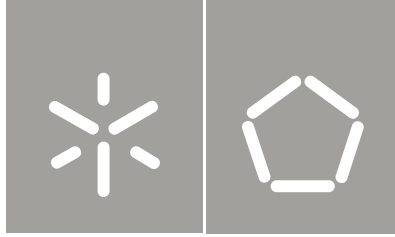


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Tiago de Azevedo Costa

Desenvolvimento e Caracterização de
Díodos Orgânicos Emissores de Luz

Desenvolvimento e Caracterização de
Díodos Orgânicos Emissores de Luz
Tiago de Azevedo Costa



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Tiago de Azevedo Costa

Desenvolvimento e Caracterização de Díodos Orgânicos Emissores de Luz

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de
Mestre em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores

Trabalho efetuado sob a orientação do
Doutor José V. Gerardo Rocha

e coorientação do
Doutor Senentxu Lanceros Mendez

outubro de 2013

Agradecimentos

O trabalho efetuado nesta Dissertação contou com a ajuda de algumas pessoas, às quais transmito os meus agradecimentos.

Ao meu orientador Doutor José V. Gerardo Rocha e Co Orientador Senentxu Lancerus Mendez pela dedicação, rigor e solidariedade prestadas, que ajudaram a atravessar as dificuldades que foram aparecendo na realização deste trabalho.

Aos investigadores e bolsiros do ESM, Hélder Castro, Vítor Correia, Armando Ferreira e Carlos Costa pelo companheirismo e esclarecimento de dúvidas no decorrer do trabalho.

Um obrigado sentido a todos os meus colegas de curso, em especial ao Ângelo Araújo, Diogo Sousa, Bruno Pereira, José Sousa, Nuno Ricardo e Rui Montenegro por toda a ajuda e amizade.

Um grande agradecimento aos meus avós que me acolheram nesta fase académica da minha vida.

Um agradecimento especial à Patrícia por todos os bons momentos que me proporcionou, por me ter motivado e fazer com que sempre acreditasse que era capaz.

Ao meu amigo João Barbosa a quem devo muito e a quem estarei eternamente grato por tudo o que fez por mim.

Ao meu irmão por ser o companheiro da minha vida.

E por último aos meus pais José Costa e Carminda Costa a quem devo tudo o que tenho e sou, a quem devo toda a minha felicidade. Sem eles nada disto seria possível e por isso o meu muito obrigado Pai e Mãe por tudo o que fizeram e continuam a fazer por mim jamais vos esquecerei, e por isso dedico-vos esta dissertação.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

Resumo

A eletrônica orgânica é um ramo de conhecimento científico pertencente à Nano ciência e Nanotecnologia. Desde a descoberta de que os materiais orgânicos podem transportar corrente elétrica que se tem observado o seu uso para fins eletrônicos, tirando partido da variedade e das suas vantagens intrínsecas em relação aos seus homólogos inorgânicos.

Atualmente, estes materiais são utilizados no fabrico de circuitos, displays, e dispositivos de radiofrequência, em substratos flexíveis através de técnicas de deposição caracterizadas pelo baixo custo e pela baixa temperatura de processamento. Adicionalmente, os materiais orgânicos já estão a ser utilizados para a construção de dispositivos orgânicos nomeadamente os OLEDs (díodos orgânicos emissores de luz).

O Grupo de *Eletroactive Smart Materials* (ESM) da Universidade do Minho encontra-se empenhado no estudo e desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis que utilizem semicondutores orgânicos. Com esse objetivo foi proposto um estudo e desenvolvimento de OLEDs bem como implementação e comparação de diversas técnicas de deposição.

Esta Dissertação será dividida em várias tarefas começando pelo “Estudo da Arte” onde serão abordadas as diversas vantagens e desvantagens dos OLEDs, o mercado e aplicações dos mesmos. A tarefa seguinte passa por descrever a estrutura básica e operação deste dispositivo, o seu mecanismo de emissão, materiais utilizados na sua construção, a sua eficiência bem como algumas técnicas de fabrico por deposição, como o *Sputtering* e o *Spin Coating*.

Segue-se então a parte de construção do dispositivo onde são feitos alguns testes para verificar algumas características das camadas como por exemplo a transmitância.

Para terminar será feita uma análise interpretativa das técnicas de deposição bem como do funcionamento do dispositivo.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica, Nanotecnologia, Semicondutores, Díodos Orgânicos Emissores de Luz, *Sputtering*, *Spin Coating*

Abstract

The Organic electronics is a branch of scientific knowledge that belongs to Nanoscience and Nanotechnology. Since the discovery that organic materials can carry electrical current it has been seen its use for electronic purposes, taking advantage of the variety of its intrinsic advantages over their inorganic counterparts.

Currently, these materials are used in the manufacture of circuits, displays and radio frequency devices on flexible substrates by deposition techniques characterized by low cost and low temperature processing. In addition, the organic material is already being used for the construction of devices including OLEDs (organic light emitting diodes).

The Group Eletroactive Smart Materials (ESM) from University of Minho is committed to the study and development of flexible electronic devices using organic semiconductors. With this objective we propose a study and development of OLEDs as well as implementation and comparison of various deposition techniques.

This thesis is divided into multiple tasks starting with the "Study of Art" which will discuss the various advantages and disadvantages of OLEDs, market and applications. The next task passes to describe the basic structure and operation of this device, its emission mechanism, materials used in its construction, the efficiency as well as some manufactured by deposition techniques such as sputtering and spin coating.

It follows then the part of the construction of the device where some tests are made to verify some of the characteristics of the layers such as transmittance.

To end will be done an interpretative analysis of the deposition techniques as well as the operation of the device.

Keywords: Organic Electronics, Nanotechnology, Semiconductors, Organic Light Emitting Diodes, Sputtering, Spin Coating.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Acrónimos.....	xvii
Nomenclatura.....	xix
CAPÍTULO 1 Introdução.....	1
1.1. Motivação e Enquadramento	1
1.2. Objetivos.....	1
1.3. Organização e estruturação da dissertação	2
CAPÍTULO 2 Estado da Arte	3
2.1. Introdução	3
2.2. Eletrónica Orgânica	3
2.3. Eletrónica Flexível.....	3
2.3.1. História da Eletrónica Flexível	4
2.3.2. Substratos	4
2.4. OLED	6
2.4.1. História do OLED	7
2.4.2. Aplicações dos OLEDs	8
2.4.3. Vantagens dos OLEDs.....	9
2.4.4. Desvantagens dos OLEDs	9
2.4.5. Mercado Dos OLEDs	9
CAPÍTULO 3 Díodos Orgânicos Emissores de Luz.....	13
3.1. Introdução	13
3.2. Semicondutores Orgânicos	13
3.3. Estrutura Básica e Operação.....	14
3.4. Mecanismo de Emissão	16
3.4.1. Injeção de Carga	16
3.4.2. Transporte de Carga.....	17
3.4.3. Recombinação de Carga	17
3.5. Emissão superior e inferior.....	18

3.5.1. Emissão inferior	18
3.5.2. Emissão superior	19
3.6. Materiais para os OLEDs	19
3.6.1. Ânodo.....	19
3.6.2. Cátodo.....	20
3.6.3. Camada Transportadora de Lacunas	21
3.6.4. Camada Transportadora de Eletrões.....	22
3.6.5. Camada Emissora.....	23
3.6.6. Tintas Condutoras	24
3.7. Tempo de Vida.....	25
3.8. Encapsulamento	27
3.9. Eficiência	28
3.9.1. Eficiência interna	28
3.9.2. Eficiência Externa	29
3.10. Técnicas de Fabrico	30
3.10.1. <i>Spin Coating</i>	30
3.10.2. Pulverização catódica por magnetron (<i>Sputtering</i>)	36
CAPÍTULO 4 Fabricação e caracterização do dispositivo	39
4.1. Introdução	39
4.2. Controlo da Luminosidade.....	39
4.3. Transmitância.....	43
4.4. <i>Scanning Eletron Microscope</i>	44
4.5. Condutividade dos materiais.....	46
4.6. Construção do OLED.....	47
CAPÍTULO 5 Conclusão e Trabalho Futuro	57
5.1. Conclusão.....	57
5.2. Trabalho Futuro	57
Referências	59
Anexo Datasheet NE555	A

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura Molecular do PET [7].	5
Figura 2.2 – Estrutura Molecular do PEN [7].	5
Figura 2.3 – Estrutura molecular do Kapton [7].	6
Figura 2.4 – Estrutura de um OLED.	7
Figura 2.5 – <i>Kodak LS633</i> e <i>MP3 Sony</i> com ecrã feito em OLEDs [14].	8
Figura 2.6 – Crescimento da utilização dos OLEDs [13].	10
Figura 2.7 – Lâmpada de Mesa desenvolvida pela <i>OSRAM</i> [17].	10
Figura 2.8 – Painel de OLEDs desenvolvido pela <i>Philips</i> [17].	11
Figura 3.1 – Formação de bandas nos polímeros condutores [6].	14
Figura 3.2 – OLED de duas camadas.	14
Figura 3.3 – Recombinação das cargas.	15
Figura 3.4 – OLED de Três Camadas.	15
Figura 3.5 – Mecanismo de Emissão de um OLED [13].	18
Figura 3.6 – Emissão inferior de um OLED [14].	18
Figura 3.7 – Emissão superior de um OLED [14].	19
Figura 3.8 – Estrutura molecular de materiais utilizados para a HTL [21].	22
Figura 3.9 – Estrutura Molecular do Alq3 [21].	22
Figura 3.10 – Estruturas moleculares de materiais fluorescentes para a camada emissora [14].	23
Figura 3.11 – Estrutura molecular de um material fosforescente para a camada emissora [14].	24
Figura 3.12 – Mecanismo de formação de <i>dark spots</i> durante a operação de um OLED em presença de vapor de água [25].	26
Figura 3.13 – a) Visão microscópica de <i>dark spots</i> b) formação de bolhas através do hidrogénio [25].	26
Figura 3.14 – Modelo do OLED com encapsulamento [27].	27

Figura 3.15 – Reflexão Interna de um OLED [15].	29
Figura 3.16 – Curvas de tendência para os diversos parâmetros [18].	33
Figura 3.17 – Bolhas de ar no filme [34].	34
Figura 3.18 – Raias no filme [34].	34
Figura 3.19 – Efeito de remoinho no filme [34].	35
Figura 3.20 – Marca de sucção no filme [34].	35
Figura 3.21 – Ilustração de substrato não recoberto completamente [34].	35
Figura 3.22 – Ilustração de pontos ou buracos no filme [34].	36
Figura 3.23 – Princípio de funcionamento da técnica pulverização catódica [35].	36
Figura 4.1 – (a) Pinout do NE555 (b) Diagrama funcional interno [39].	39
Figura 4.2 – Configuração astável [40].	40
Figura 4.3 – Circuito de controlo PWM.	41
Figura 4.4 – PWM a 10%.	42
Figura 4.5 – PWM a 30%.	42
Figura 4.6 – PWM a 50%.	42
Figura 4.7 – PWM a 70%.	43
Figura 4.8 – PWM a 90 %.	43
Figura 4.9 – Transmitância dos Materiais constituintes do OLED.	44
Figura 4.10 – Análise SEM em corte ao ITO.	45
Figura 4.11 – Análise SEM superficial do ITO.	45
Figura 4.12 – Análise SEM superficial ao PEDOT/PSS.	46
Figura 4.13 - Gráfico I/V do PEDOT/PSS	46
Figura 4.14 – Gráfico I/V do complexo de ruthinium.	47
Figura 4.15 – Câmara de deposição de pulverização catódica por magnetrão.	48
Figura 4.16 – Porta-substratos (a); alvo de ITO (b).	48
Figura 4.17 – Filme de ITO depositado por Sputtering.	49
Figura 4.18 – <i>Spin Coater</i> .	50

Figura 4.19 – Deposição do PEDOT/PSS.	50
Figura 4.20 – <i>Spin Coater</i> em funcionamento.	50
Figura 4.21 – PEDOT/PSS depositado por cima do ITO em lamela de vidro.	51
Figura 4.22 – PEDOT/PSS depositado em substrato flexível.	51
Figura 4.23 – Defeitos encontrados na deposição do PEDOT/PSS.....	52
Figura 4.24 – Efeito remoinho.	52
Figura 4.25 – Deposição praticamente homogênea do PEDOT/PSS.	53
Figura 4.26 – Forno.	53
Figura 4.27 – Filmes em processo de evaporação do solvente.	54
Figura 4.28 – Aspeto do dispositivo após deposição das camadas orgânicas.	54
Figura 4.29 – Deposição do cátodo.	55
Figura 4.30 – Aspeto do dispositivo após deposição do cátodo.	55
Figura 4.31 – Teste luminoso com luz na sala.....	56
Figura 4.32 – Teste luminoso sem luz na sala.	56

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Comparação do custo das Tecnologias de Iluminação.	8
Tabela 2.2 – Comparação Qualitativa das Fontes Luminosas [8].	9
Tabela 3.1 – Características comparativas entre o AZO e o ITO.	20
Tabela 3.2 – Características da função de trabalho dos metais.	21
Tabela 3.3 – Propriedades do Alq3.....	23

Lista de Acrónimos

OLED	Díodo Orgânico Emissor de Luz
PET	Teraftalato de Polietileno
PEN	Naftalato de Polietileno
ITO	Óxido de Estanho dopado com Índio
AZO	Óxido de Zinco dopado com Azoto
FTO	Óxido de Estanho dopado com Fluor
ALQ3	Tris Alumínio
HOMO	Orbital Molecular mais Ocupada
LUMO	Orbital molecular menos Ocupada
HTL	Camada transportadora de Lacunas
ETL	Camada transportadora de Eletrões
EML	Camada Emissora
EL	Eletroluminescência
UV	Ultravioleta
SEM	<i>Scanning Eletron Microscope</i>

Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidade
R	Resistência	Ω
I	Corrente	A
λ	Comprimento de Onda	nm
ρ	Resistividade	$\Omega.m$
f	Frequência	hz
σ	Condutividade	$(\Omega.m)^{-1}$

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Motivação e Enquadramento

O rápido desenvolvimento tecnológico e a necessidade da existência de dispositivos cada vez mais eficientes, tem contribuído para a evolução dos dispositivos eletrónicos. Também muitos dos dispositivos microeletrónicos inorgânicos de estado sólido de hoje estão a atingir os seus limites teóricos. O aumento do custo de fabrico combinado com o aumento da dissipação de energia dos dispositivos acena à necessidade de uma alternativa [1].

Sendo assim, a tecnologia dos díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) tem vindo a ser uma das fontes de pesquisa quer a nível industrial quer a nível académico, após ter sido demonstrado a existência de compostos orgânicos capazes de emitir luz com elevada eficiência, pelo que nas duas últimas décadas tem-se vindo a assistir ao nascer do interesse dos dispositivos optoelectrónicos flexíveis, surgindo assim a ideia do OLED flexível. Têm sido feitos progressos significativos no que toca à produção de OLEDs para dispositivos, como computadores portáteis e displays. Contudo, é ainda necessário muito trabalho com o intuito de melhorar a eficiência e o tempo de vida dos mesmos, mas sobretudo os custos inerentes à sua comercialização [2].

O trabalho apresentado nesta dissertação tem como objetivo contribuir para o avanço da eletrónica orgânica, promover um estudo científico da produção e caracterização de OLEDs, visando primeiramente o estudo académico e posteriormente a aprendizagem de técnicas experimentais voltadas para aplicações práticas.

1.2. Objetivos

Os objetivos principais desta dissertação são os seguintes:

- Estudo da história e tecnologia do OLED;
- Estudo da geometria e das várias camadas do OLED;
- Estudo dos materiais e sua escolha;
- Estudo dos processos de deposição utilizados na tecnologia OLED;
- Testes, resultados e caracterização dos dispositivos.

1.3. Organização e estruturação da dissertação

No Capítulo 1 é realizada uma pequena introdução ao tema díodos orgânicos emissores de luz bem como também o enquadramento e os objetivos desta dissertação.

No Capítulo 2 foi feita uma breve referência sobre a história da eletrônica orgânica e flexível. São abordadas as principais vantagens e desvantagens dos OLEDs, as suas aplicações bem como o debruçar sobre o mercado deste dispositivo como também alguns exemplos de dispositivos que utilizam os OLEDs.

No Capítulo 3 é apresentada a estrutura básica e operação de um OLED, o seu mecanismo de emissão, os derivados materiais existentes para as diversas camadas do mesmo. É também descrito como o meio ambiente interfere no tempo de vida deste dispositivo, é descrita a sua eficiência quer interna quer externa. Por último são abordadas duas técnicas de deposição utilizadas nesta dissertação.

No Capítulo 4 é feita uma simulação de um circuito de controlo da luminosidade do dispositivo, uma análise à transmitância das camadas depositadas, uma análise sem as camadas bem como uma análise da condutividade das mesmas. Por último é descrito o método de fabricação do dispositivo.

No capítulo 5 são analisados os resultados experimentais obtidos na realização prática das técnicas de deposição como também algumas conclusões desta dissertação e a sugestão de trabalho futuro.

CAPÍTULO 2

Estado da Arte

2.1. Introdução

Neste capítulo são abordadas as temáticas da eletrônica orgânica e flexível dando-se um relevo à história da eletrônica flexível e os substratos por ela utilizados.

Neste capítulo são também evidenciadas as vantagens e desvantagens dos OLEDs bem como a sua história, as suas aplicações e mercado existente dos mesmos.

2.2. Eletrônica Orgânica

A eletrônica orgânica é um ramo do conhecimento científico considerado como uma nova visão pertencente à Nanociência e Nanotecnologia. Em 1950 foi descoberto que os materiais orgânicos podem transportar corrente e desde então o uso dos mesmos para fins eletrônicos tem tido um elevado interesse e pesquisa face à sua grande variedade e às suas vantagens em relação aos seus homólogos inorgânicos, reduzindo certas limitações da fabricação microeletrônica convencional [2].

Estes materiais podem ser processados para o fabrico de circuitos, displays, dispositivos de radiofrequência em substratos de plástico e utilizados em técnicas de deposição como o *inkjet printing*, bem como a possibilidade de serem utilizados para o fabrico de dispositivos flexíveis [3].

Os sólidos orgânicos já estão a ser utilizados para a construção de dispositivos orgânicos nomeadamente os OLEDs.

2.3. Eletrônica Flexível

A eletrônica flexível é a tecnologia que utiliza materiais plásticos flexíveis para a fabricação de circuitos eletrônicos. Um dispositivo eletrónico flexível tem várias vantagens em relação aos demais. Por exemplo uma câmara digital que utilize eletrônica rígida, deve geralmente usar uma placa de circuito retangular, enquanto câmaras desenvolvidas com circuitos flexíveis não estão limitadas a uma forma específica. Alguns dispositivos que utilizam eletrônica flexível são projetados especificamente para serem dobrados ou deformados durante o uso diário [4].

2.3.1. História da Eletrônica Flexível

Desde o início do século 20 que os primeiros investigadores foram imaginando maneiras de fazer condutores planos ensanduichados entre camadas de material isolante para circuitos elétricos, com o intuito de serem utilizados em aplicações telefônicas. Uma das primeiras descrições do que poderia ser chamado de um circuito flexível foi descoberta pelo Dr. Ken Gilleo e divulgado por Albert Hansen, em 1903, onde Hansen descreveu uma construção constituída por condutores metálicos planos em papel parafinado revestido.

