lâmpada de 80 W.

**Figura 46** - Concentração de ozônio dentro do reator com a lâmpada de 400 W.

**Figura 47** - Espectro de emissão de luz da lâmpada de 80 W.

**Figura 48** - Espectro de emissão de luz da lâmpada de 400 W.

**Figura 49** - Espectro de emissão de raios ultravioletas e visíveis de uma lâmpada germicida fabricada pela Philips.

**Figura 50** - Imagens de AFM e gráfico da rugosidade nas amostras de *FTO*: (a) de  $10 \Omega/\square$  e (b) de  $61 \Omega/\square$ .

**Figura 51** - Imagens de AFM e gráfico da rugosidade nas amostras de *ITO*: (a) de  $8 \Omega/\square$  e (b) de  $15 \Omega/\square$ .

**Figura 52** - Comparação das transmitâncias dos diferentes tipos de *TCOs* depositados sobre vidro.

**Figura 53 (a)** - Curvas de  $I \times V$  dos dispositivos *OLEDs* com 5 mg/ml.

**Figura 53 (b)** - Curvas de  $I \times V$  dos dispositivos *OLEDs* com 10 mg/ml.

**Figura 53 (c)** - Curvas de  $I \times V$  dos dispositivos *OLEDs* com 15 mg/ml.

**Figura 53 (d)** - Curvas de  $I \times V$  dos dispositivos *OLEDs* com 20mg/ml.

**Figura 53 (e)** - Curvas de  $I \times V$  dos dispositivos *OLEDs* com 25 mg/ml.

**Figura 53 (f)** - Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com 30 mg/ml.

**Figura 54** - Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com deposições realizadas dentro da câmara *glove box*.

**Figura 55 (a)** - Curvas de I x V dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *FTO* de 10  $\Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

**Figura 55 (b)** - Curvas de I x V dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *FTO* de 61  $\Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

**Figura 55 (c)** - Curvas de I x V dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *ITO* de 8  $\Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

**Figura 55 (d)** - Curvas de I x V dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *ITO* de 15  $\Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

**Figura 56** - Dispositivos acesos.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela I** - Relação de concentração e massa de *PVK* por solvente 1,2,4-triclorobenzeno.

**Tabela II** - Valores da média, do desvio padrão e da desuniformidade das gotículas de *PEDOT:PSS* na lâmina de *ITO*/Vidro.

**Tabela III** - Média dos valores de resistência elétrica dos filmes de TCOs com os desvios padrões.

**Tabela IV** - Valores médios com desvios padrões dos picos relacionados com as rugosidades para diferentes tipos de *TCOs*.

**Tabela V** - Valores de tensões de limiar ( $V_{th}$ ) dos dispositivos *OLEDs* com diferentes concentrações de *PVK* no solvente 1,2,4-triclorobenzeno.

**Tabela VI** - *OLEDs* com diferentes *TCOs*, faixas de corrente elétrica e tensão com respectiva luminância.

**Tabela VII** - Valores de tensões de limiar ( $V_{th}$ ) dos dispositivos *OLEDs* com diferentes *TCOs* e com deposições dentro e fora da câmara *glove box*.



## ÍNDICE

**Dedicatória**

**Agradecimentos**

**Resumo**

**Abstract**

**Lista de abreviaturas e símbolos**

**Lista de ilustrações**

**Lista de tabelas**

### **Capítulo 1 – Introdução**

1.1 História e evolução dos <i>OLEDs</i> .....	1
1.2 Justificativa .....	4
1.3 Objetivo .....	7
1.4 Descrição do trabalho .....	8
1.5 Referências do Capítulo 1 .....	8

### **Capítulo 2 – Teoria**

2.1 Arquitetura dos dispositivos <i>OLEDs</i> .....	10
2.2 Princípio de funcionamento do dispositivo <i>OLED</i> .....	12
2.2.1 Materiais poliméricos e orgânicos .....	12
2.2.2 Condutividade elétrica dos materiais .....	13
2.2.3 Diagrama de bandas de energia de dispositivo <i>OLED</i> .....	16
2.3 Materiais injetores de carga elétrica e emissores .....	18
2.3.1 Eletrodos anodos utilizando óxidos transparentes condutivos .....	19
2.3.2 Material transportador de lacunas .....	19
2.3.3 Material emissor de luz .....	20
2.3.4 Material transportador de elétrons .....	20
2.3.5 Eletrodos catodos utilizando metais.....	20
2.4 Tratamento superficial do <i>TCO</i> por UV-Ozônio .....	21
2.5 Referências do capítulo 2 .....	22

### **Capítulo 3 – Materiais e métodos**

3.1 Montagem do reator de UV-Ozônio (UV-O <sub>3</sub> ) .....	24
3.2 Operacionalização de uma câmara <i>glove box</i> .....	26
3.3 <i>Spinner</i> montado com motor de disco rígido ( <i>HD</i> ) .....	27
3.4 Montagem dos dispositivos <i>OLEDs</i> .....	28
3.4.1 Substrato vidro/ <i>TCO</i> e a definição da área de contato do eletrodo anodo .....	29
3.4.2 Limpeza química das lâminas .....	31
3.4.3 Tratamento com UV-Ozônio (UV-O <sub>3</sub> ) .....	31
3.4.4 Deposição da camada de <i>PEDOT:PSS</i> .....	33
3.4.5 Deposição da camada de <i>PVK</i> .....	34
3.4.6 Deposição de <i>Alq<sub>3</sub></i> .....	36

3.4.7 Metalização .....	37
3.4.8 Encapsulamento .....	38
3.5 Transmitância dos diferentes filmes de <i>TCO</i> /vidro por espectroscopia de UV-Vis. ....	39
3.6 Resistência elétrica dos filmes de <i>TCO</i> sobre vidro .....	40
3.7 Ângulo de contato do filme de <i>PEDOT:PSS</i> depositado sobre <i>ITO</i> /vidro .....	41
3.8 Concentração de Ozônio nos reatores de UV-Ozônio .....	43
3.9 Espectrorradiômetro .....	44
3.10 Microscopia de força atômica (AFM) .....	44
3.11 Fonte de energia (corrente elétrica – tensão) .....	45
3.12 Colorímetro .....	45
3.13 Referências do capítulo 3 .....	46

## **Capítulo 4 – Resultados**

4.1 Reator de UV-Ozônio .....	47
4.1.1 Análises dos tempos de tratamentos com medições de ângulo de contato .....	47
4.1.2 Análises do tratamento de UV-Ozônio ao longo do tempo com medições de ângulo de contato .....	49
4.1.3 Análise da concentração de ozônio nos reatores com as lâmpadas de 80 e 400 W .....	52
4.1.4 Análises dos espectros de emissão de luz das lâmpadas de 80 e 400 W .....	54
4.2 Estudo dos diferentes tipos de <i>TCOs</i> .....	56
4.2.1 Análises de resistência elétrica .....	56
4.2.2 Análises de microscopia de força atômica (AFM) .....	57
4.2.3 Análises de transmitância por UV-Vis dos diferentes filmes de <i>TCOs</i> .....	59
4.2.4 Análises de curvas de corrente (I) x tensão (V) dos dispositivos <i>OLEDs</i> .....	60
4.3 Referências do capítulo 4 .....	67

## **Capítulo 5 – Conclusões ..... 69**

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 HISTÓRIA E EVOLUÇÃO DOS DISPOSITIVOS *OLEDs*

Na década de 50, o pesquisador francês *André Bernanose*, da Universidade de *Nancy* (França) foi o primeiro a verificar a eletroluminescência em materiais orgânicos, observando a ação da alternância de emissão de luz de corantes orgânicos em contato com o cloreto de magnésio e celofane [1].

No início da década de 60, o pesquisador norte-americano *Martin Pope* e colaboradores, da Universidade de *Nova York* (EUA), realizaram as primeiras pesquisas envolvendo condução eletrônica em polímeros, onde foram aplicados determinados campos elétricos em cristais de antraceno. Desta forma, observaram o fenômeno de emissão de luz, ou eletroluminescência em dispositivos, originando os *OLEDs* (diodos orgânicos emissores de luz) [2]. No entanto, esses dispositivos apresentavam elevada tensão de limiar e baixa eficiência. Por isso, a utilização de materiais orgânicos para a fabricação de dispositivos foi descartada por cerca de duas décadas [3]. Passado este período, novas pesquisas neste mesmo assunto voltaram a ser executadas. Em 1987, o honconguês *Ching W. Tang* e o norte-americano *Steven Van Slake*, pesquisadores da empresa multinacional *Eastman Kodak*, montaram um dispositivo emissor de luz com a sobreposição de materiais orgânicos, utilizando como camada emissora o poli(p-fenilenovinileno) (*PPV*) [4]. Apesar desta pesquisa ainda apresentar um dispositivo com desempenho insatisfatório (devido à elevada tensão de limiar), eles obtiveram sucesso, pois, a partir deste, outros dispositivos com polímeros emissores de luz passaram a ser pesquisados, buscando melhorar o desempenho em geral.

Em 1999, a empresa multinacional *Pioneer* lançou o primeiro *display* em *OLED* com visor monocromático produzido em grande escala, para equipamentos

de som automotivo. Este visor apresentava ilustrações simples, mostrando na época a tecnologia revolucionária [5].

No início de 2003, a mesma empresa multinacional *Kodak* lançou no mercado de consumo, a câmera digital, modelo *EasyShare LS633*, contendo um *display* em *OLED* totalmente colorido, como pode ser observada na Figura 1 [6].



Figura 1: Primeira câmera digital com *display* em *OLED*, modelo *EasyShare LS633*, da *Kodak*.

A partir do momento em que surge o *display* em *OLED* colorido, este dispositivo começa a apresentar grande interesse para o mercado de eletrônicos de consumo, possibilitando diversas aplicações, como: máquinas fotográficas digitais, monitores, celulares, painéis eletrônicos, entre outros.

Uma das aplicações da tecnologia *OLED* de maior interesse, por parte das empresas multinacionais e do público em geral, é a televisão. A primeira TV montada com tecnologia *OLED* surgiu em 2007, e foi fabricada pela multinacional *Sony*. O modelo XEL-1 possuía tela de 28 centímetros e 3 milímetros de espessura, como mostramos na Figura 2 [5].



Figura 2: Primeiro aparelho de TV em *OLED*, modelo XEL-1, fabricado pela *Sony*.

A mesma *Sony*, no contínuo aperfeiçoamento desta tecnologia, obteve o desenvolvimento de uma tela em *OLED* flexível. Ao invés da utilização do vidro

como base inicial para montagem do dispositivo, o *display* foi montado sobre plástico flexível que foi enrolado em uma das apresentações do produto, sem haver perda na qualidade da imagem. Esta tela apresentava boa resolução, com 4,1 polegadas de tamanho e contraste dez vezes melhor que uma tela de *LCD* tradicional, como pode ser mostrada na Figura 3 [7].

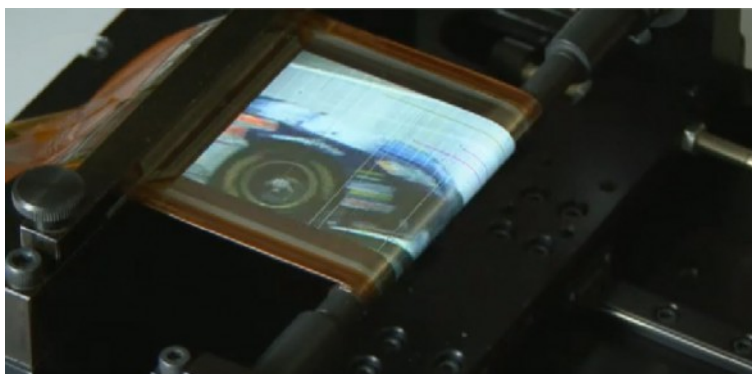


Figura 3: Tela em *OLED* flexível, fabricada pela *Sony*.

A “corrida” pela liderança no mercado dos aparelhos de televisão continua a todo vapor. Além da *Sony*, outras empresas multinacionais do ramo estão sempre apresentando inovações referentes à tecnologia *OLED*. Entre elas, destacam-se a *Philips*, *Mitsubishi*, *Samsung*, *LG*, entre outras. Uma feira de eletrônicos que ocorre anualmente, conhecida como *CES* (*Consumer Electronics Show*) e que foi realizada em janeiro deste ano de 2013, em *Las Vegas* é considerada a maior feira de tecnologia do planeta e apresentou algumas novidades nesta área. Entre elas, as primeiras TVs com telas curvas do mundo, fabricadas com *displays* em *OLEDs*, sendo apresentadas pelas multinacionais *Samsung* e *LG* [8]. A Figura 4 mostra a TV com tela curva em *OLED* fabricada pela *Samsung*.



Figura 4: TV com tela curva em *OLED* fabricada pela *Samsung*.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A tecnologia em *OLED* vem sendo amplamente estudada, pois já está sendo utilizada em produtos de consumo, principalmente nas áreas de equipamentos eletrônicos e de iluminação.

As lâmpadas incandescentes praticamente já deixaram de ser fabricadas, sendo substituídas pelas lâmpadas fluorescentes compactas, devido a melhor eficiência energética (maior tempo de vida, menor consumo de energia e menor temperatura de operação).

No mercado consumidor, também já é possível encontrarmos lâmpadas de *LED* inorgânico, sendo que estas deverão substituir as fluorescentes compactas.



(a)



(b)



(c)

Figura 5: Lâmpadas: (a) incandescente, (b) fluorescente compacta e (c) *LED* inorgânico.

Em 2008, durante o salão “*Light & Building*” realizado em *Frankfurt*, na Alemanha, a empresa alemã de semicondutores *Osram*, anunciou a primeira lâmpada *OLED* do mundo [9]. Os módulos utilizados possuíam uma superfície emissora de luz de 132 x 33 mm<sup>2</sup> apresentando luminância de 1000 cd/m<sup>2</sup> (candela por metro quadrado). A Figura 6 (a) mostra essa lâmpada[9].

Podemos imaginar no futuro, objetos comuns como, por exemplo, paredes de vidro inteiras iluminando ambientes, como observamos na Figura 6 (b).



Figura 6: (a) Primeira lâmpada *OLED* do mundo criada pela *Osram* e (b) exemplo futurístico de iluminação de ambiente utilizando *OLED* (janelas de vidro inteiras).

A tecnologia *OLED* apresenta inúmeras vantagens em comparação com a tecnologia de *LEDs* inorgânicos tradicionais, como destacamos [5]

- Processo de fabricação: a montagem do *OLED* é mais simples e rápida, pois o dispositivo é constituído apenas pela sobreposição dos filmes finos, enquanto no *LED* inorgânico necessita de equipamentos mais sofisticados e uma linha de montagem mais complexa;
- Flexibilidade: devido existir a possibilidade de serem fabricados em substratos flexíveis, os *OLEDs* podem gerar um produto final flexível, algo impossível de ser realizado pelos *LEDs* inorgânicos, devido estes serem montados sobre uma base sólida;

- Tamanho e leveza: os *OLEDs* podem ser fabricados em tamanhos variados. Como os materiais envolvidos possuem camadas finas, proporcionalmente ao seu tamanho, ele se torna mais leve;
- Emissão: o *OLED* possui maior contraste e nitidez;
- Visualização: maior ângulo de visualização, podendo alcançar  $\approx 180^\circ$ .

Porém, como o *OLED* ainda é uma tecnologia relativamente recente, ela necessita de contínuos aperfeiçoamentos para aumentar seu desempenho final. Neste caso, o *OLED* também apresenta algumas desvantagens se comparado ao *LED* inorgânico, como [10,11]:

- Tensão de limiar: a tensão de limiar é um fator importante, pois ela determina a tensão fornecida pela fonte de energia sendo maior no *OLED*, se comparado ao *LED* inorgânico (0,5 a 2 V, dependendo da intensidade e emissão de cor);
- Degradação: os *OLEDs* sofrem degradação e foto-oxidação pela ação do oxigênio e da umidade de qualquer ambiente, e por esse motivo, os dispositivos necessitam ser produzidos em câmaras fechadas, conhecidas como *glove boxes*, que operam em ambiente com gás inerte, como argônio ou nitrogênio;
- Vida útil: os *LEDs* inorgânicos são estimadas  $\approx 100.000$  horas, enquanto que nos *OLEDs* são  $\approx 10.000$  horas.

Novas aplicações da tecnologia *OLED* vêm surgindo, uma delas é a iluminação para a indústria automotiva. Neste caso, a montadora multinacional de automóveis, *Audi* (Alemanha) montou um carro conceito, onde parte da própria carroceria emite luz, como mostramos na Figura 7 [12]:





Figura 7: Carro conceito da montadora multinacional alemã *Audi*, que mostra parte da própria carroceria emitindo luz.

### 1.3 OBJETIVO

Este trabalho possui como objetivo geral o desenvolvimento ou otimização de diferentes etapas necessárias para a produção de dispositivos *OLEDs* e, para tanto, estabelece quatro objetivos específicos distintos.

O primeiro objetivo é depositar pela técnica de *spin-coating*, a camada do polímero emissor do *OLED*, fazendo dispositivos com diferentes concentrações de *PVK* diluído em solvente orgânico, como o 1,2,4-triclorobenzeno e avaliando o desempenho dos dispositivos *OLEDs* produzidos.

O segundo objetivo é diminuir o tamanho do reator de UV-Ozônio utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão com a menor potência disponível, comparando o seu desempenho com outro que utiliza potência mais elevada.

O terceiro objetivo consiste na operacionalização de uma câmara do tipo *glove-box*, para que os processos de fabricação de dispositivos sejam realizados no seu interior, em ambiente completamente isolado e preenchido com gás inerte.

O quarto objetivo é utilizar outros tipos de *TCOs* como eletrodos anodos, avaliando os desempenhos nos dispositivos *OLEDs*.

## 1.4 DESCRIÇÃO DO TRABALHO

No capítulo 1 foi mostrada a história e evolução da tecnologia OLED com o decorrer do tempo, além de uma justificativa e objetivos para elaboração deste trabalho.

No capítulo 2 será apresentado a arquitetura e princípio de funcionamento do *OLED* e as características de cada material que compõem o mesmo.

No capítulo 3 serão mostrados de forma detalhada os materiais e métodos utilizados neste trabalho, onde se destacam a montagem do reator de UV Ozônio, a utilização da câmara *glove box*, o *spinner HD*, a sequencia de montagem dos *OLEDs*, limpeza química, deposições das camadas poliméricas por *spin coating*, evaporação térmica das camadas orgânicas e metálicas, além do encapsulamento. Também mostraremos a caracterização física de transmitância, resistência elétrica, microscopia de força atômica, levantamento das curvas de  $I \times V$ , medição de luminância, ângulo de contato e concentração de ozônio.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados das caracterizações dos diferentes processos realizados, destacando-se os dados obtidos pelas análises realizadas no novo reator de UV-Ozônio de 80 W, e a fabricação dos dispositivos *OLEDs*, com a variação da concentração de *PVK* no solvente 1,2,4-triclorobenzeno, a variação do *TCO*, e a comparação de desempenho dos dispositivos com deposições de filmes dentro ou fora da câmara *glove box*.

No capítulo 5 serão mostradas as conclusões obtidas através dos resultados deste trabalho.

## 1.5 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1

---

1. Progress with Light-Emitting Polymers; <[http://www.phy.cuhk.edu.hk/vl\\_cuhk/reviews\\_files/Progress%20with%20Light-Emitting%20Polymers.pdf](http://www.phy.cuhk.edu.hk/vl_cuhk/reviews_files/Progress%20with%20Light-Emitting%20Polymers.pdf)>. Acessado em 28 de março de 2013.

2. Lucas Fugikawa Santos: “Estudos de Processos de Transporte em Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz”; Tese de doutorado; Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo; São Paulo; 201 páginas; 2003.

- 
3. Ivan Rodrigues Costa: "Estudo da influência de diferentes solventes na formação da camada ativa utilizando PVK em dispositivos P-OLEDs"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 54 páginas; 2012.
  4. Tang, C. W.; Van Slyke, S. A.; "Organic electroluminescent diodes"; Applied Physics Letters; volume 51; número 12; p. 913-915; 1987.
  5. Erick Vendruscolo Guerra: "Estudo do desempenho de dispositivos diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz utilizando-se camada de PEDOT:PSS"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 66 páginas; 2011.
  6. Eastman Kodak, EasyShare LS633 <<http://www.kodak.pt/ek/PT/pt/2000-Presente.htm>>. Acessado em 30 de março de 2013.
  7. OLED flexível <<http://www.techninja.com.br/noticias/tela-oled-flexivel-sony-mais-fina-fio-cabelo/>>. Acessado em 31 de março de 2013.
  8. Primeira TV OLED curvada do mundo <<http://canaltech.com.br/noticia/ces/CES-2013-Samsung-e-LG-disputam-por-primeira-TV-OLED-curvada-do-mundo/>>. Acessado em 10 de abril de 2013.
  9. Iluminação revolucionária baseada na tecnologia OLED: <[http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lqes\\_news/lqes\\_news\\_cit/lqes\\_news\\_2008/lqes\\_news\\_novidades\\_1136.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2008/lqes_news_novidades_1136.html)>. Acessado em 29 de maio de 2013.
  10. Emerson Roberto Santos; "Estudo de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes"; Tese de doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Engenharia Elétrica; 238 páginas; 2009.
  11. Philips; Lumiblade OLED Panel GL350; Catálogo de produto; 4 páginas; 2012.
  12. Carro conceito da multinacional alemã Audi: <<http://carros.uol.com.br/noticias/redacao/2013/04/29/faróis-de-carros-evoluem-para-ter-mais-estilo-e-maior-seguranca.htm>>. Acessado em 30 de maio de 2013.

