

4

Resultados e discussão

Este capítulo está dividido em três seções. Na primeira, serão apresentados os resultados das caracterizações elétricas e ópticas dos filmes de ITO. Na segunda seção, serão apresentados os resultados de dois estudos referentes aos dispositivos invertidos (IOLEDs): (i) estudo da interação entre superfície das camadas protetoras utilizadas e o filme de ITO depositado sobre elas; (ii) caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos produzidos. O primeiro estudo foi realizado através da análise de imagens de microscopia atômica (Atomic Force Microscopy - AFM) e de feixe de íons focalizados (Focussed Ion Beam - FIB). Já no segundo estudo, os dispositivos produzidos foram analisados através medidas de eletroluminescência, de densidade de corrente e de luminância em função da tensão aplicada. Na terceira seção serão apresentados os resultados referentes aos dispositivos transparentes (TOLEDs). Estes dispositivos foram analisados da mesma maneira que os dispositivos invertidos.

Este trabalho visa obter um método de fabricação de dispositivos IOLEDs e TOLEDs com ITO depositado a baixa potência. Com os estudos realizados, pretende-se fabricar dispositivos onde a eficiência global não é fortemente afetada pelo métodos de fabricação. Com isso será possível transferir a arquitetura dos contatos elétricos para ser utilizado em dispositivos onde pode-se utilizar materiais orgânicos que resultem em dispositivos mais eficientes.

4.1

Caracterização dos filmes finos de ITO

Tendo em vista a fabricação dos dispositivos IOLEDs e TOLEDs, os filmes finos de ITO foram depositados a baixa potência com pressão de trabalho fixa. Para isso, alguns testes preliminares foram realizados a fim de determinar o menor valor de potência no qual o gás de argônio é ionizado, obtendo como resultado 8W. Portanto, as deposições de ITO foram efetuadas com cinco diferentes valores de potência: 8, 10, 12, 14 e 20W, na tabela 4.1 é apresentada (para efeitos comparativos com outros trabalhos) as respectivas densidades de

potência para estes valores. Para todas as deposições, a pressão de trabalho utilizada foi de $3.5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Este valor foi obtido de estudos anteriores do nosso grupo. A Figura 4.1 apresenta os tempos necessários para obter filmes de ITO de 100 ± 5 nm de espessura, e as respectivas taxas de deposição para as potências acima mencionadas.

Tabela 4.1: Densidades de potência utilizadas neste trabalho.

Potência (W)	Densidade de potência (W cm^{-2})
8	0,39
10	0,49
12	0,59
14	0,69
20	0,98

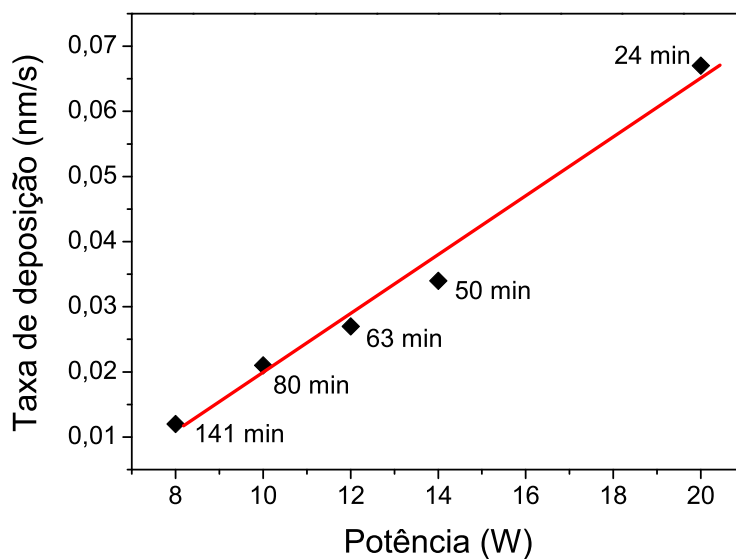


Figura 4.1: Taxa e tempo de deposição em função da potência, para filmes de ITO de 100 ± 5 nm .

Como é descrito em muitos trabalhos [64][65], existe uma dependência linear entre a taxa de deposição e a potência de rf para uma pressão fixa. Conforme é possível observar no gráfico 4.1, a dependência linear é mantida neste caso. Em geral as deposições de filmes finos por pulverização catódica dependem de parâmetros como: tempo de deposição, potência, pressão e gás de trabalho[49]. Neste estudo a pressão é mantida constante, portanto,

as características dos filmes de ITO dependerão unicamente da potência de sputtering e em consequência da taxa de deposição.

4.1.1

Caracterização Elétrica

Características elétricas como: número de portadores (n), mobilidade dos portadores (μ) e resistência de folha ($R_{\square}$, definida como a relação entre a resistividade do filme ρ e a espessura do mesmo t) foram obtidas a partir de medidas de efeito Hall dos filmes de ITO. A Figura 4.2 apresentam estes valores para as diferentes potências em estudo, todos os filmes possuem a mesma espessura (100 ± 5 nm).

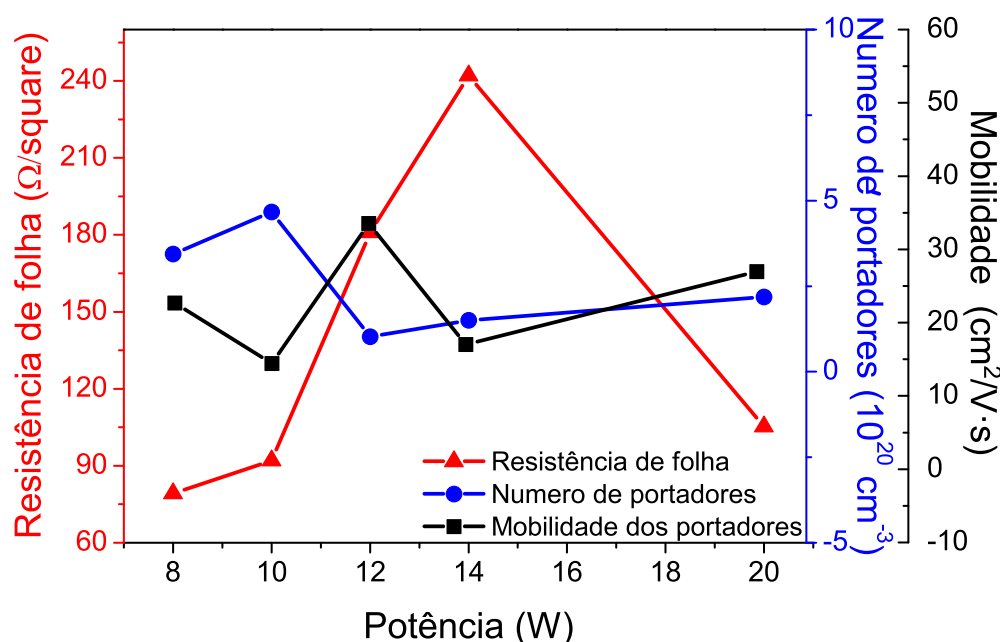


Figura 4.2: Propriedades elétricas: número de portadores (n), mobilidade dos portadores (μ) e resistência de folha $R_{\square}$ dos filmes de ITO para as diferentes potências de rf utilizadas.

De 8 para 10W, observa-se como o aumento do número de portadores diminui a mobilidade nos mesmos. Com esta diminuição se apresenta um aumento na resistência. Para uma potência de 12W, o número de portadores cai abruptamente acompanhado de um aumento da mobilidade, porém, desta vez, a resistência aumenta também. Em 14W, o valor da resistência continua aumentando para o seu valor máximo, no entanto de novo a mobilidade diminui e um leve aumento do número de portadores é observado. O comportamento da resistência de folha no intervalo de 8 à 14W difere bastante

dos trabalhos encontrados na literatura, que reportam uma diminuição da resistência conforme a potência de deposição é aumentada [66] [67]. Entretanto, na literatura geralmente se faz uso de potências acima de 20W, o que não permite realizar uma comparação com outros trabalhos. Levando em conta a propagação do erro (de $\pm 5\text{nm}$) nas medidas de espessura nos filmes (Figura 4.3), pode se perceber uma variação na resistência de folha, mas não considerável (para as potências de 8, 10 e 20W). Por fim, em 20 W, a resistência cai notoriamente, e o número de portadores aumenta apesar da mobilidade aumentar também.

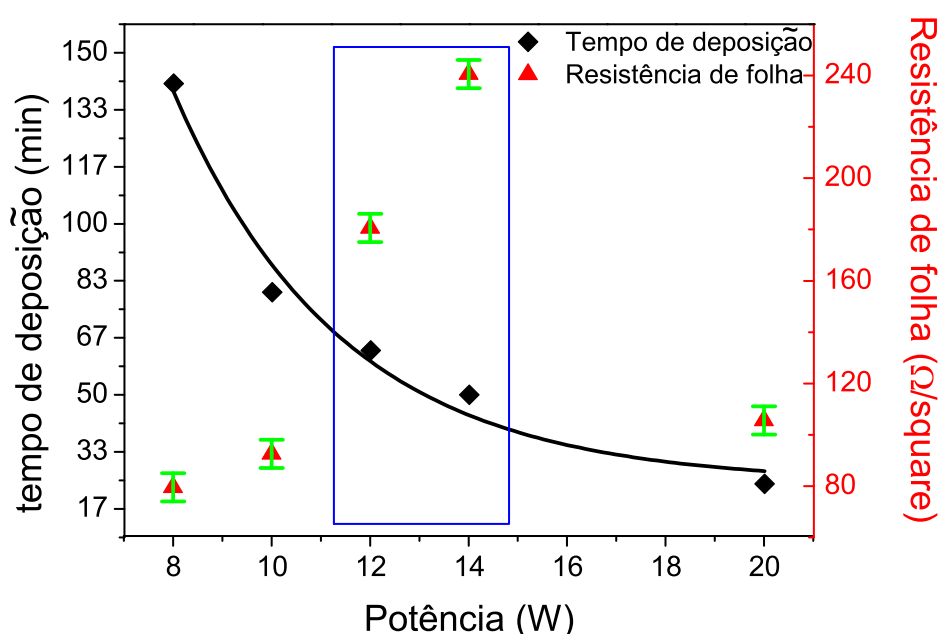


Figura 4.3: Triângulos vermelhos: valores da resistência de folha com seus respectivos erros. Linha preta: ajuste do tempo de deposição em função da potência.

Na Figura 4.3 a curva preta corresponde a um ajuste realizado aos dados do tempo de deposição em função da potência. Nota-se como o tempo necessário para atingir a mesma espessura (100nm) decresce exponencialmente com o aumento da potência de rf. Na região em destaque da figura 4.3, apresentam-se os tempos de deposição e os valores da resistência de folha para 12 e 14W. Este comportamento pode ser devido a defeitos produzidos nos filmes, os quais geram pouca cristalinidade e, em consequência, alta resistividade nos mesmos. A formação destes defeitos pode ser causa, então, de dois motivos: (1) "altos" valores de potência (no intervalo deste trabalho), (2) longo período de tempo para efectuar a deposição do filme. Longos tempos de deposição com a potência necessária podem levar à contaminação dos filmes

e produzir a presença de alta concentração de impurezas. Isto acontece por motivos como a contaminação por materiais (utilizados em outros trabalhos de nosso laboratório) adsorvidos nas paredes da câmara de deposição, e que com estas características possivelmente serão também depositados [68]. A densidade de defeitos limita a redução da resistividade dos filmes. Com a potência de 20W, o anteriormente descrito não acontece, pois o tempo de deposição é muito curto (quase a metade do utilizado em 14W).

Com o intuito de comparar as propriedades elétricas dos filmes de ITO produzidos no laboratório com as propriedades do ITO comercial, realizou-se a deposição de um filme de mesma espessura que aquele do ITO comercial, 160nm. O filme foi produzido a uma potência de 20W e tempo de deposição de 38,4 min. Este apresentou uma resistência de folha de $28 \Omega/\square$. A resistência de folha do ITO comercial é de $15 \Omega/\square$ [57]. O valor apresentado pelo ITO depositado é quase o dobro do comercial, no entanto, é ainda adequado para a produção de OLEDs. A diferença de valor pode ser devida ao fato que os filmes produzidos foram crescidos a temperatura ambiente e sem tratamentos térmicos. Os filmes de ITO comerciais passam por tratamentos térmicos e ainda possuem uma camada de SiO_2 para melhorar a superfície, e assim otimizar suas características.

4.1.2

Caracterização óptica

Medidas de transmissão e absorção óptica foram realizadas para todos os filmes de ITO. Os espectros de transmitância são apresentados na Figura 4.4. No gráfico inserido observam-se os resultados da transmitância obtidos para um comprimento de onda de 550 nm. É fácil ver que, para a faixa de valores de potência utilizada, não parece existir uma dependência da transmitância com a potência de deposição.

Com os dados dos espectros de transmitância é possível calcular a energia da banda proibida (gap) para os filmes de ITO produzidos [69]. Como foi descrito na seção 3.5.3 a relação entre o coeficiente de absorção óptica α (cm^{-1}) e a energia (E , em eV) fornece o valor da banda proibida de energia. Na Figura 4.5 observa-se que os valores do gap, calculados para os filmes de ITO fabricados, não sofrem grande variação como função dos diferentes valores de potência utilizados. No entanto, para o filme produzido com 14W, o valor gap calculado foi de 3,9eV.

