



Universidade de Aveiro Departamento de Física  
Ano 2013

**João Gonçalo  
Côrte-Real Dinis**

**Desenvolvimento e caracterização de OLEDs para  
fins decorativos**





Universidade de Aveiro Departamento de Física  
Ano 2013

**João Gonçalo  
Côrte-Real Dinis**

**Desenvolvimento e caracterização de OLEDs para  
fins decorativos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

Presidente

Prof. Dr. João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso  
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientador

Prof. Dr. Luiz Fernando Ribeiro Pereira  
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Maria Heleno Branquinho de Amaral  
Professora Auxiliar do Departamento de Física do Instituto Superior Técnico

## **agradecimentos**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Pereira, por todo o conhecimento e a paixão que me conseguiu transmitir por esta área tão fascinante.

Aos meus colegas de laboratório Daniel Duarte, Fábio Rodrigues, e sobretudo ao João Costa, que teve um contributo incalculável na realização experimental desta Dissertação.

Aos meus pais, por todo o apoio dado até hoje e por conseguirem suportar todas as despesas exigidas por este nível de ensino.

Ao Licínio Ferreira e ao Pedro Simões pelo sem-número de bons momentos passados nesta vida académica.

A todas as pessoas que, quer tenham contribuído ou não para esta Dissertação, me acompanharam neste longo e conturbado período.

**palavras-chave**

OLED, electroluminescência, caracterização eléctrica, mudança de cor.

**resumo**

Este trabalho foca essencialmente o fabrico e completa caracterização de OLEDs para fins de iluminação decorativa. Os dispositivos foram fabricados por evaporação térmica usando small molecules. Foram obtidos resultados que mostram a viabilidade das soluções de estrutura que foram usadas, nomeadamente o brilho, a pureza de cor e as relativamente boas curvas de corrente-tensão que mostram igualmente a possível viabilidade em termos comerciais. Como conclusão final, este trabalho mostra que efetivamente é possível com soluções de estruturas simples fabricar e desenvolver OLEDs para os fins acima descritos.

**keywords**

OLED, electroluminescence, electrical characterization, color modulation.

**abstract**

This work focuses essentially on the conception and complete characterization of OLEDs for luminous decoration purposes. The devices were produced by thermal evaporation of small molecules. The results obtained demonstrate that the viability of the used structures, mainly the brightness levels, the colour purity and the reasonably acceptable current-voltage behaviour show that these devices are equally viable to extend to commercial production. As a final conclusion, this work shows that effectively it is possible with simple structure solutions to produce and develop OLEDs for the purposes described above.





## Índice

1.	Introdução e Objetivos.....	1
2.	Princípio Teórico.....	3
2.1.	Hibridização e formação de bandas de energia .....	3
2.2.	Emissão de luz .....	7
2.3.	Estrutura multicamada e funcionamento do OLED .....	12
2.4.	Injeção e transporte de carga .....	14
3.	Materiais usados .....	19
3.1.	OLED verde .....	20
3.2.	OLED azul.....	21
3.3.	OLED amarelo e branco.....	22
3.4.	OLED branco com nova estrutura .....	23
4.	Atividade Experimental .....	25
5.	Formas de caracterização dos dispositivos .....	27
5.1.	Medidas elétricas .....	27
5.2.	Pureza de cor.....	28
5.3.	Eficiência luminosa .....	29
6.	Resultados e Análise.....	31
6.1.	OLED verde .....	32
6.2.	OLED azul.....	33
6.3.	OLED amarelo (10% Rubreno).....	34
6.4.	OLED amarelo (5% Rubreno).....	35
6.5.	OLED amarelo (1% Rubreno).....	36
6.6.	OLED branco (0,2% Rubreno).....	37
6.7.	OLED branco com nova estrutura .....	39
7.	Conclusões e Trabalho futuro .....	41
8.	Bibliografia .....	43

## **Lista de Acrónimos**

OLED – Organic Light Emitting Diode

LED – Light Emitting Diode

LCD – Liquid Crystal Display

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbit

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbit

IC – Internal Conversion

ISC – Intersystem Crossing

ETL – Electron Transport Layer

EL – Emissive Layer

EBL – Electron Blocking Layer

HBL – Hole Blocking Layer

ITO – Indium Tin Oxide

CIE – Commission Internationale de L'Eclairage

SCLC – Space Charge Limited Current

Alq3 – tris-(8-hydroxy-quinoline) Aluminum

BCP – Bathocuproine

NPB – N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine

PL – Photoluminescence

EL – Electroluminescence

# 1. Introdução e Objetivos

Novas formas de se conseguirem desenvolver emissores de luz que sejam pouco exigentes, tanto a nível energético como a nível do custo de produção, têm sido alvo de um estudo aprofundado por parte de um grande número de investigadores um pouco por todo o mundo. Esta necessidade tem não só como objetivo a diminuição da produção de fontes de luz que sejam dispendiosas, como também aliviar o custo da sua utilização durante o seu tempo de vida útil.

Uma das soluções encontradas em finais da década de 1980 foi a conceção do primeiro Díodo Orgânico Emissor de Luz (*Organic Light Emitting Diode* - OLED). Atualmente estes dispositivos apresentam inúmeras vantagens face ao seu 'rival' díodo inorgânico (LED).

Quando comparados para o mesmo nível de brilho, o OLED possui uma emissão de luz com maior amplitude, um leque de cores mais vasto e requer muito menos energia para o seu funcionamento. Como display, o OLED permite um fabrico de emissores mais finos que os convencionais, não só devido à sua camada ativa estar na ordem dos nanómetros, como também não necessitam de retroiluminação como os LCDs (é a própria estrutura orgânica a responsável pela emissão de luz). A razão de contraste apresentada é muito superior ao de um LCD, assim como os tempos de resposta são bem mais reduzidos, estando na ordem dos nanosegundos, comparativamente aos LCDs mais rápidos que apenas atingem os milissegundos [1]. Para além disto, a gama de comprimentos de onda dos fotões emitidos pelos emissores pode ser mais ou menos estreita, tendo em vista diferentes usos.

Estas características têm vindo a fazer dos OLEDs a escolha ideal para implementações em vários dispositivos eletrónicos, desde displays de leitores *MP3*, telemóveis, câmaras digitais, consolas portáteis e televisores, como também para iluminação interior, tais como candeeiros, telas, cortinas, ou exterior como postes de iluminação pública ou painéis publicitários de larga escala para as grandes metrópoles [2].

Estes dispositivos podem ser fabricados em qualquer tipo de superfície, seja ela rígida ou flexível, podendo esta última vir a ter aplicações igualmente interessantes do ponto de vista em que o emissor enquanto não está a ser usado, pode ser enrolado sobre si mesmo para não ocupar tanto espaço e guardado por exemplo no bolso [3].

No entanto esta tecnologia apresenta ainda alguns problemas, sobretudo o reduzido tempo de vida útil do emissor, que com bastante esforço e investigação vão sendo lentamente superados com sucesso.

Para a utilização de OLEDs em iluminação pública, é igualmente importante abordar a questão da temperatura da cor da luz ambiente. Com base na emissão de cores complementares, como o azul e o amarelo, é possível obter a cor branca. Porém, esta luz branca poderá não ser tão natural como aquela que provém do sol. No caso particular dos OLEDs, a emissão poderá ser controlada consoante a tensão aplicada permitindo desse modo obter vários tons do mesmo branco. Só no início deste milénio é que foram concebidos OLEDs capazes de atingir uma temperatura de cor entre os 2200 e 8000 K, conseguindo desta forma recriar uma luminosidade idêntica à do nascer ou pôr-do-sol, passando pelo sol do meio-dia. Um dos grandes benefícios desta capacidade está em poder adquirir e fornecer uma fonte de iluminação o mais natural

possível aos residentes dos países nórdicos, cujos invernos locais são sempre fustigados pela escuridão [4].

Devido a tudo isto, o desenvolvimento de emissores OLED em todas as gamas de cor azul, verde, vermelho e conseqüentemente o branco, têm tido uma ascensão extremamente rápida nos últimos tempos, pois estamos perante uma época de transição de uso de materiais à escala industrial, para um mercado que exigirá sempre mais e novas maneiras de se ser eficiente.

Os objetivos deste trabalho passam primariamente por conceber quatro dispositivos OLED distintos, tendo cada um a sua emissão característica na zona do verde, azul, amarelo e branco. Os materiais orgânicos usados são comercialmente disponíveis e já existe algum trabalho anterior com os mesmos (referenciado adiante). Contudo no presente trabalho as estruturas dos OLEDs são diferentes. Estes emissores são de especial interesse a algumas das aplicações já mencionadas anteriormente, nomeadamente se conseguirem vir a ser expandidos para largas áreas, por exemplo, para fins decorativos ou iluminação.

Como trabalho complementar, procedeu-se à conceção de um OLED numa estrutura mais simples que as usadas convencionalmente, sendo esta constituída por apenas duas camadas orgânicas. O interesse disto do ponto de vista tecnológico tem que ver mais com a capacidade de se criarem, e sobretudo de se reproduzirem, estruturas o mais simples possível.

## 2. Princípio Teórico

Sendo um díodo, o OLED comporta-se tal como uma estrutura semicondutora, cuja recombinação de cargas elétron-buraco dará origem à emissão de fótons, que no caso que nos interessa é na região da luz visível ao olho humano.

Os dispositivos OLED são por norma fabricados numa estrutura do tipo multi-camada, sendo constituídas por complexos orgânicos. Estes complexos orgânicos são compostos por sequências em cadeia de ligações de átomos de carbonos, responsáveis pela formação de bandas de energia por onde se deslocarão os transportadores de carga. Cada camada terá diferentes níveis de energia, consoante os complexos orgânicos usados. Isto leva a que certas camadas possuam melhores propriedades que outras, quer para o transporte como para o bloqueio da passagem de carga elétrica. O mesmo ocorre com os buracos, sendo que a diferença está em que estes deslocam-se nos níveis de energia inferiores.

### 2.1. Hibridização e formação de bandas de energia

A formação destas bandas de energia tem origem na ligação atômica carbono - carbono dos complexos orgânicos presentes em todas as nano-estruturas do OLED.

O átomo de carbono, que possui 4 elétrões na camada de valência, tem no seu estado fundamental a orbital s preenchida na sua totalidade com 2 desses elétrões. Isto significa que esta orbital ficará proibida de fazer qualquer tipo de ligações com outros átomos. Os outros 2 elétrões restantes ficam alojados em diferentes sub-orbitais p, para que a energia interna seja a mais baixa possível. Estes elétrões nas orbitais p poderão fazer duas ligações covalentes com outros átomos vizinhos.

Existe no entanto uma maneira de diminuir ainda mais a sua energia interna, graças à hibridização. A hibridização é um processo que mistura as orbitais s e p, gerando, tal como o nome indica, orbitais híbridas. Estas orbitais poderão ser sp, sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup>, dependendo apenas do número de orbitais que foram combinadas.

Após este processo, o átomo do carbono passará a ter um elétron em cada uma das sub-orbitais na camada de valência, dando-lhe a possibilidade de conseguir estabelecer mais ligações entre átomos vizinhos, em vez das duas anteriores ligações disponíveis. Como consequência, a molécula fica assim mais estável, com ligações duplas ou triplas a formarem-se ao longo da sua cadeia orgânica.

Nas figuras seguintes são mostrados os diferentes tipos de hibridizações a partir do estado fundamental (em cima), e as orbitais híbridas após finalizado o processo de hibridização (em baixo):

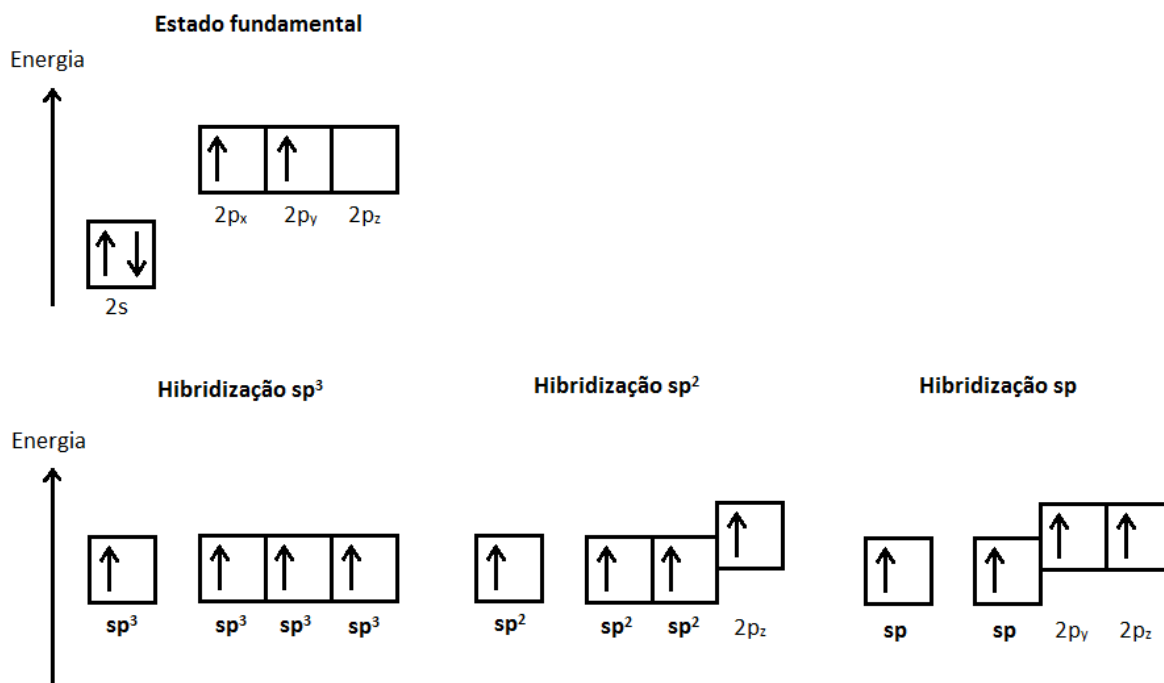


Figura 1.1 – Estado fundamental da camada de valência do átomo de carbono, e as suas respectivas hibridizações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ .

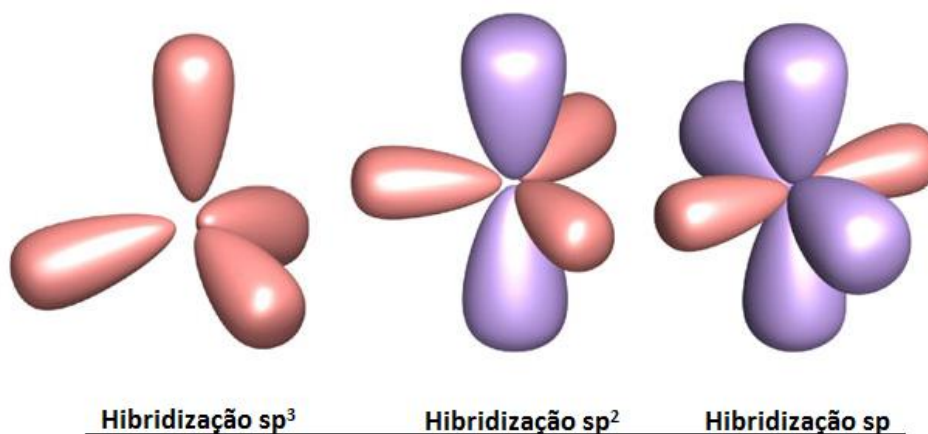


Figura 1.2 – Orbitais híbridas (rosa) e não híbridas (lilás) da hibridização  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  [5].

No que diz respeito aos materiais semicondutores orgânicos, a ligação carbónica de átomos com hibridizações  $sp^2$  revela-se particularmente importante, muito devido às moléculas do tipo benzeno (nesta introdução será tomada a molécula do benzeno como exemplo). Estas moléculas estão muitas vezes presentes nos compostos orgânicos, sendo formadas por uma cadeia circular de átomos de carbono, que estão ligados alternadamente com uma ligação dupla e ligação simples (chamadas de ligações conjugadas).

A ligação entre dois átomos hibridizados pode dar origem a dois tipos de ligações,  $\sigma$  e  $\pi$ , consoante as orbitais envolvidas. A ligação  $\sigma$  forma-se quando a ligação é estabelecida entre orbitais híbridas, enquanto a ligação  $\pi$  ocorre caso seja entre orbitais não-híbridas.

No caso da molécula típica de benzeno, como os carbonos estão hibridizados na forma  $sp^2$ , formar-se-ão três ligações  $\sigma$  (uma por cada orbital híbrida) e duas ligações  $\pi$  (devido à orbital não hibridizada localizada na vertical), uma acima e outra abaixo da ligação  $\sigma$ . Estas duas ligações são igualmente distintas, sendo que a ligação acima é denominada de orbital  $\pi$  anti-ligante (também representada por  $\pi^*$ ), e a ligação abaixo de  $\pi$  ligante (ou simplesmente  $\pi$ ). Na figura que se segue é mostrado em detalhe todas estas ligações:

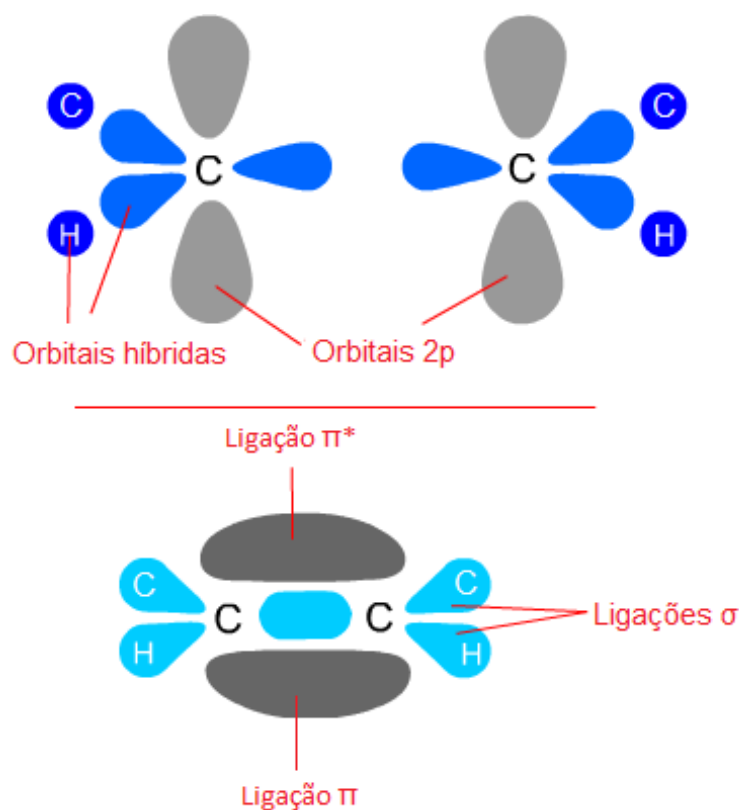


Figura 2 – Esquema das ligações  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\pi^*$  entre átomos carbono e hidrogénio na molécula do benzeno [6].

