

COMPARAÇÃO DE DIFERENTES ELETRODOS ANODOS UTILIZADOS EM DISPOSITIVOS OLEDs FLEXÍVEIS

Por Emerson Roberto Santos, Satoru Yoshida, Elvo Calixto Burini Junior, Roberto Koji Onmori e Wang Shu Hui

RESUMO

Quatro tipos de filmes finos utilizando ITO (óxido de índio dopado com estanho) depositados sobre PET (polietileno tereftalato) foram utilizados como eletrodos anodos (no texto, as amostras foram denominadas como: A, B, C e D). As amostras foram analisadas com e sem tratamento ultravioleta-ozônio (UV-Ozônio) durante cinco minutos. A técnica de espectroscopia de UV-Visível revelou que as amostras A e B apresentam maior transmitância para a passagem da luz.

A análise da superfície dos substratos pela técnica de FEG-SEM mostrou que, entre todos os filmes, a amostra A apresentou maior rugosidade na superfície, enquanto que a amostra B se apresentou mais lisa. No entanto, o ângulo de contato menor foi obtido para a amostra D, comparada com as demais. Os dispositivos OLEDs contendo os diferentes filmes de ITO/PET foram montados com a mesma arquitetura: ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/Al. Todos os dispositivos emitiram eletroluminescência na cor verde e observamos menor tensão de limiar para a amostra D que mostrou $\approx 4V$, mas sem a emissão de luz significativa, enquanto que a amostra A apresentou tensão de limiar um pouco mais elevada com $\approx 5V$ e um espectro de luminescência com maior intensidade,

comparado entre todas as amostras analisadas.

Palavras-chave: ITO/PET, UV-Ozônio, PVK, Alq₃, OLED.

1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia, empresas multinacionais do setor eletrônico de consumo já têm demonstrado interesse em dispositivos flexíveis, como televisores em OLEDs, que foram apresentados neste ano de 2013, com tela totalmente curva [1]. Esta tecnologia flexível pode ser um simples começo para a criação de novos equipamentos sofisticados, porque os substratos flexíveis começam a mostrar a sua importância para a criação de equipamentos diferenciados.

O dispositivo OLED tem sido muito difundido tendo o vidro como base principal, como tem sido aplicado nas telas de smartphones [2]. Porém, essa base rígida pode ser substituída pelo plástico, como o tipo PET (polietileno tereftalato), ou seja, o mesmo material que é utilizado em garrafas de plástico contendo refrigerante, óleo de cozinha e água mineral, entre outros. Essa mudança da tecnologia rígida para a tecnologia flexível é um passo enorme para a indústria eletrônica, uma vez que toda a tecnologia tradicional envolvida em dispositivos eletroluminescentes foi limitada pelo tamanho e rigidez dos materiais

utilizados, principalmente aqueles que não oferecem nenhum tipo de maleabilidade.

Como resultado, futuramente será possível a fabricação de dispositivos que poderão ser dobrados ou enrolados, e esses aspectos ajudarão ainda mais o caminho da miniaturização. Portanto, a aplicação do material PET é promissora para as novas tecnologias, evoluindo o conceito de fabricação de dispositivos para atingir maiores avanços, onde a ductilidade já não oferecerá mais nenhum tipo de bloqueio.

O OLED é um dispositivo eletroluminescente muito pesquisado, principalmente para a obtenção de luz monocromática (porém também poderia ser policromático), que é montado geralmente

sido aplicada a sobreposição de diferentes tipos de camadas, empilhando esses materiais em uma sequência lógica [5]. Neste caso, chamamos de estrutura multicamadas, que pode ser composta por cinco materiais distintos (ou até mais) e que oferece uma qualidade de dispositivo aceitável, sob o ponto de vista da eficiência energética. Um exemplo de montagem de dispositivos OLEDs e os materiais utilizados são citados [6,7]:

(1) A montagem do dispositivo OLED inicia sobre o substrato (material que serve como alicerce ou base), que pode ser vidro ou PET, desde que ofereça transparência para a passagem da luz, sendo depositado sobre a sua superfície um material inorgânico que forma uma fina camada e apresenta características semicon-

Ao virar a página você verá grandes produtos.

sobre uma base de vidro, onde a sobreposição de diferentes tipos de camadas que envolvem materiais orgânicos e inorgânicos gera a emissão de luz [3,4]. Neste estudo proposto, cuja base principal chamamos de substrato, foi utilizado o plástico do tipo PET em vez de vidro.

Seja a base rígida ou flexível, na montagem de OLED, tem

duadoras e transparência, com $\approx 80\%$. Esse material é conhecido como TCO (óxido transparente condutor) que é fornecido com os nomes de ITO (óxido de índio dopado com estanho), ZnO (óxido de zinco) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Esses materiais funcionam como eletrodo anodo, quando o dispositivo OLED é polarizado, ou seja, é através deles que a corrente elétrica

circula com cargas positivas (lacunas ou buracos).

(2) Sobre a camada fina de TCO (ITO, ZnO ou FTO) é depositado um polímero disperso em água, que também forma um filme fino sendo depositado pela técnica de spin-coating. Este material oferece características elétricas e ópticas parecidas com as dos TCOs. Um material que tem sido muito utilizado é conhecido

pelo nome de PEDOT:PSS (poli (3,4-etilenodioxitiofeno-2,5-di-il)-poliestirenosulfonado). Esse material é formado por uma blenda polimérica (mistura de dois polímeros), um polímero com propriedades elétricas condutivas e outro com resistivas, mas que se complementam. Esse mesmo material ainda tem a funcionalidade de melhorar o transporte de lacunas ou buracos

A Magnet apresenta à você alguns de seus produtos.

Acesse no site e confira nossa linha completa.

www.mmmagnet.com.br



Telefone: 11 4176-7877

que são injetados pela camada de TCO. Por esse motivo, esse material recebe o nome de HTL (hole transport layer).

(3) Sobre a camada fina de PEDOT:PSS é depositado o material emissor, que é composto de um filme polimérico orgânico com características isolantes e que gera a emissão de luz. Esse material pode ser depositado pela mesma técnica do

PEDOT:PSS, ou então, depositado pela técnica de evaporação térmica. Neste trabalho, utilizaremos um material conhecido como PVK (poli [N-vinil-carbazol]), porém, na literatura, existem muitos outros materiais, que emitem em todas as faixas de cores do espectro da luz visível. A função do polímero emissor é "recombinar" as cargas elétricas, lacunas (ou buracos)

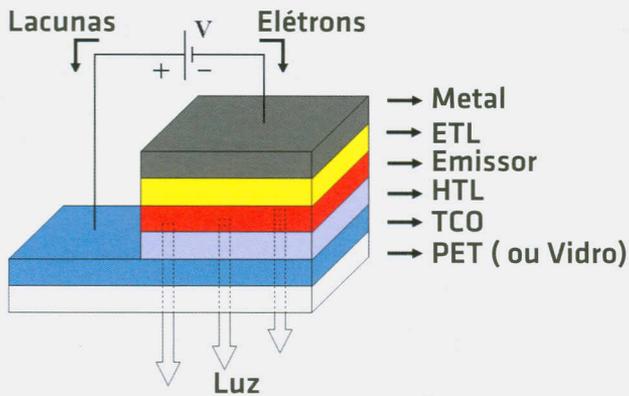


Figura 1: Arquitetura de dispositivos OLEDs.

e elétrons, gerando, conseqüentemente, a emissão de luz.