## CAPÍTULO 2

### TEORIA

#### 2.1 ARQUITETURA DOS DISPOSITIVOS *OLEDs*

O processo de fabricação de dispositivos *OLEDs* é mais simples, quando comparado com dispositivos *LEDs* inorgânicos, ou mesmo com os dispositivos montados a partir da tecnologia de *LCD* (*Liquid Crystal Displays*). A fabricação do *OLED* é composta pelas sobreposições de diferentes filmes finos, onde cada camada tem uma funcionalidade específica. Portanto, existe uma sequência de empilhamento das camadas que segue uma ordem lógica montando desta forma, a arquitetura do dispositivo.

Neste trabalho utilizamos uma arquitetura de dispositivo *OLED* monocromática, que vem sendo estudada e aprimorada no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), com intuito de obtermos maior estabilidade e emissão de luz [1]. A montagem de dispositivos *OLEDs* deste trabalho segue a ordem da arquitetura descrita:

- Como base inicial para a montagem do dispositivo, utilizamos vidro transparente como substrato, onde é depositada a primeira camada, o *TCO* (óxido transparente condutivo). Esta camada funciona como eletrodo anodo quando o dispositivo é polarizado. O *TCO* é um filme transparente e possui semi-condutividade elétrica, fazendo a injeção de lacunas na camada sobreposta durante a polarização do dispositivo.
- A camada de *HTL* (camada transportadora de lacunas) é depositada sobre o *TCO*. Ela é responsável por melhorar o transporte de portadores do tipo lacunas, que serão depositados na camada ativa (camada depositada na sequência do

processo). A *HTL* é composta por um polímero com características ópticas e elétricas similares, quando comparada ao *TCO*.

- Sobre a *HTL* é depositada a camada ativa do dispositivo. Esta camada é isolante e constituída de um material polimérico. Nela, ocorre a recombinação dos pares de portadores de carga elétrica (elétron e lacunas) que ao se encontrarem, emitem a luz.
- A *ETL* (camada transportadora de elétrons) é composta por um material orgânico, sendo depositada sobre a camada ativa. Sua função é melhorar o transporte dos portadores do tipo elétrons, que são injetados na camada ativa.
- A última camada a ser depositada sobre a *ETL* é a camada de metal. Este filme funciona como eletrodo catodo durante a polarização do dispositivo. Ele é o responsável por injetar as cargas do tipo elétrons na *ETL* durante a polarização do dispositivo.

A Figura 8 mostra a arquitetura de um dispositivo *OLED* com as camadas sobrepostas, conforme descrita anteriormente.

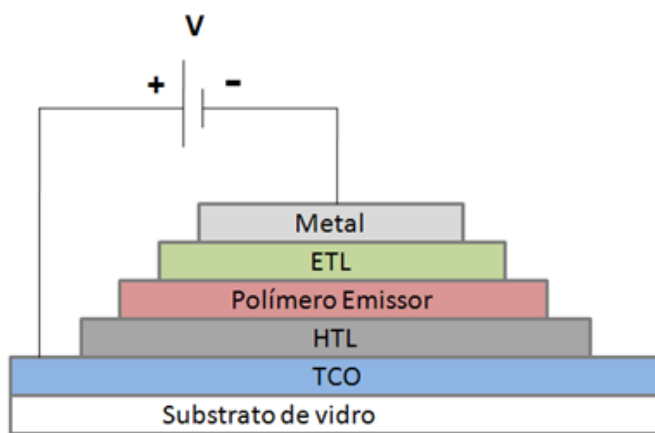


Figura 8: Arquitetura de um dispositivo *OLED*.

Na literatura existem também outros tipos de arquiteturas, com intuito de estudar diferentes materiais para emissão monocromática ou policromática, apresentando arquiteturas como esta, ou com mais camadas, porém todas as arquiteturas possuem o mesmo método de funcionamento [2,3,4].

## 2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO DISPOSITIVO *OLED*

### 2.2.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS E ORGÂNICOS

Na química, moléculas onde o elemento químico carbono encontra-se presente correspondem, com apenas algumas exceções, a compostos orgânicos. Quando o carbono é associado ao hidrogênio, forma-se a matéria orgânica [5].

Polímeros são cadeias de macromoléculas compostas de hidrocarbonetos, ou seja, compostos de hidrogênio e carbono. É comum encontrar também outros elementos químicos, como: nitrogênio, oxigênio, e halogênios (flúor, cloro, iodo e bromo) ligados a hidrocarbonetos. Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si, por ligações interatômicas covalentes.

Na grande maioria dos polímeros, estas moléculas possuem formato de cadeias longas e flexíveis, onde a sua “espinha dorsal” é constituída por um “cordão” de átomos de carbono, onde cada átomo de carbono se liga a dois átomos de carbono adjacentes em cada lado, conforme mostra a Figura 9. [6]

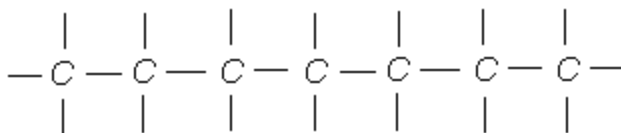


Figura 9: Ligação de átomos de carbono.

Os dois elétrons de valência remanescentes para cada átomo podem ser envolvidos em ligações laterais com átomos ou radicais adjacentes à cadeia.

Estas moléculas longas são constituídas por unidades, “meros”, que são repetidas sucessivamente ao longo da cadeia principal. Cada unidade é conhecida como monômero, de origem do grego, *meros*, que significa parte. Com isso, o significado literal da palavra polímeros é, muitas partes [6].

## 2.2.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS MATERIAIS

O comportamento eletrônico dos materiais em geral, pode ser descrito através da Figura 10, onde é mostrado o diagrama de bandas de energia das três classes de materiais [7]:

- Condutores: onde não há separação entre as bandas de valência e de condução. As bandas estão sobrepostas.
- Isolantes: quando o *gap* (banda proibida entre as duas faixas) é maior que 3 eV.
- Semicondutores: quando o *gap* tem valor máximo de 3 eV.

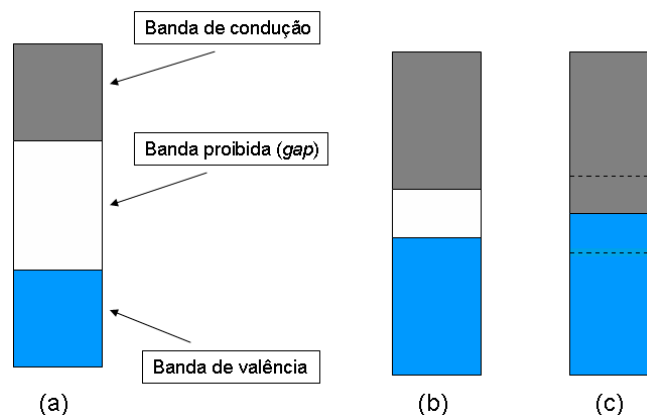


Figura 10: Diagrama de bandas de energia para os materiais: (a) isolantes, (b) semicondutores e (c) condutores.

No diagrama de bandas de energia é possível observar três regiões com níveis de energia diferentes, sendo a banda de valência, onde estão as lacunas; a banda de condução, onde se encontram elétrons livres; e a banda proibida (*gap*), entre a banda de valência e a banda de condução. Quanto maior for a largura da banda proibida, maior energia o elétron da banda de valência necessitará para atingir a banda de condução. Por isso, o material isolante possui banda proibida muito elevada. Para um material semiconductor, a banda proibida possui uma largura intermediária, fazendo com que as lacunas necessitem de energia menor para passarem da banda de valência para a banda de condução. Em um material

condutor, existe a sobreposição das bandas de valência e de condução e, desta forma, a banda proibida não existe [7].

Os materiais poliméricos utilizados nos dispositivos *OLEDs*, em sua maioria são constituídos de hidrocarbonetos aromáticos, isto é com anéis benzênicos ( $C_6H_6$ ), formando ligações simples e duplas (C-C e C=C), isto é sistema conjugado.

Quando os materiais poliméricos surgiram, eles tinham aplicações que levavam em conta apenas as propriedades mecânicas, como, dureza e elasticidade.

Em 1977 foi publicado o primeiro estudo sobre um polímero com características condutoras, utilizando-se poliacetileno [8]. Desde então, descobriu-se que outros polímeros poderiam se tornar eletricamente semicondutores, variando suas estruturas moleculares [8]. A combinação de propriedades elétricas e mecânicas passou a ser bastante estudada nos polímeros e com o menor custo de fabricação, foram os principais fatores que impulsionaram as pesquisas sobre os polímeros semicondutores. Estes materiais são membros da classe dos polímeros conjugados. A alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono adjacentes ao longo da cadeia principal do material, é a principal característica semicondutora nesses polímeros. A Figura 11 mostra alguns exemplos de estruturas de polímeros conjugados [8].

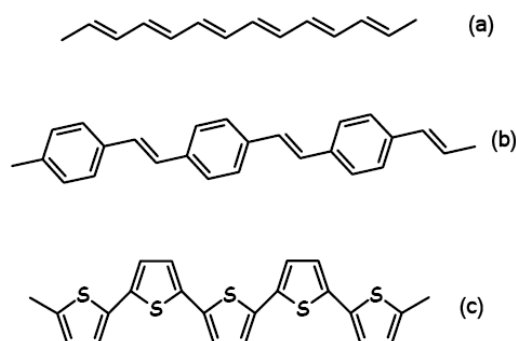


Figura 11: Estrutura de polímeros conjugados: (a) poliacetileno; (b) poli(para fenileno vinileno) (c) politiofeno.

O sistema conjugado é o que leva essa classe de polímeros a apresentar características condutoras ou semicondutoras. Para entendê-lo, é necessário observar primeiramente como o átomo de carbono comporta-se em ligações



químicas. O átomo de carbono em seu estado fundamental possui a configuração  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os elétrons  $1s$  estão localizados mais próximos do núcleo do átomo e os elétrons  $2s$  e  $2p$  estão mais longe, chamados “elétrons de valência”, os quais participam das ligações químicas. Em seu estado excitado, os elétrons de valência do átomo de carbono sofrem hibridização do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ . A mais comum é a  $sp^3$ , onde todos os elétrons de valência participam das ligações covalentes simples. Nesta configuração, o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos (por exemplo, metano) e as ligações são denominadas ligações “ $\sigma$ ” (sigma) [9].

A configuração eletrônica de menor energia em sistemas conjugados é aquela em que o átomo de carbono apresenta três orbitais  $sp^2$  (que acomoda três elétrons – ligação  $\sigma$ ) e um orbital remanescente  $p_z$ , que se localiza perpendicularmente ao plano que contém os três orbitais híbridos  $sp^2$ . A sobreposição entre dois orbitais  $p_z$  de átomos de carbono adjacentes leva a criação de uma ligação “ $\pi$ ” (pi). A dupla ligação entre dois átomos de carbono é composta por uma ligação  $\sigma$  e outra  $\pi$ . A Figura 12 mostra a ligação dupla entre dois carbonos adjacentes, onde a sobreposição de dois orbitais  $sp^2$  forma a ligação  $\sigma$  e os dois orbitais  $p_z$  formam a ligação  $\pi$  [9].

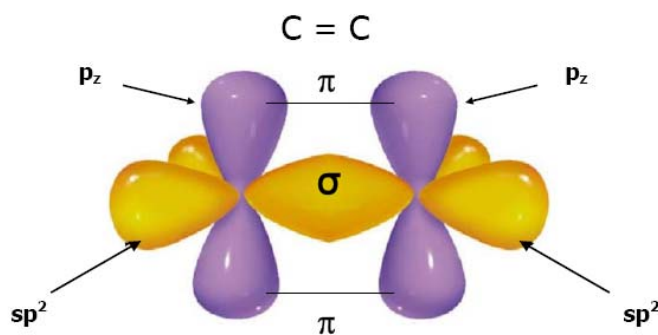


Figura 12: Dupla ligação entre dois átomos de carbono. Observa-se que os orbitais híbridos  $sp^2$  são sobrepostos frontalmente para a formação de uma ligação  $\sigma$ . Os orbitais remanescentes  $p_z$  formam a ligação  $\pi$  por aproximação lateral.

Nas funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação, a superposição pode ser construtiva ou destrutiva e o resultado é um orbital ligante ou antiligante, representado através do símbolo \*. O orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante

permanece vazio. A diferença de energia entre os orbitais  $\sigma$  ligante e antiligante é maior que a diferença entre os orbitais  $\pi$  ligante e antiligante, indicando que as ligações  $\pi$  são mais fracas que as ligações  $\sigma$  [9].

Por terem as ligações  $\pi$  mais fracas que as  $\sigma$ , os elétrons das ligações  $\pi$  estão deslocalizados no anel aromático, ao contrário dos elétrons das ligações  $\sigma$  que se encontram localizados entre dois átomos de carbono. A interação entre os orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas. O orbital molecular mais alto ocupado, do inglês *highest occupied molecular orbital*, *HOMO*, está relacionado à ligação  $\pi$  ligante, e o orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*, *LUMO*, está relacionado à ligação  $\pi^*$ . A interação entre orbitais  $\pi$  ligantes (ocupados) produzirá uma banda de valência (*HOMO*) e a interação entre orbitais  $\pi^*$  antiligantes (desocupados) irá produzir uma banda de condução (*LUMO*) [9].

O valor de energia proibida do material (*gap*) é fornecido pela diferença entre os valores do topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. A maior parte dos polímeros conjugados possui essa diferença de energia entre 1,5 e 3,5 eV e são freqüentemente chamados semicondutores orgânicos [9].

### **2.2.3 DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA DE DISPOSITIVO OLED**

Um diodo orgânico emissor de luz apresenta barreiras que devem ser ultrapassadas pelos portadores de carga elétrica para que ocorra a emissão de luz [10]. O processo de recombinação de portadores resulta na eletroluminescência e há várias etapas para que este fenômeno ocorra. Primeiramente acontece a injeção de elétrons e lacunas pelos eletrodos, formando uma estrutura do tipo sanduíche com o polímero eletroluminescente. No orbital *HOMO* são injetados os portadores negativos, enquanto que os portadores positivos são injetados no orbital *LUMO*, formando pólarons positivos e negativos, podendo se mover através do campo elétrico e se encontrar em um mesmo segmento de molécula, formando um éxciton singleto [10,11]. Em seguida acontece a relaxação do éxciton e o

decaimento radiativo. Em resumo, são necessários quatro processos físicos para que ocorra o fenômeno da eletroluminescência nos dispositivos:

- 1 – Injeção dos portadores de cargas através dos eletrodos por polarização direta;
- 2 – Transporte de cargas ou pólarons carregados através do volume do material polimérico;
- 3 – Encontro e recombinação de cargas dentro da mesma cadeia polimérica;
- 4 – Geração de um estado excitado com seu decaimento radiativo que gera a emissão de luz.

A Figura 13 demonstra esquematicamente o processo acima descrito.

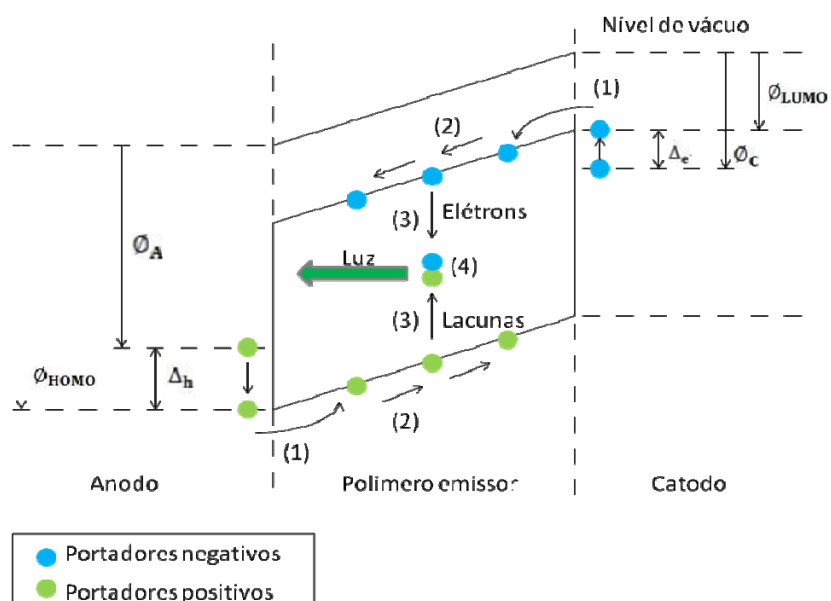


Figura 13: Mecanismo de emissão: (1) – injeção dos portadores negativos e positivos. (2) – condução da carga na forma de pólarons negativos e positivos. (3) – formação do éxciton. (4) – emissão da luz [11].

Onde:

$\Phi_{HOMO}$ : Orbital molecular ocupado de maior energia do conjunto polimérico.

$\Phi_{LUMO}$ : Orbital molecular não ocupado de menor energia do conjunto polimérico.

$\Phi_A$ : Função trabalho do ânodo (TCO).

$\Phi_C$ : Função trabalho do cátodo (Metal).

$\Delta_e$ : Barreira energética para injeção de elétrons.

$\Delta_h$ : Barreira energética para injeção de lacunas.

Na Figura 13, observa-se que a tensão externa aplicada ao dispositivo deve ser suficiente para que os portadores de carga positivos superem a diferença de energia ( $\Delta_h$ ), entre a energia do nível *HOMO* ( $\Phi_{HOMO}$ ) do polímero e a função trabalho do anodo ( $\Phi_A$ ). Do mesmo modo, os portadores de carga negativos devem superar a diferença de energia ( $\Delta_e$ ), entre a energia do nível *LUMO* ( $\Phi_{LUMO}$ ) e a função trabalho do catodo ( $\Phi_C$ ) [11].

Em moléculas poliméricas, a estatística dos *spins* eletrônicos dos éxcitons é o que determina a eficiência da emissão de luz. Durante a formação dos éxcitons, com a recombinação dos pólarons positivos e negativos, quando os *spins* eletrônicos possuem direções opostas, o éxciton se forma no estado excitado singleto, e quando possuem mesmas direções se forma no estado excitado tripleto [1,11].

A estatística dos *spins* em dispositivos *OLEDs* mostra que os éxcitons são gerados na proporção de 3:1, ou seja, 75% de tripletos e 25% de singletos. Para a emissão de um fóton, apenas os singletos devem decair para o estado fundamental, o que limita a eficiência do *OLED* em 25% [1,11].

## 2.3 MATERIAIS INJETORES DE CARGA ELÉTRICA E EMISSORES

Para melhorar a eficiência energética em um dispositivo *OLED* (com pouco aquecimento, baixa tensão de limiar e elevada emissão de luz), os principais materiais injetores de cargas elétricas positivas (lacunas) precisam ter os valores de suas energias de função trabalho, bem próximos dos níveis de energia *HOMO* dos polímeros utilizados como *HTL*, pois dessa forma, as lacunas se movem mais facilmente de um material ao outro. Esse fenômeno também deve ocorrer para os portadores do tipo elétrons, onde suas energias de função trabalho devem estar bem próximas dos níveis de energia *HOMO* dos materiais utilizados como *ETL*.

Havendo menores diferenças de energias entre os patamares *HOMO* e *LUMO*, em comparação com as funções trabalho dos eletrodos anodos e catodos, respectivamente, ocorrerá um aumento da injeção de ambos portadores de carga elétrica (lacunas e elétrons) gerando aumento na taxa de recombinação pelo

balanceamento dessas cargas e, portanto, aumento do desempenho do dispositivo [1].

### **2.3.1 ELETRODOS ANODOS UTILIZANDO ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUTIVOS (TCOs)**

Dentre alguns tipos de *TCOs* que são utilizados como eletrodos anodos, o mais utilizado é um filme fino de óxido de índio dopado com estanho (*ITO* –  $In_2O_3:Sn$ ). Isto porque este material apresenta boas características elétricas, com função trabalho de  $\approx 4,7$  eV, baixa resistividade elétrica ( $\approx 10^{-4}$   $\Omega.cm$ ) e transmitância de  $\approx 90$  % na faixa do espectro de luz visível. Outro *TCO* que vem sendo testado em dispositivos *OLEDs* é um filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (*FTO* –  $SnO:Sb/F$ ). Ele possui função trabalho de  $\approx 4,4$  eV, também baixa resistividade elétrica ( $\approx 5 \cdot 10^{-4}$   $\Omega.cm$ ) e transmitância de  $\approx 80\%$  na faixa do espectro de luz visível [1,10,12].

### **2.3.2 MATERIAL TRANSPORTADOR DE LACUNAS (HTL)**

Um material que vem sendo muito utilizado como camada transportadora de lacunas, é um filme fino de *PEDOT:PSS* (ou poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(4-estirenosulfonado)). Trata-se de uma blenda polimérica (mistura de dois materiais poliméricos). Esta camada possui boas características: elétricas (semicondutoras) e óptica (transparência). No dispositivo *OLED*, esta camada é responsável por melhorar o transporte das cargas elétricas do tipo lacunas, que são injetadas no interior do polímero emissor, quando o dispositivo é polarizado [13].