Como cada orbital  $2p_z$  possuía originalmente apenas um eletrão antes da ligação atómica, ambos os eletrões passam para o nível mais baixo de energia possível assim que a ligação é formada, ou seja, a ligação  $\pi$ . Ao contrário da ligação  $\sigma$ , onde os eletrões estão fortemente localizados na orbital para que a ligação atómica esteja estável, na ligação  $\pi$  existe uma grande liberdade na deslocalização dos eletrões por toda a molécula. Se a esta ligação de átomos hibridizados for adicionado um sem-número de outros átomos de carbono dispostos para



fazerem uma cadeia do tipo  $[-C=C-C=C-C=]_n$ , com  $n$  a tender para infinito, começa então a surgir uma nuvem de eletrões deslocalizados que poderão teoricamente mover-se ao longo de toda a molécula sem quaisquer dificuldades.

Nesta nuvem eletrónica, que à partida será quase contínua ao longo da molécula, o nível superior da orbital molecular ocupada mais elevada é designado por HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Por sua vez, nas orbitais anti-ligantes  $\pi^*$  que estão desocupadas, o nível inferior da orbital molecular desocupada mais baixa tem consequentemente o nome de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Estas duas bandas estão separadas por um gap de energia, tal como um semiconductor inorgânico está separado de uma Banda de Valência (BV) da Banda de Condução (BC) pela sua respetiva energia de gap. Isto leva a que estes materiais orgânicos possuam propriedades semicondutoras, sendo que o nível HOMO e restantes abaixo da molécula orgânica estão para a Banda de Valência do semiconductor inorgânico assim como o nível LUMO e restantes acima estão para a Banda de Condução, respetivamente.

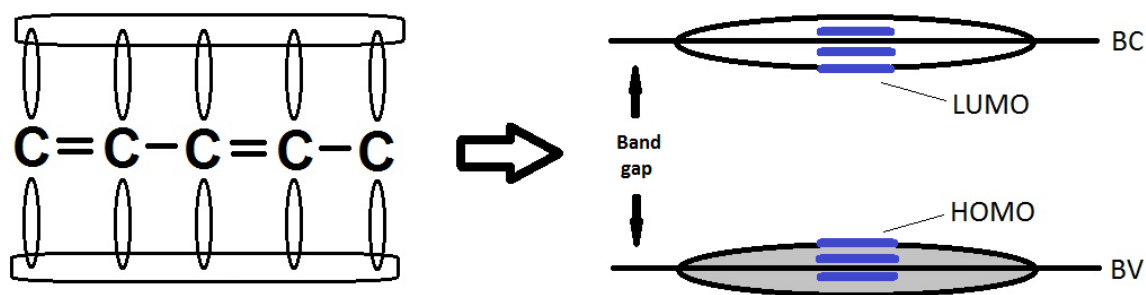


Figura 3 – Esquema da separação das bandas de energia por um gap.

Normalmente, o intervalo deste gap de energia nos semicondutores orgânicos costuma estar entre os 2 e 5 eV. É um intervalo relativamente grande quando comparado com os semicondutores inorgânicos, que apresentam valores de 1,1 eV para o Silício ou de 1,4 eV para o Arsenieto de Gálio.

Quanto maior for a cadeia molecular, e consequentemente o número de orbitais  $\pi$  for crescendo, menor será a energia de gap entre as bandas orgânicas. Isto permite que se faça o controlo do gap desejável entre os níveis HOMO e LUMO, consoante o número de átomos de carbono que forem sendo acrescentados na cadeia no processo de criação destes compostos orgânicos [5], [7].

## 2.2. Emissão de luz

O processo da emissão de luz em OLEDs resume-se, tal como em todos os emissores de luz conhecidos, na recombinação de carga entre níveis de energia, cujo resultado dá origem à emissão de fótons da região da luz visível e não só.

Com a quantidade de energia certa, seja por absorção de energia proveniente de uma certa radiação incidente (excitação ótica), ou por outro tipo de fornecimento de energia, o eletrão é excitado do nível HOMO para o LUMO, ou outra orbital de energia superior caso esta esteja desocupada.

Todas estas orbitais são descritas essencialmente por estados eletrónicos, com diversos estados vibracionais e rotacionais contidos em cada um. A separação entre estes estados eletrónicos, tal como visto anteriormente, pode atingir entre os 2 e 5 eV. Já a separação entre estados vibracionais e rotacionais é sensivelmente de 0,1 eV e 0,01 eV respetivamente. Na figura que se segue é mostrado um esquema de dois estados, o fundamental e o excitado, cada um com os respetivos níveis eletrónicos, rotacionais e vibracionais:

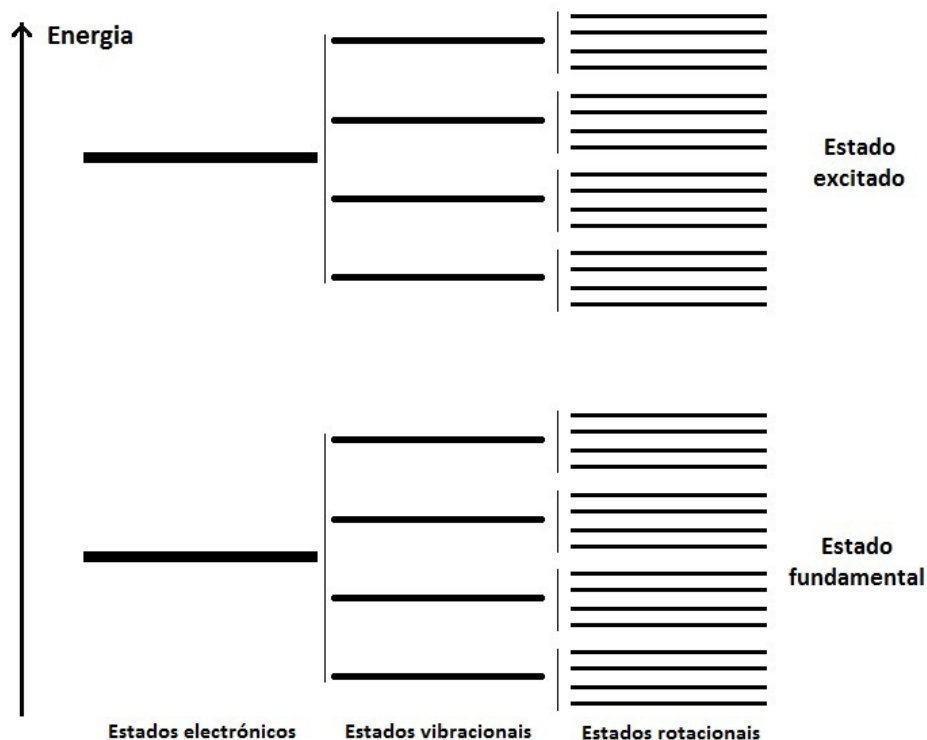


Figura 4 – Níveis eletrónicos, vibracionais e rotacionais do estado fundamental e excitado.

Assim que esta excitação se realiza, é deixado um buraco na orbital que estava previamente ocupada. Este buraco assume-se como uma partícula com carga positiva, e portanto, terá uma atração perante a presença de eletrões na sua proximidade. O resultado de diferentes cargas alojadas nos níveis HOMO, LUMO e restantes níveis acima e abaixo, tal como numa Banda de Valência e Banda de Condução, é descrito como uma atração excitónica, cuja recombinação surtirá a tão desejada emissão de fótons.

Esta recombinação poderá ser mais ou menos provável consoante a multiplicidade de spin dos estados envolvidos na transição eletrónica. Existem dois tipos diferentes de estados, aos quais se dá o nome de estado singleto (representado por S, e cuja multiplicidade de spin é igual a 0) e estado tripleto (representado por T, e cuja multiplicidade de spin é igual a 1). Este estado tripleto existe apenas na forma de estado excitado, e possui sempre uma energia inferior à do singleto. Isto acontece porque a energia total do sistema é maior quando estão alojados dois eletrões emparelhados de spins opostos, do que dois eletrões desemparelhados com o mesmo spin. No primeiro estado excitado conseguem ser distinguidos quatro níveis diferentes, consoante o número total de spin S e o momento de spin  $M_S$  ( $M_S = 0, \pm S$ ). Para o primeiro estado singleto excitado a multiplicidade é  $S = 0$ , e portanto o seu momento será  $M_S = 0$ . Já no primeiro estado tripleto a multiplicidade passa a ser  $S = 1$  e  $M_S = 0, 1, -1$ , formando no total os quatro níveis. Estes estados singleto e tripleto estão respetivamente acima e abaixo do LUMO.

No processo de decaimento do eletrão do estado excitado para o estado fundamental, poderão ocorrer vários mecanismos distintos. A recombinação excitónica do par eletrão-buraco correspondente à emissão de um fóton, cuja energia é equivalente ao gap entre níveis, descreve-se como um processo radiativo. Por outro lado, se o excesso de energia na molécula é feito pela relaxação dos estados vibracionais e/ou rotacionais (na forma de vibrações e/ou rotações moleculares), tal como um semiconductor inorgânico pode igualmente dispersar a sua energia por meio de fónons na rede cristalina, está-se perante um processo não radiativo. Isto significa que não existe qualquer emissão de fótons, algo que é preciso evitar pois só contribui para a falta de eficiência destes dispositivos.

Nas transições radiativas há dois tipos diferentes de emissões, que são dependentes da multiplicidade de spin do estado inicial e final. A Fluorescência é um processo que ocorre quando essa transição é dada entre estados da mesma multiplicidade de spin, ou seja, apenas entre estados singletos ou tripletos ( $S \rightarrow S$ , ou  $T \rightarrow T$ ). Caso a transição seja entre estados de diferente multiplicidade, de um tripleto para um singleto ( $T \rightarrow S$ ) ou vice-versa, a emissão passa a ter o nome de Fosforescência. A principal diferença entre estes processos radiativos reside no facto da transição ser permitida (Fluorescência) ou proibida (Fosforescência), devido à diferença de spins. Na Fluorescência, ao manter-se a mesma multiplicidade, a transição torna-se bem mais rápida que no processo de Fosforescência. Os tempos das emissões costumam rondar entre  $10^{-7}$  a  $10^{-10}$  segundos, e de 1 a  $10^{-6}$  segundos, respetivamente. Pelo mesmo motivo da transição na Fosforescência ser uma transição proibida, a sua intensidade espectral será bastante inferior quando comparada com a da Fosforescência. Os tempos destas transições são no entanto muito superiores ao processo de excitação do eletrão para um estado excitado, que ronda os  $10^{-15}$  segundos. As transições rotacionais e vibracionais são igualmente rápidas, sendo à volta de  $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  segundos.

Existem ainda outros mecanismos que permitem que a energia de um dado estado excitado altere a sua multiplicidade de spin, ou uma nova absorção e conseqüente excitação para outros estados excitados superiores. É preciso também ter em conta que a interação e sobreposição das orbitais com moléculas vizinhas poderá interferir com a energia das cargas, podendo levar à relaxação. Contudo, apesar de não ser totalmente impossível em estruturas de pequenas moléculas, este problema é bem mais comum com cadeias de polímeros.

Para uma compreensão mais esclarecedora e resumida de todos estes fenómenos descritos até aqui, é apresentado na Figura 5 o diagrama de Jablonski:

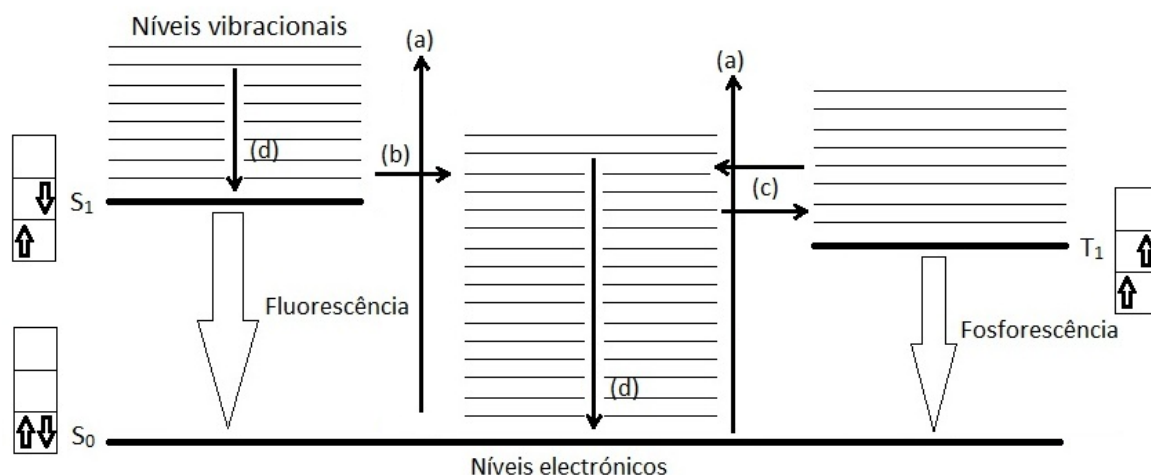


Figura 5 – Diagrama de Jablonski com os vários processos intermoleculares envolvendo estados singletos e tripletos, com as respetivas orientações de spin associadas a cada nível. De entre estes processos estão: (a) a excitação, (b) a conversão interna, (c) o cruzamento inter-sistemas e (d) a relaxação vibracional. As emissões radiativas estão também representadas com setas, entre estados da mesma multiplicidade (Fluorescência) e de multiplicidade diferente (Fosforescência).

Com base no diagrama, é possível verificar que o eletrão assim que é excitado do estado fundamental  $S_0$  (estado singleto de mais baixa energia) poderá ser promovido para um estado singleto excitado  $S_1$ , tripleto  $T_1$ , ou ainda um outro estado excitado de energia superior não exibido na figura. Devido às transições entre os estados singletos serem transições permitidas, a excitação eletrónica ocorre maioritariamente do estado  $S_0$  para  $S_n$ , sendo  $n > 1$ .

Independentemente do estado em que o eletrão se encontra após a excitação, este acaba espontaneamente por relaxar até ao estado singleto  $S_1$  por meios de diferentes processos não radiativos. Para além da relaxação vibracional, que tal como já foi dito, permite que a partícula desça de níveis vibracionais de elevada energia para o de energia mais baixa sem nunca sair do mesmo estado eletrónico, poderá ocorrer um outro processo não radiativo chamado de conversão interna (CI). A CI ocorre quando o eletrão passa para um estado de energia vibracional de energia igual mas que seja pertencente a outro estado eletrónico de energia inferior, desde que contenha a mesma multiplicidade de spin. Por outras palavras, facilita a transição de um estado singleto ou tripleto elevado, respetivamente para o estado  $S_1$  ou  $T_1$ , ocorrendo para tal o CI e a posterior relaxação. O terceiro processo não radiativo é denominado de cruzamento inter-sistemas (CIS). Este processo permite ao eletrão transitar entre estados de diferentes multiplicidade,  $S_n \rightarrow T_n$  ou  $T_n \rightarrow S_n$ . Ainda que estes cruzamentos se deem com diferentes probabilidades, estas são bastante reduzidas.

Uma vez atingido o estado excitado de mais baixa energia, quer este seja singleto ou tripleto, a transição para o estado fundamental assume-se como o processo mais fulcral de todo este sistema molecular, pois são apenas e só estas duas transições que emitem fotões de radiação visível ao olho humano. O estado tripleto normalmente só será preenchido por via do CIS, e como a probabilidade deste cruzamento acontecer é muito baixa, leva-nos a crer que a emissão de luz do OLED seja maioritariamente a Fluorescência. Nos complexos de pequenas moléculas existe

ainda a possibilidade de ocorrer um terceiro cenário, que será a CI/CIS para um elevado estado vibracional do  $S_0$ , sucedendo a relaxação até ao estado vibracional de energia mais baixa. Estas transições entre estados vibracionais do mesmo estado eletrónico não emitem qualquer tipo de radiação, e como tal, este processo terá de ser evitado.

Para OLEDs baseados em pequenas moléculas – usados para este trabalho – a transição do estado tripleto de mais baixa energia para o estado singleto fundamental não existe na sua forma radiativa, pois o CIS é de tão baixa probabilidade que não ocorre de maneira nenhuma. Isto significa que o único contributo para a emissão luminosa do OLED provem apenas e exclusivamente da radiação fluorescente da transição do primeiro estado singleto excitado para o fundamental ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Como dos quatro estados excitados só existe emissão por parte de um deles, por consequência a eficiência interna máxima será apenas de 25%, o que mostra ser uma grande desvantagem comparativamente aos dispositivos à base de complexos orgânicos com iões metálicos [7]. Contudo, as emissões são particularmente intensas pelo que o resultado é geralmente bom.