Geralmente, o material emissor é fornecido na forma de pó e, quando diluído em algum solvente orgânico, torna-se uma solução pronta para ser aplicada sobre o filme de PEDOT:PSS. O Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo tem dominado a técnica de elaborar diferentes tipos de materiais emissores e conhecimento técnico-científico para testar esses materiais, o que tem propiciado a montagem de dispositivos OLEDs com qualidade.

(4) Sobre o filme fino emissor é depositado o material orgânico com características semicondutoras, conhecido por Alq₃ (8-hidroxiquinolina tris-alumínio). Além desse material, também existem outros, porém, ele tem oferecido resultados satisfatórios. Esse material também é fornecido na forma de pó e tem sido depositado pela técnica de evaporação térmica, e por esse motivo não necessita de solvente orgânico para a sua diluição. Sua função é melhorar o transporte de portadores de cargas do tipo elétrons, facilitando o caminho percorrido por essas cargas até encontrarem o material emissor; por esse motivo, este material recebe o nome de ETL (electron transport layer). Neste trabalho, usaremos o material ETL que tem sido sintetizado no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

(5) A última camada do dispositivo OLED é composta por um material inorgânico, ou seja, um metal. Para a formação dessa última camada, tem sido utilizado o alumínio, por oferecer boa condutividade elétrica e também pouca influência à oxidação. Esse material é evaporado termicamente no topo do dispositivo, e tem a função de eletrodo catodo. Quando o dispositivo OLED é polarizado, é através dele que a corrente elétrica circula com cargas negativas que são injetadas na camada ETL.

Na Figura 1, mostramos a arquitetura de dispositivo OLED completa (com as cinco camadas) como é a proposta deste trabalho.

Para finalizar a montagem do OLED, é sugestionada mais uma etapa de processo, na qual é feito o encapsulamento, principalmente quando o objetivo é aumentar o tempo de vida dos dispositivos [8]. Os materiais poliméricos envolvidos no processo

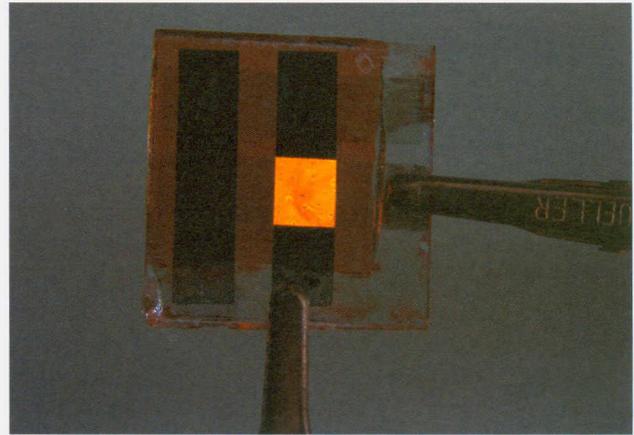


Figura 2: Ocorrência de pontos escuros, onde não há emissão de luz na área ativa dos dispositivos OLEDs.

de montagem são vulneráveis ao ataque químico ativados pela luz (algumas lâmpadas emitem uma pequena parcela de raios ultravioletas, que são capazes de causar degradação), umidade e oxigênio provenientes dos ambientes [8].

Esses agentes degradadores quebram as ligações duplas entre os átomos das moléculas interrompendo a seqüência das ligações conjugadas (duplas e simples), o que, conseqüentemente, propicia caminhos falhos por onde os elétrons e lacunas percorrerão. Isso diminui drasticamente o desempenho do OLED, além de causar pontos escuros na região da área ativa do dispositivo com geometria de 9 x 9mm, onde não ocorre emissão de luz, como mostramos na Figura 2 [6].

Por esse motivo, é aconselhável montar dispositivos OLEDs em ambiente controlado por algum gás inerte. Neste caso, as câmaras especiais conhecidas como glove box, são sempre o melhor ambiente, pois internamente são preenchidas com gás de nitrogênio ou argônio, com níveis de sensibilidade de controle de oxigênio abaixo de 1 ppm [9]. Esse ambiente controlado contribui para a melhoria do processo de fabricação do dispositivo, além de diminuir possíveis variáveis propiciadas pelos ambientes (oscilações na umidade relativa do ar, luz ultravioleta e oxigenação do ambiente) que influenciam diretamente o desempenho dos OLEDs.

Com menores quantidades de variáveis durante o processo de fabricação dos dispositivos, maiores são as chances de obtermos a mesma reprodutibilidade dos resultados. O único ponto desfavorável é o custo elevado, uma vez que nesses equipamentos há utilização de materiais com tecnologia de ponta e a grande maioria dos fabricantes dessas câmaras não está disponível nacionalmente, bem como os acessórios utilizados em processos básicos de montagem, bombeamento a vácuo da câmara e controle do ajuste preciso do ambiente atmosférico, entre outras, como válvulas e conexões, além também do espaço físico considerado para acomodação do equipamento completo.

Como alternativa, podem ser implementadas câmaras glove box de baixo custo e menor tamanho, que são fabricadas por empresas nacionais e montadas a partir de materiais mais sim-

ples, como o acrílico. Dessa forma, é possível montar parte do dispositivo no interior dessa câmara, o que, além de oferecer baixo custo, oferece também qualidade de dispositivo satisfatória em nível de pesquisa.

No método de encapsulamento, geralmente envolve uma lâmina de vidro, que é colocada sobre a área ativa do dispositivo, selada com cola epóxi deixando-a secar por alguns minutos [10]. Esse método utilizado na literatura é eficiente, porém, ainda necessita de otimização, pois o vidro oferece uma boa barreira para o bloqueio dos agentes degradadores, mas a cola epóxi ainda não consegue evitar completamente a difusão de oxigênio e vapor de água para o interior do dispositivo. Neste caso, é necessária também a aplicação de um agente dissecante, como o óxido de cálcio (CaO) ou óxido de bário (BaO) que são comercializados na forma de pó e removem a água [11].

Como este trabalho é inicial e não visamos ainda um aperfeiçoamento mais apurado, sob o ponto de vista de melhorar o desempenho do OLED flexível, oferecemos um estudo de exploração para podermos ampliar nossos conhecimentos, dentre os diferentes eletrodos anodos analisados, tentando apontar as suas qualidades e defeitos analisados sob alguns aspectos. A única variável no processo de fabricação dos OLEDs foram os diferentes TCOs e, a partir destes, foi respeitada a mesma arquitetura de dispositivo utilizando os mesmos materiais, seguindo a mesma sequência lógica de montagem.

Portanto, os dispositivos deste trabalho foram montados em ambiente comum (sem o uso de glove box) e também não foram encapsulados. Porém, no momento, já está sendo planejada uma metodologia para montá-los em ambiente controlado criando um novo padrão de comparação para que

seja discutido juntamente com estes resultados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, filmes de ITO depositados sobre PET com espessura de 0,2mm foram testados em dispositivos OLEDs. As suas propriedades ópticas e elétricas foram estudadas avaliando os seus respectivos comportamentos e comparando-os. Neste caso, as amostras diferentes foram nomeadas pelas letras A, B, C e D.