Em 1947 na publicação "*Printed Circuit Techniques*" por Cleo Brunetti e W. Roger Curtis está presente uma breve discussão sobre a criação de circuitos, onde foram abordados materiais isolantes flexíveis, mostrando assim que a ideia dos circuitos flexíveis estava em curso. Na década de 1950 investigadores da *Sanders Associates* nomeadamente Victor Dahlgren e o fundador da empresa Royden Sanders fizeram avanços significativos no desenvolvimento e patenteamento de processos de impressão e gravação de condutores planos sobre materiais de base flexível para substituir cablagens.

O grande crédito evidenciado por esta tecnologia deve-se sobretudo aos esforços dos engenheiros japoneses que têm encontrado inúmeras maneiras para empregar tecnologia de circuito flexível no mercado. Durante a última década, os circuitos flexíveis foram a tecnologia com maior crescimento de todos os segmentos de mercado. Uma variação mais recente em tecnologia de circuito flexível é chamada “eletrônica flexível”.

2.3.2. Substratos

A eletrônica flexível pode vir a ser um meio através do qual se revolucionará a forma como o mundo interage com o sistema eletrónico. No entanto, existem ainda barreiras tecnológicas que atrasam a sua integração. Uma das barreiras mais evidentes na eletrônica flexível é o substrato. Idealmente, um dado material apresentaria um leque de propriedades que o tornariam adequado para todas as aplicações. Contudo, o material perfeito ainda está para ser descoberto e atualmente a escolha do substrato depende da aplicação em questão. A fim de escolher um substrato, existem várias propriedades dos materiais que devem ser consideradas [5]. Dependendo das características físicas requeridas pela aplicação, tais como a temperatura de operação, a frequência a resistência mecânica, a estabilidade, a permeabilidade e a opacidade, vários tipos de materiais orgânicos podem ser utilizados como material de base na eletrônica flexível.

O baixo custo, a facilidade de fabrico e também a reparação estão entre os parâmetros que afetam a escolha desse mesmo material [6].

Nesta secção serão referidos alguns dos materiais mais utilizados na eletrónica flexível.

Tereftalato de Polietileno

O tereftalato de polietileno, normalmente chamado de PET, é constituído por unidades polimerizadas do monómero tereftalato de etileno, com repetição da unidade $C_{10}H_8O_4$ [7].

Na figura 2.1 é apresentada a estrutura química do PET.

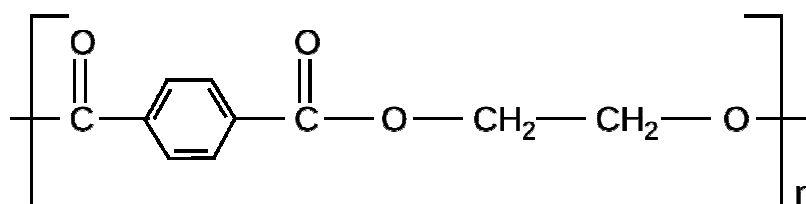


Figura 2.1 – Estrutura Molecular do PET [7].

Os substratos PET são caracterizados pelas seguintes propriedades:

- Dimensionalmente estáveis;
- Boa resistência química, exceto a substâncias alcalinas que o hidrolisam;
- Altamente transparentes;
- Temperatura de trabalho máxima entre os 115 °C e os 150°C;
- Boa flexibilidade.

Naftalato de Polietileno

O naftalato de polietileno normalmente chamado de PEN é um poliéster quimicamente e estruturalmente idêntico ao PET, contudo é termicamente mais resistente (190°C) [7].

A figura 2.2 representa a estrutura molecular do PEN.

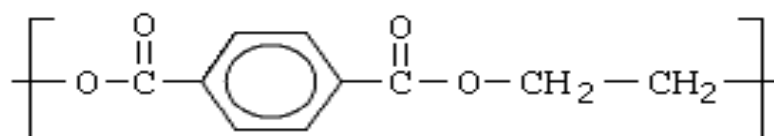


Figura 2.2 – Estrutura Molecular do PEN [7].

Embora a resistência térmica do PEN o torne mais adequado para tintas que requerem curas a temperaturas elevadas, observou-se que este material está mais facilmente sujeito a riscos e danos na superfície do que o PET, levando a piores desempenhos como substrato [7].

Kapton

O Kapton é uma poliamida amplamente utilizada em eletrônica flexível, como substrato para circuitos impressos como também na indústria aeroespacial. Conhecido por ter excelentes propriedades térmicas, resistente à radiação, inerentemente pouco inflamável produzindo baixa emissão de fumo [7].

A figura 2.3 evidencia a estrutura molecular do Kapton.

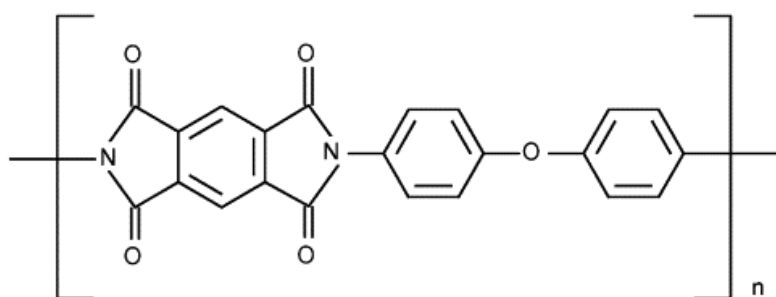


Figura 2.3 – Estrutura molecular do Kapton [7].

O Kapton, é geralmente transparente contudo torna-se colorido se for mais fino do que 125 μm . Mantém-se termicamente estável numa gama de temperaturas, de 270°C a 320°C. Por outro lado, a pobre resistência química do Kapton a álcoois torna-o incompatível com tintas à base de etanol [7].

2.4. OLED

Um OLED é um dispositivo sólido de filme fino. O mesmo é um auto - emissor de luz com uma espessura a rondar os 100-200 nm, onde quase toda a espessura está no substrato. É constituído por camadas orgânicas, que se encontram prensadas entre dois elétrodos nomeadamente o cátodo e o ânodo, assentes num substrato que pode ser de plástico ou vidro [8], [2], [9]. A figura 2.4 ilustra a constituição de um OLED.

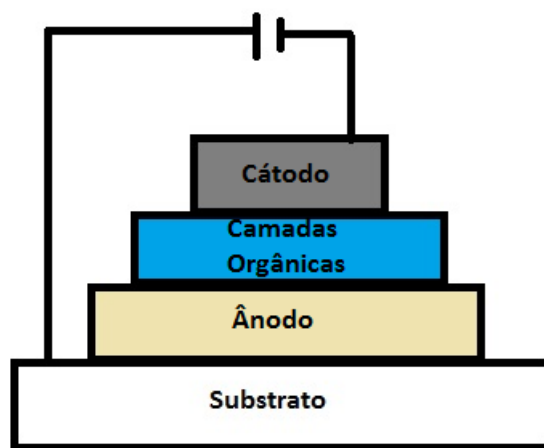


Figura 2.4 – Estrutura de um OLED.

Estes dispositivos surgem no mercado com o objetivo de exercerem um menor consumo de energia que os dispositivos inorgânicos, e também serem mais eficientes. Têm um ângulo de visão de 170° , contudo o seu tempo de vida é ainda reduzido (aproximadamente 10000 horas) [4][5].

2.4.1. História do OLED

Os OLEDs começaram a atrair atenção em 1960 com a descoberta do fenômeno da eletroluminescência através de cristais de antraceno, que se designa como a emissão de luz através de materiais em campo elétrico. Contudo, nenhuma aplicação surgiu dessa descoberta porque embora os cristais envolvidos na experiência demonstrassem grande eficiência, era necessário uma tensão elevada devido à grande espessura desses mesmos cristais [11].

Sendo assim o primeiro avanço da tecnologia surge em 1987 com Tang e Van Skyle, que através de uma hetero-estrutura p-n, usando filmes finos de materiais orgânicos depositados por vapor, demonstraram a eficiência e a baixa tensão requerida pelos OLEDs. Os materiais utilizados foram o ITO (óxido de titânio e índio), uma diamina, ALQ3 (tris alumínio) e MgAg [8], [12], [13].

Em 1990 uma equipa inglesa desenvolveu um díodo eletroluminescente semelhante ao de Tang e Van Skyle, mas usando um polímero semiconductor [12].

O primeiro produto a utilizar um display de OLEDs foi a câmara digital *kodak LS633*, seguindo-se a sua utilização em telemóveis, rádios, pc's e GP's [14]. A figura 2.5 mostra então a câmara Kodak e um MP3 que utiliza OLEDs.



Figura 2.5 – Kodak LS633 e MP3 Sony com ecrã feito em OLEDs [14].

2.4.2. Aplicações dos OLEDs

Nas últimas décadas têm sido feitos grandes avanços na ciência e na tecnologia destes dispositivos.

A tecnologia não só melhorará os métodos de iluminação existentes como criará também novos produtos luminosos, criando novos mercados onde as fontes de luz podem ser aplicadas, substituindo assim as lâmpadas incandescentes a nível residencial e as lâmpadas fluorescentes ao nível comercial [15].

Quanto à indústria esta tem vindo a focar-se na construção de displays na tentativa de substituir os Lcd's e os tubos de raios catódicos bem como a iluminação face às suas características em relação às tecnologias luminosas existentes. A tabela 2.1 apresenta uma comparação entre os custos das várias tecnologias de iluminação. Os OLEDs podem ser aplicados em mapas de localização, ecrãs, sinais publicitários, televisões, rádios, GPS, luzes de advertência, monitores de computadores e também na sinalização de estradas [15], [3], [16].

Tabela 2.1 – Comparação do custo das Tecnologias de Iluminação.

	Lâmpada Incandescente	Lâmpada Fluorescente	OLED
Potência (W)	75	20	0.08-0.18
Custo (€)	0.65	4.75	5
Tempo de vida (hrs)	750	10000	20000

A tabela 2.2 ilustra as vantagens dos OLEDs em relação às restantes fontes luminosas.

*****Melhor *Pior

luminosa num futuro próximo. A figura 2.6 mostra o crescimento anual da utilização dos OLEDs [9].

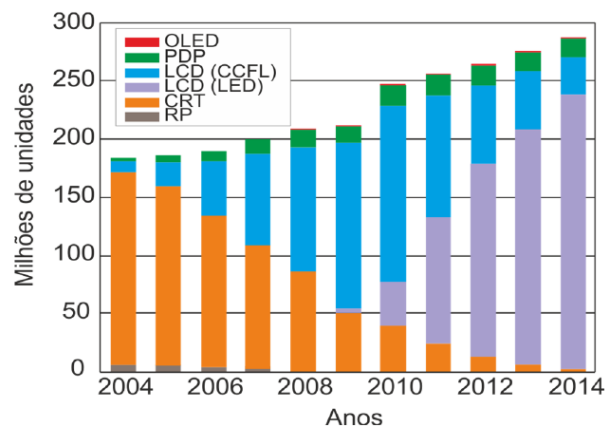


Figura 2.6 – Crescimento da utilização dos OLEDs [13].

Desde 2005 que pequenos dispositivos têm sido utilizados em telemóveis, mp3 e GPS. O primeiro OLED com a funcionalidade luminosa foi introduzido em 2008 pela *OSRAM* com lâmpada de mesa. O dispositivo é apresentado na figura 2.7. Foram fabricados apenas 25 exemplares com um custo de 25.000€ cada. Hoje em dia várias empresas fabricam este tipo de lâmpadas com custos a rondar os 500€ [17].

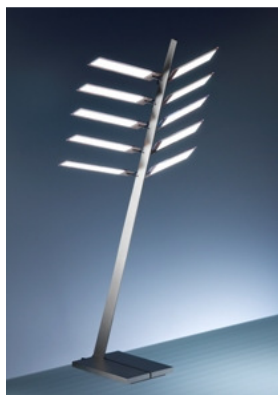


Figura 2.7 – Lâmpada de Mesa desenvolvida pela *OSRAM* [17].

Em 2009 a *Philips* aparece com os primeiros painéis de OLEDs como se pode ver na figura 2.8. Outras empresas como a *OSRAM*, *Lumiotec*, *LG*, e *Panasonic* têm vindo a lançar também os seus painéis. Contudo, a maioria destes painéis não apresenta grande eficiência, tem pequenas dimensões e são feitos de substratos de vidro. De referir também o lançamento de painéis transparentes pela *Fraunhofer* [17].



Figura 2.8 – Painel de OLEDs desenvolvido pela *Philips* [17].

Como se pode ver, várias são as empresas que estão a investir nesta nova tecnologia. No entanto há ainda necessidade de investigação e trabalho científico para melhorar a sua eficiência bem como baixar o seu custo.

CAPÍTULO 3

Díodos Orgânicos Emissores de Luz

3.1. Introdução

Neste capítulo são descritas as características dos semicondutores orgânicos, a estrutura básica e operação dos OLEDs, o seu mecanismo de emissão, os materiais mais utilizados para as diversas camadas. Evidencia-se também os problemas resultantes da humidade para o tempo de vida do dispositivo e por último realiza-se um estudo das técnicas de deposição como o *Sputtering* e o *Spin Coating*.

3.2. Semicondutores Orgânicos

Os semicondutores orgânicos podem ser divididos em três grupos principais: os polímeros conjugados, as cadeias de polímeros e os híbridos orgânicos-inorgânicos. A possibilidade de transporte de carga (lacunas e eletrões), devido à sobreposição das orbitais π , permite que os polímeros conjugados emitam luz, conduzam a corrente e ajam como semicondutores. A condutividade elétrica dos polímeros conjugados pode ser sintonizada, tratando-os com um oxidante ou um agente de redução, por meio de um processo chamado de dopagem [6].

As propriedades dos polímeros condutores são provenientes da ligação π -eletrão deslocalizada ao longo da cadeia do polímero. O hiato de energia para os polímeros condutores pode ser descrito como a diferença de energia entre a orbital molecular mais ocupada (Homo), que é referida como a banda de valência, e a orbital molecular menos ocupada (Lumo), que é referida como a banda de condução. Como pode se ver na figura 3.1, a diferença de energia (E_g) diminui com o aumento do comprimento de conjugação, que também corresponde a um aumento do número de níveis de energia. A diferença de energia determina as propriedades eletrónicas e eléctricas dos polímeros condutores [6].

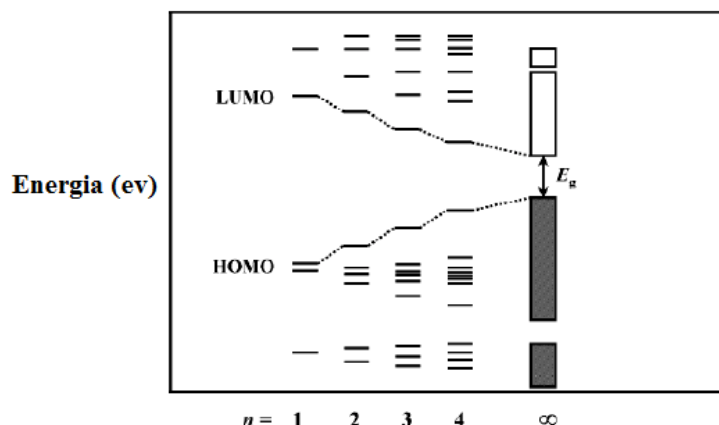


Figura 3.1 – Formação de bandas nos polímeros condutores [6].

3.3. Estrutura Básica e Operação

A estrutura básica de um OLED consiste na sobreposição de camadas orgânicas entre dois elétrodos, denominados de ânodo e cátodo. Numa estrutura de duas camadas, as camadas orgânicas são compostas por uma camada transportadora de lacunas (HTL) e uma camada transportadora de elétrons (ETL) como está representado na figura 3.2. A interface entre estas duas camadas permite uma recombinação eficiente do par lacuna-elétrão resultando na eletroluminescência [8] [18].

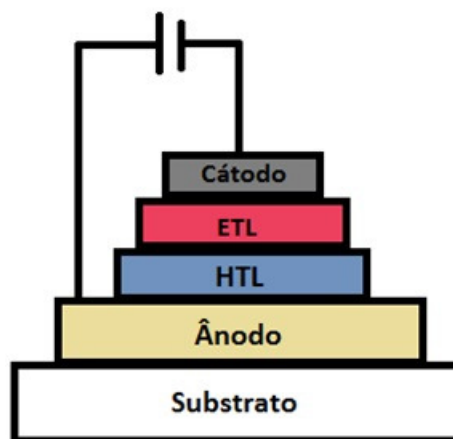


Figura 3.2 – OLED de duas camadas.

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre o ânodo e o cátodo, os elétrons migram da HOMO do HTL para o ânodo, atraídos pelo potencial positivo da fonte, criando lacunas na HOMO. Por outro lado são injetados elétrons do cátodo para a LUMO da ETL. De seguida por ação do campo elétrico as cargas injetadas, movem-se dentro das camadas orgânicas em direção ao elétrodo com polaridade oposta. Quando os elétrons e as lacunas se encontram ocorre a sua recombinação formando excitações (excitação do sólido formada pela lacuna e o elétron. Após a recombinação, dá-se o

decaimento do excitão e é libertada energia em forma de luz, através do ânodo e do substrato como mostra a figura 3.3 [18][19].

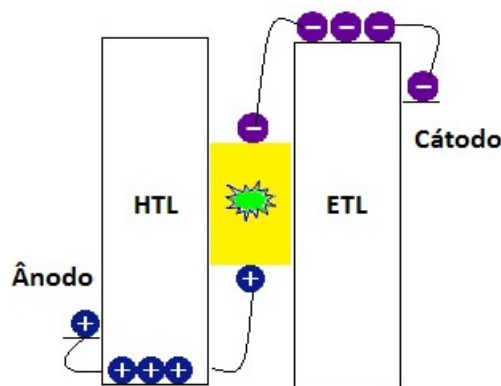


Figura 3.3 – Recombinação das cargas.

Esta estrutura deve ser desenhada, na perspectiva de facilitar a injeção da HTL para a ETL e bloquear a injeção de elétrons na direção errada para que se garanta a recombinação de cargas. A HOMO da HTL está situada significativamente abaixo da ETL para que as lacunas possam entrar corretamente na ETL, enquanto a LUMO da ETL está situada acima da HTL para que os elétrons passem da ETL para a HTL [18][12].

Esta estrutura de duas camadas pode ser modificada para uma estrutura de três camadas adicionando-se uma camada luminescente entre a HTL e a ETL que será a camada emissora (EML) e que será então o local da recombinação do par lacuna-elétrão como mostra a figura 3.4 [3], [20].

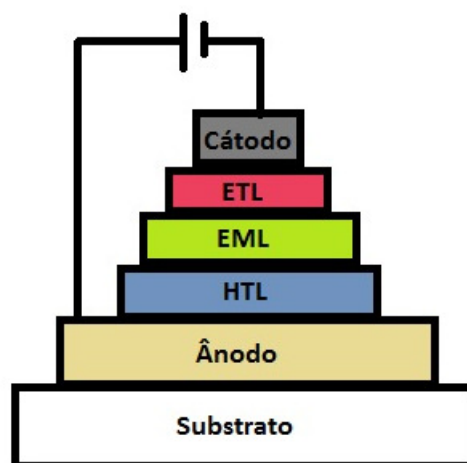


Figura 3.4 – OLED de Três Camadas.

Esta camada emissora oferece uma resistência menor à recombinação, permitindo densidades de correntes mais elevadas para uma dada tensão de polarização.

