

# 1

## Introdução

Durante as últimas décadas, os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic LEDs*) têm atraído considerável interesse devido às suas promissoras aplicações em displays planos substituindo os tubos de raios catódicos (CRT - *Cathode Ray Tube*) e displays de cristais líquidos (LCD - *Liquid Crystal Display*). A partir da década de 1940 o comportamento de sistemas orgânicos sob a ação de campos elétricos passou a ser estudado pela comunidade científica que se voltou para o entendimento desse novo mecanismo de luminescência: a eletroluminescência (DESTRIAU;SADDY,1945, KASHA,1947).

As vantagens chave dos OLEDs para aplicações em displays de tela plana são suas capacidades de auto-emissão de luz, alta eficiência luminosa, capacidade de emitir em todas as cores do espectro, baixo peso, fabricação em grandes áreas, amplo ângulo de visão, menor tempo de resposta, menor tensão de operação e possibilidade de construção em substratos flexíveis (CRAWFORD,2005).

Dispositivos eletrônicos construídos em substratos flexíveis (FEDs - *Flexible Electronic Devices*) possuem muitas vantagens quando comparados com os dispositivos feitos em substratos rígidos como o vidro: perfil realmente fino, mecanicamente mais robustos e mais leves, habilidade de ser flexionado e dobrado para que um aparelho ofereça portabilidade, potencialmente mais baratos de produzir em larga escala, etc (CRAWFORD,2005, GEFROY;LE ROY;PRAT,2006, CARCIA et al.,2003). Com isso, é esperado que melhorem nosso dia-a-dia além de introduzir avanços na visualização da informação, na comunicação, na tecnologia da informação, na captação da energia solar, na iluminação, em sistemas de imagens de alta resolução, entre outros (LOGOTHETIDIS,2008). Dentre as aplicações visadas, as mais promissoras são os módulos de iluminação, displays flexíveis e células fotovoltaicas orgânicas flexíveis (OPVs - *Organic Photovoltaics*) (LOGOTHETIDIS,2008).

Nas próximas seções será abordada a evolução histórica dos dispositivos desde a tecnologia CRT até a tecnologia OLED. Serão então apresentadas, numa abordagem simplificada, algumas características dos principais materiais

que compões um dispositivo OLED típico.

## 1.1

### Dispositivos

Pode-se definir um display como uma interface que apresente informações que estimulam a visão humana. A informação pode ser transmitida através de uma figura, texto e/ou filmes. Podemos considerar as pinturas e os livros como displays rústicos, entretanto, o conteúdo de tais displays é imóvel e normalmente não pode ser apagado. Além disso, para ler um livro ou ver uma figura é necessária uma fonte de luz (natural ou artificial). Com isso, displays que usam sinais eletrônicos para criar imagens num painel foram surgindo ao longo dos anos. Tais displays são classificados como emissivos e não emissivos. Displays emissivos, como o tubo de raios catódicos, emitem luz de cada pixel que constitui a imagem no painel. Já displays não emissivos, como os displays de cristal líquido modulam a luz, fornecida por uma lâmpada auxiliar, para formar as imagens e as cores do display, por meio da absorção, reflexão, refração e espalhamento da luz.

O CRT é uma das tecnologias de displays mais bem sucedidas e foi largamente utilizada para a produção de televisores domésticos. Esta tecnologia trás inúmeras vantagens como: auto-emissão, amplo ângulo de visão, resposta rápida, boa saturação de cores, tempo de vida longo, e boa qualidade de imagem. Entretanto possui desvantagens com relação ao seu volume e peso. A profundidade de um CRT é aproximadamente igual à largura e altura do painel. Por exemplo, uma televisão de 19 polegadas (38,6 cm×30,0 cm) tem como profundidade aproximadamente 40 cm. Desta forma, não é considerado um aparelho portátil, limitando suas aplicações.

Com o intuito de aumentar as aplicações dos displays eletrônicos, esforços foram feitos para desenvolver displays de painel plano (FDP - *Flat Panel Display*), os quais possuem um perfil relativamente fino, com apenas alguns centímetros de espessura, ou menos. A tecnologia FDP dominante no momento é a tela de LCD, tendo o tamanho de sua diagonal variando entre uma polegada (micro display) e 100 polegadas. Este tipo de display funciona a partir da modulação da luz de fundo pelos cristais líquidos. Os cristais líquidos baseiam-se num meio birrefringente, e como tal, suas características eletro-ópticas dependem da direção da luz incidente, tornando o ângulo de visão uma questão crítica. LCDs contendo múltiplos filmes de compensação óptica exibem alto contraste, alta resolução, imagem nítida, boa saturação de cores, e amplo ângulo de visão. Entretanto, quando a tela está exposta à luz do sol, as imagens não são visíveis, por que a luz do sol refletida pelo LCD é mais intensa

