

EMERSON ROBERTO SANTOS

**ESTUDOS DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM SUBSTRATOS DE
ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUTIVOS PARA A FABRICAÇÃO DE
DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS ELETROLUMINESCENTES**

2009

EMERSON ROBERTO SANTOS

**ESTUDOS DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM SUBSTRATOS DE
ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUTIVOS PARA A FABRICAÇÃO DE
DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS ELETROLUMINESCENTES**

**Tese de doutorado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia
Elétrica**

São Paulo

2009

EMERSON ROBERTO SANTOS

**ESTUDOS DE TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM SUBSTRATOS DE
ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUTIVOS PARA A FABRICAÇÃO DE
DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS ELETROLUMINESCENTES**

**Tese de doutorado apresentada à
Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia
Elétrica**

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientador:
Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca

São Paulo

2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 5 de março de 2009.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Emerson Roberto

Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes / E.R. Santos.

-- ed.rev. -- São Paulo, 2009.

219 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Microeletrônica; 2. Dispositivos eletrônicos; 3. Óxidos condutivos transparentes; I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese de Doutorado a toda minha família:
a meus pais, *Antonio Padua Santos* e *Elza Santos*,
aos meus irmãos: *Edson Mauro Santos*, *Elizabeth Regina Santos* e
Elaine Cristina Santos
e principalmente à minha noiva
Marisa Aparecida Ítalo De Lucia
pela compreensão, apoio e incentivo
durante toda a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Certamente esse trabalho não seria elaborado sem o *apoio financeiro da bolsa de doutorado* fornecida pelo *CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* (processo: 141203/2005-6) e a integração e participação no *IMMP - Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos Milênio* que gerou o tema discutido nesse trabalho.

- Ao Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca pela *confiança, paciência, apoio, dedicação e total orientação* durante esses cinco anos de persistência neste tema de trabalho. Gostaria também de expressar meus sinceros e grandiosos agradecimentos aos meus grandes amigos: Dr. Elvo Calixto Burini Junior pela ajuda, colaboração e apoio, Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade, Prof. Dr. Roberto Koji Ohmori, Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla e Prof. Dr. Ely Antonio Tadeu Dirani pelas *idéias, sugestões, conselhos e contribuições* apresentadas que foram prosseguidas.
- À Profa. Dra. Elvira Maria Correia Fortunato, do Centro de Investigações de Materiais (CENIMAT); Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT); Universidade Nova de Lisboa, por ter cedido os filmes de óxido de zinco (ZnO).
- À Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman, da empresa Flexitec por ter cedido os filmes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).
- À Profa. Dra. Shu Hui Wang, a mestre Tunísia Eufrausino Schuler e ao aluno de mestrado Fábio Conte Correia, do Departamento de Engenharia de Materiais; Escola Politécnica; Universidade de São Paulo, por terem cedido os polímeros eletroluminescentes.
- Ao Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen, do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos; Departamento de Física; Universidade Federal do Paraná, por ter cedido os filmes de óxido de estanho dopado flúor (FTO).
- À Profa. Dra. Neyde Yukie Murakami Iha, do Departamento de Química Fundamental; Instituto de Química; Universidade de São Paulo, por ter cedido os filmes de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).
- À Profa. Dra. Márcia Akemi Yamasoe, do Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas; Departamento de Física, por ter emprestado os equipamentos de monitoria de ozônio e espectroradiômetro.
- Ao LSI - Laboratório de Sistemas Integráveis; Departamento de Engenharia Elétrica; Universidade de São Paulo, em especial ao Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho pelas medições no equipamento de Microscópio de Força Atômica (AFM) e ao Prof. Dr. Antônio Carlos Seabra, pelas medições através do equipamento de Microscópio Eletrônica de Varredura.

- Ao Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID); Instituto de Física; Universidade de São Paulo, pelas medições dos espectros de transmissão através do equipamento Espectrofotômetro de Ultravioleta-Visível (UV-Vis.).
- Ao Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (MBE); Instituto de Física; Universidade de São Paulo, pelas medições no equipamento de Efeito *Hall*.
- Ao Departamento de Química Fundamental; Instituto de Química; Universidade de São Paulo, em especial ao Prof. Dr. Yoshio Kawano pela utilização do equipamento Medidor de Ângulo de Contato.
- A todos os técnicos da Sala Limpa do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LME): Cristina Gomes da Silva, Antonio Marco de Souza, João Carlos de Lima, Teresa Fumiyo Mori e Ana Rita Pereira dos Santos pelos tratamentos superficiais sobre óxidos transparentes condutivos realizados através das técnicas com: plasma de oxigênio no reator do tipo Reactive Ion Etching (RIE) e solução química de água-régia; medições de espessuras por perfilometria; limpeza de amostras; produção da solução química de água-régia e idéias discutidas e sugeridas. Ao chefe da Sala Limpa, Mario Sabrô Sanematsu aos técnicos de laboratório, Márcio de Almeida Valle e Carlos Alberto Santos Ramos pela disponibilização e permissão da utilização.
- Aos técnicos do LME, Pedro Roberto da Cruz, Raimundo Izidro de Moura, Jair Barbosa, Jair Pereira e Gerson da Silva Rodrigues.
- Aos meus amigos: Dr. Alexandre Mantovani Nardes, Dr. Gerson dos Santos, MSc. Dayana Luiza Martin Basani, MSc. Guilherme Braga, MSc. Helena Liberatori Gimaiel, MSc. João Cláudio de Brito Santos, MSc. John Paul Hempel Lima, Dr. Leonardo Paterno, MSc. Tunísia Eufrausino Schuler, Dr. Vitor Zaia, pelas *idéias, sugestões, conselhos e contribuições* apresentadas que foram prosseguidas.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente... meu imenso e inesquecível agradecimento.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados e estudados tratamentos superficiais sobre óxidos transparentes condutivos (TCOs) depositados sobre vidro, cuja aplicação ou finalidade é a montagem de dispositivos poliméricos eletroluminescentes. A principal intenção da utilização destes processos é diminuir a tensão de limiar e também aumentar a luminância desses dispositivos, sem interferir na transmitância original dos filmes. Três diferentes técnicas de tratamentos superficiais foram utilizadas: (a) *Plasma de oxigênio*; (b) *Água-régia* e (c) *UV-Ozônio*. Neste último processo, um reator foi montado utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão (tipo alta intensidade de descarga), sem o bulbo externo para fornecer a disponibilidade de radiação UV para a obtenção de ozônio a partir do ar atmosférico. Este reator com baixo custo e fácil manuseio foi montado para realizar um processo alternativo comparado aos dois processos anteriormente citados (*Plasma de oxigênio* e *Água-Régia*) e constitui o principal foco, comparando a partir de resultados experimentais obtidos por dispositivos montados, utilizando diferentes TCOs. Foi possível confirmar que o procedimento a partir do *UV-Ozônio* é reproduzível, pois pode substituir com vantagens as outras duas técnicas que apresentam custo mais elevado ou que exige manuseio especial. Pela utilização de diferentes períodos de tratamento como a única variável, nas condições estabelecidas durante os experimentos, foi mantida uma amostra sem tratamento para comparação em cada resultado obtido. Em comparação aos outros tratamentos, a técnica de *UV-ozônio* apresentou reprodutibilidade. Neste caso, verificamos que houve eliminação de contaminantes indesejáveis como carbono e hidrocarbonetos detectadas pela técnica de *DRIFT (Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transformed)* e melhor espalhamento de polímero (PEDOT:PSS) sobre a superfície através da técnica de ângulo de contato foi observado. Para os filmes de *ITO* e *FTO* o período ótimo foi observado durante 5 minutos e para o *ZnO*, durante 15 minutos. Os resultados das medições de resistência de folha, espessura e efeito *Hall*, não revelaram significantes modificações. Revelando que as superfícies foram influenciadas apenas atômica ou molecularmente.

Palavras-chaves: óxido transparente condutivo, tratamento superficial, plasma de oxigênio, água-régia, UV-ozônio, lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão, dispositivo polimérico eletroluminescente.

ABSTRACT

In this work superficial treatment on transparent conductive oxides (*TCOs*) were carried out and studied by application or finality for the assembly of electroluminescent polymeric devices. The main intention by use of these processes is to decrease the threshold voltage and also increase the luminance of the devices, without interfering in the original *TCOs* transmittances. Three different treatment techniques were used: (a) *oxygen plasma*; (b) *aqua regia* and (c) *UV-ozone*. In the last one, a reactor was assembled using a high-pressure mercury vapor lamp (*high intensity discharge lamp* type) without outer bulb to provide the available UV radiation to obtain ozone from atmospheric air. This reactor with low cost and easy handle was mounted to accomplish an alternative process compared by other (*oxygen plasma* and *aqua regia*) and it has the main focus of this work compared from experimental results obtained by mounted devices using different *TCOs*. It was possible to confirm that the procedure from the UV-Ozone is reproducible, because it can be replaced with advantages the other techniques that have expensive costs or special handling. The use of different treatment times as only variable on the imposed condition in the experiments, a sample was reserved without treatment for comparison during each obtained result. In comparison with other treatments the UV-Ozônio presented reproducibility. In this case was verified the undesirable contaminants eliminated as carbon and hydrocarbon and detected by *DRIFT (Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transformed)* technique and better scattering of polymer (PEDOT:PSS) on surface by contact angle was observed. For *ITO* and *FTO* films the optimum period was observed during 5 minutes and *ZnO* during 15 minutes. The measurements results of sheet resistance, thickness and *Hall* effect revealed no significant changes confirming that the surfaces were influenced only atomically or molecularly only.

Keywords: transparent conductive oxide, superficial treatment, oxygen plasma, aquaregia, UV-ozone, high-pressure mercury vapor lamp, electroluminescent polymeric devices.

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampère
ADXPS	Espectroscopia de Fotoelétron de Raio-X Dependente de Ângulo
AES	Espectroscopia de Elétron Auger
AFM	Microscópio de Força Atômica
AR	Água-Régia
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
cd	Candela
CENIMAT	Centro de Investigações de Materiais
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
cm	Centímetro
DRIFT	Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa
ETL	Camada transportadora de elétron
E_f	Energia de Fermi
E_g	Energia de gap
eV	Elétron-volt
FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia
G	Gauss
gap	Banda proibida
GEM	Grupo de Eletrônica Molecular
HCl	Ácido clorídrico
HTL	Camada transportadora de lacuna
HID	Descarga de Alta Intensidade
HOMO	Mais Alto Orbital Molecular Ocupado
Hz	Hertz
LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
I_{nt}	Intensidade de luz transmitida do material
IF	Instituto de Física
I_0	Intensidade de luz incidente no material
ITO	Óxido de Índio e Estanho
K	Quilo
LED	Diodo Emissor de Luz
lm	Lúmens
LME	Laboratório de Microeletrônica
LNMS	Laboratório de Novos Materiais Semicondutores

LVMAP	Lâmpada de Vapor de Mercúrio de Alta Intensidade
LACIFID	Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação
LUMO	Mais Baixo Orbital Molecular Não Ocupado
M	Mega
m	Metro
BEAM	Feixe Molecular Epitaxial
mbar	Mili bar
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
mA	Mili ampére
mg	Mili grama
min	Minuto
mm	milímetro
mtorr	Mili torr
n	Nano
nm	Nanômetro
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
P	Positivo
PET	Polietileno teraftalato
PO	Plasma de Oxigênio
P/OLED	Diodo Polimérico ou Orgânico Emissor de Luz
ppm	Parte por milhão
pm	Pico metro
PTFE	Politetrafluoretileno
R_{folha}	Resistência de Folha
RPM	Rotação por minuto
R_{resist}	Resistividade elétrica
RIE	Corrosão com Íon Reativo
sccm	Centímetro cúbico por minuto padrão
Sn	Estanho
s	Segundo
ST	Sem tratamento
T	Tesla
TCO	Óxido Transparente Condutivo
TPD	N,N'-difenil N,N'bis(3-metil-fenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina)
T_{trans}	Transmitância
UPS	Espectroscopia de Fotoelétron por Ultra-violeta
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNL	Universidade Nova de Lisboa

UV	Ultra-violeta
UV-VIS	Ultra-violeta-visível
V	Volt
Verm	Vermelho
X	Eixo X
XPS	Espectroscopia de Fotoelétron por Raio X
W	Watt
Y	Eixo Y
Z	Eixo Z

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Al	Alumínio
AlGaAs	Arseneto de gálio e alumínio
Å	Ângstroms
Alq ₃	8-hidroquinolina alumínio
CO ₂	Gás carbônico
F	Flúor
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
Ga	Gálio
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
In	Índio
ITO	Óxido de Estanho Dopado com Índio
In ₂ O ₃	Óxido de índio
InGaAsP	Arseneto fosfeto de índio e gálio
MEH-PPV	Poli [2-metoxi, 5-(2-etilhexiloxi)-1,4-phenilenevinilene]
Mg	Magnésio
N ₂ O ₅	Pentóxido de nitrogênio
OC ₁ -C ₁₀ -PPV	Poli [2-(30,70-dimetiloctiloxi)-5-metoxi-1,4-fenilenevinileno]
PEDOT:PSS	Poli (3,4)-etilenedioxitiofeno:poliestirenosulfonado
RBPV-DODM-PPV	Poli[bis-(fenilenevinileno)-stat-(1,8-bis-2,6-dioximetano)-1,4-fenilenevinileno)-idóxiocetano-1,4-fenileno]
Sn	Estanho
SnO ₂	Óxido de Estanho
UV-O ₃	UV-Ozônio
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco
Ω	Ohm
ΔE _L	Barreira de interface de energia para lacunas
Φ	Função trabalho
□	Quadrado
μm	Micrômetro
μ	Mobilidade de portadores de carga
°C	Graus Celsius
σ	Condutividade

λ	Comprimento de onda
ρ	Resistividade
ξ_H	Campo elétrico Hall
e_{let}	Carga do elétron

ÍNDICE

Dedicatória

Resumo

Abstract

Lista de Abreviaturas

Lista de Símbolos

Índice

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Materiais: Isolantes, Condutor e Semicondutor	1
1.2 – Polímeros	6
1.3 – Dispositivo Eletroluminescente com Materiais: Semicondutor, Inorgânico, Polímero e Metal	7
1.4 – Óxidos Transparentes Condutivos (TCOs)	9
1.4.1 – Óxidos de Índio e Estanho (ITO)	10
1.4.2 – Óxido de Estanho e Flúor (FTO)	11
1.4.3 – Óxido de Zinco (ZnO)	12
1.5 – Evolução Histórica dos Dispositivos Poliméricos e Orgânicos Emissores de Luz	14
1.6 – Objetivo	21
1.7 – Justificativa	21
1.8 – Técnicas de Tratamentos Estudadas	26
Referências (Capítulo 1)	28

Capítulo 2 – Procedimento Experimental

2.1 – Plasma de Oxigênio (PO)	36
2.2 – Água-Régia (AR)	38
2.3 – Reator de UV-Ozônio (UV-O ₃)	40
Referências (Capítulo 2)	47

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 – Planejamento do Trabalho	50
3.2 – Quatro Pontas	56

3.3 – Profilometria	57
3.4 – Espectroscopia de UV-Visível	60
3.5 – Efeito Hall	61
3.6 – Microscopia de Força Atômica (AFM)	63
3.7 – Analisadores de Parâmetros Semicondutores, Colorímetro e Espectroradiômetro	67
3.8 – Medidor de Ângulo de Contato	71
3.9 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (DRIFT)	73
3.10 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	75
3.11 – Spin-coating	76
3.12 – Metalizadora – Evaporação Térmica	77
3.13 – Câmara Glove Box	79
3.14 – Filtro e Porta-filtro (Polímeros)	80
3.15 – Pré-limpeza das Amostras	81
Referências (Capítulo 3)	82

Capítulo 4 - Resultados

4.1 Primeira Etapa	85
4.1.1 – Resistência de Folha	86
4.1.2 – Espessura	89
4.1.3 – Efeito Hall	91
4.1.4 – Espectroscopia de Transmissão UV-VIS	94
4.1.5 – Curvas de Corrente vs. Tensão dos Dispositivos	96
4.2 - Segunda Etapa	100
4.2.1 – Resistência de Folha	101
4.2.2 – Espessura	103
4.2.3 – Efeito Hall	106
4.2.4 – Espectroscopia de Transmissão UV-VIS	109
4.2.5 – AFM (Microscopia de Força Atômica)	113
4.2.6 – Curvas de Corrente e Tensão dos Dispositivos	115
4.3 - Terceira Etapa	123
4.3.1 – Análise de Lâmpadas Para a Geração de Ozônio	124

Bloco 1 – Tratamentos de TCOs utilizando ozônio com tempos acima de 15 minutos	128
4.3.2 – Resistência de Folha do ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square	129
4.3.3 – Espessura do ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square	130
4.3.4 – Efeito Hall do ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square	131
4.3.5 – Espectroscopia de Absorção UV-VIS do ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square	133
4.3.6 – Curva de Corrente vs. Tensão dos Dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square	134
4.3.7 – Curva de Corrente vs. Tensão dos Dispositivos com ZnO da Universidade Nova de Lisboa	143
4.3.8 – Curva de Corrente vs. Tensão dos Dispositivos com FTO da Flexitec	146
 Bloco 2 – Tratamentos de TCOs utilizando ozônio com tempos até 15 minutos	 150
4.3.9 – Análise com ITOs da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square , Displaytech de 15 e 85 Ω/\square	151
4.3.10 – Análise de ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square , ZnO da Universidade Nova de Lisboa e FTO da Flexitec	158
4.3.11 – Análise de: ITO da Delta Technologies de 4-8 Ω/\square	171
4.3.12 – Análise de: FTO da Universidade Federal do Paraná e ITOs da Displaytech de 15 e 85 Ω/\square	178
4.3.13 – Análise de: ITOs da Displaytech de 15 e 85 Ω/\square	187
Referências (Capítulo 4)	191
 Capítulo 5 – CONCLUSÃO	 195
Anexo	200
Apêndice	203
A.1 – Quatro Pontas	203
A.2 – Espectroscopia de UV-Visível	204
A.3 – Efeito Hall	206
A.4 – Medidor de Ângulo de Contato	208
A.5 – Medições da Concentração de Ozônio Utilizando Diversos Procedimentos	209

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MATERIAIS ISOLANTES, CONDUTORES E SEMICONDUTORES

Um material é considerado isolante, pelo fato de não possuir elétrons livres, e como consequência não conduz corrente elétrica. Neste caso, podemos dizer que um material isolante possui menor número de portadores de carga elétrica comparado a um material metálico que possui um número muitas vezes maior. Neste caso, um material pode ser considerado isolante ou metálico, não somente pela quantidade de portadores de carga elétrica que cada um possui, como também pela resistividade, quando neles é conduzida uma corrente elétrica¹. Além desses materiais, existem também os materiais semicondutores que foram muito importantes na revolução gerada pela microeletrônica, principalmente após a Segunda Guerra Mundial.

Na Tabela 1, estão representados dois exemplos de materiais, um condutor e um isolante e suas principais características elétricas.

Tabela 1: Algumas características elétricas de dois materiais muito distintos²:

Propriedade	Unidade	Cobre	Silício
Tipo de material		Metal	Isolante
Densidade de portadores de carga	m^{-3}	$9 \cdot 10^{28}$	$1 \cdot 10^{16}$
Resistividade elétrica	$\Omega.m$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^3$

Comparando o silício (que é um material isolante) com outro material ainda mais isolante, como por exemplo diamante, verificamos que sua resistividade elétrica é ainda muito mais elevada, com $\approx 10^{16} \Omega \cdot \text{m}$. Apesar do silício apresentar comportamento isolante, essa sua característica elétrica pode ser modificada, quando nele são adicionados átomos de alguns materiais ou “impurezas” como também podem ser chamados, em um processo utilizado na microeletrônica, conhecido como dopagem. Nesse processo é possível variar as características elétricas do semiconductor, aumentando a sua densidade de portadores de carga elétrica e então, sua resistividade elétrica começa a diminuir aumentando suas características condutivas. Para explicar esse fenômeno, é necessário entender o comportamento dos elétrons no interior de um tipo de material como, por exemplo, o metal. A distância entre dois átomos do elemento químico cobre é de $\approx 260 \cdot 10^{-12} \text{ m}$. Na Figura 1, dois átomos de cobre separados por uma determinada distância R , verificamos que cada um desses átomos isoladamente possuirá um determinado número de estados quânticos discretos, sendo que cada estado é definido por um único conjunto de números quânticos.

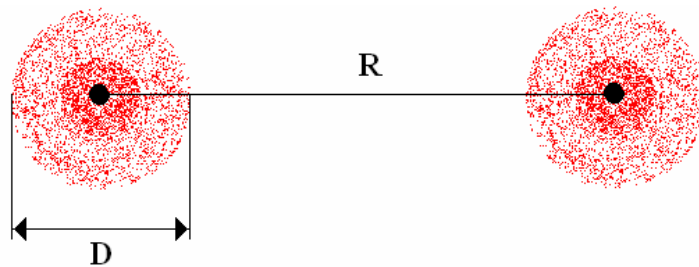


Figura 1: Dois átomos de cobre isolados por uma distância R , com suas nuvens de elétrons representadas pelos conjuntos de pontos com distância D .

Nesse caso, os 29 elétrons do cobre ocupam 29 estados permitidos, restando apenas um elétron isolado, como explica o princípio de exclusão de Pauli³, como mostramos na Figura 2.

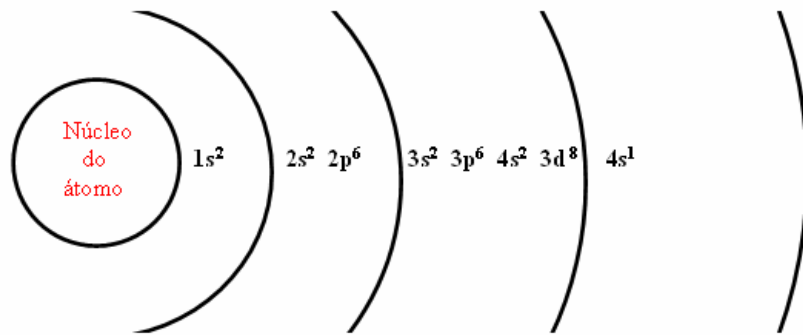


Figura 2: Núcleo do átomo e as nuvens de elétrons.

