

2

Aspectos Teóricos

Este capítulo está dividido em três seções. Na primeira serão expostas as características gerais dos dispositivos OLEDs. A seguir, serão apresentadas as propriedades do Óxido de Índio dopado com Estanho (ITO) e o seu método de deposição. Por fim, são descritas as características dos dispositivos IOLEDs e TOLEDs.

2.1

Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz - OLEDs

2.1.1

Semicondutores Orgânicos

No início da década de 70, polímeros com significativa capacidade de conduzir eletricidade foram produzidos. Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, conseguiu obter materiais orgânicos com alta condutividade elétrica (10^5 Sm^{-1}), os quais denominou semicondutores orgânicos.

Um semicondutor orgânico, é um composto que possui propriedades semelhantes aos semicondutores inorgânicos, como por exemplo: existência de uma banda de energia proibida e condução de buracos e elétrons. Existem dois tipos de semicondutores orgânicos dependendo do tipo de portadores majoritários de carga que possuam. Tipo p (buracos como portadores de carga majoritária) e tipo n (elétrons como portadores de carga majoritária). Os semicondutores orgânicos podem ser divididos em duas grandes famílias: os oligômeros e os polímeros π -conjugados. Seu mecanismo de condução é efetuado principalmente através de saltos "hopping" dentro dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO-*Highest Occupied Molecular Orbital*) e dos orbitais desocupados de mais baixa energia: (LUMO-*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). O HOMO e o LUMO dos semicondutores orgânicos são equivalentes à banda de valência e de condução (respectivamente) para os semicondutores inorgânicos. Na atualidade, os semicondutores orgânicos

têm sido utilizados como elementos ativos em dispositivos optoeletrônicos como: diodos emissores de luz orgânicos (OLED), células solares orgânicas, e transistores orgânicos efeito de campo (OFET), entre outros.

2.1.2

Arquitetura e fabricação de OLEDs

Na estrutura mais básica de um dispositivo OLED, uma camada semicondutora orgânica é inserida entre dois eletrodos: o cátodo (responsável pela injeção de elétrons) e o ânodo (responsável pela injeção de buracos). No entanto, para a fabricação de um dispositivo eficiente, normalmente é necessária a utilização de pelo menos duas camadas orgânicas, como é apresentado na Figura 2.1 a.

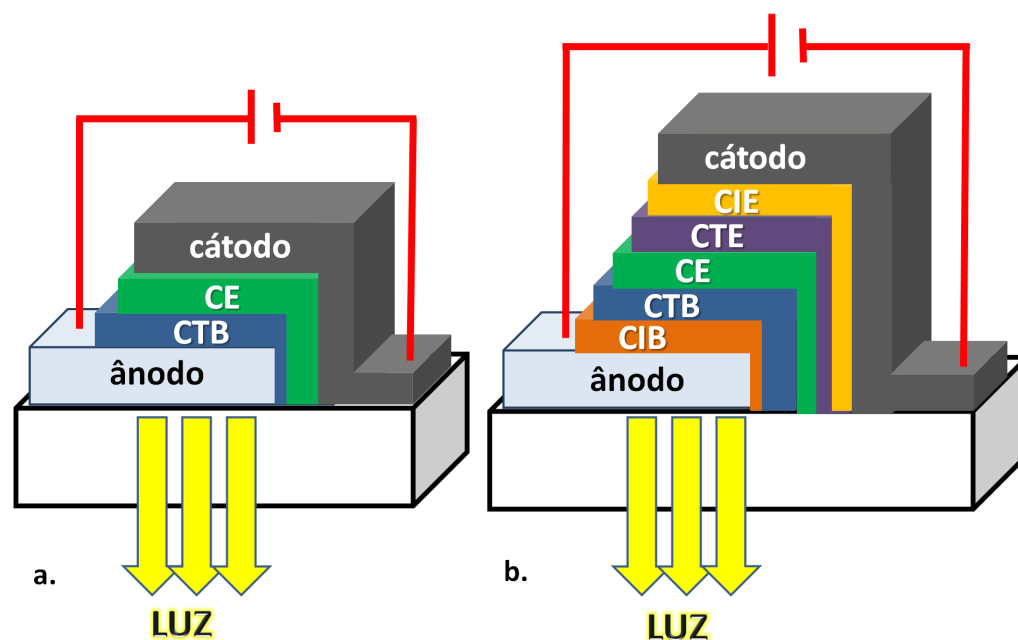


Figura 2.1: Arquiteturas dos OLEDs, a. bicamada. b. multicamada. Onde CIB é camada injetora de buracos, CTB é camada transportadora de buracos, CE é camada emissora, CTE é camada transportadora de elétrons e CIE é camada injetora de elétrons.

Nesta arquitetura, tem-se uma camada transportadora de buracos e uma camada eletroluminescente, formando uma estrutura bicamada. Esta estrutura é mais eficiente que uma estrutura monocamada (em que há apenas uma camada), pois permite ajustar a mobilidade dos portadores se carga através das camadas ¹ [38], obtendo uma ótima recombinação de pares elétron-buraco necessária para a emissão de luz. A estrutura num dispositivo pode ser ainda

¹ Sendo a mobilidade de elétrons com ordem de grandeza menor. Mobilidade de elétrons, na faixa de 10^{-6} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ em comparação à mobilidade de buracos de 10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

mais complexa, como a multicamada apresentada na Figura 2.1 b. Nesta figura, observam-se camadas orgânicas com funções específicas, o que produz dispositivos mais eficientes. As camadas que se encontram neste dispositivo são: camada injetora de buracos (CIB), camada transportadora de buracos (CTB), camada emissora (CE), camada transportadora de elétrons (CTE) e camada injetora de elétrons (CIE). Todas estas camadas otimizam a recombinação de elétrons e buracos na região de eletroluminescência desejada.

Os materiais das camadas orgânicas podem ser classificados em dois grupos; pequenas moléculas e polímeros. As camadas orgânicas baseadas em pequenas moléculas podem ser crescidas por evaporação térmica resistiva em alto vacuo. As camadas produzidas a partir de polímeros, podem ser crescidas por vias úmidas, tais como: spin coating, dip coating, etc.

Os eletrodos são divididos em dois tipos: cátodo e ânodo. Em geral, o cátodo é opaco e depositado por evaporação térmica. O ânodo, é transparente e depositado comumente por pulverização catódica. Esta diferença entre as técnicas utilizada para a deposição dos eletrodos se dá pela natureza dos materiais usados. Para o cátodo, geralmente são utilizados metais com ponto de fusão em torno de 650°C. No entanto, para o ânodo são utilizados óxidos metálicos com ponto de fusão de aproximadamente 1900°C, tornando necessária para sua deposição técnicas assistidas por plasma.