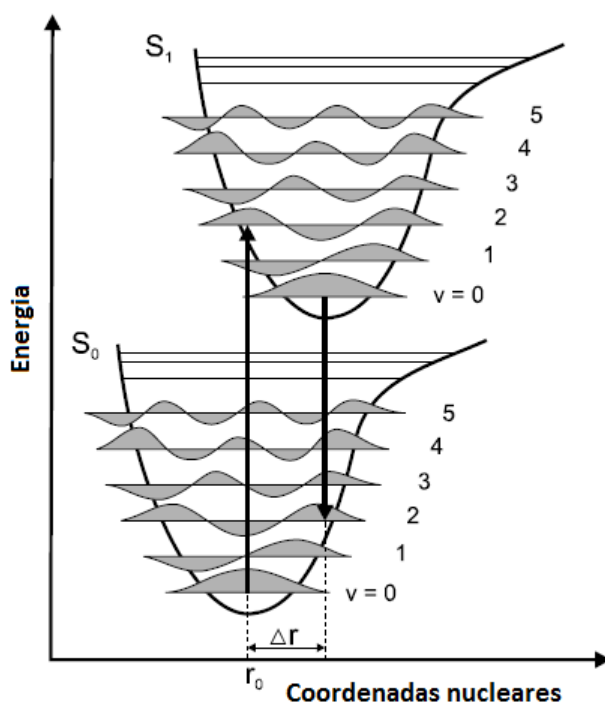


Figura 6 – Transições moleculares entre o estado fundamental  $S_0$  e o estado excitado  $S_1$ . As setas a negro indicam a absorção e emissão das transições mais fortes, sendo estas entre  $v=0$  e  $v=2$ . O  $r_0$  é a distância de equilíbrio atômica [5].

Numa última análise ao processo da Fluorescência, percebe-se que este é em tudo semelhante à transição por absorção e emissão de energia entre dois estados, o fundamental e o excitado, cada um com os seus respetivos níveis vibracionais e rotacionais. De acordo com o princípio de Franck-Condon, as transições eletrónicas em moléculas ocorrem tão rapidamente que as posições dos núcleos permanecem inalteradas.

Assim que for fornecida ao eletrão a energia suficiente, este transita do estado eletrónico fundamental ( $S_0$ ) para o estado eletrónico excitado ( $S_1$ ), ficando alojado no nível vibracional onde

a probabilidade da transição acontecer for maior (assumindo obviamente que todos os estados estão desocupados). Esta probabilidade está diretamente associada ao quadrado da função de onda dos níveis vibracionais. Posto isto, o eletrão passará para o estado vibracional de energia mais baixa do estado eletrónico excitado, e regressa ao estado eletrónico fundamental, perdendo essa energia na forma de emissão de fótons. Esta transição, tal como a da absorção, é sempre feita no sentido vertical. Assim que regressa ao estado fundamental, o eletrão volta a relaxar até atingir o estado vibracional mais baixo possível.

Pela Figura 6 pode-se constatar que a transição entre  $S_0$  e  $S_1$  mais forte no espectro de absorção ocorre de  $v_{S_0} = 0 \rightarrow v_{S_1} = 2$ , e no de emissão de  $v_{S_1} = 2 \rightarrow v_{S_0} = 0$ . Isto acontece devido às funções de onda destes estados vibracionais serem superiores às restantes, obtendo assim uma maior probabilidade do eletrão se encontrar nestes estados. Ainda assim, isto não significa que transições que envolvam outros estados vibracionais diferentes não possam acontecer, muito pelo contrário. As probabilidades destas ocorrerem é que são mais reduzidas devido ao facto das funções de onda serem mais estendidas. Os espectros de absorção e emissão resultam da transição em questão ser mais ou menos intensa/forte. Na figura seguinte é mostrada uma série de transições de vários estados vibracionais entre o estado fundamental e o estado excitado, e vice-versa [5]:

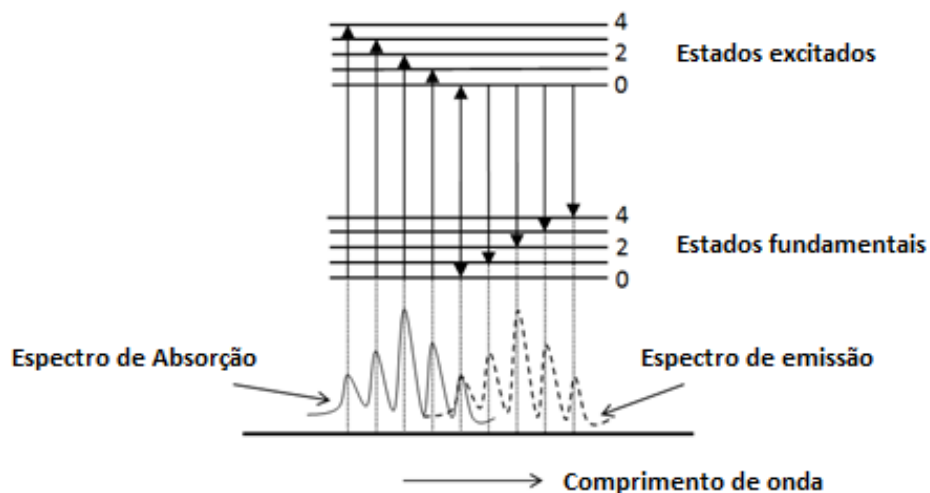


Figura 7 – Transições de absorção e emissão para estados vibracionais desde  $v = 0$  a  $v = 4$ , com os respetivos espectros [5].

Todo este processo de emissão de luz desencadeia-se apenas numa das camadas do OLED, a chamada camada ativa ou camada emissora. No sub-capítulo seguinte será dada ênfase a esta e a todas as outras camadas que compõe a estrutura essencial de um OLED.

### 2.3. Estrutura multicamada e funcionamento do OLED

A estrutura do OLED é normalmente composta por três camadas (no mínimo poderá ter apenas duas camadas), sendo que duas delas asseguram o transporte de carga até à camada ativa intermédia. Tanto a Camada Transportadora de Buracos (Hole Transport Layer – HTL) como a Camada Transportadora de Eletrões (Electron Transport Layer – ETL) possuem propriedades físicas e eletrónicas bastante específicas, nomeadamente a localização dos seus níveis HOMOs e LUMOs para que não sejam criadas quaisquer tipos de barreiras à passagem de carga até à camada emissora (Emissive Layer – EL). No entanto, para garantir que haja confinamento de carga no HOMO e LUMO da camada emissora, é igualmente necessário que a HTL e a ETL sejam, respetivamente, Camadas Bloqueadoras de Eletrões e de Buracos (Electron Blocking Layer – EBL – e Hole Blocking Layer – HBL). Assim, quanto mais eficiente for este transporte e bloqueio maior será a quantidade de carga acumulada na camada ativa, e conseqüentemente maior será a eficiência eletroluminescente do dispositivo.

Na figura seguinte é mostrado um esquema da estrutura típica do OLED:

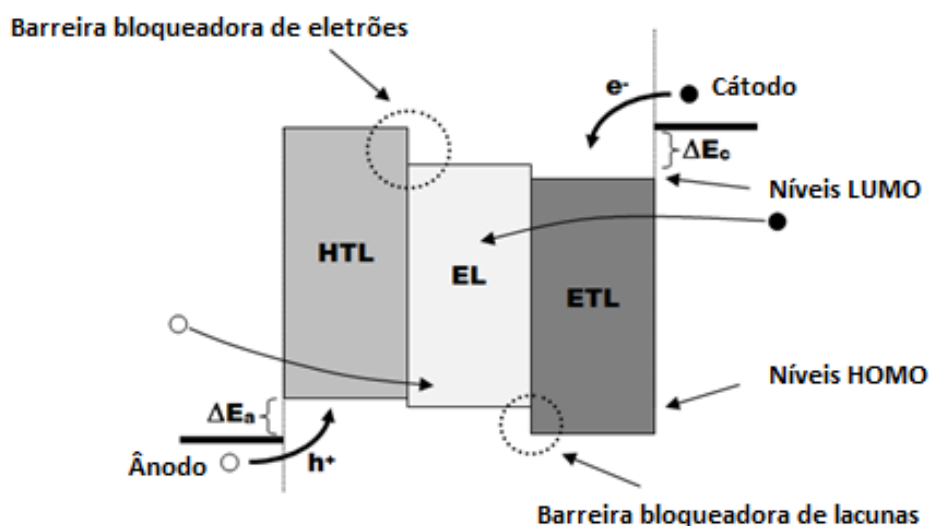


Figura 8 – Camada Emissora “ensanduichada” entre a Camada Transportadora de Lacunas e a de Eletrões. Estas últimas contribuem igualmente para o bloqueio da carga oposta [7].

Se porventura a camada HTL e/ou ETL usada não for suficientemente eficiente para o bloqueio de eletrões/buracos respetivamente, poderão ser adicionadas camadas com essas propriedades (EBL e/ou HBL). Esta alteração à estrutura do OLED deve ser sempre feita apenas quando for realmente necessário, dado que vai contra um dos princípios da conceção de um OLED – que a estrutura multi-camada seja o mais simples possível.

Na Figura 8 verifica-se que teoricamente existe uma diferença de energia entre o cátodo e a ETL ( $\Delta E_c$ ) e entre o ânodo e a HTL ( $\Delta E_a$ ). Esta diferença tem o propósito de não serem criadas barreiras de potencial à passagem de carga desde a fonte à camada transportadora. Apesar disso, isto na prática não é tão fácil de se conseguir tal como se verá mais à frente.

O ânodo deve ser o mais transparente possível à luz visível, com transmitâncias na ordem dos 80-85% da emissão espectral a serem necessárias para evitar reflexões de luz e perdas na emissão. Os óxidos condutores transparentes costumam ter a sua função trabalho entre 5 e 5,5 eV. O mais usado e usado é o Óxido de Índio-Estanho (Indium Tin Oxide – ITO) cuja função trabalho está situada nos 4,7 eV. Apesar de não ser suficiente para evitar a formação de uma barreira de potencial, este tem o benefício da particularidade de possuir uma elevada uniformidade (camada muito fina, de larga área e baixa rugosidade) e baixa resistividade elétrica (inferior a 20-30  $\Omega/\text{sq.}$ ), que são essenciais para o bom desempenho do dispositivo. Por fim, o ITO é também a escolha mais comum em substratos flexíveis graças à sua adesão microscópica bastante forte (como previamente noutros trabalhos foi verificado por microscopia de força atômica).

Como cátodo é usado um metal puro, onde a escolha recai maioritariamente pelo Alumínio devido sobretudo ao seu baixo custo. Este metal possui uma função trabalho de 4,2 eV, que apesar de ser relativamente alta em comparação a outros metais, revela-se bastante útil por não oxidar e ter um coeficiente de reflexão bastante alto, funcionando na perfeição como um espelho. Este último ponto permite que todos os fótons emitidos na direção do Alumínio sejam redirecionados para o ITO transparente, e isso resulta num aumento do brilho da emissão do dispositivo. Independentemente da escolha do metal a ser usado para o cátodo, é preciso ter um especial cuidado para que o metal não difunda pela camada orgânica. Isto prejudica gravemente não só a eficiência do dispositivo como também o seu tempo de vida, ficando assim irremediavelmente destruído.

Contidas entre o ânodo e o cátodo estão as já mencionadas camadas orgânicas (ETL, HTL, EL, EBL e HBL). O número destas camadas está dependente de dois fatores fundamentais: 1 – Manter sempre o dispositivo o mais simples possível; 2 – Garantir que o dispositivo é reproduzível do ponto de vista do mercado tecnológico. Mesmo que um dado OLED fabricado com um elevado número de camadas seja apelidado de ‘perfeito’ no que diz respeito ao seu desempenho, a sua estrutura irá certamente ser bastante complexa, o que impossibilita a sua reprodução em série. Isto traduz-se no falhanço de uma tecnologia tão promissora, a ponto de poder vir a ser a sucessora das atuais soluções de iluminação. Um bom exemplo deste problema é o Projeto OLLA, em que foi possível conceber um OLED branco que necessita de inúmeras camadas orgânicas para conseguir atingir a região central do diagrama CIE.

As propriedades das camadas (localização dos níveis HOMO e LUMO, mobilidade dos transportadores de carga, etc.) têm também de ser todas tidas em conta na conceção do dispositivo. Voltando ao caso inicial, onde existem três camadas orgânicas depositadas entre o ânodo e o cátodo, o dispositivo funciona assim que lhe for aplicada uma diferença de potencial suficientemente grande para que as cargas consigam vencer as barreiras impostas pelas diferentes junções entre os semicondutores orgânicos e os elétrodos.



Na figura seguinte é mostrado o exemplo de um OLED deste género em funcionamento:

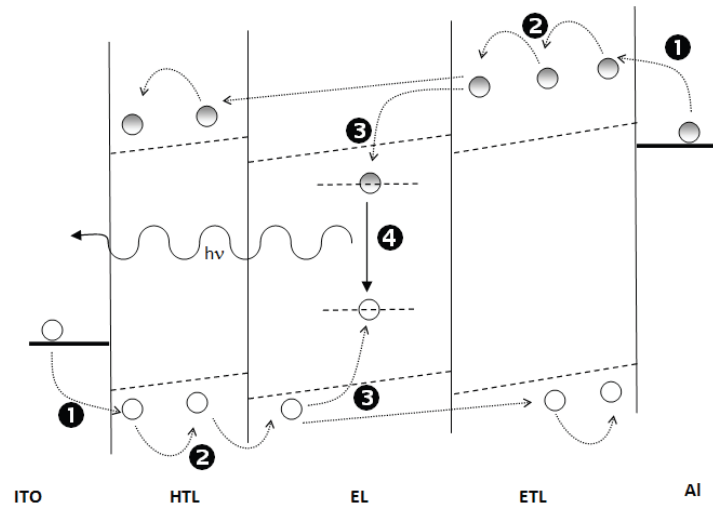


Figura 9 – Estrutura *standard* de um OLED em funcionamento com as cargas provenientes do ITO e do Alumínio a deslocarem-se pelas respetivas camadas transportadoras até à camada emissora de luz [7].

Pela figura 9, (1) as cargas injetadas são inseridas diretamente nos níveis das respetivas camadas transportadoras, (2) sendo transportadas até à camada emissora ativa, onde (3) darão origem a um par eletrão-buraco nos distintos níveis, cuja recombinação (4) resulta na emissão radiativa de um fóton com uma energia correspondente a essa diferença entre os níveis. De notar que mesmo com a presença de buracos no nível HOMO da ETL e de eletrões no nível LUMO da HTL não existe qualquer tipo de recombinação nestas camadas. Caso contrário, a emissão de fótons estaria a ser feita por uma camada que não fosse a emissora, algo que não deve acontecer. Assim sendo, estas cargas limitam-se a seguir o circuito para que a corrente elétrica flua consoante a diferença de potencial aplicada ao díodo orgânico [7], [8].

## 2.4. Injeção e transporte de carga

A eficiência luminosa dos OLEDs está fortemente dependente da recombinação de cargas e para uma boa otimização deste processo é necessário que ocorram não só uma injeção de carga eficaz dos elétrodos para as camadas orgânicas, como também do seu transporte até à camada ativa/emissora. Ambos são importantíssimos, uma vez que na presença em excesso de um dado tipo de carga em relação à sua contraparte não haverá recombinações que originem a emissão de luz. Por outro lado, esta acumulação de carga específica leva a que o campo elétrico aplicado sofra alterações, dificultando assim cada vez mais a posterior injeção de cargas.

Recorrendo aos modelos conhecidos e aplicados em materiais inorgânicos, começa-se por entender a injeção de carga como uma junção metal-semicondutor onde as cargas atravessam os materiais de um lado para o outro consoante a diferença de potencial aplicada. Sendo as junções quer do tipo metal - 'n' ou do tipo metal - 'p' muito semelhantes, considere-se apenas o caso para a injeção de eletrões de um semicondutor do tipo metal - 'n' (o mesmo para o elétrodo ITO - semicondutor).

A figura seguinte mostra os parâmetros físicos de uma junção metal-semicondutor, cuja função trabalho do semicondutor é inferior à do metal:

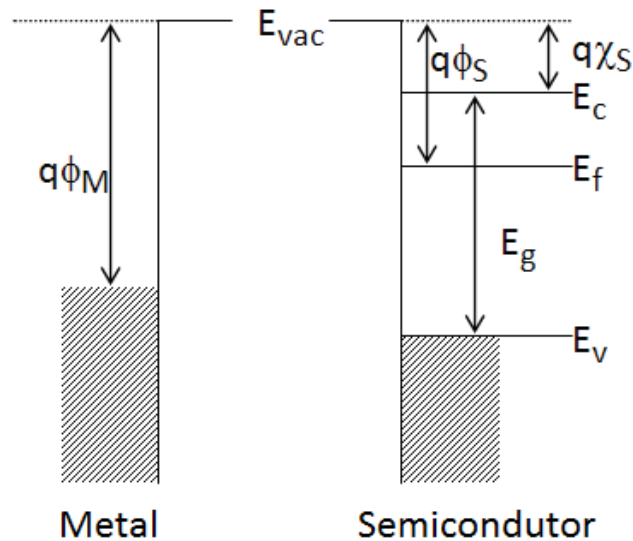


Figura 10 – Níveis de energia para um metal e um semicondutor isolados, donde se destacam  $E_{vac}$  (nível de vácuo),  $E_f$  (nível de Fermi),  $E_c$  (banda de condução) e  $E_v$  (banda de valência), sendo que  $E_g$  é a energia de gap entre  $E_c$  e  $E_v$ .  $\chi_S$  representa a afinidade eletrônica,  $q$  a carga, e  $\phi_M$  e  $\phi_S$  as funções trabalho, respetivamente, do metal e do semicondutor [7].

São essencialmente estes parâmetros que determinam as propriedades da junção final. Assim que é feita a junção do semicondutor com um metal, começa a dar-se a passagem de eletrões do semicondutor para o metal, pois a energia do nível de Fermi deste último é inferior à banda de condução. Dada a ausência de carga no semicondutor, gera-se um campo elétrico direcionado do semicondutor para o metal, passando a ficar alojada carga negativa na interface metálica e carga positiva na interface semicondutora. Isto resulta no realinhamento energético dos níveis de Fermi, após o equilíbrio termodinâmico ficar estabelecido, e na formação de uma zona de depleção nas interfaces. A zona de depleção, representada por uma curvatura nos níveis de energia do semicondutor, apresenta-se como uma barreira à passagem de eletrões para ambos os lados. Esta barreira é famosamente denominada de barreira de Schottky.