As folhas com os filmes de ITO/PET foram cortadas em dois tamanhos diferentes: 25 x 25mm para montagem de dispositivos e 10 x 10mm para análises ópticas e elétricas utilizadas nos equipamentos. Na sequência, as superfícies dos filmes ITO foram limpas com detergente doméstico e água corrente, friccionando-se as superfícies com ajuda de luvas cirúrgicas (lembrando que as superfícies dos filmes de ITO jamais devem ser tocadas com as pontas dos dedos, pois a gordura contida na pele causa manchas irreversíveis) [12]. Então, as lâminas foram colocadas em banho ultrassônico, imersas primeiramente em álcool isopropílico e depois em acetona (ambos de grau PA – para análise), por 20 minutos cada [12]. Depois, as amostras foram irradiadas em um aparato gerador de UV-Ozônio pelo tempo de cinco minutos, para remoção de contaminantes, como carbono e hidrocarbonetos, presentes nas superfícies dos filmes de ITO, além da remoção de outros compostos [13].

Na arquitetura de dispositivo estudada, utilizamos: PET/ITO/PEDOT:PSS/PVK/Alq₃/Al, com quatro dispositivos OLEDs que foram montados de forma simultânea sobre cada amostra, sendo que cada um dos dispositivos possuiu os eletrodos, anodos e catodos individuais e área ativa com geometria de 3,0 x 3,0mm. No método de deposição dos filmes poliméricos (PEDOT:PSS e

PVK), foi utilizado um spinner montado a partir de um disco rígido (hard disk) que foi desmontado [7]. A técnica consiste em prender as amostras no centro do eixo do motor, utilizando uma lâmina de vidro (para deixar a folha de PET plana) com fita dupla-face.

Na sequência, o PEDOT:PSS foi depositado sobre os filmes de ITO/PET com uma seringa de volume fixo em 500 μL , que utiliza pontas descartáveis, preenchendo toda a superfície da lâmina. A partir de uma rotação que foi previamente ajustada em 1.800 rpm, as amostras foram rotacionadas pelo tempo de 35 segundos, espalhando, conseqüentemente, a solução líquida de PEDOT:PSS e formando o filme fino pela ação da força centrífuga.

Na sequência, as lâminas foram levadas para uma estufa pré-aquecida em 80°C por 20 minutos. Em seguida, o PVK foi diluído em 1,2,4-triclorobenzeno (com grau de pureza espectrocópica) na concentração de 10mg/ml (no interior de um frasco) e agitado para melhorar a homogeneização. Em seguida, a solução com o PVK foi depositada sobre o filme de PEDOT:PSS utilizando o mesmo método com o spinner, seguindo os mesmos parâmetros de processo. Terminado o procedimento de deposição, as amostras foram levadas novamente à estufa, para evaporação do solvente (triclorobenzeno) utilizando a temperatura de 50°C por 60 minutos. Na sequência, as amostras foram encaminhadas para uma câmara de metalização a vácuo que contém duas fontes distintas. Em uma delas é colocado um cadinho de porcelana envolto por um filamento de tungstênio, onde colocamos o material orgânico Alq₃, e no outro, um cadinho de tungstênio, onde são colocados pequenos filetes de alumínio com grau de pureza de 99,9%. Depois de atingido um determinado nível de vácuo no interior da câmara, é iniciada a evaporação primeiramente do Alq₃ (para a formação de um filme fino de ETL com poucos

nanômetros (nm) de espessura) e, em seguida, a evaporação do alumínio (para a formação de uma camada fina com o eletrodo catodo de ≈ 75 nanômetros de espessura).

2.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

2.1.1 Análise dos filmes

Para a análise de transmitância (transparência dos filmes de ITO/PET), utilizamos o equipamento espectrofotômetro de UV-Visível, onde o ar atmosférico foi usado como referência (ou linha de base). O objetivo dessa análise é verificar, em termos quantitativos (para uma faixa conhecida de comprimento de onda da luz visível de ≈ 400 a $\approx 700\text{nm}$), o comportamento dos filmes de ITO e verificar a possibilidade de esses filmes criarem um bloqueio para a passagem da luz.

Na análise das superfícies dos filmes de ITO, utilizamos a técnica de FEG-SEM (Field Emission Scanning – Scattering Electron Microscopy), na qual obtivemos imagens das superfícies com ampliação de 200 mil vezes.

A técnica de ângulo de contato foi utilizada para analisarmos a influência causada pela irradiação de UV-Ozônio por cinco minutos na superfície dos filmes de ITO/PET. Nesta técnica, foram utilizadas gotículas de PEDOT:PSS colocadas com uma microseringa sobre cada amostra, sendo que as imagens foram coletadas com uma webcam acoplada a uma lente com ampliação de 30 vezes.

Para deixar a folha de PET completamente plana, colocamos as amostras sobre uma placa de vidro fixada com fita dupla-face. As imagens foram impressas em papel com o tamanho original (sem distorções, como fornecidas pelo software da câmera). Com ajuda de uma régua e um transferidor, obtivemos o ângulo interno formado através de uma reta tangente, entre o filme de

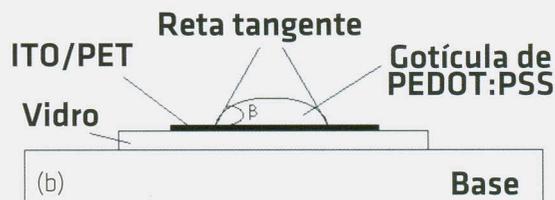
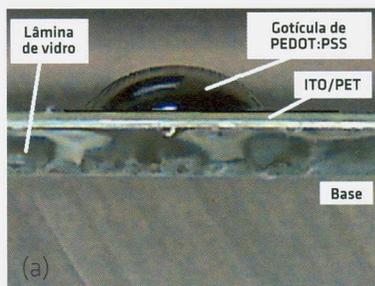


Figura 3(a) Imagem obtida pelo software da gotícula de PEDOT:PSS sobre uma amostra de ITO/PET para análise dos ângulos de contato e (b) esquema de medição do ângulo de contato.

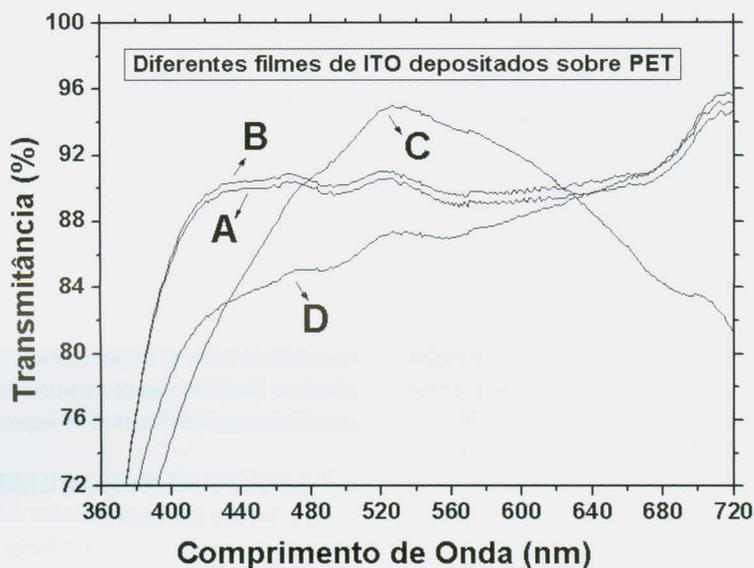


Figura 4. Transmittância vs. comprimento de onda para os diferentes filmes de ITO/PET.