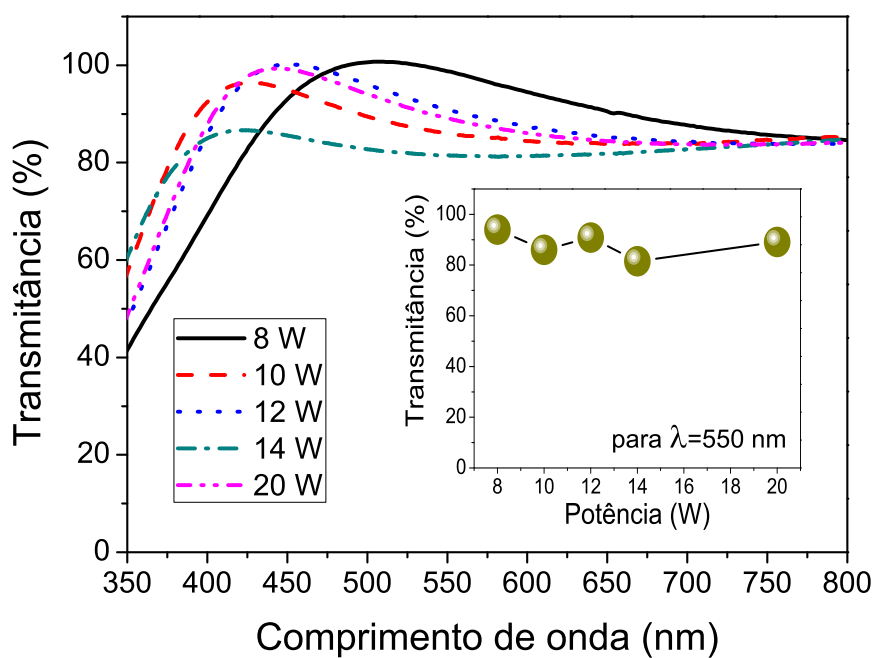


Figura 4.4: Espectros de transmitância para os filmes de ITO depositados a diferentes potências. Grafico inserido: resultados da transmitância obtidos para um comprimento de onda de 550 nm.

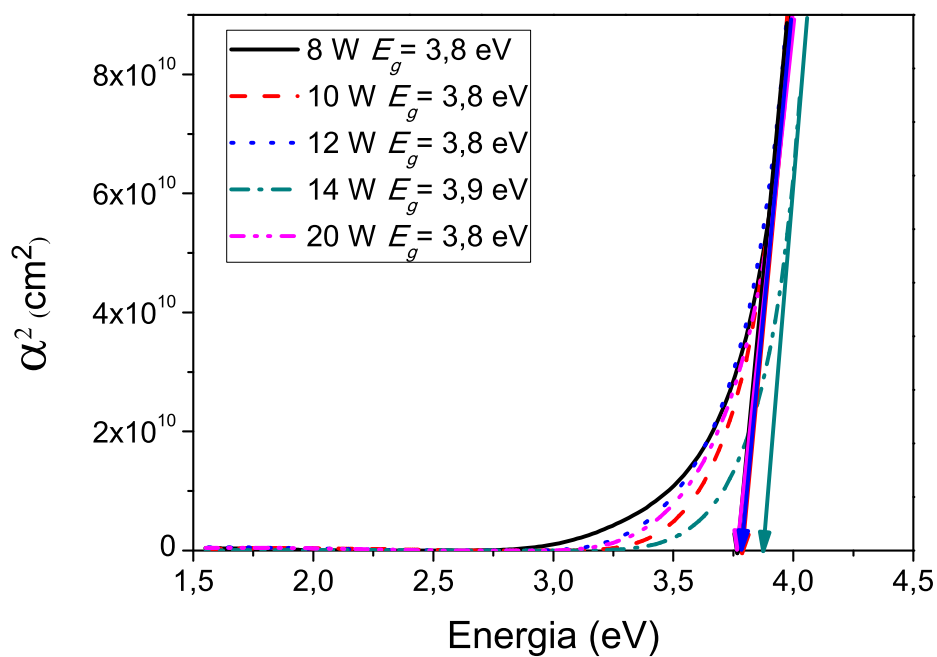


Figura 4.5: Coeficiente de absorção óptica ao quadrado em função da energia para o cálculo do valor da banda proibida dos filmes de ITO.

4.2 IOLEDs

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização dos dispositivos invertidos. Primeiramente foi estudada a superfície do eletrodo de ITO depositado sobre CuPC.

4.2.1 Interface CuPC/ITO

Uma camada de CuPC foi escolhida para agir como camada protetora durante a deposição do ITO na fabricação dos IOLEDs [19][35]. O CuPC é amplamente usado como camada protetora neste tipo de dispositivos, pois suas características moleculares fazem com que a energia de impacto dos átomos ou íons gerados no processo de sputtering, seja distribuída eficientemente sobre suas numerosas ligações π . Na literatura, encontra-se a utilização de camadas com espessuras entre 6 e 12 nm. As características da interface CuPC/ITO podem influenciar fortemente o comportamento dos dispositivos. Por isso, foi realizado um estudo do efeito da deposição de ITO sobre CuPC. Filmes de ITO, foram depositados sobre uma camada de CuPC sobre Si. Os parâmetros de deposição de ITO utilizados foram os descritos na seção anterior. Imagens de microscopia de força atômica (AFM), foram utilizadas para observar as características morfológicas dos filmes sob estas condições. Imagens da seção transversal dos filmes foram obtidas aplicando a técnica de feixe de íons focalizados (FIB). Com esta análise, foi possível observar o grau de penetração que tem o filme de ITO na camada de CuPC.

Análise de microscopia de força atômica (AFM)

Imagens de AFM foram obtidas da superfície dos filmes de ITO sobre CuPC com a finalidade de analisar possíveis mudanças na topografia e rugosidade da superfície. Para as imagens da Figura 4.6, foi depositada sobre Si uma camada de CuPC de 50 ± 1 nm de espessura, valor este maior que o encontrado na literatura (tipicamente 10nm). Optou-se por aumentar a espessura por duas razões: (1) nesta etapa do trabalho não se tinha conhecimento se mesmo com a configuração realizada no nosso sistema de sputtering (descrita no capítulo 3) a deposição de ITO danificaria qualquer camada orgânica, (2) simular a espessura de varias camadas orgânicas num dispositivo convencional. Os filmes de ITO foram depositados simultaneamente sobre a camada de CuPC e sobre substratos de Si.

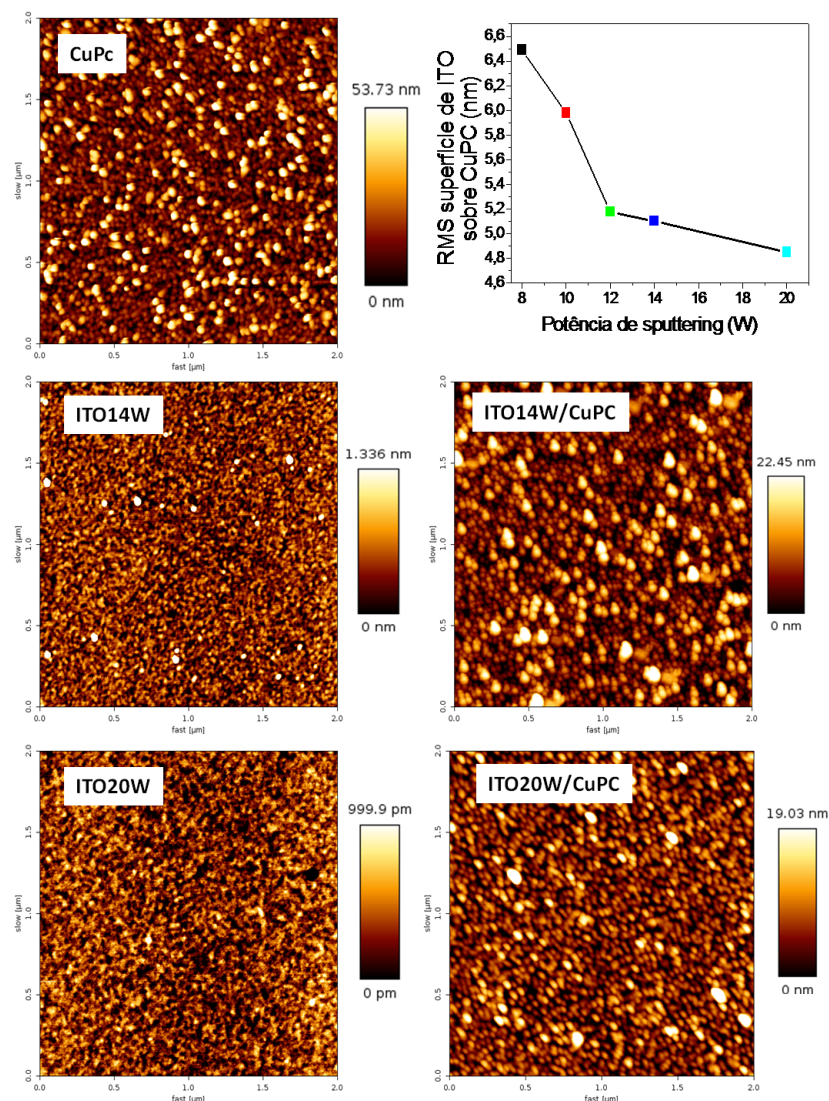


Figura 4.6: Imagens topográficas de AFM dos filmes de CuPC sobre Si, ITO sobre Si e ITO depositado sobre CuPc.

A análise das imagens topográficas em um área de $2 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$, revelou que a superfície dos filmes de ITO são lisas e apresentam rugosidade quadrática média ($R_{r.m.s}$) decrescente com o aumento da potência de rf. Para a mínima e máxima potências utilizadas neste trabalho: 8 e 20W, as $R_{r.m.s}$ foram de 0,551 e 0,246nm respectivamente. A superfície do filme de CuPC, apresentou uma $R_{r.m.s}$ maior que a encontrada para a superfície de ITO, 12nm. Os filmes de ITO depositados sobre CuPC se adaptaram à topografia do CuPC, aumentando assim os valores da $R_{r.m.s}$, como apresentado no gráfico da Figura 4.6. Entretanto, os valores de rugosidade da superfície de ITO/CuPC mantiveram a tendência de decréscimo com o aumento da potência de deposição. A adaptação topográfica realizada pelos filmes de ITO sobre o CuPC e a aparente carência de buracos na extensão das imagens podem ser um forte indício da ausência

de dano significativo na camada de CuPC, dentro da faixa de potências de sputtering utilizado neste trabalho.

Análise de Feixe de Íons Focalizados (FIB)

Antes da preparação da seção transversal de cada amostra, foi depositada (por litografia de feixe de íons) uma camada de Platina (Pt) de cerca de 1 micron de espessura, a fim de proteger a superfície da amostra durante o bombardeio iônico. Foram preparadas três amostras (todas sobre substrato de Si) para efeitos comparativos. Na primeira amostra, foi depositada uma camada de CuPC de 50 nm (pelas razões descritas na seção anterior), na segunda, um filme de ITO de 100 nm de espessura depositado a 20W de potência. A terceira amostra consta de uma bicamada CuPC/ITO, com as espessuras utilizadas anteriormente. A Figura 4.7, apresenta a seção transversal da bicamada CuPC/ITO depositada sobre substrato de Si.

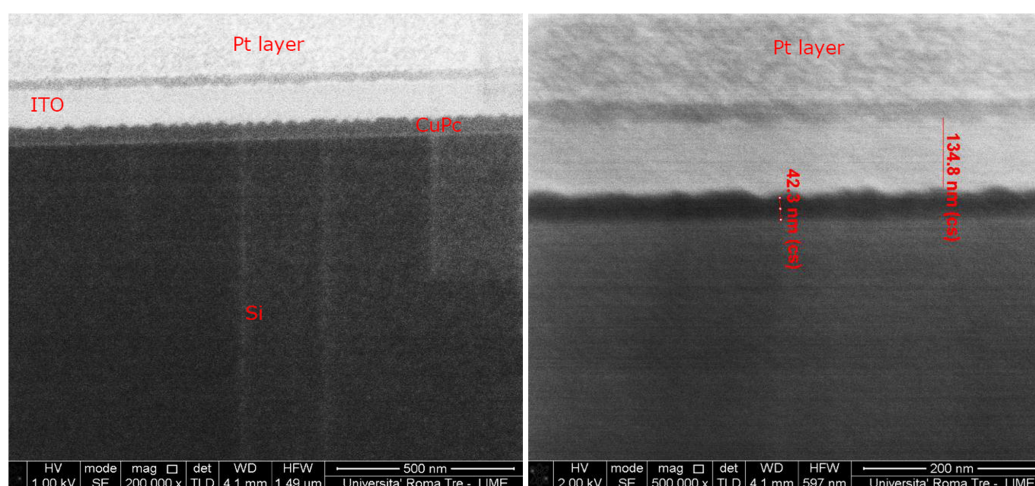


Figura 4.7: Imagens FIB da seção transversal de uma bicamada CuPC/ITO depositada Si.

As medidas realizadas, confirmaram as espessuras depositadas na primeira e segunda amostra (com imagens realizadas para cada filme por separado): $50 \pm 1\text{nm}$ e $100 \pm 5\text{nm}$ para os filmes de CuPc e ITO respectivamente. A figura 4.7, mostra o dano que sofre a camada orgânica de CuPC depois da deposição do filme ITO. Na interface CuPC/ITO, se apresenta claramente uma ondulação que indica regiões de penetração (de até 9 nm) dos átomos de ITO na camada orgânica. Estas irregularidades na interface, terão repercussões nas características elétricas nos dispositivos, pois no seu funcionamento serão gerados campos elétricos não uniformes.