Quando aproximamos um átomo do outro, uma nuvem de elétrons de um átomo começará a sobrepor a nuvem de elétrons do outro átomo. Quando os átomos estiverem muito próximos, as suas nuvens eletrônicas estarão completamente sobrepostas somando 58 elétrons. Pelo princípio de exclusão de Pauli, cada nível de energia de cada átomo irá se dividir em dois níveis de energia para os dois átomos, simultaneamente. Para “X” átomos, em cada nível do átomo de cobre, haverá “X” bandas de níveis de energia. Cada banda formada possui a largura de alguns elétrons-volts, que estarão divididos em níveis de energia individuais e que não se sobrepõem. Entre uma banda e outra existirá lacunas que serão outras faixas de energia proibidas, onde nenhum elétron pode estar presente. As bandas com maior energia serão mais espessas que as bandas onde haverá menor energia. Isso representa o mesmo que uma nuvem eletrônica para um único de um único átomo, onde a região mais interna da nuvem de elétrons está mais próxima do núcleo do átomo que as nuvens mais externas. No material metálico como, o cobre, a banda mais distante do núcleo de átomo é chamada banda de valência. Quando é aplicada uma corrente elétrica nesse metal, os elétrons de condução adquirem energia, e com isso se movimentam para níveis vagos, mas ainda dentro da mesma banda de valência. No metal, como as bandas de valência e de condução estão sobrepostas, o elétron situado na banda de valência também está situado na banda de condução.

Em materiais isolantes ou semicondutores, entre as bandas de valência e de condução, há uma região proibida chamada de energia de *gap* ou E_g .

Na Figura 3, estão representados os níveis de energia para cada um desses materiais⁴.

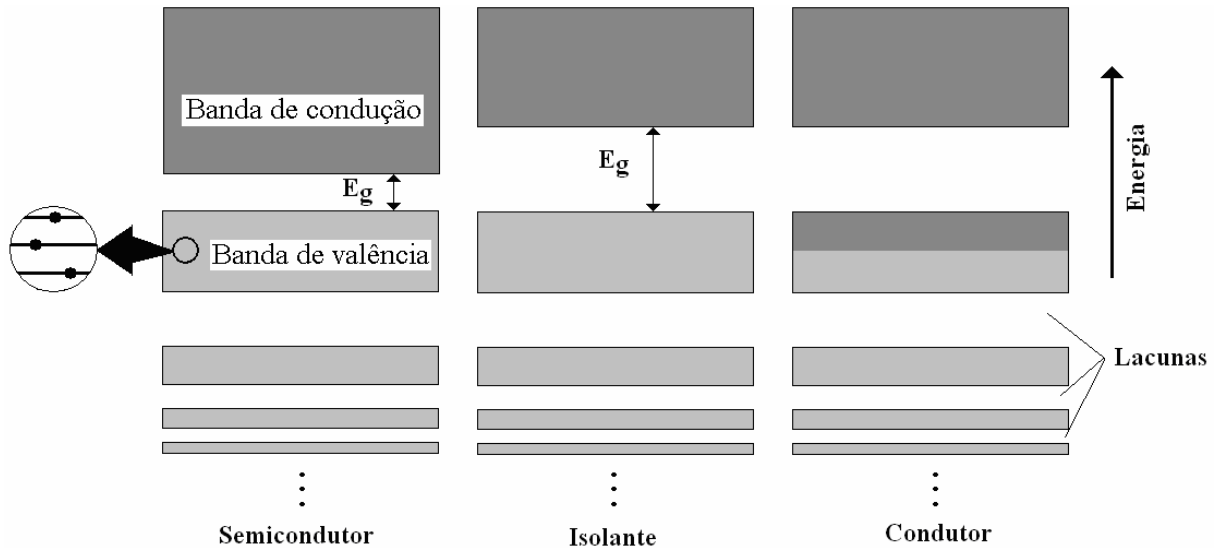


Figura 3: Níveis de energias para elétrons:

Semicondutor – banda de valência sem preenchimento de elétrons. Energia de gap estreita.

Isolante – banda de valência sem preenchimento de elétrons. Energia de gap larga.

Condutor – banda de valência parcialmente preenchida de elétrons. Não há energia de gap.

Para haver condução elétrica nos dois materiais (isolante e semicondutor), os elétrons que estão na banda de valência precisam “saltar” essa região até atingirem a banda de condução, que conseqüentemente terá níveis desocupados de energia. Esse fenômeno ocorre nos materiais semicondutores, onde a distância da energia de *gap* entre ambas as bandas de condução e valência é menor que a dos isolantes. No centro da energia de *gap*, existe um outro nível, chamado de energia de *Fermi* ou E_f . Abaixo desse nível, há outros níveis que estão ocupados por elétrons e acima dele há também outros níveis vazios ocupados por lacunas. A condução elétrica ocorre quando os elétrons excitados pela corrente elétrica “saltam” de um nível de energia menor para um nível de energia maior. Há ainda o nível de vácuo e dependendo da energia que os elétrons adquirem, eles podem se desprender completamente do material.

Na Figura 4, está representada a energia de *Fermi* com as bandas de condução e valência para um semicondutor sólido inorgânico⁵.

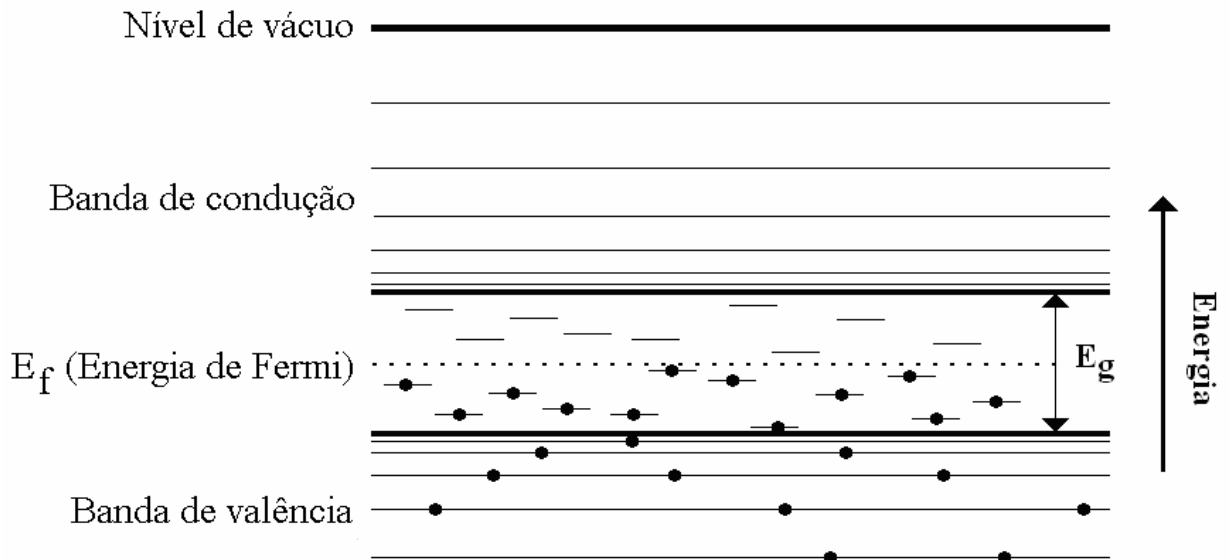


Figura 4: Diagrama de níveis de energia de um material semicondutor, com a banda de condução, banda de valência e nível de Fermi (E_f).

A diferença de energia entre o nível de *Fermi* e o nível de vácuo é chamada função trabalho, que varia de material para material⁶, seja semicondutor ou isolante. A função trabalho do material é a mínima energia necessária que o elétron necessita para “saltar” do seu estado no nível de *Fermi* e ser liberado para fora do material.

No modelo de bandas de energia relacionando o funcionamento de dispositivos poliméricos eletroluminescentes, que veremos mais adiante (ainda neste capítulo 1), esse elétron não irá “saltar” para fora do material e sim para o interior de outro material, explicando melhor o princípio quântico de bandas de energia.

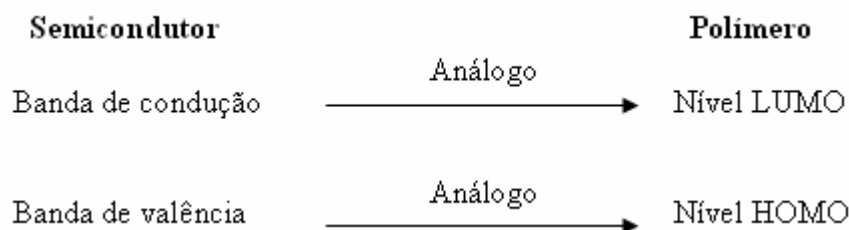
1.2 – POLÍMEROS

Durante muitos anos os polímeros foram considerados como materiais isolantes elétricos com algumas propriedades mecânicas rígidas ou flexíveis, mas foi durante a Segunda Guerra Mundial (assim como ocorreu com os semicondutores), que esses materiais começaram a chamar a atenção de muitos pesquisadores⁷.

Com o avanço dos estudos ao longo dos anos, esses materiais poliméricos adquiriram muitas outras aplicações, que foram além da fabricação de frascos, garrafas, embalagens, tubos de água, atingindo agora também os dispositivos eletrônicos.

Para a aplicação desses polímeros em produtos eletrônicos, os pesquisadores da área concentraram seus estudos principalmente nas características elétricas e ópticas, e com esses estudos encontraram um comportamento muito semelhante comparado às barreiras de energia dos materiais semicondutores, ou seja, a existência de dois níveis de energia diferentes.

Nos polímeros, a banda de condução é conhecida como *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e a banda de valência como *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*)⁸. Analogamente, essas duas bandas de energia representam nos semicondutores inorgânicos, respectivamente, as bandas de condução e valência.



A condutividade elétrica desses materiais foi obtida devido a processos semelhantes aos aplicados em semicondutores inorgânicos, ou seja, a mistura de materiais puros com materiais chamados de “impurezas” modificando completamente seu aspecto original.

1.3 - DISPOSITIVO ELETROLUMINESCENTE COM MATERIAIS: TCO, POLÍMERO EMISSIVO E METAL

Quando colocamos em contato, um material semicondutor do tipo *TCO* (*transparent conductive oxide*), uma camada polimérica ou orgânica emissora de luz e um filme metálico, estamos construindo um dispositivo diodo emissor de luz polimérico ou orgânico (*P/OLED-polymer/organic light emitting diode*) que neste trabalho chamamos de dispositivo básico⁹.

Além dessa arquitetura de dispositivo anteriormente mencionada, existem outras arquiteturas^{10,11} que visam contribuir diretamente no desempenho, como maior emissão de luz, maior tempo de vida e menor tensão de limiar aplicada.

Os *P/OLEDs* apresentam características elétrica e óptica semelhantes aos *LEDs* convencionais construídos em *AlGaAs* (*arseneto de alumínio e gálio*) e *InGaAsP* (*arseneto fosfeto de índio e gálio*)¹² utilizados em muitos equipamentos eletrônicos.

Na Figura 5, está representada a curva típica de um *LED* convencional¹³, que também pode ser explicada para dispositivos *P/OLEDs*¹⁴.

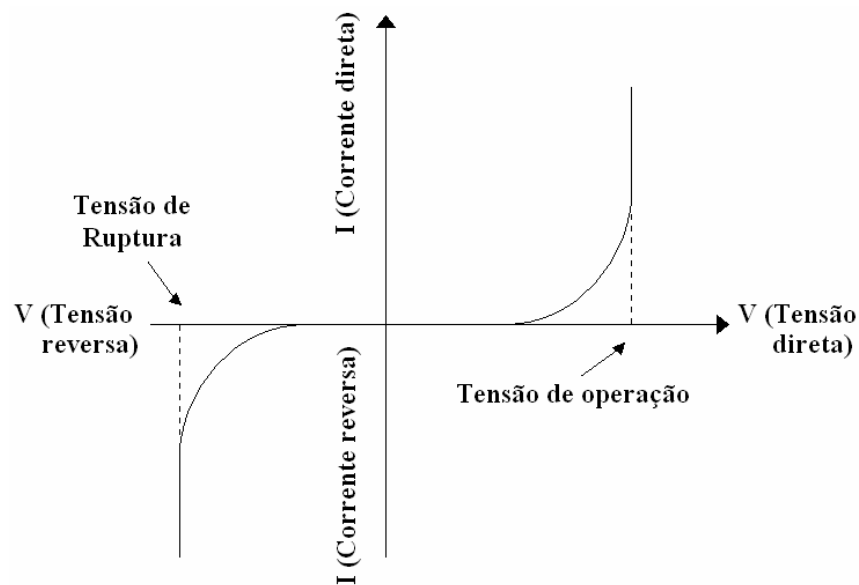


Figura 5: Curva típica de um LED convencional, que também se aplica em P/OLED.

Quando um *LED* convencional ou mesmo um *P/OLED* é polarizado diretamente, circula nesse dispositivo uma corrente elétrica, fluindo lacunas do eletrodo anodo e elétrons do eletrodo catodo. Nos *P/OLEDs* não somente nos dispositivos básicos, mas também em dispositivos com outras estruturas, a recombinação ou par elétron-lacuna¹⁵ formado no interior do polímero emissivo, gera a emissão de luz atravessando o *TCO* juntamente com o substrato transparente.

Nos *LEDs* convencionais, existe uma tensão de operação de ≈ 2 a 4 V, que depende também da emissão de cor e pode apresentar uma corrente de condução de até 70 mA com uma potência de luminância de até 20 lm/W¹⁶. Nos *P/OLEDs*, essa tensão e corrente apresentam uma variação muito maior, dependendo da arquitetura do dispositivo montado e a emissão da luminosidade de cor do polímero emissivo utilizado. Quando os mesmos dispositivos são polarizados reversamente, praticamente não há corrente fluindo, ou seja, não há recombinação de pares elétron-lacuna e, então, dizemos que os dispositivos operam com tensão reversa¹⁷.

Na Figura 6, está representado o diagrama de bandas de energia para um dispositivo *P/OLED* básico, quando o mesmo é polarizado.

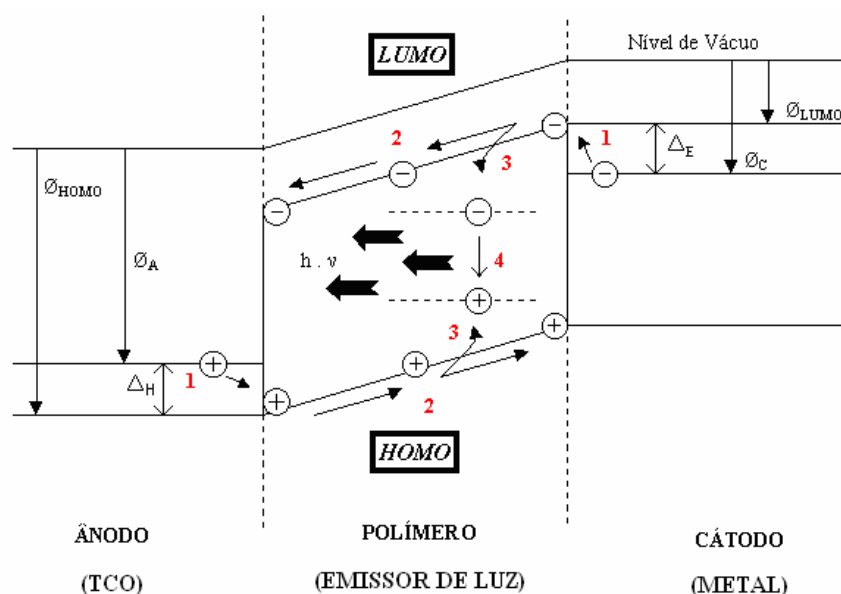


Figura 6: Diagrama de bandas de energia para um dispositivo PLED básico¹⁸:

1. Injeção de portadores,
2. Transporte de portadores,
3. Formação do par elétron-lacuna,
4. Processo de decaimento radiativo. ϕ_A : função trabalho do ânodo, ϕ_C função trabalho do cátodo, Δ_E : barreira energética para injeção de elétrons, Δ_H : barreira energética para injeção de lacunas.

De acordo com a figura 6, uma maneira de obtermos maior eficiência, mesmo utilizando dispositivos básicos (*TCO* como eletrodo anodo, polímero emissivo e metal como eletrodo anodo) é aumentarmos a função trabalho de alguns *TCOs*^{19,20,21} utilizando algumas técnicas de tratamentos encontradas na literatura. Com o aumento da função trabalho, haverá menor “altura” da barreira Δ_H do *TCO*, portanto, maior quantidade de lacunas será injetada no interior do polímero emissivo, diminuindo a tensão de limiar e aumentando a luminância do dispositivo.

1.4 - ÓXIDOS TRANSPARENTES CONDUTIVOS (TCOs)

As duas principais características nesses tipos de materiais e que mais interessa na montagem de dispositivos *P/OLEDs* são: a propriedades elétrica (condutiva) e a óptica (transparência), pois esses filmes não podem apresentar características muito resistivas (pois comprometerá no desempenho elétrico) e nem coloração fosca (pois comprometerá no bloqueamento da passagem da luz). A seguir, serão descritas algumas informações encontradas a partir da literatura, referentes a alguns *TCOs* que também foram utilizados neste trabalho.

1.4.1 – Óxido de Índio e Estanho (ITO)

O óxido estanho dopado com índio (conhecido também como *ITO*) apresenta característica semicondutora de tipo n (negativo), muito utilizado como eletrodo anodo em alguns dispositivos²². Na Tabela 2, verificamos as principais características elétricas e ópticas desses *TCOs*.

Tabela 2: Características elétricas e óptica dos filmes de ITO²³.

Transmitância óptica (%)	Espessura (nm)	Concentração de portador de carga (cm^{-3})	Mobilidade Hall ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Resistência de Folha (Ω/\square)	Função trabalho (eV)
90 %	250 a 950	10^{21}	15 a 40	$7 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-4}$	15	4,5 a 5,3

A diminuição da resistência de folha da película de *ITO* depende diretamente do aumento da concentração de estanho na composição do filme, porém, com esse aumento ocorrerá uma diminuição considerável nos valores de transmitâncias.

A partir de 1971, pesquisadores como *Vossen*²⁴ da empresa multinacional americana *RCA (RADIO CORPORATION OF AMERICA LABORATORIES)* propuseram uma nova proporção para a composição dos filmes, ou seja, o óxido de índio (In_2O_3) com 80 mol % e o óxido de estanho (SnO_2) com 20 mol %. Devido à concentração de estanho no filme apresentar uma diminuição considerável no valor de transmitância, estudos mais recentes relatam outras porcentagens dos dois elementos, apresentando o composto de In_2O_3 em 90 mol % e o composto de SnO_2 em 10 mol %^{25,26}.

*J. R. Bosnell et al.*²⁷, em 1.973, também produziu filme de *ITO* com a técnica de *Sputtering de Rádio Freqüência* e analisou pelas técnicas de difração de elétrons e espectroscopia de elétrons, verificando alguns pontos cristalinos nos filmes. Essa cristalinidade também foi observada em 1.975 pelo pesquisador *Kane et al.*²⁸ utilizando à mesma técnica. Ambos os pesquisadores encontraram resistividades elétricas nos filmes da ordem de $\approx 2,2 \cdot 10^{-4}$ a $7,1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ com resistência de folha de ≈ 10 a $50 \Omega/\square$ apresentando uma temperatura de deposição de $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Nessa época, pesquisadores já pensavam na construção de displays com geometrias diferentes para definição dos contatos utilizando zinco em pó ou fotorresiste, e esses dois materiais começaram a ser aplicados nesse processo²⁹.

1.4.2 – Óxido de Estanho e Flúor (FTO)

O óxido de estanho (SnO_2) dopado com flúor (conhecido também como *FTO*) possui característica semicondutora de tipo n, assim como o filme anteriormente descrito. Suas aplicações também se assemelham muito com as dos filmes de *ITO*.

O SnO_2 possui uma estrutura tetragonal que resulta também em vacâncias de oxigênio, sendo que essa sua característica elétrica pode ser modificada³⁰ quando esses filmes são submetidos em tratamentos superficiais. Nesse caso, o ânion F^- substitui o ânion O^{2-} no interior da rede cristalina criando um doador na banda de gap. O elemento químico flúor contribui fortemente com o aumento da condutividade, porém, causa uma diminuição muito desfavorável da transmitância na faixa do comprimento de onda da luz visível. Um filme de *FTO*. Na Tabela 3, verificamos as principais características elétricas e ópticas desses *TCOs*.

Tabela 3: Características elétricas e óptica dos filmes de FTO³¹.

Transmitância óptica (%)	Espessura (nm)	Concentração de portador de carga (cm ⁻³)	Resistividade Elétrica (Ω.cm)	Resistência de Folha (Ω/□)	Função trabalho (eV)
80 a 90 %	300 a 500	5.10 ²⁰ a 10 ²¹	4,6.10 ⁻⁴	8	4,4

Segundo relatos de outros pesquisadores, como *G. Mavrodiev et al.*³² foram encontrados resultados diferentes de espessuras com variações da ordem de ≈ 590 a 850 nm, resistências de folha de $\approx 9,2$ a $14,5$ Ω/□ com temperatura de deposição variando de ≈ 430 a 540 °C.

Como esse tipo de *TCO* não é tão comercializado, comparado aos filmes de *ITO*, a necessidade de estudos mais aprofundados, bem como o interesse industrial, ainda são pouco explorados e isso pode ser averiguado pela pouca divulgação existente e tão pouca evolução alcançada tanto pelas propriedades elétricas quanto ópticas, atingidas com o decorrer dos anos.

1.4.3 – Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (conhecido também como *ZnO*), possui também características semicondutoras de tipo n³³. Na Tabela 4, verificamos as principais características elétricas e ópticas desses *TCOs*.

Tabela 4: Características elétricas e óptica dos filmes de ZnO³⁴.