Além do *PEDOT:PSS*, existem outros materiais que podem ser utilizados para o transporte de lacunas, como: *TPD* (N,N'-difenil-N, N-bis [3-metilfenil]-1, 1'bifenil-4, 4'diamina), o *NPB* (N, N'- Bis (naftaleno-1-y)-N, N'-bis (fenil) benzidina), e o *MTCD* (1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1, 1'difenilhidrazona) [1].

### 2.3.3 MATERIAL EMISSOR DE LUZ

Existe uma grande diversidade de materiais poliméricos ou orgânicos que são utilizados com a função de produzir luz, sendo utilizados na montagem de diferentes arquiteturas para dispositivos *OLEDs*. Aqueles considerados fluorescentes, por apresentarem bandas de emissões largas, são os compostos orgânicos mais utilizados inicialmente, como: *PVK* (poli(9-vinilcarbazol)) utilizado neste trabalho. Outros exemplos de materiais que são utilizados é o *PPV* (poli(p-vinilenofenileno)), seus derivados como *OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV* (poli[2-metóxi-5-(3,7-dimetil-octiloxi)-1,4-fenilenovinileno]) e *MEH-PPV* (poli(2-metoxi, 5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno)) [1, 14].

### 2.3.4 MATERIAL TRANSPORTADOR DE ELÉTRONS (*ETL*)

Um material que tem sido muito utilizado como camada transportadora de elétrons é o *Alq<sub>3</sub>* (tris-(8-hidroxiquinolina)-alumínio), porém existe outro material que tem apresentado resultados satisfatórios conhecido com o nome de *Butyl-PBD* (2,[4-bifenilil]-5-[4-tert-butilfenil]-1,3,4-oxadiazol) [13]. No dispositivo *OLED*, esta camada é responsável por melhorar o transporte das cargas elétricas do tipo elétrons, que são injetados no interior do polímero emissor, quando o dispositivo é polarizado.

### 2.3.5 ELETRODOS CATODOS UTILIZANDO METAIS

Como eletrodo catodo, é utilizado um filme fino metálico sobre a camada transportadora de elétrons (*ETL*). Algumas características são importantes na definição deste filme fino metálico, como: boa estabilidade térmica e química, pouco oxidativo, boa condutividade e reduzida função trabalho, características que facilitam a injeção de elétrons. O material catódico que tem sido mais utilizado é o alumínio e que possui função trabalho de  $\approx 4,1$  eV [1].

## 2.4 TRATAMENTO SUPERFICIAL DO TCO POR UV-OZÔNIO

O tratamento superficial é realizado com a finalidade de eliminar contaminantes como carbono e hidrocarbonetos presentes na superfície do filme de TCO [14].

Existem diferentes tipos de técnicas de tratamento superficial, como: Plasma de Oxigênio, Água-Régia e o UV-Ozônio, sendo que este último foi a técnica utilizada neste trabalho [15,16,17]. No tratamento por UV-Ozônio foi utilizado um aparato de baixo custo, onde um reator foi montado com uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão retirando o seu bulbo externo (deixando apenas o bulbo interno ou tubo de descarga) que emite raios ultravioletas e que em contato com o oxigênio do ar forma-se o UV-Ozônio, além disso, o reator também utilizou alguns outros acessórios, como uma caixa metálica com tampa e ventoinhas [18].

As técnicas de Plasma de Oxigênio e Água-Régia apresentam desvantagens em relação à técnica de UV-Ozônio. Neste caso, o tratamento com Plasma de Oxigênio exige alto custo do reator; disposição de cilindro de gás de oxigênio; utiliza acessórios importados; libera aquecimento durante sua operação e exige pessoa qualificada para o seu manuseio [14]. O tratamento superficial com Água-Régia necessita de: reagentes químicos corrosivos, tornando o seu manuseio perigoso; requer vidraria adequada; bancada específica e capela; materiais para proteção pessoal; além do descarte da própria solução após a finalização da sua utilização [14].

Enquanto isso, a técnica de UV-Ozônio apresenta algumas vantagens em relação às outras mencionadas anteriormente, como: reator de baixo custo com componentes fabricados nacionalmente; custo operacional reduzido; existe apenas a necessidade de uma exaustão, para a abertura do reator pós-operação (em relação ao escape ozônio que foi produzido); o manuseio é simples e de fácil operação, não necessitando pessoa qualificada e, além disso, é portátil pelo fato do reator ser pequeno [14].

## 2.5 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2

1. Satoru Yoshida, "Estudo prospectivos de P-OLEDs flexíveis"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 80 páginas; 2011.
2. Chun-Yuan Huang, Tsung-Syun Huang, Chiao-Yang Cheng, Ying-Chih Chen, Cheng-Tien Wan, M. V. Madhava Rao, Yan-Kuin Su, "Three-Band white light-emitting diodes based on hybridization of polyfluorene and colloidal CdSe–ZnS quantum dots"; IEEE Photonics Technology Letters; volume 22; número 5; p. 305-307; 2010.
3. Mitsubishi Chemical Corporation e Pioneer Corporation; "Commercially viable long-life, high-efficiency OLED lighting using the wet coating process and agreement to set up testing facility to establish mass production technology"; 3 páginas; 2012.
4. Haifeng Gao, Daniel A. Poulsen, Biwu Ma, David A. Unruh, Xiaoyong Zhao, Jill E. Millstone, Jean M. J. Fréchet, "Site isolation of emitters within cross-linked polymer nanoparticles for white electroluminescence"; Nano Letters; volume 10; p. 1440–1444; 2010.
5. Herman G. Richey Junior; "Química Orgânica"; Editora Prentice Hall do Brasil; Rio de Janeiro; p. 31-32; 1986.
6. Willian D. Callister; "Ciência e engenharia dos materiais"; 5ª edição; Editora LTC; São Paulo; p. 308-311; 2010.
7. Ben G. Streetman; Solid State Electronic Devices; 6ª edição; Editora Prentice Hall; p. 61-68; 1990.
8. Marcelo Valadares de Magalhães Pereira: "Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz"; Tese de doutorado; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte; 101 páginas; 2008.
9. Ricardo Possagno; "Transistores de efeitos de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono"; Tese de mestrado; Universidade Federal do Paraná; Curitiba; 77 páginas; 2005.
10. Helena Liberatori Gimaiel: "Estudo das camadas transportadoras de elétrons em dispositivos poliméricos emissores de luz"; Tese de mestrado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo; 117 páginas; 2008.
11. Rodrigo Fernando Bianchi: "Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos"; Tese de doutorado; Instituto de física de São Carlos da Universidade de São Paulo; São Carlos; 141 páginas; 2002.
12. Larissa Rodrigues Damiani: "Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering"; Tese de mestrado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo; 113 páginas; 2010.
13. Erick Vendruscolo Guerra: "Estudo do desempenho de dispositivos diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz utilizando-se camada de PEDOT:PSS"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 66 páginas; 2011.



- 
14. Emerson Roberto Santos; "Estudo de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes"; Tese de doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Engenharia Elétrica; 238 páginas; 2009.
  15. A. Abderrahmen, F.F. Romdhane, H. Ben Ouada, A. Gharbi; "Indium–tin oxide surface treatments: Effects on the performance of liquid crystal devices"; Materials Science and Engineering; C 26; p. 538-541; 2006.
  16. Z.H. Huang, X.T. Zeng, X.Y. Sun, E.T. Kang , Jerry Y.H. Fuh, L. Lu; "Influence of plasma treatment of ITO surface on the growth and properties of hole transport layer and the device performance of OLEDs"; Organic Electronics; volume 9; p. 51–62; 2008.
  17. Joonyoup Kim, C.K. Suman, Seunguk Noh, Changhee Lee; "Surface treatment of molybdenum oxide for performance improvement of organic light emitting diodes"; Displays; volume 31; p. 139–142; 2010.
  18. Emerson Roberto Santos, Elvo Calixto Burini Junior, Shu Hui Wang; "UV-Ozone Generation from Modified High Intensity Discharge Mercury Vapor Lamps for Treatment of Indium Tin Oxide Films"; Ozone: Science & Engineering; volume 34; p. 129–135; 2012.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MONTAGEM DO REATOR DE UV-OZÔNIO (UV-O<sub>3</sub>)

Tomando-se como modelo um reator de UV-Ozônio já estudado e que utiliza uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão (LVMAP) de 400 watts fornecida pela *Osram*, sem o seu bulbo externo (apenas é utilizado o bulbo interno ou tubo de descarga), elaboramos um novo reator com tamanho menor, utilizando o mesmo tipo de lâmpada, porém de 80 watts, também fornecida pela *Osram* [1]. O tratamento de UV-Ozônio é realizado sobre o TCO, para a remoção de contaminantes como carbono e hidrocarbonetos, principalmente porque diminuem o desempenho final dos dispositivos [2]. O procedimento de irradiação com UV-Ozônio permite que ligações incompletas dos átomos, originadas pelas remoções dos contaminantes, sejam completadas com átomos de oxigênio, o que resulta em melhor aderência da camada polimérica semicondutora e transparente que é depositada posteriormente. No reator com a lâmpada de 400 watts, o tempo de tratamento ideal é de 5 minutos, porém no reator deste trabalho será estudado o melhor tempo de tratamento [1]. O objetivo desta redução no tamanho é melhorar o seu manuseio e transporte, uma vez que, a potência da lâmpada faz aumentar o seu comprimento, como mostramos na Figura 14.

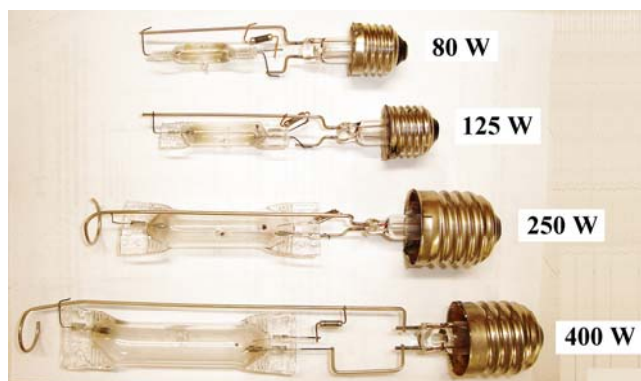


Figura 14: Tubos de descarga de lâmpadas de vapor de mercúrio a alta pressão com potências distintas.

O reator de UV-Ozônio ao ser acionado gera radiação ultravioleta (UV) que, combinando com o oxigênio ( $O_2$ ) do ar ambiente, produz ozônio ( $O_3$ ). Para que ocorra esse processo, nesta lâmpada foi retirado o seu bulbo externo ovóide (que bloqueia a passagem de raios ultravioletas), restando apenas o tubo de ignição. Esse tubo de ignição foi colocado no interior de uma caixa metálica quadrada com dimensões de 20 x 18 cm, tendo a funcionalidade de câmara para o reator. Além do tubo de ignição, dentro desta câmara foram colocadas duas ventoinhas adaptadas em série, e que foram acopladas à tampa da caixa. A necessidade dessas ventoinhas é para refrigerar a alta temperatura atingida pela lâmpada, evitando a alteração da concentração produzida e homogeneizando o ozônio.

Na parte externa da tampa foi fixado o reator eletrônico da lâmpada para conectá-lo na tensão de rede elétrica em 220 volts. A Figura 15 mostra o desenho esquematizado do reator completo.

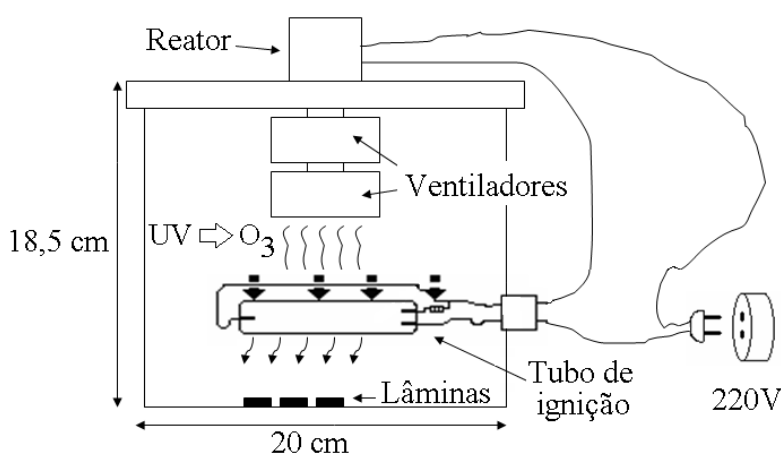


Figura 15: Reator de UV-Ozônio.

Para verificar o desempenho deste novo reator, foram realizados tratamentos superficiais em filmes de *ITO*/vidro irradiados ao longo do tempo, uma vez que ainda era desconhecido o tempo de tratamento mais eficaz. Após determinados tempos de irradiação, com o auxílio de uma micro seringa, foram depositadas gotículas de *PEDOT:PSS* na superfície da lâmina de *ITO*/vidro.

Através da técnica de ângulo de contato foi possível observar como a gota de *PEDOT:PSS* se espalhou na superfície da lâmina. Em filmes de *ITO* sem tratamento de UV-Ozônio, a superfície tende a possuir característica hidrofóbica, que faz com que a gota não se espalhe ao longo do filme, portanto

o ângulo de contato torna-se maior. Após o tratamento de UV-Ozônio, a superfície torna-se hidrofílica melhorando a aderência, o que resulta no espalhamento da gota ao longo do filme. Logo, o ângulo de contato entre a gota e a superfície do filme é menor e, conseqüentemente, aumenta a área de contato entre os dois materiais envolvidos.

Utilizando a mesma metodologia anterior, também foi estudada a durabilidade do tratamento ao longo do tempo, para sabermos, qual o tempo necessário para manter a superfície do filme de *ITO* ainda hidrofílica, uma vez que após o tratamento, a superfície do filme torna-se reativa.

### 3.2 OPERACIONALIZAÇÃO DE UMA CÂMARA *GLOVE BOX*

A partir de uma câmara conhecida como *glove box*, existente no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas, porém até então inoperante, montamos parcialmente os dispositivos no seu interior, onde realizamos as deposições das camadas transportadora de lacunas e ativa, assim como a etapa de encapsulamento dos dispositivos. Como existe a necessidade de montarmos dispositivos em ambiente inerte, para minimizar problemas com contaminantes como carbono, hidrocarbonetos, vapor de água e oxigênio, o interior da câmara foi preenchido com gás de nitrogênio ( $N_2$ ) puro, o que contribuiu para que a umidade relativa do ar no seu interior permanecesse abaixo de 25%, medido com termo higrômetro, fabricado pela *Minipa*, modelo MT 241 [3].

Para a funcionalização desta câmara *glove box*, foi colocado no interior da mesma, um *spinner* montado a partir de um disco rígido de computador (*hard disk*, ou *HD*) que foi desenvolvido em outro trabalho, para as deposições das camadas poliméricas utilizando a técnica de *spin-coating* [4].

Para a evaporação dos solventes utilizados para cada polímero, foi fixado no interior da câmara *glove box*, um aparelho secador de cabelo (marca *Gama Italy*, modelo *Eleganza Plus*) que funcionou como uma fonte de calor, sendo que o mesmo ficou posicionado a  $\approx 8$  cm das amostras. Para evitar o forte jato de ar quente direto do secador sobre as amostras, o que poderia revirá-las de posição, as mesmas foram colocadas no interior de um recipiente

de plástico com tampa perfurada para a passagem do ar, atingindo a temperatura de  $\approx 60^{\circ}\text{C}$ , que foi medida com um termopar tipo K (*Cromel/Alumel*), conectado a um multímetro *Minipa*, modelo ET 2082A.



Figura 16: *Glove box* com todos os acessórios.

Além do spinner e secador de cabelos, também foram colocados no interior da câmara *glove box* todos os acessórios para montagem dos dispositivos como: pipetadores, ponteiros, frasco com água destilada, papel filtro, pinças, frascos com os materiais, hastes flexíveis com pontas de algodão além do termo-higrômetro, para monitorarmos a temperatura e a umidade relativa do ambiente interno da câmara.

### 3.3 **SPINNER MONTADO COM MOTOR DE DISCO RÍGIDO (HD)**

Como já dissemos, para a deposição dos filmes poliméricos, foi utilizado um *spinner* montado com motor de disco rígido (HD), como mostrado na Figura 17. Os parâmetros de processo foram: rotação em 1.700 RPM por tempo de 35 segundos [4].



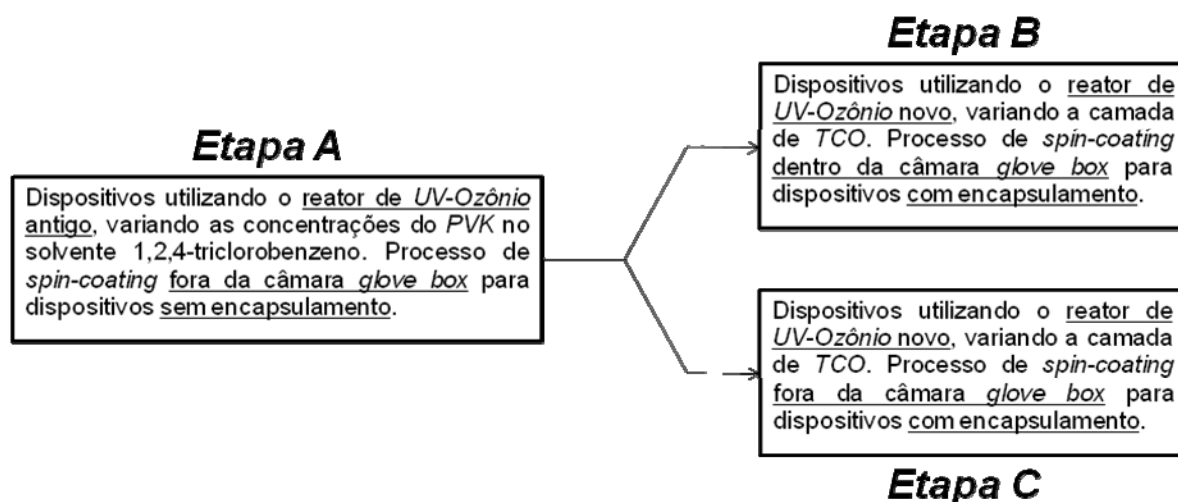
Figura 17: *Spinner* montado com motor de disco rígido (HD).

### 3.4 MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS *OLEDs*

A montagem dos dispositivos foi realizada em três diferentes etapas. A primeira delas consistiu em variar a concentração do polímero *PVK* em solvente orgânico utilizando o 1,2,4-triclorobenzeno em concentrações de: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/ml. O procedimento de montagem de dispositivos nesta etapa foi o mesmo utilizado em outros trabalhos [4,5,6]. A partir do momento em que foi verificada a melhor concentração, partimos para as 2 etapas seguintes. Na sequência deste trabalho, trataremos esta primeira etapa, como, *Etapa A*.

A segunda e a terceira etapas de montagem dos dispositivos foram realizadas de forma paralela. Em ambas foram variados os tipos de *TCOs*, além de ser utilizado o novo reator de UV-Ozônio e também foi realizado o encapsulamento dos dispositivos. A diferença é que em uma delas, as deposições das camadas transportadora de lacunas e ativa foram realizadas no interior da câmara *glove box* (diferentemente de como realizado na *Etapa A*, onde esse procedimento foi realizado fora da *glove box*).

Na sequência deste trabalho, iremos tratar estas etapas como *Etapa B* e *Etapa C*, respectivamente. O fluxograma mostra de forma mais resumida todas as etapas desenvolvidas neste trabalho.



As *Etapas B* e *C* foram realizadas uma vez e repetidas, para avaliarmos a reprodutibilidade dos resultados.

A geometria para todas as lâminas com o TCO depositado sobre vidro foi: 2,5 x 2,5 cm. A Figura 18 mostra a arquitetura dos dispositivos utilizada neste trabalho.

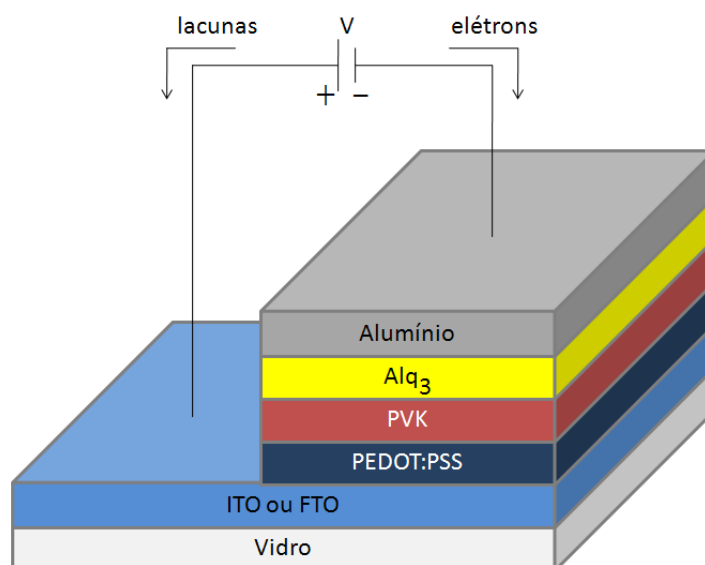


Figura 18: Estrutura dos dispositivos utilizados neste trabalho.