4.2.2

Caracterização dos dispositivos

Eletroluminescência

Foram fabricados dispositivos invertidos sobre vidro como descrito nos procedimentos experimentais. A arquitetura utilizada foi a seguinte:

$$Al(120nm)/Alq_3(50nm)/\beta NPB(25nm)/CuPC(12nm)/ITO_X(100nm)$$

o subscrito X no ITO indica a potência de deposição no sputtering: X= 8, 10, 12, 14, 20 W. A espessura típica do filme de CuPC é inferior a 13nm, pois espessuras maiores apresentam alto grau de opacidade que impossibilitaria a passagem da luz. Para estabelecer a espessura desta camada, foram fabricados dispositivos com 10, 11, 12 e 13 nm de espessura para o filme de CuPC. A potência de deposição do ITO foi de 14W, por ser este o valor mediano dentro da faixa de potências utilizadas. Os dispositivos construídos com camadas de CuPC menores que 12 nm apresentaram uma considerável densidade de pontos pretos ("dark spots") na região do filme que eletroluminesce, como é mostrado na Figura 4.8. Estes pontos são clara evidência de dano nos filmes, devido ao processo de sputtering. Por isso, foi utilizada uma camada de CuPC de 12 ± 1 nm para todos os dispositivos fabricados neste trabalho.

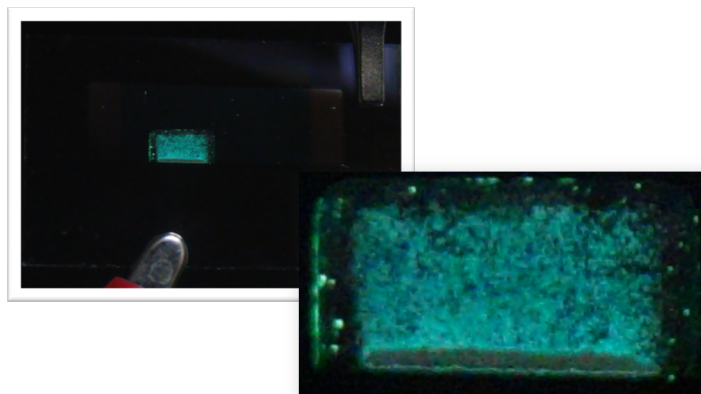


Figura 4.8: Fotografia de um IOLED em funcionamento. Os pontos pretos são gerados pela colisão dos íon e átomos com as moléculas do filme orgânico.

Espectros de eletroluminescência (EL) dos dispositivos fabricados com ITO depositado a diferentes potências foram analisados. Estes espectros podem ser utilizados para determinar a potência de deposição do ITO que faz com que o dispositivo seja mais eficiente. Além disso, esta medida é estratégica por dois motivos: (1) a intensidade do pico dos espectros nós

permite classificar qual dispositivo eletroluminesce com maior intensidade, (2) o ruído apresentado nas curvas dos espectros está diretamente relacionado com a existência de pontos pretos na EL dos dispositivos. Como foi visto acima, mesmo que o dispositivo invertido funcione, a deposição do ITO pode fazer com que a região de EL apresente pontos que piscam randomicamente e que mudam a intensidade de emissão. Este comportamento dificilmente poderia ser registrado em outras medidas, como por exemplo, de luminância em função da tensão, pois pode acontecer que coincidentemente a medida seja registrada no instante em que um ou vários pontos do dispositivo luminesçam intensamente. O anterior geraria resultados que não refletem corretamente o comportamento do dispositivo.

Na Figura 4.9 é apresentado o espectro de EL de IOLEDs baseados na molécula Alq_3 , fabricados com ITO depositado a diferentes potências. A tensão de operação, de 18V, foi a mesma para todos os dispositivos. Nos espectros, observa-se que a intensidade de emissão dos dispositivos, para uma tensão constante, aumenta conforme aumenta a potência de deposição do ITO.

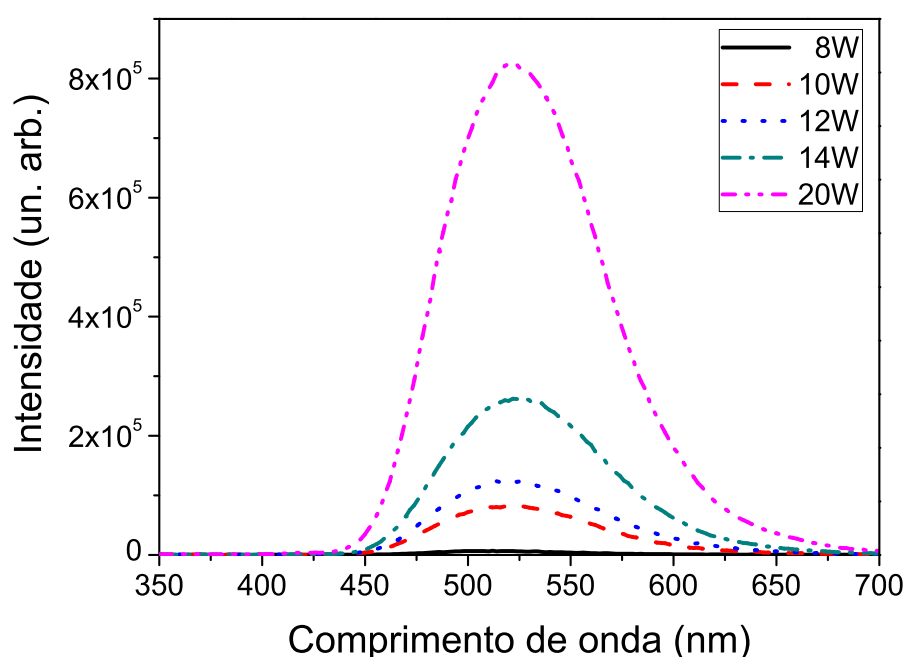


Figura 4.9: Espectro de eletroluminescência de IOLEDs fabricados com ITO depositado a diferentes potências.

Na Figura 4.10 são apresentados os espectros normalizados da Figura 4.9. Nesta observa-se a independência entre a potência de deposição do ITO e o comprimento de onda de emissão dos IOLEDs. Todos os dispositivos emitem

em 520 nm. Também é possível observar que os espectros de 8W (azul) e 12W (preto) apresentam maior ruído em comparação com o espectro de 20W (magenta). Estas irregularidades nos espectros são consequência de uma EL não uniforme, provavelmente devido aos danos produzidos ao dispositivo no processo de sputtering.

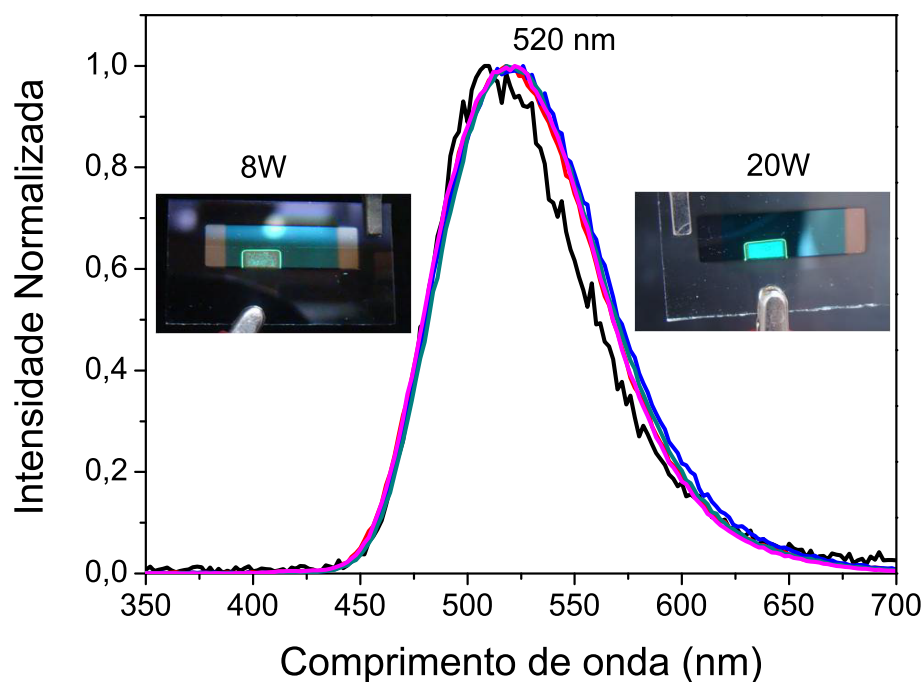


Figura 4.10: Espectro de eletroluminescência (EL) do Alq₃ em IOLEDs. Inseridas: fotografias do dispositivo fabricado com ITO depositado a 8 e 20 W.

Uma vez que as curvas que apresentam maior ruído são aquelas em que o ITO foi depositado à menores potências, é possível concluir que os danos sofridos pela camada orgânica provém do tempo de exposição ao plasma e não da energia com que as partículas chegam ao substrato (potência de rf). Inseridas na figura 4.10, são apresentadas duas fotografias, (a): o dispositivo fabricado com ITO depositado a 8 W, (b): o dispositivo fabricado com ITO depositado a 20 W. Claramente se observa mais uniformidade na EL do dispositivo de 20 W e muitos pontos pretos no dispositivo de 8 W, conforme o observado com o ruído dos espectros de EL.

As intensidades dos picos de EL para diferentes tensões de operação são mostradas na Figura 4.11. A tendência do comportamento apresentado na EL é conservada e o dispositivo fabricado com ITO depositado a 20 W, em princípio, possui mais intensidade de emissão que os dispositivos fabricados com outras potências. A EL para o dispositivo de 20 W tem um máximo de

tensão de operação em 18 V, já a partir 20 V a intensidade de EL apresenta um decréscimo de $\sim 40\%$, passando de $8,5 \cdot 10^5$ para $5 \cdot 10^5$.

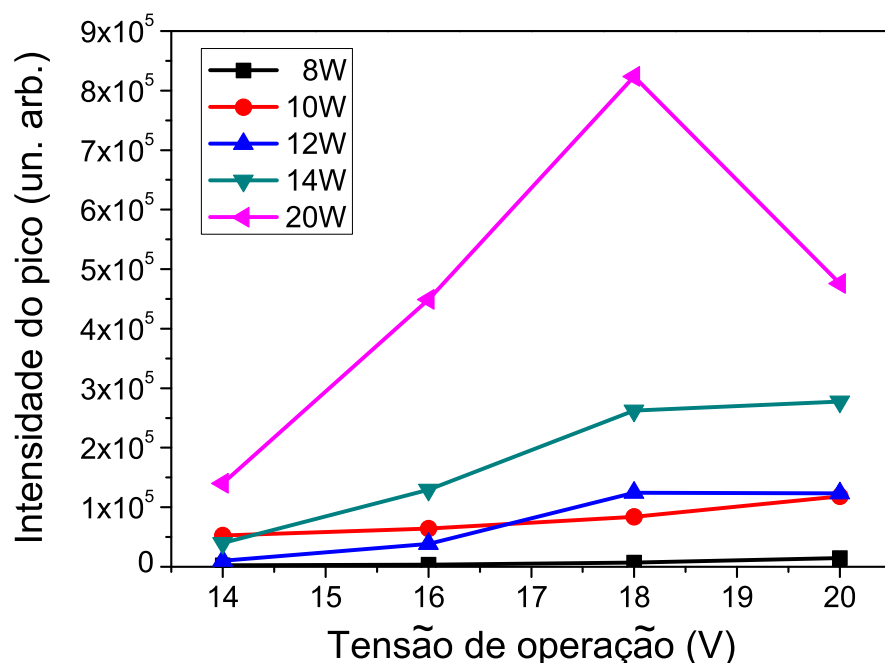


Figura 4.11: Intensidades dos picos de EL para diferentes tensões de operação.

Contudo, não é suficiente somente observar a intensidade do pico do espectro para determinar qual é o dispositivo que apresenta maior intensidade de emissão (mais eficiente). É necessário considerar duas coisas: primeiro, dependendo da forma de posicionar e fixar as máscaras utilizadas na deposição dos eletrodos (seção 3.4.3), a área de EL dos dispositivos dificilmente fica com o mesmo tamanho, motivo que impede uma comparação direta dos espectros. Segundo, há curvas que apresentam alto grau de ruído. Para realizar uma melhor análise e ter maior aproveitamento das curvas de EL, propõe-se um parâmetro β que relacione a área do dispositivo e a área sob a curva do espectro, normalizando assim, as informações descritas anteriormente,

$$\beta = \frac{\text{área sob a curva}}{\text{área dispositivo}}. \quad (4.1)$$

O comportamento do parâmetro β em função da potência de deposição para tensões de operação entre 14 e 20V é apresentado na Figura 4.12.

A partir da figura 4.11, sem a correção do parâmetro β , é possível observar que aplicando uma tensão de 18V, o dispositivo fabricado com ITO depositado a 20 W possui maior intensidade de emissão em comparação à do dispositivo 14 W. Porém, a diferença não é tanta como a apresentada na figura 4.12 (correção

feita pelo cálculo do β). Segundo o parâmetro β , as duas maiores potências utilizadas apresentam melhores resultados. Para tensões de operação abaixo de 18V o dispositivo de 20W apresentou a maior eficiência, enquanto para tensões maiores que 18V o dispositivo de 14W mostrou-se mais eficiente. A análise do comportamento do parâmetro β , reforça a idéia de que os danos sofridos nas camadas orgânicas não são produzidos pela energia de chegada dos átomos ITO, para a faixa de potências utilizadas neste trabalho. O dano sofrido neste caso é gerado pelo tempo de exposição das camadas orgânicas ao plasma, o que produz maior probabilidade de impacto de íons e elétrons secundários, etc. Para depositar 100 nm de ITO a 8, 10 e 12 W, são necessários tempos de deposição de 141, 80, 63 minutos respectivamente, os quais são considerados longos tempos de exposição ao plasma.