Recentemente, estão a ser inseridas mais camadas nalguns dispositivos, com o objetivo de reduzir as barreiras energéticas entre os elétrodos e as camadas orgânicas

facilitando assim o transporte de cargas, com o intuito de garantir a recombinação do par lacuna - eletrão, aumento da eficiência e do tempo de vida dos dispositivos [13].

3.4. Mecanismo de Emissão

Como foi referido na secção anterior a luz é produzida após a recombinação de pares lacuna - eletrão na camada emissora. A luz pode ser vista como um conjunto de partículas chamadas de fótons e a emissão de luz num material ocorre quando este é excitado por fontes de energia. Num OLED, a fonte de energia externa é a elétrica e por isso a emissão de luz neste dispositivo é denominada eletroluminescência (EL). A luminescência pode ser atingida através de processos físicos ou químicos que provocam a excitação das moléculas ou átomos, neste caso o estado excitado chama-se excitação como já foi referido anteriormente. O decaimento do estado excitado para o estado fundamental provocará a emissão de fótons e consequentemente a emissão de luz [18], [21].

Para um OLED conseguir operar, a tensão de polarização deve ser aplicada de forma eficiente para o dispositivo, uma vez que esta tensão de polarização permite o transporte de carga do eléctrodo para a camada emissora, para que ocorra a recombinação e posteriormente ser emitido o fóton. Este processo pode ser entendido como uma conversão de energia elétrica, em energia luminosa. Em geral, os mecanismos de emissão de luz podem ser descritos em cinco passos: injeção de carga, transporte de carga, recombinação de carga, emissão dos fótons e transporte dos fótons para o exterior do dispositivo [18].

3.4.1. Injeção de Carga

Para que ocorra a injeção de carga a partir dos eléctrodos é necessário que as cargas superem a barreira de potencial da interface do emissor e do eléctrodo, tornando possível a injeção de carga por parte dos eléctrodos (figura 3.5). Esta barreira de potencial depende da natureza do eléctrodo e do semiconductor.

De acordo com o modelo de Mott-Schottky o eléctrodo e o semiconductor podem ter três tipos de contacto: neutro, ohmico e de bloqueio. Denominando ϕ_m e ϕ_s como a função de trabalho do metal e do semiconductor, respetivamente. Quando $\phi_m = \phi_s$ o contacto é neutro, não existindo transferência de carga entre os materiais e a banda de condução mantém-se constante até à interface [18].

Quando $\phi_m > \phi_s$ o contacto é ohmico. Através da tensão aplicada o eléctrodo pode fornecer cargas para compensar aquelas que fluem para o semiconductor. Em equilíbrio

térmico, os eletrões são injetados do elétrodo para a banda de condução do material condutor [9], [18].

Quando $\phi_m < \phi_s$ o tipo de contacto é de bloqueio. Os eletrões fluem da banda de condução do semiconductor para o metal. A zona de depleção tem uma fraca densidade de eletrões e portanto quando aplicada uma tensão ao contacto, deixará de existir barreira para o fluxo de eletrões [9], [18].

3.4.2. Transporte de Carga

Após serem injetados no emissor, eletrões e lacunas são transportados para dentro do material, por influência do campo elétrico aplicado, podendo então contactar e realizar a recombinação (figura 3.5). Contudo podem também atravessar a EML e ser extraídos no elétrodo oposto à sua injeção. A movimentação da carga dentro da camada orgânica depende da natureza do material dessa mesma camada [18].

Quando o número de cargas injetadas no semiconductor é maior do que aquele que o material tem em equilíbrio térmico sem a injeção de cargas, o excesso de cargas formará um espaço de carga induzindo um campo elétrico no semiconductor que reduzirá a injeção de carga pelo elétrodo. Portanto o fluxo de corrente deixa de ser limitado pela injeção de carga pelo elétrodo e passa a ser limitada pela massa do semiconductor [13], [18].

3.4.3. Recombinação de Carga

Depois das cargas serem injetadas no semiconductor, estas devem decair através da recombinação para se produzirem fotões (figura 3.5), mas podem também mover-se ao longo das camadas orgânicas em direção ao elétrodo oposto. Nos semicondutores convencionais que contêm quer o dador quer o recetor, a recombinação dos eletrões e das lacunas ocorre através de vários mecanismos como: recombinação direta feita de banda para banda, recombinação indireta que é uma recombinação centrada, do dador para a banda de valência, da banda de condução para o recetor e do dador para o recetor. A recombinação pode realizar-se através do decaimento para o estado fundamental do par lacuna-eletrão emitindo um fotão (recombinação radiativa) ou então apenas pela emissão de um fotão (recombinação não radiativa) [18].

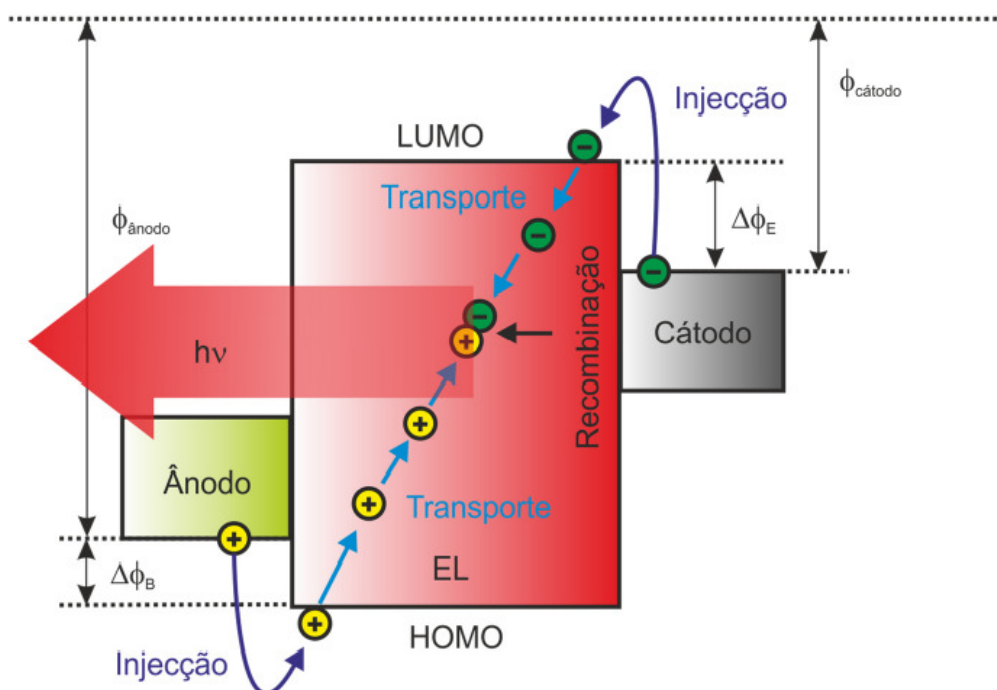


Figura 3.5 – Mecanismo de Emissão de um OLED [13].

3.5. Emissão superior e inferior

A emissão de luz num OLED pode ser realizada através da parte superior ou da parte inferior do mesmo.

3.5.1. Emissão inferior

No caso da emissão inferior o alumínio por exemplo é utilizado para o elétrodo superior do dispositivo, e um elétrodo transparente como o ITO é utilizado para o elétrodo inferior. Neste caso, a luz gerada no OLED passa através do vidro e é emitida para o exterior como está evidenciado na figura 3.6.

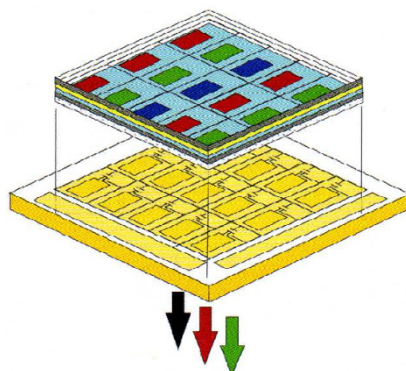


Figura 3.6 – Emissão inferior de um OLED [14].

3.5.2. Emissão superior

Neste caso os elétrodos são trocados pelo que o elétrodo inferior é opaco enquanto o elétrodo superior será transparente dando-se a emissão da luz pela parte superior do dispositivo como mostra a figura 3.7.

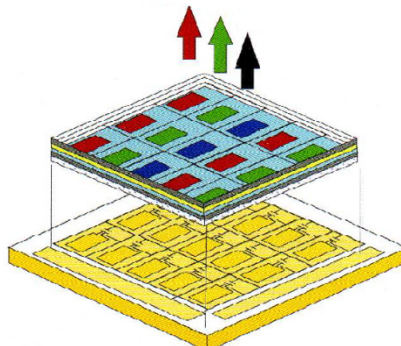


Figura 3.7 – Emissão superior de um OLED [14].

3.6. Materiais para os OLEDs

Aqui vão ser descritos os materiais quer das camadas orgânicas quer dos elétrodos. Existem diversos materiais podem ser utilizados nos OLEDs, com o intuito de melhorar a injeção e o transporte de cargas bem como a recombinação das mesmas conseguindo assim um dispositivo mais eficiente.

3.6.1. Ânodo

Os requisitos que um material deve apresentar para poder ser utilizado como ânodo são:

- Elevada condutividade para reduzir a resistência de contacto;
- Elevada função de trabalho (ϕ) para permitir uma injeção eficiente de eletrões;
- Boa permeabilidade para garantir um bom contato com a camada orgânica adjacente;
- Boa estabilidade, tanto térmica como química;
- Transparência.

Como referido anteriormente a emissão de luz ocorrerá pelo ânodo, uma vez que o cátodo será feito de um material metálico refletor, não deixando portanto que a luz passe por ele. Caso contrário a luz apenas poderia ser emitida pelas partes laterais do dispositivo, o que diminuiria a eficiência do mesmo [21].

O material normalmente utilizado como ânodo é um substrato revestido de óxido de estanho dopado com índio (ITO) uma vez que apresenta uma função trabalho adequada e é transparente.

Existem também outros materiais que podem ser utilizados como ânodo como por exemplo o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de zinco dopado com alumínio (AZO). A tabela 2 ilustra algumas das características destes materiais.

Embora o ITO apresente propriedades desejáveis, tem também algumas desvantagens, como resistividade elevada, baixa condução, superfície granular que pode causar algumas deformidades nas camadas adjacentes, é difícil de depositar e tem uma superfície reativa. De realçar também que comercialmente existem substratos já revestidos com ITO que apresentam 85% de transmissão [2], [21].

Tabela 3.1 – Características comparativas entre o AZO e o ITO.

Característica	AZO	ITO
Espessura	Maior	Menor
Transmissão de Luz	Menor	Maior
Resistência	Maior	Menor

3.6.2. Cátodo

Os materiais para poderem ser utilizados como cátodo devem possuir os seguintes requisitos:

- Elevada condutividade;
- Baixa função de trabalho para a fácil injeção de eletrões na ETL;
- Elevada refletividade.

Geralmente o cátodo é um metal ou então uma liga metálica com baixa função de trabalho como por exemplo o magnésio (Mg), o cálcio (Ca), o bário (Ba) ou o alumínio (Al). Com a baixa função de trabalho, facilita a injeção de eletrões na LUMO da ETL. Porém esta baixa função de trabalho provoca também uma elevada reatividade química, originando assim problemas ao nível da redução química dos materiais orgânicos, como também ao nível da oxidação do metal. A redução química dos materiais orgânicos pode afetar a eficiência do dispositivo. De notar ainda que os metais e ligas metálicas podem sofrer oxidação e corrosão mesmo que não fossem doados uma baixa função de trabalho [21].

Os processos de oxidação no cátodo podem provocar deficiências nos dispositivos podendo ser observadas como manchas negras face ao ataque de humidade e oxigénio

sofrido pelo cátodo. Na tabela 3.2 pode ser observar-se alguns dos materiais metálicos e ligas metálicas utilizadas como cátodo e as suas respetivas funções de trabalho [2], [21].

Tabela 3.2 – Características da função de trabalho dos metais.

Material	Função de Trabalho (ϕ) eV
Al	4,2
LiF/Al	3,6-3,8
Ca/Al	2,9
Mg/Ag	2,9
Ba/Al	2,6
Mg	3,6
Au	5,1

3.6.3. Camada Transportadora de Lacunas

A função da HTL, é transportar as lacunas, que são produzidas na passagem dos eletrões para o ânodo, para a EM. Esta camada é projetada com um hiato de energia maior, para garantir que a energia de excitação da camada emissora não é transferida para a camada de transporte de eletrões. Como requisitos estes materiais devem apresentar uma boa condução de lacunas com elevada estabilidade eletroquímica, morfológica e térmica [21].

Os materiais mais utilizados para esta camada são o TPD (N, N'-difenil-N, N-bis [3-metilfenil]-1,1'-bifenil 4,4'diamina), o NPB (N, N' - Bis (nafetaleno-1-yl)-N, N'-bis (fenil) benzidine) e o MTCD (1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6 carboxialdeido-1,1' difenilhidrazona). A figura mostra a estrutura molecular dos materiais utilizados para esta camada [2][12].



Figura 3.8 – Estrutura molecular de materiais utilizados para a HTL [21]

Dos materiais orgânicos aqui descritos para a HTL o NPB é o mais utilizado, devido à sua elevada estabilidade térmica e morfológica quando o dispositivo está exposto à temperatura ambiente, bem como a sua fácil deposição o que facilita a construção do dispositivo [21].

3.6.4. Camada Transportadora de Eletrões

Os materiais orgânicos utilizados no fabrico de OLEDs são dotados de baixa mobilidade de eletrões. Para além disto, sabe-se que os materiais com melhor mobilidade são aqueles que são também quimicamente mais sensíveis ao ambiente.

De todos os materiais estudados para utilização como camada transportadora de eletrões, o Alq3 (tris (8-hydroxyquinolinato) alumínio), cuja estrutura molecular está representada na figura 3.9, é o mais utilizado devido à sua estabilidade morfológica e térmica, ser um composto de fácil síntese e possuir um bom transporte eletrónico [2].

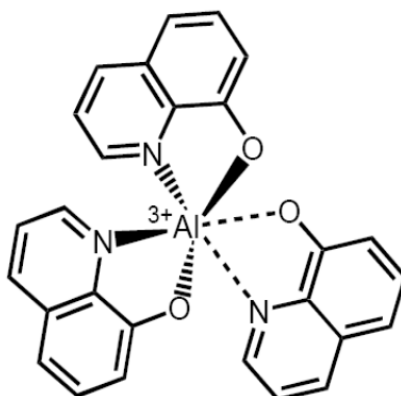


Figura 3.9 – Estrutura Molecular do Alq3 [21].

As propriedades do Alq3 estão descritas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Propriedades do Alq3.

Propriedade	Símbolo	Valor	Unidade
Densidade	ρ	1,3	g/cm^3
Mobilidade do Eletrão	μ_n	$(5\pm 2)\times 10^{-5}$	cm^2/Vs
Mobilidade da lacuna	μ_p	$0,01 \mu_n$	g/cm^3
Densidade de Estado do LUMO	N_{LUMO}	$(1\pm 0,5)\times 10^{19}$	cm^{-3}
Densidade de Estado do HOMO	N_{HOMO}	$0,07 N_{\text{LUMO}}$	cm^{-3}
Vida média das Lacunas	τ_p	2	μs

3.6.5. Camada Emissora

Os compostos orgânicos emissores de luz são capazes de produzir praticamente todas as cores de emissão de acordo com a seleção dos materiais emissores [4]. Porém, muitos compostos orgânicos, como na maioria dos polímeros, apresentam bandas de emissão bastante largas, dificultando assim o seu uso em displays de alta resolução cromática [14].

A figura 3.10 mostra alguns materiais fluorescentes e a figura 3.11 um material fosforescente utilizado como camada emissora.

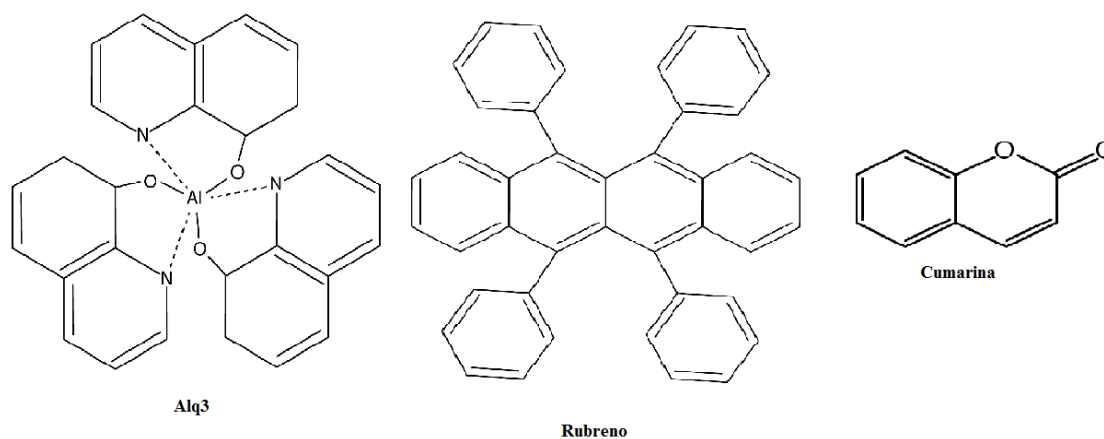


Figura 3.10 – Estruturas moleculares de materiais fluorescentes para a camada emissora [14].

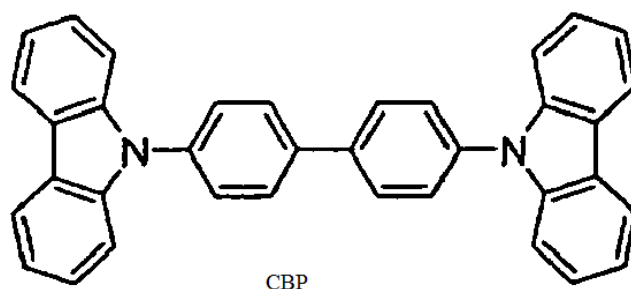


Figura 3.11 – Estrutura molecular de um material fosforescente para a camada emissora [14].

3.6.6. Tintas Condutoras

Os diferentes tipos de tintas condutoras incluem suspensões coloidais de nanopartículas, compostos organometálicos em solução e polímeros condutores. Seja qual for o componente condutivo ou solvente utilizado estas tintas contêm outros constituintes, tais como agentes dispersantes, promotores de adesão, espessantes, agentes estabilizantes e outros aditivos [22].

NanoPartículas

As nanopartículas são uma suspensão em água ou num solvente, como por exemplo o tolueno. O solvente escolhido deve evaporar-se rapidamente uma vez depositado [22].

As tintas de nanopartículas são amplamente utilizadas e podem ser produzidas dispersamente em concentrações muito elevadas. As mesmas têm uma boa condutividade elétrica [22].

Uma área de superfície elevada em relação ao volume de partículas, permite a sinterização das mesmas a temperaturas mais baixas do que a do material a granel. Por exemplo, as nano partículas de ouro com diâmetros inferiores a 5 nm, estão previstas para fundir a 300-500°C, o que é consideravelmente mais baixa do que os 1063°C necessários para derreter a massa de ouro [22].

Contudo, estas tintas são suscetíveis à aglomeração das partículas em suspensão, o que leva a um aumento da viscosidade [22].

Tintas organometálicas

A redução de tintas organometálicas à espécie metálica é efetuada quer opticamente quer termicamente. Estas tintas têm a vantagem de existirem sob a forma de uma solução e não uma suspensão de partículas, com o intuito de eliminar os riscos de aglomeração. Foram atingidas condutividades mais elevadas usando tintas

organometálicos, em vez de tintas equivalentes de nano partículas uma vez que as nano partículas podem ser formadas no substrato [22].