Na figura seguinte é mostrado o esquema pós-junção dos níveis de energia nos respetivos materiais:

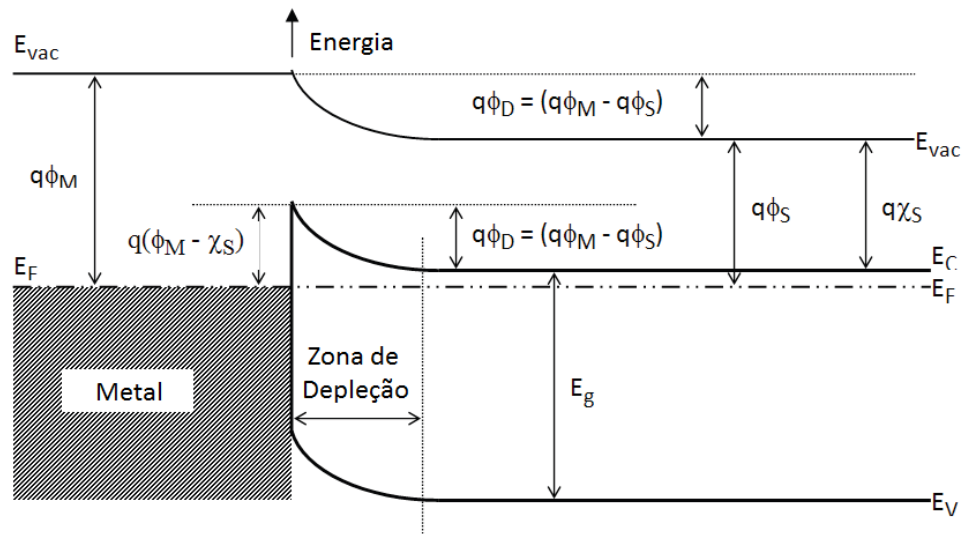


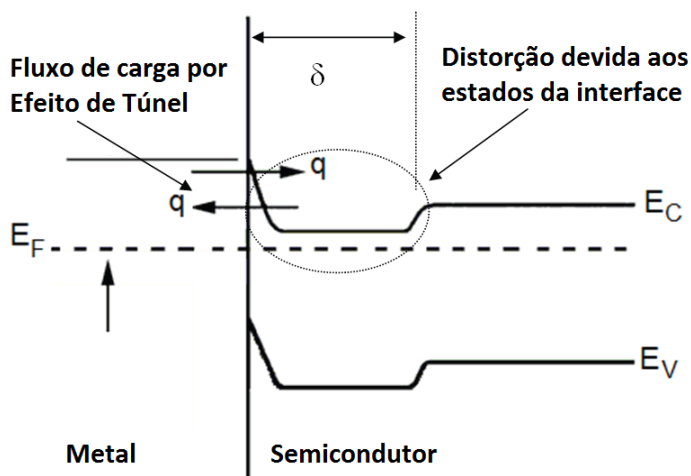
Figura 11 – Formação da barreira de Schottky após equilíbrio no contacto do metal com semicondutor do tipo 'n' [7].

O contacto entre o semicondutor e o metal está longe de ser fisicamente perfeito tal como previsto pelos modelos ideais, apresentando por vezes alguns defeitos na sua estrutura. Estes defeitos terão repercussões no comportamento elétrico à macro-escala, pois dá-se a possibilidade de surgirem níveis de energia que são acessíveis aos portadores de carga.

Para o caso dos semicondutores orgânicos, a deposição à superfície de outros materiais como os metais pode afetar a sua natureza molecular, muito devido à difusão que é capaz de destruir o emissor. A região da interface é normalmente chamada de camada interfacial, e a tensão aplicada ao dispositivo faz-se sentir não só nesta camada interfacial como ao longo do semicondutor.

O Efeito de Túnel é em teoria uma das inúmeras maneiras de explicar como acontece o transporte de carga do metal para o semicondutor, cujo princípio físico é assumir que a carga atravessa a barreira de potencial de um lado ao outro. Apesar de este efeito não estar dependente das interações de Coulomb, a presença de uma densidade significativa de estados na camada interfacial geralmente promove estes processos, que são responsáveis pela distorção dos níveis de energia na interface.

Esta distorção passa agora a ser representada por uma curvatura das bandas, tal como mostra a seguinte figura:



**Figura 12 – Efeito de Túnel numa junção metal-semicondutor na presença de estados interfaciais. A largura  $\delta$  representa a espessura da camada interfacial, onde estão alojados os estados de energia [7].**

Este efeito é puro e exclusivamente quântico, ou seja, assume-se que a natureza dos transportadores de carga é dada tanto como uma partícula e como uma onda. A estas partículas estão sempre associadas funções de onda aos estados de energia disponíveis, descritos na equação de Schrodinger correspondente. Tome-se o exemplo de um eletrão na superfície metálica, próximo da junção com o semicondutor. Caso a sua função de onda se estenda até à superfície semicondutora, existe uma probabilidade finita deste atravessar a barreira de potencial localizada na junção e passar a ficar alojado num dos estados disponíveis do semicondutor. É por isso que quanto maior for a densidade de estados na camada interfacial, maior será a probabilidade para que este fenómeno ocorra. Por fim, apesar de não ser afetado pela temperatura, a sua dependência pelo campo elétrico deve-se pela quantidade de portadores de carga que são injetados ser superior assim que é aumentada a diferença de potencial aplicada.

Em relação à mobilidade dos transportadores de carga, existe uma grande diferença entre semicondutores orgânicos e inorgânicos. Nos materiais inorgânicos esta mobilidade é mais ou menos semelhante entre eletrões e lacunas. Já nos orgânicos não só existe um decréscimo na mobilidade dos portadores, como para além disso, a mobilidade dos eletrões nas camadas do tipo 'n' é bastante inferior à mobilidade das lacunas nas camadas do tipo 'p' (de certa de  $10^{-6}$  a  $10^{-3} \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^2$ ). Esta diferença pode mesmo vir a chegar a atingir várias ordens de grandeza. Posto isto, não é correto que sejam adotados exatamente os mesmos modelos que descrevem a mobilidade dos transportadores de carga dos semicondutores inorgânicos nos congéneres orgânicos.

Ao contrário dos semicondutores inorgânicos cristalinos, que possuem uma rede cristalina bem definida com os seus estados localizados e bandas de energia, nos OLEDs de pequenas moléculas os filmes finos são amorfos e desorientados. É por este motivo que o transporte dos portadores é bastante mais lento, sendo desordenado e incoerente. Por outro lado, e igualmente diferente dos inorgânicos está o facto destes materiais orgânicos possuírem impurezas residuais, podendo vir a transformarem-se nas chamadas "armadilhas", embora o mesmo possa ocorrer nos semicondutores inorgânicos amorfos sendo contudo menos problemático. Existem várias

hipóteses para a existência destas impurezas, desde o momento que é feita a síntese do material, podendo ficar alojado algum elemento indesejado na cadeia ou à deformação da estrutura molecular, até às condições em que o dispositivo é colocado, pois a humidade ou oxidação podem ser igualmente responsáveis pela alteração química dos compostos orgânicos. Estas armadilhas situadas dentro do gap energético aprisionam a carga elétrica à sua passagem e impedem que esta chegue à camada emissora, prejudicando assim a eficiência do OLED.

Um dos modelos adotados para descrever este movimento de cargas nas bandas de energia dos complexos orgânicos é o chamado de transporte por saltos. Este processo é ativado por energia térmica, que será suficiente para fazer saltar a respetiva carga para os diversos estados localizados na banda semicondutora. Contudo caso a temperatura seja demasiado baixa não haverá energia para fazer o transporte por salto. Nesta situação as cargas passarão a deslocar-se por via do efeito de túnel (caso a largura da parede de potencial o permita).

Existem ainda outros modelos que conseguem descrever tanto a injeção como a mobilidade dos transportadores de carga – como por exemplo o modelo Space Charge Limited Current (SCLC) – em certas situações, mas para semicondutores orgânicos é muito difícil descrever exatamente o que está a acontecer na movimentação da carga elétrica, podendo até mesmo ocorrer por vezes vários destes fenómenos ao mesmo tempo. Dada a natureza destes modelos, estes não serão referidos neste trabalho. Devido a isto percebe-se o porquê da mobilidade ser tão reduzida nos materiais orgânicos, e de estar fortemente dependente tanto da temperatura como do campo elétrico aplicado ao dispositivo [7].

### 3. Materiais usados

Com o intuito de se atingirem diferentes cores em cada OLED, terão de ser usados diferentes materiais nas camadas emissoras para que o gap dos níveis de energia corresponda à emissão de fótons da cor pretendida.

O tris-(8-hydroxy-quinoline) Aluminum (Alq3) é um composto orgânico que possui um nível HOMO localizado a 5,7 eV e um nível LUMO a 3,1 eV. É um bom emissor de luz visível na região do verde, e por isso, utilizado no OLED verde. O Bathocuproine (BCP) é um material com o nível HOMO situado a 6,7 eV e um nível LUMO a 3,2 eV. Dada a sua grande diferença de energias, é visto como um excelente bloqueador de passagem de lacunas. O N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB) é um bom material emissor de luz azul, com uma energia no nível HOMO de 5,2 eV e no nível LUMO de 2,1 eV. Será portanto um material a usar na camada emissora do OLED azul. Por fim, o Rubreno é um material com uma energia do nível HOMO situada nos 5,4 eV e do nível LUMO nos 3,2 eV. O Rubreno é um bom emissor na região de luz amarela, sendo portanto útil para o OLED amarelo, e um emissor complementar ao NPB a usar para o OLED branco [9], [10].

Na figura 13 são apresentadas as estruturas moleculares destes compostos orgânicos:

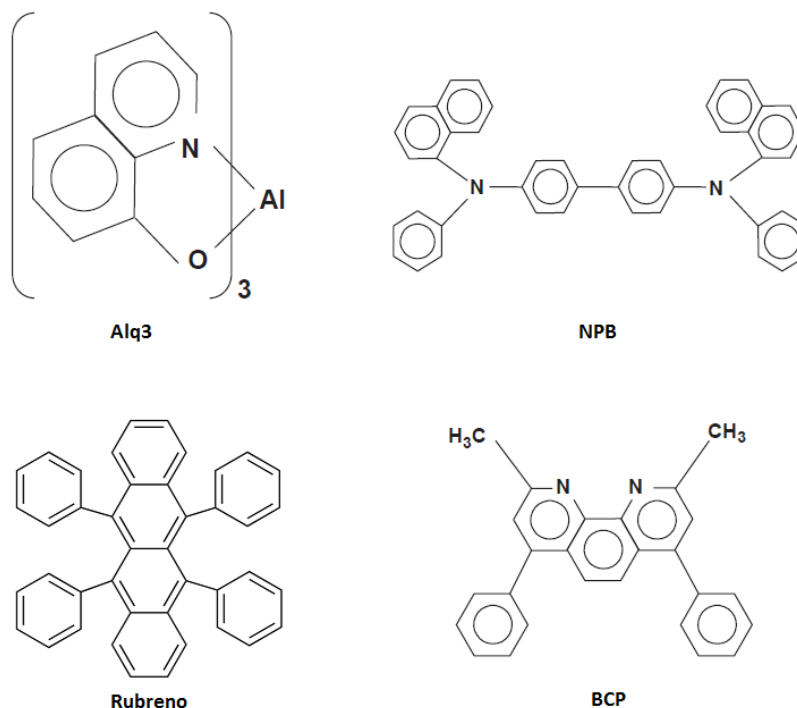


Figura 13 – Estruturas moleculares do Alq3, NPB, Rubreno e BCP [9], [10].

Como tal, as respetivas camadas emissoras serão o Alq3 para OLEDs verdes, o NPB para OLEDs azuis, e uma combinação de NPB com Rubreno para a obtenção de OLEDs amarelos ou brancos. A variação da cor observada neste último OLED está diretamente associada à percentagem de Rubreno utilizada na mistura com o NPB.

Nas figuras seguintes são mostrados, respetivamente, os espectros de fotoluminescência (PL) para os compostos Alq3 e NPB, e o espectro de absorção e emissão do Rubreno:

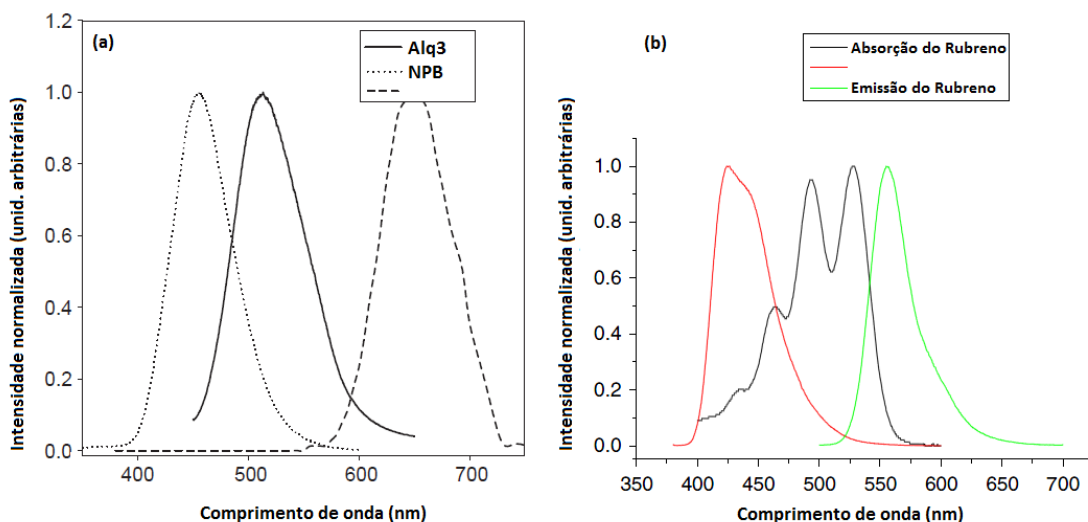


Figura 14 – (a) Espectro de PL do Alq3 (traço) e NPB (picotado) [9], e (b) espectro de PL de absorção (preto) e de emissão (verde) do Rubreno [11].

Numa rápida análise aos espectros é possível constatar que as emissões tanto do NPB como do Alq3 apresentam picos claros em comprimentos de onda perto dos 450 e 515 nm respetivamente, o que demonstra de facto que são bons emissores na região azul e verde do espectro visível. No que diz respeito ao espectro de emissão e absorção do Rubreno, apesar de este material apresentar um pico de emissão a cerca de 560 nm (emissão na zona do amarelo), tem uma absorção igualmente forte na região do verde, apresentando dois picos a 495 e 525 nm, tendo um decaimento nesta propriedade à medida que o comprimento de onda da radiação incidente vai diminuindo.

Todas as espessuras das camadas de Alq3, NPB, BCP e Rubreno estão enquadradas em padrões pré-estabelecidos, que asseguram não só o bom funcionamento do dispositivo, como também a sua durabilidade para tensões relativamente elevadas.

### 3.1. OLED verde

A estrutura adotada para os OLEDs parte da mais simples de todas, sendo ela a do OLED verde, pois é a que apresenta um menor número de camadas.

Sobre o ITO serão depositadas uma camada de NPB e outra de Alq3, com o Alumínio a cobrir a estrutura. Nesta estrutura, o NPB desempenha uma dupla função no funcionamento do dispositivo. Os buracos provenientes do ITO (embora o ITO seja tipo 'n' é usado como ânodo nos OLEDs) serão conduzidos pelo HOMO do NPB até à camada emissora, o Alq3. No entanto a diferença de 1eV entre os LUMOs destas duas camadas cria uma barreira de potencial à passagem de eletrões. Isto faz com que surja uma concentração de carga no LUMO do Alq3, de tal forma que irá decair para o HOMO. Como consequência, este fenómeno gera a recombinação excitónica dos eletrões com buracos, originando assim a emissão de fotões na zona do verde.

Na figura seguinte é apresentada a estrutura multi-camadas e o diagrama de energia deste OLED:

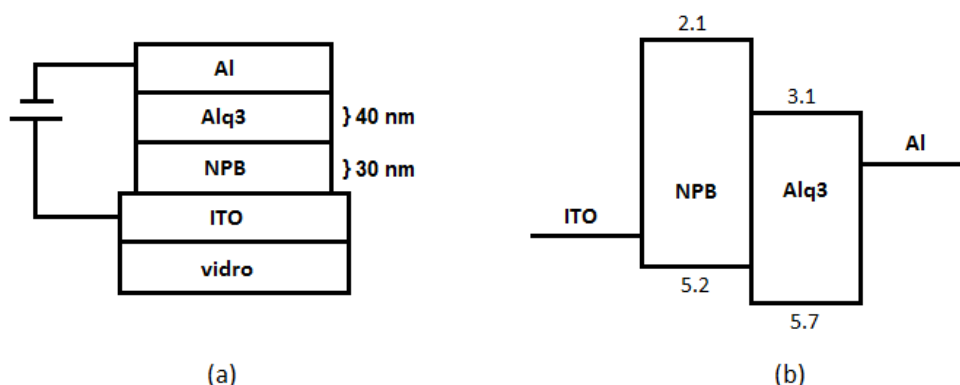


Figura 15 – (a) Estrutura do OLED verde e (b) o seu diagrama de energias em eV.

### 3.2. OLED azul

Com base na estrutura anterior do OLED verde, o OLED azul é concebido com a deposição de uma camada extra de BCP, entre o NPB e o Alq3.

Pelo facto do BCP possuir um nível LUMO muito próximo do Alq3 (3,2 e 3,1 eV respetivamente), não apresenta qualquer obstáculo à passagem dos eletrões provenientes do Alumínio. O Alq3 deixa assim de ser a camada emissora do dispositivo, passando agora a ser uma camada que transporta eletrões do Alumínio para o BCP. Por outro lado o BCP possui um nível HOMO muito superior ao do NPB. Posto isto, uma grande quantidade de buracos ficarão ‘presos’ no nível HOMO do NPB devido à barreira de potencial que se fez surgir de 1,5 eV. Como existe agora uma maior concentração de buracos no nível HOMO desta camada orgânica que nas outras duas, o NPB passa assim a ser a nova camada emissora de luz.