do que a transmitida pela luz de fundo. Este problema pode ser resolvido de duas formas: com um revestimento anti-reflexo ou com uma tela de LCD de reflexão. Esta última usa a luz ambiente para produzir a imagem exibida, e, desta forma, não necessita da luz de fundo, reduzindo consideravelmente seu peso. Porém, em geral, os LCDs reflexivos possuem desempenho inferior no que concerne ao contraste e à saturação de cores e ao ângulo de visão, quando comparados com os LCDs transmissivos. Além disso, a LCD reflexiva possui aplicações limitadas devido à dependência com a iluminação ambiente.

As limitações das telas de LCD, por serem telas não emissivas, tornaram promissor o uso de diodos emissores de luz (LEDs - *Light-emitting Diodes*) e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) nas tecnologias FDP, o que reduz ainda mais a espessura das telas e seu consumo energético. Os LEDs e os OLEDs são dispositivos eletroluminescentes produzidos a partir de materiais semicondutores inorgânicos e orgânicos, respectivamente. Elétrons e buracos recombinam-se no interior dos materiais emissores emitindo luz com comprimento de onda determinado pela energia da banda proibida. Recentemente, a tecnologia de LEDs ganhou espaço no comércio de televisores com as chamadas telas de LCD-LED onde os LEDs desempenham o papel de luz de fundo da tela LCD. As telas de LCD, LCD-LED e OLED formam a imagem com pixels num estado ligado ou desligado. O pixel de OLED é o próprio emissor de luz, e no estado desligado fica completamente preto, enquanto o pixel de telas LCD e LCD-LED, por ser um dispositivo transmissível, não permite a completa ocultação da luz de fundo. Apesar disso, esses dispositivos possuem muitas similaridades, o que pode pavimentar o caminho a favor da industrialização dos OLEDs.

## 1.2

### **Dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs)**

Os primeiros estudos relativos à emissão luminosa de compostos orgânicos sob ação de campos elétricos foram publicados na década de 1950 por Bernanose (BERNANOSE;COMTE;VOUAUX,1953). Em 1963, M. Pope, H. P. Kallannra e P. Magnante reportaram a eletroluminescência (EL) do antraceno e do antraceno dopado com tetraceno ambos em forma de filme com espessuras que variavam de 10 a 20  $\mu\text{m}$  (POPE;KALLMANN;MAGNANTE,1963). Dois anos depois, W. Helfrich e W.G. Schneider publicaram um artigo sobre o mesmo assunto, porém com espessuras um pouco menores, de 1 a 5  $\mu\text{m}$  (HELFRICH;SCHNEIDER,1965). Apesar da alta eficiência quântica obtida com estes materiais orgânicos, não houve surgimento de nenhuma aplicação, pois, devido à espessura dos cristais e da baixa qualidade dos contatos, funcio-

navam com tensões superiores a 400 V. Apesar da falta de aplicações, estes estudos levaram a um bom entendimento dos processos físicos básicos envolvidos na eletroluminescência orgânica, ou seja, injeção e transporte de portadores, formação de éxcitons e emissão de luz.

O primeiro salto tecnológico foi obtido por Tang e VanSlyke, pesquisadores da Kodak, em 1987, quando publicaram um artigo sobre OLEDs eficientes com baixa tensão de operação (TANG;VANSLYKE,1987). Neste trabalho os autores construiriam um dispositivo utilizando filmes finos de material orgânico depositados por fase vapor (evaporação térmica resistiva). O uso deste método possibilitou o decréscimo da tensão de trabalho para cerca de 10 V, pois era possível controlar, com precisão, a espessura das camadas orgânicas.

Outro desenvolvimento de interesse tecnológico foi a descoberta em 1990 da eletroluminescência proveniente de polímeros, relatada por Burroughes et al. na Universidade de Cambridge. O diodo orgânico emissor de luz fabricado a partir de polímeros (PLED - *Polymeric OLED*) foi desenvolvido por *spin coating* a partir de uma solução de um monômero precursor, que foi então convertido em um polímero conjugado aquecendo-o a 250°C (BURROUGHES et al.,1990). Um ano depois, em 1991, Braun e Heeger relataram o uso de um polímero conjugado solúvel, eliminando assim a necessidade de processamento térmico (BRAUN;HEEGER,1991).