A fabricação de um dispositivo convencional usualmente é realizada sobre um substrato transparente, como o vidro. Inicialmente, é depositado o ânodo, em seguida, as camadas orgânicas desejadas e finalmente, o cátodo. Porém, a ordem e estrutura de fabricação dos dispositivos pode ser invertida ou trocada, permitindo assim, uma serie nova de aplicações, como os dispositivos OLEDs transparentes ou os dispositivos crescidos em substratos opacos.

2.1.3

Funcionamento

O princípio de funcionamento de um OLEDs pode ser descrito basicamente por quatro etapas (representadas na Figura 2.2).

1. Injeção: Se aplica tensão entre os eletrodos. Os buracos são injetados pelo ânodo e os elétrons pelo cátodo.
2. Transporte: Os buracos são transportados pela(s) camada(s) presente(s) no dispositivo, desde o ânodo até atingirem a camada eletroluminescente. Este transporte ocorre através do HOMO (análogo à banda de valência nos semicondutores). Já os elétrons são transportados através do

LUMO (análogo à banda de condução), desde o cátodo até a camada eletroluminescente.

3. Formação do éxciton: A região em que os buracos e os elétrons se encontram é conhecida como zona de recombinação, e idealmente, deve estar na camada eletroluminescente. Nesta região ocorre a formação de éxcitons. O éxciton é chamado de quase-partícula neutra, por tratar-se de um estado ligado elétron-buraco que transporta energia, mas não possui carga.
4. Emissão: A energia proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados excitados do material eletroluminescente, tanto estados de singleto como de tripleto. A emissão ocorre através do decaimento destes estados excitados para estados de menor energia (normalmente o fundamental), e a separação em energia entre eles é que define a cor a ser emitida.

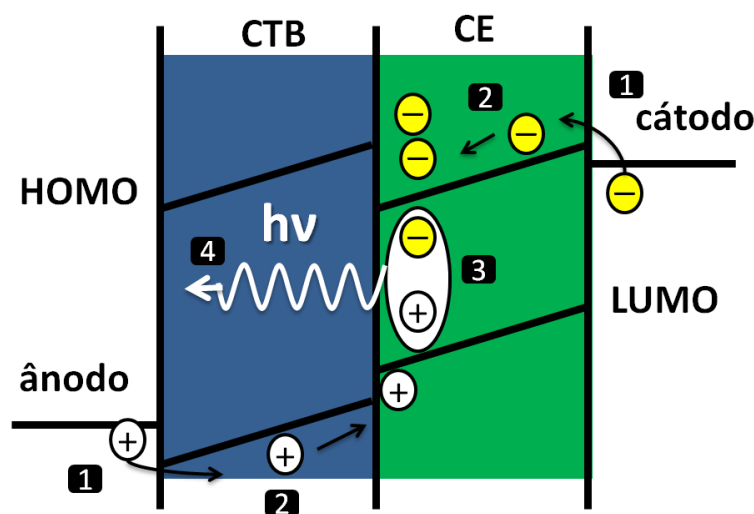


Figura 2.2: Processo de eletroluminescência para um dispositivo bicamada.

2.1.4 Injeção

O processo de injeção num OLED, é definido por diversas propriedades eletrônicas, como por exemplo, a altura da barreira de potencial na interface metal/orgânico. A injeção de cargas em semicondutores orgânicos pode ser descrita por dois modelos: Fowler-Nordheim (emissão por efeito de campo ou por tunelamento) e emissão termo-iônica. No modelo de emissão de campo, a carga atravessa por tunelamento uma barreira de potencial triangular de altura

ϕ devido à aplicação de um campo elétrico. No modelo de emissão termoiônica, os elétrons possuem energia térmica suficiente para pular por cima da barreira de potencial. A expressão que determina a densidade de corrente j para estes dois modelos está dada pelas equações 2.1 para a emissão de campo e 2.2 para a emissão termoiônica

$$j = \frac{q^3 \xi^2}{2\pi h \phi} \exp \left[\frac{4(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2}}{3q\xi h} \right] \quad (2.1)$$

$$j = \frac{4\pi k^2 m^*}{h^3} T^2 \exp \left[-\frac{\phi}{kT} \right] \quad (2.2)$$

onde q é a carga fundamental, ξ a intensidade do campo elétrico, h a constante de Planck, m^* a massa efetiva do portador de carga, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. O transporte de cargas nos OLEDs é influenciado pela mobilidade dos portadores e pelo número de armadilhas presente nos materiais. No caso de uma estrutura bicamada, como, por exemplo, ITO/NPB/Alq₃/Al, a injeção de cargas num regime de baixas tensões fornece cargas livres geradas termicamente, fazendo com que o comportamento do transporte seja ôhmico. A densidade corrente j e a tensão V relacionam-se da forma

$$j = q\mu_n n_0 \frac{V}{d}, \quad (2.3)$$

onde μ_n é a mobilidade dos elétrons, n_0 é carga livre gerada termicamente e d , para este caso, é a espessura do Alq₃. Quando o nível de Fermi encontra-se abaixo da energia das armadilhas e $n_{inj} \gg n_0$, sendo n_{inj} a densidade de corrente injetada, é produzido um comportamento denominado corrente limitada por carga espacial (SCLC, em inglês: space charge limited current). Neste regime, forma-se excesso de carga nas proximidades dos eletrodos (carga espacial) criando um campo elétrico que diminui a mobilidade dos elétrons. Para este comportamento a densidade de corrente é dada por

$$j = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3}, \quad (2.4)$$

onde ε é a constante dielétrica do material. Aumentando-se a tensão do dispositivo, experimenta-se um novo regime de operação chamado: corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL, por suas siglas em inglês: Trapped-Charge-Limited). Neste, o nível de Fermi desloca-se em direção ao LUMO devido à quantidade de elétrons que são injetados. Estes preenchem as armadilhas que estão abaixo do nível de Fermi, reduzindo a quantidade de

armadilhas vazias e aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons. Isto faz com que a lei de potência entre corrente e tensão seja maior, da forma

$$j = N_{LUMO} \mu_n q^{1-m} \left(\frac{\varepsilon m}{N_t(m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{2m+1}}, \quad (2.5)$$

onde N_{LUMO} é a densidade de estados na banda LUMO. $m = \frac{T_t}{T}$ sendo T_t a temperatura característica da distribuição exponencial das armadilhas, dada como $T_t = \frac{E_t}{k}$, onde E_t é a energia característica da armadilha.