As tintas organometálicas podem ser reduzidas e sintetizadas a temperaturas inferiores a 1508°C. A prata é uma das tintas mais produzidas uma vez que pode formar uma vasta gama de compostos solúveis em solventes orgânicos. Outras tintas são sintetizadas usando platina, ouro, cobre níquel e alumínio [22].

Polímeros Condutores

Polímeros condutores, como PEDOT/PSS, polipirrol e polianilina têm sido utilizados na eletrônica orgânica. Uma característica comum destes materiais é a presença de um sistema conjugado de elétrons π , presente em todo o polímero, que lhes confere as suas propriedades condutoras [22].

Estes materiais têm sido utilizados em aplicações tais como indicadores electrocrómicos, baterias e células de combustível [22].

Estes polímeros geralmente têm condutividades inferiores às tintas metálicas e podem exigir a utilização de atmosferas inertes, devido à sua elevada suscetibilidade à humidade ambiente e à sua reatividade com o oxigénio [22].

3.7. Tempo de Vida

No presente define-se o fim da vida de um OLED, quando a luminosidade decai para 50% do valor inicial [15].

A luminosidade do dispositivo é diretamente proporcional à densidade de corrente, o que faz com que o tempo de vida do dispositivo seja inversamente proporcional à densidade de corrente [15].

Ultimamente têm sido realizados diversos esforços na tentativa de conseguir que a eletrônica orgânica tenha um desempenho equivalente ao da eletrônica convencional. Contudo os processos de degradação dos materiais orgânicos são um dos grandes fatores da diminuição do tempo de vida destes dispositivos.

A humidade e o oxigénio são os principais fatores de degradação dos OLEDs. A presença de água no dispositivo pode vir a provocar a oxidação do metal reduzindo assim a eficiência do mesmo [23] [24].

A redução eletroquímica da água provoca a formação de hidrogénio, que ao ser formado junto do metal provoca a sua delaminação, formando buracos no mesmo, levando à formação de pontos sem emissão (Dark Spots). A água entra através dos

buracos existentes no cátodo, a mesma é depois reduzida formando hidrogénio que resulta na formação de bolhas, como é visível na figura 3.12 [25].

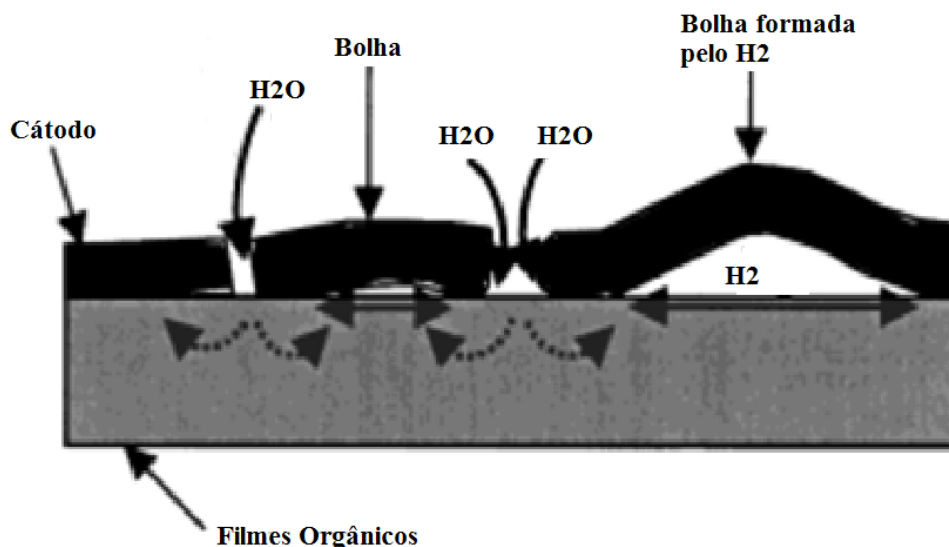
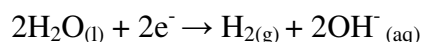


Figura 3.12 – Mecanismo de formação de *dark spots* durante a operação de um OLED em presença de vapor de água [25].

A formação de hidrogénio através da redução da água ocorre de acordo com a equação:



Estes pontos são dos processos mais comuns de degradação que resultam desta delaminação do metal na interface metal/camada orgânica. Estes pontos crescem com o tempo de operação e com o acumular de corrente que passa pelo dispositivo. A corrente deixa de fluir pelas áreas cobertas por estes pontos, pelo que a área funcional do dispositivo é assim reduzida e consequentemente a luminosidade do mesmo. A figura 3.13 mostra o aspeto dos *dark spots* [14], [23], [26].

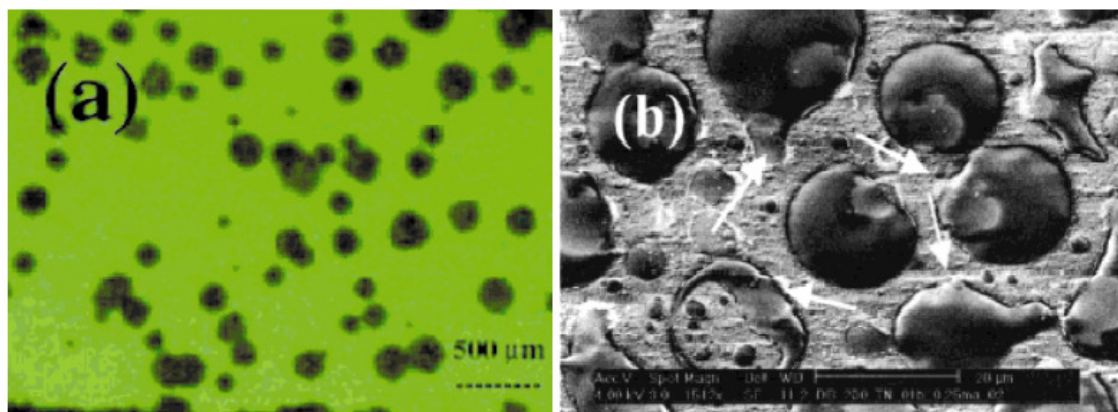


Figura 3.13 – a) Visão microscópica de *dark spots* b) formação de bolhas através do hidrogénio [25].

Hoje em dia ainda é difícil comparar os tempos de vida de dispositivos preparados e fabricados em laboratórios diferentes que utilizam também métodos diferentes, com

materiais distintos e com maneiras diferentes de proteger os mesmos contra a humidade [15].

Para além da degradação química o OLED pode ainda sofrer doutros processos de degradação como a migração de átomos metálicos, avaria elétrica (*electrical breakdown*) e foto-degradação [2].

Apesar de todos os processos de degradação ainda não serem completamente entendidos pode afirmar-se que a maior causa de degradação do OLED é a humidade que consequentemente diminui o tempo de vida dos dispositivos. Para proteger os OLEDs quer da humidade quer do Oxigénio pode preceder-se ao encapsulamento do dispositivo [15], [14].

3.8. Encapsulamento

O encapsulamento é uma das mais importantes áreas de investigação envolvidas com a melhoria do desempenho dos OLEDs. A impermeabilidade de materiais de encapsulamento, juntamente com o desenvolvimento de polímeros ou moléculas orgânicas estáveis são as duas características que conduzirão a dispositivos estáveis com longos tempos de vida [27], [28], [29].

O encapsulamento ocorre no final da construção do dispositivo, depois das camadas orgânicas e do cátodo terem sido depositados. Uma chapa de metal é colada ao substrato de vidro ou de plástico flexível. Um óxido alcalino-terroso, tal como o CaO (óxido de cálcio) ou BaO (óxido de bário), é incluído no interior do encapsulamento para atuar como um dessecante absorvente. Para selar o dispositivo, é usado um adesivo curado através de luz ultra violeta como mostra a figura 3.14. A camada absorvente é importante para absorver a humidade que irá difundir através do adesivo, prevenindo assim a formação de *darkspots* [27], [30].

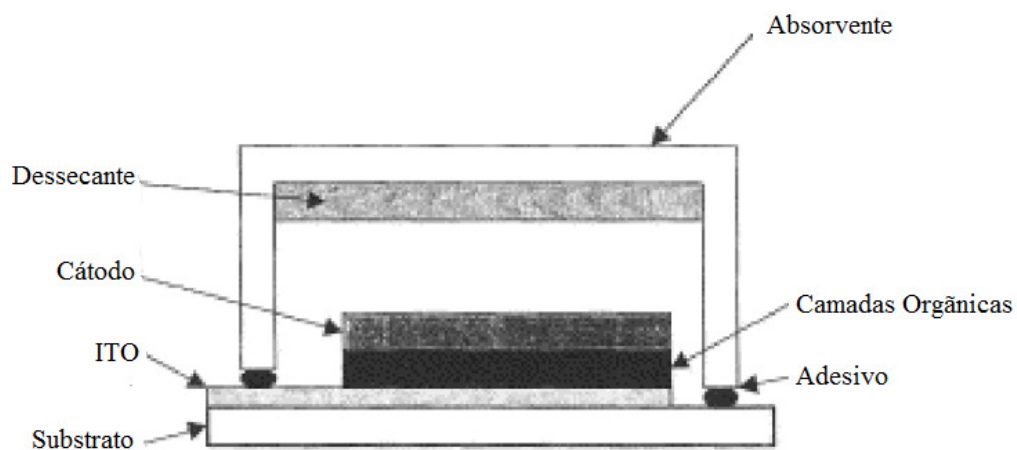


Figura 3.14 – Modelo do OLED com encapsulamento [27].

3.9. Eficiência

A eficiência de um OLED pode ser caracterizada pela sua eficiência quântica (%), eficiência energética (lm/W) e eficiência luminosa (cd/A). A eficiência quântica do dispositivo divide-se em duas partes, sendo uma a interna e outra a externa [15].

- **Eficiência Interna** (η_{int}) é o número de fótons gerados dentro do dispositivo, por número de pares lacuna-eletrão injetados.
- **Eficiência Externa** (η_{ext}) é o número de fótons libertados pelo dispositivo por número de pares lacuna-eletrão injetados.
- **Eficiência Luminosa** (η_p) é a relação entre os lúmens gerados e a potência elétrica fornecida.
- **Eficácia Luminosa** (η_v) representa a relação entre os lúmens gerados e a potência ótica.

A eficiência luminosa e a eficácia luminosa estão relacionadas através da equação:

$$\eta_p = \eta_v (P_{\text{in}} / \Phi)$$

Onde P_{in} é a potência elétrica fornecida e Φ é o valor de lúmens produzidos pelo dispositivo.

3.9.1. Eficiência interna

Num OLED pode expressar-se a eficiência interna através de uma equação, que indica a quantidade de luz produzida:

$$\eta_{\text{int}} = \gamma \eta_s q$$

Onde γ é a fração de cargas injetadas que produzem excitões, η_s é a eficiência de geração de excitões e q é a eficiência quântica fosforescente ou fluorescente [14].

Nos inícios do desenvolvimento destes dispositivos acreditava-se que η_s teria um máximo de 25% para a utilização de materiais fluorescentes. Contudo estudos recentes provaram que se pode atingir uma eficiência maior do que 25% utilizando polímeros a baixas temperaturas.

A eficiência fluorescente pode aproximar-se da unidade, mas só em soluções diluídas. Na realidade poucos materiais têm uma eficiência maior do que 50%. No caso de OLEDs que utilizam *Small Molecules* para ser atingida uma maior eficiência são adicionados dopantes, por exemplo *quinacridone* no Alq3 [15], [2].

As causas para a uma pobre eficiência florescente têm a ver com efeitos fotónicos. A supressão do fóton junto do eletrodo metálico reduz o rácio de emissão, assim como o espaço entre o cátodo e a zona de emissão têm influência na eficiência foto luminosa.

Para OLEDs que utilizam emissores fosforescentes, é suposto que a eficiência de seja de 75%. Neste tipo de emissores γ pode também aproximar-se da unidade caso a injeção de lacunas seja balanceada com a injeção de elétrons por uma escolha apropriada quer de injeção de elétrons quer de materiais de transporte de cargas. Mesmo com todo o progresso científico existente a eficiência interna destes dispositivos é ainda baixa, estando entre os 17% e os 20%. Mais de 80% da luz produzida é absorvida internamente visto que a maior parte dos fótons são refletidos das camadas emissoras para o interior do dispositivo sendo assim absorvidos como se pode ver na figura 3.15 [15].

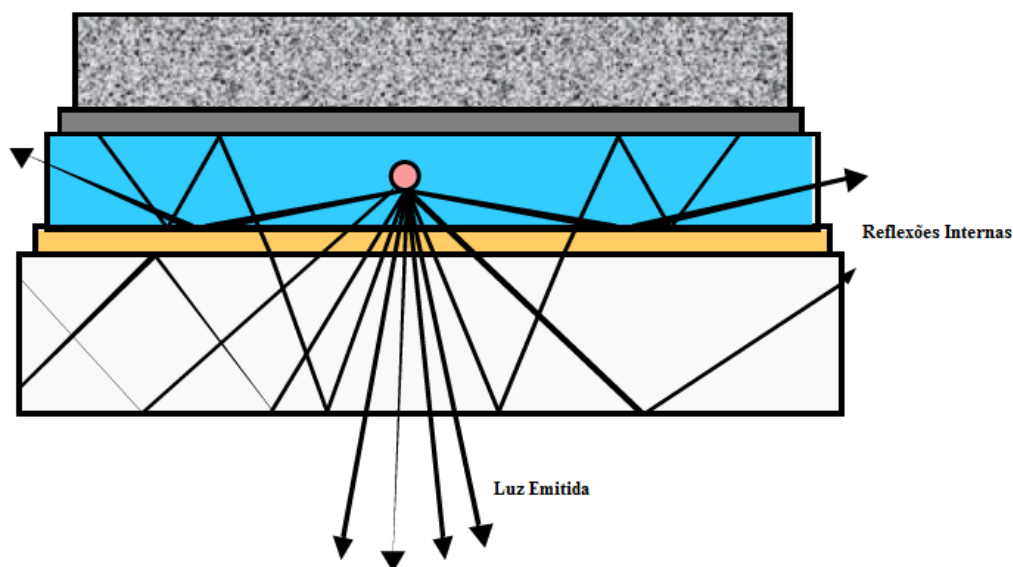


Figura 3.15 – Reflexão Interna de um OLED [15].

3.9.2. Eficiência Externa

A eficiência externa (η_{ext}) está relacionada com a eficiência interna da seguinte forma:

$$\eta_{\text{ext}} = R_e \eta_{\text{int}}$$

Onde R_e é a eficiência de extração que representa a relação entre o número de fótons emitidos, para o exterior, e o número de fótons gerados internamente.

O R_e pode ser calculado a partir do índice de refração (n_i) da camada emissora:

$$R_e = 1 - [1 - (1/n_i^2)]$$

Muitos dos materiais utilizados têm apenas um índice de refração próximo de 1.7 que resulta numa eficiência externa de apenas 19%. Vários métodos têm sido propostos e estudados para melhorar esta eficiência. Como por exemplo a texturização da superfície, que oferece a possibilidade aos fótons de refletir e possivelmente encontrar uma saída do dispositivo possibilitando assim a emissão de luz.

3.10. Técnicas de Fabrico

3.10.1. *Spin Coating*

Um processo de *spin coating* consiste num passo de distribuição no qual a solução é depositada na superfície do substrato, comportando uma etapa a altas velocidades de rotação para espalhar o fluido e uma fase de secagem para eliminar o excesso de solvente do filme resultante [31].

A distribuição é feita através de um sistema de seringa e agulha colocados sobre o centro do porta-amostras do *spin-coater*. O controlo da quantidade a depositar pode ser manual ou assistido com um sistema de ar comprimido acoplado ao conjunto seringa/agulha. Este último permite um controlo mais preciso da quantidade de solução a depositar [32],[33].

Existem dois métodos comuns de distribuição, nomeadamente, o método estático e o dinâmico.

A distribuição estática consiste simplesmente em colocar uma gota ou porção de fluido no centro do substrato. Normalmente coloca-se entre 1 a 10 gotas dependendo da viscosidade do fluido e do tamanho do substrato a ser revestido. Viscosidades mais elevadas ou substratos maiores requerem normalmente uma maior quantidade de fluido de maneira a garantir a cobertura total do mesmo durante a etapa de rotação a alta velocidade [34].

A distribuição dinâmica consiste na administração do fluido com o substrato a girar a baixa velocidade. Uma velocidade de 500 rpm é geralmente adotada. Isto serve para espalhar o fluido sobre o substrato e pode resultar num menor desperdício do material a depositar, visto que geralmente não é necessária uma quantidade tão grande de fluido para cobrir toda a superfície do substrato. Este é um método particularmente vantajoso quando o fluido tem baixa mobilidade e pode eliminar vazios que de outra forma se formariam [34].

Após o passo de distribuição é comum acelerar-se até velocidades mais elevadas para espalhar o fluido uniformemente até à espessura desejada. Tipicamente, as velocidades de rotação vão das 1000-7000 rpm. Este passo pode durar entre 10 segundos e vários minutos. A combinação de velocidade de rotação e tempo escolhido irá definir a espessura do filme. Normalmente, velocidades de rotação e tempos mais elevados levam à obtenção de filmes mais finos [34].

O processo de *spin-coating* envolve um largo número de variáveis que tendem a anular-se ou tender para um valor médio e por isso é melhor dar tempo suficiente para que isto aconteça [34].

Uma etapa de secagem separada é por vezes feita após o período de rotação a alta velocidade para secar o filme sem o tornar demasiado fino. Isto pode ser vantajoso pois tempos de secagem maiores podem ajudar ao aumento da estabilidade física do filme antes de o manusear. Sem etapa de secagem de todo é normal ocorrerem problemas de manuseamento. A secagem pode ser feita ainda em rotação, a cerca de 25% da velocidade máxima a que o filme foi feito, ou, em regime estacionário [34].

Alguns *spin-coaters* possuem programas que permitem até dez passos distintos de perfis de velocidade/tempo permitindo máxima flexibilidade de trabalho para deposições mais complexas mas, normalmente, dois ou três passos são suficientes [34].

Variáveis

Como foi referido anteriormente, o controle preciso das variáveis do processo de *spin-coating* é importante pois o resultado final é uma combinação precisa dos vários fatores em jogo. Em seguida descrevem-se as influências que estas variáveis têm sobre o filme final [34].

Velocidade de Rotação

A velocidade de rotação é um dos fatores mais importantes no *spin-coating*. A velocidade de rotação do substrato afeta a força centrífuga aplicada ao fluido assim como a velocidade e turbulência característica do ar que se localiza imediatamente acima do mesmo. Em particular, a alta velocidade de rotação determina a espessura final do filme. Variações de ± 50 rpm resultam numa variação de cerca de 10% de espessura. A espessura do filme é em grande parte uma relação entre a força de corte aplicada ao fluido na direção da extremidade do substrato e a taxa de evaporação do solvente que afeta diretamente a viscosidade do fluido. À medida que o fluido seca, a viscosidade aumenta até que a força radial do processo de rotação deixe de conseguir mover o fluido sobre a superfície de maneira apreciável. Neste ponto a espessura do filme não irá decrescer substancialmente com o aumento do tempo de rotação [34].