A estrutura básica de um OLED consiste de um filme fino de material orgânico entre dois eletrodos, como mostrado na figura 1.1. Em OLEDs que emitem luz através do substrato, o ânodo é feito de óxidos condutores transparentes com alta função trabalho, e o cátodo, opaco, de um metal com baixa função trabalho. Já os OLEDs que emitem “por cima” necessitam de um cátodo transparente, e são normalmente feitos com uma camada semi-transparente de metal e, então, recobertos por um óxido condutor transparente (GEFFROY;LE ROY;PRAT,2006, PARK et al.,2005).

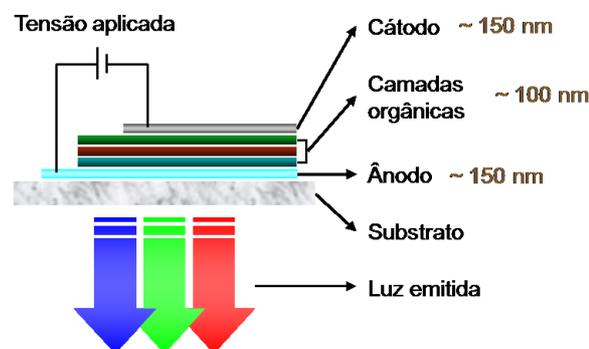


Figura 1.1: Estrutura básica de um OLED.

Podemos agrupar idealmente os materiais orgânicos eletroluminescentes

em dois grupos: pequenas moléculas e polímeros. O primeiro é a base para a fabricação de SMOLED (*Small Molecule OLED*) e o segundo para a fabricação de PLED. O desempenho eletroluminescente é geralmente bem similar para essas duas classes de materiais sendo que a principal diferença é o processo de deposição dos filmes finos orgânicos (GEFFROY;LE ROY;PRAT,2006). Enquanto os compostos orgânicos de pequenas moléculas são normalmente depositados por evaporação em alto vácuo (“processo seco”), os polímeros são processados a partir de soluções (“processo molhado”). Por este motivo, dispositivos baseados nos primeiros permitem uma maior engenharia de camadas e arquiteturas mais sofisticadas comparadas com os PLEDs. A evolução histórica das arquiteturas dos OLEDs está mostrada na figura 1.2 (GEFFROY;LE ROY;PRAT,2006). Os primeiros estudos com antraceno na década de 1960 usavam uma simples estrutura monocamada. Desde o avanço realizado pelo grupo da Kodak, mais e mais camadas têm sido usadas nos SMOLEDs com funções específicas para cada uma: camada injetora, transportadora e/ou bloqueadora de buracos, emissora e/ou transportadora de elétrons. Em comparação, a tecnologia PLED usa arquiteturas muito mais simples que consistem de apenas duas ou três camadas de polímeros, devido, principalmente aos problemas relacionados à solubilidade das diferentes camadas.

A estabilidade do dispositivo é um fator importante para a tecnologia de OLEDs. Assume-se para aplicações em displays um tempo de vida de aproximadamente 20.000 horas sob nível de brilho de  $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  <sup>a</sup> (exceto a eletrônica portátil, que não necessita da operação contínua do display) (GEFFROY;LE ROY;PRAT,2006). O fenômeno de degradação ocorre tanto sob operação quanto sob armazenamento, e resulta numa diminuição da luminância do dispositivo e num aumento da tensão de operação com o tempo para um valor de densidade de corrente constante. Três mecanismos de degradação são identificados nos SMOLEDs (AZIZ;POPOVIC,2004): degradação por pontos escuros, falha catastrófica e degradação intrínseca. Enquanto os dois primeiros mecanismos de degradação podem ser resolvidos por meio de controle adequado das condições de fabricação dos dispositivos (sala limpa, *glove-box*, encapsulamento), o mais desafiante é evitar os mecanismos de degradação intrínseca, sendo ainda uma questão crucial para o sucesso da tecnologia de OLED.

Devido às formas de fabricação dos OLEDs serem realizadas via evaporação térmica ou a partir de soluções, em contraste com outras tecnologias

<sup>a</sup> $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , ou candela por metro quadrado, é uma medida de luminância de um dispositivo, ou seja, é uma grandeza que indica a razão entre a intensidade luminosa emitida por uma superfície, numa dada direção, e a área da superfície emissora projetada sobre um plano perpendicular a esta direção