Transmitância óptica	Espessura	Concentração de portador de carga	Mobilidade Hall	Resistividade Elétrica	Resistência de Folha	Função trabalho
(%)	(nm)	(cm ⁻³)	(cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	Ω.cm	Ω/□	(eV)
90 %	250 a 100	10 ²⁰	8	6.10 ⁻⁴ a 10 ⁻³	15	5,3

Esse filme possui transmitância óptica de até 90 % na faixa do comprimento de onda da luz visível, espessuras de ≈ 250 a 100 nm, concentração de portador de carga de $\approx 10^{20}$ cm⁻³, mobilidades *Hall* de ≈ 8 cm².V⁻¹.s⁻¹, resistividades elétricas de $\approx 6.10^{-4}$ a 10⁻³ Ω.cm, resistência de folha de ≈ 15 Ω/□^{Erro! Indicador não definido.} e função trabalho de 5,3 eV. Efeitos de quimiodisorpção dos filmes na superfície e ligações de grãos policristalinos podem afetar os parâmetros elétricos significativamente.

Segundo relatos de pesquisadores da multinacional americana a *IBM (INDUSTRIES BUSINESS MACHINES)* *M. J. Brady et al.*³⁵, os filmes de *ZnO* podem variar suas espessuras de ≈ 2.000 a 115.000 nm com temperaturas de deposição de ≈ 800 a 900 °C.

W. Bauer e *G. Heiland*³⁶ relatam que o filme de *ZnO* possui propriedade de fotocondutividade e *W. Piekarczyk et al.*³⁷ relatam a aplicação do filme de *ZnO* em dispositivos eletroacústicos com resistividade elétrica de ≈ 30 a 1.000 Ω.cm e mobilidade *Hall* de ≈ 100 a 160 cm²/V.s.

1.5 – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DOS DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS E ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ

A descoberta das propriedades dos polímeros como material eletroluminescente foi descrita em 1963, no trabalho de *Pope et al.*³⁸. Nesse estudo foi depositado um cristal de antraceno entre dois eletrodos, e a partir do dispositivo montado e polarizado, esses pesquisadores constataram a emissão de luz.

Pope e seus colaboradores verificaram que para obter esse brilho, era necessário aplicar uma tensão superior a 100 V e, mesmo assim, este dispositivo apresentou um desempenho insatisfatório. O sucesso dessa descoberta foi enorme e, a partir de então, a necessidade em pesquisar novos materiais, que pudessem oferecer menor tensão de operação e maior intensidade de luz, ainda era um desafio. Isso fez despertar o interesse de muitos pesquisadores e surgir também muitos investimentos de grandes empresas multi-nacionais nessa área, tanto que muito tempo depois, em 1987, *C. W. Tang* e *S. A. VanSlake*³⁹, pesquisadores da empresa multinacional americana *EASTMAN KODAK COMPANY* desenvolveram um novo dispositivo que emitia maior intensidade de luz. Esse dispositivo acabou sendo considerado pela literatura como o primeiro material orgânico a emitir luz. Para a montagem desse dispositivo, na formação do ânodo, foi utilizada uma película *ITO*, depositada sobre vidro. Sobre essa película, foi depositada uma camada orgânica transportadora de lacuna (*HTL - hole transport layer*) com *diamina aromática* de 75 nm de espessura e, conseqüentemente, sobre sua superfície outra camada orgânica de 60 nm de espessura com *Alq₃ (8-hidroquinolina alumínio)* gerando a emissão de luz.

Finalmente, para concluir as etapas de processos para a montagem desse dispositivo, uma camada contendo uma liga metálica com 10 (dez) partes de *magnésio* e 1 (uma) parte de *prata* (10 Mg: 1 Ag) como cátodo foi depositada sobre o filme Alq_3 . Na Figura 7, está representado o dispositivo montado pelos pesquisadores.

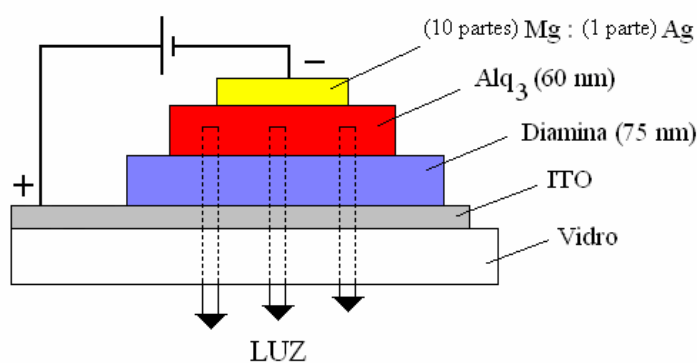


Figura 7: Primeiro dispositivo eletroluminescente orgânico, segundo a literatura.

Esse dispositivo apresentou somente 1% de eficiência quântica externa e luminância de 100 cd/m^2 ($0,1 \text{ mW/cm}^2$), aplicando uma tensão aproximada de 10 V. Essa descoberta, acabou despertando o interesse de outras grandes empresas de eletrônicos de consumo, que continuaram no avanço tecnológico, principalmente na arquitetura de novos dispositivos, utilizando outras camadas mais eficientes e gerando dispositivos com desempenhos melhores^{40,41}.

Aproximadamente 12 anos depois (em 1.999), a multinacional japonesa *PIONEER ELECTRONICS* distribuiu no mercado automotivo, rádios com painéis poliméricos monocromáticos⁴², caracterizando dessa forma, os primeiros displays orgânicos fabricados comercialmente, os chamados *OLEDs* (*diodos orgânicos emissores de luz*) monocromáticos, como está representado na Figura 8.



Figura 8: Primeiros displays orgânicos monocromáticos de rádios, fabricados pela PIONEER.

Já no ano de 2.002, com distribuição mundial e aproveitando o “*merchandising*” no lançamento do filme “007 - O Amanhã Nunca Morre”, a empresa multinacional holandesa *PHILIPS* distribuiu no mercado o primeiro modelo de barbeador com visor fino monocromático, modelo HQ 8894 XL *Sensotec*⁴³, construído com *PLEDs* (*diodos poliméricos emissores de luz*), como está representado na Figura 9.



Figura 9: Barbeador com visor fino polimérico monocromático, fabricado pela PHILIPS.

Em busca da rápida corrida tecnológica de ponta, as grandes empresas multinacionais continuaram pesquisando para atingir avanços ainda maiores no mercado de displays finos e com uma gama de cores indisponíveis até então. Até que, em 2004, a mesma *KODAK* distribuiu no mercado consumidor fotográfico, a primeira câmera digital com visor orgânico totalmente colorido, o modelo LS 633 *EasyShare*⁴⁴, como estão representados na figura 10:



Figura 10: Câmeras fotográficas digitais com o primeiro visor orgânico colorido, fabricadas pela KODAK.

Recentes notícias obtidas nesse contínuo avanço tecnológico em polímeros ou orgânicos eletroluminescentes, mostram o protótipo de uma televisão com 40 polegadas em *OLEDs*, projetada pela empresa multinacional coreana *SAMSUNG ELECTRONICS*⁴⁵.

Um outro aparelho televisor de 13 polegadas em *OLEDs* já começou a ser distribuída no mercado consumidor americano, produzida pela multinacional japonesa *SONY ELECTRONICS CORPORATION*⁴⁶, e dois outros grupos japoneses formados pela *TOSHIBA* e *MATSUSHITA ELECTRICAL COMPANY (PANASONIC)* fundaram a *TMD DISPLAYS*, planejando desenvolverem televisores de até 30 polegadas em escala comercial a partir deste ano de 2009.

Em questão de iluminação para ambientes, a multinacional americana *GE (GENERAL ELECTRIC COMPANY)* está desenvolvendo painéis em *OLEDs* brancos⁴⁷, com o objetivo de substituir as lâmpadas convencionais, como está representada na Figura 11.



Figura 11: Painel para iluminação de ambientes, produzidos com *OLEDs* da GE.

A *PHILIPS* também possui projetos para iluminação de ambientes com *OLEDs* e, além dos brancos, também coloridos de alta eficiência luminosa⁴⁸, como estão representados na Figura 12.



Figura 12: *OLEDs* de alta eficiência luminosa com diferentes emissões de cores, fabricados pela *PHILIPS*.

Durante todo esse tempo, outra multinacional que está investindo no desenvolvimento de *OLEDs* é a alemã *OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS*, para a produção de displays comerciais como, exemplo, a linha *Pictiva*⁴⁹. Esses *displays* oferecem algumas vantagens como: maior tempo de duração (de 3,5 a 55 mil horas); alto contraste com ângulo de visão acima de 180°; resposta em tempo real; displays ultrafinos de luz natural ou coloridas de 30 a 200 cd/m^2 e com baixo consumo de energia, representado na Figura 13.



Figura 13: Display comercial em *OLEDs*, fabricado pela *OSRAM*.

Em busca da disputa na liderança do mercado de dispositivos poliméricos eletroluminescentes, novamente a *PHILIPS* lança no mercado mundial uma linha de dispositivos semelhantes aos fabricados pela *OSRAM*, chamada de *polyLED*⁵⁰, que oferece as seguintes vantagens: dispositivos finos; rápido tempo de resposta; alto brilho e contraste; completa faixa de cores; baixa temperatura de operação (< 30 °C) e baixo consumo de energia, conforme representado na Figura 14.

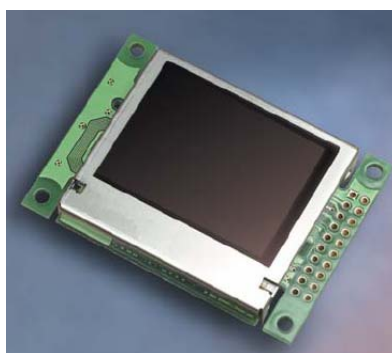


Figura 14: Display comercial em PLEDs (polyLED), fabricado pela PHILIPS.

Por enquanto, os *LCDs* (*displays de cristal líquido*) estão sendo muito utilizados em telas de televisores e monitores de computadores, mas possuem suas limitações e *LEDs* comuns ainda possuem funções específicas ou limitadas como, por exemplo, em aparelhos eletrodomésticos onde apresentam pouca emissão no brilho, porém, os *P/OLEDs* comparados com ambas as tecnologias possuem algumas vantagens⁵¹ como:

- Menor espessura nas camadas orgânicas, garantindo leveza e flexibilidade;
- Podem ser construídos sobre substratos também flexíveis;
- As cores emitidas são mais brilhantes;
- Não precisam de “luz de fundo”, como no caso dos *LCDs*. O próprio *P/OLED* já emite a luz enquanto que no *LCD* a emissão de luz é produzida pelo bloqueio seletivo dessa mesma “luz de fundo”, que também contribui no aumento do consumo de energia dos equipamentos;
- Podem ser fabricados em tamanhos maiores, o que não acontece com os *LCDs*;
- Possuem maior ângulo de visão.

Porém, considerando essas vantagens encontradas nos *OLEDs* em comparação às outras tecnologias empregadas nas indústrias há algum tempo, a tecnologia em *OLEDs* ainda não é considerada confiável completamente para a substituição em novos produtos de consumo, pois algumas soluções tecnológicas ainda não foram encontradas, o que acaba limitando-a tecnicamente.

A degradação dos polímeros oferecendo tempo de vida menor (o que não ocorre nos *LEDs* comuns); processos de fabricação com custos elevados; a pouca mobilidade de portadores de carga e a baixa emissão de luz ainda obtida em dispositivos totalmente flexíveis ainda são desafios tecnológicos que necessitam ser superados.

O gráfico representado na Figura 15 revela a evolução obtida entre *LEDs* convencionais e *OLEDs*, em função da intensidade luminosa e dos anos decorrentes⁵².

Embora desatualizado, neste gráfico há uma importante visão geral da evolução tecnológica desses dispositivos.

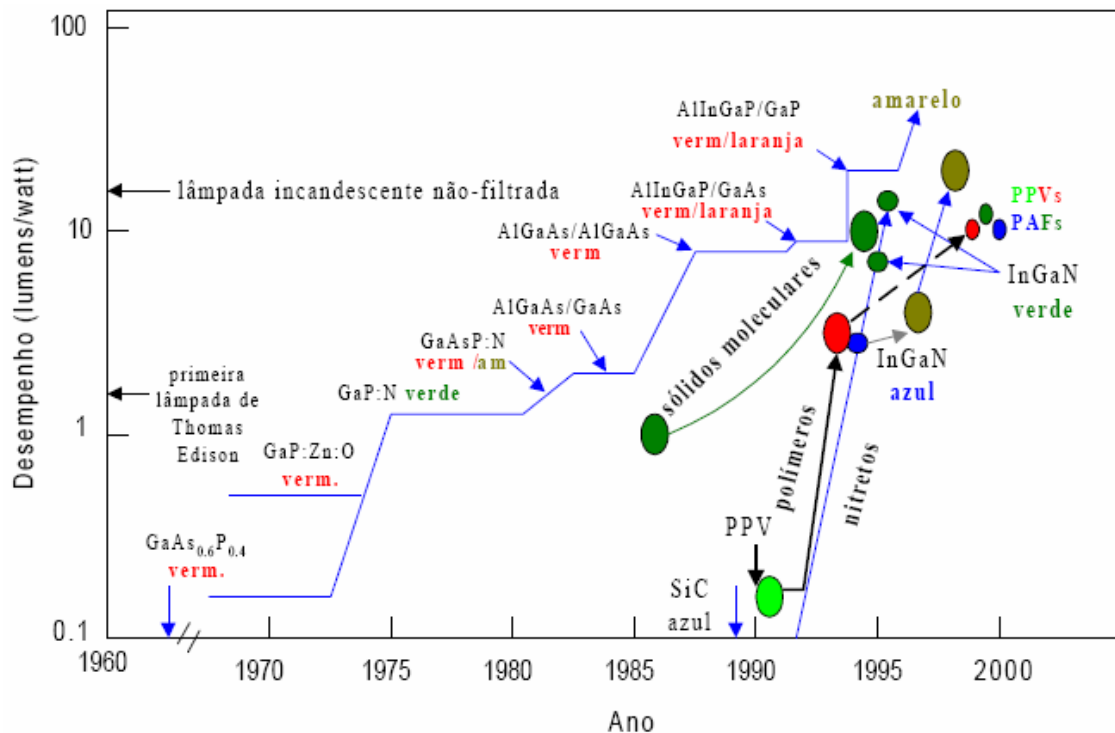


Figura 15: Evolução de LEDs e OLEDs em função da intensidade luminosa e tempo decorrente.

1.6 – OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo de tratamentos superficiais em *TCOs*, depositados sobre vidros como: *ITO*, *FTO* e *ZnO* utilizados na fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes com polímeros comerciais e não-comerciais.

O intuito dos tratamentos é melhorar as propriedades condutivas dos *TCOs*, sem prejudicar a transmitância original dos filmes.

Nas técnicas de caracterizações serão averiguados os efeitos dos tratamentos nas superfícies e o comportamento desses filmes nas montagens de dispositivos.

Para atingirmos esse objetivo, serão utilizadas as seguintes técnicas de tratamentos apenas variando o tempo de tratamento:

- ❖ *Plasma de Oxigênio*: utilizando um reator do tipo *RIE* (*Reactive ion etch*);
- ❖ *Água-régia, com e sem banho ultra-sônico*: utilizando reagentes químicos;
- ❖ *UV-Ozônio*: utilizando a montagem de um reator nacional com baixo custo, poucos componentes e fácil manuseio.

1.7 – JUSTIFICATIVA

Para a construção de um *P/OLED* com a arquitetura de dispositivo básica^{53,54}, são necessários, ao menos, três materiais distintos, que são empilhados durante seu processo de fabricação, como representado na Figura 16.

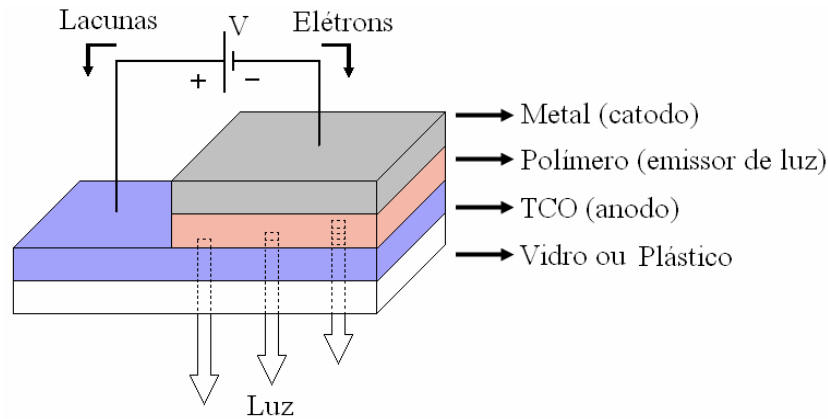


Figura 16: Arquitetura de um P/OLED básico.

A seguir, explicaremos quais são esses materiais envolvidos e qual a função que cada um exerce para o funcionamento dos dispositivos e suas principais características:

- *Primeiro Material:* na fabricação de *P/OLEDs*, o primeiro material deve ser um óxido transparente condutivo depositado sobre um substrato que ofereça total transparência como o vidro^{55,56,57}. Uma alternativa que também pode ser utilizada é um substrato de plástico^{58,59,60} rígido ou flexível, mas que possua transparência.

Nos *P/OLEDs*, o *TCO* exerce a função de ânodo. Quando uma tensão positiva for aplicada a ele, ocorrerá a injeção de lacunas (buracos) no interior do polímero adjacente e ao recombinar-se com os elétrons injetados pelo cátodo metálico, emitirá uma luz de comprimento de onda definido pelo próprio polímero emissivo⁶¹.

Entre os *TCOs* mais conhecidos na literatura, estão o óxido de índio e estanho (*ITO*)^{62,63}, o óxido de estanho (*SnO₂*)^{64,65} e o óxido de zinco (*ZnO*)^{66,67}, que são semicondutores que apresentam condutividade elétrica reduzida e oferecem transparência para a passagem da luz. Além dos *P/OLEDs*, as películas de *TCOs* também podem ser utilizadas em outros dispositivos que operam com tensão e correntes pequenas como, por exemplo, sensores de gás^{68,69}, células solares^{70,71}, dispositivos opto eletrônicos^{72,73}, displays de cristal líquido⁷⁴.

Para fabricar esses TCOs, são necessárias algumas técnicas conhecidas como: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)*⁷⁵, *Chemical Vapor Deposition (CVD)*⁷⁶, *Physical Vapour Deposition (PVD)*⁷⁷, *Atmospheric Chemical Vapor Deposition (ACVD)*⁷⁸, *Reactive Thermal Evaporation (RTE)*^{79,80}, *Magnetron Sputtering RF* ou *DC*^{81,82,83}, *Ultrasonic Spray Process*⁸⁴, *Evaporation Beam Electron by Pulsed Laser*^{85,86,87} e *Spray Pyrolysis*⁸⁸.

- *Segundo Material*: no dispositivo básico o polímero emissor é o segundo material a ser depositado, porque será ele que emitirá a luz. A sua deposição deverá ser aplicada sobre a superfície do TCO⁸⁹. Toda a emissão do brilho gerada pelo polímero emissor deverá ultrapassar a espessura do TCO e a espessura do substrato transparente. Quando o dispositivo é polarizado, a luz emitida pelo polímero é gerada pela recombinação ou pares gerados por elétrons-lacunas (buracos) no seu interior⁹⁰. Existem alguns polímeros descritos na literatura, que possibilitam sua aplicação em dispositivos eletroluminescentes. Entre eles podemos citar alguns: o *MEH-PPV* (poli[metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno vinileno])^{91,92}; *OC₁₀-PPV* (poli[2-metoxi-5-(3-, 7-dimetil-octiloxi)-1,4-fenileno vinileno])^{93,94} e *TPD* (N,N'-difetil N,N' bis (3-metil-fenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina)^{95,96}. Esses polímeros podem ser depositados por técnicas conhecidas como evaporação térmica a vácuo^{97,98} ou *spin-coating*^{99,100}.

- *Terceiro Material*: a última camada a ser depositada deverá ser uma película metálica sobre o polímero emissivo, formando o cátodo. Uma camada de alumínio^{101,102} evaporada termicamente é muito utilizada como eletrodo catodo em *P/OLEDs*, porém, também são encontrados na literatura outros metais^{103,104}, ou também algumas ligas metálicas^{105,106}.

A última etapa de processo desses dispositivos é o encapsulamento realizado em ambiente inerte^{107,108}, como no interior de uma glove box¹⁰⁹, para que o polímero não esteja sujeito à degradação gerada pela exposição ao oxigênio¹¹⁰ proveniente do ar e nem vapor de água^{111,112} do ambiente.

O mecanismo de eletroluminescência ocorre quando o dispositivo é polarizado, gerando lacunas (buracos) que são injetadas do ânodo (*TCO*), através da sua função trabalho para o interior do polímero pelo nível *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*), enquanto o cátodo injeta elétrons através da sua função trabalho para o interior do polímero pelo nível *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*)^{90,113}. O par elétron-lacuna ou éxciton¹¹⁴ é formado no interior do polímero gerando a emissão de luz.

Na literatura também são encontradas outras arquiteturas de dispositivos (além da estrutura básica, que também foi construída e explorada neste trabalho), com a adição de mais uma camada polimérica *HTL* entre o *TCO* e o polímero emissor de poli (3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli (estirenosulfonado) ou *PEDOT:PSS*^{115,116}, que diminui a barreira de injeção de portadores do tipo lacuna entre a função trabalho do *TCO* e o nível *HOMO* do polímero subsequente, melhorando o transporte de portadores. Na Figura 17, está representado o dispositivo com camada injetora de lacunas (*HTL*), também montado neste trabalho.