Aceleração

A aceleração do substrato até à velocidade final de rotação também pode afetar as propriedades do filme obtido. Uma vez que o fluido começa a secar durante a primeira parte do ciclo de rotação, é importante controlar a aceleração com precisão. Em alguns

processos, 50% do solvente evapora nos primeiros segundos do processo. Enquanto o processo de rotação em geral fornece a força radial ao fluido, é a aceleração que lhe impõe a força de torção. Esta torção ajuda na distribuição uniforme do fluido em volta de topografias que poderiam de outra forma ficar escondidas. O perfil de aceleração descreve um comportamento linear desde a velocidade de rotação inicial até à velocidade de rotação final [34].

Exaustão

O ambiente em que o substrato se encontra também influencia a evaporação do solvente e logo todo o comportamento do fluido ao longo de todo o processo de deposição. A temperatura e a humidade influenciam muito esta evaporação do solvente. É também importante que o fluxo de ar associado à turbulência acima do substrato seja minimizado ou, no mínimo, se mantenha constante durante o processo de rotação. Os *spin-coaters* atuais possuem um *design* de caixa fechada que, não sendo estanque, proporciona uma exaustão mínima criando um ambiente mais estável e favorável a boas deposições do que um sistema aberto. Quando combinado com o sistema de exaustão inferior, a tampa torna-se parte de um sistema para minimizar turbulências aleatórias indesejadas. Duas vantagens diretas que se obtêm com isto são uma redução da velocidade de secagem e uma menor suscetibilidade a variações de humidade do ambiente. A velocidade de secagem mais reduzida favorece uma maior uniformidade na espessura do filme. O fluido seca à medida que se desloca para a extremidade do substrato o que pode levar a não uniformidades na espessura do filme, numa perspetiva radial, visto que a viscosidade também vai variar com a distância ao centro do substrato. Reduzindo então a velocidade de secagem ou taxas de evaporação do solvente, está-se a favorecer uma uniformidade da viscosidade do fluido ao longo do substrato [34].

Gráficos de tendência

Os gráficos, da figura 3.16, representam a tendência geral para os diversos parâmetros de processo. Para a maior parte dos materiais, a espessura final do filme será inversamente proporcional à velocidade e tempo de rotação. A espessura final será também de alguma forma proporcional ao volume de exaustão apesar da perda de uniformidade se o fluxo de exaustão for demasiadamente elevado pois vai gerar turbulência e induzir uma secagem do filme não uniforme durante o processo [34].

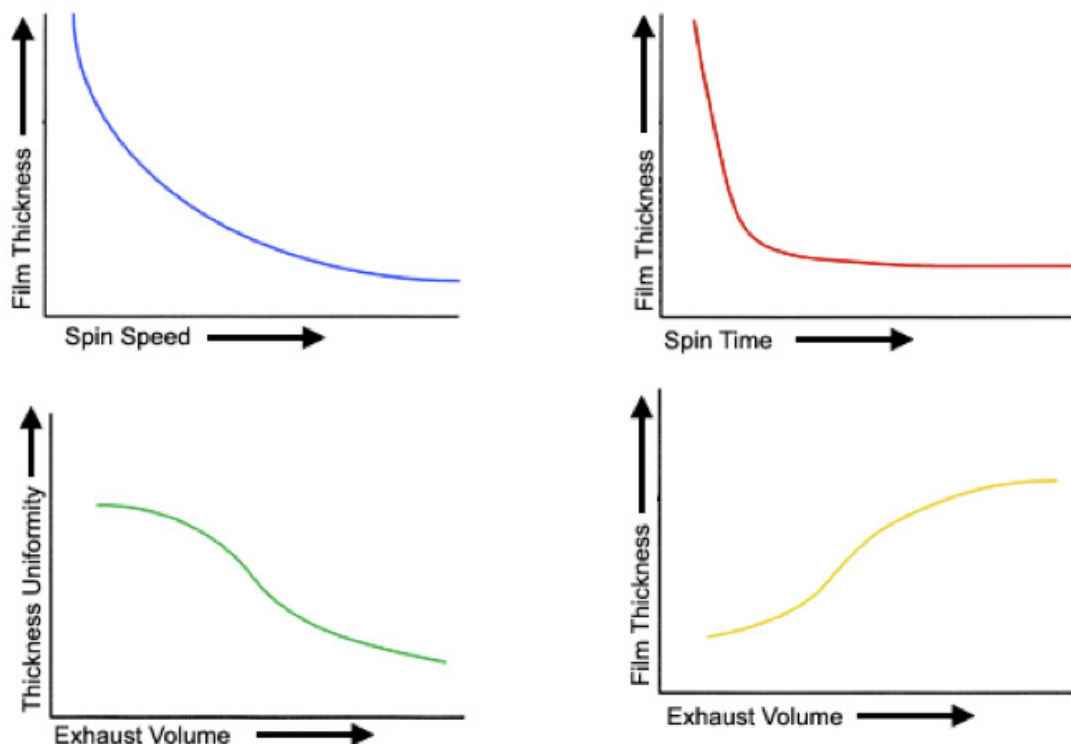


Figura 3.16 – Curvas de tendência para os diversos parâmetros [18].

Defeitos

Como foi dito anteriormente, existem muitos parâmetros que influenciam o resultado final, parâmetros estes que dependem sempre fortemente do material a depositar e do substrato. Assim sendo não existem regras fixas para os processos de *spin-coating*, apenas diretrizes gerais. Em seguida apresentam-se diversos problemas de processo específicos assim como algumas das causas possíveis [34].

Efeito: Filme demasiado fino

Causas possíveis:

- Velocidade de rotação demasiado elevada
- Tempo de rotação demasiado elevado
- Escolha inadequada do material a depositar

Efeito: Filme demasiado espesso

Causas possíveis:

- Velocidade de rotação insuficiente
- Tempo de rotação insuficiente
- Escolha inadequada do material a depositar
- Volume de exaustão excessivo

Defeito: Bolhas de ar na superfície

Causas possíveis:

- Bolhas de ar inclusas no fluido ou solução depositada
- Irregularidades na ponta da agulha

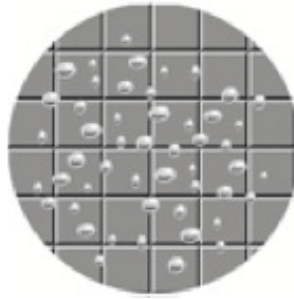


Figura 3.17 – Bolhas de ar no filme [34].

Defeito: Raias, alargamentos (Figura 3.18)

Causas possíveis:

- Fluido administrado demasiadamente rápido
- Existência de partículas na superfície do substrato
- Velocidade de rotação e aceleração demasiado elevadas
- O fluido não está a ser administrado ao centro do substrato



Figura 3.18 – Raias no filme [34].

Defeito: Remoinho

Causas possíveis:

- O fluido não está a ser administrado ao centro do substrato
- Velocidade de rotação e aceleração demasiado elevadas

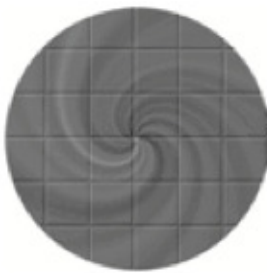


Figura 3.19 – Efeito de remoinho no filme [34].

Defeito: Marca de sucção (Chuck Mark)

Causa possível: Causada por alguns tipos de suportes rotativos

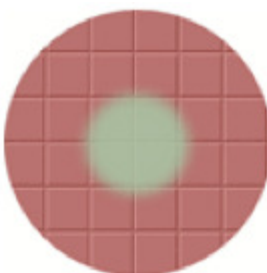


Figura 3.20 – Marca de sucção no filme [34].

Defeito: Substrato não recoberto completamente (figura 3.20)

Causa: - Quantidade de fluido administrada insuficiente



Figura 3.21 – Ilustração de substrato não recoberto completamente [34].

Defeito: Pontos ou buracos (Figura 3.22)

Causas possíveis:

- Bolhas de ar ou partículas no fluido
- Existência de partículas na superfície do substrato

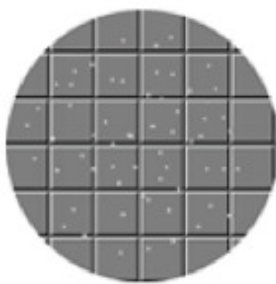


Figura 3.22 – Ilustração de pontos ou buracos no filme [34].

3.10.2. Pulverização catódica por magnetron (*Sputtering*)

A pulverização é realizada no interior de uma câmara onde persiste o vácuo, a mesma é preenchida, geralmente com árgon (figura 3.23). É aplicada uma diferença de potencial entre o alvo (cátodo) e o porta-substrato (ânodo), dando origem a uma descarga elétrica luminosa, que se denomina plasma. Com estas condições, e por ação do campo elétrico, os iões positivos do gás de trabalho são acelerados em direção ao cátodo enquanto os eletrões libertados, quer da ionização do gás quer do processo de pulverização do alvo, dirigem-se para o ânodo. Ao colidirem com o alvo, átomos do mesmo são projetados em todas as direções, depositando-se na primeira superfície que encontram, incluindo o substrato que se pretende revestir. Aquando da colisão, os átomos perdem energia sobe a forma de calor [35], [36] .

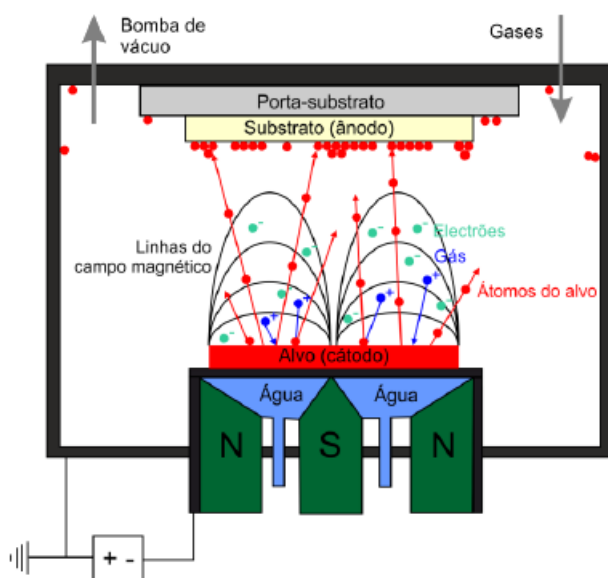


Figura 3.23 – Princípio de funcionamento da técnica pulverização catódica [35].

O plasma e a sua distribuição no interior da câmara são de maior importância durante o processo de pulverização. Na pulverização por magnetron convencional, a distribuição do plasma não é uniforme em toda a câmara de deposição, sendo mais densa junto do alvo. Existem duas configurações distintas, Tipo 1 e Tipo 2, que consistem no reforço de um dos polos dos ímanes. Em ambos os casos, as linhas de campo não se encontram todas fechadas junto ao alvo, possibilitando o trajeto de eletrões para mais próximo do substrato e a ionização do gás de trabalho na respetiva zona. A configuração Tipo 1 possui potenciais aplicações na obtenção de filmes com elevada porosidade. Em contrapartida, a configuração Tipo 2 é favorável para a obtenção de filmes com elevada densidade [37], [38].

CAPÍTULO 4

Fabricação e caracterização do dispositivo

4.1. Introdução

Neste capítulo procede-se então à construção do OLED começando primeiro por fazer uma simulação de um circuito de controlo para a luminosidade do dispositivo, seguindo-se uma análise da transmitância e uma análise microscópica das camadas. Por último construi-se então o dispositivo.

4.2. Controlo da Luminosidade

Para o controlo da luminosidade do OLED foi utilizado o NE555. Este circuito integrado é muito conhecido pela simplicidade com que é possível gerar sinais de PWM (*Pulse-width modulation*) de frequência e *duty-cycles* variáveis. Na figura 4.1 é possível ver o *pinout* do integrado bem como um diagrama funcional do seu esquema interno.

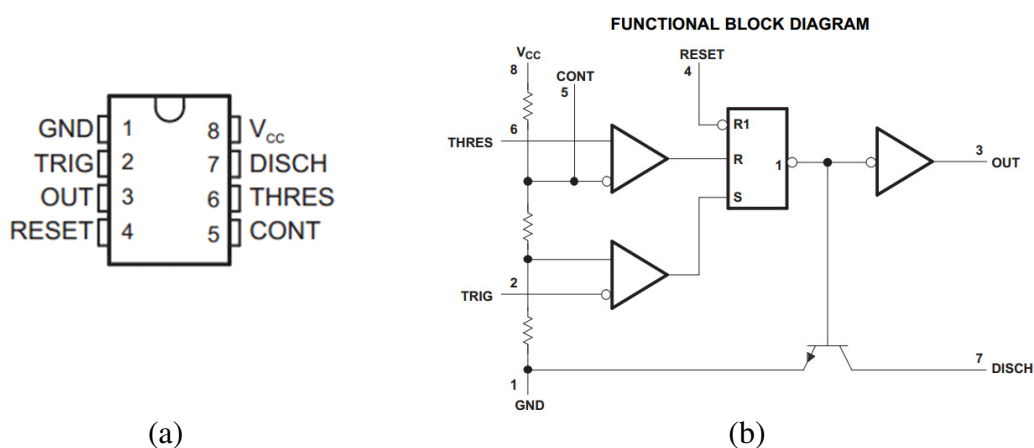


Figura 4.1 – (a) Pinout do NE555 (b) Diagrama funcional interno [39].

Para que o timer 555 funcione como PWM é utilizada a montagem astável. Na figura 4.2 é possível ver a montagem efetuada.

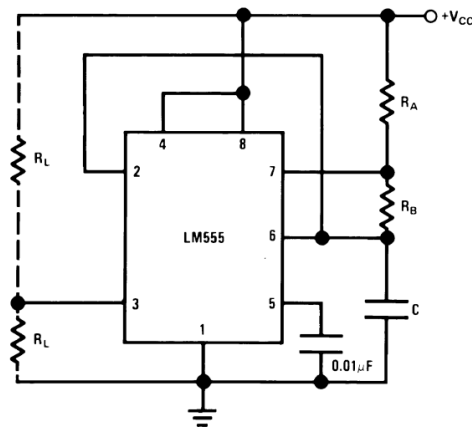


Figura 4.2 – Configuração astável [40].

Para o cálculo da frequência de comutação a utilizar é usada a seguinte expressão.

$$f = \frac{1,44}{(R_A + 2R_B)C}$$

Com esta equação é então possível calcular quer a frequência de comutação resultante dos valores dos componentes utilizados como também determinar o valor dos componentes no caso da frequência de comutação ser conhecida. Neste caso arbitrou-se o valor das resistências a 1 kΩ e do condensador a 100 nF obtendo-se uma frequência de comutação de 4,8 kHz.

Para saídas em que seja necessário correntes superiores a 200 mA é utilizado um transístor ou um MOSFET para que a corrente não seja requerida ao NE555.

Com estes pontos foi então dimensionado o circuito como mostra a figura 4.3.

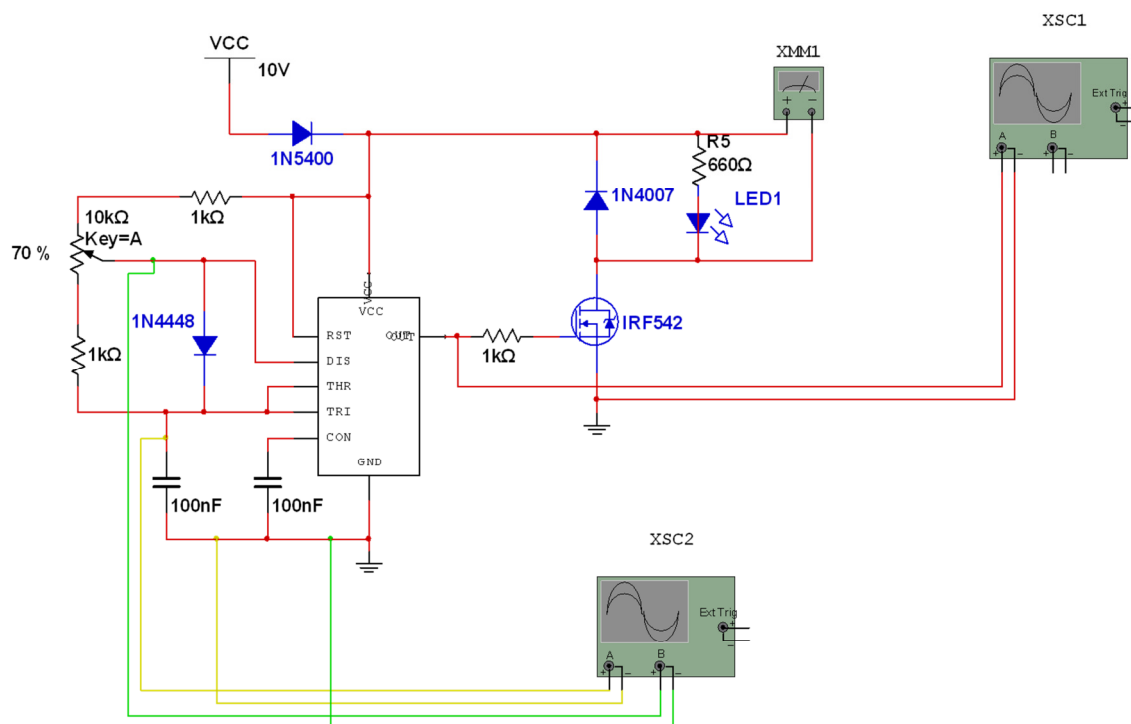


Figura 4.3 – Circuito de controlo PWM.

O integrado 555 é ligado como uma configuração astável onde frequência é constante e independente do *duty cycle*, sendo que a resistência total (R carga + R de descarga) é constante e igual a 12,0 k Ω .

Quando o potenciómetro está no nível máximo a resistência de carga é de 1,0 k Ω (o diódo impede o condensador de carregar através da segunda secção do potenciómetro e a resistência R descarga é de 11 k Ω), obtem-se um *duty cycle* de 5%. Quando o potenciómetro está no nível mínimo a resistência de carga é 11,0 Kohm, e a resistência de descarga é de 1,0 k Ω , e obtem-se um *duty cycle* de 95%. Quando o potenciómetro está a 50%, a resistência de carga e a resistência de descarga têm o mesmo valor de 11,0 k Ω .

O 555 proporciona uma boa capacidade de corrente para acionar rapidamente o MOSFET e dirigir o transistor bipolar.

O MOSFET e diódo devem ser ligados a um dissipador de calor, no caso em que a corrente máxima exigida seja superior a 200 mA.

Tendo o circuito de controlo dimensionado, procedeu-se então à obtenção de alguns gráficos característicos do mesmo. Nas figuras abaixo pode ver-se a vermelho o sinal de saída do PWM para o MOSFET, a verde o momento em que é aplicada tensão ao condensador correspondendo à tensão no potenciómetro e a amarelo a tensão no condensador. É possível ver também a variação da carga no condensador.