Na figura seguinte é apresentada a estrutura multi-camadas e o diagrama de energia deste OLED:

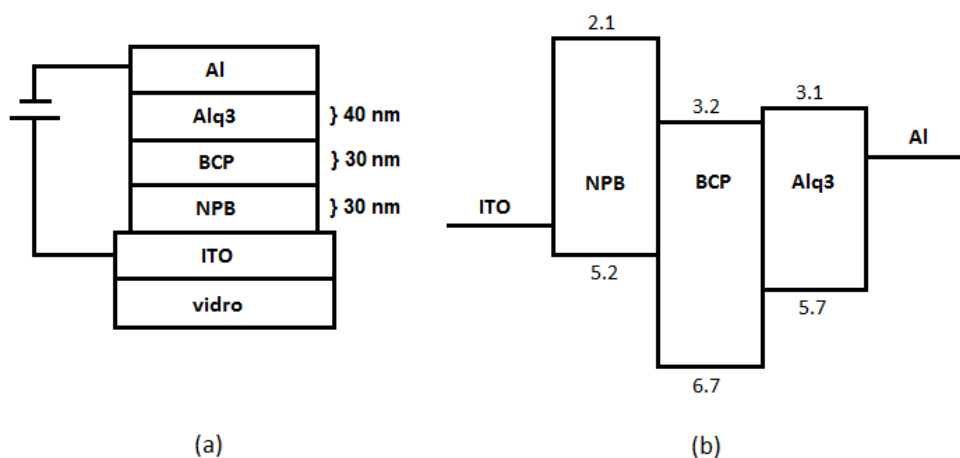


Figura 16 – (a) Estrutura do OLED azul e (b) o seu diagrama de energias em eV.



### 3.3. OLED amarelo e branco

A conceção dos OLEDs amarelo e branco parte da mesma estrutura do OLED azul, sendo que a grande diferença reside na dopagem da camada emissora de NPB com o material Rubreno.

Característico por ter uma emissão bastante amarelada, o Rubreno é combinado em diferentes percentagens na camada de NPB (emissores de luz complementares) para que se possa conseguir alterar a emissão de fotões azuis para uma luz mais próxima do amarelo, passando assim pelo branco. Estas percentagens estão inicialmente definidas em 10%, 5% e 1%, com a expectativa de que esta última seja suficiente para que seja encontrado o “equilíbrio” entre as duas emissões, e se consiga assim uma emissão mais próxima do centro do diagrama CIE. Nas figuras seguintes são apresentadas um diagrama CIE com o percurso teórico expectável das emissões complementares (em cima), e a estrutura multi-camadas e o diagrama de energia deste OLED (em baixo):

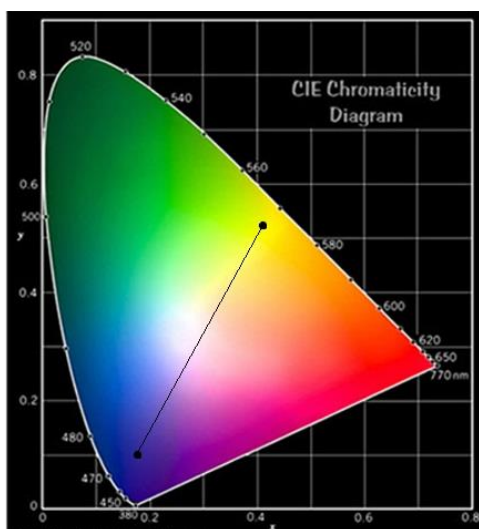


Figura 17.1 – Diagrama CIE exemplificando as duas coordenadas de dois emissores complementares (azul e amarelo), e o percurso de cor expectável numa mistura entre ambos [12].

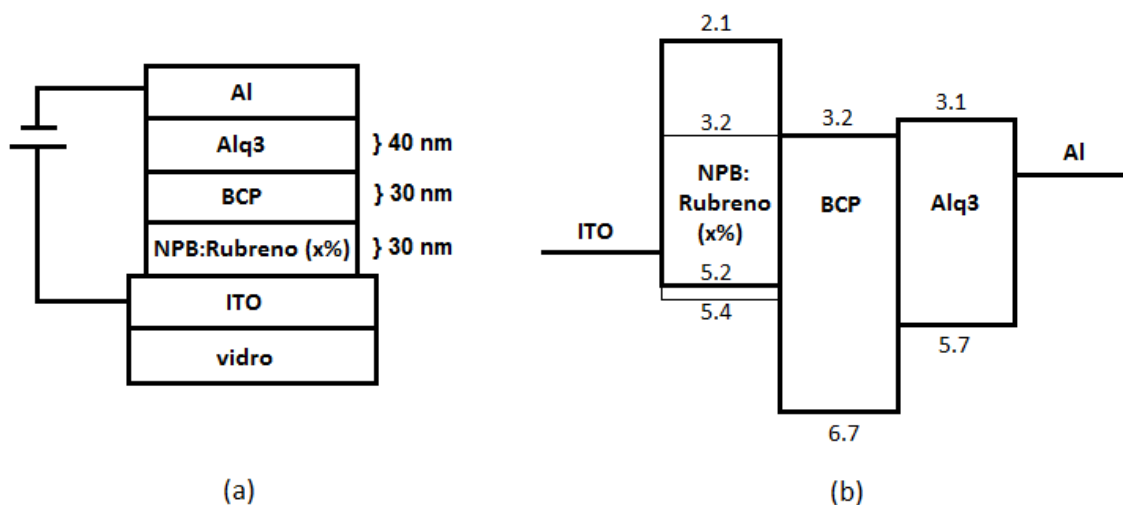


Figura 17.2 – (a) Estrutura do OLED amarelo e branco e (b) o seu diagrama de energias em eV.

### 3.4. OLED branco com nova estrutura

Como forma de simplificar a estrutura do OLED anterior surgiu a ideia de se tentar fazer um dispositivo apenas com duas camadas, ao contrário das três camadas convencionais usadas até aqui, de maneira a que a estrutura seja não só no seu todo mais simples como a sua reprodutibilidade seja também mais fácil de se conseguir.

A única diferença deste OLED para o do sub-capítulo anterior está na ausência da camada de Alq3, o habitual responsável pelo transporte de elétrons até à camada de BCP. Dadas as proximidades do nível LUMO entre o BCP e o Alq3 (3,2 e 3,1 eV respetivamente), esta nova estrutura apresenta uma camada emissora de NPB + x% Rubreno, sendo que o BCP atua agora como um HBL e um ETL em simultâneo. Tendo esta parte do trabalho como objetivo de se conseguir uma emissão de luz nestas condições, a percentagem de Rubreno na camada de NPB revela-se um pouco irrelevante, sendo portanto usada a percentagem com melhores resultados nas coordenadas CIE na zona do branco do dispositivo anterior.

Na figura seguinte é apresentada a estrutura multi-camadas e o diagrama de energia deste OLED:

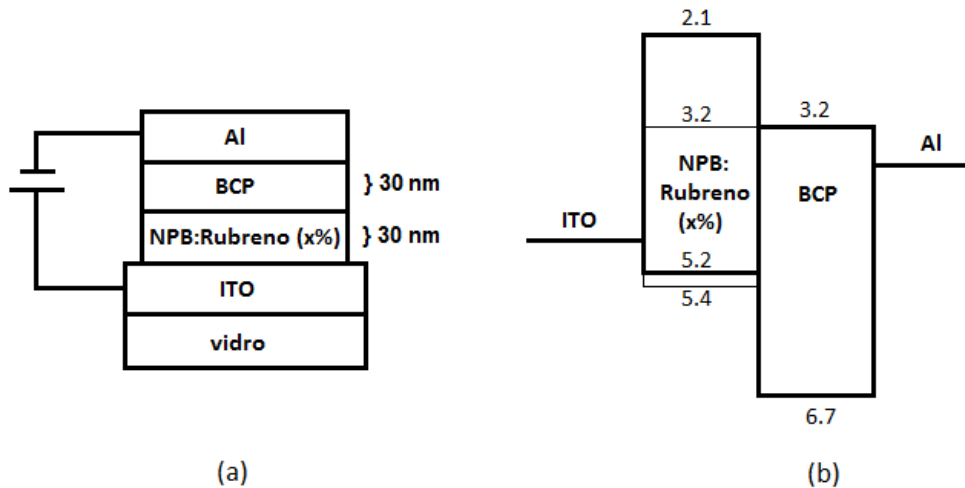


Figura 18 – (a) Estrutura do OLED branco com nova estrutura e (b) o seu diagrama de energias em eV.



## 4. Atividade Experimental

Todos estes dispositivos foram fabricados num Laboratório de Semicondutores Orgânicos. O processo de preparação dos substratos é já convencional em todo o mundo, onde o substrato de vidro (4x3 cm) com uma camada de ITO previamente depositada sobre toda a superfície é efetuado um ataque químico com a aplicação de ácido clorídrico e pó de zinco nas zonas não protegidas, para que sejam formadas pequenas pistas na camada de vidro. De seguida são feitos os tratamentos de limpeza em banhos de ultra-sons de acetona e posteriormente de isopropanol, de forma a retirar o máximo de impurezas que se encontrem no substrato. Por fim o substrato é seco com jatos de ar comprimido.

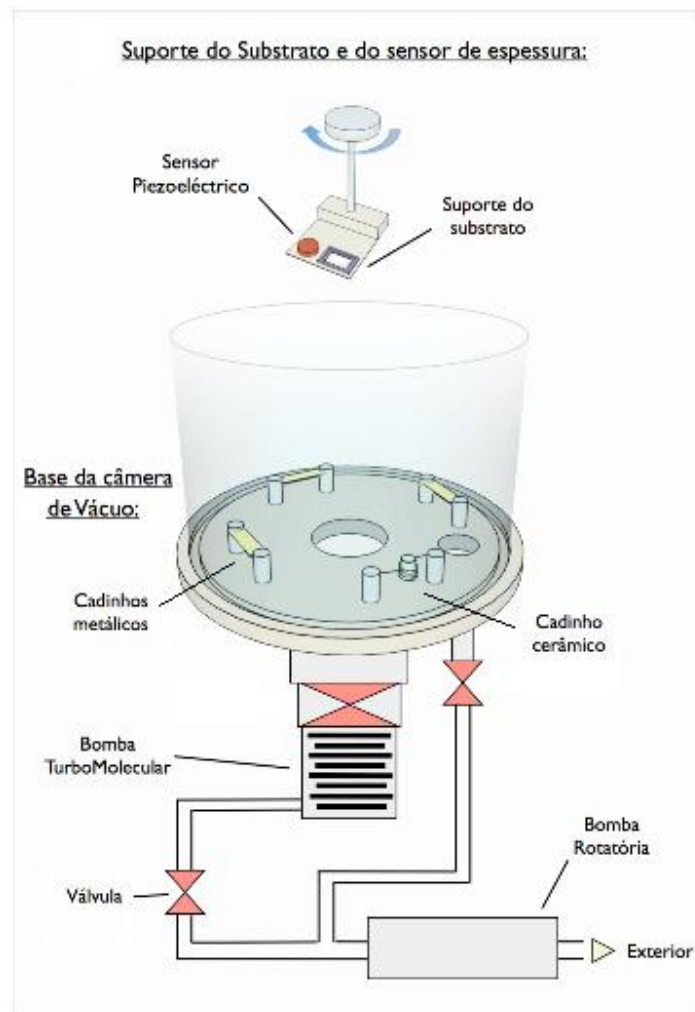


Figura 19 – Esquema do sistema de evaporação térmica, com os seus componentes principais [13].

Após a preparação do substrato, este é colocado num suporte rotatório dentro de uma câmara evaporadora, onde será feita a deposição por evaporação térmica em vácuo dos vários materiais orgânicos (em pó) correspondentes a cada OLED. A evaporação das camadas decorre segundo a ordem sequencial desde o ITO até ao Alumínio, conforme apresentado nas estruturas multi-camadas dos OLEDs. Cada material é colocado no seu respetivo cadinho metálico ou num cadinho cerâmico caso se trate de um complexo que sublima, como é o caso do Alq3 e do BCP.

Assim que o interior da câmara atinge o estado de alto vácuo, o substrato é colocado sobre cada um dos cadinhos com os materiais a evaporar, fazendo-se passar uma alta corrente elétrica em cada um dos deles. Esta corrente provoca o aquecimento do cadinho a tal ponto de se dar a evaporação do pó orgânico no substrato. Para controlar a espessura depositada é usado um sensor piezoelétrico perto do substrato de elevado grau de precisão (erro de  $\pm 10\%$ ). Este parâmetro da espessura das camadas orgânicas revela-se bastante importante no desempenho final do dispositivo, uma vez que uma espessura demasiado fina leva a uma má uniformidade da camada e uma espessura demasiado espessa implica um aumento na resistência na passagem de corrente. A taxa de deposição dos materiais deverá rondar entre  $1-5 \text{ \AA/s}$ , e o nível de vácuo não deverá ser inferior a  $5 \times 10^{-5}$  Torr por forma a garantir a inexistência de outras impurezas presentes no OLED. O número de cadinhos usados varia consoante o número desejado das camadas orgânicas a depositar no substrato. A camada final de alumínio é feita em forma de pistas perpendiculares às pistas já existentes de ITO, graças a um tipo diferente de máscaras (junto ao substrato) que se encontra entre o cadinho metálico e o substrato. Assim que é terminada a evaporação, o substrato apresenta-se com as pistas do ITO inicialmente decapadas, as camadas orgânicas depositadas sobre parte do substrato e ainda as pistas de Alumínio sobrepostas às camadas orgânicas, cruzadas com as pistas de ITO.

Com uma fonte de tensão ligada aos terminais do dispositivo (ânodo e cátodo), o OLED está pronto a funcionar consoante o potencial que lhe for aplicado. Os emissores por norma atingem áreas a rondar os  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  [13].

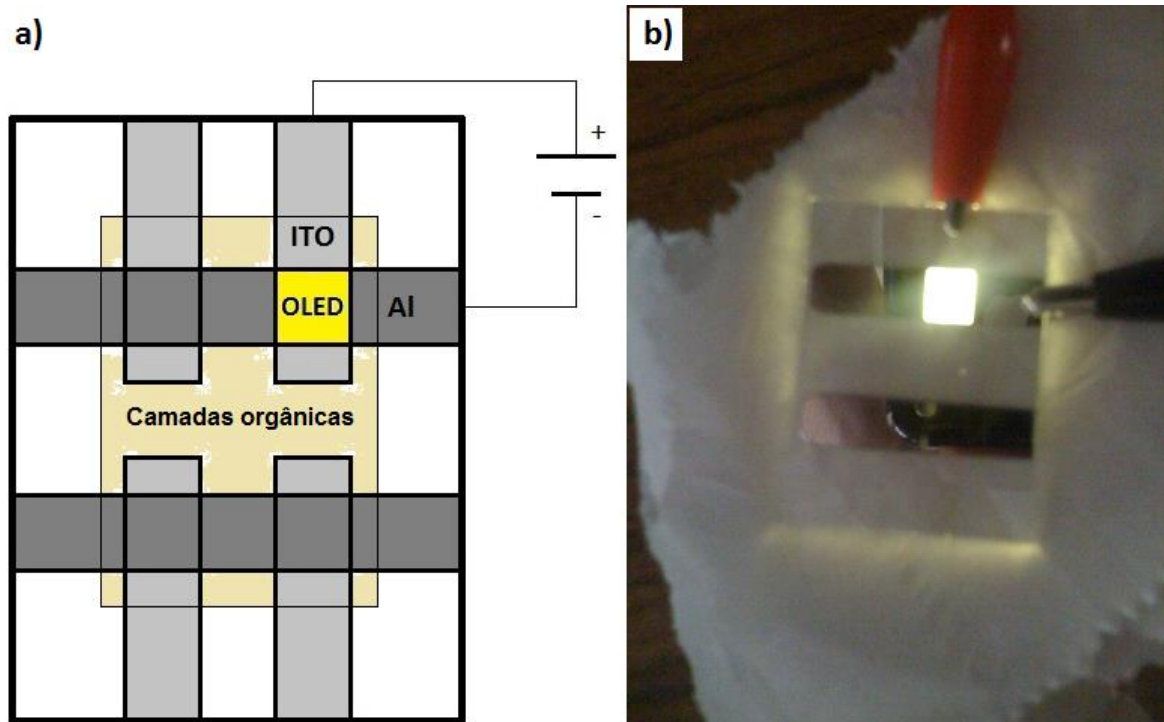


Figura 20 – a) Esquema e b) fotografia de um emissor OLED em funcionamento.

## 5. Formas de caracterização dos dispositivos

Para a caracterização dos OLEDs são feitos dois tipos de estudos diferentes, óticos e elétricos, que ajudam não só a perceber o comportamento da corrente em função da variação da tensão aplicada, como também a quantificar resultados em termos da pureza de cor, o brilho, entre outros.

Apesar das medidas elétricas não serem particularmente complicadas de se fazerem, é nas medidas óticas que reside a dificuldade em adquirir toda a 'informação radiativa' do OLED, pois esta é feita em todas as direções. Neste caso em particular, graças à reflexão feita pelo alumínio, o ângulo de emissão é restringido de 360° para 180°, mas nem mesmo assim se conseguem evitar algumas perdas por emissões laterais no substrato, tal como se pode ver pela seguinte figura:

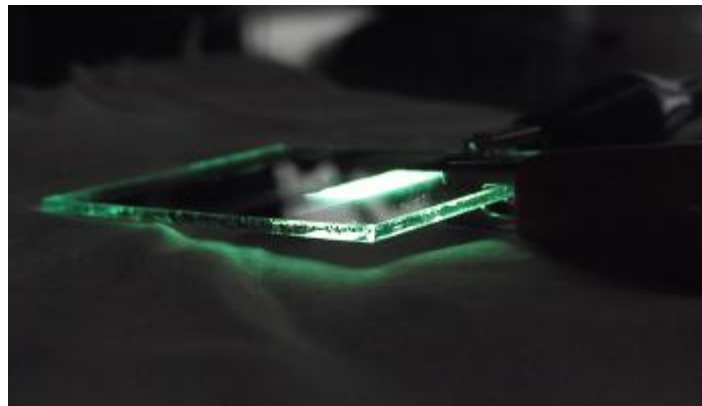


Figura 21 – Exemplo da emissão no substrato do OLED.