2.1.5 Eletroluminescência

De forma geral, a eletroluminescência (EL) é a conversão direta de energia elétrica em radiação (por qualquer meio: sólido, líquido, gás ou plasma)[39]. Como mencionado acima, os éxcitons são em princípio os responsáveis pela eletroluminescência nos filmes finos (sólido) que compõem um OLED. Os éxcitons formados podem ser de dois tipos: singleto ou tripleto (de acordo com sua multiplicidade de spin). Éxcitons do tipo singleto possuem spins anti-simétricos, com spin total $S=0$, enquanto os de tripleto possuem spins simétricos, com $S=1$. Pelas regras da mecânica quântica, apenas 25% dos éxcitons são do tipo singleto e 75% de tipo tripleto. Uma vez que o estado fundamental possui spin anti-simétrico, $S=0$, somente os éxcitons de singleto podem decair. O decaimento dos éxcitons de tripleto está proibido pelas regras de seleção. A emissão dos éxcitons de singleto (fluorescência) é rápida, da ordem dos nano-segundos. Por isso, OLEDs são capazes de emitir luz a taxas de resposta elevadas, compatíveis com as mais exigentes aplicações em display [10].

A grande desvantagem é que devido as regras de seleção, a eficiência máxima produzida por um OLED é de só 25%. Felizmente, estas regras podem ser relaxadas inserindo um átomo de um metal pesado em uma molécula orgânica. Com isto, outros tipos de interações acontecem, como: acoplamento spin - órbita ou acoplamento entre estados vibracionais. Estas interações permitem transições do estado tripleto para o estado fundamental (fosforescência). Desta forma seria possível OLEDs com uma eficiência de 100%.

2.1.6

Materiais orgânicos

Os OLEDs, estão formados por várias camadas orgânicas com funções específicas. Um dispositivo bicamada, como o apresentado na Figura 2.1 a., possui uma estrutura da forma: ânodo/CTB/CE/cátodo, onde CTB é a camada transportadora de buracos e CE é a camada emissora. Como caso particular (caso deste trabalho), para este tipo de dispositivo, tipicamente se utiliza: N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (NPB) como CTB e Tris(8-hydroxy-quinolato)aluminium (Alq_3) como CE. O NPB possui alta mobilidade de portadores ($\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Em geral, um material transportador de buracos, como o NPB, deve satisfazer os seguintes requisitos: 1. ser morfologicamente estável, 2. ter baixo potencial de ionização em estado solido, 3. ter alta mobilidade de buracos e 4. ter baixa afinidade eletrônica em estado solido.

Por outro lado o Alq_3 é um material muito estudado graças a suas características, é muito utilizado na produção de OLEDs. Além de ter ótima emissão, possui excelente transporte de elétrons ($\mu_n \sim 1,4 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), fazendo que seja utilizado como camada transportadora de elétrons em outras estruturas.

A inclusão de um filme muito fino (8-12nm) de ftalocianina de cobre (CuPC) entre o ânodo e a CTB, produz um significativo aumento no desempenho do dispositivo. O dispositivo: ânodo/CuPC/NPB/ Alq_3 /cátodo, apresenta mais estabilidade e tempos de vida mais longos, em comparação a estrutura sem CuPC. O CuPC é um pigmento corante bem conhecido, um semiconductor orgânico que forma filmes compactos, e que possui estabilidade química e térmica. A melhora do dispositivo com a inclusão do CuPC pode ser atribuída à suave interface que se gera entre o CuPC e a CTB [40].

2.1.7

Eletrodos

Uma boa e equilibrada injeção de carga produz OLEDs com ótima eletroluminescência e voltages de operação baixas. Em geral, metais com baixa função trabalho são utilizados como cátodo, sendo os responsáveis pela injeção de elétrons. Já os buracos são injetados por óxidos metálicos: TCOs (óxidos condutores transparentes). Os filmes destes óxidos possuem duas características importantes para os dispositivos: transmitância na região visível do espectro eletromagnético (para que a luz produzida saia do dispositivo) e alta condução.

Cátodo - Injetor de elétrons

Num dispositivo convencional, da forma ânodo/CTB/CE/cátodo, os elétrons são injetados por metais com baixa função trabalho (ϕ). Entre alguns destes metais, destacam-se: Cálcio (Ca) com $\phi = 2,87$ eV, Alumínio (Al) com $\phi = 4,3$ eV, e a liga Magnésio:Prata ($Mg_{0,9} :Ag_{0,1}$) com $\phi_{Mg} = 3,66$ eV. Apesar do Ca ter a função trabalho mais adequada para uma boa injeção de elétrons num OLED, é pouco usado, pois apresenta processos de corrosão e oxidação quando é exposto a vapor de água e oxigênio do ambiente. Na atualidade, cátodos de $Mg_{0,9} :Ag_{0,1}$ são os mais usados na pesquisa devido a baixa função trabalho do Mg e a capacidade da Ag de minimizar processos de degradação [41]. Al também é muito utilizado. Sua facilidade de deposição e sua estabilidade, fazem deste um material conveniente na produção de OLEDs [42].

Ânodo - injetor de buracos

A injeção de buracos é realizada por filmes finos de óxidos metálicos (TCO - *Transparent Conducting Oxide*). TCOs são altamente usados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, tais como: células solares, displays, sensores e OLEDs. A possibilidade de alta transmitância (tipicamente de 90% na região visível) e boa condução elétrica num mesmo filme, faz com que exista uma constante pesquisa no desenvolvimento destes materiais. Do ponto de vista da estrutura das bandas de energia, a combinação destas duas propriedades no mesmo material é contraditória. Um material transparente, estruturalmente seria semelhante a um isolante que possui a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução vazia. Por outro lado, a condutividade metálica aparece quando o nível de Fermi se encontra dentro de uma banda com alta densidade de estados, que fornece uma considerável concentração de portadores. A combinação anterior, pode ser conseguida em óxidos como: óxido de zinco (ZnO), óxido de estanho (SnO_2) e óxido de índio (In_2O_3). No entanto, em estado puro, esses materiais são quase isolantes. Para se tornar um óxido condutor transparente (TCO), estas matrizes devem ser dopadas, para assim produzir o deslocamento do nível de Fermi até a banda de condução [43]. Os TCOs mais estudados e utilizados em aplicações são: óxido de índio dopado com estanho (ITO - indium tin oxide), óxido de zinco dopado com índio (IZO - indium zinc oxide), óxido de zinco dopado com alumínio (AZO - aluminium-doped zinc oxide), óxido de índio dopado com fluor (FTO - fluorine-doped tin oxide)[44].

2.2

Oxido de índio dopado com estanho

Dos TCOs, óxido de índio dopado com estanho (ITO) é o mais utilizado. Muitas pesquisas são feitas com outros óxidos, mas ainda não foram obtidos resultados semelhantes aos resultados apresentados pelos filmes de ITO. Desde 1968 as características ópticas, elétricas, estruturais e morfológicas são bem estudadas [45], por isso, hoje é possível obter filmes finos de ITO com valores de transmitância e condutividade de 95% e 10^{-4}S cm^{-1} respectivamente.