### 3.4.1 SUBSTRATO VIDRO/TCO E A DEFINIÇÃO DA ÁREA DE CONTATO DO ELETRODO ANODO

As amostras utilizadas são comerciais, com o TCO depositado completamente sobre vidro. Na *Etapa A*, foi utilizado o vidro/ITO fornecido pela

empresa *Displaytech*, com resistência de folha de  $15 \Omega/\square$ . Nas etapas B e C foram utilizados quatro tipos de TCO/vidro de diferentes fabricantes:

- ITO com resistência de folha de  $8 \Omega/\square$ , fornecido pela empresa *Diamond Coatings* (Inglaterra).
- ITO com resistência de folha de  $15 \Omega/\square$ , fornecido pela empresa *Displaytech* (China).
- FTO com resistências de folha de 10 e  $61 \Omega/\square$ , fornecidos pela empresa *Flexitec* (Brasil).

Para que sejam definidas as trilhas de contato elétrico feitas com os TCOs utilizados na montagem dos *OLEDs*, é necessário remover parte dos filmes.

O TCO/vidro é posicionado sobre um leiaute impresso com as trilhas definidas. Sobre os filmes é fixada uma fita adesiva, fita Mágica *Scotch*, fabricada pela *3M*. Com a ajuda de um estilete, parte desta fita é removida, deixando protegida a geometria toda da trilha. No interior de uma capela química, é realizada a remoção do filme de *ITO* e do *FTO* desprotegido. Esta remoção é realizada com algodão (haste flexível), sendo umedecido em ácido clorídrico (HCl) e zinco (Zn) em pó (ambos da marca *Caal* e grau PA). Este algodão é friccionado sobre a parte desprotegida dos filmes, removendo-os parcialmente. Na sequência, com uma pinça de teflon, as lâminas são enxaguadas num béquer contendo água, para que sejam retirados os excessos de HCl e o zinco em pó.

Após esse procedimento, a fita adesiva é retirada restando a trilha definida com o TCO. Todo esse processo da remoção do TCO é resumido na Figura 19.

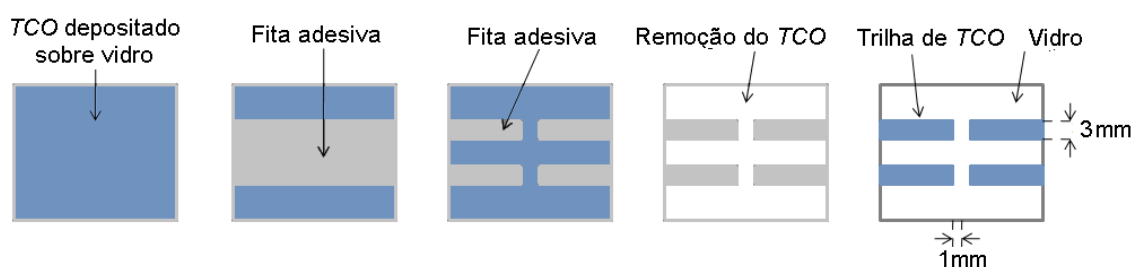


Figura 19: Sequência de processo para a definição da região do eletrodo anodo.



### 3.4.2 LIMPEZA QUÍMICA DAS LÂMINAS

Seja para análise dos filmes ou montagem dos dispositivos *OLEDs*, as lâminas passam antes por um processo de limpeza química. Primeiramente as lâminas são identificadas no lado do vidro (oposto ao *TCO*) com ajuda de uma caneta com ponta de vídia, fabricada pela *LEE Tools*. Após este procedimento, as lâminas foram encaminhadas para a limpeza química, com o intuito de remover: pó, sujeira e particulados. Utilizando luvas do tipo cirúrgicas e detergente doméstico, elas foram friccionadas e enxaguadas em água corrente e, na sequência, colocadas em um porta-amstras, que foi posicionado no interior de um frasco de plástico contendo álcool isopropílico (grau PA) e depois substituído por acetona (grau PA). Em ambas soluções, as amostras ficaram submersas durante 30 minutos, sendo que os dois processos foram realizados em banho ultrassônico, com equipamento da marca *Unique*, modelo USC-1800A, ajustado para temperatura ambiente. A Figura 20 mostra parte deste procedimento de limpeza.

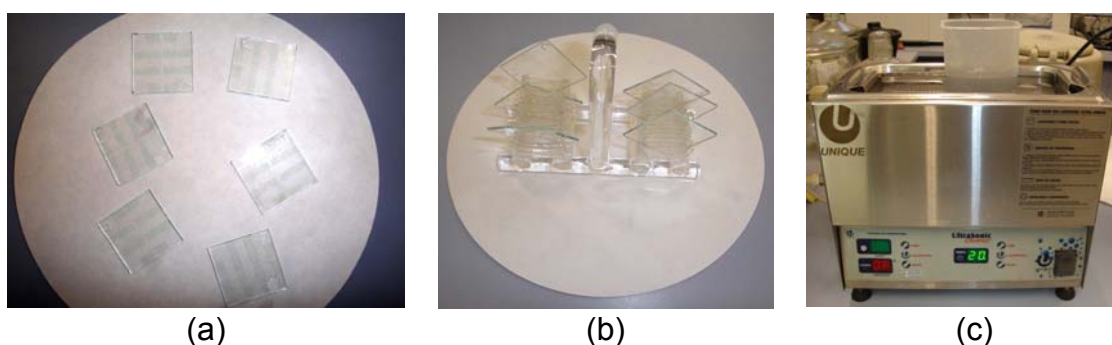


Figura 20: Limpeza de lâminas: (a) lâminas com as trilhas; (b) porta-amstras com as lâminas e (c) frasco contendo as lâminas durante o banho ultrassônico.

A finalidade do banho ultrassônico é a remoção de resíduos e contaminantes orgânicos das superfícies dos *TCOs*. Ao final, as lâminas estarão prontas para as etapas subsequentes.

### 3.4.3 TRATAMENTO COM UV-OZÔNIO (UV-O<sub>3</sub>)

Após a etapa de limpeza química, os *TCOs* foram tratados em um aparato de UV-Ozônio. Como dito anteriormente, o objetivo deste tratamento

consiste na eliminação de componentes orgânicos (principalmente, carbono e hidrocarbonetos) ainda presentes na superfície do TCO.

Na *Etapa A* foi utilizado o reator com a lâmpada de 400 W, que já tinha sido desenvolvido no LME-EPUSP [1]. As lâminas foram posicionadas em uma base (utilizada como porta-amostras) e na sequência, foram irradiadas com UV-Ozônio, durante 5 minutos. A Figura 21 mostra este aparato.

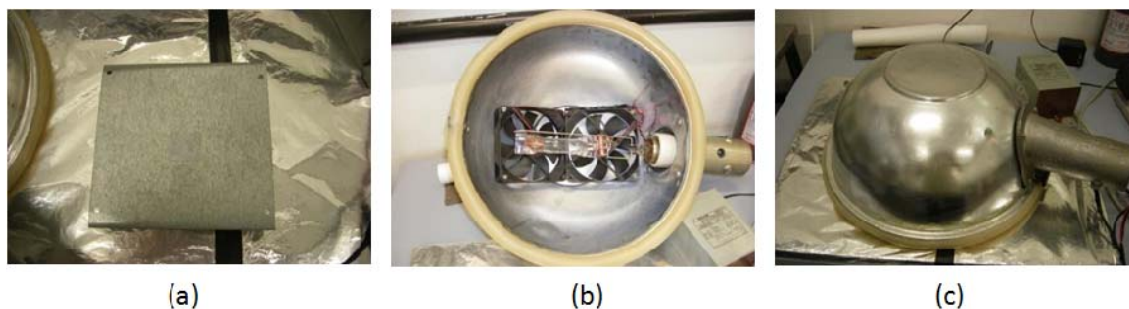


Figura 21: Aparato de UV-Ozônio com lâmpada de 400 watts: (a) porta-amostra; (b) visão interna do reator com o tubo de descarga da lâmpada LVMAP e ventilação e (c) refletor utilizado como reator de UV-Ozônio.

Nas *Etapas B e C*, foi utilizado o reator desenvolvido neste trabalho. A Figura 22 mostra o reator utilizado.



Figura 22: Reator de UV-Ozônio com lâmpada de 80 watts.

As lâminas foram posicionadas na própria base da caixa metálica, em baixo da lâmpada de 80 W, com distância de  $\approx 2$  cm. Com a caixa tampada foi realizada a irradiação com duração de 20 minutos. Duas ventoinhas foram conectadas em série, promovendo: maior homogeneização do ozônio produzido, aumento da concentração de ozônio e diminuição da temperatura de operação da lâmpada.

### 3.4.4 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE *PEDOT:PSS*

Até então, as *Etapas A, B e C* seguiam um processo comum, com exceção à etapa de tratamento com UV-Ozônio. A partir daqui, a *Etapa B* passa a ser realizada no interior da câmara *glove box*, em ambiente inerte de nitrogênio, enquanto que as demais foram realizadas em ambiente comum ou seja, fora da *glove box*.

Imediatamente após o tratamento de UV-Ozônio, as lâminas foram posicionadas no centro do eixo do *spinner (HD)*, fixadas ao disco metálico com fita dupla-face, para ser efetuada a deposição da camada polimérica com o *PEDOT:PSS*. Este material tem forma líquida e foi utilizado conforme adquirido pelo fornecedor, *Sigma-Aldrich* (número de série 483095).

Para a deposição dos filmes de *PEDOT:PSS* sobre a lâmina de vidro/*TCO*, foi utilizado um pipetador da marca *Kacil*, modelo FS0500, com volume fixo em 500  $\mu\text{L}$  e ponteiros descartáveis. Com o *PEDOT:PSS* cobrindo totalmente a superfície da lâmina, inicia-se o processo de rotação.

A força centrífuga que age sobre a solução, faz eliminar o excesso do líquido gerando um filme fino de *PEDOT:PSS* sobre o *TCO*.

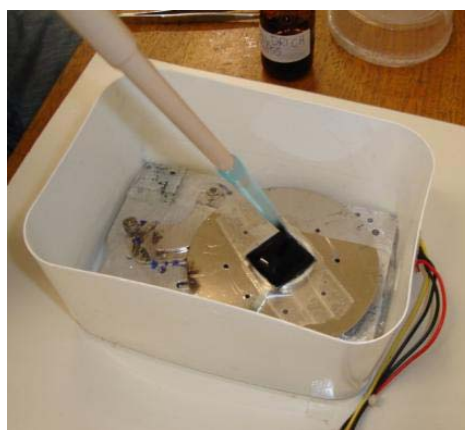


Figura 23: Deposição de *PEDOT:PSS* sobre a lâmina de vidro/*TCO*, utilizando o *spinner HD*.

Após a deposição do filme de *PEDOT:PSS* é realizada a remoção parcial do filme. Um algodão (cotonete) umedecido em água destilada (solvente utilizado no *PEDOT:PSS*) faz a remoção das laterais, deixando em exposição apenas um retângulo central. Esta etapa é necessária para que não haja curto-circuito entre os filmes de *PEDOT:PSS* e alumínio, que será depositado em

etapa de processo posterior. A Figura 24 mostra a estrutura do dispositivo após a etapa de deposição do filme de *PEDOT:PSS*.

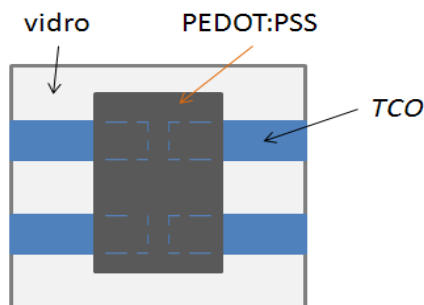


Figura 24: Estrutura do dispositivo após a corrosão parcial do filme de *PEDOT:PSS*.

Após a remoção parcial do filme de *PEDOT:PSS*, as lâminas foram levadas para o processo de evaporação do solvente. Nas *Etapas A* e *C*, elas foram encaminhadas a uma estufa pré-aquecida em 80°C, por tempo de 20 minutos. Na *Etapa B* (no interior da câmara *glove box*), a evaporação ocorreu utilizando um secador de cabelo, com temperatura de ≈60°C, durante 6 minutos.

### 3.4.5 DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE *PVK*

Para formação da região ativa do dispositivo, é utilizado o polímero emissor *PVK* ou *Poli(9-vinilcarbazol)*, fornecido também pela empresa *Sigma-Aldrich*, comercializado na forma de pó. Este polímero foi diluído em solvente orgânico com 1,2,4-triclorobenzeno, grau espectroscópico e comercializado pela empresa *Tedia*.

Na *Etapa A*, foi estudada a variação da concentração do *PVK* no 1,2,4-triclorobenzeno. Para cada variação foi calculada a massa de *PVK* necessária para a utilização dos dispositivos. O volume utilizado para cada variação foi de 1,5 ml. Sabendo-se que:

$$\text{concentração} = \text{massa} / \text{volume} \quad (1)$$

Obtivemos os valores que estão na Tabela I:

Tabela I: Relação de concentração e massa de *PVK* por solvente 1,2,4-triclorobenzeno.

Concentração mg/ml	Massa mg (teórica)	Massa mg (efetiva)
5	7,5	7,9
10	15	15,3
15	22,5	22,8
20	30	30,5
25	37,5	37,5
30	45	45,7

Já nas *Etapas B* e *C* foi utilizada a concentração de 5 mg de *PVK* por 1 ml de 1,2,4-triclorobenzeno. Para tanto, foi necessário volume de 6 ml do solvente. A massa teórica foi 30 mg, mas a efetiva utilizada foi de 30,1 mg.

As massas do polímero foram medidas com ajuda de uma balança analítica, da marca *Ohaus*, modelo *Adventurer*, conforme é mostrado na Figura 25 (a). Para cada concentração foi destinado um frasco de cor âmbar, onde a massa de *PVK* foi colocada após a pesagem. Esse frasco foi envolto com papel alumínio, para evitar a degradação do polímero com a incidência da luz do ambiente. Dentro de cada frasco foi colocada uma micro cápsula magnética e para melhorar a solubilidade do *PVK* no solvente, os frascos foram posicionados sobre um agitador magnético e permaneceram durante 60 minutos em temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 25 (b).



(a)



(b)

Figura 25: (a) balança analítica e (b) frasco selado com papel alumínio contendo o polímero emissor, solvente orgânico e o agitador magnético.

Após esse processo de diluição, ocorre a deposição sobre as lâminas com o filme de *PEDOT:PSS*. Este processo segue o mesmo procedimento da deposição apresentada no item anterior (3.4.4). Com o auxílio de outro pipetador de volume ajustável, fornecido pela *TediaPet*, modelo TD0070, e que também utiliza ponteiros descartáveis, foi depositado 250  $\mu\text{L}$  de *PVK* sobre a superfície de cada lâmina.

O uso de um pipetador de menor volume, se deve à diferença de concentração, densidade e viscosidade do polímero emissor em relação ao *PEDOT:PSS*, para cobrir a mesma área completa da lâmina.

Na sequência, é realizada a corrosão parcial das laterais do *PVK* sobre a lâmina, com algodão (cotonete) umedecido no solvente orgânico 1,2,4-triclorobenzeno. A estrutura do dispositivo após esta etapa é mostrada na Figura 26.

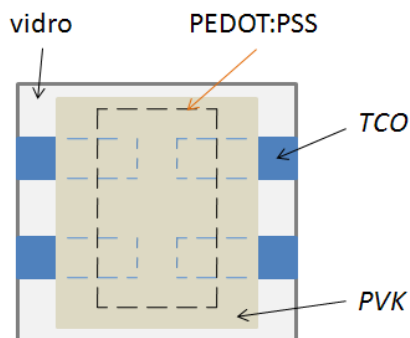


Figura 26: Estrutura do dispositivo após a remoção parcial do filme de *PVK*.

Após a remoção parcial do filme de *PVK*, as lâminas foram encaminhadas para o processo de evaporação do solvente que utilizou uma estufa pré-aquecida em 50°C, por tempo de 60 minutos (para as *Etapas A e C*).

Já na *Etapas B* (dentro da câmara *glove box*), a evaporação ocorreu com o secador de cabelo, que apresentou temperaturas de ≈60°C, por 3 minutos.

### 3.4.6 DEPOSIÇÃO DE $Alq_3$

Na camada *ETL* dos dispositivos, foi utilizado um material orgânico que possui características elétricas semicondutoras, comercialmente conhecido como tris(8-hidroxiquinolina)alumínio ou  $Alq_3$  e que foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O método que tem sido utilizado para a sua deposição é a evaporação térmica [7]. Para a formação de uma trilha utilizando esse material sobre cada amostra, é colocada uma máscara metálica (chapa fina de cobre com o desenho geométrico) em porta-amostra sobre a lâmina, porém de forma perpendicular as trilhas de TCO, ou seja, formando um ângulo de 90° entre o filme de TCO e o desenho geométrico da chapa de cobre. Nesta

técnica, o  $Alq_3$  é colocado em um cadinho de cerâmica, envolvido por um fio de tungstênio que é aquecido por uma fonte de tensão. Todo esse processo ocorre no interior de um reator em ambiente de alto vácuo. O material é aquecido e evaporado depositando-se nos substratos, formando uma espessura muito fina, na ordem de poucos nanômetros. A Figura 27 mostra a estrutura dos dispositivos após essa etapa.

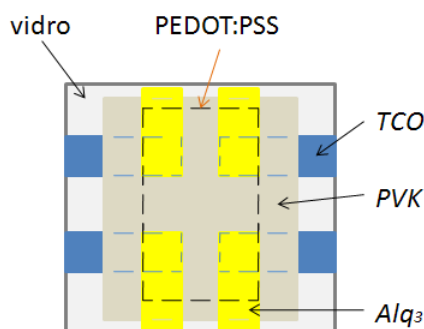


Figura 27: Estrutura do dispositivo após a deposição da camada de  $Alq_3$ .

### 3.4.7 METALIZAÇÃO

Para a formação do eletrodo catodo sobre todo o empilhamento das camadas já depositadas, o alumínio é termicamente evaporado, sendo realizado na mesma câmara e mesmo nível de vácuo, onde foi evaporado o filme de  $Alq_3$ , porém em outra fonte de energia. A espessura do filme metálico formado é de  $\approx 70$  nm. O procedimento de metalização consiste em colocar alguns filetes de alumínio em um cadinho de tungstênio e aquecer pela elevação da corrente elétrica, evaporando-se o alumínio. A Figura 28 mostra a câmara de metalização e a máscara mecânica (chapa de cobre), ambas utilizadas nos processos de evaporação do  $Alq_3$  e de alumínio.



(a)



(b)

Figura 28: (a) Câmara de metalização e (b) máscara mecânica.



Como a chapa de cobre utilizada e posicionada na evaporação do  $Alq_3$  é a mesma utilizada na etapa de evaporação do alumínio, a geometria para a formação do eletrodo catodo dos dispositivos segue a mesma orientação do filme formado pelo  $Alq_3$ , como é visto na Figura 29.

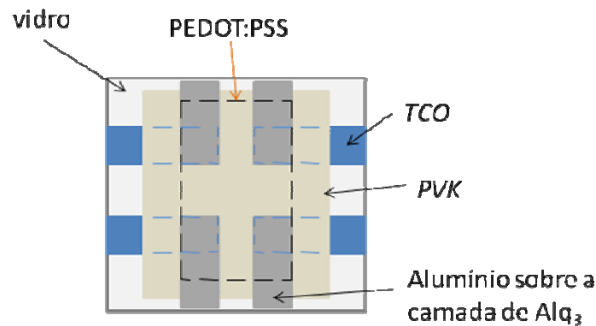


Figura 29: Estrutura do dispositivo final, após a deposição do alumínio.

### 3.4.8 ENCAPSULAMENTO

A etapa de encapsulamento do dispositivo é de fundamental importância, visto que a degradação é um problema frequente nos *OLEDs*.

Quando os dispositivos que não utilizam o encapsulamento são polarizados, pontos escuros (sem emissão de brilho) são gerados mais rapidamente na área ativa, como mostramos na Figura 30.



Figura 30: Área ativa de 9 x 9 mm de um dispositivo *OLED* que apresenta sinais de degradação (pontos escuros).

Neste caso, agentes degradadores como umidade e oxigênio, provenientes do ar atmosférico, acabam comprometendo diretamente o seu desempenho, diminuindo a emissão e elevando a tensão de operação [8]. Com o encapsulamento adequado (impedindo a difusão das substâncias de degradação), quando o dispositivo é polarizado, o polímero emissor tende a



conservar suas propriedades elétricas e ópticas, e então, é atingido maior desempenho.

Na *Etapa A*, os dispositivos não foram encapsulados, pois o objetivo principal foi avaliar o comportamento das diferentes concentrações frente à difusão. Já nas *Etapas B e C*, os dispositivos foram encapsulados. Para o encapsulamento foram utilizadas lâminas de vidro (dimensões de 1,7 x 1,7 cm) com camada de óxido de cálcio (CaO) depositado na superfície, para reter a umidade na região ativa dos dispositivos [8]. Essas lâminas de vidro foram fixadas sobre as áreas ativas dos dispositivos com a ajuda de uma fita dupla-face emborrachada, fornecida pela 3M, sendo fixada próximo às bordas de todas as laterais das lâminas de vidro. Todo este processo foi realizado no interior da câmara *glove box*. A Figura 31 mostra a estrutura dos dispositivos após o processo de encapsulamento.