Para a caracterização elétrica dos dispositivos foi usado um *SourceMeter 2410* da Keithley™. Já os espectros foram obtidos a partir do espectrómetro *USB 4000* da Ocean Optics™, e para as luminâncias dos OLEDs foi usado um *Luminance Meter LS-100* da Konica Minolta™.

Todo este equipamento encontra-se numa sala escura para que não seja registado qualquer tipo de luz ambiente na altura da caracterização.

### 5.1. Medidas elétricas

Como medidas elétricas, é-se estudado o comportamento da corrente que atravessa o dispositivo consoante a diferença de potencial que é aplicado ao OLED, também chamadas de curvas I-V. Esta relação entre ambos espera-se que seja algo idêntico ao comportamento de um semicondutor, que teoricamente é dado pela seguinte expressão:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (5.1)$$

onde  $I$  é denominado pela corrente elétrica,  $I_0$  é a corrente em polarização inversa,  $V$  a tensão aplicada,  $k$  a constante de Boltzmann, e  $T$  a temperatura.

Nesta secção é ainda determinado o potencial necessário para que o dispositivo dê início à passagem de corrente e a consequente emissão de luz. Este ponto é conhecido como potencial de arranque, ou *Driving Voltage* [7].

## 5.2. Pureza de cor

Como meio de caracterizar a cor da luz emitida pelo dispositivo, é-se usado o sistema de coordenadas CIE (Commission Internationale de L'Eclairage). Este sistema consiste em localizar num diagrama bidimensional as coordenadas de cromaticidade ( $x,y$ ) da emissão perceptível ao olho humano, que vai desde o limiar do ultravioleta próximo ao início do infravermelho, 380 nm e 780 nm respetivamente.

O método clássico para adquirir estas coordenadas parte dos valores tristímulos X, Y e Z. Estes valores são obtidos com base numa função de ajuste de cor que representa a perceção média da cor observada na região do espectro visível. Com esses valores tristímulos, calculam-se as coordenadas de cromaticidade, que são definidas por:

$$\begin{aligned}x &= \frac{X}{(X+Y+Z)} \\y &= \frac{Y}{(X+Y+Z)} \\z &= \frac{Z}{(X+Y+Z)}\end{aligned}\tag{5.2}$$

Como tal, a soma de todas estas coordenadas equivale a 1, sendo portanto facilmente obtida a coordenada z sabendo as restantes, pois  $z = 1 - (x + y)$ .

A partir do espectro eletroluminescente, e graças a um *software* dedicado para fazer a transformação dos valores X,Y e Z, as coordenadas de cor ( $x,y$ ) são logo fornecidas automaticamente.

Para além deste parâmetro, é ainda possível calcular posteriormente o comprimento de onda dominante da emissão (denominado por  $\lambda_d$ ), assim como a pureza de cor. Na figura seguinte é dado um exemplo de um diagrama CIE com as coordenadas de cor de um emissor na zona espectral do verde:

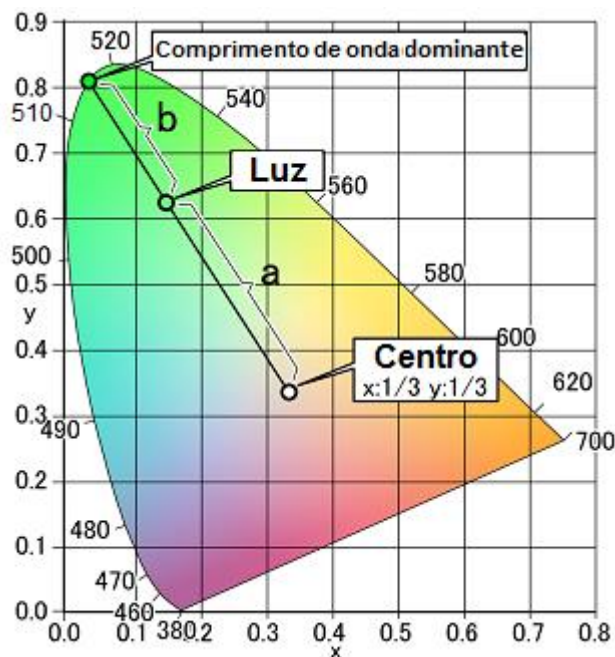


Figura 22 – Diagrama de cromaticidade CIE a 2D. A fronteira curvilínea com os comprimentos de onda devidamente espaçados representa as cores espectrais, e a linha reta no fundo do diagrama representa as cores não-espectrais. No centro do diagrama, mais precisamente a  $(x, y) = (0,33, 0,33)$ , está assinalado a cor branca pura [14].

Para determinar o comprimento de onda dominante da emissão, basta que seja traçada uma reta desde o centro do diagrama (o branco) e que passe pelas coordenadas de cor da emissão registada. Essa linha se for prolongada até à fronteira do diagrama, irá coincidir com um dado comprimento de onda. Está então determinado o  $\lambda_d$ .

De seguida medem-se as distâncias entre o centro e as coordenadas da luz, e desse mesmo ponto até à fronteira. Neste exemplo essas distâncias são designadas respetivamente de  $a$  e  $b$ . Sabendo estas distâncias, a pureza de cor é calculada a partir da razão  $a / (a + b)$ . Quanto mais esta razão se aproximar de 1, ou seja, quanto menor for a distância das coordenadas à fronteira, mais pura será a emissão.

No caso da luz branca, como é a junção de todas as cores visíveis, não é normal que se calcule nem o seu comprimento de onda dominante nem a sua pureza de cor [7].

### 5.3. Eficiência luminosa

Existem dois tipos de eficiência que devem ser considerados neste capítulo, a eficiência interna e externa, cujas diferenças implicam diferentes tipos de caracterização.

Para aplicações de displays, a definição de eficiência quântica externa ( $\eta_{ext}$ ) é normalmente aceite como o rácio do número de fótons emitidos pelo OLED num dado ângulo de visualização pelo número de eletrões injetados. No entanto, isto não corresponde à verdadeira eficiência do dispositivo, uma vez que a fração de fótons perdida por emissões no substrato ainda é considerável. É com este parâmetro em causa que surge a eficiência quântica interna ( $\eta_{int}$ ), que relaciona a eficiência quântica externa com a quantidade de luz perdida na estrutura ( $\eta_c$ ). A  $\eta_{int}$  é então definida pelo rácio do número total de fótons gerados dentro da estrutura orgânica sobre o número de eletrões injetados. A relação entre estas eficiências pode ser dada por:



$$\eta_{ext}(\lambda) = \eta_{int}(\lambda) \eta_c(\lambda) \quad (5.3)$$

Nesta equação surgem alguns problemas na determinação exata da  $\eta_{int}$ , pois um fóton que seja emitido dentro da estrutura tem a possibilidade de ser absorvido e re-emitido com um comprimento de onda maior, o que leva a que esta dada eficiência varie. A  $\eta_c$  também é suscetível a variações, que estão dependentes do potencial de arranque do OLED, do ângulo de visualização, entre outros.

Para além disto, a recetividade do foto-detetor pode também ter uma grande influência na determinação das eficiências luminosas devido à sua dependência do comprimento de onda. Este parâmetro pode ser definido como  $R(\lambda)$ , em que  $R(\lambda) = I_{det}(\lambda) / f(\lambda)P_{OLED}(\lambda)$ , onde  $I_{det}(\lambda)$  representa o incremento da foto-corrente gerada no foto-detetor pela potência do OLED, a  $P_{OLED}(\lambda)$ . O parâmetro  $f(\lambda)$  tem um valor sempre inferior a 1.

A eficiência quântica externa do OLED, em que  $I_{oled}$  é a corrente que atravessa o OLED, é assim definida por:

$$\eta_{ext} = \frac{q \int \lambda I_{det}(\lambda) d\lambda}{hcf I_{oled} \int R(\lambda) d\lambda} \quad (5.4)$$

onde as constantes  $q$ ,  $h$  e  $c$  são a carga do eletrão, a constante de Planck, e a velocidade da luz no vazio respetivamente. Se a eficiência quântica externa do detetor for definida como  $\eta_{det}$ , em que  $\eta_{det} = hcR(\lambda) / q\lambda$ , a equação (4) pode ser reescrita para:

$$\eta_{ext} = \frac{\int I_{det}(\lambda) d\lambda}{f I_{oled} \int \lambda \eta_{det}(\lambda) d\lambda} \quad (5.5)$$

Ao contrário das equações apresentadas até aqui, para aplicações em displays, esta eficiência quântica externa não tem qualquer dependência do comprimento de onda. Todos os fótons são medidos com a mesma sensibilidade. Como tal, recorre-se à eficiência luminosa como forma de quantificar as propriedades dos OLEDs, que é normalmente equivalente à eficiência quântica externa mas com a visão fotópica idêntica à do olho humano. O espectro da sensibilidade do olho assume a forma de uma função gaussiana, onde o seu pico está situado a cerca de 555 nm. Para além disso, todos os fótons que sejam emitidos fora do espectro visível não apresentam qualquer contributo para a eficiência luminosa  $\eta_L$ .

Esta eficiência é definida como sendo  $\eta_L = AL / I_{OLED}$ , sendo  $L$  a luminância do OLED [ $\text{cd}/\text{m}^2$ ],  $A$  a área ativa do dispositivo, o que não corresponde necessariamente à área luminosa [ $\text{m}^2$ ], e  $I_{OLED}$  a corrente que passa pelo mesmo [A]. As unidades desta eficiência luminosa são portanto [ $\text{cd}/\text{A}$ ] [15].

## 6. Resultados e Análise

Os resultados obtidos serão apresentados segundo a mesma ordem do capítulo 3., com o OLED verde em primeiro lugar, seguido do azul, amarelo com as percentagens de 10%, 5%, e 1%, e ainda o OLED com a estrutura mais simplificada de duas camadas. Dado que os resultados obtidos para a percentagem de 1% não corresponderam ao esperado, fez-se ainda um outro OLED adicional com uma percentagem de 0,2% de Rubreno na camada ativa de NPB, tendo sido esta a mesma mistura usada na camada emissora do OLED branco com a nova estrutura.

Durante a caracterização de um OLED é necessário tomar especial atenção à degradação elétrica do mesmo. Quando o dispositivo é sujeito a tensões elevadas, o campo elétrico aplicado é responsável pela alteração da estrutura da camada a nível molecular de uma maneira irreversível. Diversos materiais que inicialmente pareciam ser bastante promissores como camadas emissoras acabaram por ser abandonados da investigação por mostraram ser um fracasso na adaptação a certos regimes mais extremos. Outro efeito não desejado é a difusão do alumínio por todas as camadas orgânicas, pois o metal destrói o emissor por completo. Uma das maneiras para se conseguir prevenir o desgaste elétrico está na forma de como as camadas são evaporadas. Os parâmetros usados nas taxas de evaporação já mencionados anteriormente têm como propósito de evitar este problema da degradação.

Por forma a se conseguirem obter os melhores resultados possíveis em termos de emissões de luz, e para evitar o avanço da degradação elétrica do OLED, foi feita a caracterização elétrica em primeiro lugar, usando tensões até 22 V. Com isto, é deixado ainda uma boa parte da capacidade restante do OLED para a aquisição dos espectros eletroluminescentes, onde foram usadas tensões superiores a 20 V para que a razão sinal-ruído obtida tenha sido a mais reduzida possível (com exceção do OLED verde).

É de salientar que para além da degradação elétrica, existe outro problema de degradação do OLED associado à humidade do ar que está em contacto com as camadas orgânicas. Este tipo de degradação, agora a nível químico, prende-se com o facto das moléculas de oxigénio bem como a humidade terem a capacidade de quebrar as ligações duplas entre átomos de carbono e alojarem-se com esses mesmos átomos. Por este motivo, o vácuo não é desfeito da câmara assim que a evaporação é terminada nem o OLED é retirado desse ambiente controlado sem a devida caracterização estar planeada para ser feita o mais breve possível [7].

Em cada subcapítulo - correspondente a cada OLED fabricado - irá ser mostrada a espessura de cada camada orgânica depositada no substrato, o espectro de eletroluminescência (EL), o gráfico da curva da corrente e da luminância em função da tensão aplicada e ainda uma tabela contendo informações da *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor e eficiência luminosa adquirida de cada dispositivo a 20 V, acompanhados de uma pequena análise complementar. Os dados correspondem aos resultados do OLED mais representativo de todos os que, dentro do mesmo tipo, foram fabricados.

## 6.1. OLED verde

Estrutura: ITO / NPB (301 Å) / Alq3 (400 Å) / Alumínio

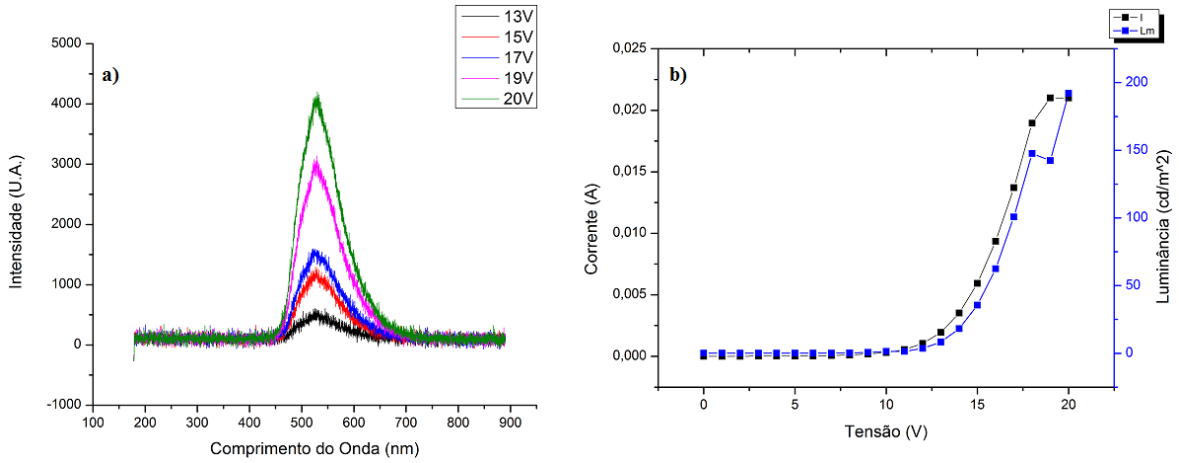


Figura 23 – a) Espectro EL e b) gráfico da corrente (preto) e luminância (azul) em função da tensão do OLED verde.

Tabela 1 – Dados relativos à *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor, e eficiência luminosa do OLED verde.

<i>Driving Voltage</i>	10 V
CIE X	0,31
CIE Y	0,58
$\lambda_d$	552 nm
Pureza	72,79%
$\eta_L$ (20V)	0,34 cd/A

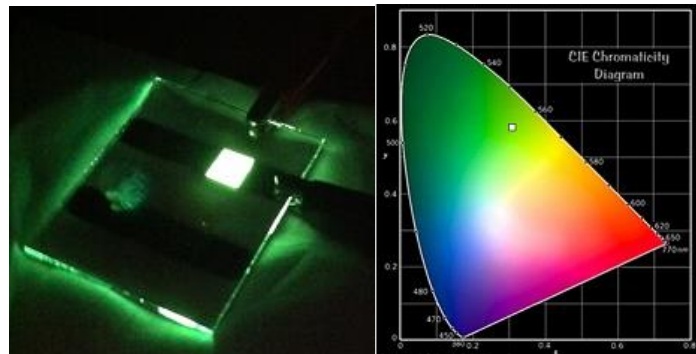


Figura 24 – Fotografia do dispositivo (esquerda) e cromaticidade da emissão (direita).

O OLED verde apresenta no seu espectro uma banda de emissão entre os 450 e os 650 nm cujo pico situa-se nos 530 nm, próximo do seu comprimento de onda dominante de 552 nm. Esta é uma emissão na zona do verde, tal como se pode constatar pelo diagrama CIE, apresentando uma pureza relativamente boa (acima de 70%). A intensidade da sua emissão aumenta consoante a tensão aplicada, o que se traduz num nível de brilho cada vez maior, chegando a atingir as 192 cd/m<sup>2</sup>. A tensão de arranque de 10 V é um valor habitual neste tipo de estruturas, por não serem nem muito nem pouco resistivas (70 nm de espessura total). A eficiência luminosa de 0,34 cd/A mostra que a partir dos 20 V o nível de brilho já não atinge valores muito mais elevados consoante o aumento de corrente.

## 6.2. OLED azul

Estrutura: ITO / NPB (299 Å) / BCP (302 Å) / Alq3 (401 Å) / Alumínio

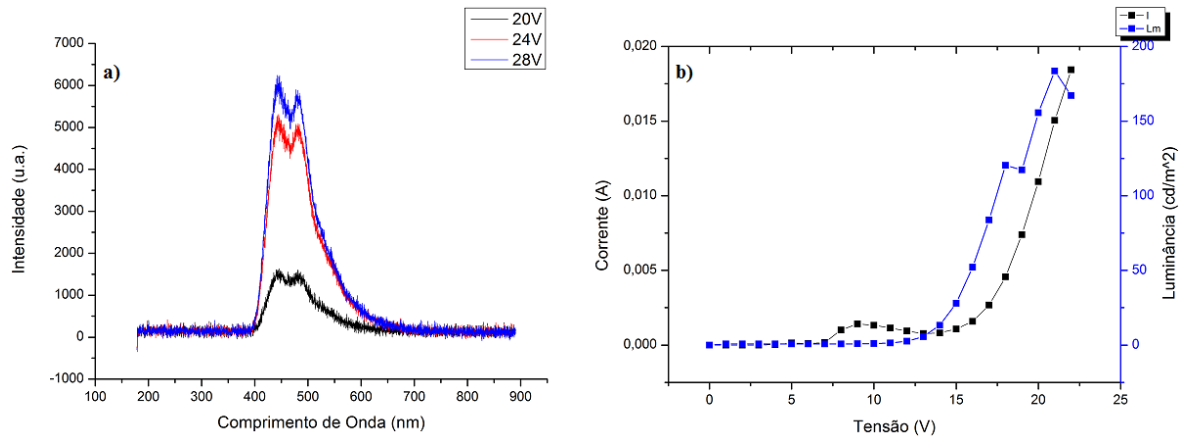


Figura 25 – a) Espectro EL e b) gráfico da corrente (preto) e luminância (azul) em função da tensão do OLED azul.