2.2.1

Propriedades dos filmes de oxido de índio dopado com estanho

ITO é essencialmente formado pela dopagem substitucional de In_2O_3 com Sn, o qual substitui átomos de In^{3+} da estrutura tipo *bixbyite* do óxido de índio. A estrutura do In_2O_3 com parâmetro de rede de 10,117 Å pode ser obtida através da remoção de um quarto dos ânions da estrutura da fluorita. 80 átomos por célula unitária, com 32 sítios ocupados por cátions, compõem a estrutura. A Figura 2.3 mostra uma representação esquemática das duas posições de cátions. Na posição b há oito cátions, que têm seis ânions de oxigênio vizinhos (eqüidistantes) a 2,18 Å. Estes ânions de oxigênio ficam aproximadamente no vértice de um cubo com duas vacâncias de ânions ao longo do corpo da diagonal. Os restantes 24 cátions são encontrados no local d. Um cátion na posição d também é coordenado com seis ânions de oxigênio, mas com três distâncias diferentes: 2,13, 2,19 e 2,23 Å. Neste caso, os ânions de oxigênio estão perto dos vértices de um cubo distorcido com duas vacâncias de ânions ao longo de uma face diagonal[46].

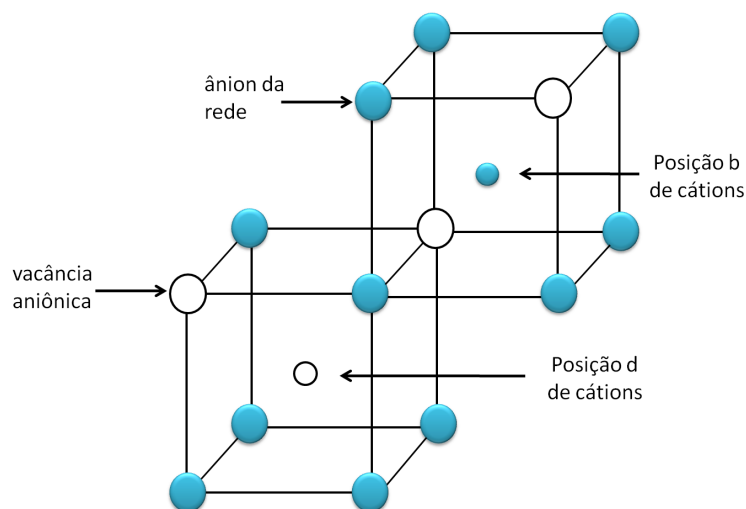


Figura 2.3: Vacância aniônica numa estrutura tipo bixbyite.

A Figura 2.4 apresenta a estrutura das bandas de energia do ITO. Nesta, observa-se como a banda de valência é, em grande parte, preenchida pelo orbital $O^{2-}:2p$, enquanto o $In:3d^{10}$ encontra-se bem mais abaixo da borda da banda. A banda de condução possui maior contribuição dos orbitais $In:5s$ e fica a 3,5 eV da banda de valência. Óxido de índio é geralmente encontrado num estado reduzido, apresentando ausência de íons de oxigênio nos interstícios tetraédricos da rede cúbica de face centrada do índio. Na Figura, V_0 simboliza as vacâncias que estão cercadas por orbitais 5s dos íons In^{3+} . Estas, por sua vez, são estabilizadas a partir da banda $In:5s$ pela falta de ligação covalente com o íon O^{2-} . Em simetria, orbitais $In:5s$ para cada V_0 formam estados doadores rasos abaixo da banda de condução (E_c) que aprisiona dois elétrons por vacâncias de oxigênio. Para baixas concentrações de V_0 , forma-se estados doadores de dois elétrons num nível de 0,03 eV abaixo de E_c . Para altas concentrações, forma-se uma banda que sobrepõe E_c e o nível de Fermi (E_F) do semiconductor sobe[47]. No ITO ($In_2O_3:Sn$), um átomo de estanho (Sn) substituí um átomo de índio, o que contribui com a doação de um elétron graças à estabilização do nível $Sn:5s$.

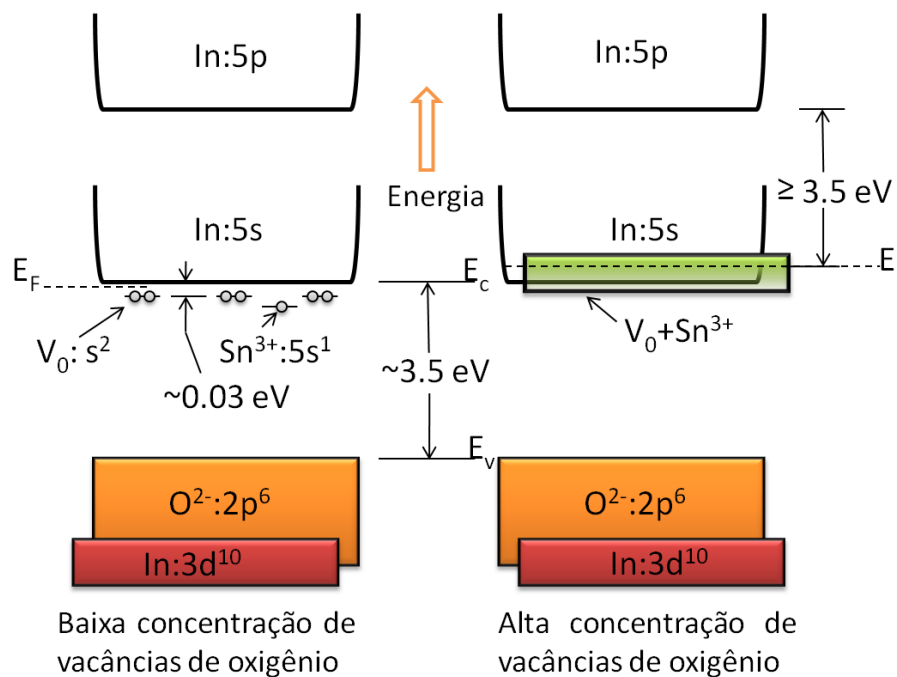


Figura 2.4: Bandas de energia do óxido de índio dopado com estanho

As propriedades ópticas dos filmes de ITO dependem da concentração das vacâncias de oxigênio. O excesso de vacâncias faz com que os filmes de ITO fiquem mais opacos (metálicos). A transparência do ITO estende-se desde o final do UV (400 nm) até a frequência de absorção do plasma no final do IR (100 μ m). Na região ultravioleta do ITO, a absorção é forte devido a excitações

através da banda óptica proibida. Quando o óxido é dopado, se produz um aumento na densidade de portadores, o que leva a um alargamento da banda óptica proibida, devido ao efeito Burstein-Moss. Na região do infravermelho, a transparência é definida pela frequência de absorção do plasma, o que também depende da densidade de portadores e da massa efetiva dos mesmos. O comportamento no infravermelho próximo (NIR-*Near-infrared*) pode ser explicado com base na teoria clássica de Drude. Os elétrons livres na estrutura do In_2O_3 sofrem muitos tipos de espalhamento, que limitam a condutividade, como acontece com reflectividade no infravermelho do ITO [48].