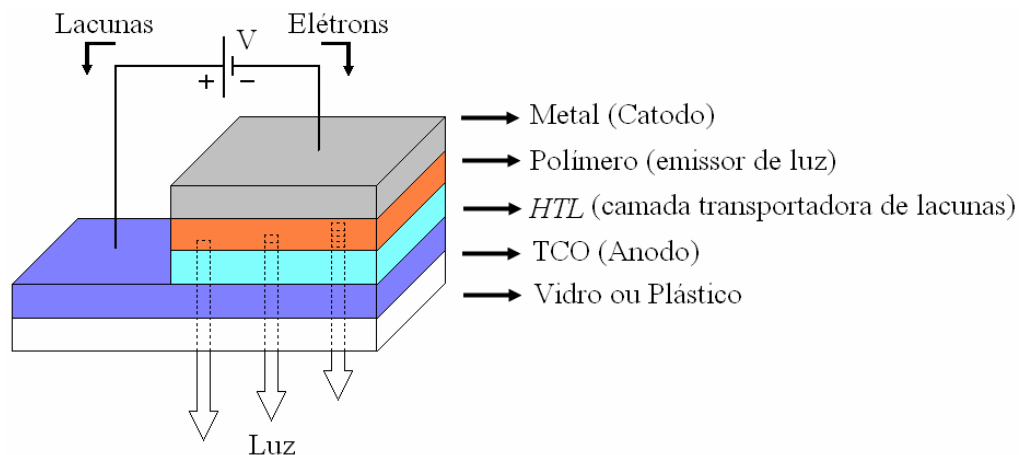


Figura 17: Arquitetura de um P/OLED com camada HTL.

Na literatura, também podem ser encontrados dispositivos com camada transportadora de elétrons^{117,118} (camada polimérica aplicada entre o polímero emissor e a camada metálica), mas neste trabalho vamos nos entreter principalmente em uma arquitetura simples de dispositivo e que ofereça condições necessárias para podermos avaliar quantitativamente ou qualitativamente os tratamentos superficiais, obtendo ao menos a curva típica do diodo emissor de luz, avaliando a tensão de limiar para comparação entre *TCOs* tratados e não tratados.

Os tratamentos nas superfícies dos filmes modificam suas estruturas químicas, removendo carbono e grupos de hidrocarbonetos¹¹⁹, contribuindo diretamente no desempenho dos dispositivos^{120,121}. Com essa remoção de contaminantes, a energia de superfície é modificada¹²², propiciando aumento da área ativa do dispositivo com melhor conformação do polímero. Os tratamentos também propiciam o aumento no valor da função trabalho^{123,124} dos filmes, diminuindo a barreira de interface de energia para lacunas (ΔE_L) entre o *TCO* e o polímero adjacente (*HTL*), aproximando o patamar da função trabalho do *TCO* ao patamar de energia de nível *HOMO*^{125,126} do polímero.

Outro fator importante da influência dos tratamentos diretamente nas películas de óxidos transparentes condutivos, é que há diminuição da tensão de limiar (ou tensão *threshold* ou também, *turn-on voltage*), independentemente da arquitetura de dispositivo construída^{127,128,129}. Nas Figuras 18(a) e (b) estão representadas as funções trabalho de um *TCO*, os níveis *HOMO* e *LUMO* dos polímeros e a função trabalho do metal mostrando o diagrama de bandas de energia com tratamento superficial do *TCO* (18(a)) e sem o tratamento superficial do *TCO* (18(b)). Essa arquitetura de dispositivo, também foi explorada neste trabalho com: *TCO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al*.

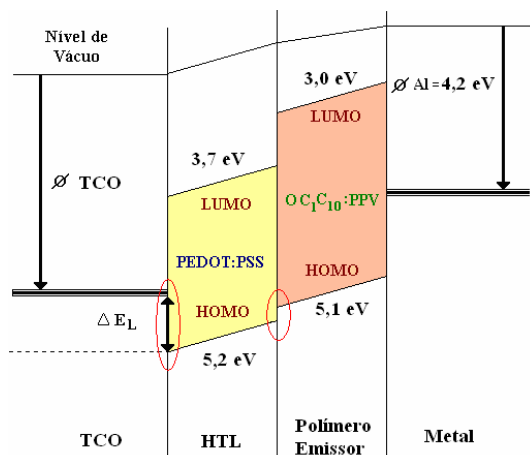


Figura 18(a): Diagrama de bandas de energia antes do tratamento do TCO.

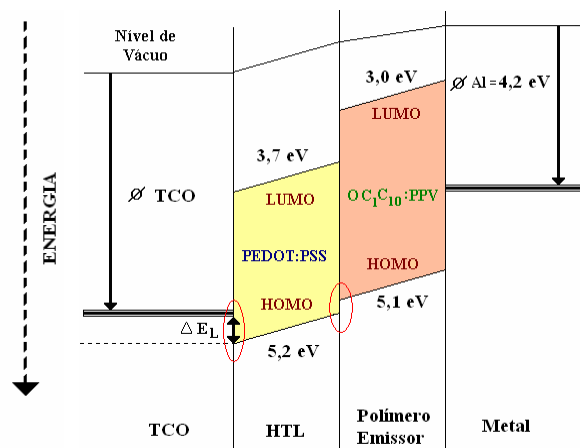


Figura 18(b): Diagrama de bandas de energia após o tratamento do TCO.

1.8 – TÉCNICAS DE TRATAMENTOS ESTUDADAS

A seguir, descreveremos as técnicas de tratamentos superficiais estudadas nos *TCOs* como: *Plasma de Oxigênio*¹³⁰, *Água-Régia*¹³¹ e principalmente *UV-Ozônio*¹³².

Quanto ao ineditismo no assunto sobre tratamento superficial, na técnica de *UV-Ozônio* é proposta a montagem de um reator, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão modificada e pouquíssimos acessórios nacionais e de baixo custo, onde as amostras serão irradiadas com ultravioleta formando ozônio a partir do ar atmosférico utilizando exaustão.

Essa proposta utilizando tratamento de *UV-Ozônio* foi sugerida, por existir alguns problemas apresentados pelas outras duas técnicas (*Plasmas de Oxigênio* e *Água-Régia*), também estudadas neste trabalho. Esses questionamentos serão citados a seguir:

✓ Tratamento com *Plasma de Oxigênio* – Durante os tratamentos com essa técnica, foram averiguados alguns questionamentos como: *custo elevado do reator, acessórios (importados) e cilindro do gás envolvido, além de ser operado somente por pessoa qualificada, número muito limitado de amostras a serem tratadas e aquecimento dos eletrodos*. Além desses pontos, é verificada também uma complexibilidade na uniformidade do plasma, que depende de alguns parâmetros como: *formato da câmara; potência de rádio frequência, pressão; taxa do fluxo de gás; qualidade do gás; tempo de reação; distância das amostras e zona de irradiação*. Como esses parâmetros de processos variam, torna-se muito complicado obtermos um tratamento completamente reproduzível.

✓ Tratamento com *Água-Régia* – Durante os tratamentos com essa técnica, foram averiguados alguns questionamentos como: *manuseio de produtos químicos perigosos, bancada específica, vidraria adequada, utensílios de proteção pessoal e descarte da própria solução*. Este tratamento é altamente corrosivo e, além disso, sua propriedade oxidante é modificada ao longo do tempo. Dessa forma esse tratamento também oferece uma determinada instabilidade durante processo de tratamento.

Nesses dois últimos experimentos, foi constatado que as superfícies dos filmes se tornaram muito instáveis comprometendo diretamente na reprodutibilidade do desempenho dos dispositivos, observados também pelas variações através das análises elétrica e óptica.

As principais vantagens na montagem do reator utilizando *UV-Ozônio* são: custo baixíssimo de processo devido aos poucos componentes de fabricação nacional utilizados; necessita apenas de uma exaustão (escape do pouco ozônio que é liberado para fora do reator); fácil manuseio e o fato de ser pequeno e portátil.

Durante os experimentos apresentou ser um processo reproduzível que foi averiguado pelos comportamentos dos dispositivos poliméricos eletroluminescentes. Outro ponto muito importante é que devido ao seu tamanho reduzido, esta técnica pode ser adaptada em qualquer local, por exemplo, ao lado de um spinner, pois imediatamente que os *TCOs* são tratados, eles podem ser carregados para deposição do polímero em seguida selando dessa forma a ação do tratamento, evitando maior tempo de ação do ambiente sobre as superfícies reativas apenas com o deslocamento, como ocorre com as outras duas técnicas de tratamentos citadas anteriormente.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 – PLASMA DE OXIGÊNIO (PO)

Um das técnicas de tratamentos utilizadas neste trabalho é o *Plasma de Oxigênio (PO)* realizado com um reator do tipo *RIE (reactive ion etch)*¹³³. O equipamento utilizado é da marca *Plasma Technology* e se encontra na Sala Limpa do LME (Laboratório de Microeletrônica). Este equipamento está aterrado e blindado com configuração do tipo diodo com acoplamento capacitivo e conectado a um sistema de resfriamento. Em seu sistema de vácuo, possui duas bombas fabricadas pela *Edwards*, uma bomba Mecânica de dois estágios, modelo 40, conectada em série com outra bomba Roots, modelo EH 250. Com esse sistema de bombeamento é possível alcançar a pressão de até $\approx 1,33 \cdot 10^{-3}$ mbar (ou $\approx 1,67$ mtorr). Este equipamento possui uma câmara de $\approx 4,3$ litros construída em aço inoxidável. Durante os tratamentos, foi utilizado um gerador de rádio frequência da marca *Advanced Energy* modelo RFX-600, que opera em uma frequência fixa de 13,56 MHz e que pode atingir uma potência de até 300 W.

Para evitar aquecimento no equipamento, o sistema de refrigeração foi mantido a 20 °C no interior da câmara durante os tratamentos.

Nas Figuras 19(a) e 19(b) estão representados uma foto do equipamento e sua configuração, respectivamente.

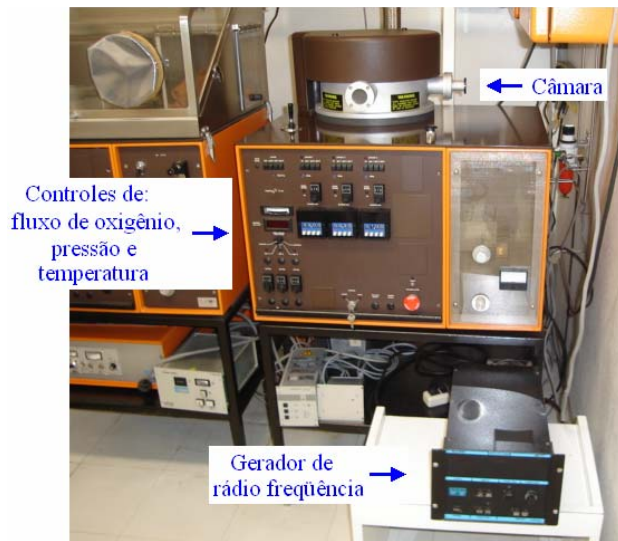


Figura 19(a): Foto do reator RIE.

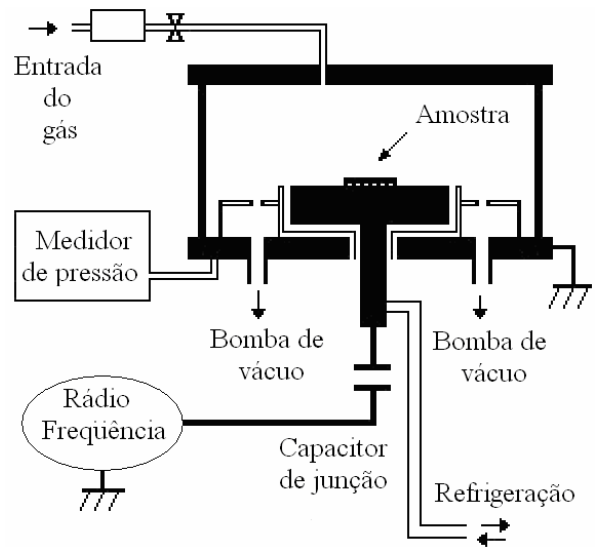


Figura 19(b): Configuração do reator RIE.

A seguir, explicaremos como foi realizado o procedimento de tratamento utilizando esta técnica. Antes de iniciarmos o processo, todos os *TCOs* destinados para cada tempo de tratamento foram posicionados no centro da câmara para serem tratados juntamente.

Quando a pressão de 100 mtorr no interior da câmara foi atingida, acionamos o gerador de rádio frequência com a potência pré-ajustada em 100 W e abrimos o fluxo de oxigênio com vazão de 50 sccm (*standard centimeters cubic per minute*). Após cada tempo de tratamento, o fluxo de oxigênio foi bloqueado e o gerador de rádio frequência desligado juntamente com o sistema de refrigeração e, em seguida, a câmara foi despressurizada. A razão em utilizarmos todos os parâmetros de processos mencionados anteriormente foi devido a resultados obtidos em trabalho anterior¹³⁴.

Esta técnica de *Plasma de Oxigênio* ajuda na remoção de contaminantes das superfícies dos *TCOs*, principalmente carbono (maior contaminante) e hidrocarbonetos averiguados através da técnica de *XPS* (Espectroscopia de Fotoelétron por Raio-X), que contribuem diretamente no desempenho dos *PLEDs*.

Ela ajuda a diminuir também a rugosidade obtida por imagens de *AFM* (Microscópio de Força Atômica) e causa um desajuste estequiométrico entre os elementos químicos nas superfícies dos *TCOs*, além de não apresentar um processo estável. Como as superfícies ficam mais reativas pode haver re-contaminação dos elementos do próprio ar^{135,136,137,138,139}.

Outro fator que influencia diretamente no desempenho dos *PLEDs* é o aumento da função trabalho, propiciado pelo tratamento de *Plasma de Oxigênio*, mas esse aumento é durável apenas por algumas horas, pois o *TCO* pode retornar ao seu estado original, comprometendo diretamente no desempenho dos dispositivos^{140,141}.

Uma observação é que o *Plasma de Oxigênio* aumenta a energia de superfície dos *TCOs*, com isso elas se tornam mais reativas e através de medições de ângulo de contato é possível observar o aumento da sua “molhabilidade”, o que significa melhor espalhamento do polímero a ser depositado imediatamente após o tratamento¹⁴².

2.2 – ÁGUA-RÉGIA (AR)

Nos tratamentos superficiais com *Água-régia*, utilizamos a seguinte solução química (em proporção): $1 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ HCl} + 20 \text{ H}_2\text{O}$ (destilada)¹⁴³. A razão em utilizarmos essa solução foi devido a resultados obtidos em outro trabalho.

A seguir, explicaremos como foram realizados os procedimentos de tratamento utilizando essa técnica.

1) - No interior de um béquer contendo a solução química, os *TCOs* foram submersos verticalmente¹⁴⁴ utilizando um suporte de teflon com espaçamento entre uma amostra e outra e, em seguida, todo o conjunto foi colocado em *banho ultra-sônico*.

2) - No interior de uma placa de petri contendo a solução química, os *TCOs* foram submersos horizontalmente com o lado do filme posicionado para cima.

Em ambos os processos, após cada tempo de tratamento, as amostras foram submersas em outro béquer contendo água deionizada corrente (para retirar o excesso da *Água-Régia* sobre a superfície) por aproximadamente 30 segundos. Terminado esse procedimento, as amostras foram secas em jato de nitrogênio. A seguir, na Figura 20(a) está representado o tratamento com *Água-Régia* utilizando *banho ultra-sônico* e na Figuras 20(b) com placa de petri.

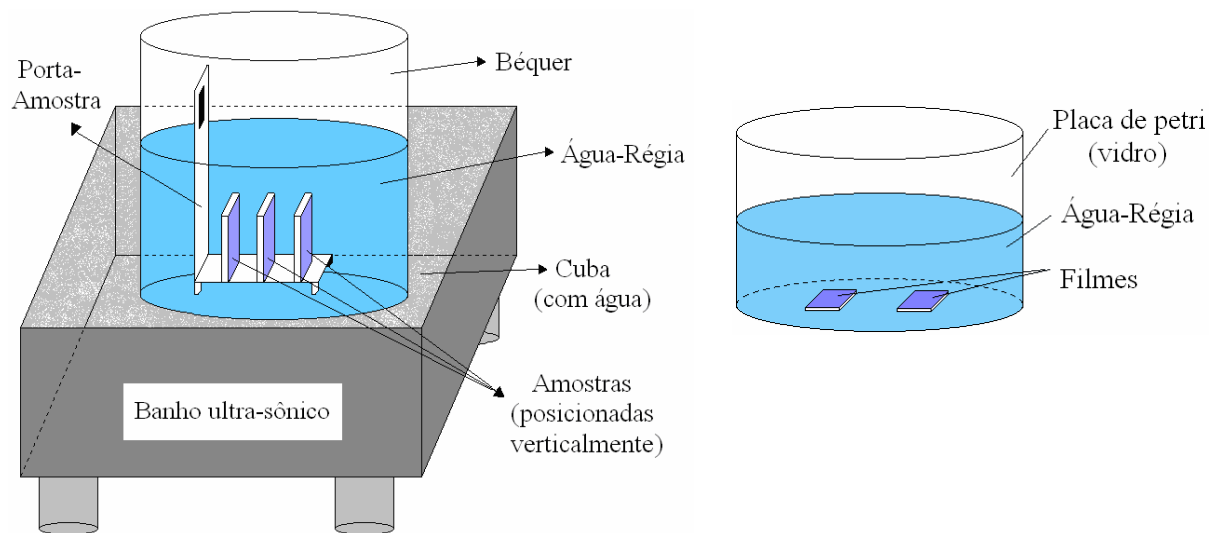


Figura 20(a): *Água-Régia* com banho ultra-sônico.

Figura 20(b): *Água-Régia* apenas com placa de petri.

O intuito em utilizarmos esses dois métodos, *com e sem banho ultra-sônico*, é averiguarmos através de análises elétricas e ópticas as possíveis influências causadas diretamente nas superfícies dos *TCOs*.

As amostras possuem comportamentos muito distintos quando utilizamos essa técnica de tratamento superficial de *Água-Régia* comparada à técnica de *Plasma de Oxigênio*.

Como essa técnica envolve solução química com a mistura de ácidos diretamente sobre as superfícies dos *TCOs*, em poucos minutos é possível observar algumas modificações.

A elevação na resistência de folha obtida pela técnica de Quatro Pontas e diminuição significativa das espessuras por Perfilometria com o ataque químico, são dois pontos importantes, porque influenciam muito no aumento da rugosidade detectado por imagens de *AFM*, aumentando a hidrofobicidade¹⁴⁵ verificada pela medição de ângulo de contato e diminuição da condutividade com variações no tempo de tratamento^{146,147}.

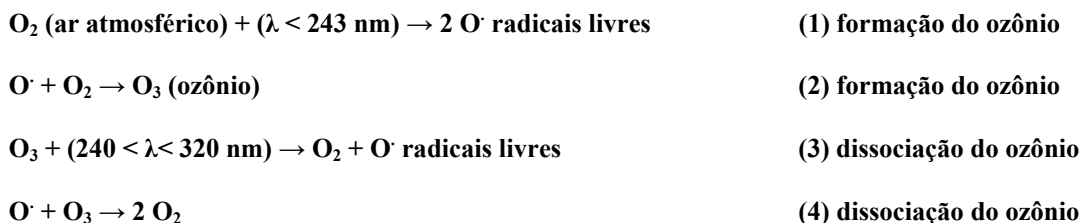
Com muitos parâmetros variáveis durante o processo de tratamento de *Água-Régia*, é possível afirmar que esse tipo de tratamento é irreprodutível, considerando que as próprias amostras, antes mesmo dos tratamentos, já possuam uma dispersão de valores, e que essas variações possam se misturar aos efeitos causados pelo próprio tratamento comprometendo comprometem diretamente a construção de dispositivos¹⁴⁸.

2.3 – REATOR DE UV-OZÔNIO (UV-O₃)

Equipamentos comerciais^{149,150,151} que utilizam raios ultravioletas para geração de ozônio possuem uma lâmpada germicida com gás de mercúrio do tipo cátodo frio. Para a produção de ozônio, é necessária uma radiação com comprimento de onda menor que 243 nm (185 nm), dissociando as ligações químicas entre moléculas de oxigênio contidas no ar, enquanto que a radiação menor que 320 nm (254 nm) dissocia a molécula de ozônio, liberando radicais livres de oxigênio (O·)^{152,153,154} que participam no processo de limpeza de materiais.

Essas lâmpadas produzem raios UV-C (280-100) que são muito prejudiciais à saúde^{155,156,157} e, devido a esse motivo, essas lâmpadas devem ser isoladas do ambiente externo.

As equações químicas a seguir (de 1 até 4) são utilizadas para explicar a formação do ozônio, segundo a lei do ciclo de *Sydney Chapman*^{158,159}:



A quebra da molécula de ozônio gera radicais livres de oxigênio^{160,161}, adsorvendo sobre a superfície do *TCO* e melhorando o desempenho dos dispositivos *P/OLEDs*¹⁶². Por exemplo, nos filmes de *ITO*, a condutividade elétrica pode ser explicada também pela deficiência de oxigênio sobre a superfície^{163,164}. Este aspecto contribuiu para o interesse deste trabalho usando filmes de *TCOs* e as montagens de dois reatores de *UV-Ozônio*.

Para as montagens dos reatores de *UV-Ozônio*, primeiramente foram escolhidas algumas lâmpadas com o intuito de averiguarmos qual modelo produziria maior quantidade de ozônio a partir do ar atmosférico. Para essa averiguação, utilizamos um monitor de ozônio da marca *IndevR 2B Technologies* que está representado na Figura 21.



Figura 21: Monitor de ozônio.

Conectando-se um tubo de teflon na parte traseira desse equipamento da Figura 21 até os reatores, o monitor foi ligado deixando-o estabilizar por ≈ 20 minutos. Após esse procedimento, a lâmpada foi ligada e as leituras da concentração de ozônio foram obtidas em unidades de ppm (partes por milhão) das medições das lâmpadas, uma de cada vez. Este equipamento (da Figura 21) é simples de operar porque possui apenas um botão liga/desliga e outro onde é possível armazenar os dados obtidos em sua memória interna. Através de um *software* fornecido pelo fabricante do equipamento é possível acessá-los, mas durante a obtenção dos dados esse recurso não foi necessário, sendo que os dados foram anotados manualmente. Pela mesma extremidade do tubo de teflon, que é conectada aos experimentos durante a medição da concentração de ozônio, é possível também simultaneamente a coleta dos dados de temperatura e pressão, visualizando todas essas informações diretamente no *display* de cristal líquido do próprio equipamento.