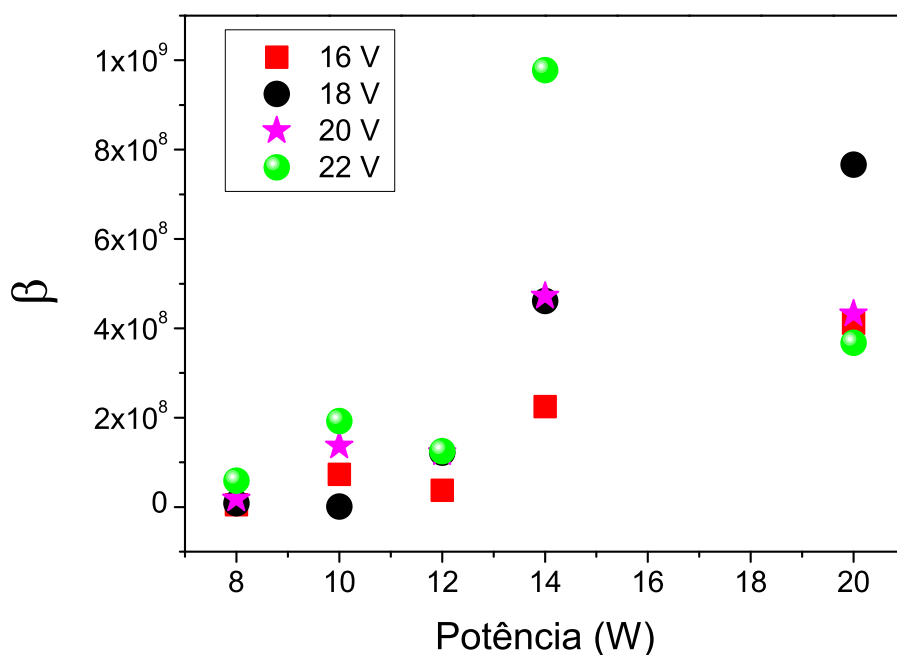


Figura 4.12: Parâmetro β (equação(4.1)) em função da potência de deposição.

Para verificar a hipótese de que a potência de deposição do ITO não danifica fortemente as camadas orgânicas, foi fabricado um dispositivo com ITO depositado a uma potência de 40 W. Na Figura 4.13 é apresentado o espectro de EL para este dispositivo. Observa-se nas curvas que o dispositivo já é danificado pela potência de deposição. Para tensões de operação de 14 e 16 V, o dispositivo apresenta poucos pontos pretos na região de EL. No entanto, para tensões de 18 e 20 V, a quantidade de pontos intermitentes aumenta consideravelmente. Isto é consequência direta de danos apresentadas

nas camadas orgânicas.

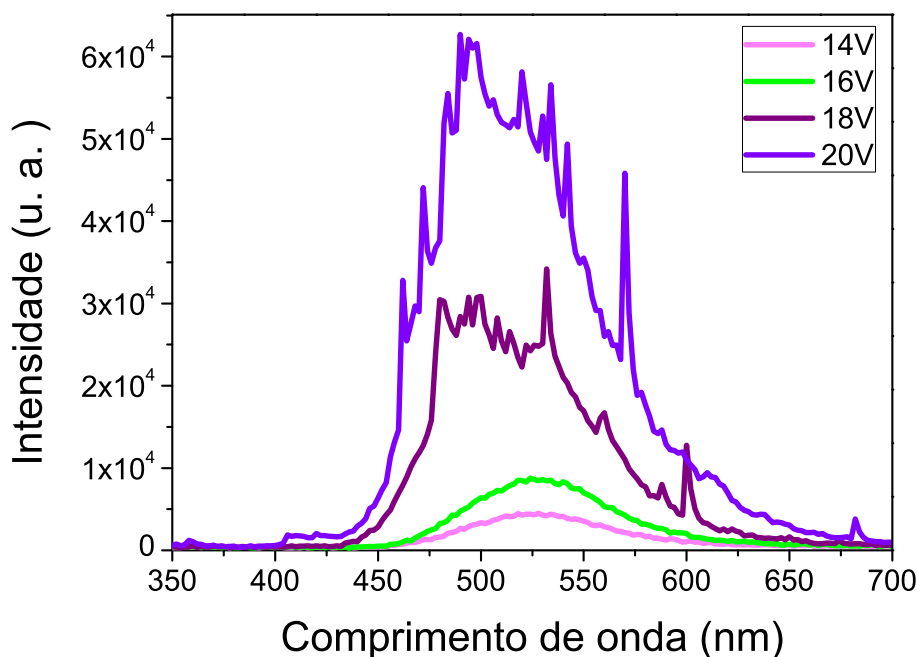


Figura 4.13: Espectro de eletroluminescência de um IOLED fabricado com ITO depositado a 40 W para diferentes tensões de operação.

Apesar de todos os IOLEDs terem funcionado, em alguns dispositivos são mais evidente as consequências produzidas pelo processo de sputtering do ITO. As análises realizadas sobre os espectros de EL revelam a necessidade de um compromisso entre o tempo e a potência de deposição do ITO para a fabricação de dispositivos IOLEDs. A energia de chegada dos átomos de ITO é proporcional à potência de sputtering, o que impossibilita a utilização de altas potências. No entanto, empregar baixa potência também é prejudicial, pois implica tempos longos de exposição ao plasma. Constatou-se que as potências utilizadas, 14 e 20 W, possuem a melhor relação entre o tempo e a potência de deposição.

Medidas densidade de corrente vs. tensão e luminância vs. tensão

As medidas elétricas foram obtidas como descrito na seção 3.5.2. Todas as medidas foram realizadas a temperatura e pressão ambiente. Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas de densidade de corrente em função da tensão aplicada (J-V) nos dispositivos fabricados com diferentes potências de deposição do ITO. Observa-se que os dois dispositivos com um comportamento melhor são

os de ITO depositado a 14 e 20 W, como também foi visto nos espectros de EL.

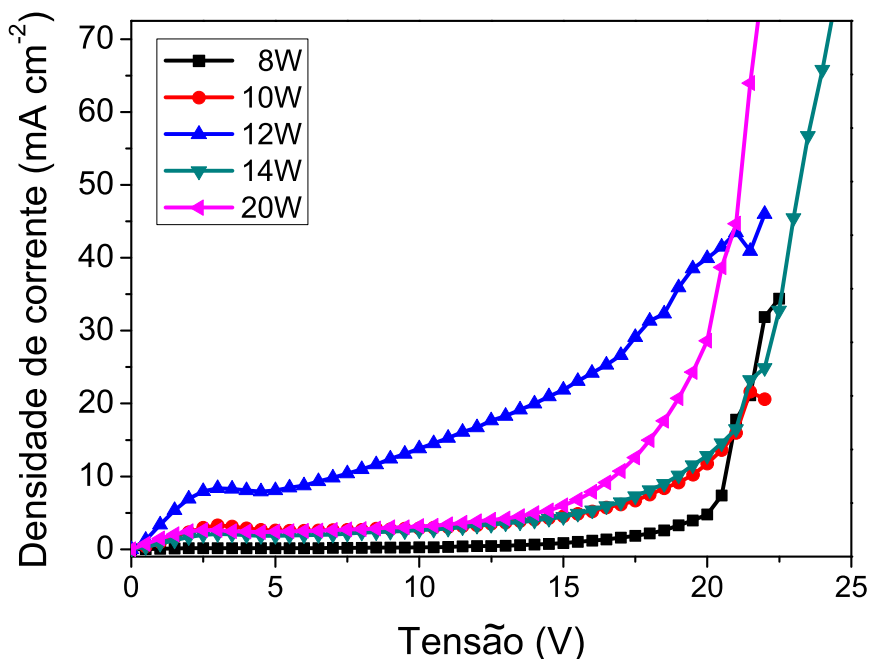


Figura 4.14: Curva J-V para IOLEDs fabricados com ITO depositado a diferentes potências.

Na Figura 4.15, são mostradas as curvas de luminância (L) em função da tensão para as diferentes potências de deposição do ITO. No gráfico inserido, apresentam-se as curvas J-V e L-V para o dispositivo fabricado com 14 W. O comportamento das curvas é típico de um diodo. Para este dispositivo foi obtido um valor máximo de luminância de 800 cd/m² para uma tensão de operação de 25 V.

As curvas de corrente em função da tensão (I-V) podem ser utilizadas para inferir sobre os principais mecanismos de injeção e transporte dos IOLEDs. Para fazer o estudo destes mecanismos, foi ajustada a curva do dispositivo de 20 W, em um gráfico log-log (Figura 4.16). A relação que descreve o comportamento elétrico é da forma $I \propto V^{m+1}$.

No gráfico 4.16 b. é possível determinar três regiões distintas de transporte de cargas: nas duas primeiras, de 0 a 2 e de 5 a 10V, $m = 0$, caracterizando uma condução ôhmica (como descrito na equação (2.3)). Para tensões maiores que 10V, observa-se uma terceira região com $m = 7$ caracterizada por uma condução limitado pela presença de armadilhas (TCL-equação (2.5)). Este valor da região TCL está em pleno acordo com valores

encontrados na literatura, onde se reporta $m=\pm 8$ para dispositivos OLED (convencionais) baseados em Alq_3 [70].

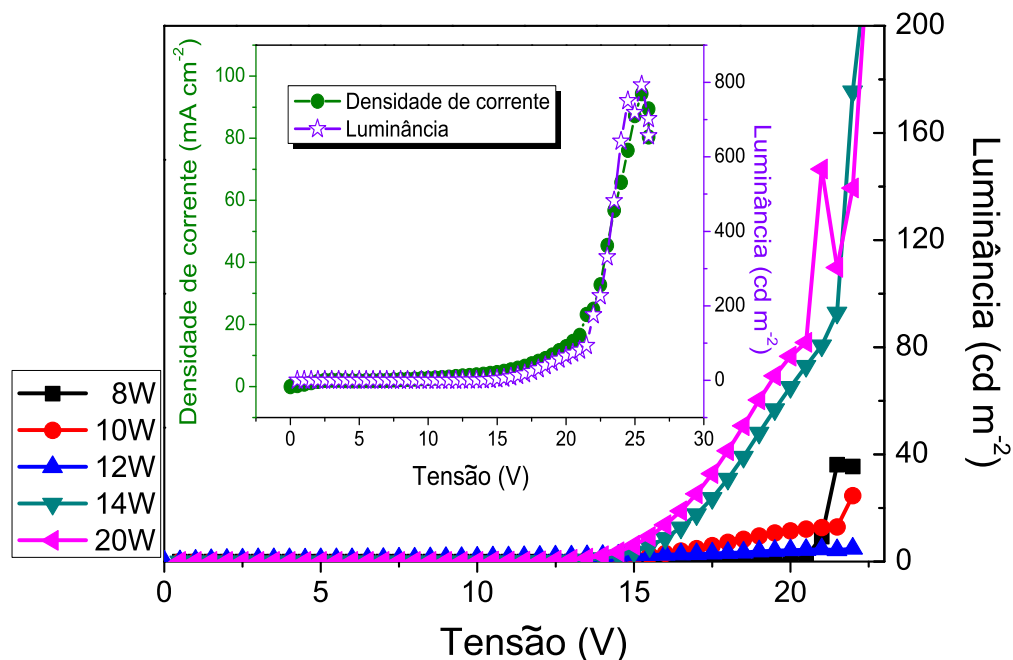


Figura 4.15: Característica L-V para IOLEDs fabricados com ITO depositado a diferentes potências. Inserido: curvas J-V e L-V para o IOLED com ITO depositado a 14 W.

No gráfico também se destacam duas seções (figura 4.16 a. e figura 4.16 c.), na primeira (c.), de 0 a 2V, o dispositivo experimenta um processo de cura. Neste processo (que será discutido na caracterização elétrica dos TOLEDs) a corrente aumenta linearmente até 2V e em seguida diminuiu que sugere um aumento na resistência. O aumento na resistência, possivelmente é gerado pela desativação de caminhos de condução (de menor comprimento) pela passagem de corrente, como está esquematizado na seção (c.) da figura 4.16. Na deposição de ITO sobre a camada orgânica se produz uma interface rugosa (como foi visto nas imagens de FIB, figura 4.7), que ocasiona variações locais na distância entre os eletrodos. Com a passagem de corrente, os caminhos de condução de menor comprimento são queimados e a condução é efetuada nos caminhos de maior comprimento. Em seguida, conforme aumenta a tensão, o dispositivo apresenta em suas características elétricas o comportamento exponencial esperado neste tipo de dispositivos (parte a. da figura 4.16).

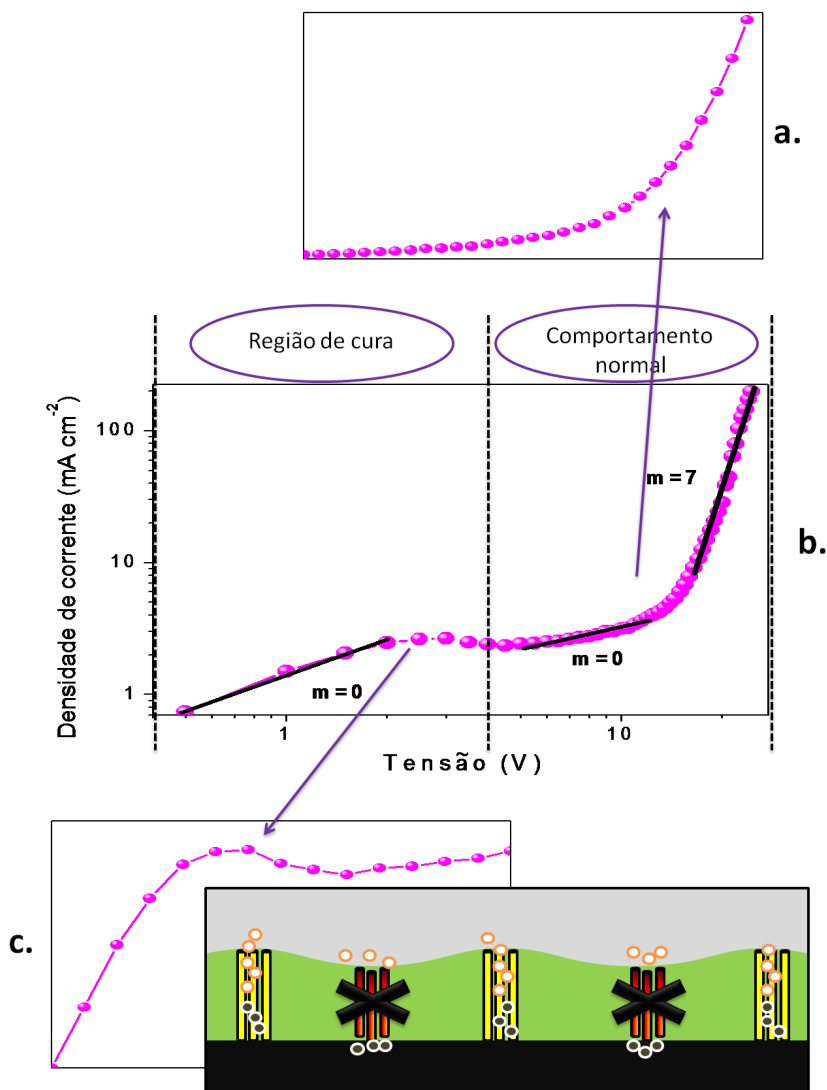


Figura 4.16: Característica J-V em escala logarítmica para estudo das propriedades de transporte dos IOLEDs.