A função trabalho dos filmes de ITO é importante para sua ótima aplicação em dispositivos optoeletrônicos. A boa injeção de buracos e os efeitos apresentados na barreira de potencial na interface eletrodo/orgânico dependem desta. A função trabalho do ITO é de aproximadamente 4,5 eV. As características dos filmes de ITO dependem fortemente das condições de deposição e tratamentos pós-deposição, que por sua vez, estão ligadas à técnica de deposição utilizada. Por exemplo, para filmes de ITO obtidos por sputtering, o crescimento é preferencialmente no plano 100, além disso, tratamentos com luz ultravioleta e ozônio fazem com que a função trabalho aumente para 4,75 eV. O ITO pode ser depositado por diversas técnicas. Entre estas, tem-se: evaporação térmica, electron beam, spray pyrolysis, dip-coating, magnetron sputtering e deposição por laser pulsado. Neste trabalho os filmes de ITO foram depositados pela técnica R. F. magnetron sputtering.

2.2.2

ITO depositado por R. F. magnetron sputtering

Entre as técnicas disponíveis para a fabricação de filmes de ITO, R. F. magnetron sputtering é a mais utilizada. Filmes obtidos por esta técnica adquirem alta qualidade, que é determinada por uma série de fatores, tais como: uniformidade de espessura, morfologia da superfície, transparência óptica, e condutividade elétrica [44]. No processo de sputtering, átomos de ITO são removidos de um alvo graças ao bombardeamento de íons acelerados num plasma gasoso. Estes átomos são condensados num substrato.

R. F. magnetron sputtering melhora a eficiência e a faixa de aplicabilidade que possui o processo de sputtering convencional. No processo de sputtering convencional, uma diferença de potencial contínua é aplicada entre dois eletrodos (planos paralelos) sobre uma atmosfera de gás inerte, com pressões entre 0,1 Pa e 1300 Pa. A diferença de potencial gera uma pequena circulação de corrente nos eletrodos. A corrente é quase constante devido ao

fato de que todas as cargas presentes estão se movimentando. A medida em que se aumenta a voltagem, os elétrons são acelerados pelo campo elétrico, ganhando energia cinética suficiente para arrancar outros elétrons dos átomos e moléculas da atmosfera residual ao sofrer contínuas colisões no sistema. Das colisões, surgem íons e mais elétrons que se somam também às colisões num processo de avalanche, estabelecendo assim um plasma. Em consequência desse processo, formar-se-ão íons que serão acelerados pelo campo elétrico na direção oposta à do movimento dos elétrons, produzindo uma corrente iônica que se dirigirá ao cátodo. No cátodo, é fixado um alvo que será a fonte de material a ser depositado. Ao colidir com a superfície do cátodo, o íon pode encadear diversos tipos de reações, entre elas o íon pode ser refletido, injetado ou adsorvido, espalhado, ejetar ou pulverizar os átomos da superfície, ou ser enterrado em camadas superficiais (implantação iônica), como ilustra a Figura 2.5.

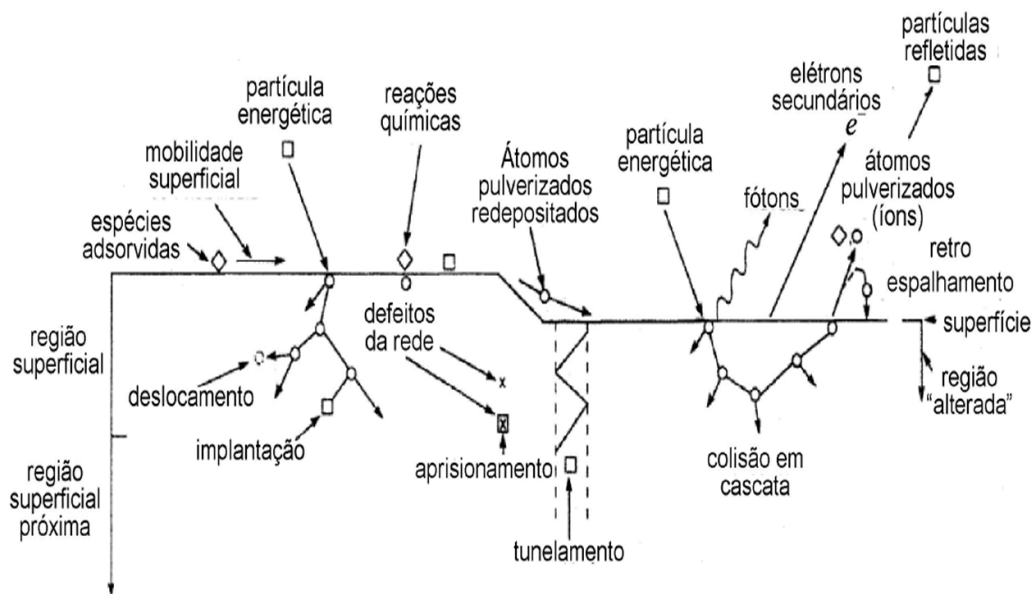


Figura 2.5: Esquema dos efeitos de partículas energéticas bombardeando uma superfície

A energia potencial das espécies bombardeadoras determina as transições eletrônicas que causam a ejeção de elétrons secundários e a quebra de ligações químicas. Átomos do alvo podem ser ejetados para fora da superfície, devido a um processo de transferência de momento dos íons para os átomos do sólido. Os átomos são direcionados para o ânodo, onde finalmente são condensados formando um filme no substrato.