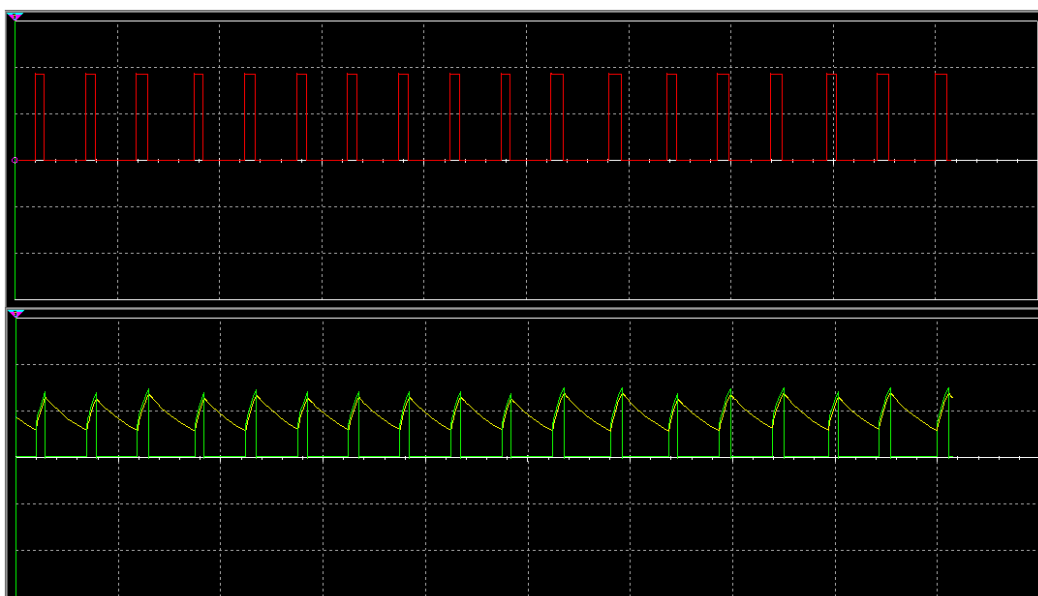


Figura 4.4 – PWM a 10%.

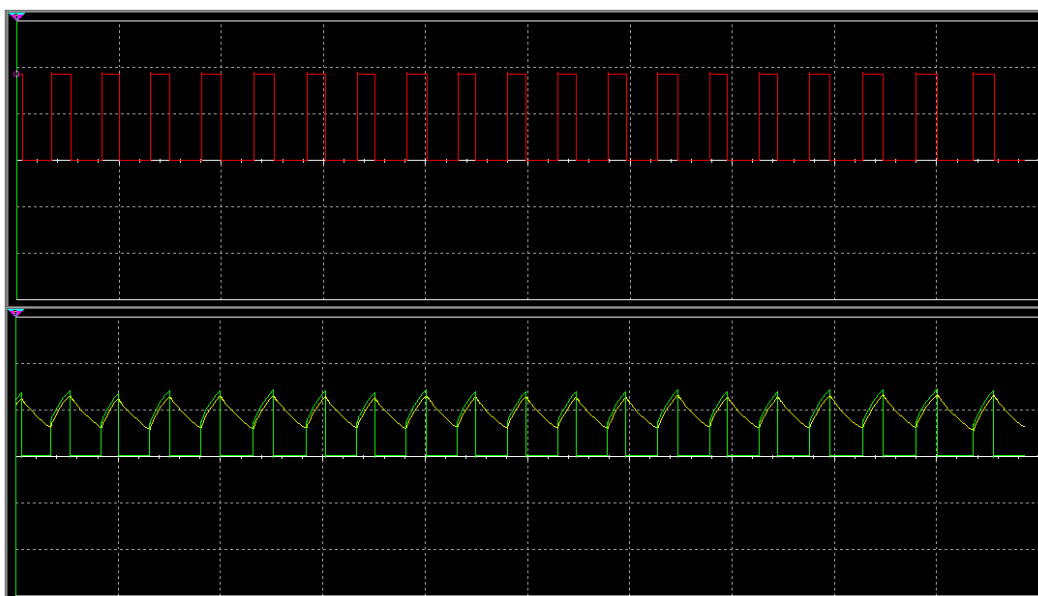


Figura 4.5 – PWM a 30%.

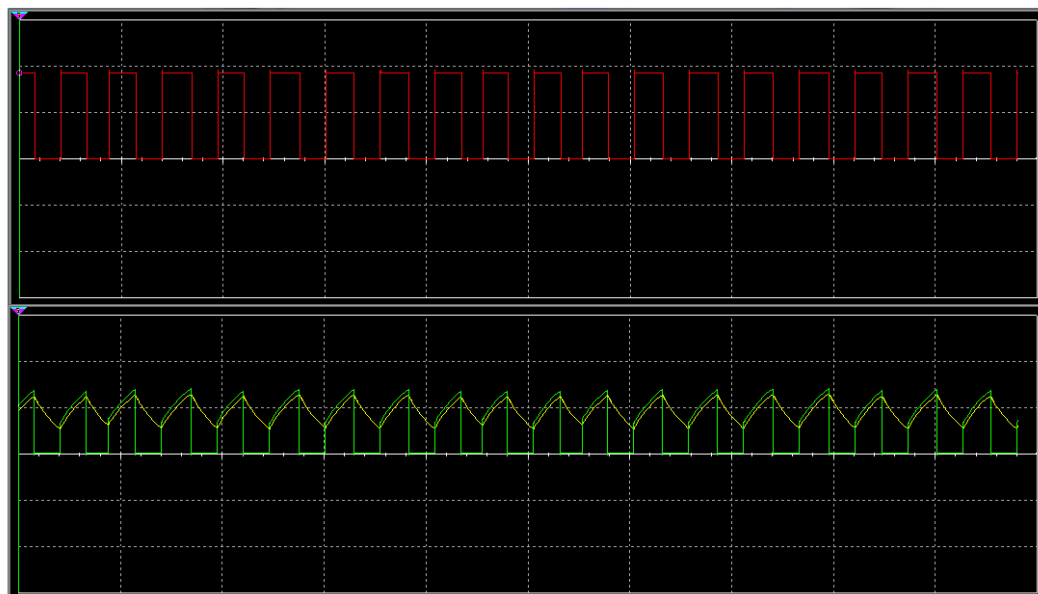


Figura 4.6 – PWM a 50%.

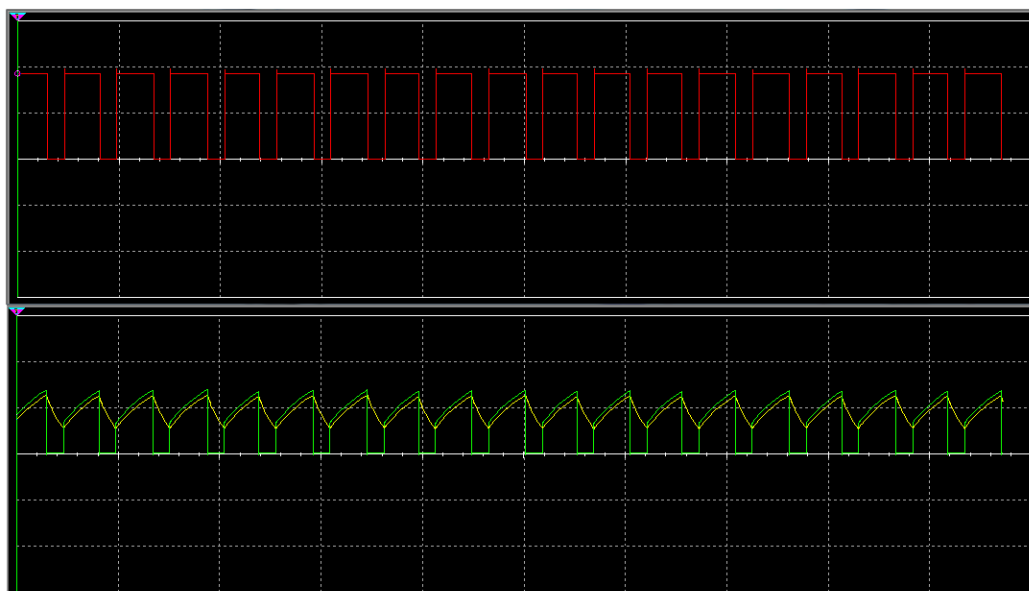


Figura 4.7 – PWM a 70%.

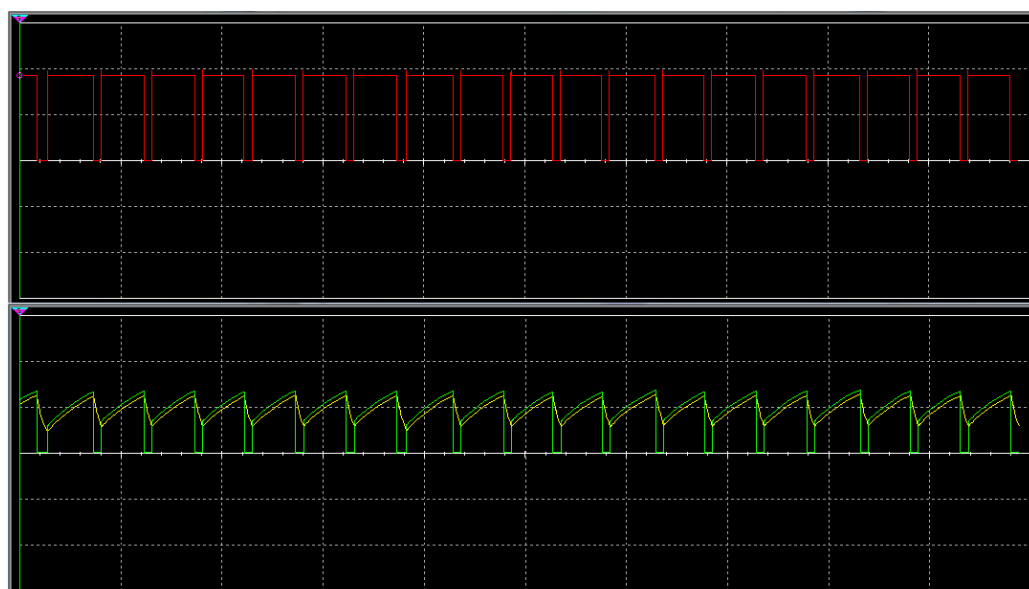


Figura 4.8 – PWM a 90 %.

4.3. Transmitância

A transmitância exprime a fração da energia luminosa que consegue atravessar uma determinada espessura de um material, sem ser absorvida pelo mesmo. É medida em percentagem, relativamente à quantidade de energia e comprimento de onda da radiação luminosa incidente.

Sabendo isto foi medido a transmitância dos materiais que constituirão o OLED a construir. Os espectros de transmitância na gama de luz visível dos filmes finos de ITO, PEDOT e Ruténio foram obtidos por espectroscopia de luz visível/UV.

A calibração do equipamento foi realizada com o substrato de vidro de forma a obter somente as transmitâncias dos filmes finos.

Os resultados estão ilustrados na figura 4.9.

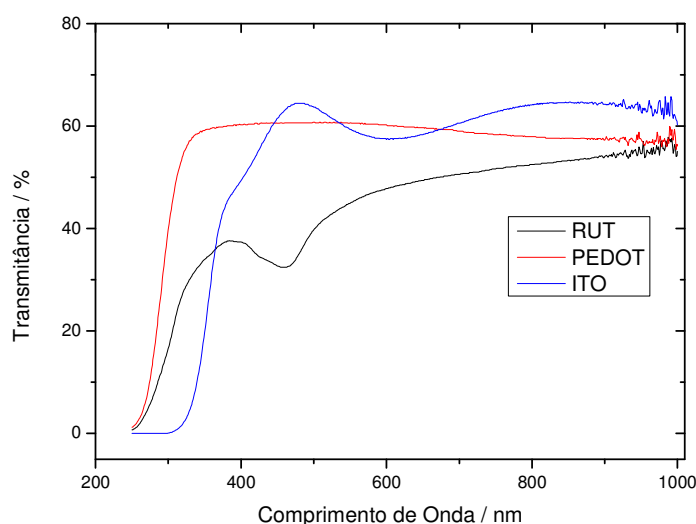


Figura 4.9 – Transmitância dos Materiais constituintes do OLED.

Como se pode verificar através do gráfico, o ITO apresenta uma transmitância elevada para comprimentos de onda superiores a 500 nm, contudo esta tende a diminuir fortemente ao aproximar-se da zona UV.

Quanto ao PEDOT a transmitância mantém-se a aproximadamente 60%. Por último o Ruténio, que conforme evidencia o gráfico a sua transmitância aumenta consoante o aumento do comprimento de onda. Sendo assim com estas transmitâncias verifica-se que estes materiais se adequam para utilização em OLEDs.

4.4. *Scanning Eletron Microscope*

Um *scanning electron microscope* (SEM) é um tipo de microscópio eletrónico que produz imagens de uma amostra através de um feixe focalizado de eletrões. Os eletrões interagem com átomos da amostra, produzindo diversos sinais que podem ser detetados e que contêm informações sobre a topografia da superfície da amostra e composição. O feixe de eletrões é geralmente digitalizado num padrão de leitura de varredura, e a posição do feixe é combinado com o sinal detetado, para produzir uma imagem. O SEM atinge a resolução de um nanómetro. As amostras podem ser observadas em alto vácuo, em baixo vácuo, e em condições molhadas.

Procedeu-se então à análise SEM das várias camadas começando pelo ITO seguindo-se o PEDOT/PSS.

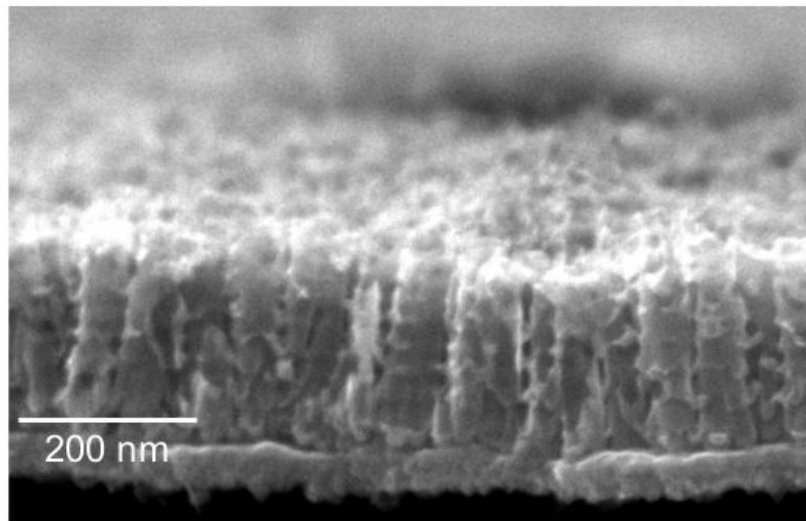


Figura 4.10 – Análise SEM em corte ao ITO.

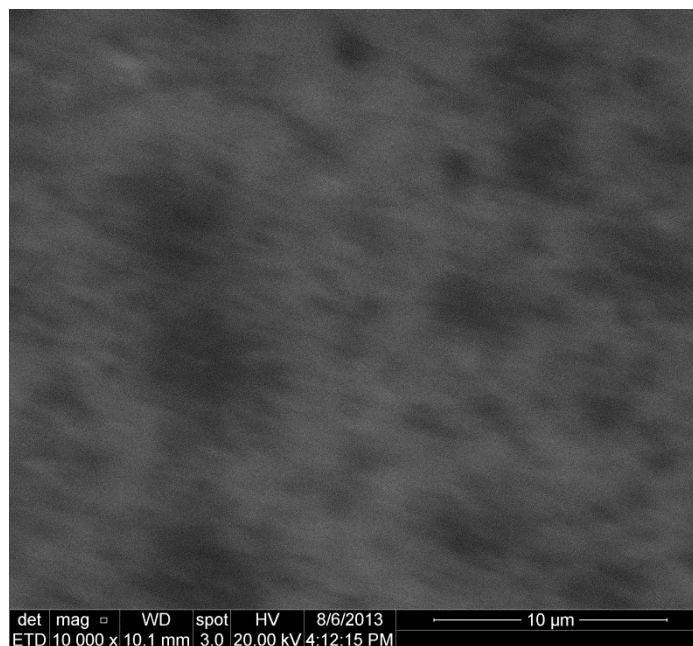


Figura 4.11 – Análise SEM superficial do ITO.

Na figura 4.10 consegue-se ver o crescimento colunar do ITO, por conseguinte na figura 4.11 verifica-se a análise SEM superficial onde se pode afirmar que o ITO foi bem depositado uma vez que não existem buracos na superfície analisada.

Posteriormente foi efetuada a análise ao PEDOT/PSS.

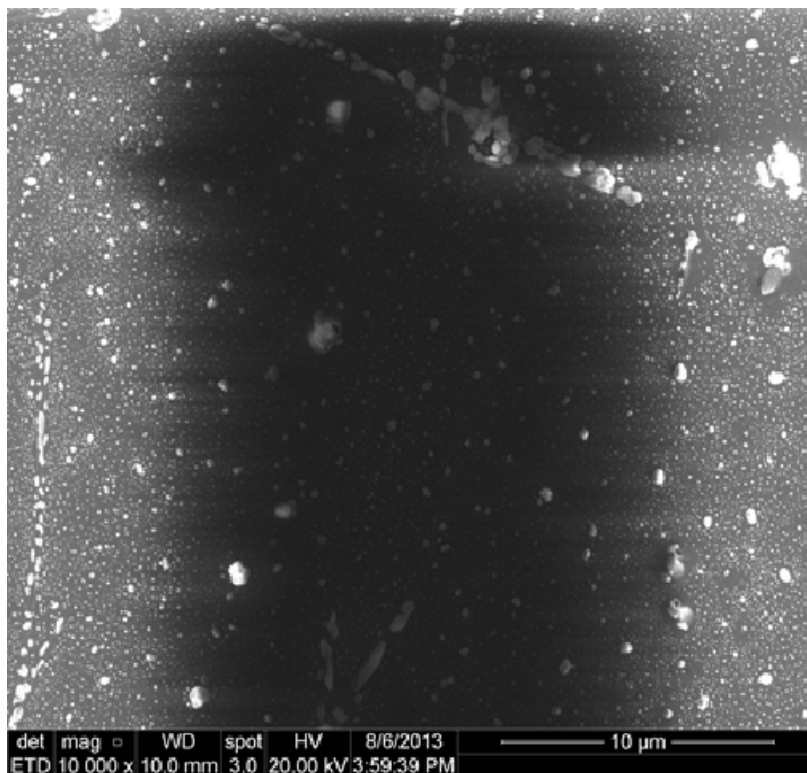


Figura 4.12 – Análise SEM superficial ao PEDOT/PSS.

Na figura 4.12 pode-se ver a análise superficial ao PEDOT/PSS, conseguindo-se ver algumas falhas no filme que indicam zonas não recobertas pelo polímero, pelo que se pode afirmar que a deposição não foi bem efetuada.

4.5. Condutividade dos materiais

Com o intuito de se obter mais uma análise das camadas constituintes do OLED procedeu-se ao cálculo da condutividade através da resistência das mesmas que foi calculada através de um gráfico I/V. Primeiramente calculou-se a condutividade do PEDOT/PSS, seguido do complexo de ruthinium e por fim os filmes de ITO.

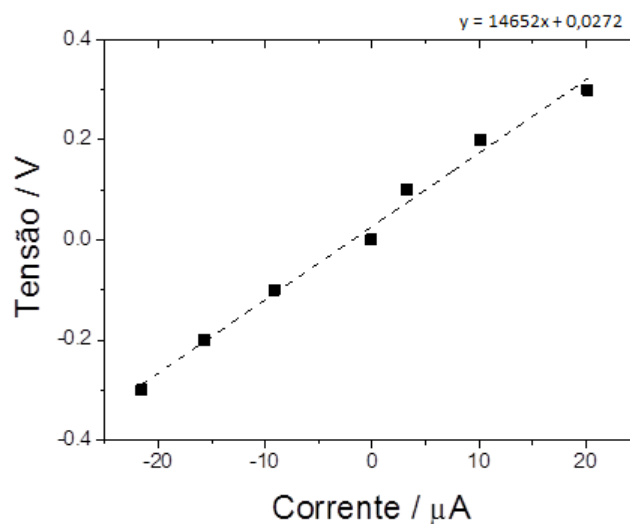


Figura 4.13 - Gráfico I/V do PEDOT/PSS

Através do gráfico retirou-se a resistência do material, sendo que se obteve um valor de 14652Ω correspondente ao declive da reta de tendência.