Tabela 2 – Dados relativos à *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor, e eficiência luminosa do OLED azul.

<i>Driving Voltage</i>	12 V
CIE X	0,17
CIE Y	0,19
$\lambda_d$	481 nm
Pureza	66,67%
$\eta_L$ (20V)	0,47 cd/A

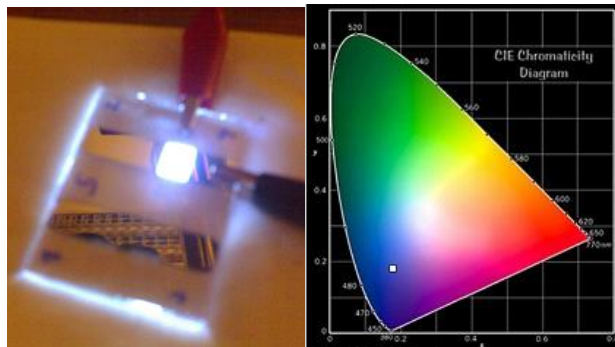


Figura 25 – Fotografia do dispositivo (esquerda) e cromaticidade da emissão (direita).

Para o OLED azul verifica-se que existe uma emissão no espectro que vai dos 400 aos cerca de 625 nm, com dois picos intensos a 445 e a 485 nm. O comprimento de onda dominante de 481 nm apresenta-se em concordância com a emissão registada. Em termos de pureza este OLED apresenta um valor um pouco inferior ao anterior, assim como o seu nível de brilho que consegue chegar apenas a 183 cd/m<sup>2</sup>. Por outro lado, a eficiência luminosa de 0,47 cd/A é um pouco superior à do OLED verde, mais ainda nada de relevante. Isto poderá dever-se à espessura total do dispositivo ser superior, e como tal para as mesmas tensões verifica-se que o desgaste elétrico não está num estado tão avançado. A sua tensão de arranque é um pouco mais elevada, estando nos 12 V, o que é de esperar visto que a estrutura total tem agora 100 nm de espessura.

### 6.3. OLED amarelo (10% Rubreno)

Estrutura: ITO / NPB + 10% Rubreno (320 Å) / BCP (300 Å) / Alq3 (400 Å) / Alumínio

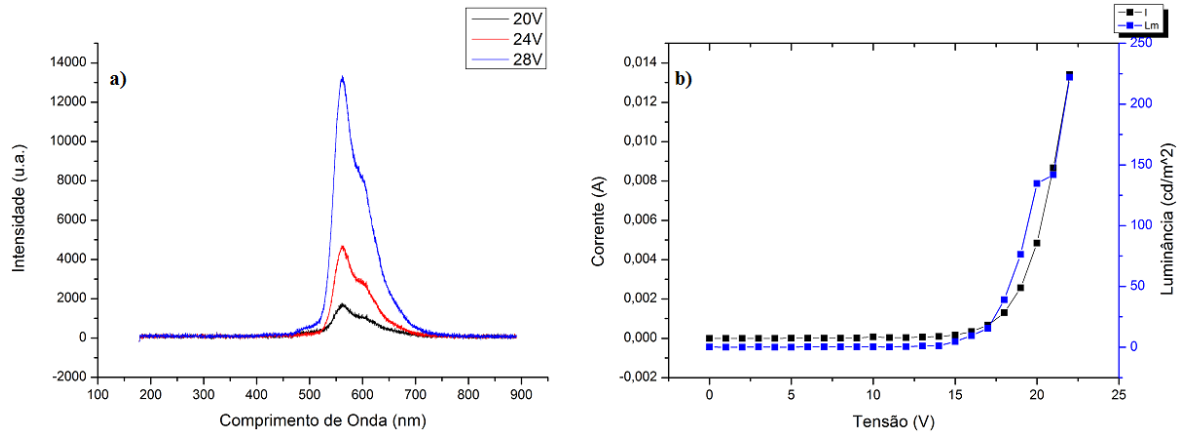


Figura 26 – a) Espectro EL e b) gráfico da corrente (preto) e luminância (azul) em função da tensão do OLED amarelo (10% Rubreno).

Tabela 3 – Dados relativos à *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor, e eficiência luminosa do OLED amarelo (10% Rubreno).

<i>Driving Voltage</i>	12 V
CIE X	0,49
CIE Y	0,51
$\lambda_d$	577 nm
Pureza	100%
$\eta_L$ (20V)	0,72 cd/A

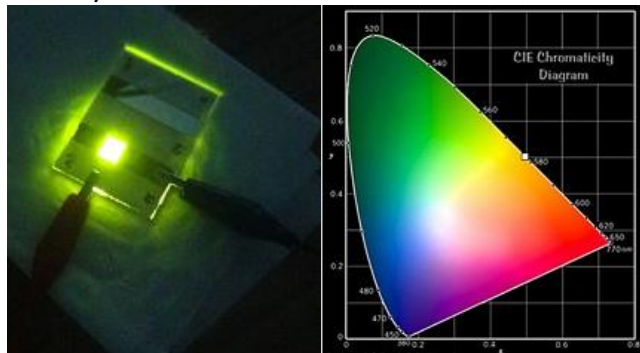


Figura 27 – Fotografia do dispositivo (esquerda) e cromaticidade da emissão (direita).

O espectro de emissão do OLED amarelo (10% Rubreno) apresenta-se com duas bandas sobrepostas, sendo que a mais forte apresenta um pico elevadíssimo a 562 nm, valor próximo do seu comprimento de onda dominante de 577 nm. A emissão do Rubreno é tal maneira forte em comparação à do NPB que a pureza de emissão deste OLED atingiu os 100%. O valor da *Driving Voltage* mantém-se no esperado, situada a 12 V, dado que a espessura usada para este dispositivo é idêntica à do OLED azul. Apesar da espessura da camada emissora deste dispositivo ser um pouco maior que todos os outros, tendo esse desvio um valor inferior a 10% da camada inicialmente planeada, pouco irá interferir na performance elétrica do OLED. Os valores do nível de brilho e da eficiência luminosa são um pouco superiores aos registados até agora, sendo de 222 cd/m<sup>2</sup> e 0,72 cd/A respetivamente.

## 6.4. OLED amarelo (5% Rubreno)

Estrutura: ITO / NPB + 5% Rubreno (299 Å) / BCP (300 Å) / Alq3 (396 Å) / Alumínio

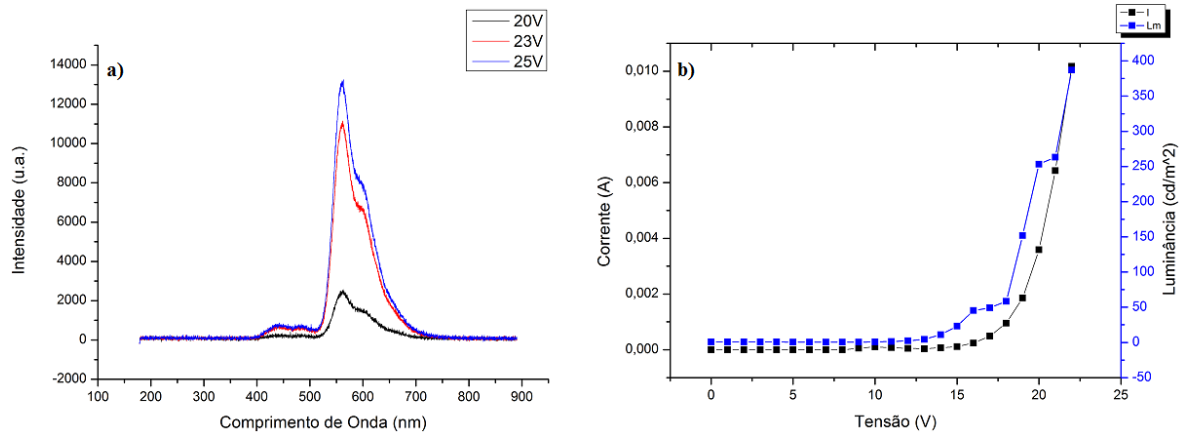


Figura 28 – a) Espectro EL e b) gráfico da corrente (preto) e luminância (azul) em função da tensão do OLED amarelo (5% Rubreno).

Tabela 4 – Dados relativos à *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor, e eficiência luminosa do OLED amarelo (5% Rubreno).

<i>Driving Voltage</i>	10 V
CIE X	0,47
CIE Y	0,50
$\lambda_d$	576 nm
Pureza	93,33%
$\eta_L$ (20V)	1,76 cd/A

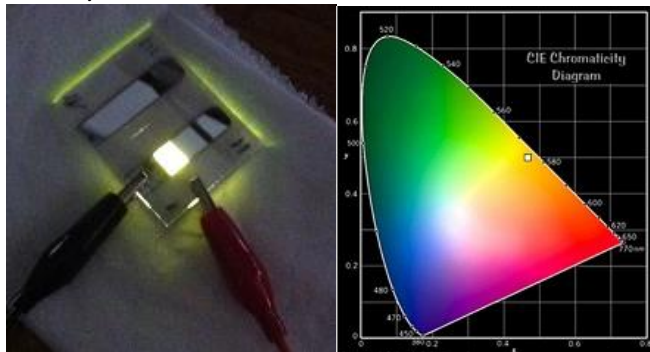


Figura 29 – Fotografia do dispositivo (esquerda) e cromaticidade da emissão (direita).

Para uma percentagem de Rubreno reduzida a metade, a emissão deste OLED amarelo (5% Rubreno) continua a apresentar-se bastante forte na zona do espectro dos 525 aos 675 nm, com uma pureza de cor de 93,33%. O comprimento de onda dominante manteve-se quase igual ao OLED anterior, estando agora nos 575 nm. Este foi o primeiro dispositivo a apresentar bons níveis de brilho e de eficiência luminosa, chegando a atingir  $387 \text{ cd/m}^2$  e  $1,76 \text{ cd/A}$  respetivamente. Tal poderá ter que ver com vários fatores, entre os quais está a maneira de como as camadas foram evaporadas, dando uma consistência superior ao normal para tensões mais elevadas no dispositivo proporcionando assim desempenhos muito acima da média. A *Driving Voltage* de 10 V é um valor pouco habitual para este tipo de estruturas com uma espessura de 100 nm.

## 6.5. OLED amarelo (1% Rubreno)

Estrutura: ITO / NPB + 1% Rubreno (299 Å) / BCP (300 Å) / Alq3 (401 Å) / Alumínio

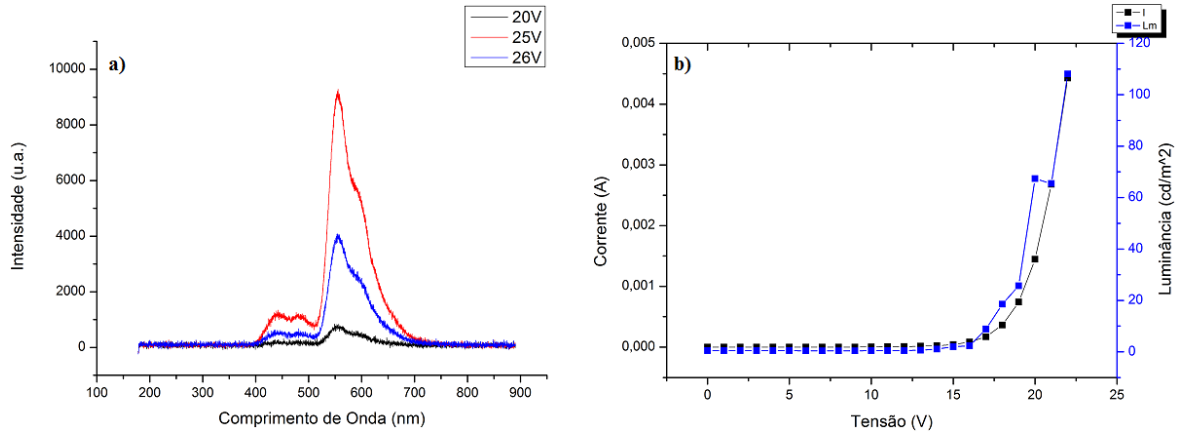


Figura 30 – a) Espectro EL e b) gráfico da corrente (preto) e luminância (azul) em função da tensão do OLED amarelo (1% Rubreno).

Tabela 5 – Dados relativos à *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor, e eficiência luminosa do OLED amarelo (1% Rubreno).

<i>Driving Voltage</i>	12 V
CIE X	0,42
CIE Y	0,49
$\lambda_d$	572 nm
Pureza	74,47%
$\eta_L$ (20V)	1,16 cd/A

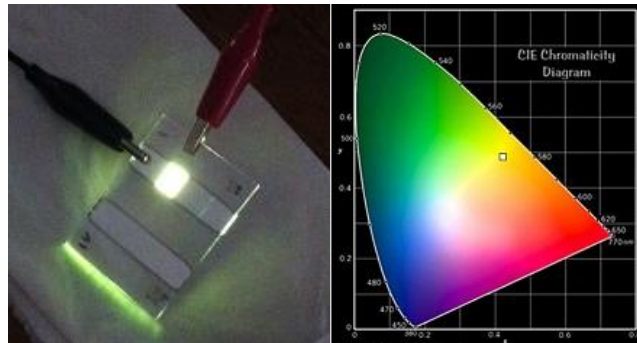


Figura 31 – Fotografia do dispositivo (esquerda) e cromaticidade da emissão (direita).

Para uma percentagem de 1% de Rubreno na camada ativa de NPB, este OLED permanece com uma emissão característica na zona do amarelo, tal como se pode constatar pelo diagrama CIE. No entanto, já começa a notar-se uma emissão do NPB muito reduzida quando comparada à do Rubreno, esta situada entre os 400 e os 500 nm. Esta emissão é a responsável pela pureza de cor deste OLED se apresentar nos 74,47%. O comprimento de onda dominante teve um pequeno desvio, muito possivelmente devido à emissão do NPB estar agora mais forte que no OLED anterior. No espectro deste OLED é possível constatar ainda que para elevadas tensões aplicadas, o dispositivo começa a sofrer a degradação elétrica ao fim de algum tempo em funcionamento. Isto pode ser verificado pela banda de emissão a 26 V que é inferior à de 25 V. É com base nesta degradação que se explicam os reduzidos níveis de brilho do OLED (atingindo apenas 108 cd/m<sup>2</sup>), ainda que a eficiência luminosa seja relativamente grande. Os 12 V requeridos para que o dispositivo dê início à emissão de luz enquadram-se dentro do esperado para esta espessura de 100 nm.

## 6.6. OLED branco (0,2% Rubreno)

Estrutura: ITO / NPB + 0,2% Rubreno (298 Å) / BCP (302 Å) / Alq3 (400 Å) / Alumínio

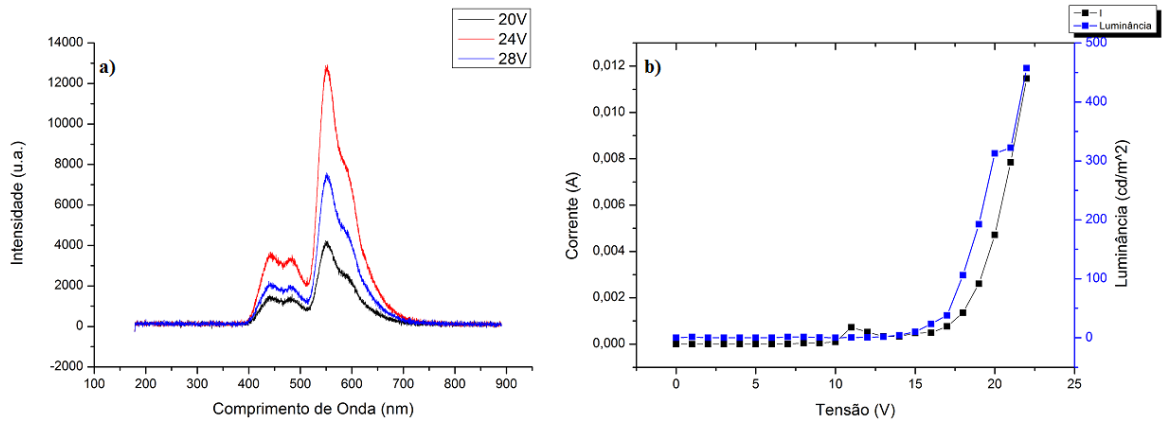


Figura 32 – a) Espectro EL e b) gráfico da corrente (preto) e luminância (azul) em função da tensão do OLED branco (0,2% Rubreno).

Tabela 6 – Dados relativos à *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor, e eficiência luminosa do OLED branco (0,2% Rubreno).

<i>Driving Voltage</i>	11 V
CIE X	0,36
CIE Y	0,44
$\lambda_d$	-
Pureza	39,62%
$\eta_L$ (20V)	1,66 cd/A

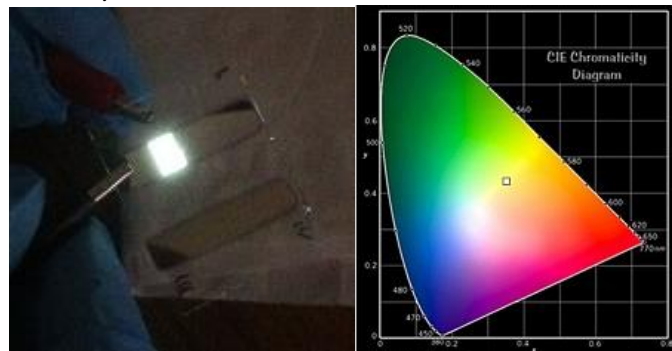


Figura 33 – Fotografia do dispositivo (esquerda) e cromaticidade da emissão (direita).