Para efeitos comparativos (Figura 4.17), foram fabricados (conforme necessário) cinco dispositivos com arquiteturas diferentes. Este estudo visa comparar as características elétricas de OLEDs e IOLEDs, e assim, determinar se a deposição de ITO por sputtering afeta o desempenho do dispositivo invertido.

- **Dispositivo 1.** *IOLED*. Al(120nm) / Alq₃(50nm) / β NPB(25nm) / CuPC(12nm) / ITO dep. a 20 W(100nm).
- **Dispositivo 2.** *OLED (ITO comercial)*. ITO comercial(160nm) / CuPC(12nm) / β NPB(25nm) / Alq₃(50nm) / Al(120nm).
- **Dispositivo 3.** *OLED (ITO dep. 20W)*. ITO dep. a 20 W (100nm) / CuPC(12nm) / β NPB(25nm) / Alq₃(50nm) / Al(120nm).

- **Dispositivo 4.** IOLED (160nm de ITO). Al(120nm) / Alq₃(50nm) / β NPB(25nm) / CuPC(12nm) / ITO dep. a 20 W(160nm).
- **Dispositivo 5.** IOLED (com LiF). Al(120nm) / LiF(1nm) / Alq₃(50nm) / β NPB(25nm) / CuPC(12nm) / ITO(100nm).

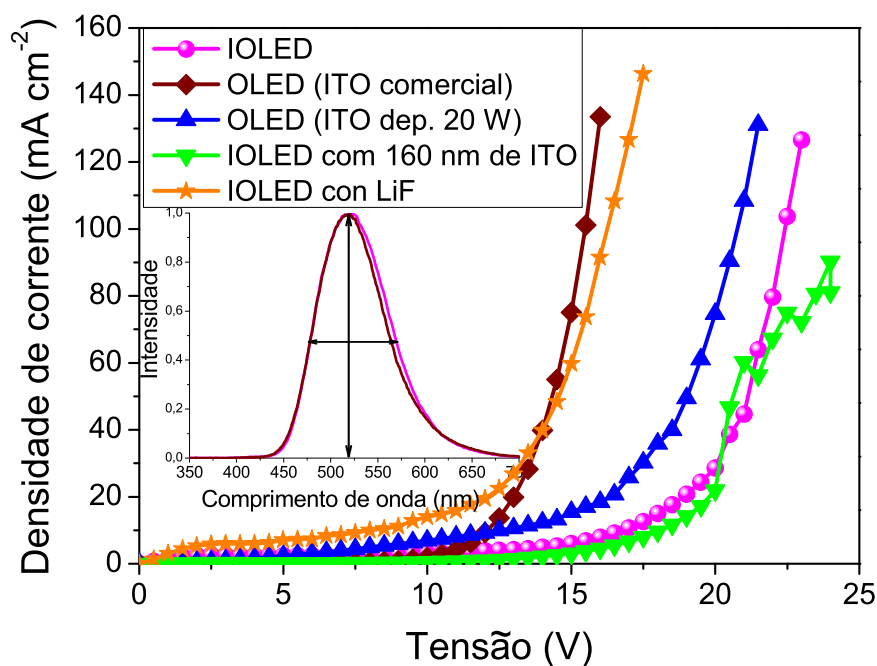


Figura 4.17: Comparação das características J-V entre o IOLED e outros dispositivos. Inserido: Comparação da EL entre um IOLED e um OLED baseados em Alq₃.

Primeiramente foram comparados os dispositivos 1 e 2. Como se observa na Figura 4.17, a tensão necessária para que o OLED se ligue é menor que a apresentada no IOLED. No entanto, a diferença das características dos filmes de ITO (como por exemplo a espessura, 160 nm para o ITO comercial e 100 nm para o ITO depositado) não permite fazer uma comparação direta entre estes dispositivos. Por isso, o dispositivo 3 foi fabricado. Os dispositivos 1 e 3 possuem exatamente as mesmas camadas mas com a ordem invertida. Nas curvas J-V dos dispositivos, azul para o OLED e rosa para o IOLED, observa-se que a diferença entre as características de ambos, como por exemplo: tensão de ligado, é menor. Porém, o comportamento do OLED continua sendo melhor, o qual pode ser consequência de duas razões: (1) os eletrodos metálicos (Al em nosso caso) conseguem injetar elétrons mais eficientemente quando são depositados diretamente sobre a camada de material orgânico, e não quando

o material orgânico é depositado sobre eles, (2) o dano inevitável gerado nas camadas orgânicas no processo de sputtering.

O dispositivo 4 foi fabricado visando melhorar as características elétricas do dispositivo 1. Isto se realizaria aumentando a espessura de ITO de 100 para 160 nm, pois esta espessura é utilizada tipicamente em filmes de ITO comerciais. Entretanto, o resultado deste dispositivo não foi o esperado (curva verde). O baixo rendimento deste dispositivo ratifica o resultado de que o tempo de deposição do ITO influi fortemente nos danos produzidos na camada orgânica. Por fim, foi fabricado o dispositivo 5, com o objetivo de melhorar o comportamento elétrico do dispositivo 1 sem mudar as características da deposição do ITO. Para este fim, adicionou-se uma fina camada (~ 1 nm) de Fluoreto de Lítio (LiF) entre as camadas de Al e Alq₃. Vários trabalhos na literatura mostram que com a inclusão de uma fina camada de LiF (0,1-1,0 nm) entre o Al e Alq₃, há uma sensível melhora nas características de J-V e um aumento da eficiência na EL em comparação àqueles construídos, somente com o catodo de Al[71]. O dispositivo 5 apresenta os melhores resultados nas curvas J-V dentre os IOLEDs. Com isto, comprova-se que, apesar de não ser possível obter dispositivos invertidos e convencionais, com os mesmos componentes, que forneçam os mesmos resultados, sim é possível fabricar dispositivos invertidos eficientes, melhorando sua arquitetura. A comparação da EL entre um dispositivo convencional e um dispositivo invertido é apresentada inserida na figura. Nesta, observa-se que não existe diferença alguma entre os picos e a largura média de emissão (correspondente ao Alq₃) dos dois dispositivos.

O mecanismo de injeção de cargas nos dispositivos pode ser determinado a partir de gráficos utilizando dados de densidade de corrente (J) e tensão (V), de acordo com os modelos teóricos descritos através das equações 2.1 e 2.2. Para uma injeção controlada por emissão termiônica (eq.2.2), os dados devem se ajustar linearmente a um gráfico V vs. $\log(J)$. Já no caso da injeção por tunelamento (eq. 2.1), descrita pelo modelo de Fowler-Nordheim, o ajuste linear é realizado num gráfico $\frac{1}{V}$ vs. $\log(\frac{J}{V^2})$ [70]. Os dispositivos produzidos neste trabalho apresentam injeção por tunelamento, conforme pode ser observado na Figura 4.18, que apresenta o ajuste realizado para os seguintes dispositivos: IOLED; OLED com ITO depositado a 20 W com espessura 100nm; e OLED com ITO comercial (160nm). Nesta figura, é possível distinguir duas regiões distintas (p e n). Na primeira região (p), a injeção é governada por buracos, já na segunda (n), a injeção é predominantemente de elétrons [49]. No OLED fabricado com ITO comercial, a contribuição de buracos se mantém para tensões menores que para os outros dispositivos. Para o OLED do ITO

depositado, os buracos são majoritários para a faixa entre 2 e 6 V. Acima de 6V, os elétrons são majoritários. A faixa de injeção para o IOLED e o OLED de ITO depositado a 20W, são as mesmas, os buracos são majoritários entre 2 e 14V e os elétrons só entram com tensões acima de 15V. Ou seja, as diferenças do processo de injeção entre um IOLED e um OLED está relacionada com a diferença do ITO utilizado (como, por exemplo, o número de portadores) e não com as barreiras de potencial das interfaces.

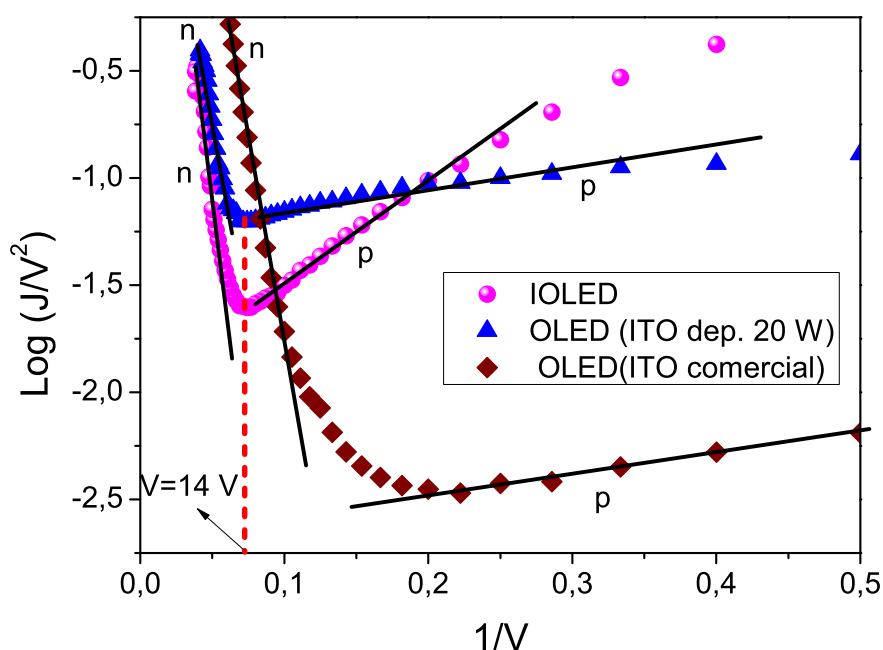


Figura 4.18: Ajuste do modelo de injeção por tunelamento ($\frac{1}{V}$ vs. $\text{Log}(\frac{J}{V^2})$) para as características elétricas de um IOLED, OLED com ITO depositado a 20 W e um OLED com ITO comercial. As duas regiões determinam a predominância da carga injetada (n ou p)

IOLED crescidos sobre Silício e Papel

Como foi descrito na seção de procedimentos experimentais, os IOLEDs foram crescidos inicialmente sobre substratos de vidro. No entanto, a fabricação de dispositivos invertidos é realizada sobre substratos opacos. Portanto, depois da caracterização dos IOLEDs crescidos sobre vidro, foram fabricados dispositivos invertidos sobre Silício (Si) e papel (*photo paper - brilliant glossy da Canson*). Na Figura 4.19, é apresentada a fotografia de um IOLED (com ITO depositado a 20 W) crescido sobre Si, acompanhado de sua curva I-V e espectro de EL. Como se observa, a curva que descreve o comportamento elétrico do dispositivo é similar à apresentado no IOLED crescido sobre vidro.

O dispositivo fabricado sobre papel, apresentou problemas com a temperatura na qual os dispositivos operam. Para baixas tensões (até 6 V) o comportamento foi normal (aumento da corrente em função da tensão), entretanto, quando aumentou-se a tensão para valores acima de 7 V o substrato de papel iniciou-se a queimar, antes que o dispositivo ligasse. Para dissipar um pouco esta energia térmica gerada no passo de corrente pelo dispositivo, um filme de Sílica (dióxido de silício SiO_2) de 200 nm foi depositado (via pulverização catódica) sobre o substrato de papel. Depois da deposição do SiO_2 , os materiais do IOLED foram depositados normalmente. Com este dispositivo, conseguiu-se aumentar a tensão o suficiente para que o dispositivo ligasse, porém, 2 V depois de ligar, o papel de novo se queimou. Na Figura 4.20, são apresentadas 3 fotografias deste IOLED sob papel: 1. dispositivo desligado, 2. dispositivo ligado e 3. dispositivo quando inicia a queimar-se. Para o funcionamento deste dispositivo, precisa-se gerar um sistema de dissipação de calor.