ITO e a semicircunferência da gotícula de PEDOT:PSS. A partir da imagem, calculamos a média aritmética com desvio padrão dos dois ângulos formados (lados esquerdo e direito), conforme mostramos nas Figuras 3(a) e 3(b).

A ideia dessa análise é verificar qual dos filmes de ITO possui maior propriedade de espalhar a gotícula de PEDOT:PSS, aumentando a área de contato físico (melhorando as ligações químicas) entre ambos materiais, pois o aumento da área de espalhamento aumenta também a hidrofilicidade e diminui, conseqüentemente, o ângulo de contato.

Medições utilizando a técnica de DRIFT (Diffuse Reflectance Infra-Red Transmittance) foram feitas para analisar quimicamente as superfícies dos filmes de ITO/PET, tratadas ou não pelo UV-Ozônio por cinco minutos.

Para averiguarmos as propriedades elétricas de cada um dos filmes de ITO/PET, utilizamos um equipamento medidor de Quatro Pontas com a função de resistência de folha. Nessa condição, obtivemos 10 medições sobre cada amostra. Uma vez que as espessuras dos filmes são muito pequenas (na ordem de nanômetros), essa técnica consegue avaliar com muita eficiência e encontrar diferenças significativas nos valores de

resistência de folha entre os filmes analisados

As espessuras dos filmes também foram analisadas utilizando um equipamento perfilômetro, que foi ajustado de maneira a medir todas as amostras na mesma condição. Nesta técnica, obtivemos três medições de espessura para cada ITO/PET (duas próximas à borda e uma no centro do filme), sendo que parte do filme de ITO foi corroída com algodão, zinco em pó e ácido clorídrico para a formação de um “degrau”, entre o substrato de PET e o filme de ITO.

2.1.2 Análise dos dispositivos OLEDs

Na polarização dos dispositivos OLEDs, foi utilizada uma fonte de tensão customizada, conectada a um computador, sendo ajustado via software e realizou-se uma varredura na tensão de 0 até 13 volts com incrementos de 0,5 volts, obtendo a respectiva corrente elétrica para cada valor de tensão.

Para a obtenção do espectro de luz, utilizamos um equipamento espectrorradiômetro conectado por fibra óptica e o software fornecido pelo fabricante do equipamento. A ponta da fibra óptica foi colocada diretamente sobre a região ativa do dispositivo.

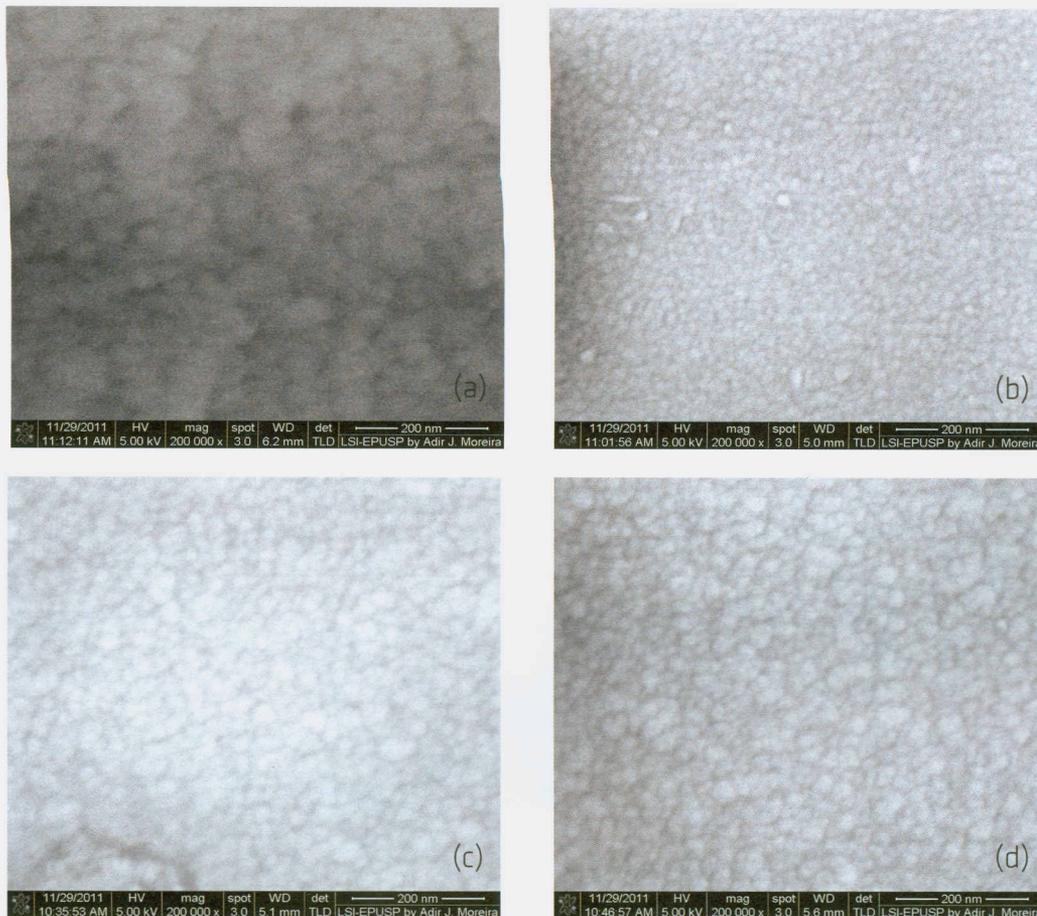


Figura 5. Imagens obtidas pela técnica FEG-SEM dos diferentes filmes de ITO/PET:(a) amostra A, (b) amostra B, (c) amostra C e (d) amostra D.

3. RESULTADOS

Os resultados de transmitância dos diferentes filmes de ITO/PET representados na Figura 4 revelaram um comportamento muito similar para as amostras A e B, analisadas na faixa de ≈ 400 a ≈ 720 nm, apresentando transmitâncias acima de 88% e demonstrando um bom desempenho que, neste caso, pode ser emitida por qualquer comprimento de onda da luz visível, sem que ocorra um bloqueio considerado para a passagem da luz.

Já na amostra C, verificamos um comportamento totalmente diferente, um pico maior apresentando valor de transmitância acima de 94%, que ocorreu entre os comprimentos de onda ≈ 520 a ≈ 540 nm, onde corresponde a emissão da cor azul-clara. Por exemplo, se o OLED emitir a cor azul-clara, a amostra C deve propiciar maior brilho que as amostras A e B. Porém, se o OLED emitir em comprimento de onda abaixo de ≈ 480 nm, com emissão de cor azul-escura, ou emitir também em comprimento de ≈ 650 a ≈ 700 nm nas cores amarela, laranja e vermelha, a sua emissão será prejudicada, pois nessas duas faixas ocorre uma diminuição da transmitância do filme de ITO.

O espectro da amostra D revelou que o aumento do comprimento de onda representa também um aumento nos valores de transmitâncias. Neste caso, a emissão mais prejudicada será para

um dispositivo OLED que emita a cor azul-clara, apresentando transmitância abaixo de $\approx 80\%$ para um comprimento de onda de ≈ 400 nm e maior emissão para o dispositivo OLED que emita a cor vermelha com $\approx 93\%$ para o comprimento de onda de ≈ 700 nm. A amostra D, visualmente, apresentou maior opacidade em comparação com as outras amostras analisadas. Isso, talvez, seja devido ao fato de haver ouro e prata na composição do filme de ITO, como relatado pelo fabricante.