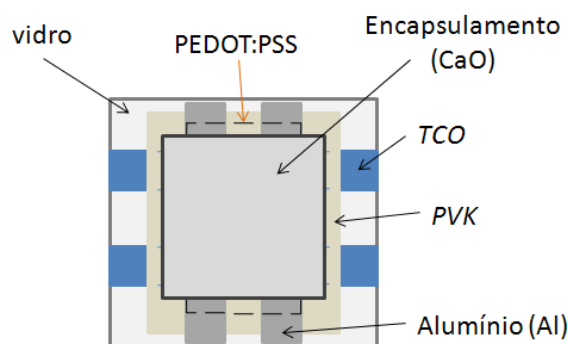


Figura 31: Estrutura do dispositivo final, após a etapa de encapsulamento.

### 3.5 TRANSMITÂNCIA DOS DIFERENTES FILMES DE TCO/VIDRO POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

As transmitâncias foram medidas nos filmes com os TCOs/vidro.

Foram medidos os quatro diferentes tipos de TCOs utilizados nos estudos das *Etapas B e C*. Esta análise consiste em quantificar (em termos de porcentagem) a incidência de um feixe de luz (visível ou não) de intensidade conhecida que atravessa a amostra. Para esta análise foi utilizado um equipamento espectrofotômetro fabricado pela *Varian*, modelo *Cary 50 CONC – UV-Visible Spectrophotometer* do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Este equipamento é mostrado na Figura 32. Os espectros analisados foram obtidos na faixa de 300 a 800 nm, tendo-se o ar como referência (ou linha de base). A Figura 33 mostra o espectro eletromagnético para a região de interesse [9].

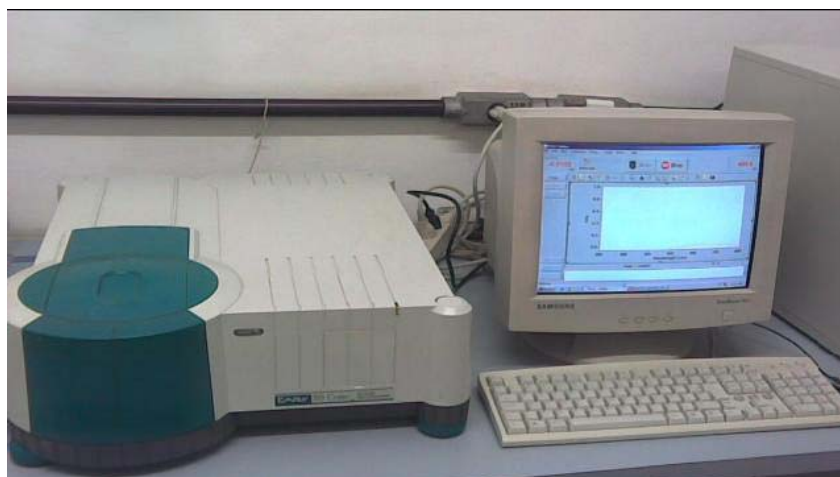


Figura 32: Espectrofotômetro de *UV-Vis*.

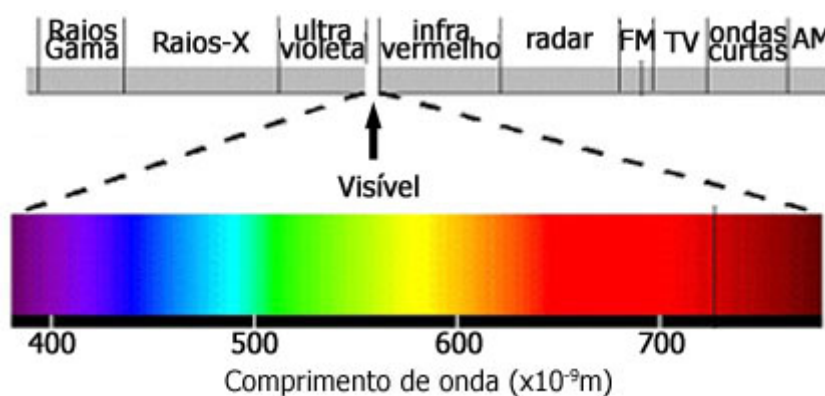


Figura 33: Espectro eletromagnético.

### 3.6 RESISTÊNCIA ELÉTRICA DOS FILMES DE TCO SOBRE VIDRO

As análises de resistência elétrica dos filmes de TCO/vidro foram realizadas nas *Etapas B e C*, com o intuito de comparar os valores e verificar qual dos TCOs estudados possui menor resistência elétrica. A medição da resistência elétrica dos filmes foi realizada seguindo o leiaute demonstrado na Figura 34. Para a obtenção dos valores de resistência elétrica, foi utilizado um

multímetro digital da marca *Minipa*, modelo 2082A, ajustado na escala de resistência.

A amostra a ser analisada é posicionada sobre o leiaute (com mesma dimensão da amostra com 2,5 x 2,5 cm) impresso em folha de papel sulfite e que possui 18 pares de pontos. Na sequência são colocadas as duas pontas de prova do multímetro digital sobre cada par de pontos. A distância entre cada ponto foi estabelecida em  $\approx 3$  mm.

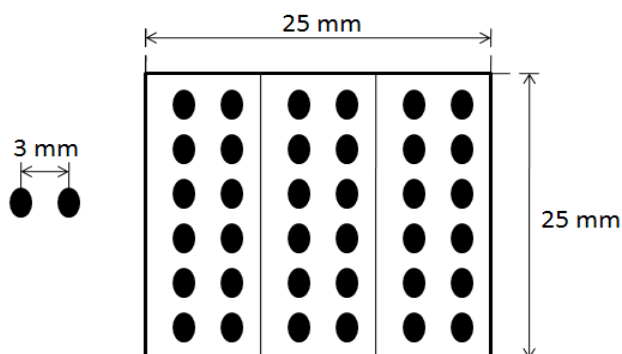


Figura 34: Leiaute dos pontos em que as pontas de prova do multímetro digital são colocadas para medição da resistência elétrica dos filmes de *TCO/vidro*.

### 3.7 ÂNGULO DE CONTATO DO FILME DE *PEDOT:PSS* DEPOSITADO SOBRE *ITO/VIDRO*

As análises de ângulo de contato foram realizadas após colocarmos gotas de *PEDOT:PSS* sobre as lâminas de *ITO/vidro*, com ajuda de uma micro seringa descartável, sendo que estas gotas foram analisadas com uma câmera *webcam* da marca *Phillips*, modelo *SPC 530NC*. Nesta *webcam* foi acoplada uma lente de aumento de 30 vezes (21 mm de diâmetro), e todo aparato foi conectado a um microcomputador. Capturando a imagem com o próprio *software* da câmera, obtivemos a imagem original das gotas, ou seja, sem distorções. Essas imagens foram impressas em papel e, com a ajuda de uma régua e transferidor, foram verificados os ângulos de contato de cada gota em relação à superfície do filme de *ITO*. A Figura 35 mostra o aparato desenvolvido no Laboratório de Macromoléculas da Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

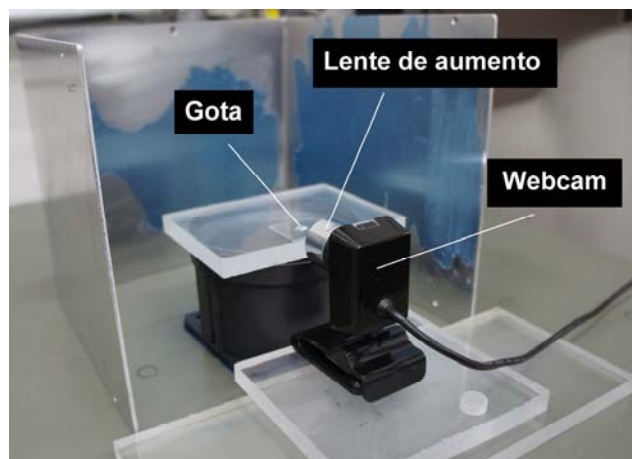


Figura 35: Câmera webcam com lente de aumento utilizada para análise de ângulo de contato.

Estas análises foram realizadas para complementar os estudos referentes ao reator de UV-Ozônio de 80 watts. No reator de 400 W, o tempo de irradiação de UV-Ozônio utilizado é de 5 minutos, enquanto que no novo reator de 80 watts, não havia um parâmetro em relação ao tempo de tratamento, fazendo-se necessário este estudo. Então, uma variação no tempo de exposição à irradiação de UV-Ozônio foi realizada em: 5, 10 e 20 minutos, além de realizarmos também um estudo sem tratamento e outro com o reator de 400 watts pelo tempo de 5 minutos de tratamento, para efeito de comparação. Logo após a irradiação, as gotas de *PEDOT:PSS* foram depositadas sobre as superfícies das lâminas de *ITO/vidro* da *Displaytech* e imediatamente analisadas no aparato. Também foi realizado um estudo para observar a "durabilidade" do tempo de tratamento de UV-Ozônio, ou seja, a partir de que momento a limpeza deixa de existir, (uma vez que as superfícies se tornam muito reativas e agregam todos os tipos de compostos presentes no ar "suja" novamente a superfície). Então, após a irradiação de 20 minutos (considerado como tempo otimizado), variamos o tempo de minuto a minuto (até o tempo total de 10 minutos) colocando as gotas de *PEDOT:PSS* sobre as superfícies dos filmes de *ITO/vidro* e verificamos o espalhamento analisando o ângulo de contato. Essa mesma metodologia foi repetida, porém utilizando outro aparato para comparação dos resultados. Esse outro aparato foi desenvolvido na Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

### 3.8 CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NOS REATORES DE UV-OZÔNIO

Para verificarmos a concentração de Ozônio produzida pelos reatores com as lâmpadas de 80 e 400 watts, foi utilizado um monitor de Ozônio da marca *InDevR 2B Technologies*, do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas do Departamento de Física da Universidade de São Paulo, como mostrado na Figura 36.



Figura 36: Painel frontal do monitor de ozônio.

Na parte traseira deste equipamento foi conectado um tubo de plástico de  $\approx 1,5$  metros conectado ao reator. No caso do reator de 80 watts, foi feito um furo na parte de baixo da caixa metálica para podermos inserir a ponta do tubo que ficou próxima à lâmpada com distância de  $\approx 0,5$  mm. Após as medições, esse furo foi selado com uma chapa de metal e cola epóxi.

No monitor de ozônio, assim que acionado, no visor já é observada a concentração de ozônio (em unidades de ppb, partes por bilhão). Pelo menos três medições foram realizadas para os dois reatores medindo-se a concentração do ozônio ao longo do tempo, contando-se a partir do momento em que a lâmpada foi acionada. No intervalo entre cada medição, a lâmpada foi refrigerada, assegurando que a temperatura do estado inicial permaneceu a mesma do ambiente. O ozônio também foi monitorado na parte externa de cada reator, para verificarmos possíveis vazamentos do ozônio produzido.

### 3.9 ESPECTRORRADIÔMETRO

Para a obtenção do comprimento de onda emitido das lâmpadas dos reatores de UV-Ozônio, foi utilizado o espectrorradiômetro da marca *Luzchem*, modelo *SPR-03*, do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas do Departamento de Física da Universidade de São Paulo, como mostramos na Figura 37. Neste equipamento é conectada uma fibra óptica, onde sua ponta foi colocada próxima às lâmpadas. Com ajuda do *software* do próprio equipamento, foi obtido os espectros com os comprimentos de onda gerados pela emissão das lâmpadas.



Figura 37: Espectrorradiômetro com cabo de fibra óptica e saída USB.

### 3.10 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Para a obtenção das rugosidades das superfícies dos diferentes tipos de TCOs estudados, foram realizadas análises no Microscópio de Força Atômica (*Scanning Probe Microscope - SPM*), da marca *Shimadzu*, Modelo SPM 9500-J3, do Laboratório de Microscopia Atômica da Engenharia de Materiais e Metalurgia da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Esse microscópio é composto basicamente por uma pequena ponta delgada de silício, que escaneia a superfície do TCO nas direções x, y e z, movendo-se uma sonda através de um *raster scan*, linearmente. As imagens das rugosidades das superfícies do TCO foram visualizadas através do *software* do próprio do equipamento.

### 3.11 FONTE DE ENERGIA (CORRENTE ELÉTRICA e TENSÃO)

Para a obtenção das curvas de corrente elétrica ( $I$ ) x tensão ( $V$ ) dos dispositivos *OLEDs*, foi utilizada uma fonte de energia montada sob encomenda, como mostramos na Figura 38 [10]. Com o equipamento é ajustado para varredura de tensão, as leituras foram obtidas no intervalo de 0 a 20 V, com passos de 0,5 V. Os dispositivos foram polarizados por garras do tipo jacaré, conectadas à fonte de energia. Este equipamento é ligado a um microcomputador e com ajuda do *software hyper terminal*, fornecido juntamente com o sistema operacional *Windows XP*, foram obtidos os valores de corrente elétrica durante a varredura de tensão.



Figura 38: Fonte de energia utilizada para obtenção das curvas de corrente elétrica x tensão dos dispositivos *OLEDs*.

### 3.12 COLORÍMETRO

Um colorímetro da marca *Konica-Minolta*, modelo *CS-200*, mostrado na Figura 39, foi utilizado para a medição de luminância dos dispositivos, obtidas em unidade de  $\text{cd/m}^2$ . Durante as medições, este equipamento permaneceu a uma distância de 33 cm do dispositivo, que foi polarizado, ajustando o foco do equipamento na área ativa do dispositivo. O valor de luminância foi obtido diretamente no próprio visor do equipamento.





Figura 39: Colorímetro para obtenção da luminância dos dispositivos *OLEDs*.

### 3.13 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3

1. Emerson Roberto Santos: "Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes"; Tese de doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo; 238 páginas; 2009.
2. Weijie Song, S. K. So, Daoyuan Wang, Yong Qiu, Lili Cao; "Angle dependent X-ray photoemission study on UV-Ozone treatments of indium tin oxide"; Applied Surface Science; volume 177; páginas 158-164; 2001.
3. Mahmut Kusm, Faruk Ozel, Nurhan M. Varal, Mustafa Ersoz; "Luminescence enhancement of performance by doping colloidal magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles"; Progress In Electromagnetics Research; volume 134; páginas 509-524; 2013.
4. Erick Vendruscolo Guerra: "Estudo do desempenho de dispositivos diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz utilizando-se camada de PEDOT:PSS"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 66 páginas; 2011.
5. Satoru Yoshida, "Estudo prospectivos de P-OLEDs flexíveis"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 80 páginas; 2011.
6. Ivan Rodrigues Costa: "Estudo da influência de diferentes solventes na formação da camada ativa utilizando PVK em dispositivos P-OLEDs"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 54 páginas; 2012.
7. Tunísia Eufrausino Schuler, Shu Hui Wang, Roberto Koji Onmori, Gerson Santos, Emerson Roberto Santos, Elvo Calixto Burini Junior, Adnei Melges de Andrade, "Electroluminescence of phenylene – vinylene random copolymers with different conjugation lengths"; Synthetic Metals; volume 159; p. 2306-2308; 2009.
8. Erik Yassuo Yuki; "Estudo de encapsulamento de dispositivos poliméricos-orgânicos eletroluminescentes"; Trabalho graduação; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Engenharia Metalúrgica e de Materiais; São Paulo; São Paulo; 56 páginas; 2011.
9. Espectro de luz visível: <[http://www.ced.ufsc.br/men5185/trabalhos/63\\_lampadas/incand/funcao03.htm](http://www.ced.ufsc.br/men5185/trabalhos/63_lampadas/incand/funcao03.htm)>. Acessado em 4 de julho de 2013.
10. <<http://www.faiscas.net/tracador.html>>. Acessado em 10 de julho de 2013.



## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS

#### 4.1 REATOR DE UV-OZÔNIO

##### 4.1.1 ANÁLISES DOS TEMPOS DE TRATAMENTOS COM MEDIÇÕES DE ÂNGULO DE CONTATO

Para definir o tempo de tratamento (exposição ao UV-Ozônio) no reator com a lâmpada de 80 watts, foram realizadas as medições de ângulo de contato. Logo após a exposição, aproximadamente 8 gotículas de *PEDOT:PSS* foram depositadas sobre a superfície do filme de *ITO* (*Displaytech*) tratada de cada lâmina. Variou-se o tempo de tratamento em: 5, 10 e 20 minutos e uma lâmina sem tratamento foi utilizada como referência. O mesmo procedimento foi realizado utilizando o reator de 400 W, com o tempo de tratamento definido em 5 minutos. Logo, foi registrado o valor médio dos ângulos com seus respectivos desvios padrões. A Figura 40 mostra a gotícula de *PEDOT:PSS* depositada sobre a superfície do *ITO* para os diferentes tempos de tratamento.

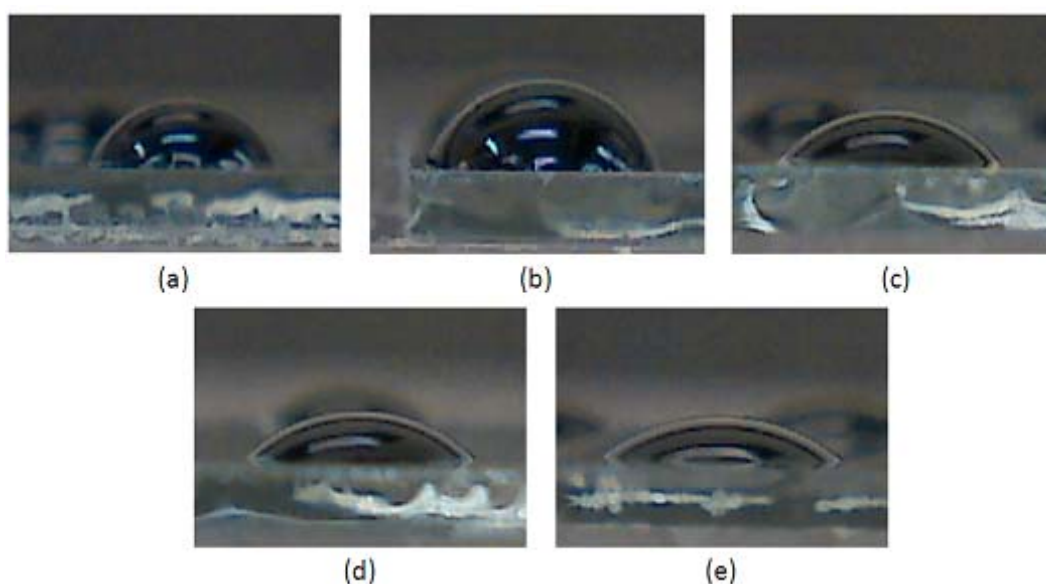


Figura 40: Gotícula de *PEDOT:PSS* depositada sobre a superfície do *ITO*/vidro: (a) sem tratamento; (b) 5 min. (reator de 80 W); (c) 10 min. (reator de 80 W); (d) 20 min. (reator de 80 W) e (e) 5 min. (reator de 400 W).

Também foi possível encontrar o valor da desuniformidade, através da equação:

$$\text{desuniformidade} = \frac{3 \cdot \text{desvio padrão}}{\text{média}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Esses valores estão registrados na Tabela II e foram colocados no gráfico da Figura 41, onde podemos observar que o tratamento de UV-Ozônio na superfície do filme de *ITO* melhora a aderência da gotícula de *PEDOT:PSS*.

Antes de o tratamento ser realizado, a lâmina possui característica hidrofóbica, fazendo com que a gotícula não se espalhe pelo substrato, resultando em ângulos mais elevados, pois a gotícula tende a ocupar maior volume dentro de uma menor área. Já após o tratamento, a lâmina passa a ter característica hidrofílica, o que resulta numa perda de afinidade da superfície, melhorando o espalhamento da gotícula e, como consequência, ocorre a diminuição do ângulo de contato.

Tabela II: Valores da média, do desvio padrão e da desuniformidade das gotículas de *PEDOT:PSS* na lâmina de *ITO*/vidro.