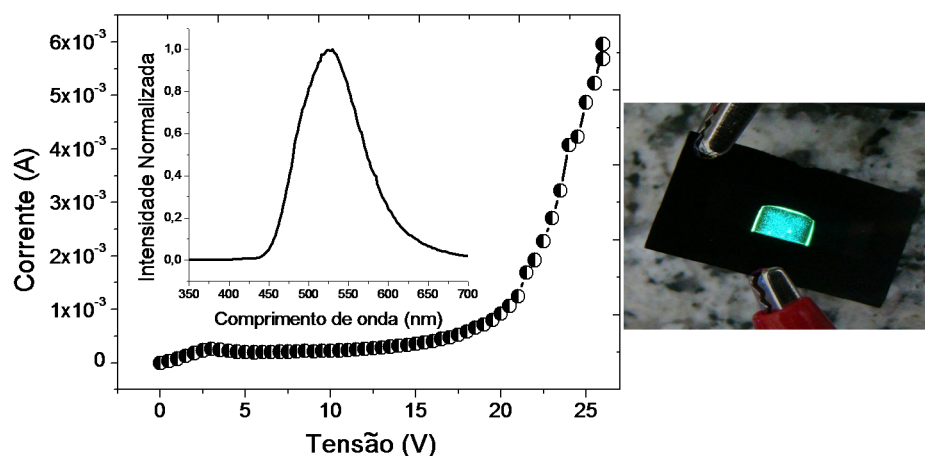


Figura 4.19: Esquerda: curva I-V e EL de um IOLED crescido sobre Si, direita: fotografia do dispositivo em operação.

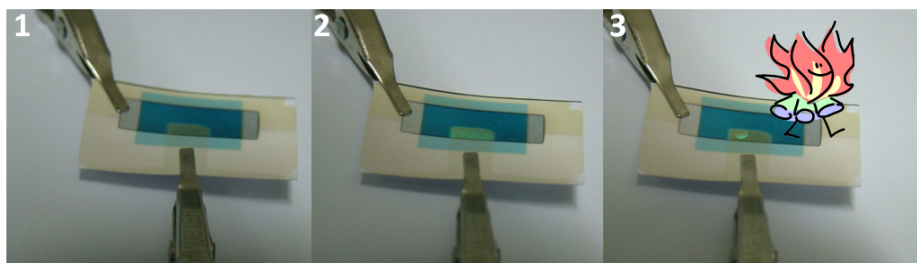


Figura 4.20: Fotografias de um IOLED crescido sobre papel. Da esquerda para direita: 1. dispositivo desligado, 2. dispositivo ligado e 3. dispositivo quando inicia a queimar-se.

4.3 TOLEDs

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização realizada sobre os dispositivos transparentes e os filmes finos de Al utilizados em sua arquitetura. Nos dispositivos transparentes produzidos, a injeção de elétrons é realizada por uma bicamada composta de um filme muito fino de Al (5-10nm) e um filme de ITO de 100 nm sobre ele. Na fabricação dos dispositivos utilizou-se ITO depositado a 20 W, visto que as deposições realizadas com esta potência não danificam fortemente os dispositivos. No caso dos IOLEDs, uma camada de CuPC protege adequadamente as camadas do dispositivo, por isso, era esperado que uma camada de Al também o fizesse. No entanto, observou-se que alguns dos dispositivos fabricados apresentaram curto circuito quando foram testados, evidenciando problemas nas características do filme de Al. Para se determinar o motivo do curto, filmes de Al foram analisados.

4.3.1 Filmes finos de Al

Na deposição de filmes de Al, parâmetros de deposição como: taxa de deposição e espessura, controlam em alto grau as características dos filmes como a morfologia e a superfície. Nas Figuras 4.21 e 4.22 são apresentadas imagens topográficas (por microscopia de força atômica) de filmes de Al crescidos sobre Si. As características de deposição dos filmes estão indicadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características da deposição dos filmes de Al em estudo, onde T é a taxa de deposição e t é a espessura.

Figura	a	b	c
4.21	$T=2\text{\AA}/s$, $t=5\text{nm}$	$T=2\text{\AA}/s$, $t=8\text{nm}$	$T=2\text{\AA}/s$, $t=15\text{nm}$
4.22	$T=1\text{\AA}/s$, $t=10\text{nm}$	$T=4\text{\AA}/s$, $t=10\text{nm}$	$T=10\text{\AA}/s$, $t=10\text{nm}$

Para as imagens da Figura 4.21, a taxa de deposição se manteve constante em $2,0 \pm 0,1 \text{\AA}/s$ e a espessura foi variada. Nesta figura, é possível observar que aumentando a espessura do filme, aumenta-se também o tamanho dos grãos. Isto faz com que dispersão da medida seja maior (figura 4.21 d). Para esta faixa de espessuras, superfícies mais rugosas são produzidas em filmes mais espessos.

Na Figura 4.22, a espessura se manteve constante e a taxa foi variada. Foram testadas taxas de 1,0 , 4,0 e $10,0 \pm 0,1 \text{\AA}/s$ para um filme de 10nm de

espessura. Nas imagens b ($4,0 \pm 0,1 \text{ \AA/s}$) e c ($10,0 \pm 0,1 \text{ \AA/s}$), observam-se partículas maiores (brancas) que estão representadas pela região em destaque nos gráficos e e f respectivamente. Para taxa de $1,0 \pm 0,1 \text{ \AA/s}$, isto não foi observado, indicando que a superfície obtida é mais homogênea. Ou seja, para nossa faixa de estudo, a rugosidade dos filmes de alumínio aumenta conforme a taxa ou a espessura é aumentada.

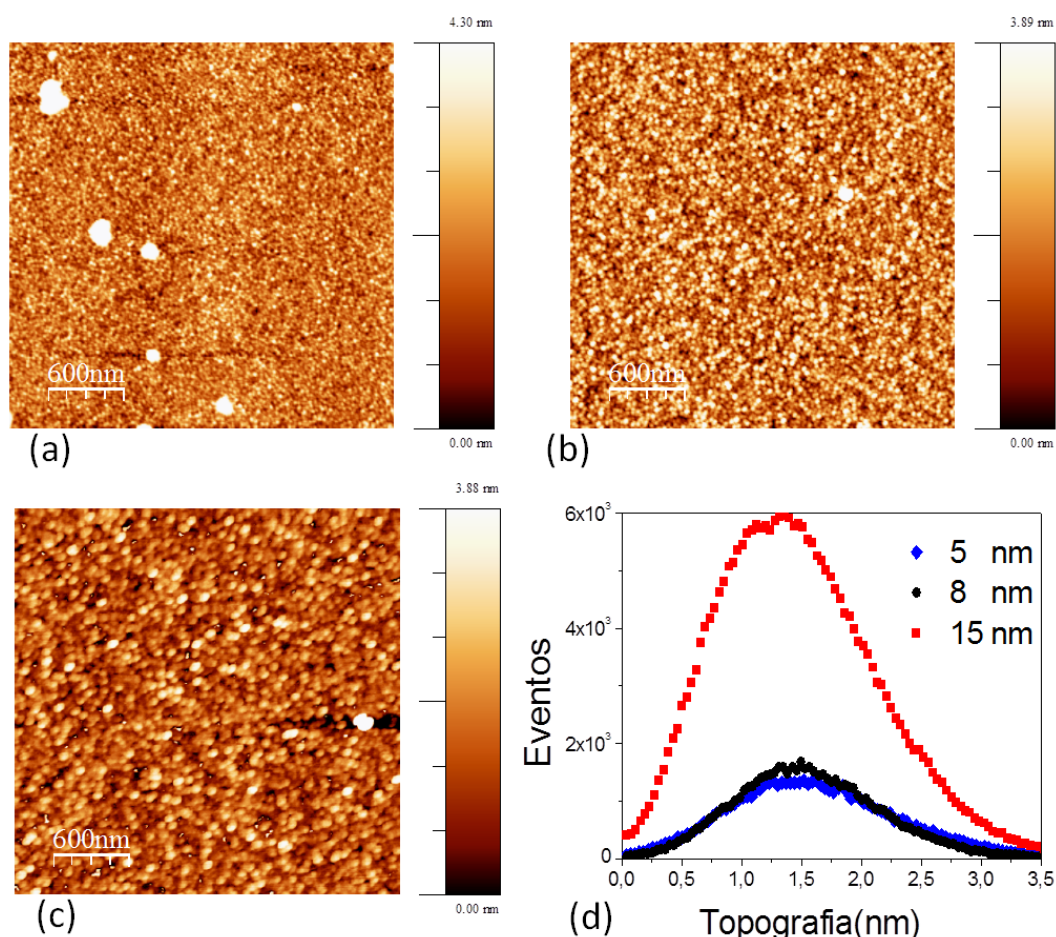


Figura 4.21: Imagens topográficas AFM de filmes de Al de 5, 8 e 15 nm.

O aumento da rugosidade conforme aumenta a taxa é reportado na literatura [72], no entanto, também é reportada a geração de furos de grande diâmetro num filme de 20 nm (depositado a uma taxa de $1,5 \pm 0,5 \text{ \AA/s}$). Estes furos desaparecem totalmente para espessuras acima de 50 nm. Nestes trabalho, furos nos filmes não foram evidenciados em nenhuma imagem AFM. Para confirmar isto, análises de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas.

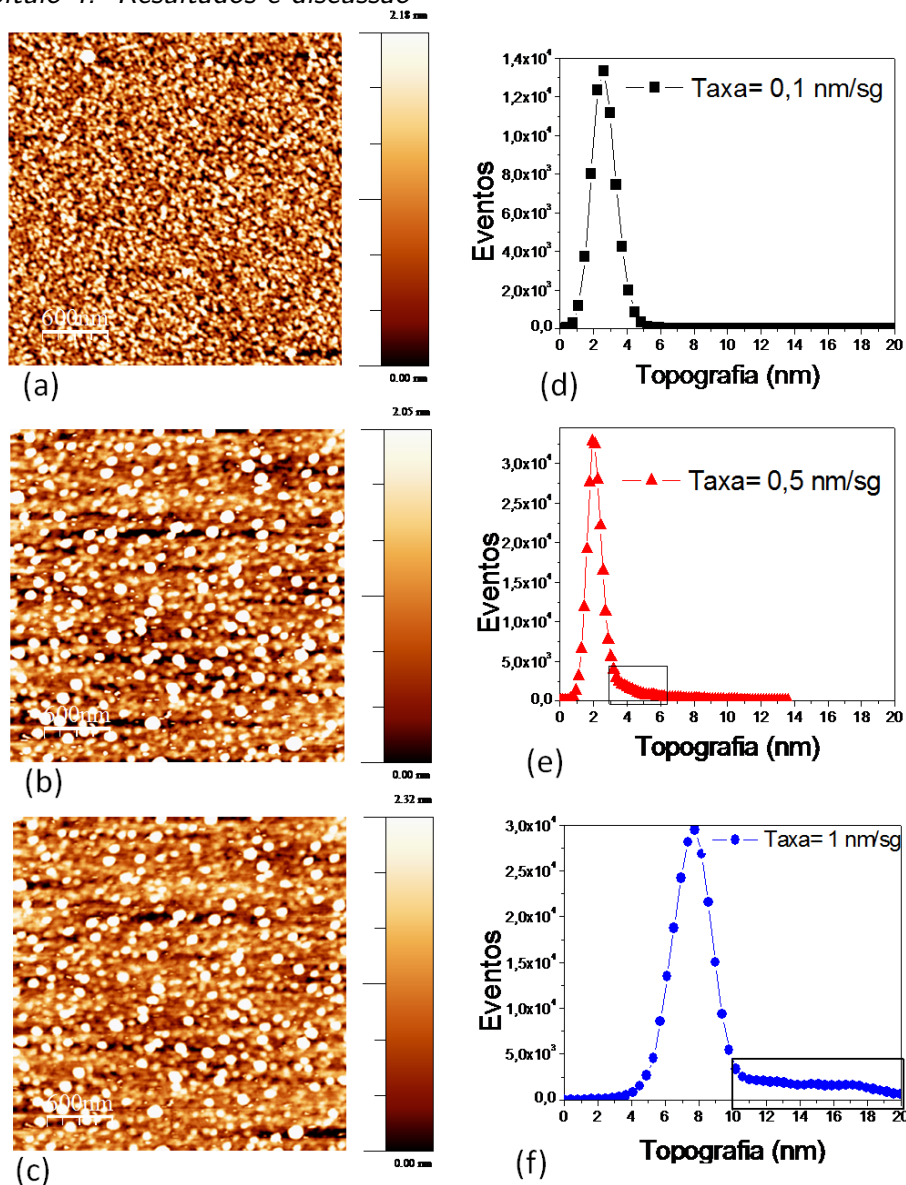


Figura 4.22: Imagens topográficas de AFM dos filmes.

Na Figura 4.23, são apresentadas duas imagens MEV, a primeira (a.) um filme de 5 nm e a segunda (b.) um filme de 10 nm, ambos depositados com uma taxa de 1 Å/s. Nestas imagens, observa-se uniformidade na superfície e ausência de buracos na extensão do filme. Nas imagens se destaca o aumento do tamanho do grão, já visto anteriormente nas imagens de AFM. As análises das imagens apresentadas anteriormente indicam que o motivo do curto nos TOLEDs pode estar relacionado com a taxa deposição do filme Al e não à geração de buracos no filme. Altas taxas de deposição produzem filmes com superfície mais rugosa. A rugosidade da superfície de um eletrodo num dispositivo, leva à geração de campos elétricos não uniformes e em consequência a curtos.

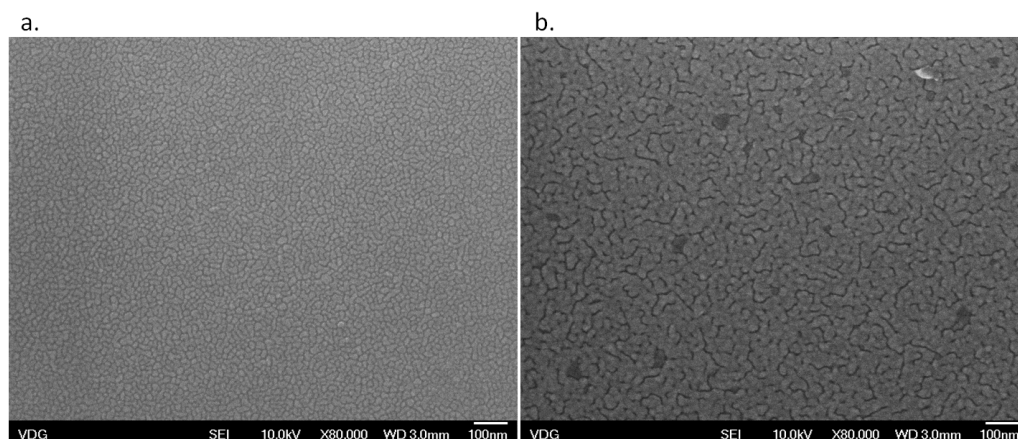


Figura 4.23: Imagens MEV de filmes de Al de 5 nm (a) e 10 nm (b).