As análises pela técnica utilizando FEG-SEM não revelaram imagens com bom contraste, uma vez que para esta análise é sugerida a deposição prévia de uma fina camada de ouro para melhoria do contato elétrico durante a análise. Porém, como os filmes de ITO possuem características semicondutoras, não optamos pela deposição. Devido a esse problema, não foi aplicada uma elevada tensão no feixe de elétrons, para evitar a queima (pontos escuros) do material PET do substrato durante a aquisição da imagem. É possível observar na Figura 5(a), que a amostra A apresentou maior rugosidade da superfície, em comparação com todas as outras amostras.

A amostra B, na Figura 5(b), apresentou melhor uniformidade com grãos mais refinados e superfície mais lisa. Em relação às amostras C na Figura 5(c) e D na Figura 5(d), verificamos que ambas apresentaram aspectos similares e intermediários,

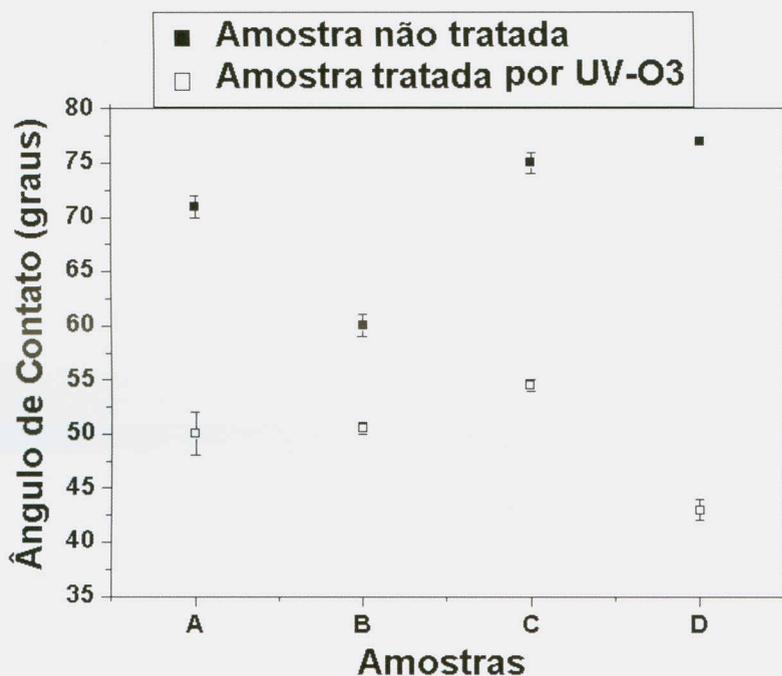


Figura 6. Ângulo de contato para os diferentes filmes de ITO/PET antes e após o tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos.

se comparadas com as amostras A e B.

A Figura 6 mostra os ângulos de contato para os diferentes tipos de ITO/PET com e sem tratamento de UV-Ozônio durante cinco minutos. Os resultados revelaram que o tratamento diminuiu significativamente os ângulos de contato, comparados por cada amostra antes e após o tratamento. Neste caso, a amostra D apresentou maior influência pelo UV-Ozônio, seguida das amostras C, A e B. (ver Figura 6)

A técnica de ângulo de contato revelou-se bastante eficiente, uma vez que foram obtidas barras de erro muito pequenas durante as análises, e foi possível detectarmos grandes diferenças nos diversos ângulos obtidos nas amostras antes e após o tratamento com UV-Ozônio durante cinco minutos. O fato de a amostra B apresentar menor diferença entre os

ângulos pode estar relacionado à sua superfície mais lisa (como verificamos na análise de DRIFT), em relação às outras amostras analisadas, o que oferece menor área de contato, se compararmos com as amostras mais rugosas.

As medições de DRIFT foram realizadas na mesma amostra, antes e depois do tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos, para podermos destacar as possíveis diferenças. Podemos dizer que o tratamento demonstrou a eliminação de umidade, hidrocarbonetos e também de dióxido de carbono nas superfícies dos filmes de ITO/PET. Os gráficos das Figuras 7(a), 7(b) e 7(c) mostram os resultados para as amostras A, B e C de ITO/PET, respectivamente. A amostra D apresentou muitos ruídos durante as análises e, por esse motivo, não foi possível obtermos uma análise conclusiva do resultado.

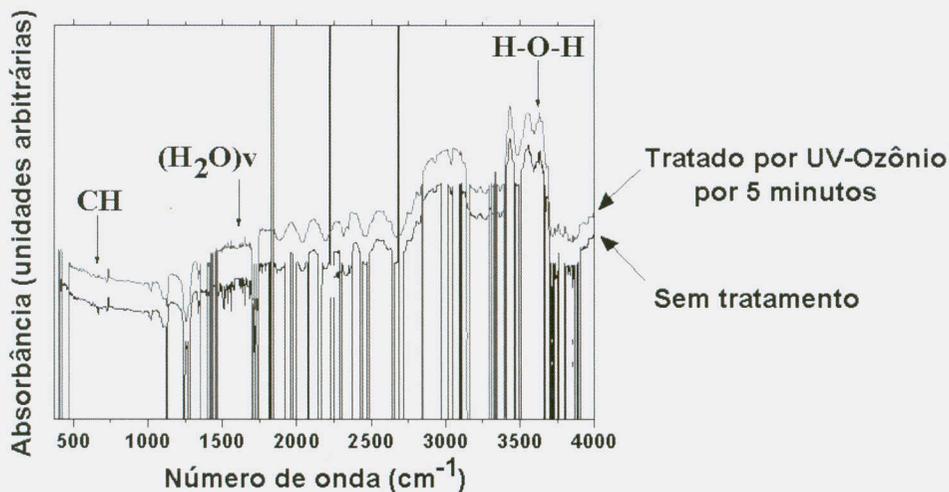


Figura 7(a). Análises de DRIFT para a amostra A, antes e após o tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos.

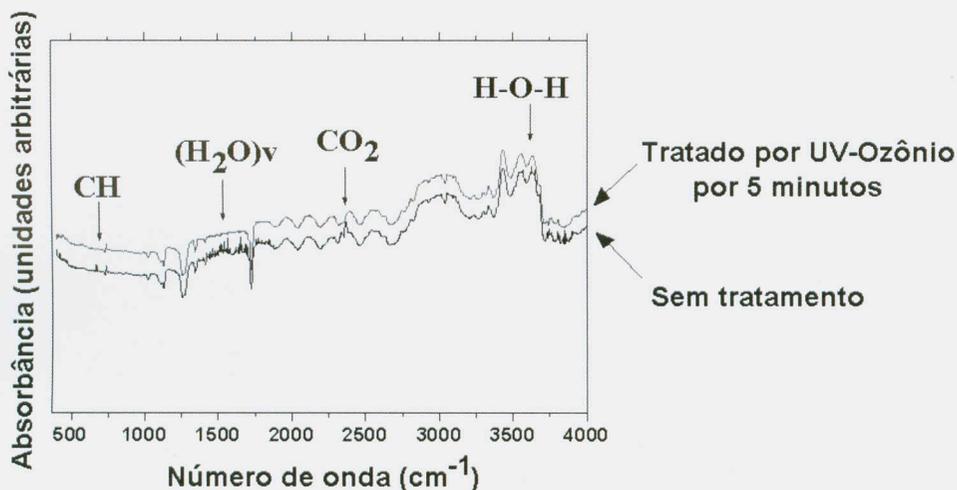


Figura 7(b). Análises de DRIFT para a amostra B, antes e após o tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos.