O grau de ionização num plasma utilizando tensão contínua é normalmente baixo. O fluxo de íons que bombardeiam o cátodo é pequeno e conseqüentemente a taxa de crescimento do filme é reduzida. Para aumentar

o conteúdo iônico da descarga e a faixa de aplicabilidade, foram desenvolvidas ferramentas para otimizar o processo de deposição. A aplicação, simultânea ou individual, de campos de rádio-frequência e campos magnéticos, faz com que a população de ions aumente e o processo seja mais eficiente. Esta aplicação em conjunto é chamada: R. F. magnetron sputtering. Na descarga assistida por rádio-frequência (RF), os eletrodos são ligados a um gerador de frequência variável. Quando a frequência é baixa, observa-se que o plasma é semelhante a uma descarga de tensão contínua com espaços escuros se alternado nos eletrodos. Aumentando-se a frequência para valores de MHz, a pressão mínima para se estabelecer o plasma decresce visivelmente até atingir um valor em torno de 0,13 Pa. À medida que a pressão diminui, o livre caminho médio aumenta sendo possível obter altas taxas de deposição [49]. A queda de pressão, significa que elétrons adicionais no plasma são gerados pela RF. Isto é consequência do fato de que elétrons, oscilando harmonicamente e colidindo com átomos do gás residual, desacoplam a fase entre a sua força e velocidade, fazendo com que num campo de RF possam ganhar energia suficiente para produzir ionização. O aumento da ionização, é devido à mudança de direção dos elétrons (livres no plasma) quando colidem, e a mudança de direção do campo elétrico. Isto gera ainda mais colisões em cadeia produzindo mais íons que bombardeiam o alvo. Na deposição de sputtering com tensão contínua, não é possível empregar alvos de materiais isolantes, pois estes se carregariam rapidamente e a descarga seria extinguida. No processo de sputtering por RF, é possível a deposição de materiais isolantes, pois o bombardeamento é feito no intervalo de tempo correspondente a meio ciclo, anulando a carga acumulada no meio ciclo imediatamente anterior.

Por outro lado, na descarga assistida por um campo magnético, o plasma é confinado numa região perto do alvo como é apresentado na Figura 2.6, nesta observa-se como a ação das linhas de campo faz com que aumente a ionização. Numa descarga deste tipo, a força que um elétron experimenta é da forma: $\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}$, onde o segundo termo é a força magnética com módulo: $qvB\text{Sen}(\theta)$, sendo θ o ângulo formado entre a velocidade e o campo magnético. Em consequência disto, os elétrons têm que percorrer uma trajetória mais longa, descrevendo órbitas helicoidais perto do alvo. Aumentando-se a trajetória percorrida, aumenta-se significativamente a probabilidade de colisão com as moléculas do gás fazendo com que o processo de ionização seja maior, o que, por sua vez, permite ter altas taxas de deposição mesmo com baixas pressões (0,053 Pa). Uma grande vantagem deste confinamento é que o bombardeamento que sofre o substrato é minimizado já

que são poucos os elétrons que escapam do campo magnético.

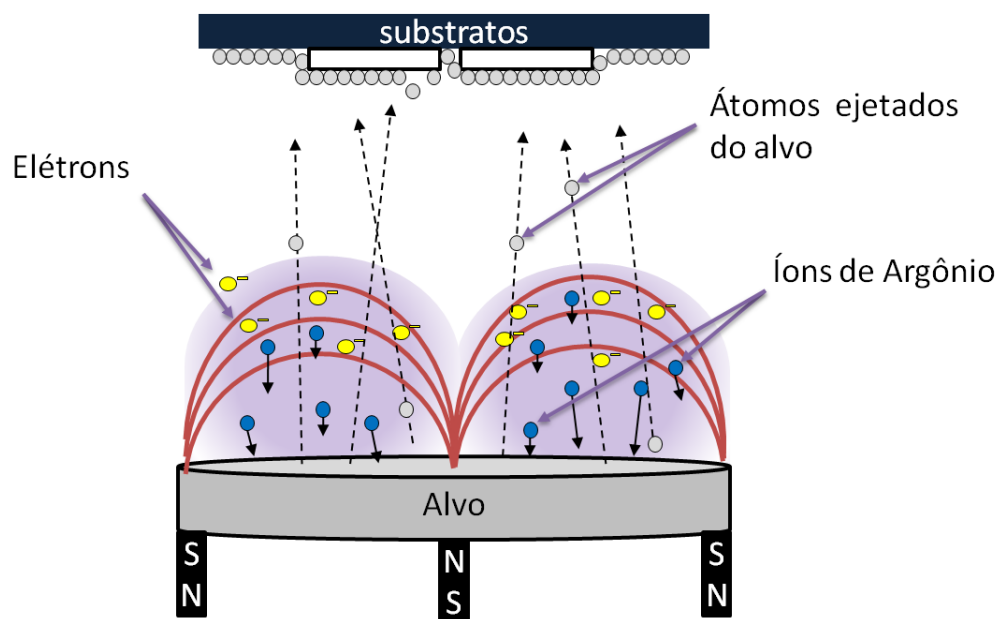


Figura 2.6: Representação esquemática do R. F. Magnetron Sputtering.

É fácil observar que as características e propriedades dos filmes crescidos por sputtering dependem de vários parâmetros, tais como: pressão e potência de deposição, tipo de gás, composição química do alvo, tratamentos pós-deposição, entre outros. Deposições de filmes de ITO por R. F. magnetron sputtering são normalmente realizadas em atmosfera de argônio (Ar) de 99,999% de pureza a uma pressão entre 0,13 e 1,3 Pa. Tipicamente é utilizado um alvo de cerâmica de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, 90-10 wt%. Akkad e colaboradores reportam a influência da espessura e as características dos filmes de ITO. Nenhuma mudança na orientação de crescimento preferencial foi observada com a variação da espessura do filme na faixa de 90 a 850 nm [50]. A concentração de doadores livres (Sn_{In}) sim varia com a espessura. Gorjanc e colaboradores reportam as características de filmes de 250 nm de espessura, crescidos a potências de deposição de 25, 30, e 40 W. Nestes filmes, para baixa potência, observa-se uma estrutura tipo bixbyite característica do ITO com pico de difração [222] (os picos [400] e [440] aparecem em menor grau). Aumentando a potência, se intensificam os picos anteriores, além de se detectar os picos [211] e [622]. A influência da mistura (em pequenas quantidades, 0,1 %) de Oxigênio no Argônio também foi estudada. Encontrou-se que a transmitância é melhorada, mas a condutividade diminui, enquanto a quantidade de oxigênio aumenta. Foram produzidos filmes com resistência de folha de $18 \Omega/\square$ e transmitância de 80% para um comprimento de onda de 550nm [51]. Os efeitos da aplicação de tratamentos térmicos pós-deposição foram reportados

por Hu e colaboradores. Estes tratamentos são feitos levando os filmes de ITO a temperaturas elevadas (recozimento). O recozimento foi realizado com temperatura entre 200°C e 500°C, em intervalos de 100°C. Os resultados mostram que o aumento da temperatura de tratamento térmico aumenta a cristalinidade dos filmes e melhora as propriedades elétricas e ópticas. Em comparação, os filmes antes do recozimento possuem transmitância média de 75% e resistividade de 8,125 Ωcm . Depois do recozimento, os filmes melhoram estas características com valores de transmitância média de 90% e resistividade de 2,34⁻⁴ Ωcm [52].