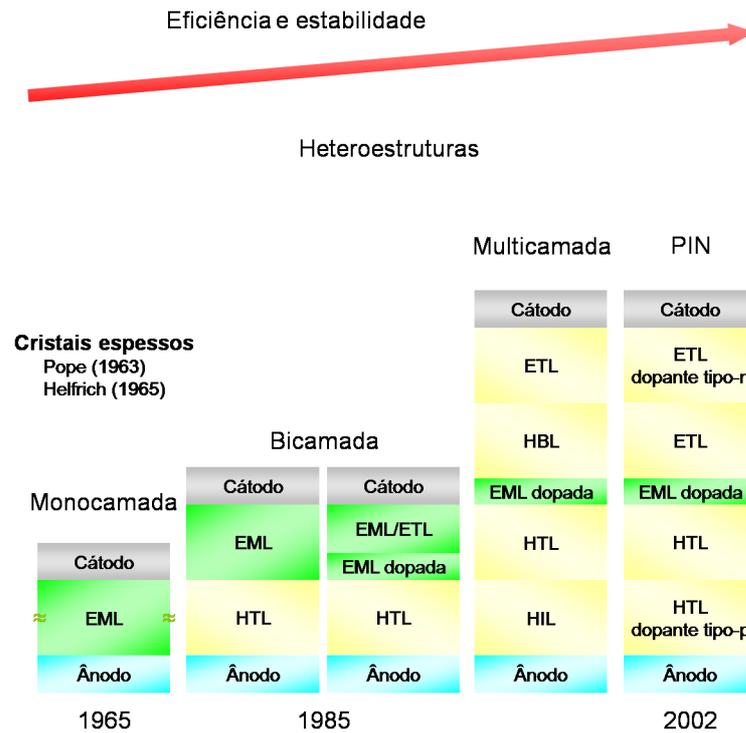


Figura 1.2: Evolução da estrutura dos OLEDs. Na figura, HIL = camada injetora de buracos (*hole injecting layer*), HTL = camada transportadora de buracos (*hole transporting layer*), EML = camada emissiva (*emitting layer*), HBL = camada bloqueadora de buracos (*hole blocking layer*), ETL = camada transportadora de elétrons (*electron transporting layer*), PIN = Positivo, Intrínseco e Negativo, é uma junção realizada com um semiconductor orgânico dopado tipo “p”, um semiconductor orgânico “intrínseco” e um semiconductor orgânico dopado tipo “n”.

de displays, eles podem ser fabricados em substratos flexíveis. Porém, até agora, tais dispositivos não atingiram o mercado por seu tempo de vida limitado. O encapsulamento efetivo do OLED flexível é ainda um desafio.

A diversidade de aplicações da tecnologia de displays flexíveis torna difícil uma única definição que englobe a todas. O termo “display flexível” pode ser relacionado a diferentes significados. Eles podem apenas ser flexionados uma vez durante toda a sua vida, como por exemplo, durante sua fabricação para criar um display com a forma desejada, ou, no caso de aplicações em displays como o da figura 1.3a, serem enrolados e desenrolados até 100 vezes por dia. Segundo a definição dada por Slikkerveer o FED é “um dispositivo de painel plano construído sobre substratos flexíveis, que pode ser torcido, flexionado, moldado ou enrolado num raio de curvatura de alguns centímetros sem perder sua funcionalidade” (SLIKKERVEER,2003). O produto final dinamicamente flexível mais bem conhecido atualmente é o feito pela Polymer Vision e aplicado no dispositivo Readius<sup>®</sup>, figura 1.3b (READIUS).

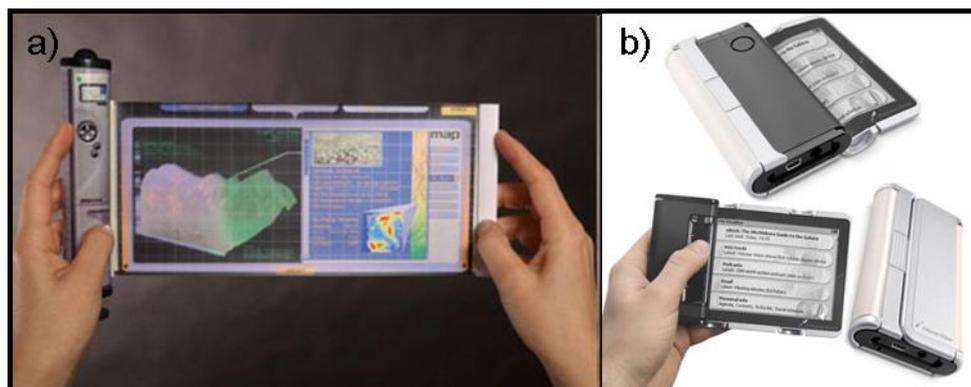


Figura 1.3: a) Representação de um hipotético dispositivo retrátil para as forças armadas dos Estados Unidos da América em parceria com a Universidade do Estado do Arizona (EUA). b) Primeiro dispositivo flexível disponível comercialmente, Readius®, desenvolvido pela *Polymer Vision*.