	Sem Tratamento	5 minutos	10 minutos	20 minutos	Reator 400 W (5 minutos)
<b>Média</b>	55°	54°	38°	37°	32°
<b>Desvio Padrão</b>	2,69	3,37	3,00	1,66	2,53
<b>Desuniformidade</b>	15%	19%	23%	13%	24%

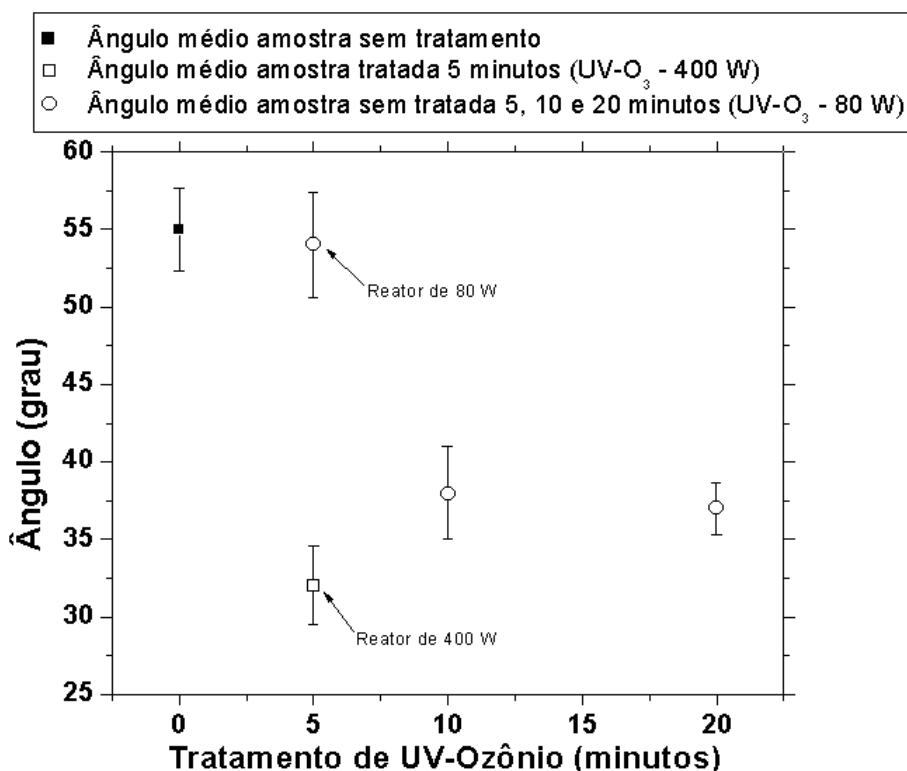


Figura 41: Medidas de ângulo de contato médio das gotículas de *PEDOT:PSS* sobre a superfície das amostras de *ITO*/vidro com o desvio padrão.

Analisando os resultados, observamos que o tempo de tratamento de 5 minutos, para o reator de 400 W, foi o que apresentou o menor ângulo de contato. No novo reator de 80 W, o menor ângulo de contato obtido foi com o tempo de tratamento de 20 minutos, sendo este o tempo escolhido para realizar todos os tratamentos deste trabalho.

Uma diferença de 5 graus foi encontrada em comparação aos dois reatores, porém, no tratamento de 20 minutos com o reator de 80 W, obtivemos menor desvio padrão e melhor uniformidade. Essa é uma característica muito positiva para a uniformidade do filme de *PEDOT:PSS*, pois ocorre aumento da área de contato físico entre o filme de *ITO* e o de *PEDOT:PSS*, melhorando a passagem dos portadores de carga, quando o dispositivo é polarizado.

No trabalho de conclusão de curso realizado por Satoru Yoshida [1], foram utilizadas lâminas com filme de *ITO* depositado sobre PET (polietileno tereftalato), ao invés de filme de *ITO* depositado sobre vidro, e os resultados de ângulo de contato revelaram que o tratamento com UV-Ozônio reduziu em aproximadamente 20 graus os valores desses ângulos, entre a gota de *PEDOT:PSS* e o filme de *ITO* sobre *PET*, algo semelhante com o que foi observado nos resultados deste trabalho.

#### **4.1.2 ANÁLISES DO TRATAMENTO DE UV-OZÔNIO AO LONGO DO TEMPO COM MEDIÇÕES DE ÂNGULO DE CONTATO**

Para analisar o efeito de duração do tratamento de UV-Ozônio em relação ao tempo, também foi utilizado o mesmo método de medidas de ângulo de contato. Para esta análise, somente o reator de 80 W foi utilizado. Após o tratamento de UV-Ozônio na superfície do *ITO*/vidro (*Displaytech*), as lâminas foram colocadas no interior de placas de petri sem tampas e deixadas em ambiente.

Após determinados tempos, foram colocadas as gotículas de *PEDOT:PSS* e os ângulos de contato foram medidos. Essa variação do tratamento ao longo do tempo ocorreu, desde o tempo imediato (após o tratamento) até 25 minutos, sendo que as gotículas foram colocadas de 5 em 5 minutos e analisadas. Neste procedimento, foi utilizada também uma lâmina

sem tratamento. Os resultados desta análise foram colocados no gráfico da Figura 42.

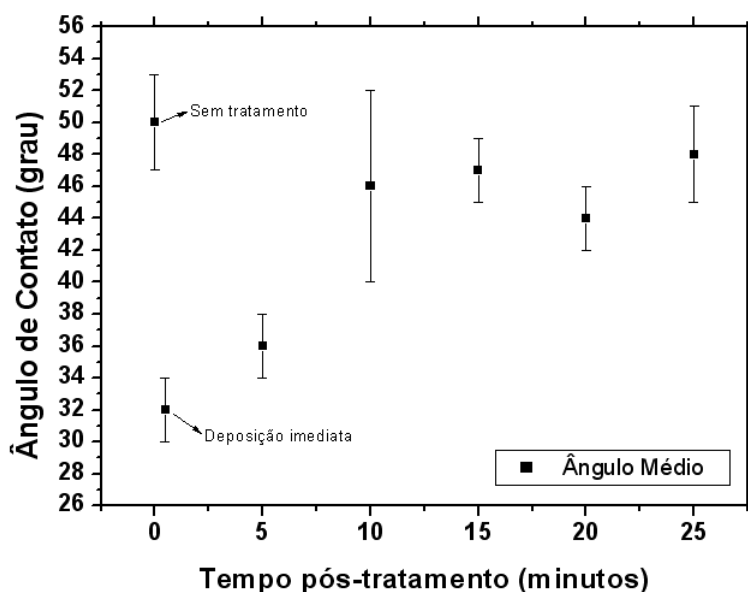


Figura 42: Medições de ângulo de contato médio com o desvio padrão variando o tempo pós-tratamento das gotículas de *PEDOT:PSS* de 0 até 25 minutos (com intervalos de 5 minutos) sobre a superfície das amostras de *ITO/vidro*.

Analisando a Figura 42, verificamos que o tratamento de UV-Ozônio perde o seu efeito com o passar do tempo. Após 10 minutos, é possível verificar que o efeito do tratamento parece não existir mais. Como o filme de *ITO* fica reativo após o tratamento de UV-Ozônio, ele apresenta a tendência de adsorver compostos (principalmente carbonos e hidrocarbonetos) que estão presentes no ar, “suja” dessa forma a superfície do filme [2,3,4].

Após a análise desses resultados da Figura 42, refizemos este estudo concentrando o intervalo de tempo pós-tratamento (de 0 minuto) até 10 minutos, com variações de 1 em 1 minuto. Os resultados desta análise foram colocados no gráfico da Figura 43.

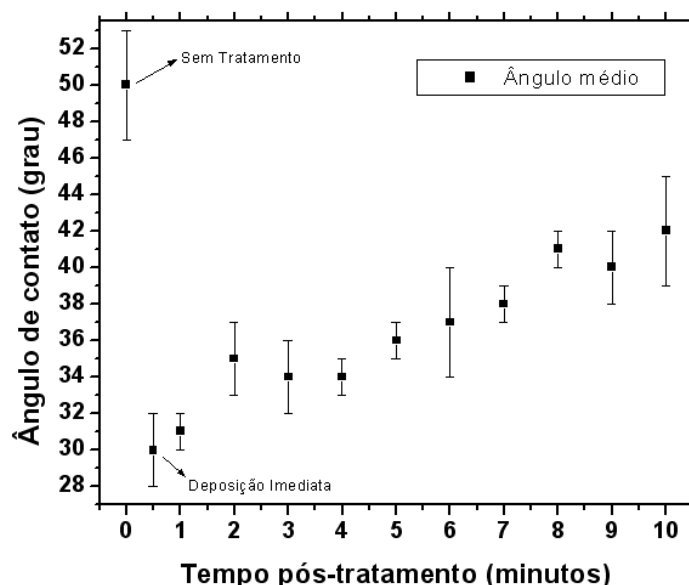


Figura 43: Medições de ângulo de contato médio com o desvio padrão variando o tempo pós-tratamento das gotículas de *PEDOT:PSS* de 0 até 10 (com intervalos de 1 minuto) minutos sobre a superfície das amostras de *ITO/vidro*.

Para confirmar estes valores encontrados utilizando o aparato da webcam, as medições foram novamente feitas utilizando um outro aparato comercial que pertence ao Laboratório de Ensaio de Materiais Poliméricos da Eng. de Materiais da EPUSP que faz a medição do ângulo de contato. Neste caso, fizemos uma análise na amostra sem tratamento de UV-Ozônio, uma análise com deposição imediata após o tratamento e análises com as gotículas depositadas em 5 e 10 minutos. Os resultados são verificados no gráfico da Figura 44.

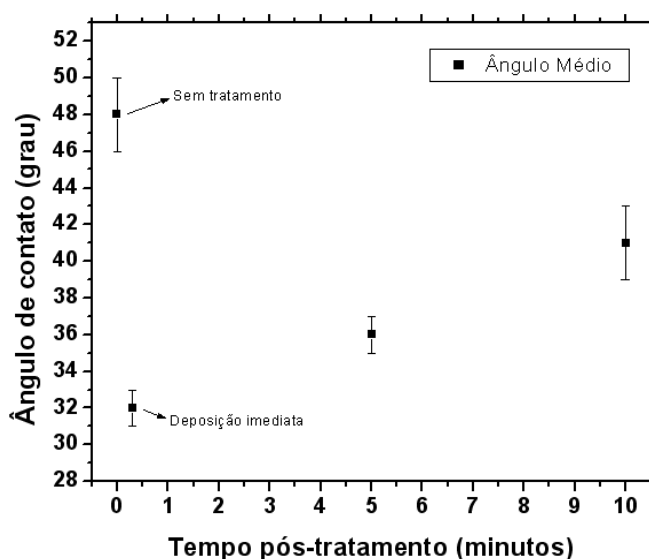


Figura 44: Medidas de ângulo de contato médio utilizando-se outro aparato de ângulo de contato, variando o tempo pós-tratamento das gotas de *PEDOT:PSS* sobre a superfície das amostras de *ITO/vidro*, com o desvio padrão.

Comparando ambos resultados, verificamos que o aparato que utiliza a webcam possui boa confiabilidade nas medições, pois os resultados obtidos com este aparato, apresentaram-se muito próximos aos obtidos com o aparato utilizado no Laboratório de Ensaio de Materiais Poliméricos da Eng. de Materiais da EPUSP. Em ambos os aparatos foi observado que o tratamento de UV-Ozônio perde a eficiência rapidamente com o tempo. Uma sugestão para manter a eficiência deste processo, seria realizar o tratamento e, assim que terminá-lo, colocar imediatamente as lâminas no interior da câmara *glove box*, em ambiente inerte, para que seja menos contaminada possível a superfície do filme de *ITO*.

#### 4.1.3 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NOS REATORES COM AS LÂMPADAS DE 80 e 400 W

Com ajuda do monitor de ozônio, verificamos a concentração de ozônio produzida ao longo do tempo e gerada no interior dos dois reatores que utilizam as lâmpadas de 80 e 400 W, os resultados estão apresentados nos gráficos das Figuras 45 e 46, respectivamente.

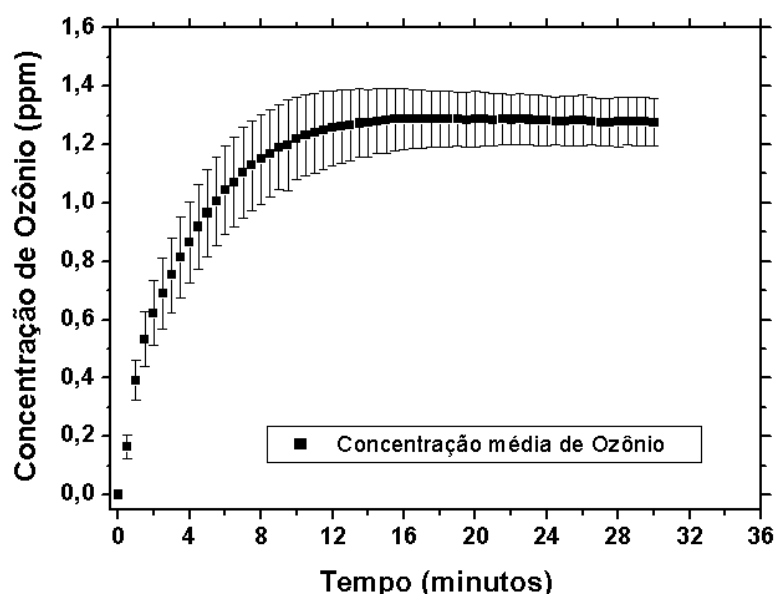


Figura 45: Concentração de ozônio no interior do reator com a lâmpada de 80 W.

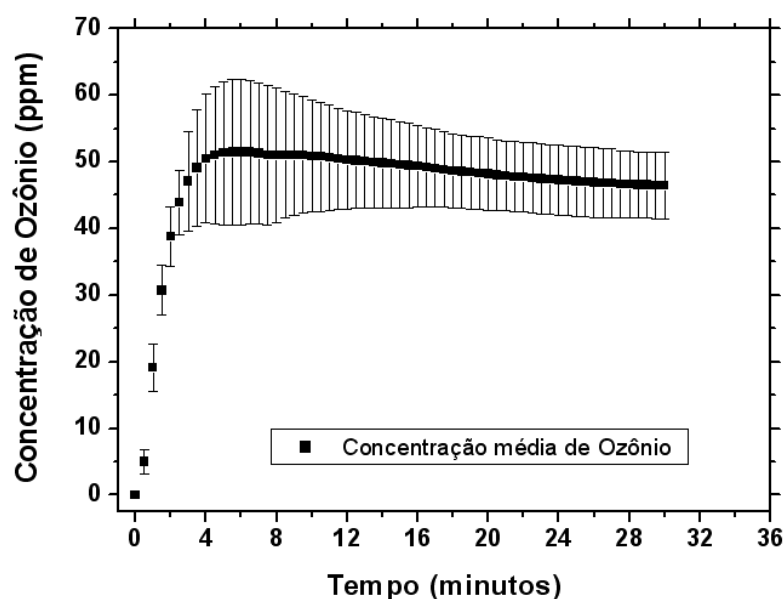


Figura 46: Concentração de ozônio dentro do reator com a lâmpada de 400 W.

Observando os valores da concentração de ozônio nos gráficos das Figuras 45 e 46, observamos que a concentração de ozônio no interior do reator com a lâmpada de 400 W foi muito maior, alcançando o valor máximo médio de  $\approx 50$  ppm em 5 minutos, enquanto que no reator com a lâmpada de 80 W, os valores de concentração média não passam de 1,3 ppm analisados até o tempo de 30 minutos. A literatura não abrange o assunto sobre a mínima concentração de ozônio gerada, para que seja realizado o tratamento na melhor condição. As informações que são reportadas na literatura estão relacionadas aos fabricantes dos equipamentos de UV-Ozônio, varredura nos tempos de tratamentos, tipos de lâmpadas que geram raios ultravioletas e produzem ozônio, mas não mencionam a concentração de ozônio gerada [5,6,7].

Desta forma, pela análise de ângulo de contato, verificamos que não há necessidade da produção elevada de ozônio para que o tratamento seja eficiente, ou seja, o reator com a lâmpada de 80 W parece ser suficiente para a realização deste procedimento, embora seja utilizado maior tempo de tratamento em comparação ao reator de 400 W.

Analisando os dois reatores com o monitor de ozônio para detecção de possíveis vazamentos, verificamos que o reator de 400 W apresentou um escape para o ambiente externo, ou seja, ele libera ozônio ao ambiente durante a sua operação. Com o equipamento ligado foi verificado o valor máximo de vazamento em  $\approx 16$  ppm, enquanto que o reator com a lâmpada de 80 W não

apresentou sinais de vazamento, visto que os valores de concentração de ozônio coletados nas proximidades do reator com o monitor de ozônio, foram semelhantes aos valores coletados no ambiente do laboratório, apresentando uma média de 0,006 ppm e desvio padrão de 0,002 ppm, tendo o valor máximo coletado de 0,013 ppm.

Na literatura, por exemplo, é relatado que em ambientes, onde se arquivam papéis, existe um limite máximo de concentração volumétrica de ozônio (definido como sendo um gás poluente) entre 0,005 e 0,010 ppm [8]. Ou seja, se o reator de 400 W estivesse em um ambiente deste tipo, o vazamento não seria tolerado, pois estaria muito acima deste limite máximo, uma vez que atingido 16 ppm. A Organização Mundial da Saúde (OMS) determina que, o ozônio em concentração superior a 0,050 ppm, causa efeitos negativos sobre a saúde humana[9].

#### 4.1.4 ANÁLISES DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DE LUZ DAS LÂMPADAS DE 80 E 400 W

Utilizando um espectrorradiômetro foram analisados os comprimentos de onda, pela emissão de luz das lâmpadas de 80 e 400 W dos reatores de UV-Ozônio, que estão representados nas Figuras 47 e 48, respectivamente. Esta análise tem como objetivo, verificar quais comprimentos de onda as lâmpadas estão emitindo na faixa do ultravioleta até o visível.

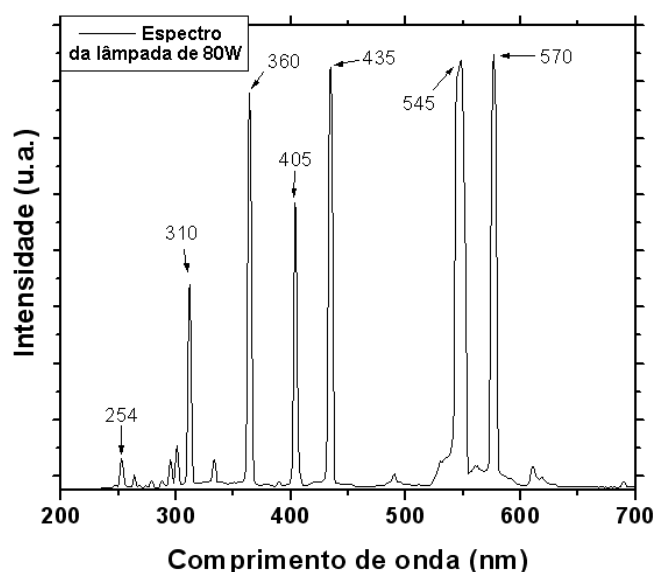


Figura 47: Espectro de emissão de luz da lâmpada de 80 W.



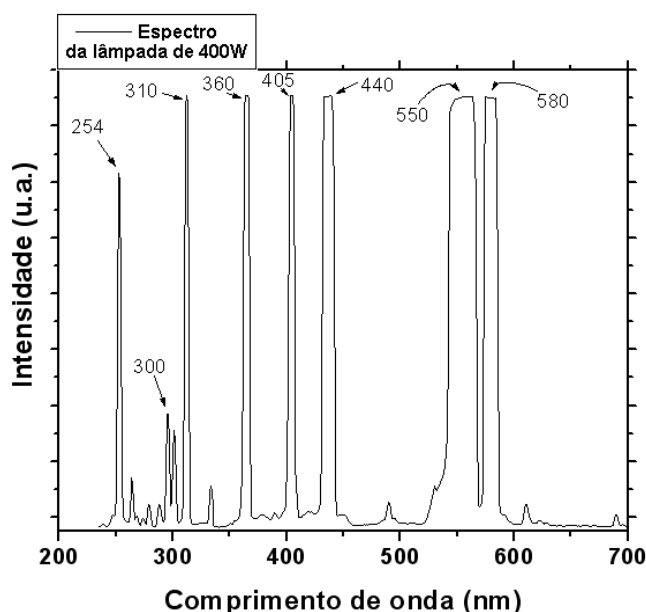


Figura 48: Espectro de emissão de luz da lâmpada de 400 W.

Verificando-se os espectros de emissão de luz de ambas as lâmpadas, é possível observar picos similares na faixa dos comprimentos de onda dos raios ultravioletas até o espectro visível (200 até 700 nm, medidos conforme a faixa de escala do equipamento). Verifica-se também que a lâmpada de 400 W apresentou picos com maior intensidade em relação à lâmpada de 80 W (com ambas as lâmpadas medidas na mesma condição), como já era esperado.

Com este estudo, podemos confirmar que as lâmpadas de vapor de mercúrio a alta pressão geram raios ultravioletas apresentando picos em diferentes comprimentos de onda, se comparado, por exemplo, com o espectro de uma lâmpada do tipo germicida (lâmpada de vapor de mercúrio a baixa pressão), que também pode ser utilizada no tratamento oxidativo, devido gerar raios ultravioletas com diferentes comprimentos de onda, além do pico característico de 254 nm [10]. Na Figura 49 mostramos o espectro de uma lâmpada germicida fabricada pela Philips [11].