Tendo-se obtido a resistência procedeu-se ao cálculo da resistividade através da equação:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$$

Onde ρ indica a resistividade, R a resistência, S a área da secção e l a espessura do filme. Calculou-se então a resistividade obtendo-se um valor de $8.79 \times 10^6 (\Omega \cdot m)$. E posteriormente a condutividade através da equação:

$$\sigma = 1/\rho$$

Através da equação obtém-se o valor da condutividade do PEDOT/PSS com o valor de $1.1375 \times 10^{-7} (\Omega \cdot m)^{-1}$

Seguidamente retirou-se o gráfico I/V do complexo de ruthinium como se verifica na figura.

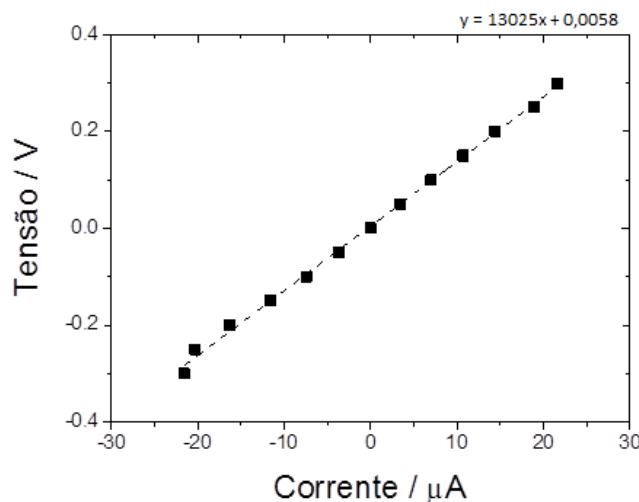


Figura 4.14 – Gráfico I/V do complexo de ruthinium.

Tendo-se obtido o valor da resistência de 13025Ω calculou-se a resistividade onde se obteve o valor de $7.815 \times 10^6 (\Omega \cdot m)$ e finalmente a condutividade obtendo-se o valor de $1.2796 \times 10^{-7} (\Omega \cdot m)^{-1}$.

Para os filmes de ITO obteve-se uma resistividade de $4.0 \times 10^{-4} \pm 1.7 \times 10^{-4} (\Omega \cdot m)$ e a respetiva condutividade de $2500 \pm 5882 (\Omega \cdot m)^{-1}$.

4.6. Construção do OLED

No decorrer deste trabalho os filmes de ITO foram depositados com o auxílio do sistema de pulverização catódica por magnetron Tipo 2, ilustrado na figura 4.15. Este

sistema é constituído por uma câmara de deposição ligada a duas bombas de vácuo, uma rotativa (502SD da Varian) e outra turbomolecular (*D-35614 Asslar da Pfeiffer*), e também por vários equipamentos auxiliares, como uma fonte de alimentação 1.5 kVA *Pulsed DC Magnetron Power Supply MPS15* da MacCo, uma fonte de tensão *MF Pulsed DC Power Supply* da MacCo e um medidor de pressão ACS 1000 da Alcatel. A introdução dos gases na câmara é realizada por dois controladores de fluxo da *Bronkhorst HIT-TEC*, com um fluxo máximo de 500 sccm para o árgon e 50 sccm para o oxigénio.

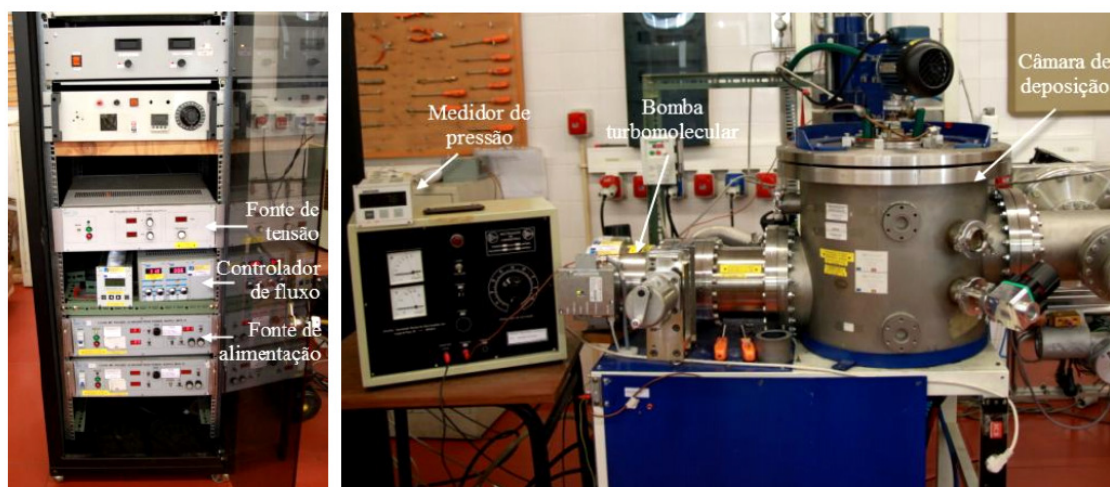


Figura 4.15 – Câmara de deposição de pulverização catódica por magnetrão.

O porta-substrato no interior da câmara de deposição permite um movimento de rotação e encontra-se a uma distância de 8 cm do alvo.

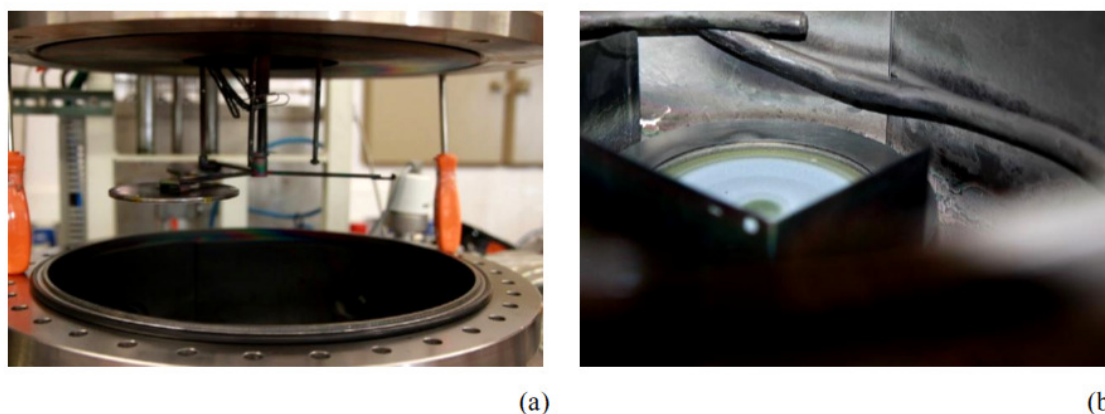


Figura 4.16 – Porta-substratos (a); alvo de ITO (b).

Descrevendo-se o sistema, o ITO foi então depositado em lamelas de vidro bem como em PET, com as seguintes características: corrente no alvo: 0,05V, polarização do substrato: -30 V, frequência: 140 Hz, *duty-cycle*: 70%, pressão de base: 2.9×10^{-6} mbar,

pressão de trabalho: 5.0×10^{-3} mbar, fluxo de argon: 75 sccm, fluxo de oxigênio: 2.5 sccm e tempo de deposição: 120s.

Obteve-se então filmes como mostra a figura 4.17

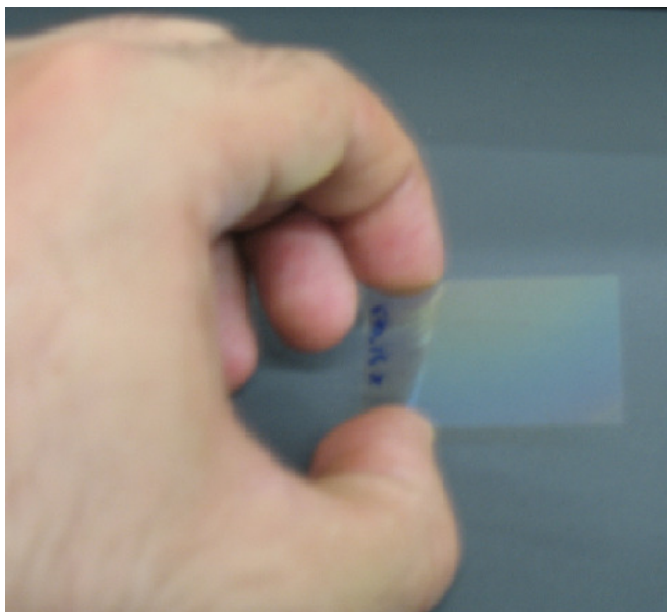


Figura 4.17 – Filme de ITO depositado por Sputtering.

Como se pode ver na figura 4.17 conseguiu-se uma boa deposição uma vez que se obtiveram filmes homogêneos e praticamente transparentes sendo esse um dos objetivos da deposição do ITO uma vez que será por este que será libertada a luz do OLED.

Seguidamente procedeu-se à deposição do PEDOT/PSS quer em substratos de vidro quer flexíveis, através de *Spin Coating*.

Primeiramente é programado o Spin Coater à velocidade de rotação que se quer depositar, seguidamente é introduzido o substrato com ITO pré depositado onde se coloca o PEDOT/PSS. Por último leva-se ao forno a uma temperatura entre 45°C e 50°C para retirar o excesso de solvente ficando apenas o polímero condutor. As figuras seguintes evidenciam o processo de deposição.



Figura 4.18 – *Spin Coater*.



Figura 4.19 – Deposição do PEDOT/PSS.



Figura 4.20 – *Spin Coater* em funcionamento.



Figura 4.21 – PEDOT/PSS depositado por cima do ITO em lamela de vidro.

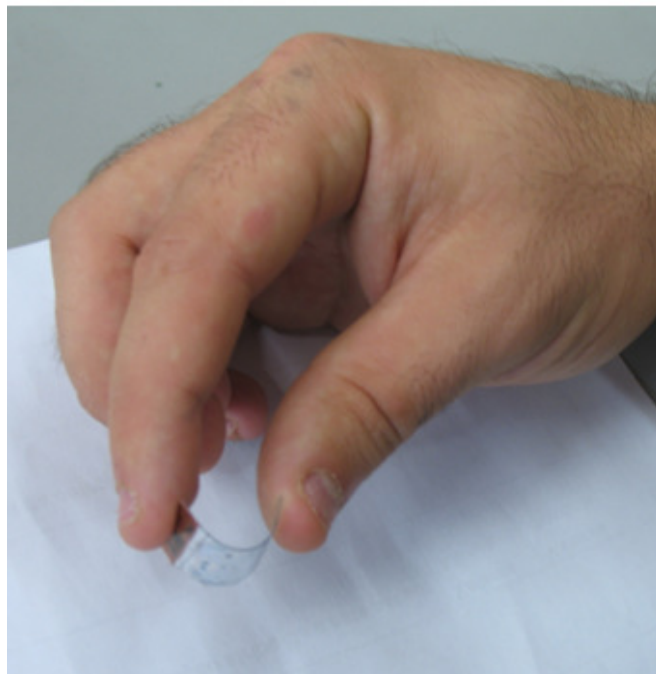


Figura 4.22 – PEDOT/PSS depositado em substrato flexível.

Foram feitas várias deposições onde se verificaram alguns defeitos na deposição como a não homogeneidade do polímero depositado no substrato que se deve às baixas rotações de deposição e também a marca de sucção no meio do substrato como se pode verificar na figura 4.23.

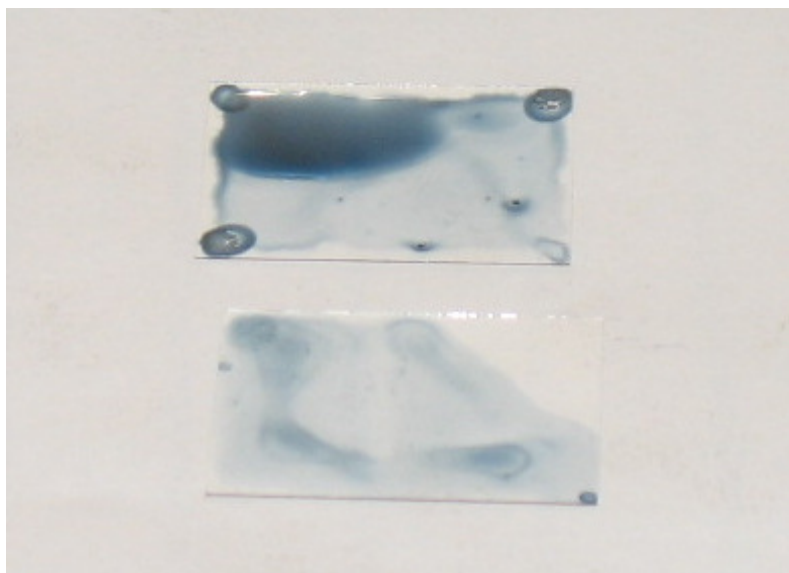


Figura 4.23 – Defeitos encontrados na deposição do PEDOT/PSS.

Na figura 4.24 podemos ver outro dos defeitos que se pode encontrar no decorrer da deposição por *spin coating* neste caso o efeito remoinho.



Figura 4.24 – Efeito remoinho.

Procedeu-se então à realização de várias deposições até se obter uma deposição o mais homogénea possível como evidencia a figura 4.25.

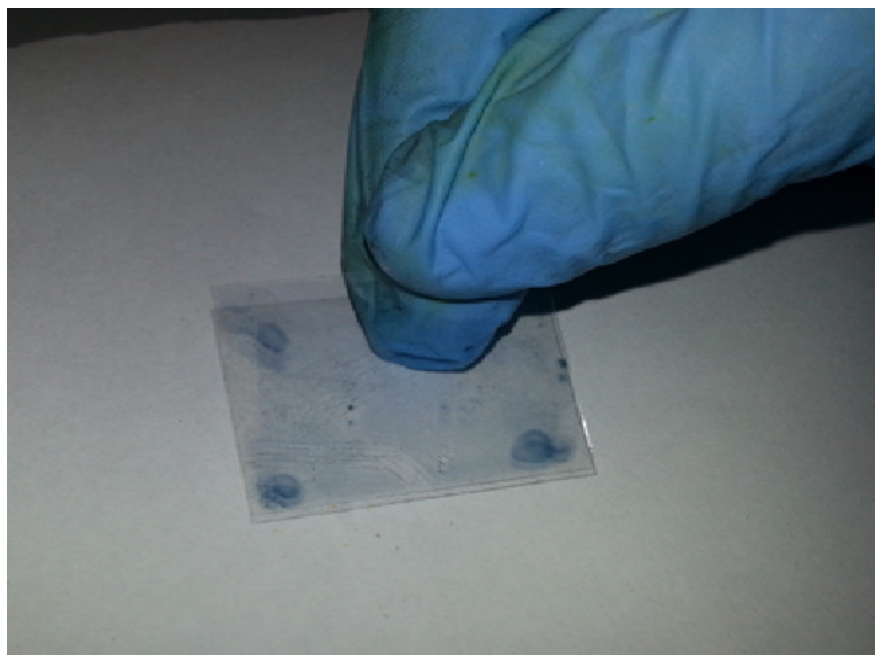


Figura 4.25 – Deposição praticamente homogênea do PEDOT/PSS.

Depois de depositado efetuou-se a evaporação do solvente num forno (figura 4.26 e figura 4.27) a 50°C.



Figura 4.26 – Forno.

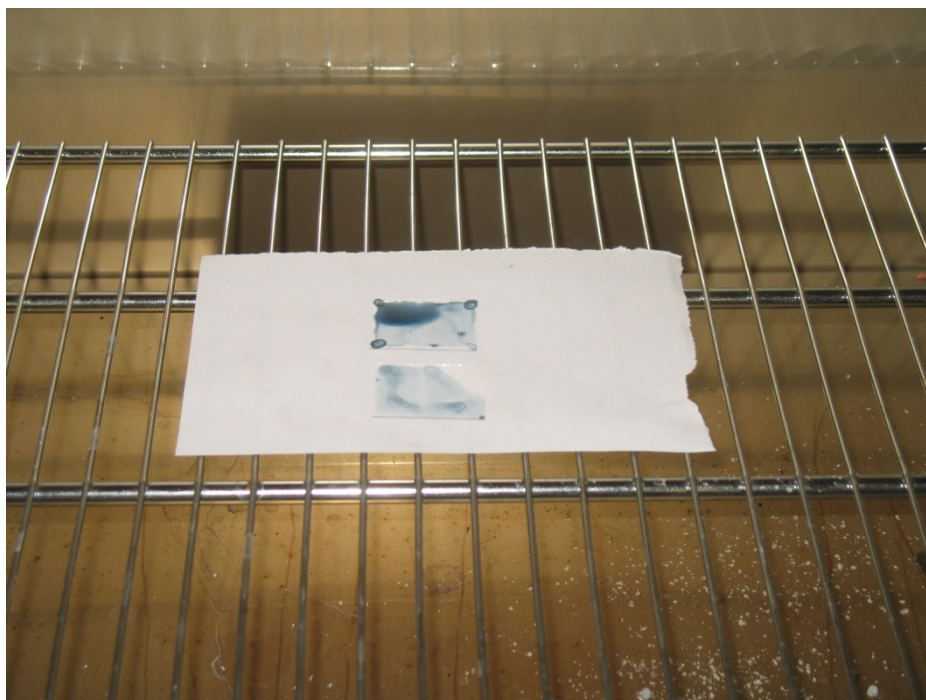


Figura 4.27 – Filmes em processo de evaporação do solvente.

Tendo-se depositado o PEDOT/PSS procedeu-se então à deposição da camada ETL também por *spin coating*, que neste caso é de complexos de ruthinium. Não foi necessário proceder à secagem através do uso do forno uma vez que o solvente se evapora à temperatura ambiente em aproximadamente 15 segundos. Obteve-se então as três camadas com o aspeto evidenciado pela Figura 4.28.

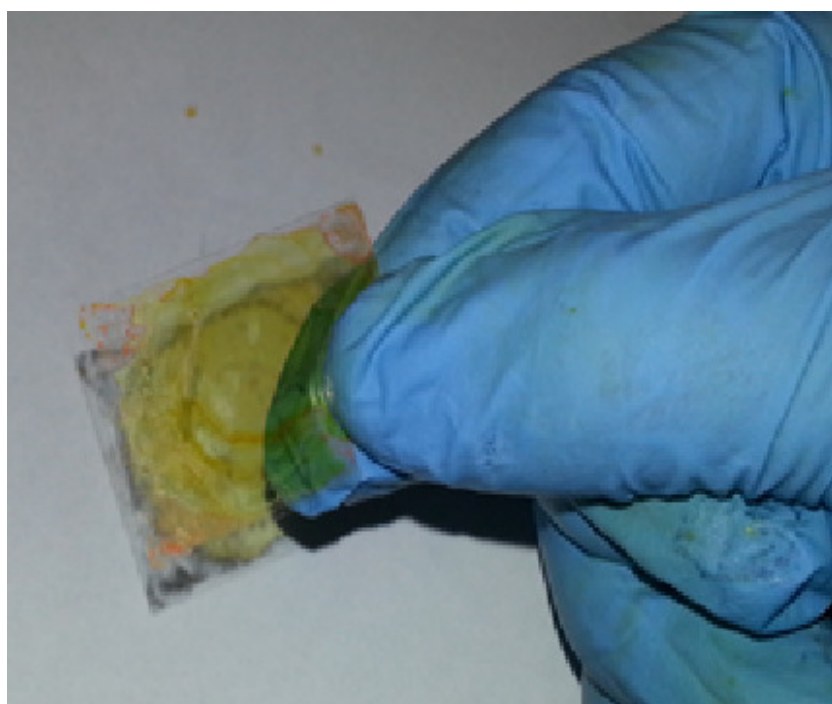


Figura 4.28 – Aspeto do dispositivo após deposição das camadas orgânicas.