A flexibilidade de um FED depende **diretamente** do substrato utilizado para construí-lo. Sendo assim, os substratos devem possuir propriedades específicas para que exerçam sua função de forma adequada (WONG;SALLEO,2009):

1. Propriedades ópticas - Displays transmissivos ou que emitam luz pelo substrato devem ser opticamente transparentes;
2. Rugosidade da superfície - Quanto mais finos os filmes, mais suas funções elétricas são sensíveis à rugosidade superficial. Asperezas e irregularidades de curto alcance ao longo do dispositivo devem ser evitadas, ao passo que as de longo alcance são aceitáveis. Substratos feitos de metal são normalmente irregulares em ambas as escalas, enquanto substratos plásticos podem ser irregulares apenas a longo alcance;
3. Propriedades térmicas e termomecânicas - a temperatura de transição vítrea do polímero deve ser compatível com a temperatura máxima do processo de fabricação do mesmo. Desencontros térmicos entre os filmes finos e o substrato podem causar danos aos filmes durante os ciclos térmicos associados ao processo de fabricação;
4. Propriedades químicas - O substrato não deve liberar contaminante e devem ser inertes a processos químicos. Substratos que possuem barreira contra permeação de gases atmosféricos levam vantagem. Para aplicação em OLEDs, a taxa de permeação a água deve estar abaixo de  $10^{-6} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$  e a de oxigênio menor que  $10^{-3}$  a  $10^{-5} \text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ ;
5. Propriedades mecânicas - O substrato deve ser rígido, pois uma superfície dura sustenta as camadas do dispositivo sob impacto;

6. Propriedades elétricas e magnéticas - Substratos condutores podem servir tanto como eletrodo comum quanto como blindagem eletromagnética, enquanto substratos isolantes minimizam o acoplamento capacitivo causado durante a operação dos dispositivos. Substratos magnéticos podem ser usados temporariamente para sua fixação durante a fabricação dos dispositivos, ou para afixar os dispositivos prontos ao produto final.

Na prática, existem três tipos de substratos disponíveis para aplicação em dispositivos flexíveis: folhas metálicas, vidros flexíveis (ultrafinos), e polímeros (plásticos). As propriedades típicas de cada material estão resumidas na próxima seção.

### 1.3

#### Substratos

Atualmente, as placas de vidro são os substratos padrão em tecnologia de telas planas. As placas de vidro se tornam flexíveis quando sua espessura é reduzida a centenas de micrômetros. Estas folhas de vidro conservam todas as vantagens da placa de vidro: transmitância acima de 90% na região do espectro visível, superfície lisa (rugosidade RMS de 1 nm ou menos) e resistência à riscos, tolerância a temperaturas de até 600°C, estabilidade dimensional elevada, baixo coeficiente de expansão térmica (aproximadamente  $4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), resistência à maioria dos processos químicos, impermeabilidade à água e ao oxigênio, isolante elétrico. No entanto, o vidro flexível é frágil e difícil de lidar.

Substratos produzidos a partir de folhas metálicas com menos de 125  $\mu\text{m}$  de espessura são flexíveis e atraentes para aplicações em dispositivos emissivos ou reflexivos, que não necessitam de substratos transparentes. O aço inoxidável tem sido amplamente utilizado devido à sua alta resistência à corrosão e produtos químicos industriais. Este tipo de substrato pode tolerar processos cuja temperatura é superior a 1000°C, possui estabilidade dimensional, é impermeável à umidade e ao oxigênio da atmosfera, pode atuar como dissipador de calor e fornecer blindagem eletromagnética. Em geral, os substratos de aço inoxidável são mais duráveis do que folhas de plástico e de vidro.

Tipicamente a chapa de aço inoxidável possui marcas nítidas de rolagem em sua superfície devido à laminação, o que pode acarretar falhas no funcionamento do dispositivo. O aço mais cuidadosamente laminado possui rugosidade da superfície de aproximadamente 100 nm, em contraste com o substrato de vidro, com menos de 1 nm. Esta é uma questão particularmente importante para os OLEDs, que precisam de uma rugosidade inferior a 5 nm (WONG;SALLEO,2009).

Os substratos fabricados a partir de polímeros são altamente flexíveis, mais baratos, e processáveis em rolos. No entanto, possuem estabilidade térmica e dimensional menor que os substratos de vidro, além de serem permeáveis a oxigênio e água. É essencial que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) seja compatível com a temperatura de processamento do dispositivo, porém, esta não é uma condição suficiente. Estabilidade dimensional e baixo coeficiente de expansão térmico também são fatores importantes, pois ciclos de aquecimento e refrigeração podem fazer com que os substratos encolham. Este problema pode ser minimizado submetendo-os a um processo de recozimento prolongado a fim de estabilizar suas dimensões.