A seguir, descreveremos como foram montados os dois reatores distintos com as lâmpadas:

- 1) No primeiro reator testamos lâmpadas fluorescentes tubulares comerciais importadas (uma de cada vez). Nesse experimento, foi utilizado um tubo de plástico de cor preta de ≈ 70 cm de comprimento com diâmetro de ≈ 10 cm, selado completamente em uma das suas extremidades, enquanto que na outra extremidade foi encaixada uma tampa para não escapar o ozônio produzido. Sobre uma base fina de madeira (com o mesmo comprimento do tubo) coberta com folha de papel alumínio foram colocadas duas presilhas para fixação da lâmpada. Um reator eletrônico de 15/20 W da marca *Top Line*, ligado à rede local de 110 V, foi conectado ao experimento. No centro do tubo de plástico, foi feito um furo de pequeno diâmetro, conectando a ponta de um tubo de teflon que se estendeu até o monitor de ozônio (O_3). O esquema da montagem está demonstrado na Figura 22.

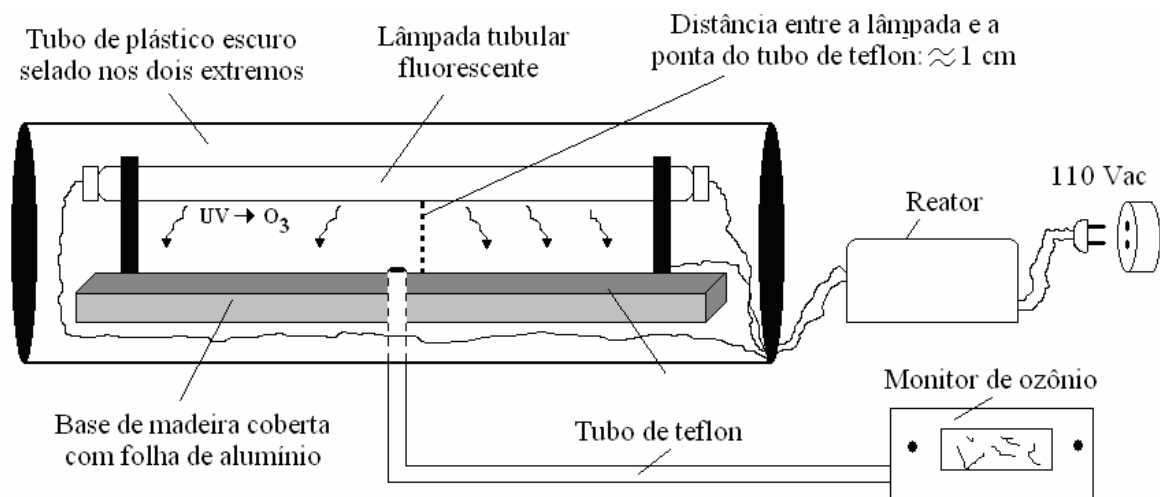


Figura 22: Reator de UV-O₃ para testes das lâmpadas tubulares fluorescentes.

Na Tabela 5, estão representados quais tipos de lâmpadas foram testadas especificando: marca, modelo e potência.

Tabela 5: Especificações das lâmpadas testadas no primeiro reator.

Tipo de Lâmpada (marca)	Uso/Modelo	Potência (W)	Modificação
Light Express LE	Convencional/Tubular (T8)	15	Não
Quality	Convencional/Tubular (T8)	15	Não
K2 Xenônio	Farol de carro/Encaixe	35	Furos no invólucro externo
White Dove	Germicida/Tubular (T8)	15	Não
Quality (luz negra)	Germicida/Tubular (T8)	15	Não
Light Express LE	Germicida/Tubular (T8)	15	Não
Ecolume	Germicida/Tubular (T8)	15	Não

2) No segundo reator, montamos com uma lâmpada comercial de vapor de mercúrio a alta pressão (LVMAP) do tipo *HID (High Intensity Discharge)* nacional da marca *Sylvania*, de 400 W, (com tempo de vida de até 29.000 horas¹⁶⁵) retirando seu tubo externo ovóide (para a passagem dos raios ultravioletas), restando apenas o tubo de ignição¹⁶⁶. Na Figura 23(a), mostramos a lâmpada como obtida comercialmente e na Figura 23(b) apenas o tubo de ignição como utilizado nos experimentos.

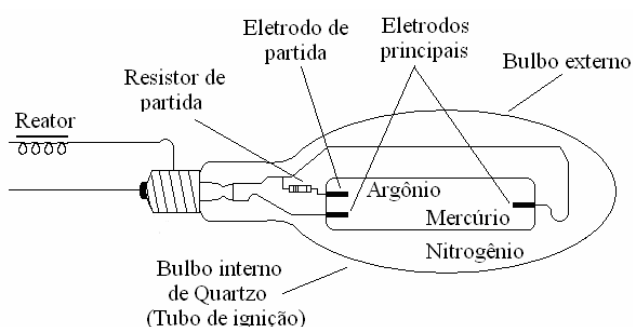


Figura 23(a): LVMAP como obtida comercialmente.

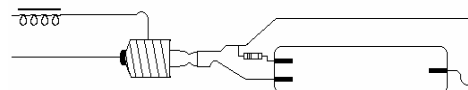


Figura 23(b): Somente o tubo de ignição.

No interior da lâmpada há um tubo de ignição (ou tubo de descarga) envolvido em ambiente inerte de nitrogênio. No interior deste tubo de ignição há vapor de mercúrio e dois ou três eletrodos para partida e re-partida rápidas (dependendo da lâmpada), e também todos envolvidos em gás inerte de argônio para manter os contatos sem oxidação. Nesse experimento, utilizamos também um refletor de alumínio com porta-lâmpada tipo Edison e um reator da *Philips*, modelo RVM 400 B26, ligado à rede elétrica de 220 V.

Nos testes iniciais foram verificadas altas temperaturas (≈ 185 °C) a partir de 10 minutos de funcionamento do reator, e para que o efeito da temperatura não alterasse a concentração de ozônio produzida pela lâmpada e nem as propriedades elétricas dos filmes, foram instalados dois ventiladores próximos à parede do tubo de ignição, homogeneizando e diminuindo drasticamente a temperatura no interior da câmara.

Na Figura 24, mostramos todo o reator com a LVMAP.

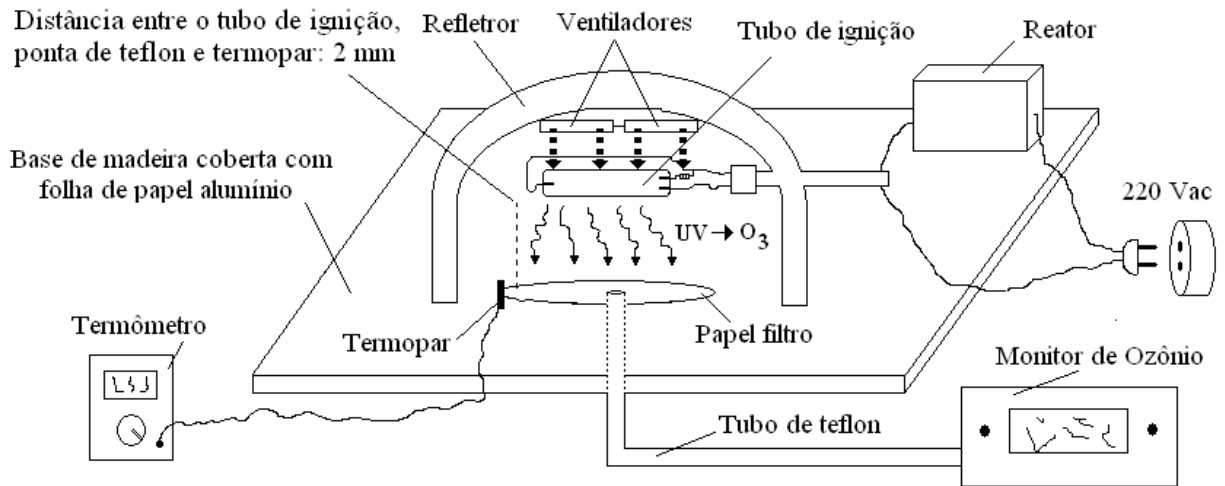


Figura 24: Reator de UV-Ozônio utilizando a LVMAP com o tubo de ignição (sem o bulbo externo).

Para monitorarmos os tratamentos, um termopar foi conectado a um termômetro da marca *Minipa* modelo ET 2882, fixado na base de madeira na mesma altura da ponta do tubo de teflon do monitor de ozônio.

O refletor de alumínio neste caso possui o “papel” de câmara do reator, porque nele se concentra o tubo de ignição e ventiladores, além de isolar o ambiente externo do odor de ozônio e proteger os olhos do operador contra os raios ultravioletas. Para proteger ainda mais o ambiente do odor de ozônio, nas bordas do refletor foi encaixada uma borracha colada com silicone, melhorando a adesão entre a base de madeira coberta com a folha de papel alumínio e o refletor.

Como essa técnica de *UV-Ozônio* não é agressiva como as técnicas anteriormente descritas (*Plasma de Oxigênio* e *Água-Régia*), as mudanças nas resistências de folha, espessuras, transmitâncias ópticas (ou absorbâncias), resistividades elétricas, mobilidades de portadores de carga elétrica e densidade de portadores de carga elétrica possuem pouco ou quase nenhuma variação.

Como nesse processo é utilizada apenas irradiação da luz ultravioleta diretamente sobre as superfícies dos *TCOs*, somente reações químicas por processos de adsorção ocorrem nas superfícies dos filmes com espécies químicas voláteis (sem adicionar contaminantes)^{167,168}, ou seja, um processo muito diferenciado de colisões com íons de oxigênio ou ataques químicos agressivos, como nas outras duas técnicas. Com pouquíssimos parâmetros de processos variando durante o tratamento com *UV-Ozônio*, há uma grande possibilidade em afirmarmos que este processo seja mais adequado quanto à questão de reprodutibilidade, que influencia diretamente nos desempenhos dos dispositivos *P/OLEDs*.

Uma vez assegurada quanto à reprodutibilidade dos *TCOs* tratados com *UV-Ozônio*, o desempenho dos dispositivos poliméricos ou orgânicos são totalmente dependentes das técnicas envolvidas durante as montagens, bem como a qualidade de cada material empregado. Nesse caso, na escolha dos materiais empregados na fabricação dos dispositivos, deve ser considerado o balanceamento de cargas elétricas no interior do polímero emissor avaliado pelos patamares de função trabalho dos eletrodos e dos níveis *HOMO* e *LUMO* dos polímeros, pois o aumento da taxa de recombinação do éxciton, formado no interior do polímero emissor, contribuirá diretamente na eficiência dos dispositivos. Nesse processo de *UV-Ozônio* sobre as superfícies dos *TCOs*, ocorre também à remoção de contaminantes orgânicos, produzindo íons, radicais livres e moléculas excitadas, formando espécies voláteis de CO_2 , H_2O e N_2 e também N_2O_5 (pentóxido de nitrogênio)^{169,170}. Com *UV-Ozônio* foi encontrado um aumento na concentração de portadores de carga com diminuição da mobilidade de portadores de carga e diminuição da resistência de folha, realizados por medições de efeito *Hall*, segundo resultados¹⁷¹ que também relatam à remoção de carbono e hidrocarbonetos da superfície dos *TCOs*.

*Weijie et al.*¹⁷² constataram com a técnica de *ADXPS* (Espectroscopia de Fotoelétron de Raio-X Dependente de Ângulo) que uma fina camada de carbono, cerca de 7 Å após o processo de pré-limpeza dos *TCOs*, foi removida com *UV-Ozônio*.

Essa fina camada não condutiva de carbono, que está diretamente em contato com as camadas poliméricas quando são construídos dispositivos, prejudicam o contato elétrico modificando a injeção de portadores no interior da camada polimérica posterior. Esse tratamento também introduz O^{2-} sobre as superfícies dos *TCOs*. Apesar de ser a técnica mais indicada, o tratamento de *UV-Ozônio* pode provocar mudanças nas ligações químicas superficiais até 500 nm, diminuindo a concentração de portadores de carga elétrica e diminuindo também a condutividade elétrica.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – PLANEJAMENTO DO TRABALHO

Durante a elaboração deste trabalho foram testados alguns *TCOs* de diferentes tipos e procedências:

❖ Filmes de *ITO* fornecidos:

→ pela empresa nacional *Displaytech*, mas são chineses, com duas resistências de folha diferentes de: 15 e 85 Ω/\square .

→ pela empresa americana *Delta Technologies*, com duas resistências de folha diferentes de: 30-60 e 4-8 Ω/\square .

❖ Filmes de *FTO* fornecidos:

→ pela empresa japonesa *Asahi*, com resistência de folha de 15 Ω/\square .

→ pela empresa nacional *Flexitec*, com resistência de folha de 6-8 Ω/\square .

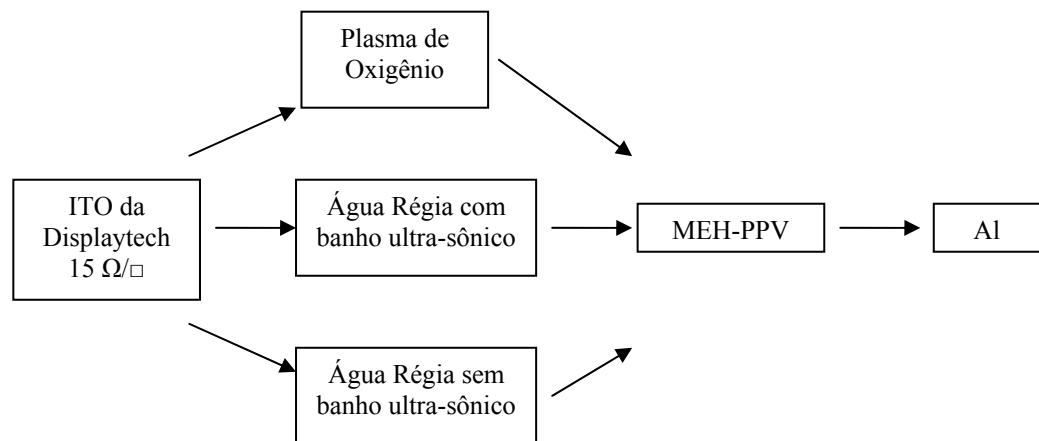
→ pelo *Instituto de Física da Universidade Federal do Paraná* (UFPR), com resistência de folha de 20-50 Ω/\square .

❖ Filme de *ZnO* fornecido:

→ pelo *Centro de Investigações de Materiais* (CENIMAT) e *Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa* (FCT-UNL), com resistência de folha de 90-120 Ω/\square .

A seguir, para melhor compreensão deste trabalho, o mesmo foi dividido em *três etapas* distintas:

✓ *Primeira Etapa:* está descrito conforme o diagrama de bloco com o tipo de *TCO*, tratamentos envolvidos, polímero emissor e cátodo.



Para o encapsulamento desses dispositivos foi utilizado epóxi (*Araldite*) deixando secar por aproximadamente 10 minutos, sobre a área ativa, permanecendo no lado externo apenas parte dos contatos elétricos do ânodo e cátodo. Como o GEM (Grupo de Eletrônica Molecular do LME) ainda não dispunha nessa época do sistema *glove box*, os dispositivos foram encapsulados em ambiente. Na Figura 25, está representada uma lâmina quadrada gerando dois *PLEDs* com área ativa de 12 mm^2 que foi utilizada.

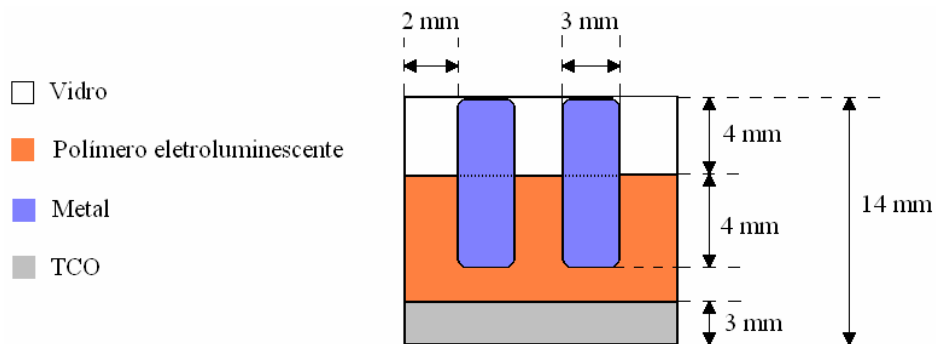
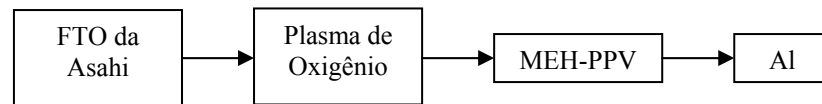


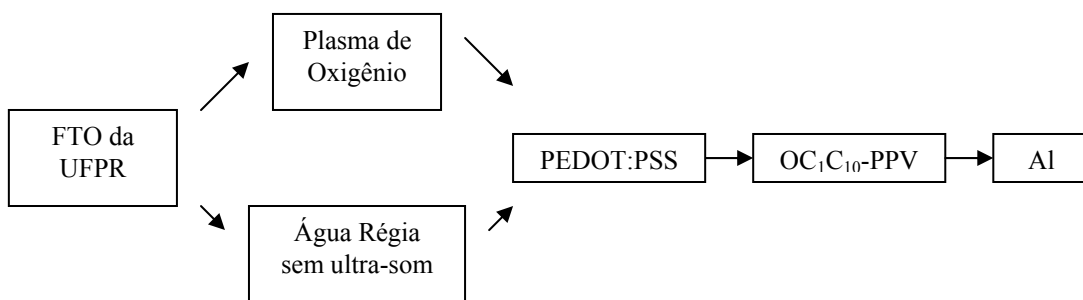
Figura 25: Arquitetura montada na Primeira Etapa, gerando dois PLEDs em uma única lâmina.

✓ *Segunda Etapa:* nesta etapa foram utilizadas duas arquiteturas de dispositivos distintas (separadas pela linha espessa) utilizando FTOs de diferentes fornecedores, mas em ambas com mesmo catodo, descritos conforme os dois diagramas de blocos.

Primeira Arquitetura de dispositivos:



Segunda Arquitetura de dispositivos:



Para o encapsulamento dos dispositivos dessa *Segunda Etapa* utilizando *FTO* da *Asahi*, foi utilizado o mesmo procedimento da primeira etapa assim como a mesma geometria e disposição dos dispositivos.

No encapsulamento dos dispositivos utilizando os *FTOs da UFPR*, foram utilizadas lâminas de vidro previamente limpas em acetona e coladas sobre os dispositivos também com epóxi deixando secar também aproximadamente 10 minutos, permanecendo parte dos contatos de ânodo e cátodo no lado externo. Todo esse processo foi realizado em ambiente inerte de argônio com *glove box*.

Na Figura 26, está representada uma lâmina quadrada gerando quatro *PLEDs* com área ativa de 25 mm^2 , que foi utilizada na *Segunda Etapa* deste trabalho (como explicaremos no capítulo 4 seguinte).

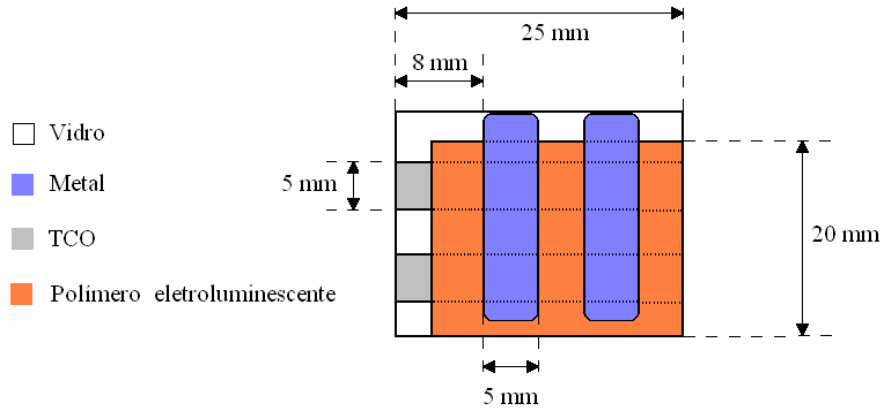
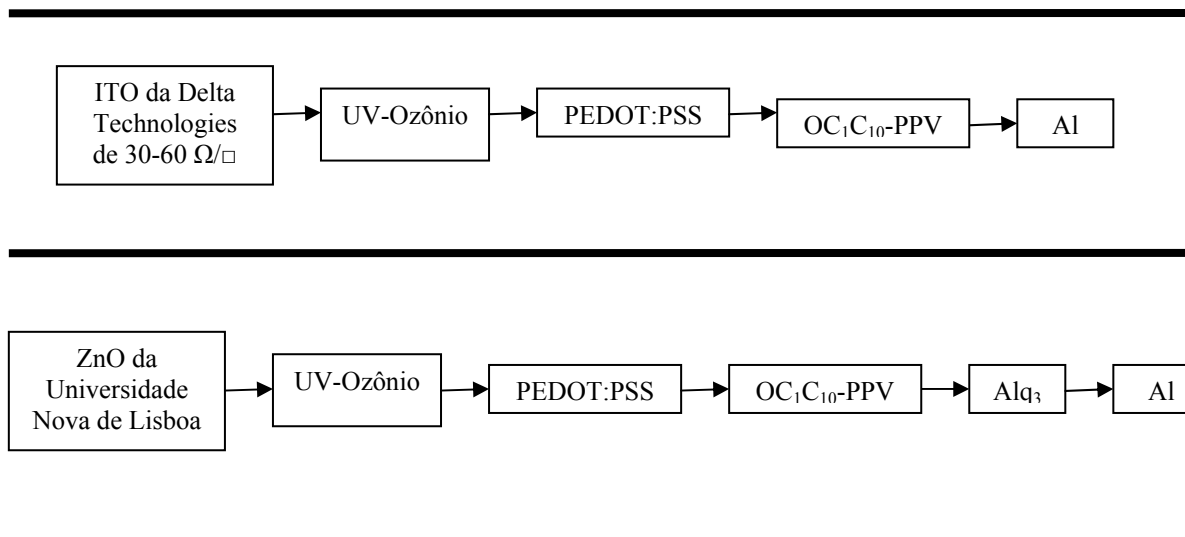


Figura 26: Outra arquitetura montada na Segunda Etapa, gerando quatro PLEDs em uma lâmina.