Para determinar a relação entre a espessura e a transmitância dos filmes de Al, e ter uma estimativa dos limites de transmitância dos TOLEDs, filmes finos de Al foram depositados sobre vidro. As deposições foram realizadas sobre vidro (e não sobre quartzo), pois é este tipo de substrato usualmente utilizados para produzir o dispositivo. Espessuras de 5, 6, 8 e 10 $\pm$ 1 nm foram testadas.

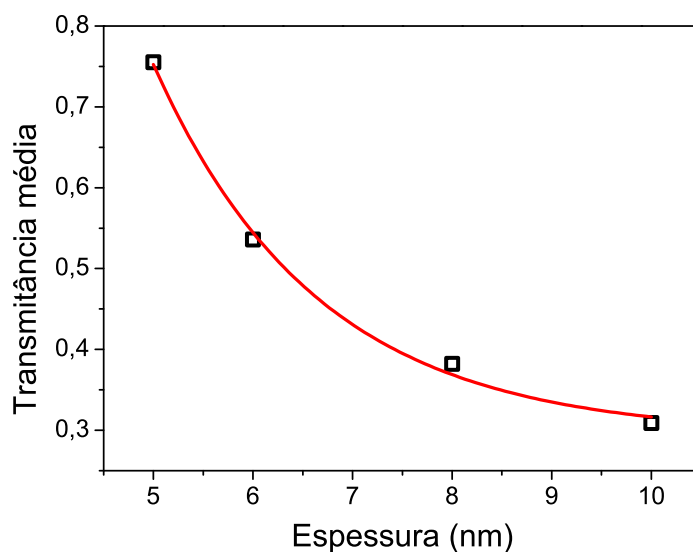


Figura 4.24: Transmitância de um filme de Al em função de sua espessura.

Na figura 4.24, é apresentada a transmitância média num range entre 300 e 800 nm, para filmes de Al depositados com uma taxa de $1,0 \pm 0,2$ Å/s. A transmitância dos filmes de Al diminui exponencialmente conforme aumenta a espessura, numa relação da forma:

$$T \propto e^{-t}$$

onde T é a transmitância e t é a espessura. Este comportamento prevê uma diferença notável na transparência de dispositivos realizados com filmes de Al de 5 a 10 ± 1 nm.

4.3.2

Caracterização dos dispositivos

Foram fabricados dispositivos transparentes sobre vidro. A arquitetura utilizada foi a seguinte:

$$\boxed{ITO(160\text{nm})/\beta NPB(25\text{nm})/Alq_3(50\text{nm})/Al(t\text{ nm})/ITO_{P=20W}(100\text{nm})}$$

com $t = 5, 7$ e 10 ± 1 nm. No estudo dos TOLEDs, a potência de deposição do ITO foi a mesma para todos os dispositivos (20 W), esta potência foi escolhida por apresentar os melhores resultados nos IOLEDs. O Al foi depositado a uma taxa de $0,9 \pm 0,1$ Å/s, visando a obtenção de filmes mais homogêneos, pois, como foi visto acima, filmes muito finos de Al apresentem menor rugosidade, quando são depositados com taxas baixas. Neste dispositivo, não foi utilizado CuPC, pois as camadas deste material são opacas, que afetaria a transmitância total do TOLED.

Ainda que os dispositivos transparentes terem funcionado, observou-se que inicialmente todos os dispositivos apresentaram curto. Para pequenas tensões, os dispositivos tinham valores de corrente muito mais altos (para 2V uma corrente de 16mA) em comparação com os dispositivos convencionais (para 2V uma corrente da ordem de μA). Apesar do alto valor de corrente no dispositivo, nenhuma evidencia de dano sobre o mesmo foi observada. Por isso, na excursão da curva J-V, maiores valores de tensão foram aplicados sobre os dispositivos (Figura 4.25).

O TOLED foi submetido a cinco excursões consecutivas nas quais o valor final de tensão aplicado foi aumentado gradativamente. Na primeira excursão, o valor máximo de corrente estabelecido foi de 16mA, já para o segundo teste foi de 30mA. Com tensões de 3 e 4,5 V para a primeira e segunda excursões respectivamente, o dispositivo atinge os limites de corrente. Este comportamento evidentemente sugere que o dispositivo está em curto circuito. Para a terceira excursão, o limite de corrente foi novamente aumentado, uma queda abrupta de corrente foi produzida após 5V e emissão de luz foi produzida. Na medida em que a tensão aplicada sobre o dispositivo foi aumentada, o dispositivo sofreu um processo de "cura". Na quarta e quinta excursões, o dispositivo apresentou um comportamento elétrico normal de um dispositivo

OLED convencional. Em excursões seguintes, o comportamento elétrico foi uma constante, com valores de corrente de no máximo 0,5mA.

Todos os dispositivos transparentes apresentaram este comportamento de abertura do curto circuito através da passagem de altos valores de corrente. Esse comportamento sugere a formação de caminhos de condução microscópicos através das camadas orgânicas durante a operação do dispositivo. Com a aplicação de correntes altas, os caminhos são queimados e o curto é aberto. A existência desses caminhos pode indicar que não há planaridade em uma ou ambas interfaces orgânica/eletrodo o que leva a campos elétricos não uniformes através do dispositivo [73]. As características morfológicas da superfície do eletrodo Al/ITO, pode gerar variações locais na distância entre os eletrodos, levando a diferenças na intensidade de campo elétrico e, assim, na densidade de corrente. Ou seja, durante o processo de "cura", o dispositivo desativa caminhos de condução local, para se produzir condução uniforme por toda a extensão do dispositivo.

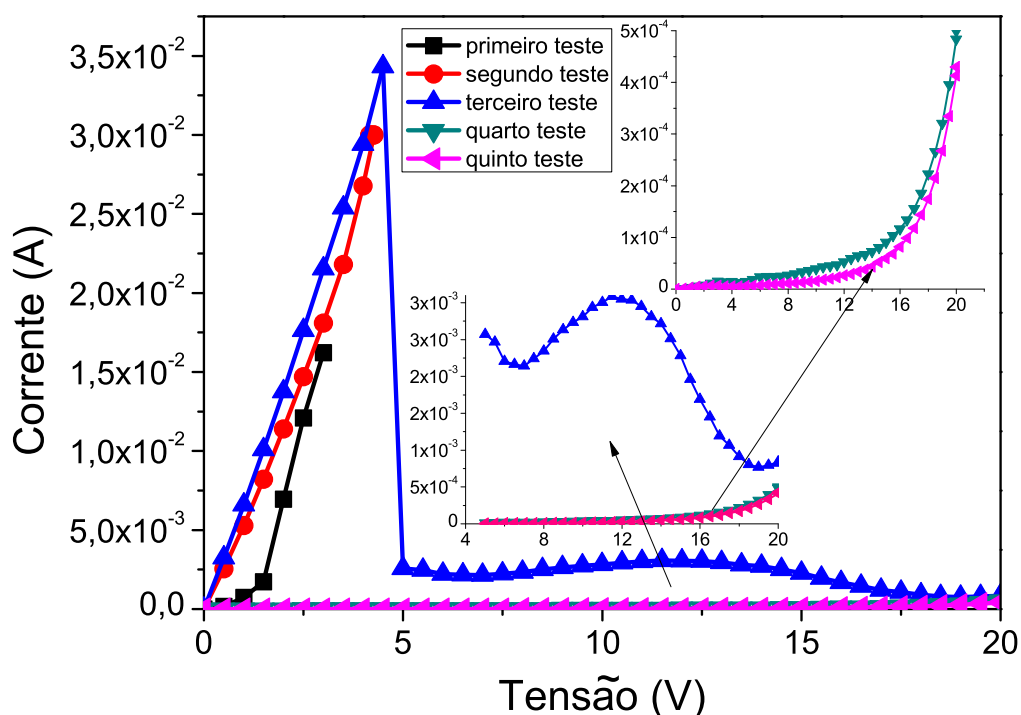


Figura 4.25: Processo de "cura" sofrido pelos TOLEDs.

Os espectros de transmitância dos TOLEDs são apresentados na Figura 4.26. O dispositivo construído com a camada de alumínio de espessura 5 ± 1 nm possui uma transmitância média de 70%. As curvas para os dispositivos fabricados com filmes de Al de 7 e 10 ± 1 nm também são apresentadas.

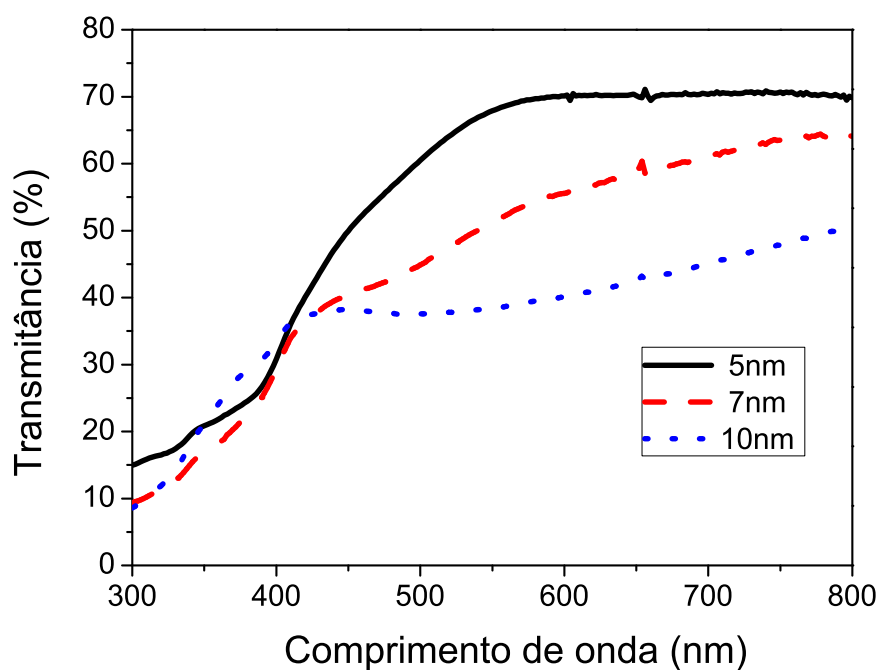


Figura 4.26: Transmitância de TOLEDs com espessura (t) para o Al de 5, 7 e 10 ± 1 nm.

Eletroluminescência

A Figura 4.27 mostra o espectro de eletroluminescência (EL), através do substrato e através do eletrodo Al/ITO, de TOLEDs fabricados com diferentes espessuras de Al.

O espectro de emissão através do substrato é semelhante ao obtido para um dispositivo convencional baseado em Alq_3 , os quais possuem um pico de emissão em 525 nm. O pico do espectro através do eletrodo Al/ITO, desloca-se para o vermelho em torno de 10 nm. Isto é devido à filtragem da luz efetuada pelo filme de Al [17].

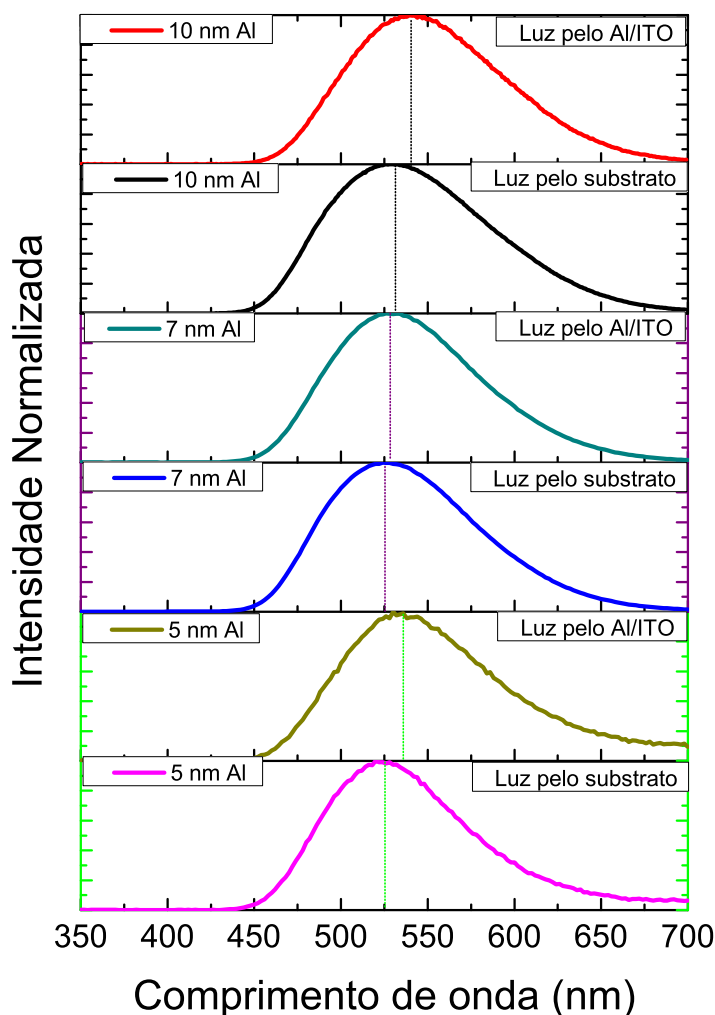


Figura 4.27: Espectro de eletroluminescência (EL) do Alq₃ para TOLEDs com diferente espessura de Al.