Existe uma variedade de polímeros candidatos a substratos flexíveis, como mostrados na figura 1.4 em que é mostrada a temperatura de operação máxima ( $T_{máx}$ ) de alguns dos polímeros (os mais baixos) e eles estão agrupados segundo sua temperatura de transição vítrea. Estes polímeros podem ser divididos em cristalinos, como poli (tereftalato de etileno) (PET), poli (naftalato de etileno) (PEN) e polietereetercetona (PEEK); não cristalinos, como policarbonato (PC) e polietersulfona (PES), e materiais de alta  $T_g$ , como PC modificado, poliariolato (PAR), poliolefinas cíclicas (PCO), polinorboneno (PNB) e poliimididas (PI) (CHOI;KIM;HA,2008).

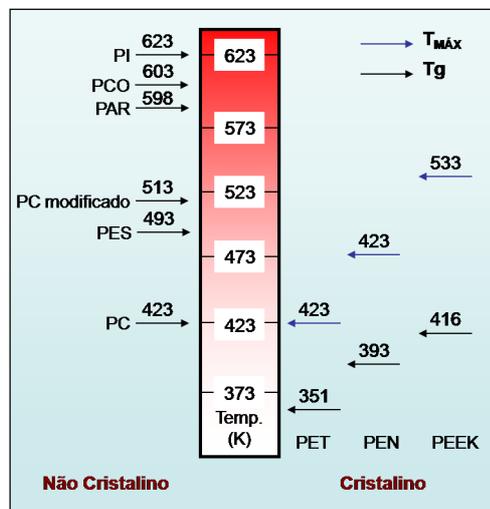


Figura 1.4: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de polímeros comercialmente disponíveis (CHOI;KIM;HA,2008).

Substratos de PC, PES, PAR e PCO são opticamente transparentes e possuem  $T_g$  relativamente alta quando comparados com substratos de PET e PEN, mas seu coeficiente de expansão térmico é de  $49 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  ou maior. Além disso, possuem baixa resistência a processos químicos. Muitas pesquisas têm sido realizadas com substratos de PET, PEN e PI, devido ao seu coeficiente de expansão térmico relativamente pequeno ( $15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  e

$16 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , respectivamente), seus módulos elásticos relativamente elevados e sua resistência a processos químicos.

Os polímeros PET e PEN são opticamente transparentes (com transmitância da ordem de 85% no espectro visível), mas sua temperatura de operação máxima é de apenas 423 K e 473 K, respectivamente, mesmo após tratamento por recozimento. Em contraste, as PI possuem Tg de aproximadamente 623 K, porém possui coloração amarela.

As propriedades dos três tipos de substrato estão listadas na tabela 1.1 para folhas de 100  $\mu\text{m}$  de espessura (WONG;SALLEO,2009).

Para que estes tipos de substratos sejam utilizados em dispositivos flexíveis, sua superfície deve ser funcionalizada. Entende-se por superfície o limite físico entre duas fases (sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás, líquido<sub>1</sub>-líquido<sub>2</sub>, sólido<sub>1</sub>-sólido<sub>2</sub>). No caso de superfícies sólidas, define-se certa profundidade de camadas moleculares como superfície. Teoricamente apenas uma monocamada de átomos ou moléculas, que é a interface imediatamente atingida pela segunda fase, é chamada de superfície. Porém, na prática ela depende das técnicas espectroscópicas utilizadas. Os avanços tecnológicos nestes equipamentos de medida fazem com que se chegue mais próximo aos valores teóricos. Assim, atualmente se aceita a profundidade de 10-100 nm como definição prática de superfície (ERBIL,2006). A funcionalização delas é sua modificação, através de processos físicos, químicos, ópticos ou mecânicos, tornando possível a combinação de materiais volumétricos, com propriedades mecânicas, elétricas e/ou óticas adequadas, e uma superfície apropriada. Na tabela 1.2 podemos encontrar alguns exemplos de materiais cuja superfície foi funcionalizada de acordo com sua aplicação através de técnicas apropriadas.

No contexto deste trabalho, funcionaliza-se a superfície dos substratos poliméricos através da deposição de materiais que combinam transparência óptica no espectro visível com razoável condutividade elétrica. Além da aplicação como eletrodo para a maior parte das tecnologias de displays em painéis planos como displays de LCDs e de OLEDs, esses materiais são também utilizados como: eletrodo coletor em células solares, eletrodos de efeito degelante nos pára-brisas dos aviões, blindagem anti-estática e eletromagnética, espelhos refletores de calor e sensores (PAINE;YEOM;YAGLIOGLU,2005).