✓ *Terceira Etapa*: está dividida em dois blocos distintos, com tempos de tratamentos acima de 15 minutos e até 15 minutos somente com *UV-Ozônio*.

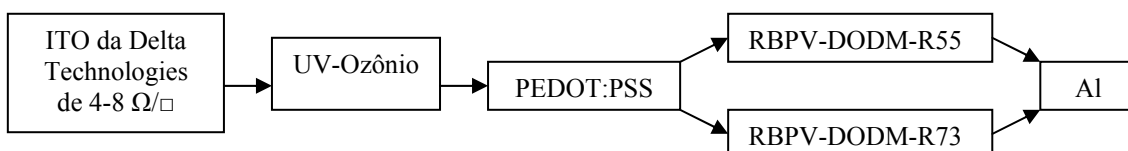
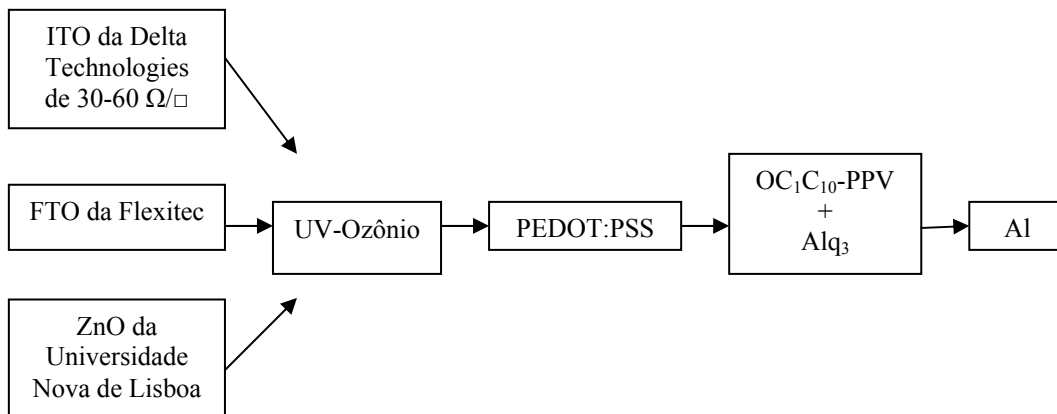
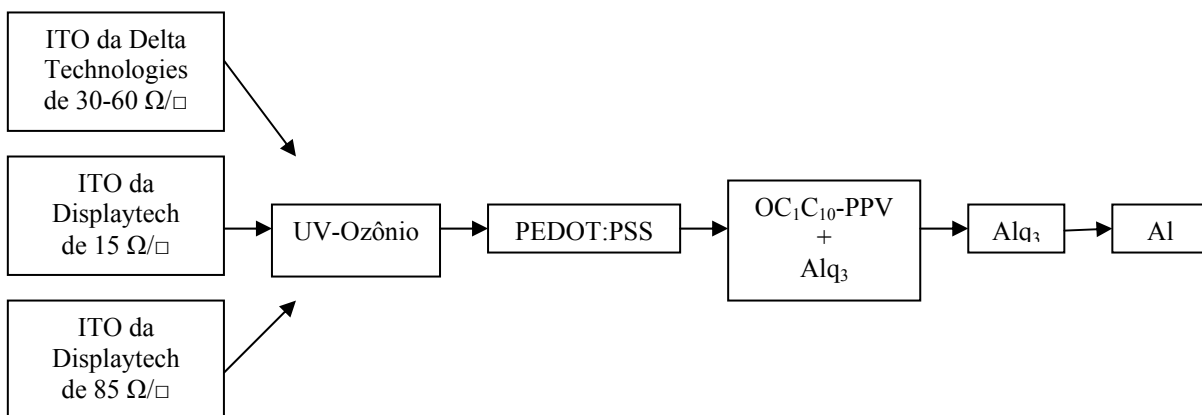
Nesta terceira etapa, foram utilizados diferentes tipos de *TCOs* com outras arquiteturas de dispositivos.

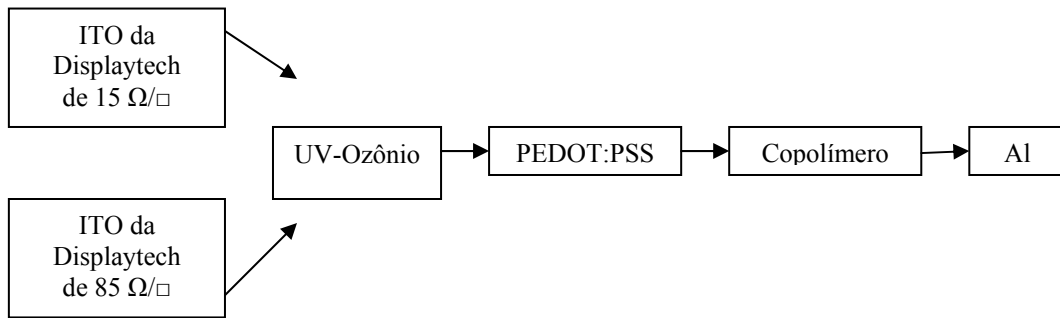
A seguir, serão apresentadas as arquiteturas para dispositivos com *TCOs* tratados por *UV-Ozônio* acima de 15 minutos.





A seguir, serão apresentadas as arquiteturas para dispositivos com *TCOs* tratados por *UV-Ozônio* até 15 minutos.





A técnica utilizada para deposição das camadas poliméricas será descrita ainda neste capítulo, porém, os parâmetros de processos serão descritos no capítulo 4 seguinte, em cada processo de dispositivo construído juntamente com os resultados.

Nesta *Terceira Etapa*, foram utilizadas duas máscaras para confecção de dispositivos.

A primeira, montada sobre uma lâmina quadrada de 25 mm com área ativa de 9 mm², está representada na Figura 27, onde os dispositivos foram encapsulados utilizando a *glove box*.

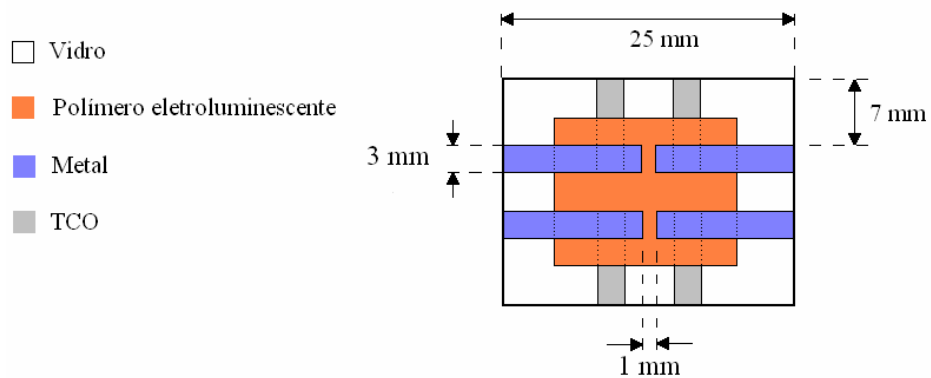


Figura 27: Arquitetura montada na *Terceira Etapa*, gerando quatro *PLEDs* em uma lâmina.

Uma segunda máscara também foi utilizada e os dispositivos não foram encapsulados devido a problemas existentes na evaporadora da *glove box*, então os dispositivos foram metalizados na evaporadora da sala limpa do LME.

Na Figura 28, está representada uma lâmina gerando seis *PLEDs* com área ativa de 13 mm².

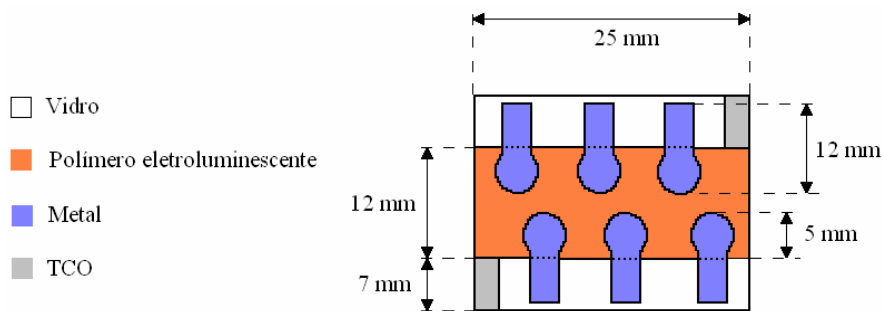


Figura 28: Arquitetura montada na Terceira Etapa, gerando seis PLEDs em uma lâmina.

3.2 – QUATRO PONTAS

Para as medições de resistência de folha dos *TCOs*, utilizou-se a técnica de Quatro Pontas^{173,174} com o equipamento marca *Veeco Instruments*, modelo FPP-100 (*Four Point Probe*), do Laboratório de Microeletrônica (LME). Além de resistência de folha, esse equipamento também fornece outras análises como resistência e resistividade elétricas de filmes semicondutores de ohms até mega ohms, identificando também o tipo de dopante (P ou N). A distância entre as pontas pode variar de 250 μm a 1,56 mm. Durante as medições para a obtenção de todos os resultados deste trabalho foi utilizada sempre a mesma distância, ou seja, menos de 1 mm entre as pontas. Esse procedimento foi mantido, porque os valores de resistência de folha variam com as distâncias entre as pontas. Acionando o equipamento, foi selecionado, primeiramente, o modo de resistência de folha. Como as espessuras variam entre as amostras, em seguida selecionou-se o modo de fator de correção, que é um ajuste do próprio aparelho, que desconsidera a espessura da amostra a ser medida, mantendo apenas o real valor da resistência de folha superficial. Na Figura 29, está representado o equipamento utilizado durante as medições.



Figura 29: Equipamento Quatro Pontas.

Esse processo minimiza erros durante as medições, como explicaremos mais adiante no item A.1 do *apêndice*. Em seguida, a amostra a ser analisada é colocada ao centro das pontas de prova e essas são pressionadas sobre o filme por meio de uma alavanca. A resistência de folha é medida apresentando o valor correspondente diretamente no display digital do equipamento. Sobre cada amostra foram realizadas dezessete medições de resistência de folha e calculada a média aritmética.

3.3 – PROFILOMETRIA

Antes de iniciar as medições de espessuras pela técnica de Perfilometria^{175,176} dos *TCOs*, foi necessário criar um “degrau” entre o *TCO* a ser analisado e o substrato, removendo parte do filme. Nas amostras estudadas, esse “degrau” foi criado através de dois métodos distintos:

1 - Colocando uma fita adesiva (*fitas mágicas - SCOTH 3M*) diretamente sobre o *TCO* protegendo apenas uma parte e deixando a outra sem proteção, como está ilustrado nas Figuras 30(a), (b) e (c).

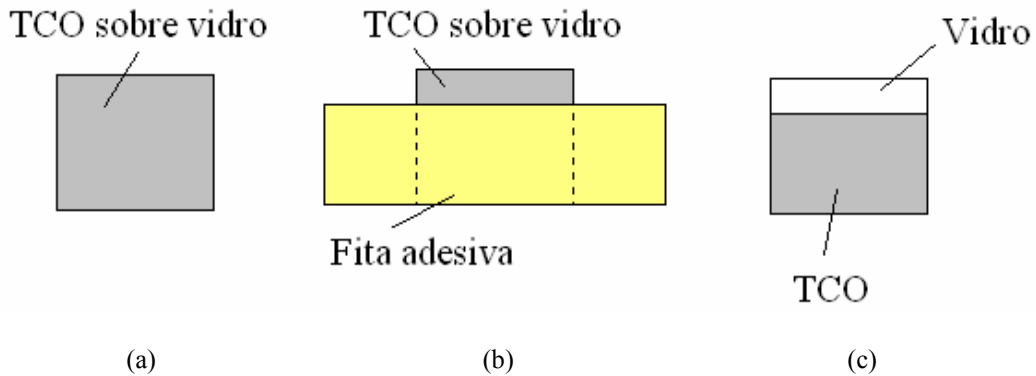


Figura 30: (a) TCO depositado totalmente sobre o vidro; (b) Fita adesiva protegendo parte do TCO; (c) TCO parcialmente corroído com a formação do “degrau”.

2 - Colocando a mesma fita adesiva sobre a parte do *TCO* que será posteriormente corroído, pintando com esmalte de unhas a parte desprotegida do filme. Após a secagem do solvente do esmalte a fita adesiva é retirada, restando parte do *TCO* e o restante da cobertura com o esmalte, como está representado nas Figuras 31(a), (b), (c) e (d).

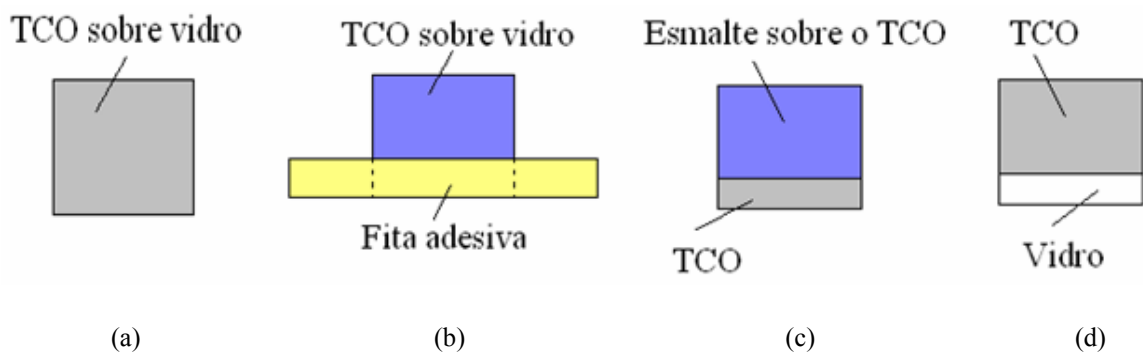


Figura 31: (a) TCO depositado totalmente sobre o vidro; (b) Fita adesiva protegendo e definindo a área do TCO e esmalte sobre o restante da área do TCO; (c) Fita adesiva retirada restando apenas à área protegida pelo esmalte e o TCO desprotegido; (d) TCO parcialmente corroído com a formação do “degrau”.

Em ambos os procedimentos, com o auxílio de um *cotonete* embebido em ácido clorídrico e pó de zinco, foram friccionadas as partes desprotegidas dos *TCOs* até a sua

completa remoção. Após esse processo, submergiram-se as amostras em água com um recipiente de vidro para remover o HCl e o pó de zinco restante sobre as superfícies.

No caso do método 1, após a submersão, a fita adesiva foi removida e no método 2 as amostras foram mergulhadas em outro recipiente de vidro contendo acetona para remoção completa do esmalte.

O método 2 foi criado para eliminar o ataque de HCl diretamente à fita adesiva, impossibilitando a criação de particulados ou resíduos sobre os filmes parcialmente corroídos.

Nas Figuras 32(a) e (b), estão representados a formação do “degrau” entre o filme/vidro e o equipamento utilizado, respectivamente.

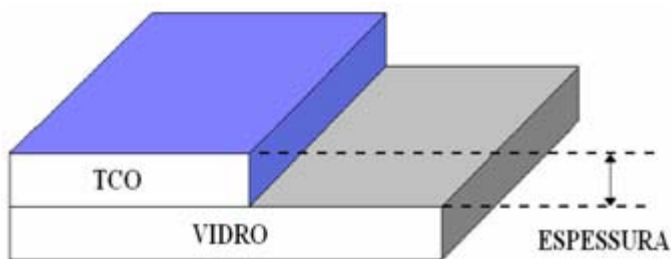


Figura 32(a): “Degrau” formado entre o TCO e o vidro.

Figura 32(b): Perfilômetro utilizado.

Para as medições dos degraus dos filmes poliméricos, esses foram depositados inteiramente sobre os *TCOs* e um quadrado (para as medições em cada lado) no centro de cada amostra foi realizado, utilizando *cotonete* embebido com o solvente respectivo de cada polímero utilizado, como está representado na Figura 33.

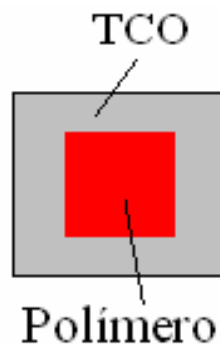


Figura 33: Polímero no formato quadrado depositado sobre o TCO.

Foram realizadas três medições de espessura em cada um dos quatro lados da lâmina e calculado a média aritmética.

3.4 – ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL

Para as medições de transmitância ou absorbância dos filmes, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de *UV-VIS*,^{177,178} com os equipamentos: modelo Carry-500, da marca *Varian* pertencente ao *LACIFID* (Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, e o equipamento modelo UV-1650 PC, da marca *Shimadzu* pertencente ao GEM. Na Figura 34(a) e (b), estão representados os equipamentos utilizados.

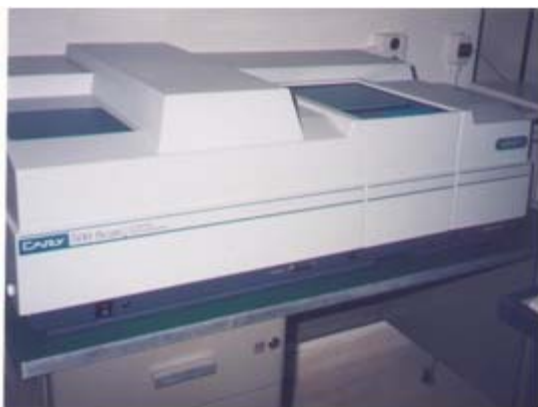


Figura 34(a): Equipamento modelo Carry-500.



Figura 34(b): Equipamento modelo UV-1650 PC.

Para todas as análises deste trabalho, nas medições dos *TCOs* foi utilizado apenas o vidro como referência, possibilitando somente a análise dos *TCOs*. Para a medição da camada polimérica (subseqüente na montagem dos dispositivos), como a mostra de referência, neste caso, foi utilizado o próprio *TCO*.

Como o equipamento modelo Carry 500 possui apenas um feixe de luz, é colocado primeiramente no único porta-amostra a referência, obtendo-se primeiramente seu espectro.

Nas medições posteriores, o próprio *software* do equipamento “desconta” este espectro inicial obtendo-se somente o espectro do filme a ser analisado. O equipamento UV-1650 PC, possui dois feixes de luz, o primário e secundário. No porta-amostra de feixe de luz primário, é colocada a referência, enquanto que no secundário é encaixada a amostra a ser analisada.

A diferença entre o modelo Carry-500 e o modelo UV-1650 PC, é que o primeiro equipamento possui uma varredura mais completa, sendo possível atingir comprimentos de onda desde o começo do infravermelho até o final do ultravioleta, enquanto que no segundo equipamento é possível somente comprimentos de onda do final do infravermelho até o começo do ultravioleta. Nos dois equipamentos é aconselhado ligá-los pelo menos 20 minutos antes das medições para estabilização de aquecimento das lâmpadas. Após esse procedimento, dados como o tipo de medição a ser realizada (transmitância ou absorvância), faixa do comprimento de onda para a varredura e linha de base (referência) são requeridos pelo *software* para iniciar o processo de medição. Como o equipamento é muito preciso, durante as análises, realizamos apenas uma medição por amostra.

O princípio de funcionamento dessa técnica de medição é encontrado no item A.2 do *apêndice*.

3.5 – EFEITO HALL

Para a obtenção de densidade de portadores de carga, resistividade elétrica e mobilidade de portadores de carga dos *TCOs*, foi utilizada a técnica de Efeito *Hall*^{179,180}.

O equipamento utilizado constitui-se de uma fonte de potência programável modelo MPS-50, um controlador de circuito elétrico *Van der Pauw* modelo H-50 e uma porta amostra modelo D 2500. Todo o aparato é fabricado pela empresa *Advanced Energy* e pertence ao *LNMS - MBE* (Laboratório de Novos Materiais Semicondutores – *Molecular Beam Epitaxy*) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Para efetuar essas medições, é necessário antes fazer uma montagem das amostras com o *TCO* sobre suportes de sustentação que encaixam no porta-amostra do equipamento.

Antes das análises, as amostras são presas com fita dupla face (pelo lado do vidro) sobre soquetes adaptados. Esses soquetes possuem quatro terminais metálicos que são soldados com fios de cobre. Para os contatos elétricos entre *TCOs*-terminais metálicos, cada ponta desses quatro fios de cobre são colados com tinta prata¹⁸¹ em cada vértice da amostra quadrada a ser analisada. Todo o conjunto é fixado no porta-amostra do equipamento e esse encaixado ao meio de dois eletroímãs. Na Figura 35, está representada a amostra com a adaptação ao soquete.

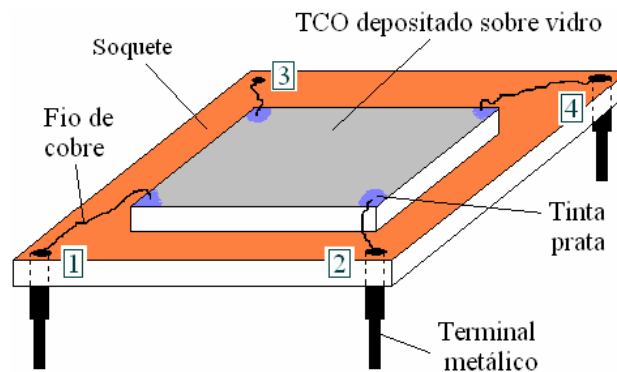


Figura 35: Amostra fixada sobre soquete adaptado para a medição de Efeito Hall.

Com a ajuda de um *software* do próprio equipamento é realizada a análise *Hall* levando em consideração a *espessura* do *TCO*, o *campo magnético* e a *corrente elétrica* que circulará nos terminais.

Durante os experimentos foi utilizado um campo magnético de 3200 G (ou 0,32 T) e uma corrente de 1 mA para todas as amostras¹⁸² sendo que as espessuras tinham sido obtidas previamente para cada amostra.