2.3

ITO como eletrodo superior em Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz

Num OLED convencional, como o apresentado na seção 1.1.1, a luz é emitida através do substrato. Isto dificulta a sua integração em componentes eletrônicos baseados em silício e dispositivos eletrônicos transparentes (já que o eletrodo superior é opaco). Portanto, é de grande interesse desenvolver um OLED com emissão através de um contato superior com alto grau de transparência. Utilizar ITO como eletrodo superior em OLEDs, pode ser uma solução que atende essa necessidade. No entanto, como foi visto na seção 1.2.2, a deposição de ITO envolve o uso de altas energias que dificultam o processo de fabricação do dispositivo, pois danificariam as camadas orgânicas. Para este tipo de dispositivo, o ITO é depositado sobre camadas finas metálicas ou orgânicas e não sobre o substrato como é efetuado num dispositivo convencional. A deposição de ITO como eletrodo superior permite a produção de dois tipos de dispositivos em especial: Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz Invertidos - IOLEDs (em inglês *Inverted OLED*) e Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz Transparentes - TOLEDs (em inglês *Transparent OLED*). Na fabricação destes, o eletrodo inferior e as camadas orgânicas são expostas a um bombardeio iminente gerado pela deposição do ITO via R. F. magnetron sputtering. Por isto, é preciso levar ao sistema de sputtering a condições especiais, para que a energia da deposição seja a menos prejudicial possível. As camadas orgânicas podem sofrer dano por várias razões como: energia de chegada dos átomos de ITO, temperatura do plasma, bombardeio por elétrons secundários, etc. Para evitar estes danos, pode-se utilizar: baixas potências no sputtering, maior distância entre o alvo e o substrato e "camadas protetoras" (buffer layer). Essas camadas devem resistir ao bombardeio no processo de sputtering, além de ter funcionalidade no dispositivo.

Camada Protetora

Como mencionado na seção 1.3, uma camada em especial é a responsável pela proteção da camada transportadora de buracos (CTB), contra os danos ocorridos durante a deposição de ITO por sputtering. Em princípio, poderia-se pensar que uma camada polimérica é a mais adequada para cumprir esta função, pois a transição vítrea (T_g) dos polímeros, na maioria dos casos, é maior em comparação das pequenas moléculas. No entanto, materiais orgânicos de pequenas moléculas, como CuPC, são utilizados. Estes conseguem resistir da mesma forma aos danos induzidos pelo sputtering. É comum que empregue uma camada de CuPC entre o ITO e a CTB para melhorar a injeção de buracos no dispositivo, fazendo com que a eficiência deste também melhore notoriamente [53]. Porém, as suas boas propriedades na injeção de buracos não são a única razão para sua utilização neste tipo de dispositivo. O CuPC é uma molécula plana de grande peso molecular, que possui orbitais eletrônicos correspondentes a estados conjugados estendidos sobre sua estrutura. Esta extensão, permite uma distribuição eficiente de energia sob as numerosas ligações π nos sistemas moleculares, quando a molécula é impactada por átomos ou ions gerados no processo de sputtering [19]. A extensão das ligações π em moléculas como NPB ou Alq₃ não é comparável com as de CuPC. Nesses casos, a energia de impacto no sputtering é mais localizada, aumentando assim a probabilidade de quebrar ligações moleculares, e em consequência danificar as camadas depositadas antes do ITO. Isto gera dispositivos em curto circuito, já que é muito provável que átomos de ITO perfurem as camadas orgânicas e tenham contato com a camada metálica utilizada como cátodo.

Muitos estudos já foram realizados da interface ITO/CuPc [40][53][54], quando o CuPC é depositado sobre ITO. Porém, são poucos os trabalhos realizados sobre as consequências da deposição de ITO sobre CuPC, e as características da sua interface (CuPC/ITO). Quando dois materiais entram em contato, como por exemplo um metal e um semicondutor, as propriedades da interface são determinadas por vários fatores. O contato permite a realização de um equilíbrio termodinâmico graças ao fluxo de carga através da interface. Isto ocorre até equalizar os potenciais químicos de ambos lados. Dipolos e estados médios "midgap" são gerados na interface e um dobramento nas bandas (Figura 2.7) é apresentado. Os alinhamentos eletro-energéticos, são devidos à função trabalho e densidade de portadores de carga [55]. A função trabalho do ITO é de aproximadamente 4,75 eV e o HOMO do CuPC encontra-se num valor em torno de 5 eV, que em principio favorece a injeção de buracos no sistema. No entanto, trabalhos realizados sobre o comportamento desta

interface apresentam outros motivos pelos quais a inclusão do CuPC torna os dispositivos mais eficientes. Zeng e colaboradores [54] reportaram o efeito do oxigênio gerado pelo filme de ITO num OLED. Quando há contato entre o ITO e a camada transportadora de buracos, oxigênio pode ser liberado do filme de ITO e difundido pela camda. A presença do oxigênio produz degradação nos materiais orgânicos. Quando o oxigênio degrada a CTB, centros de supressção de luminescência são formados, e aumento na tensão de operação do dispositivo é evidenciado. Com a inclusão de uma camada de CuPC entre o ITO e a CTB, este efeito é atenuado. Em outro estudo, Nuesch e colaboradores [56] investigaram a injeção de buracos realizada pelo ITO num dispositivo. Encontrou-se que inserindo uma camada de CuPC entre o ITO e a CTB, o oxigênio é liberado pelo filme de ITO e difundido na camada de CuPC, produzindo assim um espaço de carga. Como resultado, a função trabalho do ITO é acoplada ao HOMO do CuPC, melhorando a injeção de portadores de carga para a CTB.

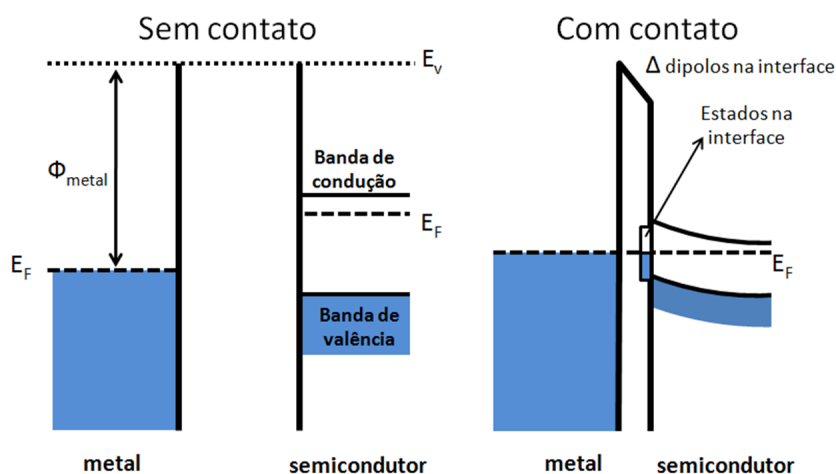


Figura 2.7: Interface metal semicondutor.