Esses materiais podem ser classificados em: metais puros ultrafinos; polímeros conjugados altamente dopados; e óxidos e nitretos semicondutores degenerados de banda proibida larga. As propriedades dos filmes metálicos ultrafinos dependem principalmente da espessura (muitas vezes menores que 5 nm). Os polímeros conjugados condutores são sensíveis ao oxigênio e à umidade presentes na atmosfera e, por isso, essa classe de materiais necessita

Tabela 1.1: Propriedades dos substratos flexíveis (WONG;SALLEO,2009).

Propriedade	Unidade	Vidro (1737)	Plásticos (PEN, PI)	Aço inoxidável (430)
Espessura	$\mu m$	100	100	100
Peso	$g/m^2$	250	120	800
Raio de curvatura mín	$cm$	40	4	4
Processável em rolos	-	Impossível	Possível	Sim
Transparente	-	Sim	Alguns	Não
Temperatura máxima de processamento	$K$ $(^{\circ}C)$	873 (600)	453,673 (180, 300)	1273 (1000)
Permeável a água e oxigênio	-	Não	Sim	Não
Necessita pré-tratamento térmico?	-	Talvez	Sim	Não
Necessita camada de bar- reira? Por quê?	-	Talvez	Sim: passivação química, adesão	Sim: isolante elétrico passivação química
Condutividade elétrica	-	Nenhuma	Nenhuma	Alta
Condutividade térmica	$W/m \cdot ^{\circ}C$	1	0,1 – 0,2	16

Tabela 1.2: Exemplos das aplicações de diferentes tipos de funcionalização de superfícies por diferentes processos.

Aplicação	Método utilizado	Referência
Sensores de $O_2$ pela modificação da superfície do vidro com grupos funcionais do tipo $SiCl_x$	Físico-químico: ambiente de plasma de $SiCl_4$	(ASSIS;ALVES,2002)
Prótese vascular pela funcionalização do polímero (Teflon) melhorando a interação com as células endoteliais	Físico: ambiente de plasma de $O_2$ e $N_2$	(DEKKER et al.,1992)
Funcionalização do aço inoxidável com TiN para melhorar a biocompatibilidade do aço em implantes	Químico: CVD com HCl gasoso	(STAIA et al.,1996)

encapsulamento eficiente. Já os óxidos condutores transparentes combinam transparência óptica e baixa resistência elétrica de folha, tornando-os a escolha mais aceita entre os pesquisadores e pela indústria. Dentro desta classe, os óxidos de índio são os mais utilizados em dispositivos de alto desempenho (PAINE;YEOM;YAGLIOGLU,2005).

#### 1.4

#### Óxidos condutores transparentes (TCOs)

O primeiro óxido transparente condutor (TCO - *Transparent Conducting Oxide*) foi relatado em 1907 por Baedeker, que usou um sistema de deposição por fase vapor primitivo para depositar um filme fino de óxido de cádmio (CdO) que era opticamente transparente e eletricamente condutor (BAEDEKER,1907). Desde então, a pesquisa sobre tais filmes atraiu a atenção da indústria aeronáutica, que a partir de 1940 passou a investir na investigação para a aplicação em desembaçadores de pára-brisas (JARZEBSKI,1982). Devido ao grande interesse em materiais fotovoltaicos foi desenvolvida uma grande quantidade de novos TCOs e técnicas para a sua produção. TCOs de índio dopado com estanho (ITO - *Indium Tin Oxide*) foram desenvolvidos para revestimentos de janelas em meados da década de 1950, e no subsequente meio século se tornou a principal escolha para uma variedade de aplicações de alto desempenho (PAINE;YEOM;YAGLIOGLU,2005). Atualmente, substratos de óxidos de índio são quase exclusivamente utilizados em aplicações como displays devido a sua ótima combinação de resistência ao ambiente, resistividade elétrica relativamente baixa ( $1$  a  $3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) e alta transparência para o comprimento de onda do visível (90% para um filme de espessura de 100 nm) (PAINE;YEOM;YAGLIOGLU,2005).

Nos trinta anos seguintes em que o primeiro ITO tornou-se disponível, os refinamentos dos processos de deposição por fase vapor (PVD) levou o valor da resistividade a uma ordem de magnitude menor. Esse rápido progresso inicial chegou a um patamar de desempenho com o valor da resistividade chegando a aproximadamente  $1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Um avanço ainda maior na resistividade mantendo a transparência numa ampla janela espectral requer o desenvolvimento de novos TCOs. Além disso, existe significante pressão devido ao custo em encontrar um substituto que não dependa do índio, um elemento relativamente escasso e caro. TCOs alternativos baseados em óxidos mistos, binário e ternário de cátions  $d^{10}$  ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ , e  $Sn^{4+}$ ) estão sob desenvolvimento (PAINE;YEOM;YAGLIOGLU,2005).