Na Figura 36 estão representados os dois módulos de equipamento, a fonte de potência, modelo H-50 e o controlador *Van der Pauw*, modelo MPS-50 e os eletroímãs com o porta-substrato ao meio, conectados pelos fios (amarelos e colorido).



Figura 36: Equipamento de Efeito Hall com os módulos: controlador de circuito elétrico Van der Pauw modelo H-50, fonte de potência programável modelo MPS-50 e os eletroímãs com o porta-amostra ao meio (conectados pelos fios amarelos).

Conforme a numeração de cada terminal de 1 a 4 na Figura 35, o método de análise ocorre, por exemplo, quando o equipamento aplica uma corrente elétrica nos terminais 3 e 4, obtendo a tensão nos terminais 1 e 2. Em seguida, ele aplica corrente elétrica nos terminais 2 e 4, obtendo a tensão elétrica nos terminais 1 e 3, e dessa forma a análise é seguida nessa ordem completando o ciclo. Ao final, a partir dos dados coletados, o *software* realiza os cálculos gerando diretamente os resultados de mobilidade de portadores de carga, resistividade elétrica e densidade de portadores de carga. Foram realizadas no mínimo quatro medições para cada amostra analisada sendo calculada a média aritmética. O princípio de funcionamento dessa técnica de medição é encontrado no item A.3 do *apêndice*.

3.6 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Para obtenção das rugosidades das superfícies dos *TCOs*, foram realizadas as análises através do Microscópio de Força Atômica (AFM)^{183,184,185} da marca *Digital Instruments* modelo *Nanoscope III-A* do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Com essa técnica, é possível averiguar a rugosidade de superfícies, condutoras, semi-condutoras e isolantes. No AFM, são necessários alguns componentes básicos como: *scanner*, sonda (ponta + cantilever), sistema de detecção da interação ponta-superfície; eletrônica controladora e sistema de re-alimentação (*feedback loop*). O movimento relativo entre a ponta e a amostra é realizado pelo *scanner* que pode movimentar a ponta ou a amostra. Esse *scanner* é fabricado com material cerâmico piezoelétrico, ou seja, é capaz de sofrer deformações mecânicas em resposta à variação de tensão elétrica nele aplicada. Essas deformações levam ao deslocamento da amostra, em relação à ponta de silício, em duas direções horizontais, X e Y, paralelas ao plano da superfície da amostra, e na direção vertical Z, perpendicular ao plano da superfície. A interface eletrônica é a responsável pelo movimento da sonda e pela interface entre o microscópio e o computador de aquisição dos dados e também em aplicar no *scanner* as variações de tensão apropriadas para a realização da varredura horizontal (X e Y) e do deslocamento vertical (Z) da amostra. O deslocamento vertical da amostra é realizado pela interface eletrônica, a partir das informações fornecidas ao sistema de re-alimentação pelo sistema de detecção. O feixe do laser que incide na superfície superior do cantilever (que é espelhada) é refletido até o espelho e do espelho até o fotodetector. O fotodetector é dividido em quatro quadrantes, denominados, A, B, C, e D. É possível monitorar a intensidade do feixe de laser que atinge o fotodetector na sua parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D).

Na medida em que é realizada a varredura sob a ponta, a intensidade da força de interação ponta-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra. A deflexão do cantilever e a região do fotodetector atingida pelo feixe do laser dependem da intensidade da força de interação ponta-superfície. A diferença entre as intensidades dos sinais que atingem a parte superior e inferior do fotodetector é utilizada pelo sistema de re-alimentação para definir o deslocamento vertical que a amostra será submetida, de modo a manter a intensidade da força de interação ponta-superfície constante, com o valor de referência. No AFM, a imagem da superfície da amostra é formada de acordo com as deformações do *scanner* nas direções X, Y e Z. Cada valor do par (X, Y) define um pixel da imagem de AFM. Vários tipos de forças de interação ponta-superfície atuam durante aquisição de uma imagem de AFM como: forças de *Van der Waals*, forças eletrostáticas, forças de tensão superficial, forças coulombianas, etc. Na Figura 37, está representado todo o detalhamento dessa técnica.

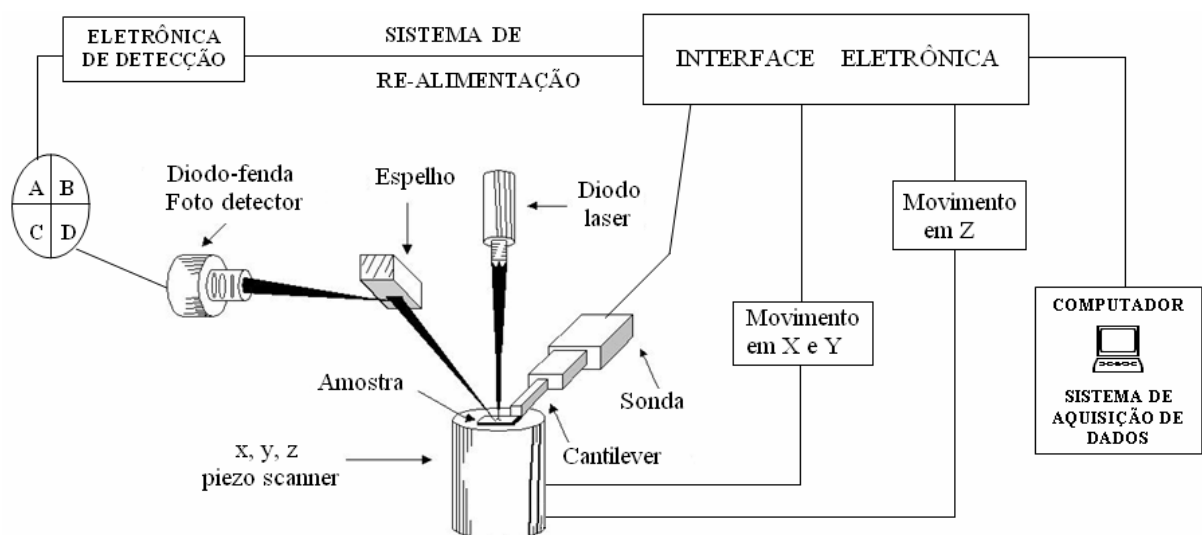


Figura 37: Método de operação do equipamento de AFM.

Quando a distância *ponta-superfície* é grande, a força de interação é praticamente nula.

À medida que a ponta e a amostra se aproximam, forças de longo alcance passam a atuar e a força de interação torna-se atrativa (força < 0).

Forças atrativas resultam quando a distância ponta-superfície se encontra, aproximadamente, no intervalo de 1 a 10 nm. Diminuindo ainda mais a distância ponta-superfície, a força de interação se torna repulsiva (força > 0). A força repulsiva resulta das interações entre orbitais eletrônicos dos átomos da superfície da ponta e da amostra, e cresce rapidamente à medida que a distância ponta-superfície tende a zero. Forças repulsivas atuam quando a distância ponta-superfície é da ordem de ângstrons. Dependendo das características de superfície da amostra e da propriedade que estamos interessados em analisar, podemos operar o AFM em três modos diferentes: *modo contato* (região de forças repulsivas); *modo contato intermitente* (região de forças atrativas e repulsivas); *modo não-contato* (região de forças atrativas).

Modo contato intermitente (como utilizado durante as medições): o sistema de re-alimentação mantém a distância ponta-superfície em um intervalo tal que a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva. Durante a varredura, a ponta oscila sobre a superfície chegando a tocá-la sutilmente, sem sofrer a ação significativa de forças, minimizando a interferência de possíveis camadas de contaminação adsorvidas na superfície das amostras. A oscilação da ponta tem frequência próxima à frequência de ressonância da sonda (100 a 400 KHz).

A qualidade da imagem obtida no AFM depende principalmente da qualidade da sonda utilizada. A resolução das imagens de AFM é função do raio de curvatura e do grau de afilamento das pontas. Em geral, o raio de curvatura das pontas comerciais varia de 5 a 60 nm e o meio-ângulo final da ponta varia de 10 a 35 graus. A necessidade de pontas afiladas com o raio de curvatura pequeno está relacionada com a morfologia da superfície da amostra analisada.

3.7 – ANALISADORES DE PARÂMETROS SEMICONDUTORES, COLORÍMETRO E ESPECTRORADIÔMETRO

Durante a elaboração deste trabalho, dois equipamentos distintos foram utilizados para a obtenção dos dados de corrente elétrica e tensão^{186,187} dos dispositivos poliméricos eletroluminescentes. Esses equipamentos serão descritos, a seguir:

1) Foi utilizado um equipamento Analisador de Parâmetros Semicondutores da marca *Hewlett Packard* modelo 4156A *Precision Semiconductor Parameter Analyzer*, que pertence ao LME, e na Figura 38, está representado a foto do equipamento.



Figura 38: Analisador de parâmetros semicondutores, usado para obter as curvas de corrente e tensão.

Para a realização das medições, após a conexão das pontas de prova no dispositivo, ajusta-se a faixa de corrente que o equipamento deve fazer a varredura. Neste trabalho, a faixa escolhida foi de 0 até o máximo de 40 mA para a preservação dos dispositivos. Em cada medição fez-se uma escolha conveniente do tempo de integração (escolha do passo da corrente elétrica com o passar do tempo até atingir a corrente limitante).

Quanto maior o tempo de integração, maior será o número de medições e, conseqüentemente, mais refinada será a média encontrada para cada ponto no gráfico. Foram realizadas no mínimo três medições para cada curva, para se ter a certeza que a curva tensão (V) *versus* corrente (I) obtida, foi de fato a mais adequada. Para finalizar as medições, os dados obtidos pelo equipamento são gravados em arquivos com código do tipo ASCII (com extensão .txt).

2) Uma Fonte e Medidor de Tensão e Corrente Elétrica que funciona de forma semelhante ao equipamento anterior também foi utilizada, da marca *Keithley* modelo 2420-C3A *Source Meter* e na Figura 39, está representado a foto do equipamento:



Figura 39: Fonte e medidor de tensão e corrente.

3) Um colorímetro^{188,189} da marca *Konica-Minolta* modelo SC-100A foi utilizado juntamente com a fonte da *Keithley* e ambos foram conectados através de um *software* (projetado com programa *LabView*), especialmente para funcionarem de modo simultâneo. A foto do colorímetro está representada na Figura 40.



Figura 40: Colorímetro utilizado nos experimentos.

Com este equipamento é possível obter diretamente no visor LCD a medição da luminosidade (em unidade cd/m^2) dos dispositivos e as coordenadas de cromaticidade X e Y (com precisão de até duas casas decimais). A partir dessas coordenadas, a coloração da luz emitida pelo dispositivo torna-se mais fiel, tendo como base um padrão internacional de cor elaborado pela *CIE* (Comissão Internacional de Iluminação)¹⁹⁰, em 1913 na cidade de Viena, Áustria. Durante a aquisição dos dados, este equipamento foi colocado sobre a superfície do dispositivo a ser analisado, com distância aproximada de 15 cm para obtenção mínima do foco.

Na Figura 41, está representado o diagrama de cromaticidade com as escalas X e Y (em preto) e o comprimento de onda dominante para cada cor (em azul).

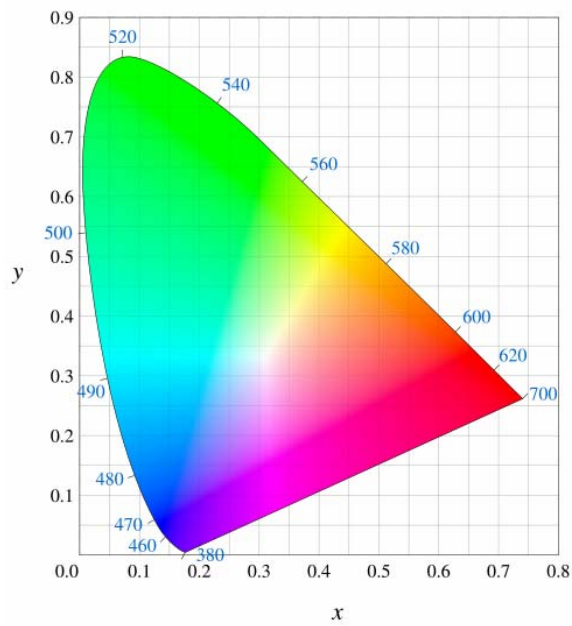


Figura 41: Diagrama de cromaticidade.

4) Para as medições de comprimentos de onda gerados pela emissão da luminância dos dispositivos, utilizamos o espectrômetro da marca *Ocean Optics*¹⁹¹, modelo HR 2000 polarizando os dispositivos com o equipamento da *Keithley*. Na Figura 42, está representado o equipamento utilizado.



Figura 42: Espectrômetro utilizado nas medições dos dispositivos.

Este equipamento funciona através de uma fibra óptica conectada diretamente sobre a área ativa do dispositivo e um cabo com saída USB. Através do *software* fornecido pelo próprio fabricante, foi possível obter os espectros. Para avaliar tanto o comprimento de onda quanto a intensidade do pico de emissão, foram aplicadas, corrente e tensão constantes mudando os dispositivos a serem testados.

3.8 – MEDIDOR DE ÂNGULO DE CONTATO

Para as medições de Ângulo de Contato^{192,193} superficial dos *TCOs*, utilizamos o equipamento marca *Tantec* modelo *CAM-MICRO* do LabPol (Laboratório de Polímeros) do Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, da Universidade de São Paulo. Este equipamento possui uma fonte de luz fixa e uma lente de aumento móvel, uma base (porta-amostra) que se desloca no sentido horizontal e vertical e um anteparo com um transferidor com regulagem através de um anel para obtenção do ângulo de contato a partir da sombra da gota projetada neste transferidor. Nas Figuras 43(a) e (b), estão representados as fotos do equipamento utilizado:

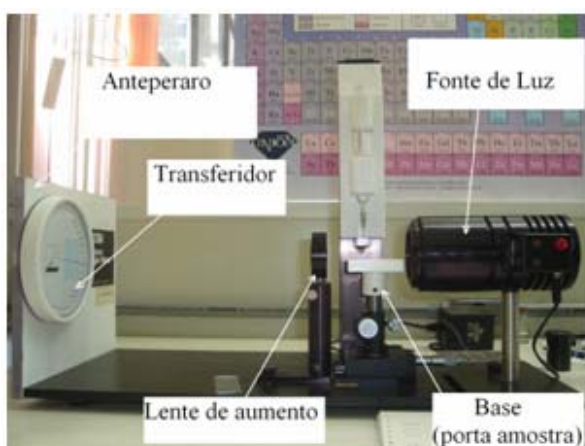


Figura 43(a): Aparato do medidor de ângulo de contato utilizado.

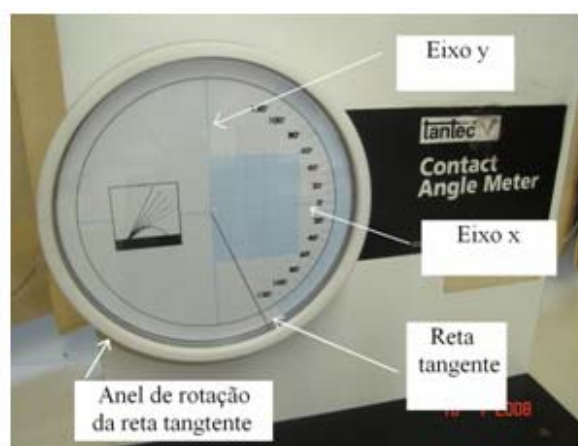
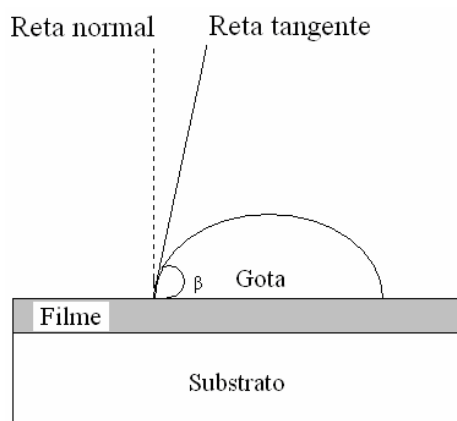
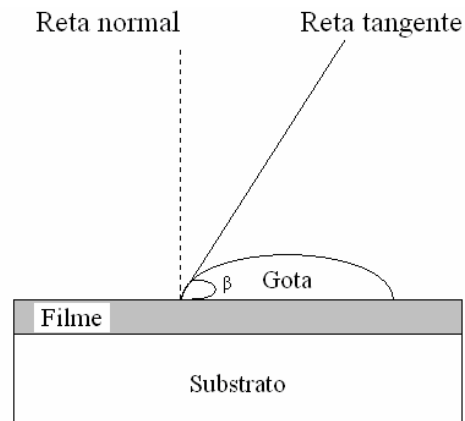


Figura 43(b): Transferidor onde a sombra da gota é projetada.

Antes das medições é necessário ligar a fonte de luz e em seguida, uma lâmina deve ser colocada sobre uma base (porta-amostra) regulando a altura desta no mesmo nível da fonte de luz, de modo que a sombra da lâmina seja projetada no transferidor, ajustando também o foco através da lente de aumento. Após esse procedimento, coloca-se uma gota de algum líquido sobre a lâmina. Nos experimentos utilizamos uma gota do próprio polímero *PEDOT:PSS* (polímero que foi muito utilizado como *HTL* sobre os *TCOs* nas montagens de dispositivos). A sombra da gota, então é projetada diretamente sobre dois eixos X e Y no anteparo contendo o transferidor, tornando-se fácil saber onde começa e termina toda a semi-circunferência da sombra da gota projetada. A partir da sombra, ajusta-se o raio da tangente do transferidor no início da semi-circunferência da sombra. Essa reta tangente aponta diretamente o ângulo obtido no transferidor. Nas Figuras 44(a) e (b), estão representados os dois tipos de formato de gotas.



44(a): Superfície com menor molhabilidade.



44(b): Superfície com maior molhabilidade.

Quando a superfície possui menor molhabilidade, o ângulo β aumenta em relação a reta tangente e o plano, devido a superfície do filme repelir a aderência da gota, como é ilustrado na Figura 44(a). Nesse caso, a gota apresenta uma tendência em ocupar maior volume no interior de uma menor área.

Quando a superfície possui maior molhabilidade, o ângulo β diminui em relação a reta tangente e o plano, devido ocorrer melhor aderência da gota sobre a superfície do filme (melhor espalhamento), como é ilustrado na Figura 44(b).

Durante os experimentos, as medições de ângulo de contato foram realizadas como nas Figuras 44(a) e (b), ou seja, obtendo a leitura diretamente e também com outro método com medição de meio-ângulo. Esse método, patenteado pelo próprio fabricante do equipamento¹⁹⁴, consiste em eliminar erros associados ao alinhamento com a reta tangente arbitrária e a linha muito fina da sombra projetada pela gota. Maiores informações a respeito desse método, chamado de *Tantec de meio-ângulo*, são encontradas no item A.4 do *apêndice*.

3.9 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRIFT)

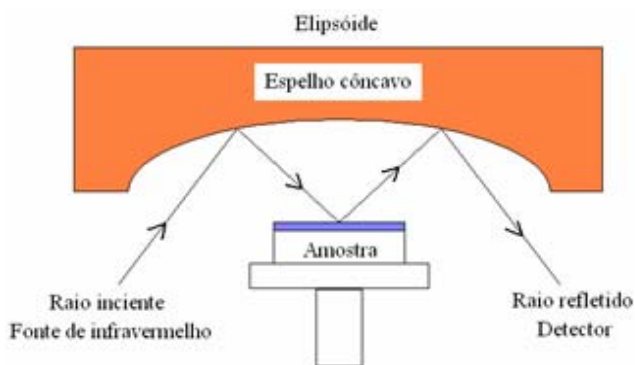
Para a análise dos compostos ou elementos químicos adsorvidos sobre as superfícies dos *TCOs*, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por Reflectância Difusa (DRIFT). Este equipamento da marca *Thermo Fisher Scientific Nicolet* modelo *Magna-IR 560 Spectrometer ESP* pertence ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Essa técnica foi utilizada, devido não haver absorção dos raios infravermelhos diretamente no substrato de vidro dos *TCOs* como ocorre na técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por transmissão (FTIR).

Nessa técnica de DRIFT, o espectro vibracional dos elementos químicos gera informações a respeito dos grupos funcionais formados entre a superfície dos *TCOs* analisados e as moléculas ou elementos químicos adsorvidos e também dos sítios de adsorção. Essas espécies ligadas quimicamente ou fisicamente à superfície possuem bandas de absorção específicas que podem ser perturbadas pela adsorção molecular¹⁹⁵.

Quaisquer tipos de filmes podem ser analisados com essa técnica, sejam eles condutores, semicondutores ou isolantes, além de materiais opacos, transparentes ou translúcidos. O método de medição consiste em um feixe infravermelho que incide diretamente sobre a superfície da amostra. Esse feixe interage com os elementos químicos, ocorrendo o espalhamento da luz. Parte da luz refletida da amostra, que pode surgir de qualquer ângulo, é captada através de um espelho côncavo, e esse sinal é retransmitido diretamente ao detector.

Através do *software* do próprio equipamento é possível obter o espectro da superfície.

Durante as medições foram realizados 128 escaneamentos (número máximo), sendo que a média aritmética de toda essa análise em cada ponto é ilustrado em único gráfico. Nas Figuras 45(a) e (b), estão representados o princípio de funcionamento dessa técnica e o equipamento utilizado, respectivamente.



45(a): Princípio da medição do DRIFT.



45(b): Equipamento de DRIFT utilizado.

Como essa técnica se limita somente à análise dos componentes sobre as superfícies dos materiais, a maior intensidade do sinal é colhida, ou seja, não há nenhum tipo de perda.

3.10 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

Para a obtenção das imagens de topografia de superfície dos *TCOs*, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)^{196,197} da marca *FEI Company* modelo *Nova 400 NANO SEM*, do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Antes de iniciar as medições, as amostras são colocadas no porta-amostra, no interior de uma câmara, e em seguida é realizado vácuo na ordem de 12 mbar. Na seqüência, escolhe-se a amostra na qual deseja fazer a análise através de uma câmara de vídeo interna, sendo que a imagem é obtida através do próprio *software* do equipamento. Como nessa técnica a superfície dos filmes é bombardeada por elétrons, foi utilizada uma tensão de 8,5 KV. A resolução do equipamento pode atingir até 10^6 vezes, mas durante os experimentos foram obtidas até 200.000 vezes, no máximo, porque o aumento da imagem também é dependente do foco. Durante as medições, a corrente obtida com a emissão do elétron da superfície da amostras variou de 0,063 a 170 nA. Todos esses parâmetros são controlados através do *software*, inclusive o brilho e contraste das imagens topográficas. Na Figura 46 é ilustrado o equipamento.