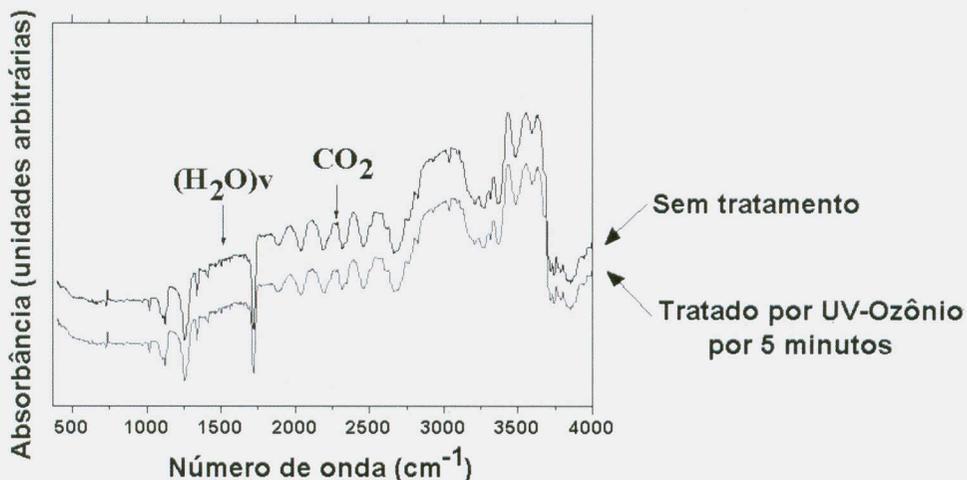


Figura 7(c). Análises de DRIFT para a amostra C, antes e após o tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos.

Nota: os gráficos das Figuras 7(a), 7(b) e 7(c) foram movidos propositalmente em relação ao eixo Y (eixo da ordenada), para melhor detalhamento das possíveis mudanças relativas entre a amostra tratada e sem tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos. Este fato não causa nenhuma interferência nos resultados obtidos, pois as análises no eixo Y não possuem relação direta com o eixo X (eixo da abscissa).

AMOSTRA	RESISTÊNCIA DE FOLHA ($\Omega/\square \pm$ ERRO)	ESPESSURA (NM \pm ERRO)
A	$68,5 \pm 7,7$	$91,9 \pm 5,4$
B	$69,5 \pm 7,9$	$114,4 \pm 10,6$
C	$69,0 \pm 13$	$142,6 \pm 14,3$
D	$11,0 \pm 3$	$170,0 \pm 30,5$

Tabela 1: Resistência de folha e espessura para todas as amostras de ITO/PET (A, B, C e D) analisadas.

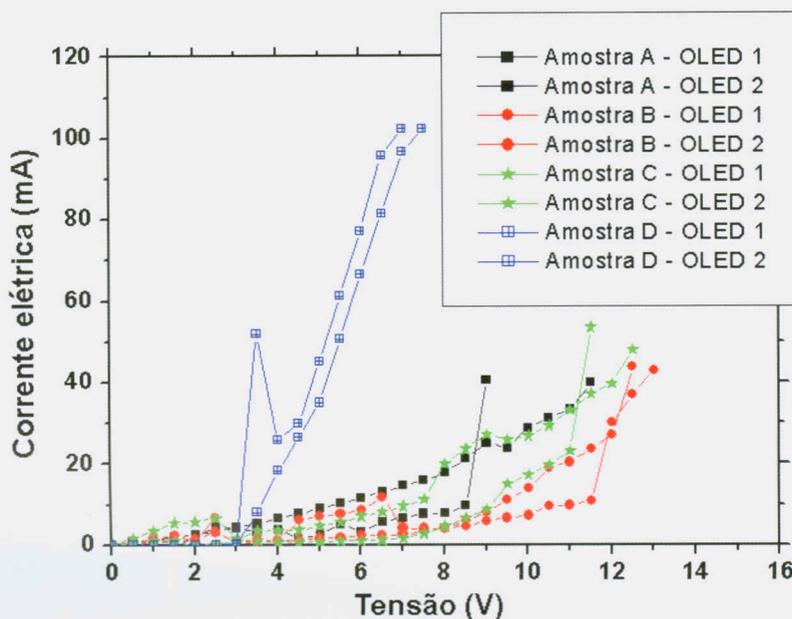


Figura 8. Curvas de corrente-tensão utilizando-se os diferentes filmes de ITO/PET, que foram tratados com UV-Ozônio durante cinco minutos.

Os resultados das medições de resistência de folha revelaram que as amostras A, B e C apresentaram valores de resistência de folha muito próximos. Porém, a amostra D apresentou um valor menor, e esse comportamento se deve, provavelmente, à mistura de ouro e prata na composição do filme de ITO (conforme relatado pelo fabricante), tornando-o mais condutivo que os outros analisados. Os valores de espessura também se revelaram maiores na amostra D, o que também corrobora com a explicação do menor valor de resistência de folha encontrado, pois existe uma relação de proporcionalidade entre as grandezas: resistência de folha, resistividade e espessura, como demonstramos [14]:

$$R_{ef} = \rho / t$$

Onde: R_{ef} é a resistência de folha, ρ é a resistividade e t é a espessura.

A Tabela 1 mostra os resultados de resistência de folha e espessura para cada amostra. Nesta tabela, é possível perceber facilmente a relação inversa e proporcional que existe entre estas duas grandezas, que fica mais evidenciada quando comparamos as amostras A e D.

Os dispositivos foram polarizados e dois OLEDs foram testados,

e obtivemos as curvas de corrente-tensão, conforme mostramos na Figura 8. Todos os filmes de ITO/PET foram submetidos ao tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos antes do processo de montagem.

De acordo com os resultados da Figura 8, verificamos menor tensão de limiar (se traçarmos uma reta tangente imaginária às curvas) para a amostra D ($\approx 4,0$ V), com maior elevação da corrente elétrica (alcançada acima de ≈ 100 mA), porém, estes dispositivos não apresentaram eletroluminescência significativa. Se analisarmos os outros dispositivos (A, B e C), na faixa de corrente elétrica de 40mA, verificamos que a amostra A apresentou desempenho superior, com menor tensão de limiar de $\approx 8,5$ V, seguida da amostra B com $\approx 10,5$ V e amostra C com $\approx 11,5$ V.