2.3.1

Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz Invertidos - IOLEDs

Um dispositivo orgânico emissor de luz invertido IOLED é aquele no qual o seu crescimento se inicia com a deposição de um metal (cátodo) e finaliza-se com a deposição de um eletrodo transparente (ânodo), como é apresentado na Figura 2.8. A grande vantagem destes dispositivos é a possibilidade de utilizar diferentes tipos de substratos opacos ou transparentes (silício, aço, vidro, etc). Neste dispositivo, a camada injetora de buracos (CIB) realiza uma dupla função, além de injetar buracos, serve como camada protetora (das outras camadas) da deposição do ITO. O ITO é o ânodo e a última

camada do dispositivo. A eficiência deste é comparável com a apresentada num dispositivo normal, apesar de ter sido comprovado que o cátodo metálico de uma estrutura invertida injeta elétrons de uma forma menos eficiente, em comparação a um cátodo metálico depositado diretamente sobre a superfície da CE [21]. As propriedades de injeção dos contatos influenciam as tensões de operação dos dispositivos.

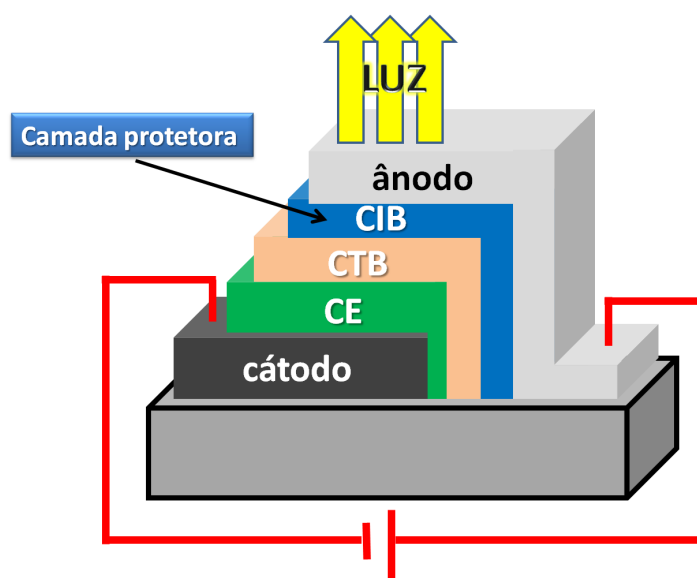


Figura 2.8: Arquiteturas para um IOLED. Onde CIB é camada injetora de buracos, CTB é camada transportadora de buracos, CE é camada eletroluminescente.

2.3.2

Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz Transparentes - TOLEDs

Um dispositivo orgânico emissor de luz transparente TOLED, é aquele no qual a luz produzida sai pelos dois eletrodos como é mostrado na Figura 2.9. Num OLED convencional, o eletrodo superior é um filme metálico, que por sua espessura (geralmente de 100 à 150 nm), é opaco. Num dispositivo transparente, pode-se substituir este filme espesso por dois filmes: um filme fino do mesmo metal e um filme de ITO. Neste caso, a espessura do metal é tal que torna-se transparente. Um filme de ITO é depositado sobre o metal para aumentar a injeção de portadores de carga. Destes dois filmes resulta um eletrodo altamente transparente com características de injeção similares às de um eletrodo convencional. Porém, um pequeno aumento na tensão de operação deste tipo de dispositivos é evidenciado. Este aumento pode ser atribuído à resistência adicional na interface metal/ITO resultante da barreira formada pela oxidação do metal na deposição de ITO. Um filme de Al com espessuras entre 5 e 10 nm pode ser utilizado nestes dispositivos. Filmes de Al com

estas espessura oferecem transparência razoável (50 a 80%) na região visível e boa injeção de elétrons. Por outro lado, filmes metálicos proporcionam ótima proteção da deposição por sputtering do ITO, mas como na fabricação de IOLEDs, o sputtering tem que realizado em condições especiais.

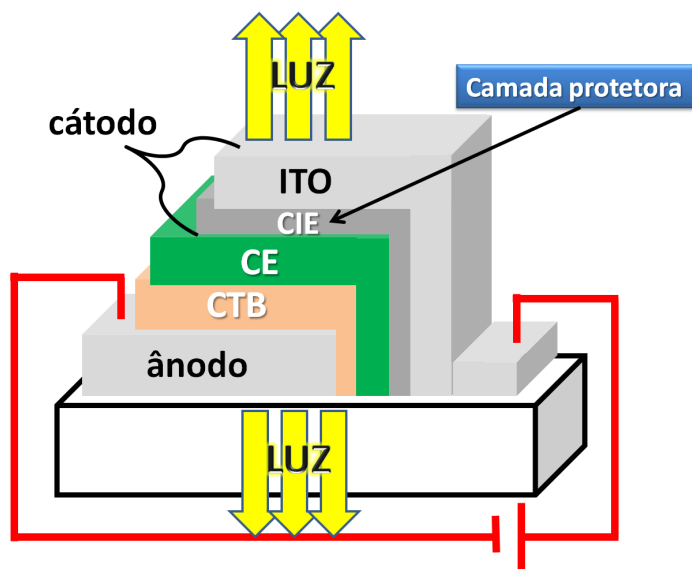


Figura 2.9: Arquiteturas para um TOLED. Onde CTB é camada transportadora de buracos, CE é camada eletroluminescente e CIE é camada injetora de elétrons.

Proteção e injeção de elétrons é conseguida por filmes metálicos, no entanto, a transmitância destes é limitada. Parthasarathy e colaboradores [19] reportaram pela primeira vez a aplicação de uma camada de CuPC em vez do filme fino metálico. Este dispositivo é chamado MF-TOLED (*Metal Free TOLED*). Com a inclusão da camada de CuPC, a transmitância do dispositivo é aumentada. O comportamento da injeção num MF-TOLED é comparável com a apresentada num TOLED. O CuPC, neste caso, funciona como injetor de elétrons e não como injetor de buracos (como acontece no IOLED). Parthasarathy e colaboradores asseguram que a injeção de elétrons, é conseguida por ligações Cu-O formadas durante a deposição de ITO por sputtering sobre a camada de CuPC. A formação desta liga é feita através de uma reação exotérmica, o que induz alta densidade de *midgaps*. O elétron injetado facilmente supera estes estados médios de energia, e consegue chegar até o LUMO dos semicondutores orgânicos.