Medidas Densidade de corrente vs. Tensão e Luminância vs. Tensão

As características elétricas dos TOLEDs são apresentadas na Figura 4.28.

Na Figura, as curvas J-V em uma escala logarítmico para o estudo do transporte nos dispositivos transparentes. As características elétricas também foram comparadas com as de um OLED convencional de arquitetura: ITO(160nm) / β NPB(25nm) / Alq₃(50 nm) / Al(120nm). Os dispositivos apresentam uma razão de proporcionalidade do tipo:

$$j \propto V^{m+1},$$

onde j é a densidade de corrente e V a tensão.

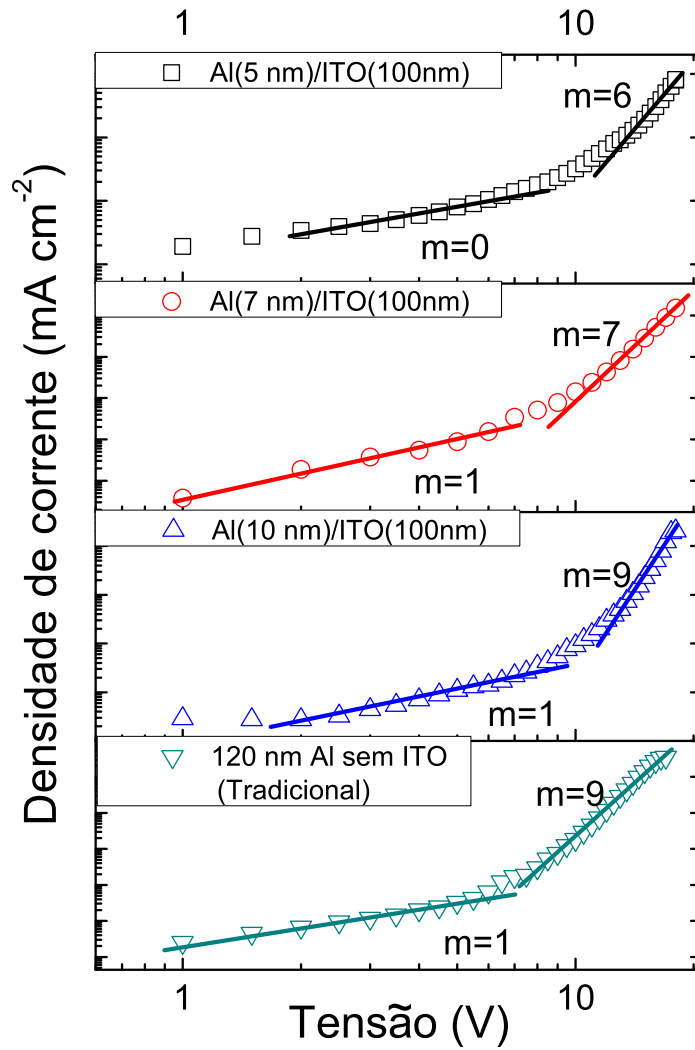


Figura 4.28: Característica J-V em escala logarítmica para estudo das propriedades de transporte dos TOLEDs.

No gráfico, pode-se observar duas regiões definidas para todos os dispositivos. A primeira região de transporte é igual para o OLED convencional e os TOLEDs de 7 e 10 nm (de espessura para filme de Al), e diferente para o TOLED de 5 nm. O TOLED de 5 nm, na primeira região, mostra um processo de condução ôhmico com $m \simeq 0$ (como descrito na equação (2.3)). Os outros dispositivos apresentam condução de corrente limitada por carga espacial com $m \simeq 1$. Para a segunda região de transporte, se evidencia aumento na dependência da lei de potências conforme aumenta a espessura do filme de Al. O processo de transporte encontra-se num regime de condução limitado pela presença de armadilhas (TCL- equação (2.5)). Valores de $m = 6, 7$ e 9 foram obtidos para dispositivos fabricados com filmes de Al de 5, 7 e

10 ± 1 nm respectivamente. Mesmo que todos os dispositivos tendo a camada de Alq_3 com as mesmas características, o valor de m varia pelas qualidades de injeção do cátodo. Contatos com baixa capacidade de injeção podem levar a desvios significativos do comportamento do regime TCL [70]. Da teoria TLC (equação (2.5)) é possível determinar a energia característica das armadilhas E_T , da forma:

$$E_T = mkT,$$

onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Para $m = 6, 7$ e 9 , tem-se (a temperatura ambiente) $E_T = 0,15, 0,17$ e $0,23\text{eV}$ respectivamente. A energia característica das armadilhas abaixo do nível de LUMO, para os TOLEDs baseados em Alq_3 , aumenta quando a espessura do filme de Al aumenta também. O comportamento elétrico do TOLED de 10 nm e do OLED convencional é semelhante, no entanto, é clara a diferença na tensão de operação. O pequeno incremento na tensão de operação pode ser devido à resistência adicional da interface Al/ITO gerada pelas barreiras formadas da oxidação do Al durante a deposição do ITO[55].

Na Figura 4.29, apresentam-se as curvas de luminância em função da tensão dos dispositivos fabricados.

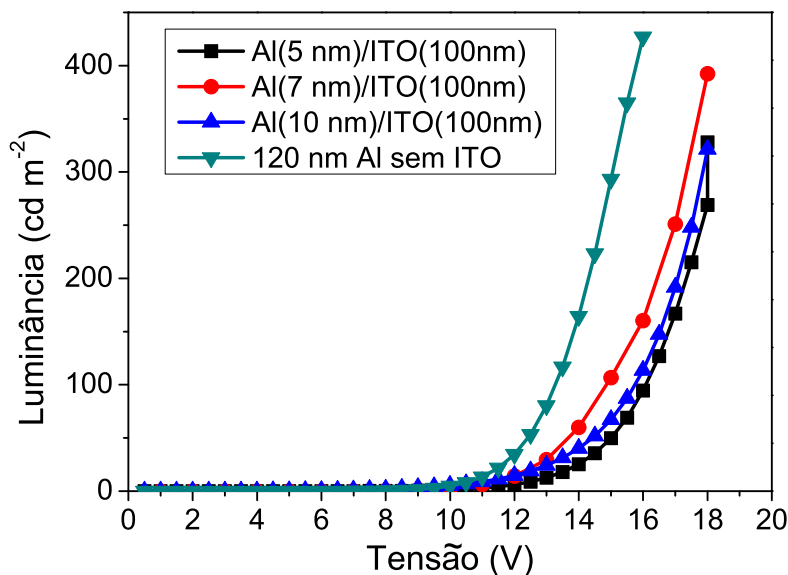


Figura 4.29: Comparação das característica L-V entre um OLED e TOLEDs com diferente espessura para o Al.

No dispositivo OLED, a luminância aumenta mais rapidamente, no entanto, a diferença entre este dispositivo e os dispositivos transparentes (para

atingir aos valores máximos de luminância) é de somente 3 V. Luminância de 390 cd/m² foi obtida pelo TOLED fabricado com 7 nm de Al. Valor este que difere em 60 cd/m² do valor máximo de luminância do OLED.

Para determinar o mecanismo de injeção de carga nos TOLEDs (e como foi realizado no estudo dos IOLED), os dados de densidade de corrente e tensão são expressos em termos do mecanismo de injeção por tunelamento (eq. 2.1). Na Figura 4.30 é apresentado o ajuste realizado pelo modelo de injeção por tunelamento para um OLED e para TOLEDs com diferente espessura de Al.

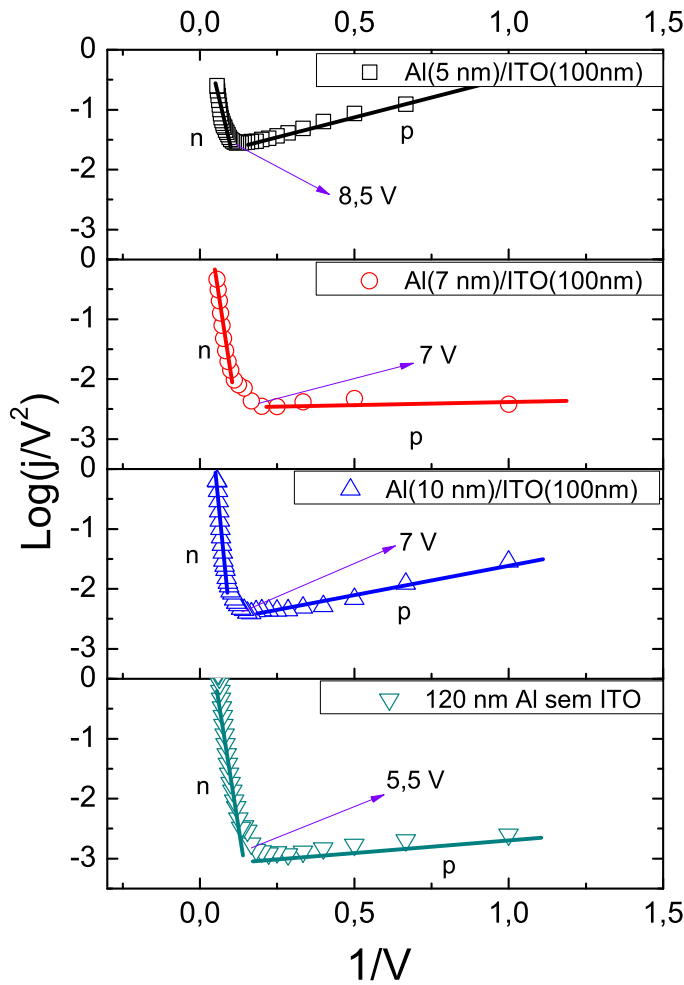


Figura 4.30: Ajuste do modelo de injeção por tunelamento ($\frac{1}{V}$ vs. $\text{Log}(\frac{j}{V^2})$) para as características elétricas de um OLED e TOLEDs com diferente espessura para o Al. As duas regiões determinam a predominância da carga injetada (n ou p).

Nesta figura, e para todos os dispositivos, é possível distinguir duas regiões distintas (n e p) de injeção. Na primeira região (p) a injeção é governada por buracos, já na segunda (n), a injeção é predominante de elétrons [49]. Aqui, observa-se como é mais eficiente a injeção de elétrons num OLED que no caso

de um TOLED. O dispositivo OLED só precisa de 5,5 V para que os elétrons sejam injetados ao sistema, diferentemente dos TOLEDs (de 7 e 10 ± 1 nm de Al), onde os buracos são majoritários para o range entre 2 e 7 V e só para valores acima de 7 V os elétrons são majoritários. Para o TOLED de 5 ± 1 nm de Al, a tensão mínima de injeção de elétrons é ainda maior: 8,5 V. porém, as características elétricas apresentadas pelos dispositivos transparentes não diferem significativamente das apresentadas por um dispositivo convencional.

Fotografias dos TOLEDs

Na Figura 4.31, são apresentados dois dos dispositivos fabricados. Nas fotografias observa-se como o logotipo da PUC e o logotipo de nosso grupo são claramente vistos embaixo dos dispositivos. Quando aplica-se tensão, somente a região do substrato onde se encontra o dispositivo eletroluminesce. A faixa amarelada que se observa (mais claramente nas fotografias do logotipo do grupo) no meio do substrato é devida ao filme fino de Al.

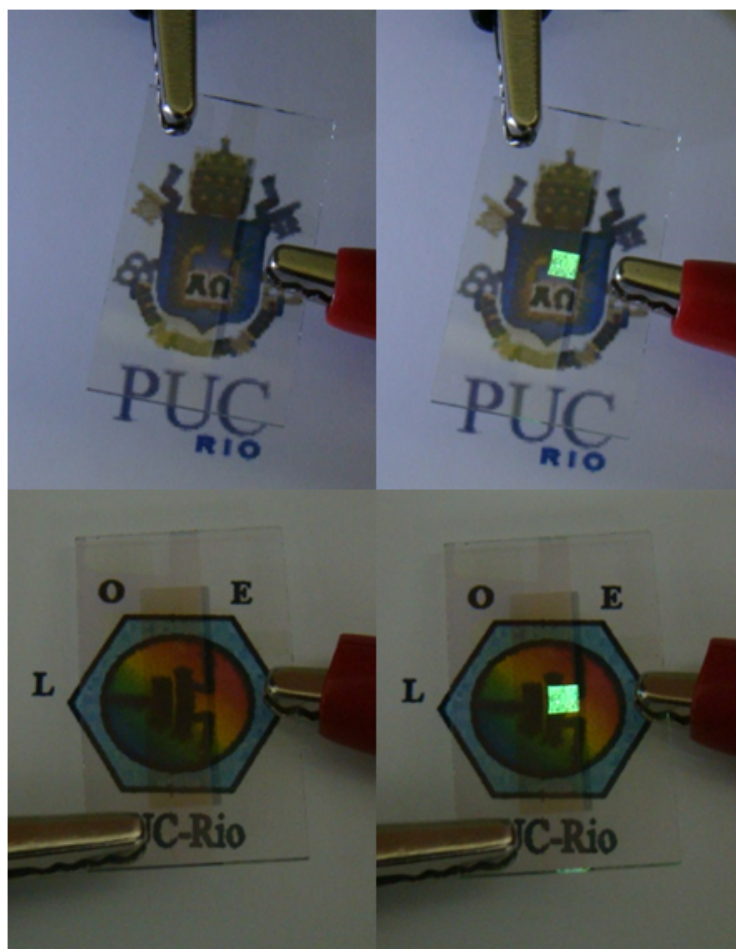


Figura 4.31: Fotografias de TOLEDs em funcionamento.