O comportamento apresentado pela amostra D pode estar atribuído à injeção de cargas desequilibradas (lacunas e elétrons) [15]. Possivelmente, uma explicação para o comportamento da amostra D é que por apresentar maior condutividade elétrica, ela é capaz de promover a passagem de maior quantidade de lacunas pelo filme de PEDOT:PSS, do que o filme de alumínio possa promover a mesma quantidade de elétrons para o filme de Alq₃. Dessa forma, o que resulta é uma taxa desequilibrada

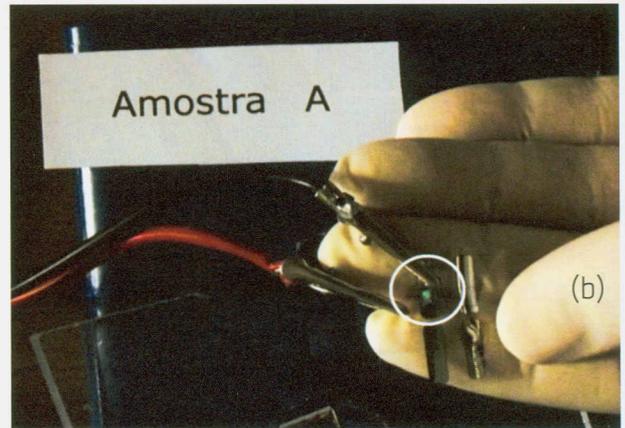
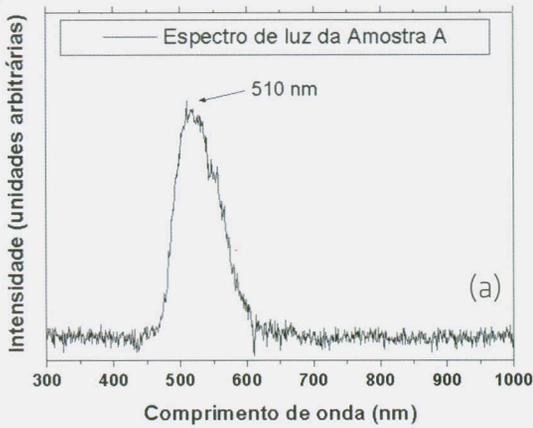


Figura 9: Amostra A – (a) espectro de emissão de luz do OLED e (b) registro fotográfico do OLED aceso.

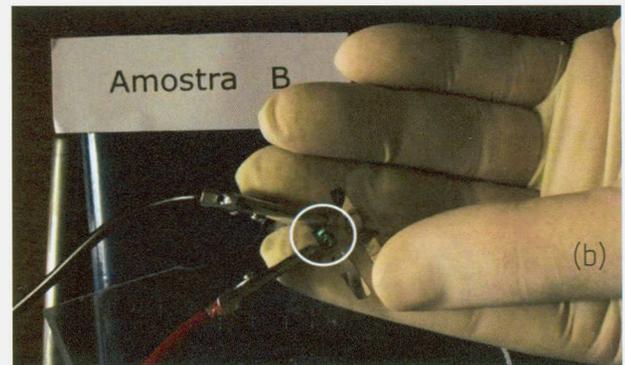
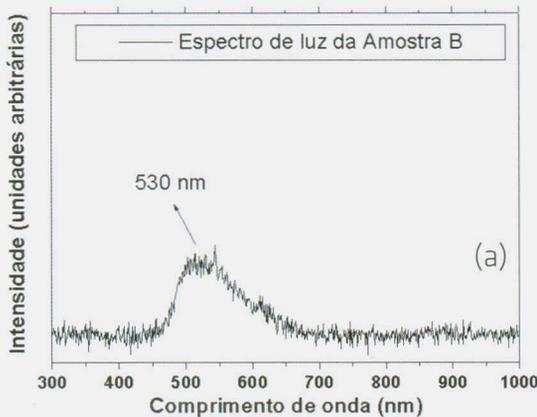


Figura 9: Amostra B – (a) espectro de emissão de luz do OLED e (b) registro fotográfico do OLED aceso.

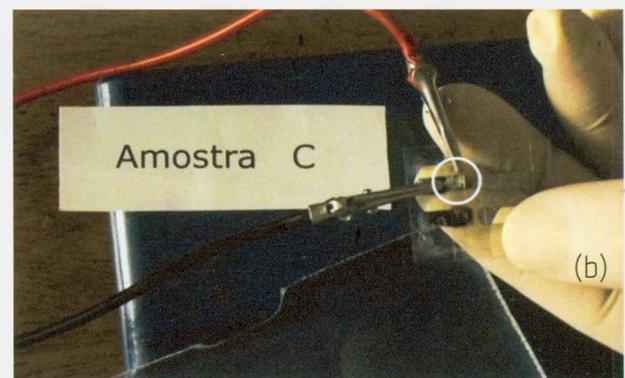


Figura 9: Amostra C – (a) espectro de emissão de luz do OLED e (b) registro fotográfico do OLED aceso.

de pares elétrons-lacunas formados para a emissão de luz, justificando praticamente a ausência de emissão de luz, mas obtendo a menor tensão de limiar fazendo disparar a corrente elétrica. Já nas amostras A, B e C, verificamos que apresentaram valores de corrente elétrica mais próximos.

Nas Figuras 9(a) e 9(b), Figuras 10(a) e 10(b) e Figuras 11(a) e 11(b), mostramos o pico de emissão e o registro fotográfico para as amostras A, B e C, respectivamente. Em geral, podemos dizer que esses dispositivos apresentaram emissão na cor verde, porém com diferentes desempenhos.

O espectro de eletroluminescência da amostra A foi obtido com 5,0V e apresentou um pico máximo em $\approx 510\text{nm}$, ou seja,

emissão na cor verde-clara. Essa amostra A mostrou maior emissão, como podemos verificar pelo espectro com o menor sinal de ruído. Já na amostra B, o espectro de eletroluminescência foi coletado com 4,5V e apresentou um pico máximo em $\approx 530\text{nm}$, com emissão de cor verde mais intensa, porém o espectro revelou um pouco de ruído.

O espectro de eletroluminescência da amostra C foi obtido com 5,0V e apresentou dois picos, em ≈ 544 e $\approx 610\text{nm}$. No entanto, a baixa intensidade espectral não permite reconhecer a autenticidade das cores com maior exatidão, uma vez que nesse espectro, percebemos a grande influência do ruído, que foi maior de todos os outros.

O que podemos verificar nessa amostra C é apenas uma leve tendência de crescimento, entre os comprimentos de 500 e 650nm, porém, nessa faixa, é difícil estimarmos o pico exato da emissão de luz, uma vez que os picos de ≈ 545 e ≈ 610 nm são pouco representativos. De modo geral, a emissão de luz foi reduzida para todos os OLEDs e isso pode ser devido a vários motivos, entre eles, a aderência do filme de PEDOT:PSS sobre os filmes de ITOs, o fato de os dispositivos não terem sido encapsulados, ou mesmo pelo simples fato de não terem sido montados no interior de uma glove box com ambiente controlado. Outro fator importante é relatarmos que a área ativa com a geometria 3,0 x 3,0mm não acendeu completamente, e isso pode estar relacionado à má homogeneização dos filmes.

4. CONCLUSÕES

Quatro amostras diferentes com filmes finos de ITO depositados sobre PET (nomeadas como: A, B, C e D) foram analisadas para a montagem de dispositivos OLEDs. A utilização do tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos nas amostras ficou muito evidenciada pelas medições de ângulo utilizando a webcam acoplada a uma lente de aumento de 30 vezes, que neste caso mostrou melhor espalhamento da gotícula de PEDOT:PSS na amostra D, e esse resultado possivelmente pode ser atribuído à sua rugosidade.