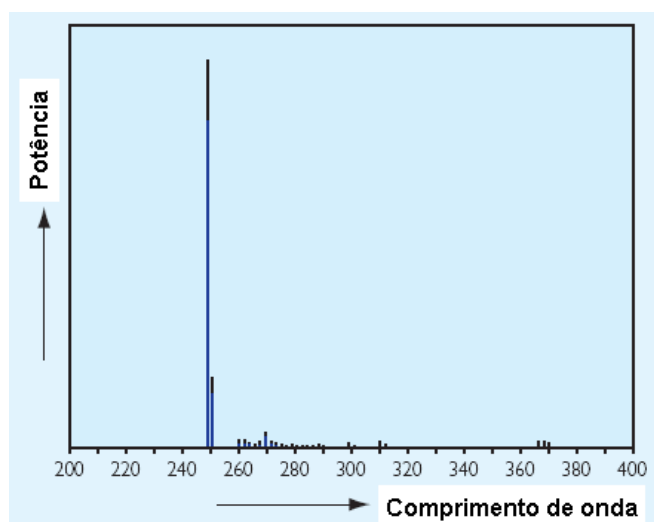


Figura 49: Espectro de emissão de raios ultravioletas e visíveis de uma lâmpada germicida fabricada pela Philips [11].

## 4.2 ESTUDO DOS DIFERENTES TIPOS DE TCOs

### 4.2.1 ANÁLISES DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Após as lâminas passarem por todo processo de limpeza química, a resistência elétrica dos filmes de TCO/vidro foram analisados. Essa medição foi realizada em 18 diferentes pontos em cada amostra, diretamente com as pontas do multímetro digital. A Tabela III mostra os valores de resistência elétrica dos diferentes tipos de TCOs.

Tabela III: Média dos valores de resistência elétrica dos filmes de TCOs com os desvios padrões.

TCO ( $\Omega/\square$ )	Resistência elétrica ( $\Omega \pm$ desvio padrão)
FTO (10)	$35 \pm 2,7$
FTO (61)	$227 \pm 80$
ITO (8)	$23 \pm 1$
ITO (15)	$22 \pm 1$

Analisando os valores obtidos da Tabela III, observamos que o FTO de 61  $\Omega/\square$  apresentou um valor médio muito elevado na resistência elétrica e com grande desvio padrão em comparação aos outros tipos de TCOs analisados. Já os filmes de ITO de 8 e 15  $\Omega/\square$ , além de apresentarem os menores valores de resistência elétrica e desvio padrão, também apresentaram valores muito próximos.

#### 4.2.2 ANÁLISES DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Com ajuda da microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas as medições de rugosidade dos diferentes tipos de filmes de TCOs, sobre a área de  $8 \times 8 \mu\text{m}$ . As imagens obtidas são apresentadas na Figura 50 para os filmes de FTO e na Figura 51 para os filmes de ITO.

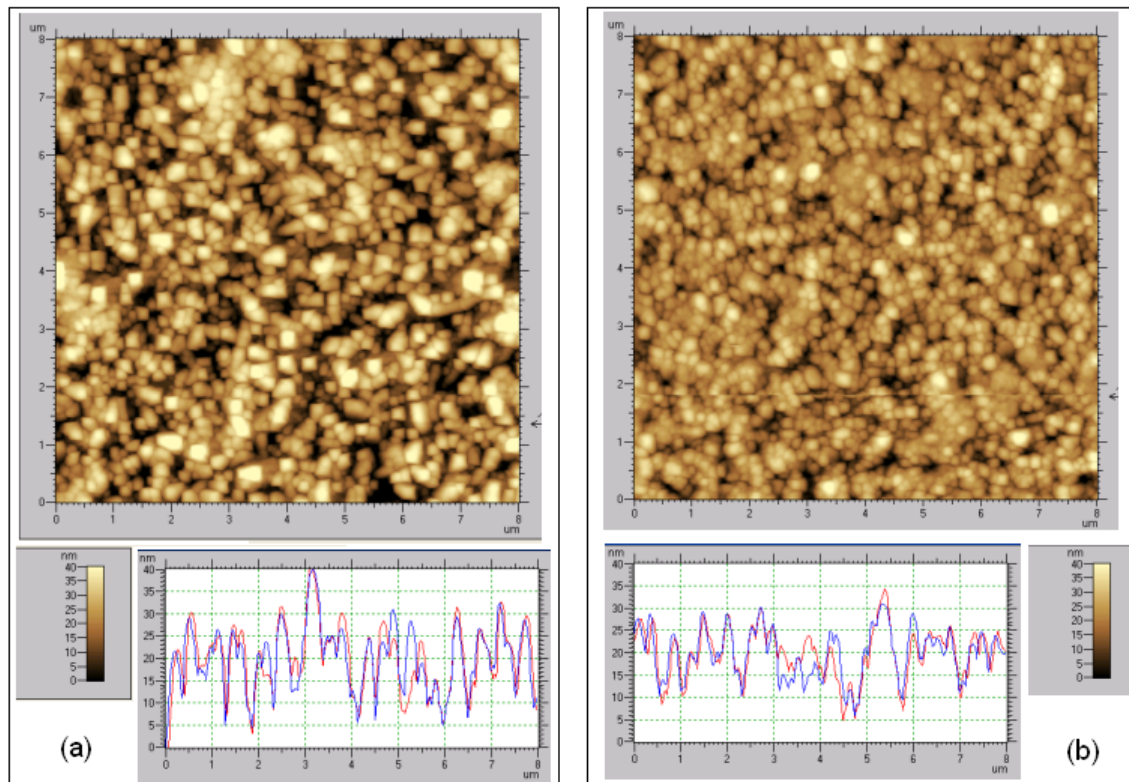


Figura 50: Imagens de AFM e gráfico da rugosidade nas amostras de FTO: (a) de  $10 \Omega/\square$  e (b) de  $61 \Omega/\square$ .

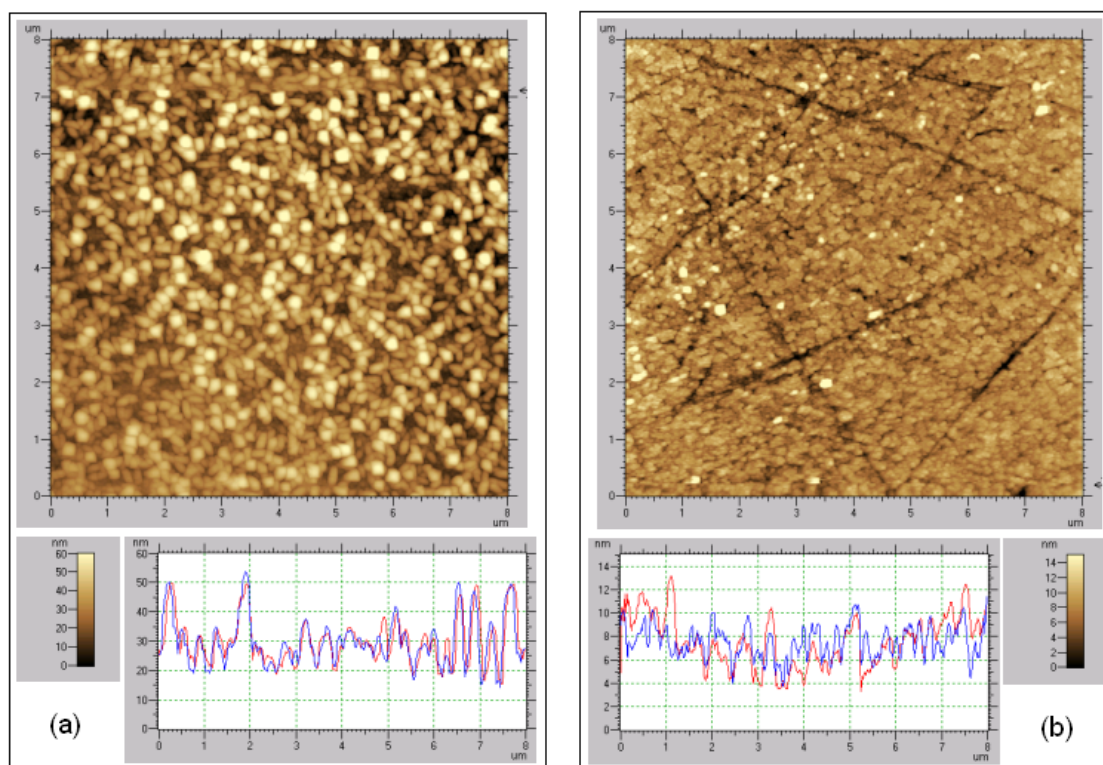


Figura 51: Imagens de AFM e gráfico da rugosidade nas amostras de *ITO*: (a) de  $8 \Omega/\square$  e (b) de  $15 \Omega/\square$ .

Nas imagens de AFM dos filmes de *FTO*/vidro, observamos diferenças nas rugosidades entre os diferentes filmes. Neste caso, o filme de *FTO* com  $10 \Omega/\square$  apresentou rugosidade maior, apresentando grãos maiores em comparação ao filme de *FTO* com  $61 \Omega/\square$ .

Com uma média de todos os picos dos gráficos das Figuras 50 e 51, obtivemos os valores de rugosidade para os determinados *TCOs* como mostramos na Tabela IV.

Tabela IV: Valores médios com desvios padrões dos picos relacionados com as rugosidades para diferentes tipos de *TCOs*.

Tipo de <i>TCO</i> ( $\Omega/\square$ )	Rugosidade ( $\pm$ desvio padrão) (nm)
<b>FTO 10</b>	$21 \pm 8$
<b>FTO 61</b>	$20 \pm 6$
<b>ITO 8</b>	$28 \pm 9$
<b>ITO 15</b>	$8 \pm 2$

O filme de *ITO* com resistência de folha de  $15 \Omega/\square$  foi o que apresentou a menor rugosidade, além de melhor uniformidade, enquanto que o filme com *ITO* de  $8\Omega/\square$  apresentou maiores rugosidade e desuniformidade. Isto

possivelmente pode justificar o fato de o ITO de  $15 \Omega/\square$  apresentar menor resistência elétrica do que o ITO de  $8 \Omega/\square$ .

### 4.2.3 ANÁLISES DE TRANSMITÂNCIA POR UV-VIS DOS DIFERENTES FILMES DE TCOs

Foram analisadas as transmitâncias dos diferentes tipos de TCOs depositados sobre vidro. Este resultado demonstra a transparência dos filmes, quando submetidos a comprimentos de onda diferentes e que conseguem atravessar a amostra em análise. A Figura 52 mostra a comparação entre as transmitâncias dos diferentes tipos de TCOs depositados sobre vidro.

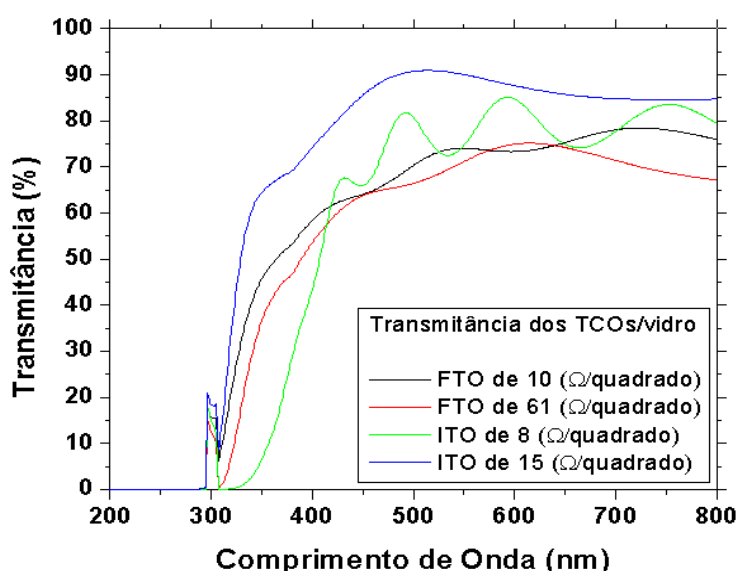


Figura 52: Comparação das transmitâncias dos diferentes tipos de TCOs depositados sobre vidro.

Com os resultados do gráfico da Figura 52, verificamos que as transmitâncias de todos os filmes apresentaram boa transparência na faixa do comprimento de onda da luz visível (entre 400 a 700 nm). Podemos verificar que neste intervalo de comprimento de onda, pelo menos 60% da luz que é incidida sobre a amostra consegue atravessá-la, sem haver completa absorção.

A amostra com ITO de  $15 \Omega/\square$  foi a que demonstrou maior valor na transmitância apresentando pelo menos 80%. Uma possível explicação pode ser pelo fato deste filme apresentar menor valor de rugosidade, conforme

mostrado no tópico anterior (4.2.2). O fato de essa amostra apresentar menor rugosidade contribui diretamente no sinal que atravessa a amostra, causando menores desvios. Geralmente, as amostras de *FTO* são mais opacas que as amostras de *ITO*, mesmo observando visualmente, o que comprova os resultados obtidos nesta análise [12].

#### 4.2.4 ANÁLISES DE CURVAS DE CORRENTE (I) x TENSÃO (V) DOS DISPOSITIVOS *OLEDs*

Foram obtidas as curvas de corrente (I) x tensão (V) dos dispositivos *OLEDs* das diferentes etapas:

- *Etapa A*: Dispositivos utilizando o reator de UV-Ozônio antigo, variando as concentrações de *PVK* no solvente 1,2,4-triclorobenzeno. Processo de *spin-coating* fora da câmara *glove box* para dispositivos sem encapsulamento. O filme de *ITO*/vidro utilizado foi fornecido pela *Displaytech*.

Nesta etapa foram utilizadas 6 lâminas, seguindo a estrutura: vidro/*ITO*/*PEDOT:PSS*/*PVK*/*Alq<sub>3</sub>*/*Al*, sendo que em cada lâmina temos 4 dispositivos, ou seja, 24 dispositivos. Foi variada a concentração de *PVK* no solvente orgânico 1,2,4-triclorobenzeno, em: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/ml. As curvas de I x V de cada dispositivo são mostradas nas Figuras 53 (a) até 53 (f).

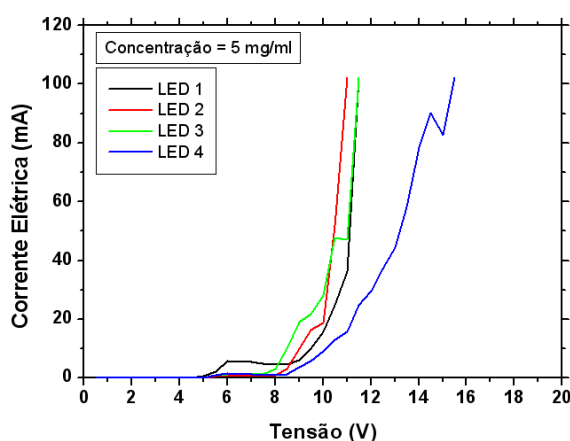


Figura 53 (a): Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com 5 mg/ml.

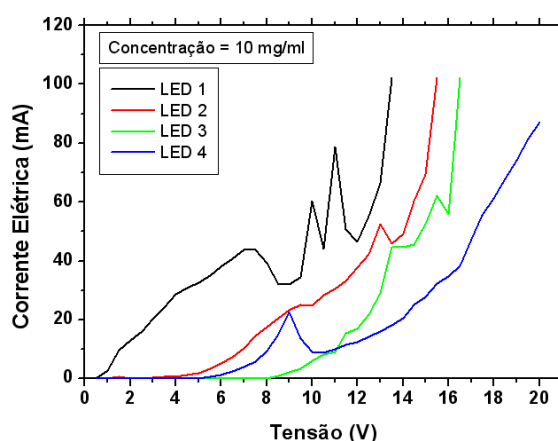


Figura 53 (b): Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com 10 mg/ml.

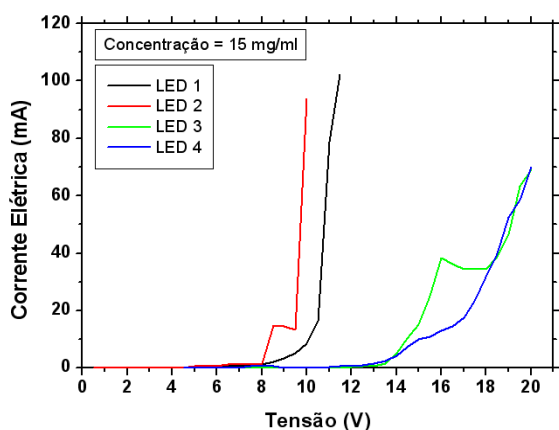


Figura 53 (c): Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com 15 mg/ml.

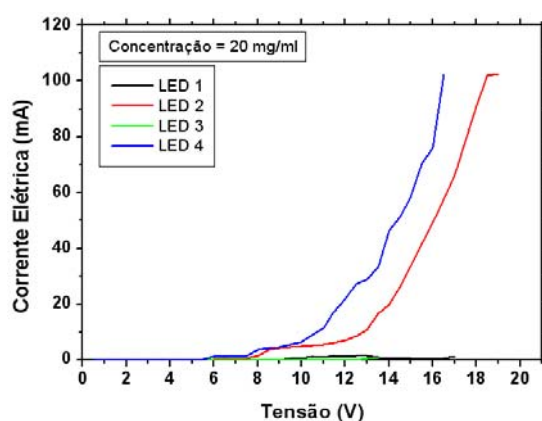


Figura 53 (d): Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com 20 mg/ml.

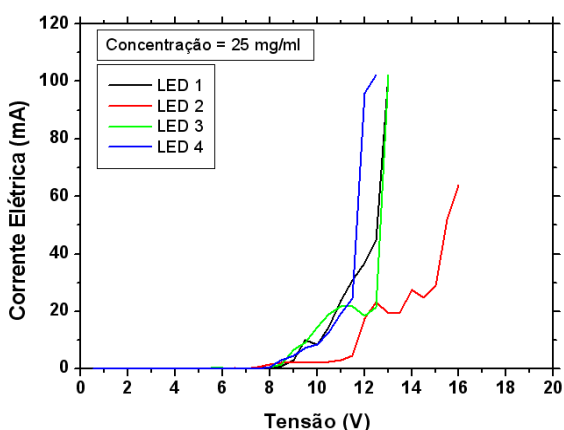


Figura 53 (e): Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com 25 mg/ml.

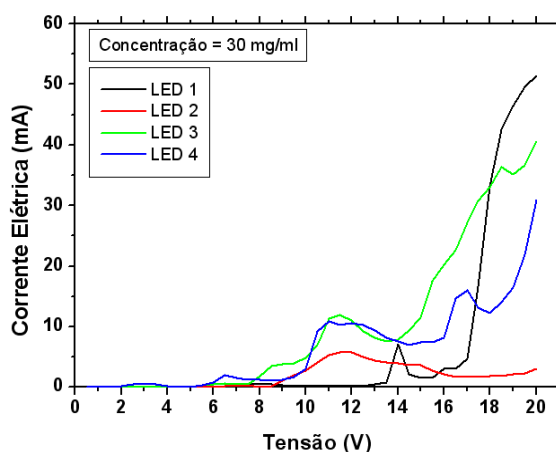


Figura 53 (f): Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com 30 mg/ml.

Pelo método da extrapolação linear (imaginário) das curvas obtidas, verificamos a tensão de limiar ( $V_{th}$ ) de cada curva [13]. Estes valores estão dispostos na Tabela V.

Tabela V: Valores de tensões de limiar ( $V_{th}$ ) dos dispositivos *OLEDs* com diferentes concentrações de PVK no solvente 1,2,4-triclorobenzeno.

Concentração (mg/ml)	Tensão de Limiar ( $V_{th}$ ) (Volts)			
	OLED 1	OLED 2	OLED 3	OLED 4
5	8	9	8	9
10	9	8	11	8
15	10	9	14	15
20	----	12	----	10
25	10	12	12	11
30	16	----	13	15

Analisando os valores da Tabela V, observamos que os dispositivos *OLEDs* que utilizaram 5 mg de PVK por 1 ml do solvente 1,2,4-triclorobenzeno, apresentaram as menores tensões de limiar e melhor uniformidade nas curvas.

Observamos também que, com o aumento da concentração do polímero no solvente, maior é a tensão de limiar. Uma hipótese para esta explicação pode estar relacionada com a descontinuidade das cadeias poliméricas, dificultando a passagem dos portadores de carga, aumentando consequentemente a tensão de limiar.

- *Etapa B*: Dispositivos utilizando o reator de UV-Ozônio novo, variando a camada de *TCO*. Processo de *spin-coating* no interior da câmara *glove box* para dispositivos com encapsulamento.
- *Etapa C*: Dispositivos utilizando o reator de UV-Ozônio novo, variando a camada de *TCO*. Processo de *spin-coating* fora da câmara *glove box* para dispositivos com encapsulamento.

As *Etapas B e C* foram realizadas concomitantemente. Foram produzidas duas sequências de dispositivos em diferentes dias. Na primeira sequência foram utilizadas 4 lâminas, uma para cada diferente tipo de *TCO*, seguindo a estrutura: vidro/*ITO* ou *FTO/PEDOT:PSS/PVK/Alq<sub>3</sub>/Al*, sendo que em cada lâmina tivemos 4 dispositivos. Porém, no momento da metalização, duas lâminas da *Etapa C* (*ITO* de 15  $\Omega/\square$  e *FTO* de 61  $\Omega/\square$ ) foram metalizadas erroneamente e foram descartadas. Das outras duas lâminas restantes produzidas fora da câmara *glove box*, nenhum dos dispositivos acenderam. Já, os dispositivos com as deposições realizadas no interior da câmara *glove box*, todos acenderam e foram obtidas as melhores curvas *I x V* de cada lâmina, como mostradas na Figura 54.