Com uma percentagem de 0,2% de Rubreno na camada ativa de NPB conseguiu-se uma fonte de luz já bastante próxima da zona do branco, tal como mostra a coordenada de cor no diagrama CIE. Com base no espectro EL é fácil compreender o porquê disto acontecer, dado que a emissão do NPB é agora quase cerca de um terço da intensidade da emissão do Rubreno. Apesar de ainda não ter sido atingido o tal “equilíbrio” entre emissores complementares, a baixa pureza de cor indica que já é bastante próximo do centro do diagrama CIE, e como tal já não se recorreu à determinação do  $\lambda_d$ . Os valores adquiridos para níveis de luminância e eficiência luminosa voltaram a ser elevados, sendo de 457 cd/m<sup>2</sup> e 1,66 cd/A respetivamente. Curiosamente a *Driving Voltage* voltou a estar um pouco abaixo do esperado, com um valor de 11 V.



Para uma análise mais facilitada sobre a mudança das coordenadas de cor para as diferentes percentagens, é mostrado na figura seguinte um diagrama CIE com todas as coordenadas até agora obtidas dos OLEDs azul, amarelos e branco:

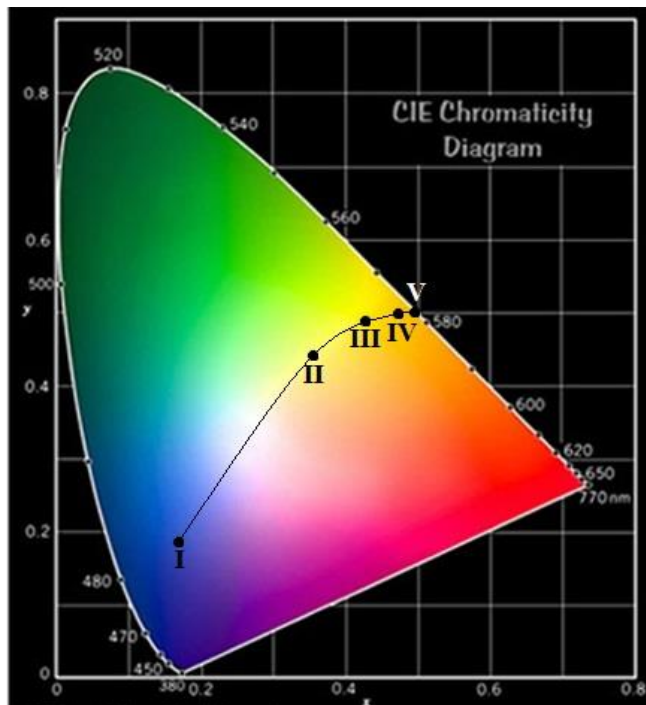


Figura 33 – Coordenadas de cor do OLED azul (I), branco (II), e amarelos (III), (IV) e (V) para as respetivas percentagens de 1%, 5% e 10% de Rubreno na camada de NPB. A linha fina que une todos os pontos será um percurso expectável para todas as combinações de percentagens possíveis.

Com base neste diagrama, é de esperar que para percentagens um pouco inferiores a 0,2% de Rubreno na camada ativa, as coordenadas da emissão pudessem estar mais enquadradas no centro do diagrama CIE. Com uma percentagem muito abaixo dos 0,2% existe a hipótese da emissão passar para o lado azul do diagrama, com uma pureza relativamente mais baixa ao já adquirido só com NPB como emissor. Contudo, e atendendo às baixas quantidades de materiais que são usados nos cadinhos, é praticamente impossível obter uma mistura homogénea com percentagens inferiores a 0,2% de Rubreno.

## 6.7. OLED branco com nova estrutura

Estrutura: ITO / NPB + 0,2% Rubreno (291 Å) / BCP (301 Å) / Alumínio

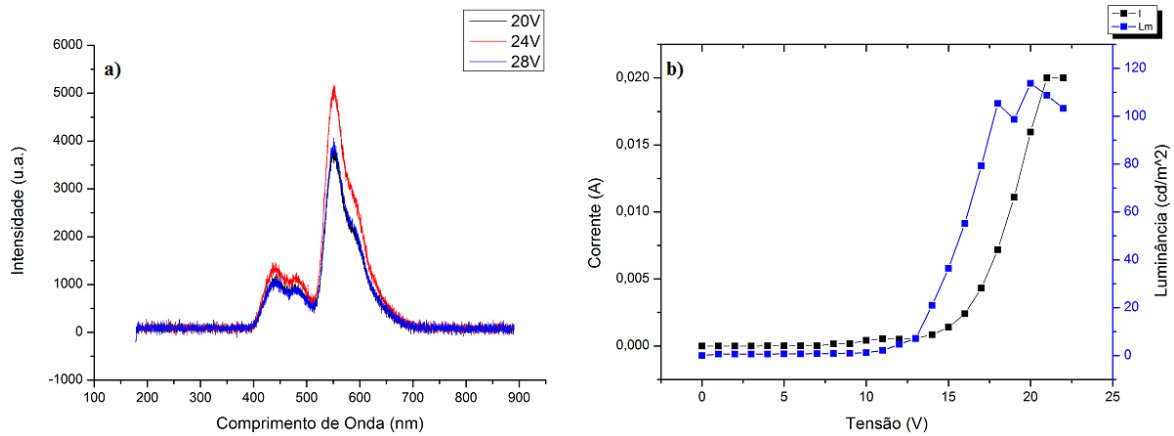


Figura 35 – a) Espectro EL e b) gráfico da corrente (preto) e luminância (azul) em função da tensão do OLED branco com nova estrutura.

Tabela 7 – Dados relativos à *Driving Voltage*, coordenadas de cor, comprimento de onda dominante, pureza de cor, e eficiência luminosa do OLED branco com nova estrutura.

<i>Driving Voltage</i>	7 V
CIE X	0,36
CIE Y	0,46
$\lambda_d$	-
Pureza	45,37%
$\eta_L$ (20V)	0,18 cd/A

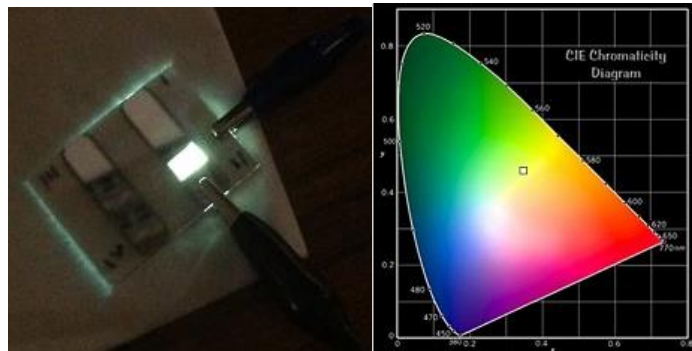


Figura 34 – Fotografia do dispositivo (esquerda) e cromaticidade da emissão (direita).

O espectro de emissão e coordenadas de cor deste OLED mostram ser possível obter um dispositivo capaz de emitir no branco com apenas duas camadas. A característica mais evidente desta nova estrutura em comparação à estrutura congênere de três camadas, é o facto da sua *Driving Voltage* ser bem mais reduzida, cerca de 7 V, devido à sua estrutura ser mais fina (quase nos 60 nm). Outro aspeto a ter em conta é que quer o nível de luminância e de eficiência luminosa são muito mais reduzidos que o OLED anterior, atingindo apenas 114 cd/m<sup>2</sup> e 0,18 cd/A respetivamente, muito provavelmente pela falta de uma “verdadeira” ETL. O gráfico da luminância em função da tensão mostra que não existe um aumento do brilho consoante o aumento da tensão para valores superiores a 18 V. Isto deve-se sobretudo a uma degradação elétrica que tem início em tensões mais baixas, voltando a estar diretamente associada à espessura total do dispositivo, sendo este o mais fino de todos.



## 7. Conclusões e Trabalho futuro

O objetivo principal deste trabalho foi atingido, pois conseguiram-se fabricar dispositivos OLED nas zonas do espectro visível do azul, verde, amarelo e próximo do branco com as respetivas coordenadas de cor (0,17; 0,19), (0,31; 0,58), (0,49; 0,51) e (0,36; 0,44), ideais para os fins decorativos inicialmente propostos. Estas coordenadas correspondem cada uma delas a 66,67%, 72,79%, 100% e 39,62% de grau de pureza.

Para além das cores, foram igualmente obtidos razoáveis níveis de brilho e de eficiência luminosa, nomeadamente para o OLED branco (0,2% Rubreno) que conseguiu atingir respetivamente as 457 cd/m<sup>2</sup> a uma tensão de 22 V e 1,66 cd/A com 20 V. Comparativamente aos dados encontrados na literatura, os resultados adquiridos neste trabalho em termos de luminância e eficiência luminosa estão muito inferiores aos já publicados para uma estrutura semelhante à do OLED branco com 3 camadas. Apesar de não poder ser feita uma comparação direta devido não só a algumas diferenças da estrutura como também pelos diferentes métodos de medição de brilho entre autores, conseguiram-se obter brilhos de 13550 cd/m<sup>2</sup> a uma tensão de 14 V, e uma eficiência luminosa de 7,9 cd/A com 8 V [16].

Relativamente ao desempenho dos dispositivos, foram obtidos na sua maioria valores de *Driving Voltage* proporcionais à espessura total do OLED, que vem confirmar aquilo que já era esperado – quanto maior for a espessura total do dispositivo maior será a resistividade à passagem de carga para os níveis HOMO e LUMO. Como tal, serão necessárias maiores tensões para que a carga se desloque nas devidas camadas. Também é possível concluir que o desgaste dos OLEDs, tanto a nível elétrico como a nível ótico, está diretamente associado ao aumento da tensão. As intensidades inferiores de alguns dos espectros tirados com valores de tensões a 28 V às dos de 24 V são o exemplo desta degradação a altas tensões.

No que diz respeito à alteração e simplificação da estrutura do OLED branco, esta mostrou ser um sucesso ao replicar a mesma emissão branca que um OLED inicialmente desenhado com três camadas, com coordenada de cor (0,36; 0,46). As emissões de luz começam a surgir mais cedo que o habitual das outras estruturas, na gama dos 7-8 V. Isto pode ser explicado com base na estrutura como um todo, que é menos espessa que as outras, e como tal apresenta menos resistividade à passagem de cargas. No entanto, ter uma espessura mais fina apresenta alguns fatores contra tais como a rápida degradação do OLED para tensões aplicadas a partir dos 20 V. No gráfico da luminância da Figura 35 pode-se constatar que o brilho do OLED começa a atingir o seu pico para tensões próximas dos 18 V, notando-se o início de um decaimento para valores superiores a 20 V.

O nível máximo de luminância e da eficiência luminosa obtidos para esta estrutura foram de 114 cd/m<sup>2</sup> e 0,18 cd/A respetivamente, ambos a uma tensão de 20 V. Tal como já foi referido, estes valores são inferiores quando comparados ao OLED branco de três camadas devido à sua degradação elétrica ter início em tensões mais baixas. Comparativamente àquilo que se pode encontrar em publicações, tendo em conta as considerações anteriores, os resultados adquiridos nesta parte do trabalho voltam a estar bastante abaixo dos níveis de brilho conseguidos de 21,500 cd/m<sup>2</sup> a uma tensão de 15 V [17].

Do ponto de vista elétrico, as curvas I-V que foram obtidas também em polarização inversa mostram que praticamente não há retificação, pelo que é de supor a existência de

inúmeros estados de defeitos nas interfaces, algo típico nos materiais orgânicos. Tal situação influencia naturalmente a injeção de carga.

Como trabalho futuro, poder-se-á propor o estudo de ainda mais amostras com diferentes percentagens de Rubreno na camada de NPB, que sejam inferiores a 0,2% (se for possível garantir a homogeneidade dos materiais). Desta forma, em teoria, poderão ser obtidas emissões mais próximas do centro do diagrama CIE, ou até mesmo numa zona um pouco mais azulada. Tentar atingir uma emissão azul mais “suave”, cuja pureza de cor esteja na ordem dos 50%, também é de especial interesse em alguns tipos de iluminação para ambientes que proporcionem o relaxamento visual do olho humano.

Uma outra sugestão passa pela investigação mais aprofundada sobre a estrutura emissora de luz branca de duas camadas. Apesar de terem sido obtidos resultados idênticos em termos de coordenadas de cor quando comparado com o dispositivo de três camadas, a rápida degradação elétrica torna esta nova estrutura não tão próspera quanto se poderia pensar. O problema desta degradação ser tão acentuada para valores de tensões, onde outras estruturas se apresentam ideais para explorar a capacidade máxima de iluminação destes OLEDs, está relacionado com a pouca espessura total depositada no dispositivo. Tentar encontrar a combinação ideal para as espessuras das camadas de NPB e BCP – a solução mais óbvia será modificar a espessura para que o seu total esteja mais próximo dos 80-100 nm – seria igualmente uma mais-valia para o avanço desta nova forma de criar OLEDs emissores no branco que exijam o menor número de camadas possível, para que a sua reprodutibilidade seja assegurada.

## 8. Bibliografia

- [1] "Continued Advances in OLED Technologies and Materials Accelerate the Emergence of New High Performance Displays and Lighting Products." [Online]. Available: [http://www.oled-a.org/images/pdfs/Lighting White Paper 10-1.pdf](http://www.oled-a.org/images/pdfs/Lighting%20White%20Paper%2010-1.pdf). [Accessed: 13-Jun-2013].
- [2] "[http://www.oled-info.com/.](http://www.oled-info.com/)" [Online]. Available: [http://www.oled-info.com/.](http://www.oled-info.com/) [Accessed: 13-Jun-2013].
- [3] "[http://mashable.com/2012/10/03/oled-flexible/.](http://mashable.com/2012/10/03/oled-flexible/)" [Online]. Available: [http://mashable.com/2012/10/03/oled-flexible/.](http://mashable.com/2012/10/03/oled-flexible/) [Accessed: 13-Jun-2013].
- [4] "[http://www.cens.com/cens/html/en/news/news\\_inner\\_30761.html.](http://www.cens.com/cens/html/en/news/news_inner_30761.html)" [Online]. Available: [http://www.cens.com/cens/html/en/news/news\\_inner\\_30761.html](http://www.cens.com/cens/html/en/news/news_inner_30761.html). [Accessed: 13-Jun-2013].
- [5] S. Schols, *Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices - Targeting High Current Densities and Control of the Triplet Concentration*. 2011.
- [6] "[http://biochem.co/wp-content/uploads/2008/08/ethene-orbitals.png.](http://biochem.co/wp-content/uploads/2008/08/ethene-orbitals.png)" [Online]. Available: <http://biochem.co/wp-content/uploads/2008/08/ethene-orbitals.png>. [Accessed: 13-Jun-2013].
- [7] L. Pereira, *Organic Light-Emitting Diodes - The Use of Rare-Earth and Transition Metals*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012.
- [8] "The OLLA project: Manufacturing of the MS3 OLED lighting tiles." [Online]. Available: [http://www.hitech-projects.com/euprojects/olla/external deliverables/PUBLIC OLLA DEL2.12\\_Manufacturing\\_of\\_MS3\\_OLED\\_lighting\\_tiles\\_v3.0.pdf](http://www.hitech-projects.com/euprojects/olla/external%20deliverables/PUBLIC%20OLLA%20DEL2.12_Manufacturing_of_MS3_OLED_lighting_tiles_v3.0.pdf). [Accessed: 13-Jun-2013].
- [9] C.-C. Tsou, H.-T. Lu, and M. Yokoyama, "Red, green, blue and white organic electroluminescent devices," *Journal of Crystal Growth*, vol. 280, no. 1–2, pp. 201–205, Jun. 2005.
- [10] "[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/551112?lang=en&region=GB.](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/551112?lang=en&region=GB)" [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/551112?lang=en&region=GB>. [Accessed: 13-Jun-2013].

- [11] S. Tao, Z. Peng, X. Zhang, and S. Wu, "Efficient and stable single-dopant white OLEDs based on 9,10-bis (2-naphthyl) anthracene," *Journal of Luminescence*, vol. 121, no. 2, pp. 568–572, Dec. 2006.
- [12] "[http://ggpedia.gaminggear.bg/images/e/ee/CIE\\_Diagram.jpg](http://ggpedia.gaminggear.bg/images/e/ee/CIE_Diagram.jpg)." [Online]. Available: [http://ggpedia.gaminggear.bg/images/e/ee/CIE\\_Diagram.jpg](http://ggpedia.gaminggear.bg/images/e/ee/CIE_Diagram.jpg). [Accessed: 13-Jun-2013].
- [13] A. J. M. Trindade, "Díodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) baseados em Terras-Raras," Aveiro, 2008.
- [14] "[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5b/CIE\\_Lighting\\_%28dominant\\_wavelength%2C\\_color\\_purity%29.PNG](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5b/CIE_Lighting_%28dominant_wavelength%2C_color_purity%29.PNG)." [Online]. Available: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5b/CIE\\_Lighting\\_%28dominant\\_wavelength%2C\\_color\\_purity%29.PNG](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5b/CIE_Lighting_%28dominant_wavelength%2C_color_purity%29.PNG). [Accessed: 13-Jun-2013].
- [15] S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, and M. E. Thompson, "Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 13, pp. 1043–1048, Jul. 2003.
- [16] H.-H. Huang, S.-Y. Chu, P.-C. Kao, and Y.-C. Chen, "High efficiency white organic light emitting diodes using Rubrene doped N,N'-bis-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine as an emitting layer," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5669–5672, Jun. 2008.
- [17] L. Li, J. Yu, X. Tang, T. Wang, W. Li, and Y. Jiang, "Efficient bright white organic light-emitting diode based on non-doped ultrathin 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene layer," *Journal of Luminescence*, vol. 128, no. 11, pp. 1783–1786, Nov. 2008.