A influência causada com o tratamento de UV-Ozônio por cinco minutos também foi verificada pela técnica de DRIFT, onde observamos a eliminação de umidade, hidrocarbonetos e dióxido de carbono, principalmente. A arquitetura de dispositivo OLED utilizando PET/ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/Al apresentou emissão de luz na cor verde, porém, as intensidades de eletroluminescência foram pequenas. Os OLEDs utilizando a amostra D praticamente não apresentaram emissão de luz, impossibilitando registrarmos os resultados.

O fato de essa amostra D apresentar a menor tensão de limiar significa apenas que o dispositivo OLED apresentou um comportamento elétrico de diodo (com curva típica); no entanto, o que se acredita é que, devido à amostra D apresentar a melhor condutividade, pode ter ocorrido um desbalanceamento das cargas elétrons e lacunas, favorecendo o caminho da injeção das lacunas injetadas pela interface ITO/PEDOT:PSS do que os elétrons injetados pela interface Alumínio/Alq₃ e, portanto, diminuindo a quantidade de pares elétrons-lacunas necessárias para que ocorra a emissão de luz.

Em relação aos dispositivos OLEDs, verificamos melhor desempenho para a amostra A, seguida das amostras B e C, onde verificamos um desempenho pouco significativo para todos os filmes de ITO testados. Como não foi possível obtermos emissão de luz em condições mensuráveis, um novo estudo já está sendo planejado para que os dispositivos sejam montados no interior

de uma glove box e encapsulados, onde serão avaliados os desempenhos para compará-los com os resultados deste trabalho.

Outra possibilidade de estudo dessas películas de ITO/PET seria a montagem de dispositivos com uma arquitetura diferente, ou seja, substituindo os filmes de PVK por outros filmes emissores que estão sendo desenvolvidos atualmente no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas da Escola Politécnica da USP e que já têm apresentado resultados satisfatórios em OLEDs utilizando ITO depositado sobre vidro.

5. AGRADECIMENTOS

Aos órgãos de apoio financeiro CNPq, CAPES e FAPESP. À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela utilização dos equipamentos, medidas e infraestrutura. À jornalista e revisora Marisa De Lucia (MTb 24968), pela revisão do texto.

6. REFERÊNCIAS

1. Hyun Jae Kim; "A Review of Recent Advances in Backplanes and Color Patterning Technologies for AMOLED Display"; IEE Photonics Society News; volume 27; número 2; 2013.
2. Jennifer Colegrove; "OLED Display and OLED Lighting Technology and Market Forecast"; Display Research"; 28 páginas; 2010.
3. Lumiblade OLEDs Philips; Product Catalog OLED Panel GL350; 4 páginas; 2012.
4. Takuya Komoda; "High Efficient and High Quality White OLEDs and Its Resource Saving Fabrication Process for Light Application"; Panasonic Corporation; 14 páginas; 2012.
5. Santos, E. R.; Correia, F. C.; Junior, E. C. B.; Onmori, R. K.; Fonseca, F. J.; Andrade, A. M.; Wang, S. H.; "Influence of the Transparent Conductive Oxides on the P-OLEDs Behavior"; ECS Transactions; volume 49; páginas 347-354, 2012.
6. 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.
7. Erick Vendruscolo Guerra; "Estudo do desempenho de dispositivos diodos poliméricos-orgânicos emissores de luz utilizando-se camada PEDOT:PSS"; Trabalho de conclusão de curso; Curso de Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; 66 páginas; 2012.
8. Erik Yassuo Yuki; "Estudo de encapsulamento de Dispositivos Poliméricos-Orgânicos Eletroluminescentes"; Trabalho de conclusão de curso; Curso de Engenharia de Materiais; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 56 páginas; 2011.
9. Bin Hu, Frank E. Karasz; "Blue, green, red, and white electroluminescence from multichromophore polymer blends"; Journal of Applied Physics; volume 93; número 4; 2003.

10. Emerson Roberto Santos, Elvo Calixto Burini, 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; páginas 129-135; 2012.

11. Zhigang Li, Hong Meng; "Organic Light-Emitting Materials Devices"; CRC Press; Taylor & Francis Group; 692 páginas; 2007.

12. Satoru Yoshida; "Estudo prospectivo de dispositivos P-OLEDs flexíveis"; Trabalho de conclusão de curso; Curso de Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos; Faculdade de Tecnologia de São Paulo; 80 páginas; 2012.

13. 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; volume 101; Edição 2; páginas 12-21; 2009.

14. Emerson M. Giroto, Ivair A. Santos; "Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente"; Revista Química Nova; volume 25; número 4; páginas 639-647; 2002.

15. Furong Zhu; "OLED Activity and Technology Development"; Symposium on Sustainability Driven Innovative Technologies; 42 páginas; Hong Kong; 2009.

>> Dr. Emerson Roberto Santos é graduado como tecnólogo em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos pela FATEC-SP (2000). Possui mestrado (2003) e doutorado (2009), ambos pela USP/POLI - Engenharia Elétrica. Atualmente, é pós-doutorando pela USP/POLI - Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Tem experiência nas áreas de LEDs, OLEDs, células solares orgânicas (OPVs) e geração de UV-Ozônio. Possui interesse em caracterizações elétricas e ópticas de filmes finos condutores, semicondutores e isolantes, para aplicações em dispositivos.

Tem orientado e contribuído em trabalhos de conclusão de cursos, mestrados e doutorados.

>> Dr. Elvo Calixto Burini Junior possui graduação em Engenharia Elétrica pela Universidade de São Paulo - USP (1984), mestrado em Energia pelo Programa de Pós-Graduação em Energia - PPGE/USP (1993) e doutorado em Energia pelo PPGE/USP (2002). Ultimamente, tem atuado nos seguintes temas: iluminação especial, energia, iluminação pública, visão mesópica, LEDs inorgânicos, materiais e dispositivos em eletrônica orgânica (OLED/PLED), SSL.

>> Satoru Yoshida possui graduação em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo - São Paulo (2012) e graduação em Engenharia Elétrica - Eletrotécnica pela Escola de Engenharia de São Carlos da USP (1979). Atualmente, é mestrando em Engenharia de Materiais pela POLI/USP na área de dispositivos poliméricos.

>> Dr. Roberto Koji Onmori é graduado em Bacharel (1985) e Licenciatura (1993) em Física pela Universidade de São Paulo (IFUSP). Possui o mestrado em Engenharia Elétrica pela USP (1990) e doutorado em Engenharia Elétrica pela USP (1997) e curso técnico-profissionalizante em auxiliar técnico em Eletrônica pelo Colégio Interdisciplinar Objetivo de Ensino 1 e 2 Grau (1979). Atualmente é professor doutor MS-3 do Depto. de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Atua na área de Engenharia Elétrica, com ênfase em Materiais (sínteses) e Dispositivos (eletrônicos) Poliméricos, Células Solares de Silício, Geração de Energia Elétrica a partir de Fontes Alternativas, Fabricação e Caracterização de Filtros de Interferência Variável e seu uso em um Dispositivo Multicanal Espectral Para Análise Ambiental.

>> Dra. Wang Shu Hui possui graduação em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (1979), mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1986), doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1995) e pós-doutorado pela University of Massachusetts System (1997). Atualmente, é professora associada da Universidade de São Paulo, professora associada 3 da Universidade de São Paulo, e pesquisadora colaboradora da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Materiais Não-Metálicos. Atua principalmente nos seguintes temas: anfilíco, biodegradável, blendas poliméricas, bloco, caracterização e comportamento das fases.