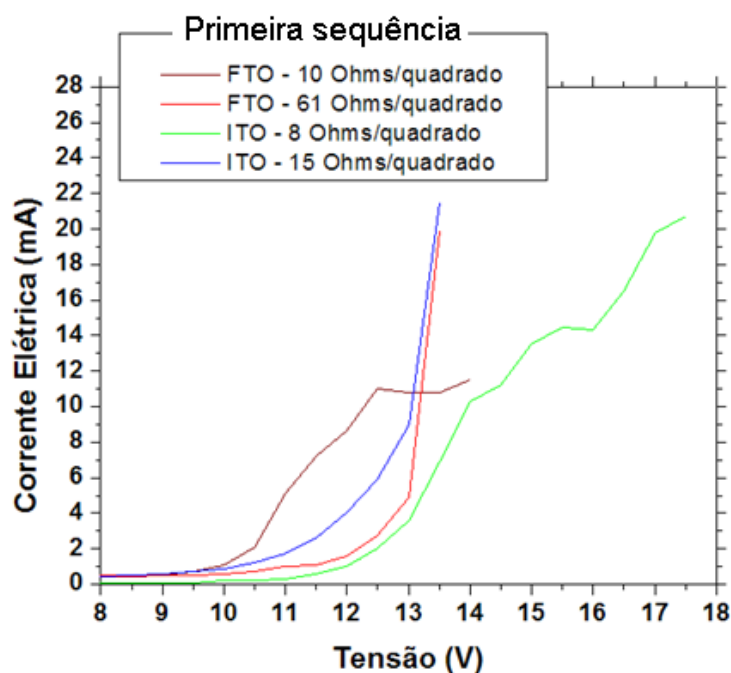


Figura 54: Curvas de I x V dos dispositivos *OLEDs* com deposições realizadas dentro da câmara *glove box*.

Nesta primeira sequência também foi possível verificar alguns valores de luminância de cada dispositivo. Esses valores estão dispostos na tabela VI.

Tabela VI: *OLEDs* com diferentes TCOs, faixas de corrente elétrica e tensão com respectiva luminância.

TCO ( $\Omega/\square$ )	Faixa de Corrente Elétrica (mA)	Faixa de Tensão (V)	Luminância (cd/m <sup>2</sup> )
FTO (10)	0 - 13	0 - 15	10,6
FTO (61)	0 - 20	0 - 20	12,3
ITO (8)	0 - 20	0 - 18	17,9
ITO (15)	0 - 35	0 - 19	12,7

Na segunda sequência de dispositivos, foram montadas uma lâmina para cada diferente tipo de *TCO* com as deposições fora da câmara *glove box*, e duas lâminas para cada diferente tipo de *TCO* com as deposições realizadas no interior da câmara *glove box*.

Durante as deposições realizadas no interior da câmara *glove box*, duas lâminas não suportaram a rotação do *spinner HD* e caíram, prejudicando o desempenho dos seus dispositivos. Porém, como foram utilizadas duas lâminas para cada diferente *TCO*, foi possível realizar as análises obtidas a

partir da menor tensão de limiar. Os melhores dispositivos de cada análise (dentro e fora da *glove box*) são mostrados nas Figuras 55 (a) a (d).

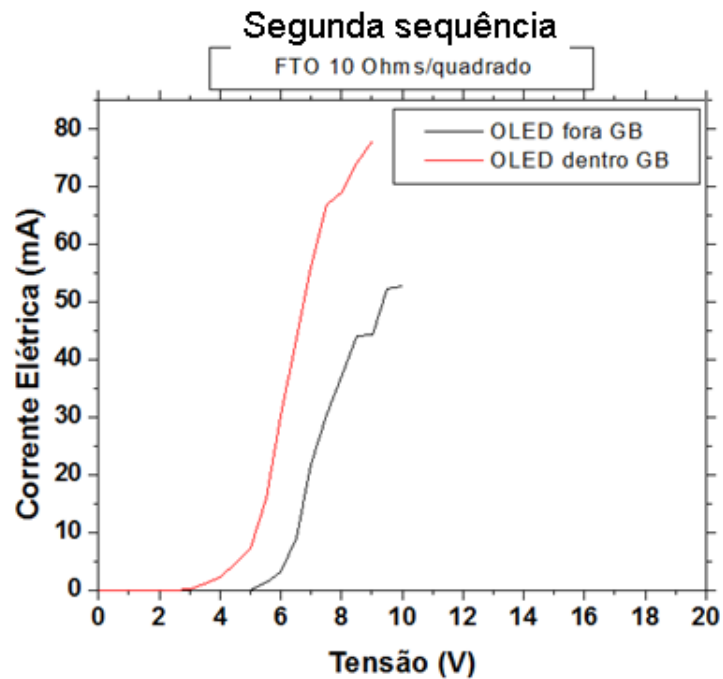


Figura 55 (a): Curvas de I x V dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *FTO* de  $10 \Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

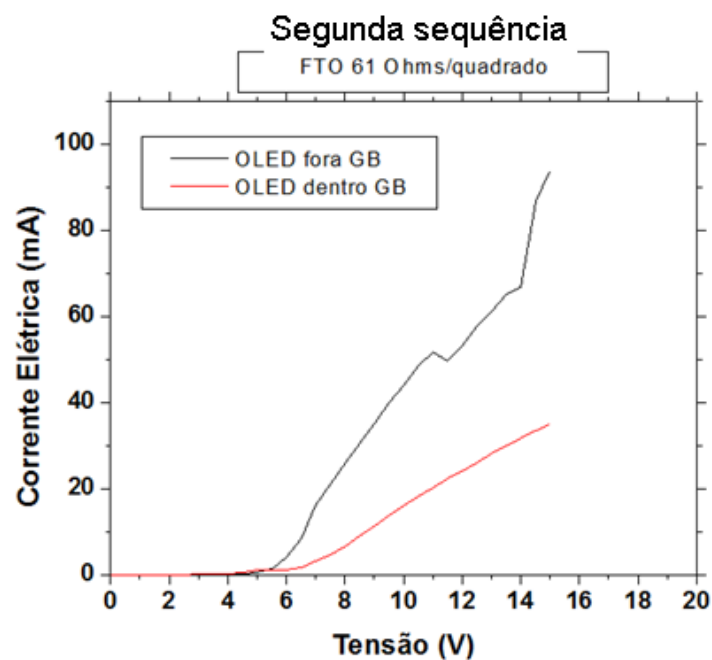


Figura 55 (b): Curvas de I x V dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *FTO* de  $61 \Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

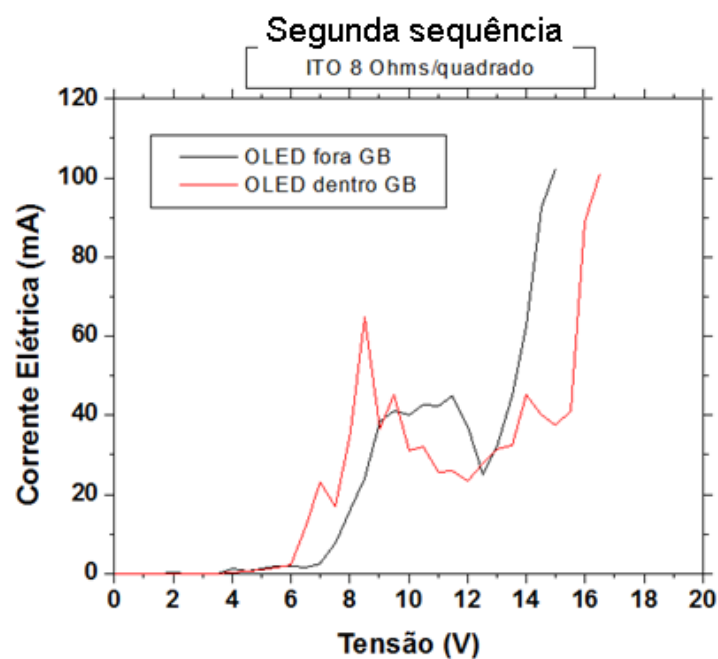


Figura 55 (c): Curvas de  $I \times V$  dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *ITO* de  $8 \Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

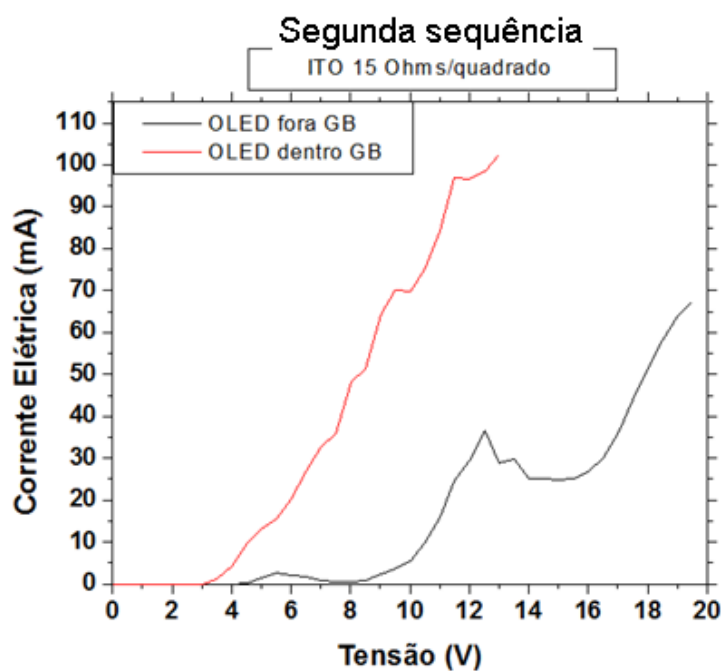


Figura 55 (d): Curvas de  $I \times V$  dos melhores dispositivos *OLEDs* utilizando o *ITO* de  $15 \Omega/\square$  com deposições realizadas dentro e fora da câmara *glove box*.

A Tabela VII mostra as maiores e menores tensões de limiar ( $V_{th}$ ) obtidas nesta 2ª sequência de dispositivos, tanto para os dispositivos com deposições dentro da câmara *glove box*, quanto para os dispositivos com deposições fora da câmara *glove box*.

Tabela VII: Valores de tensões de limiar ( $V_{th}$ ) dos dispositivos *OLEDs* com diferentes TCOs e com deposições dentro e fora da câmara *glove box*.

Tipo de TCO	Menor tensão de limiar ( $V_{th}$ )		Maior tensão de limiar ( $V_{th}$ )	
	Dentro da <i>Glove Box</i>	Fora da <i>Glove Box</i>	Dentro da <i>Glove Box</i>	Fora da <i>Glove Box</i>
<b>FTO 10 <math>\Omega/\square</math></b>	5	6	7	10
<b>FTO 61 <math>\Omega/\square</math></b>	7	6	8	8
<b>ITO 8 <math>\Omega/\square</math></b>	6	7	8	9
<b>ITO 15 <math>\Omega/\square</math></b>	4	9	6	11

Através da Tabela VII, verificamos que os dispositivos fabricados com deposições de filmes dentro da câmara *glove box* apresentaram menor tensão de limiar em comparação com dispositivos com deposições de filmes fora da câmara *glove box*. Isso já era esperado, pois realizando a maior parte do processo em ambiente inerte, menor será a adsorção de compostos presentes no ar, como carbonos e hidrocarbonetos, o que prejudica o desempenho final dos dispositivos.

Outra análise importante que podemos verificar é o fato do dispositivo com filme de *ITO* de 15  $\Omega/\square$  apresentar a menor tensão de limiar que os dispositivos com os demais eletrodos anodos. Esse TCO foi o que apresentou as melhores características ópticas e elétricas, e com esse último estudo confirma ser o melhor dentre os outros TCOs estudados. Os filmes de *FTO*, mesmo tendo características ópticas e elétricas piores que os filmes de *ITO*, conseguem ter um desempenho próximo do *ITO* de 15  $\Omega/\square$  possivelmente devido o filme de *FTO* propiciar maior mobilidade de cargas lacunas (que o filme de *ITO*) diminuindo a tensão de limiar, enquanto que o filme de *ITO* propicia a mesma quantidade de lacunas na mesma proporção da quantidade de elétrons injetados pela camada de *Alq<sub>3</sub>*, que consequentemente gera maior quantidade de pares elétrons-lacunas aumentando a emissão, conforme visto na Tabela VI, com os resultados de luminância.

Um aspecto que diferencia essa segunda sequência da anterior, é o fato de, por ocasião, ter sido utilizado um *Alq<sub>3</sub>* comercial, fornecido pela *Sigma-Aldrich*, diferentemente do *Alq<sub>3</sub>* que foi sintetizado no Laboratório Engenharia de Macromoléculas da EPUSP e que foi utilizado nas partes anteriores deste trabalho.

Para constar, todos os dispositivos acenderam na cor verde. A Figura 56 mostra dois dispositivos sendo polarizados e emitindo luz.

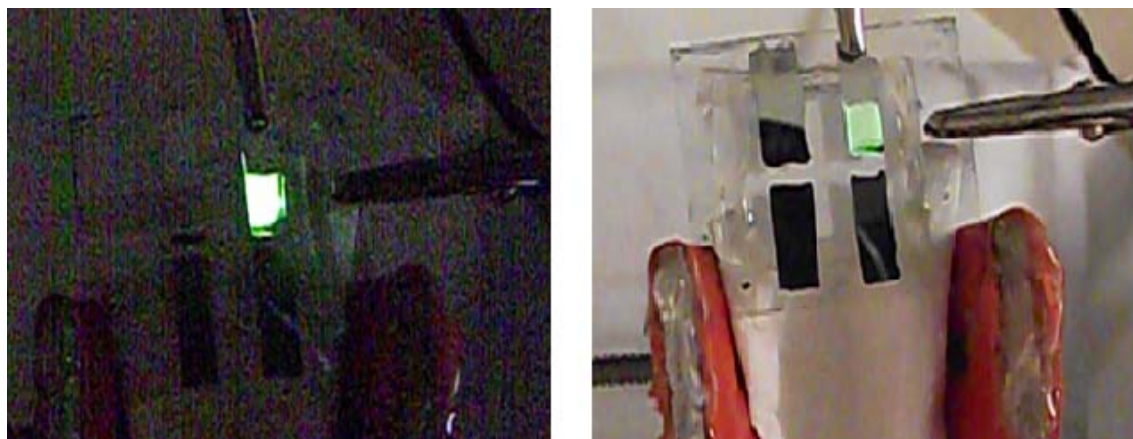


Figura 56: Dispositivos acesos.

### 4.3 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4

1. Satoru Yoshida, "Estudo prospectivos de P-OLEDs flexíveis"; Trabalho de graduação; Materiais Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; São Paulo; 80 páginas; 2011.
2. Emerson Roberto Santos, Fábio Conte Correia, Elvo Calixto Burini junior, Shu Hui Wang, Marcia Akemi Yamasoe, Pilar Hidalgo, Fernando Josepetti Fonseca, Adnei Melges de Andrade; "New Copolymers Containing Charge Carriers for Organic Devices with ITO Films Treated by UV-Ozone Using High Intensity Discharge Lamp"; Sensors & Transducers Journal; Edição 2; Volume 10; p. 12-21; 2009.
3. J. S. Kim, M. Grnstrom, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli; "Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance"; Journal of Applied Physics; volume 84; número 12; p. 6859–6870; 1998.
4. S. K. So1, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong; "Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices"; Applied Physics A; volume 68; p. 447-450; 1999.
5. Yu-Chih, Tseng, Anil U. Mane, Jeffrey W. Elam, Seth B. Darling; "Ultra thin molybdenum oxide anode buffer layer for organic photovoltaic cells for med using atomic layer deposition"; Solar Energy Materials & Solar Cells; volume 99; p. 235–239; 2012.
6. Takahiro Nagata, Seungjun Oh, Toyohiro Chikyow; Yutaka Wakayama; "Effect of UV-ozone treatment on electrical properties of PEDOT:PSS film"; Organic Electronics; volume 12; p. 279–284; 2011.
7. Masato Tominaga, Norifumi Hirata, Isao Taniguchi; "UV-ozone dry-cleaning process for indium oxide electrodes for protein Electrochemistry"; Communications; volume 7; p. 1423–1428; 2005.
8. <<http://www.niso.org/publications/tr/tr01.pdf>>. Acessado em 2 de agosto de 2013.

---

9.<<http://noticias.terra.com.br/ciencia/pesquisa/relatorio-concentracoes-de-ozonio-continuam-subindo,47588d06878ea310VgnCLD200000bbcceb0aRCRD.html>>. Acessado em 2 de agosto de 2013.

10. C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, and A. Kahn; "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices"; Applied Physics Letters; volume 70; número 11; p. 1348-1350; 1997.

11. Philips; "UV Disinfection – Application Information; Perfection Preserved by the purest of light"; 44 páginas; 2004.

12. Emerson Roberto Santos; "Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes"; Tese de doutorado; Curso de Engenharia Elétrica; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 238 páginas; 2009.

13. W.J. Lee, Y.-K.Fang, J.-J. Ho, C.-Y. Chen, L.-H.Chiou,S.-J. Wang, F. Dai, T. Hsieh, R.-Y. Tsai, D. Huang, F.C. Ho; "Organic light-emitting diode on indium zinc oxide film prepared by ion assisted deposition dc sputtering system"; Solid-State Electronics; volume 46; p. 477–480; 2002.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Após as análises de ângulo de contato entre a superfície do *ITO*/vidro e as gotículas de *PEDOT:PSS* e a análise de concentração de ozônio dentro dos reatores e de possíveis vazamentos, foi verificado que o reator de UV-Ozônio de 80 W pode ser completamente utilizado, sendo inserido no processo de fabricação de dispositivos *OLEDs*. A sua aplicação pode substituir o atual reator de 400 W que é utilizado neste processo, para os dispositivos montados no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da EPUSP. No experimento foi definido o tempo de 20 minutos com esse novo reator, para a realização mais eficaz do tratamento de UV-Ozônio. Verificamos também que o tratamento de UV-Ozônio perde o seu efeito com o passar do tempo. Após 10 minutos, foi possível observar que o efeito do tratamento deixa de existir. Como o filme de *ITO* fica reativo após o tratamento de UV-Ozônio, ele apresenta a tendência de adsorver compostos (principalmente carbonos e hidrocarbonetos) que estão presentes no ar, “sujando” dessa forma a superfície do filme. Uma sugestão para manter a sua eficiência seria realizar o tratamento e imediatamente após o término de 20 minutos, colocar as lâminas no interior da câmara *glove box* em ambiente inerte de nitrogênio. Desta forma, diminuiria a quantidade de compostos presentes no ar e, conseqüentemente, preservaria o efeito do tratamento. Foi observado elevado vazamento de ozônio para o ambiente no reator de 400 W, alcançando cerca de 16 ppm. A Organização Mundial da Saúde (OMS) determina que o ozônio em concentração superior a 0,050 ppm tem efeitos negativos sobre a saúde humana, ou seja, esse é mais um motivo de descartarmos a utilização do reator de 400 W. Por sua vez, o reator de 80 W não apresentou vazamentos.

Observamos também que, com o aumento da concentração do polímero emissor no solvente, maior é a tensão de limiar. Uma hipótese para esta explicação pode estar relacionada com a descontinuidade das cadeias

poliméricas, dificultando a passagem dos portadores de carga, aumentando consequentemente a tensão de limiar. Desta forma, foi verificado que a concentração de 5 mg/ml de *PVK* no solvente 1,2,4-triclorobenzeno foi a que mostrou dispositivos com menor tensão de limiar e maior uniformidade. Até então, todos os dispositivos elaborados no Laboratório de Macromoléculas da Engenharia de Materiais da EPUSP utilizavam a concentração de 10 mg/ml, que era definida supostamente como a melhor concentração, porém um estudo mais aprofundado como este, ainda não tinha sido realizado para comprová-lo.

Analisando os diferentes tipos de *TCOs*, verificamos que o *ITO* de 15  $\Omega/\square$  foi o que apresentou as melhores características ópticas e elétricas em relação aos demais *TCOs* estudados neste trabalho. Ele apresentou a menor resistência elétrica, menor rugosidade, maior transmitância e, por consequência, a menor tensão de limiar. Os filmes de *FTO*, mesmo tendo características ópticas e elétricas menos relevantes que os filmes de *ITO*, conseguiram obter um desempenho próximo ao do *ITO* de 15  $\Omega/\square$ , possivelmente devido o filme de *FTO* propiciar maior mobilidade de cargas lacunas (que o filme de *ITO*) diminuindo a tensão de limiar, enquanto que o filme de *ITO* propicia a mesma quantidade de lacunas na mesma proporção da quantidade de elétrons injetados pelo  $A/q_3$ , que consequentemente, gera maior quantidade de pares elétrons-lacunas, aumentando a emissão de luz.

O objetivo de colocarmos a câmara *glove box* em funcionamento especialmente equipada para a montagem de dispositivos *OLEDs*, foi cumprido e a sua função refletiu diferenças significativas nos desempenhos atingidos pelos dispositivos *OLEDs* em comparação com o método tradicional montado em ambiente aberto, o que contribui para a degradação dos materiais envolvidos na montagem dos dispositivos. Nesse sentido, verificamos que os dispositivos montados com as deposições dos filmes por *spin-coating* no interior da câmara *glove box* apresentaram menor tensão de limiar e maior brilho, o que justifica a sua aplicação.