Após a deposição das duas camadas orgânicas procedeu-se a deposição do cátodo cujo material escolhido foi uma liga metálica de Indium Galium. A figura 4.29 mostra então como foi depositado o cátodo e a figura 4.30 mostra como fica o dispositivo após a deposição

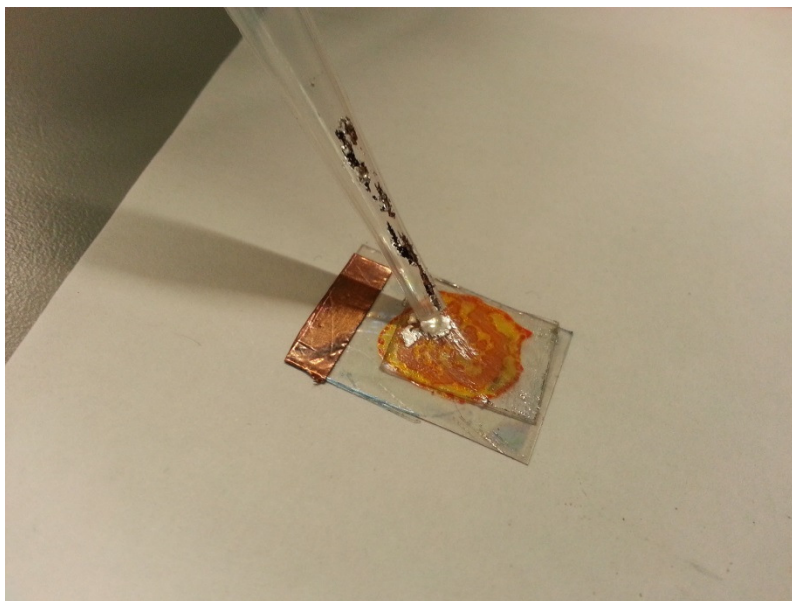


Figura 4.29 – Deposição do cátodo.

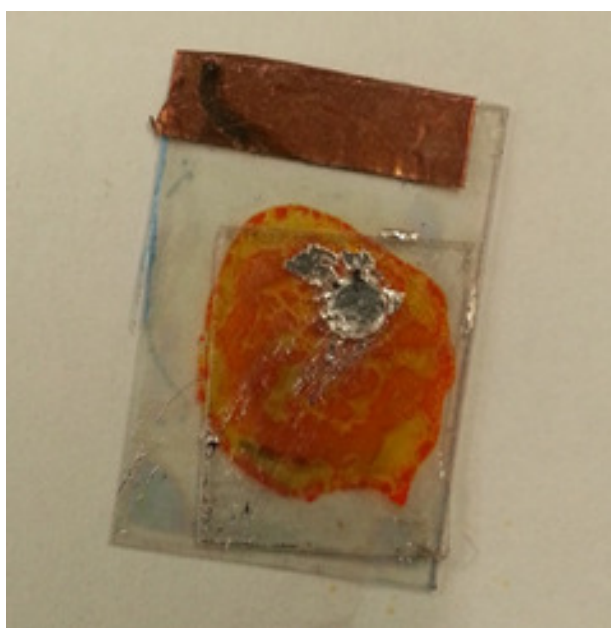


Figura 4.30 – Aspeto do dispositivo após deposição do cátodo.

Depois de depositado o cátodo procedeu-se à realização do teste luminoso, ou seja verificar se o dispositivo está funcional. Foi então ligado o polo positivo ao ânodo e o polo negativo ao cátodo. A luz foi obtida quando a tensão se aproximou dos 6 V. As figuras seguintes são ilustrativas desse mesmo funcionamento.

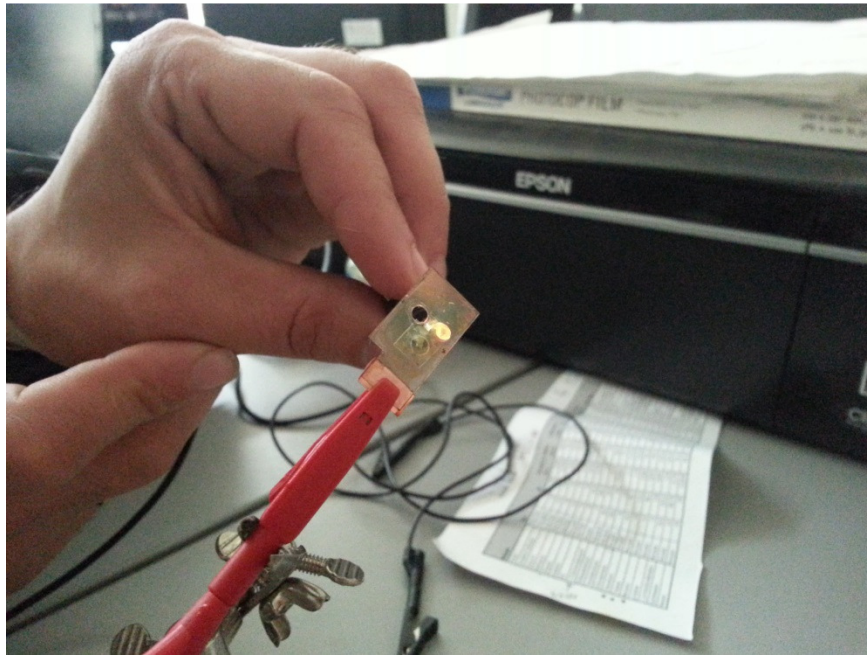


Figura 4.31 – Teste luminoso com luz na sala.

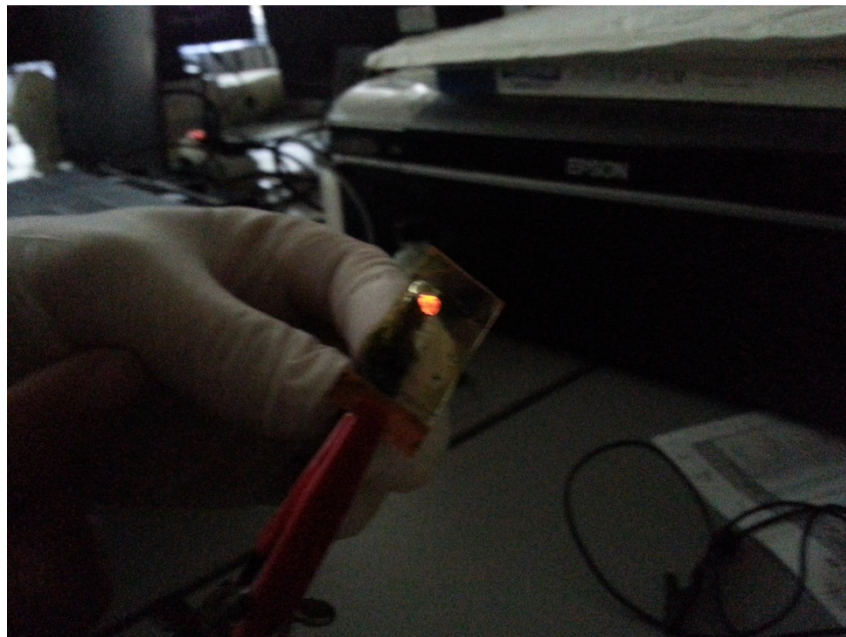


Figura 4.32 – Teste luminoso sem luz na sala.

Como se pode verificar nas figuras acima pode-se ver a luz proveniente do OLED (ponto mais alaranjado nas figuras) pelo que se pode afirmar que o dispositivo está funcional e que se atingiu o objetivo principal que era obter luz.

CAPÍTULO 5

Conclusão e Trabalho Futuro

5.1. Conclusão

Nesta dissertação foi realizado o estudo e a implementação de duas técnicas de deposição para OLEDs. Como também uma análise interpretativa das características dos materiais constituintes do dispositivo.

Realizou-se um estudo sobre a eletrônica orgânica e flexível onde foram apresentados os vários substratos. Foi realizado um estudo sobre os OLEDs, nomeadamente no que toca às suas vantagens e desvantagens, onde se pode entender que este dispositivo virá a ser mais eficiente e mais barato do que as fontes de luz existentes, contudo ainda apresentam uma durabilidade baixa.

Construíram-se OLEDs em substratos flexíveis e rígidos, obtendo-se dispositivos com uma transmitância de aproximadamente 60%.

Devido à volatilidade de alguns dos materiais utilizados, conclui-se que o *Spin Coating* é o indicado para o fabrico deste tipo de dispositivo, sendo que o *Inkjet Printing* não pode ser usado para estes materiais, uma vez que a deposição nesta técnica é mais lenta. No entanto através de uma sintonização das propriedades dos materiais, as técnicas de impressão podem vir a ser usadas.

Por outro lado é necessário fazer um ajuste da energia de superfície do substrato para que se possam obter filmes mais homogêneos do que os que se obteve.

De notar ainda que a falta de encapsulamento no dispositivo provoca um menor tempo de vida, devido ao vapor de água e dióxido de carbono existente no meio ambiente.

Sendo assim, com este projeto demonstrou-se que é possível construir OLEDs de baixo custo e com baixas temperaturas de processamento (50°C), o que possibilita a utilização dos mesmos em aplicações onde o baixo custo seja o objetivo principal.

5.2. Trabalho Futuro

Analisando o trabalho realizado sugere-se como trabalho futuro:

A realização de encapsulamento criando-se uma barreira eficaz contra a humidade e o dióxido de carbono.

Desenvolvimento de novos materiais ou aperfeiçoamento dos materiais utilizados para que se consiga um melhor desempenho e melhor processabilidade do dispositivo.

Otimização do dispositivo para utilização de técnicas de fabrico e processamento de OLEDs de baixo custo e produção em massa, nomeadamente técnicas como a flexografia, fotogravura e o *inkjet printing*.

Por último começar a aplicar este tipo de dispositivos em ecrãs.

Referências

- [1] M. Kochanek, “Structure Property Relationships of Organic Light-Emitting Diodes,” 2006.
- [2] J. Shinar, *Organic Light Emitting Devices A Survey*. Springer, 2004.
- [3] Z. . Maachowski. M J, “Organic Light Emitting Diodes operation and application in displays,” vol. 40, no. 1, pp. 5–12, 2009.
- [4] W. S.Wong and A. Salleo, *Flexible Electronics : Materials and Applications*. Springer, 2009.
- [5] D. Nothorn, “Emerging Plastic Films for Flexible Electronics Substrates,” 2006.
- [6] N. Sankir Demirci, “FLEXIBLE ELECTRONICS : MATERIALS and DEVICE FABRICATION,” Tese de Doutorado, Faculty of Virginia, 2005.
- [7] L. Basiricò, “Inkjet Printing of Organic Transistor Devices,” Tese de Doutorado University of Cagliari, 2012.
- [8] B. Geffroy, P. le Roy, and C. Prat, “Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies,” *Polymer International*, vol. 55, no. 6, pp. 572–582, Jun. 2006.
- [9] L. Pereira, *Organic Light Emitting Diodes The Use Of Rare-Earth and Transition Metals*. Pan Stanford, 2012.
- [10] D. B. Mitzi, K. Chondroudis, and C. R. Kagan, “Organic-inorganic electronics,” *IBM Journal of Research and Development*, vol. 45, no. 1, pp. 29–45, Jan. 2001.
- [11] D. Gupta, “Organic Electronics II,” in *REACH Symposium*, 2007, pp. 111–117.
- [12] P. Mottier, *LEDs for Lighting Applications*, Second. Wiley, 2009.
- [13] G. Pedro Gonçalves, “Filmes de óxido de índio e zinco e sua aplicação em díodos orgânicos emissores de luz,” Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [14] T. Tsujimura, *OLED Display Fundamentals and Applications*. Wiley, 2012.
- [15] M. Stolka, “Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for General Illumination update 2002,” *Optoelectronics Industry Development Association*, 2002.
- [16] J. . . Rowehl, “OLEDs: Modifiability and Applications,” no. May, 2007.
- [17] R. Mertens, “A Brief History of OLED Lighting lighting.” .

-
- [18] M. Iwamoto, Y.-S. Kwon, and T. Lee, *Nanoscale Interface for Organic Electronics*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011.
- [19] D. Ammermann, W. Kowalsky, and A. Bohler, “Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Flat Panel Displays,” pp. 48–58, 1995.
- [20] D. Armitage, I. Underwood, and S. Wu Tson, *Introduction to Microdisplays*. Wiley, 2006.
- [21] A. Pereira, “Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- [22] G. Cummins and M. P. . Desmulliez, “Inkjet printing of conductive materials: a review,” *Circuit World*, vol. 38, no. 4, pp. 193–213, 2012.
- [23] R. Toniolo, “Método de Encapsulamento de Dispositivos Orgânicos Usando o Polímero Poli-isobuteno e Dispositivos Chaveadores Feitos em Geometria de Contatos Co-Planares,” Universidade de Curitiba, 2005.
- [24] S. Z. Zardareh and F. A. Boroumand, “Degradation in Organic Light Emitting Diodes,” pp. 701–704, 2009.
- [25] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, and L. Zuppiroli, “Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes **,” no. 4193, pp. 116–121, 2001.
- [26] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. Mccarty, and M. E. Thompson, “Reliability and degradation of organic light emitting devices,” vol. 65, no. December, pp. 2922–2924, 1994.
- [27] T. R. Harris, “Review of Organic Light Emitting Diode Fabrication and Recent Progress,” pp. 1–6, 2008.
- [28] R. Grover, R. Srivastava, O. Rana, D. S. Mehta, and M. N. Kamalasanan, “New Organic Thin-Film Encapsulation for Organic Light Emitting Diodes,” vol. 2011, no. June, pp. 23–28, 2011.
- [29] W. Li-Duo, W. Zhao-Xin, L. Yang, and Q. Yong, “Thin Film Encapsolation of Light-Emitting Diodes With Photopolymerized Polyacrylate and Silver Films,” 2005.
- [30] J. Kim, H. Lee, J. Shin, Y. Kim, Y. Joe, H. Oh, C. Park, and S. Kwon, “Synthesis and characterization of new blue light emitting material with tetraphenylsilyl,” vol. 150, pp. 27–32, 2005.

- [31] G. A. Luurtsema, “SPIN COATING FOR RECTANGULAR SUBSTRATES,” Tese de Mestrado, California, 1997.
- [32] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review,” *Indian Journal of Physics*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502, Aug. 2009.
- [33] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, “Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films,” vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [34] “<http://www.clean.cise.columbia.edu//process/spintheory.pdf>.”.
- [35] M. Ohring, *Material science of thin films: deposition and struture*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [36] J. E. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films*, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [37] R. D. Arnell and P. J. Kelly, “Recent advances in magnetron sputtering,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, pp. 170–176, 1999.
- [38] R. D. Arnell and P. J. Kelly, ““Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, pp. 159–172, 2000.
- [39] A. D. Cycle, “LM555 Timer LM555,” no. February 2000. 2013.
- [40] Philips, “INTEGRATED CIRCUITS NE / SA / SE555 / SE555C Timer,” 2003.

Anexo

Datasheet NE555

www.ti.com

SLFS022H – SEPTEMBER 1973 – REVISED JUNE 2010

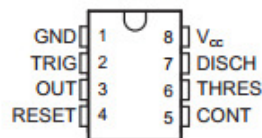
PRECISION TIMERS

Check for Samples: [NA555](#), [NE555](#), [SA555](#), [SE555](#)

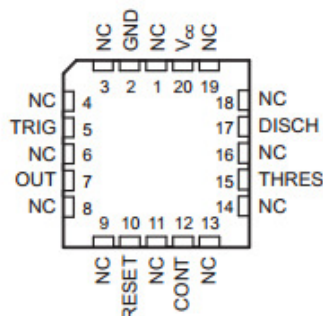
FEATURES

- Timing From Microseconds to Hours
- Adjustable Duty Cycle
- Astable or Monostable Operation
- TTL-Compatible Output Can Sink or Source up to 200 mA

NA555...D OR P PACKAGE
NE555...D, P, PS, OR PW PACKAGE
SA555...D OR P PACKAGE
SE555...D, JG, OR P PACKAGE
(TOP VIEW)



SE555...FK PACKAGE
(TOP VIEW)



NC – No internal connection

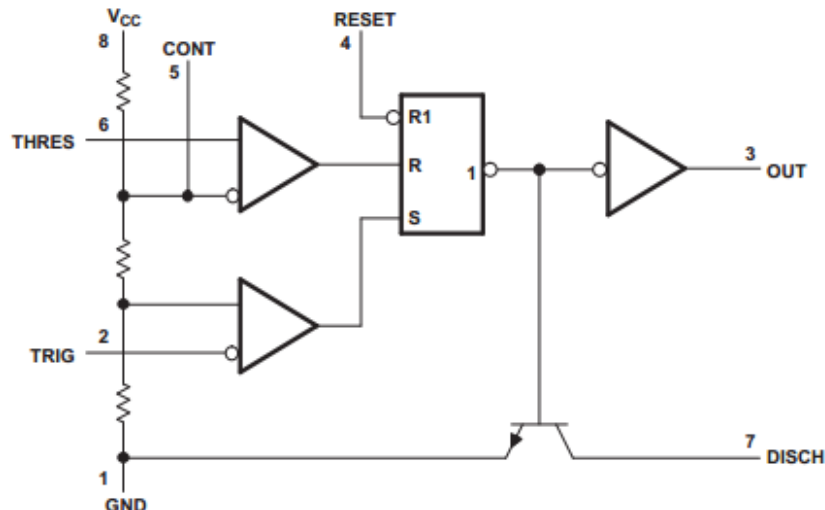
DESCRIPTION/ORDERING INFORMATION

These devices are precision timing circuits capable of producing accurate time delays or oscillation. In the time-delay or monostable mode of operation, the timed interval is controlled by a single external resistor and capacitor network. In the astable mode of operation, the frequency and duty cycle can be controlled independently with two external resistors and a single external capacitor.

The threshold and trigger levels normally are two-thirds and one-third, respectively, of V_{CC} . These levels can be altered by use of the control-voltage terminal. When the trigger input falls below the trigger level, the flip-flop is set, and the output goes high. If the trigger input is above the trigger level and the threshold input is above the threshold level, the flip-flop is reset and the output is low. The reset (RESET) input can override all other inputs and can be used to initiate a new timing cycle. When RESET goes low, the flip-flop is reset, and the output goes low. When the output is low, a low-impedance path is provided between discharge (DISCH) and ground.

The output circuit is capable of sinking or sourcing current up to 200 mA. Operation is specified for supplies of 5 V to 15 V. With a 5-V supply, output levels are compatible with TTL inputs.

FUNCTIONAL BLOCK DIAGRAM



- A. Pin numbers shown are for the D, JG, P, PS, and PW packages.
B. RESET can override TRIG, which can override THRES.