Entretanto, para o desenvolvimento e estudo de novos substratos, inclusive flexíveis, deve-se funcionalizá-los com materiais amplamente estudados e

desenvolvidos. Por este motivo escolheu-se o ITO para tal fim, uma vez que é o material que possui as melhores características e já foi extensivamente estudado.

### 1.4.1

#### Óxido de índio dopado com estanho

Filmes finos de ITO podem ser preparados a partir de várias técnicas, como deposição química de fase vapor (CVD) (HU;GORDON,1992), evaporação térmica (SALEHI,1998), pulverização catódica com corrente direta e/ou rádio frequência assistida por um campo magnético constante (dc e rf *magnetron sputtering*, respectivamente) (CRUZ et al.,2004), evaporação por feixe de elétrons (KOBAYASHI et al.,1992), “*spray pyrolysis*” (MAJOR;CHOPRA,1988), ablação laser (KIM et al.,1999); e métodos químicos como sol-gel, Pechini, entre outros (LI;KE;REN,2008, LEGNANI et al.,2007). Porém, atualmente a técnica mais utilizada no âmbito acadêmico é a de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante. Isso se dá, pois é a técnica que melhor se ajusta à deposição em áreas de tamanho razoável, permitindo o crescimento de filmes finos de ITO de alta qualidade, com baixa resistividade elétrica e alta transmitância ótica no visível (LEGNANI,2002).

As propriedades do ITO dependem fortemente de sua estequiometria, microestrutura e da natureza das impurezas presentes. As propriedades elétricas do ITO dependem da concentração de Sn sendo que as concentrações ótimas estão no intervalo entre 5%–15% em peso de Sn (SATO et al.,2005). Sua resistividade depende diretamente de sua microestrutura, geralmente quanto mais cristalino é o filme, menor é a sua resistividade (YANG et al.,2006). Impurezas do tipo centros de espalhamento ionizados são armadilhas para os elétrons livres, o que diminui a mobilidade dos portadores (LEE;OKPARK,2004). Alguns estudos mostram que o filme de ITO depositado a temperatura ambiente geralmente é amorfo, sendo necessário realizar a deposição em substratos aquecidos ou fazer um tratamento térmico posterior à deposição. Sua cristalização inicia-se em temperaturas acima de 423 K (YANG et al.,2006).

Cada técnica de deposição está associada a parâmetros de controle diferentes que acarretam características diferentes. No caso da técnica de pulverização catódica com rádio frequência assistida por campo magnético constante, os fatores-chaves que influenciam as propriedades do filme de ITO são a potência de rf, a temperatura do substrato e a pressão e tipo de gás de trabalho (LEGNANI,2002).

## 1.5

### Compostos orgânicos

A arquitetura típica de um OLED consiste de diversas camadas orgânicas depositadas sobre um determinado substrato, cada uma com uma função bem específica: substrato/HIL/HTL/EL/ETL/metal, onde HIL é a camada injetora de buracos, HTL é a camada transportadora de buracos, EL é a camada eletroluminescente e ETL é a camada transportadora de elétrons. Em um caso particular, utiliza-se uma camada de ftalocianina de cobre (CuPC) como HIL, seguida de uma camada de N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil) (1,1'-bifenil)-4,4'diamina (NPB) como HTL, e uma camada de tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (Alq<sub>3</sub>) atuando como EL e ETL.

Estudos mostram que um importante avanço na estabilidade dos dispositivos foi alcançado pela inserção desta camada de CuPC sobre o ânodo. O CuPC é um pigmento corante bem conhecido e que apresenta características como ser um semicondutor orgânico, ser estável química e termicamente, formar facilmente filmes compactos e regulares e exibir fotocondutividade. Alguns trabalhos mostram que a presença da camada de CuPC entre o ânodo e a camada HTL na estrutura de um OLED produz um significativo aumento no desempenho do dispositivo, principalmente com relação ao tempo de vida. Entretanto, este material não possui boas características de condução elétrica, fazendo com que a espessura de sua camada tenha que ser reduzida além de bem controlada (TADAYYON et al.,2004). O NPB é um material transportador de buracos muito utilizado pelos pesquisadores, pois possui alta mobilidade de portadores ( $\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) e formam filmes finos homogêneos e amorfos. O Alq<sub>3</sub> é um dos materiais mais amplamente utilizado como camada emissora e camada transportadora de elétrons, devido a características como ótimas propriedades eletroluminescentes, alta mobilidade eletrônica, e excelente estabilidade térmica, além disso, é fácil de sintetizar e pode ser evaporado a vácuo.