Figura 46: Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado.

3.11 – SPIN-COATING

Para a aplicação dos filmes poliméricos, foi utilizada a técnica de *spin-coating*^{198,199}, que consiste em um suporte para amostras giratório, “*chuck*”, que é preso a um eixo de motor. No centro desse suporte há um orifício, conectada a ele uma bomba de vácuo. A amostra é colocada sobre esse suporte, liga-se a bomba de vácuo para fixá-la, em seguida ajusta-se a rotação do eixo e o tempo de rotação para o espalhamento do polímero sobre o substrato e, posteriormente, é feita a secagem do solvente. Na seqüência, o polímero é aplicado no centro da lâmina utilizando-se uma ampola de injeção ou pipeta e o motor é acionado rotacionando a amostra.

Como a velocidade e aceleração são elevadas, o polímero é espalhado na superfície do substrato devido à força de centrifugação formando, assim, o filme. Na Figura, 47(a) e (b), está representado o método e o equipamento utilizado, respectivamente.

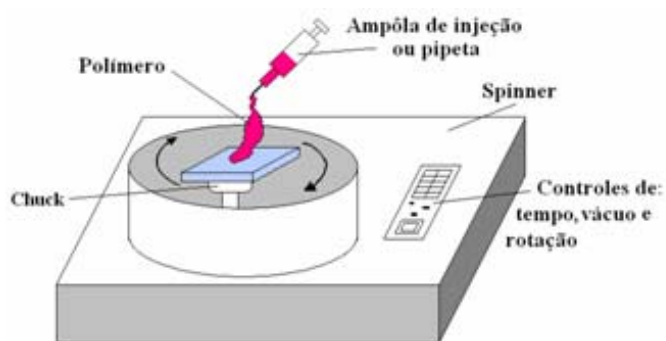


Figura 47(a): Aplicação do polímero sobre o substrato.



Figura 47(b): Spin-Coater utilizado.

O equipamento utilizado é da marca *Specialty Coating System Incorporation* modelo P 6024, que pertence ao Laboratório de Microeletrônica (LME).

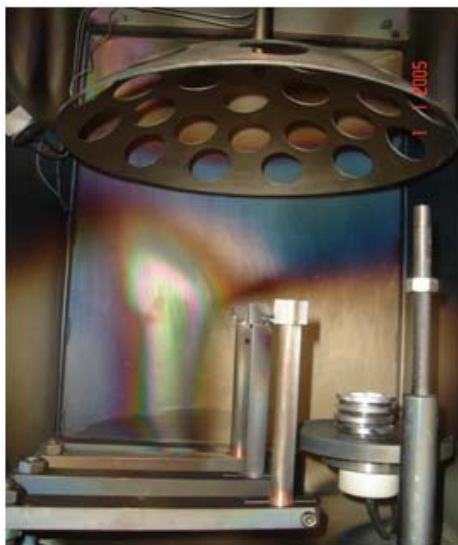
Após a aplicação dos filmes poliméricos, as amostras foram colocadas em estufa a vácuo para a evaporação do solvente. Em seguida, foram metalizadas por evaporação térmica utilizando máscara mecânica para a formação dos contatos elétricos de cátodos de alumínio.

3.12 – METALIZADORA – EVAPORAÇÃO TÉRMICA

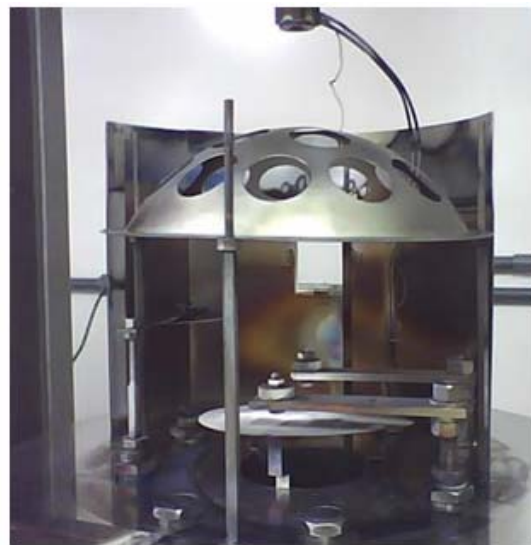
Nas etapas de evaporação térmica para a formação do cátodo metálico, foram utilizadas duas evaporadoras^{200,201}, uma situada na sala limpa do LME e outra acoplada no interior de uma câmara *glove box*, pertencente ao GEM. Essa câmara possui dois acessos, um pelo lado externo (ambiente) e outro pelo lado interno da própria *glove box*.

Nesse sistema de evaporação montado pela empresa *Prest Vácuo*, utilizando a metalizadora da *glove box*, 200 mg de filetes de alumínio foram previamente limpos em álcool isopropílico aquecido e, em seguida, colocados no interior de um cadinho de tungstênio seguindo com a pressurização em $\approx 3.10^{-5}$ mbar na câmara. A espessura da camada de alumínio com 99,9 de pureza é de ≈ 58 nm, e é formada com uma taxa de evaporação de ≈ 2 nm/s. Ao final do processo, a câmara de evaporação é despressurizada e as amostras são retiradas para o processo de encapsulamento pelo lado interno da *glove box*.

Utilizando o sistema de evaporação da sala limpa, a quantidade de alumínio com a mesma pureza é maior, em torno de 400 mg, para a formação de uma camada de alumínio mais espessa de ≈ 200 nm com uma taxa de evaporação de ≈ 1 nm/s, sob uma pressão de 1,5 mbar. Nesse caso, os dispositivos não foram encapsulados. Nas Figuras 48(a) e (b), estão representados os equipamentos utilizados durante os processos.



48(a): Metalizadora da glove box (GEM).



48(b): Metalizadora da sala limpa.

3.13 – CÂMARA GLOVE BOX

Os encapsulamentos dos dispositivos da *Segunda Etapa* e alguns dispositivos da *Terceira Etapa* (os primeiros resultados) foram realizados no interior da câmara *glove box* com fluxo constante de argônio minimizando, dessa forma, oxigênio e vapor de água do ambiente em dois procedimentos distintos:

Na Figura 49, está representada a câmara *glove box* utilizada para os encapsulamentos.

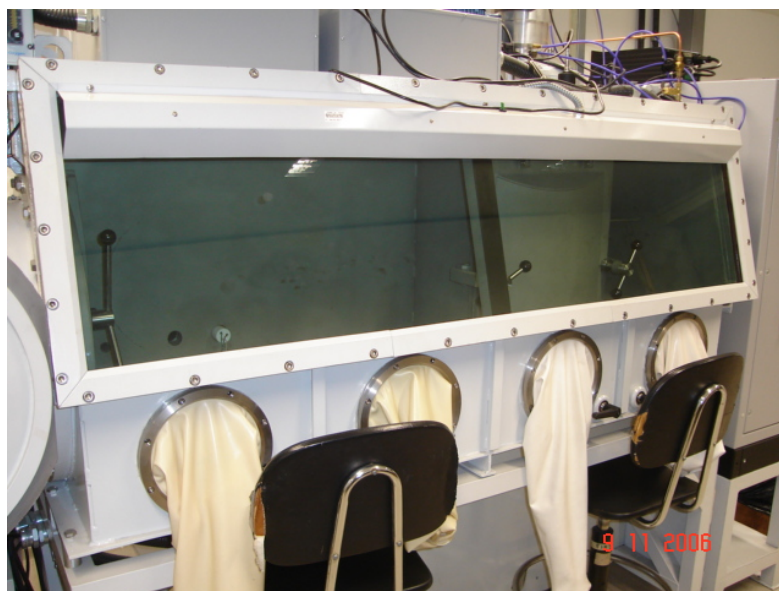


Figura 49: Câmara *glove box* para encapsulamento dos dispositivos.

Após a deposição de alumínio para a formação dos cátodos, as amostras foram transportadas pela porta interna da metalizadora e transferidas diretamente para a câmara de encapsulamento.

3.14 – FILTRO E PORTA-FILTRO (Polímeros)

Os polímeros emissores de luz e também a camada *HTL* de *PEDOT:PSS*, antes das deposições, foram filtrados para eliminação de particulados. Nesse método de filtragem para os polímeros emissores, foi utilizado um suporte para filtragem em polipropileno, da marca *Millipore* de 25 mm de diâmetro, com membranas filtrantes descartáveis *Fluoropore* de 3 μm . Entre o suporte e a membrana de plástico filtrante, foi utilizada outra membrana de politetrafluoretileno (*PTFE*) com 3,0 ou 5,0 μm de poro, 2,5 cm de diâmetro hidrofóbica. Para a filtragem do *PEDOT:PSS*, foi utilizado um porta-filtro contendo a película de *PTFE* (ambos descartáveis) de 0,2 μm . Na Figura 50(a), estão representados todos esses componentes utilizados na filtragem dos polímeros emissores e na Figura 50(b), o filtro utilizado com o *PEDOT:PSS*.

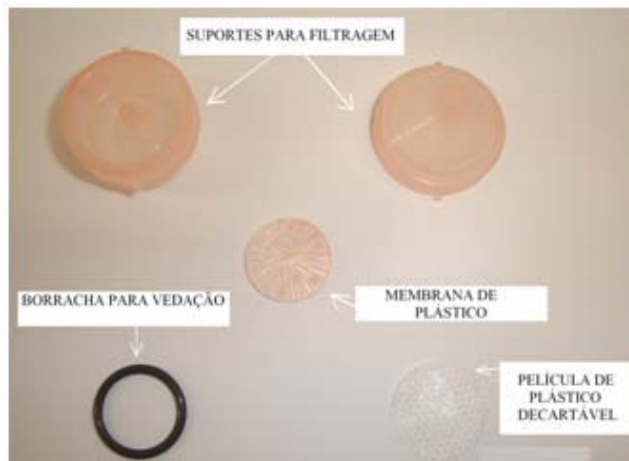


Figura 50(a): Porta-filtro e componentes utilizados na filtragem dos polímeros emissores.



Figura 50(b): Filtro e porta-filtro utilizados na filtragem do PEDOT:PSS.

3.15 – PRÉ-LIMPEZA DAS AMOSTRAS

Nas amostras utilizadas para fabricação de dispositivos, foram utilizadas geometrias quadradas de 2,5 x 2,5 cm e 1 x 1 cm. Para as análises elétricas e ópticas, somente amostras quadradas com 1 x 1 cm, foram utilizadas. Para a obtenção dessas diferentes geometrias, as amostras foram obtidas de placas repartidas com ponta diamantada.

Antes de iniciarmos qualquer processo nos *TCOs*, é necessário fazer uma pré-limpeza utilizando produtos químicos para eliminar particulados e outras impurezas indesejáveis.

Neste trabalho, todos os produtos químicos utilizados, foram com grau P.A. (para análise) da marca *Synth*. Para a obtenção das amostras limpas, foram realizados dois processos por imersão das amostras.

No primeiro processo, realizado na *Primeira e Segunda Etapas*, foi utilizado o seguinte método (de acordo com a numeração):

- 1) Tricloroetileno em 80 °C por 10 minutos;
- 2) Acetona em 80 °C por 10 minutos;
- 3) Detergente neutro Extran MaO_2 da marca *Merck* diluído em 5% de água e aquecido em 50°C por 10 minutos;
- 4) Banho em ultra-som com água deionizada de 18 M Ω por 10 minutos;
- 5) Álcool isopropílico a 80 °C por 10 minutos para secagem.

Nas amostras da *Terceira Etapa*, foi utilizado o seguinte processo:

- ❖ Acetona por 30 minutos em ultra-som;
- ❖ Álcool por 30 minutos em ultra-som;
- ❖ Secagem em jato de nitrogênio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS:

Neste capítulo 4, discutiremos os resultados deste trabalho que estão fragmentados em 3 etapas distintas, sendo que a terceira etapa está dividida em 2 blocos.

- ✓ *Na primeira etapa, serão discutidos os resultados de ITO da Displaytech de 15 Ω/\square , com tratamentos de Plasma de Oxigênio e Água-Régia com e sem banho ultra-sônico.*

- ✓ *Na segunda etapa, serão discutidos os resultados de FTO da UFPR com tratamento de Plasma de Oxigênio e Água-Régia sem banho ultra-sônico e FTO da Asahi com tratamento de Plasma de Oxigênio.*

- ✓ *Na terceira etapa, serão discutidos os resultados de FTO da Flexitec; ITOs da Displaytech de 15 e 85 Ω/\square e Delta Technologies de 30-60 e 4-8 Ω/\square ; ZnO da Universidade Nova de Lisboa com tratamento de UV-Ozônio.*

4.1 - PRIMEIRA ETAPA

Nesta *Primeira Etapa*, apresentaremos os resultados das medições de caracterizações elétrica e óptica realizados com os filmes de *ITO Displaytech* com resistência de folha de $15 \Omega/\square$ e de dispositivos com polímero emissivo de *MEH-PPV* e catodo de alumínio.

As técnicas de tratamentos utilizadas foram:

- *Plasma de Oxigênio* com reator *RIE*;

- *Água-Régia* com e sem banho ultra-sônico.

As amostras sem tratamento estão representadas pela sigla ST para o tempo de tratamento igual a zero minuto.

Para as amostras tratadas com *Plasma de Oxigênio*, utilizaremos a sigla PO e para a *Água-Régia*, a sigla AR.

4.1.1 – RESISTÊNCIA DE FOLHA

Na Figura 51(a), estão apresentados os resultados de resistências de folha de *Água-Régia* com e sem banho ultra-sônico e na Figura 51(b) estão apresentados os valores de resistência de folha para os filmes tratados com *Plasma de Oxigênio*. Em todos os tratamentos foi utilizando o *ITO Displaytech* de $15 \Omega/\square$, com trinta e quatro medições sobre a superfície de cada *TCO* analisado e uma amostra sem tratamento foi utilizada como referência.

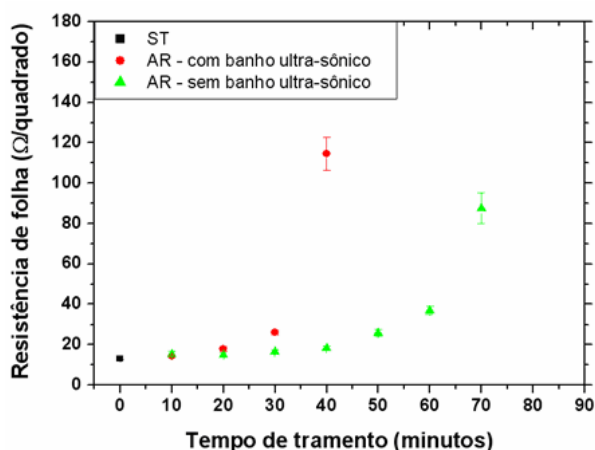


Figura 51(a): Resistência de folha do ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por AR: com e sem banho ultra-sônico.

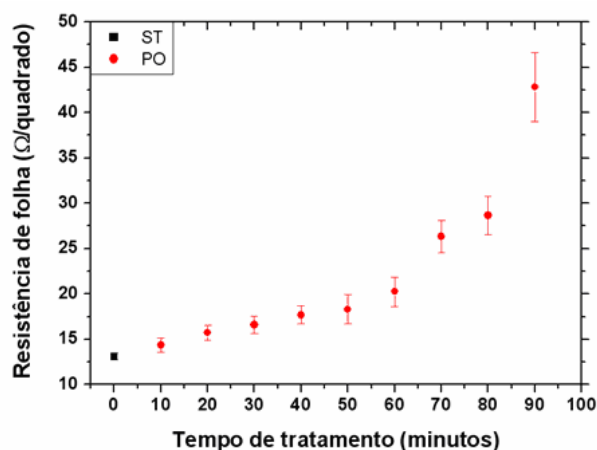


Figura 51(b): Resistência de folha do ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por PO.

Como podemos verificar nos resultados de resistência de folha das Figuras 51(a) e (b), houve elevação nos valores de resistência de folha com o aumento do tempo de tratamento em ambas as técnicas analisadas.

Comparando com a amostra sem tratamento, verificamos que a variação da resistência de folha com o tratamento por *Água-Régia em banho ultra-sônico* foi de até 780% para o tempo de 40 minutos de tratamento. A variação da resistência de folha para os mesmos 40 minutos de tratamento, porém *sem banho ultra-sônico*, foi de 53%. Após 70 minutos ainda neste tratamento a variação obtida foi de 540%.

A menor variação ocorreu com o tratamento com *Plasma de Oxigênio* que apresentou valor máximo de 225 %, para o tempo final de 90 minutos de tratamento.

No caso das amostras tratadas por *Água-Régia*, a influência do *banho ultra-sônico* nos resultados foi muito evidente, sendo que após 40 minutos de tratamento o filme apresentou-se muito fino depositado sobre os substratos de vidro.

O aumento encontrado nos valores de resistências de folha com o tratamento por *Água-Régia* é atribuído à redução de espessura devida à corrosão relacionada à solução química utilizada ($1 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ HCl} + 20 \text{ H}_2\text{O}$ (destilada)).

*S. Besbes, et al.*²⁰² utilizaram filmes de *ITO* (de $18 \text{ } \Omega/\square$ sem tratamento) com solução química de *Água-Régia* e encontraram um aumento de $\approx 85,3 \%$ para 30 minutos de tratamento. Para o mesmo tempo de tratamento encontramos um aumento de $\approx 85,1 \%$ se também comparamos entre a amostra sem tratamento e tratada com 30 minutos.

O aumento nos valores de resistências de folha dos *TCOs* tratados por *Plasma de Oxigênio* não foram tão expressivos como os de *Água-Régia*. Este aumento é atribuído na literatura à ação causada pelo bombardeamento de íons de oxigênio^{203,204}, oxidando a superfície e formando uma fina camada de alguns poucos ângstrons de espessura rica em oxigênio²⁰⁵ sobre a película de *ITO*. A corrosão do filme de *ITO* atacado pelo *Plasma de Oxigênio* atingiu até 90 minutos de tratamento um aumento de $\approx 240 \%$.

A influência da resistência de folha dos *TCOs* sobre o desempenho dos dispositivos *PLEDs* foi verificada por Alexandre²⁰⁶. Ele construiu dispositivos com *TCOs* diferentes, e também diferentes resistências de folha, sem tratamento superficial, mas com arquiteturas semelhantes: *ITO* ($50 \text{ } \Omega/\square$)/*MEH-PPV/Al* e *SnO₂* ($440 \text{ } \Omega/\square$)/*MEH-PPV/Al* e encontrou tensões de operações de $\approx 6 \text{ V}$ e $\approx 27 \text{ V}$, respectivamente. Esta variação significa um aumento de $\approx 350\%$ na tensão de limiar do dispositivo com os diferentes anodos comparando *SnO₂* e *ITO*.

*M. Ishii, et al.*²⁰⁷ utilizando tratamentos de *Plasma de Oxigênio* sobre filmes de *ITO* constataram aumento nos valores de função trabalho pela técnica de Espectroscopia de Fotoelétron por Ultravioleta (*UPS*). Verificaram um aumento do desempenho nos dispositivos poliméricos com apenas 20 minutos de tratamento. Pela técnica de Espectroscopia de Raio-X (*XPS*) verificaram a diminuição de carbono e aumento da concentração de oxigênio sobre os filmes.

*F. Li, et al.*²⁰⁸ construíram dispositivos poliméricos com arquitetura *ITO/TPD* (trifenilamina) ou 3-AS (4,4',4''-tris [*N*-(3-metoxifenil)-*N*-fenilamina-trifenilamina]) como *HTLs*/emissivo com *Alq₃* (8-tris-hidroxiquinolina alumínio)/liga metálica de magnésio: prata/catodo de prata e tratando os filmes de *ITO* com *Água-Régia*, esses pesquisadores também constataram um aumento da resistência de folha e da rugosidade do filme com aumento do tempo de tratamento.

Outro resultado foi que nesses dispositivos eles puderam verificar o aumento da resistência de folha do *TCO*, obtendo melhor desempenho nos dispositivos, com resultados de corrente *vs.* tensão e também luminância *vs.* tensão.

Com esses resultados, leva-nos crer que os aumentos nos tempos de tratamentos, causam irreversíveis aumentos nos valores de resistência dos filmes, porém esse aspecto não é um fator determinante no desempenho de um dispositivo, pois a arquitetura do dispositivo como é construído também influencia muito no comportamento, como por exemplo, os diferentes valores de função trabalho dos *TCOs*, os níveis *HOMO* e *LUMO* de cada polímero utilizado, assim como também as rugosidades dos *TCOs*. Todos esses fatores contribuem diretamente no desempenho dos dispositivos.

Com esses resultados variáveis que acabamos de apresentar, os filmes de *ITO* tratados por *Plasma de Oxigênio* e *Água-Régia* tornam-se irreprodutíveis quando comparados em arquiteturas completamente diferentes. Neste caso, a comparação será melhor confiável com filmes de *ITO* de mesma qualidade e procedência, tratados e não tratados para a construção de dispositivos com mesma arquitetura. Outro fator importante é que podemos comparar diferentes valores de resistência de folha dos *TCOs* apenas por números relativos, pois cada equipamento está configurado de modo diferente nas distâncias entre as quatro pontas, e essa distância modifica (pouco) o valor da medição de resistência de folha.

4.1.2 – ESPESSURA

Na Figura 52(a) estão apresentados os valores das espessuras dos filmes tratados com *Água-Régia* com e sem banho ultra-sônico e na Figura 52(b) apresentamos os resultados com os tratamentos com *Plasma de Oxigênio*. Em todos os tratamentos foi utilizando o *ITO Displaytech* de $15 \Omega/\square$, com três medições sobre a superfície de cada *TCO* analisado e uma amostra sem tratamento foi utilizada como referência.

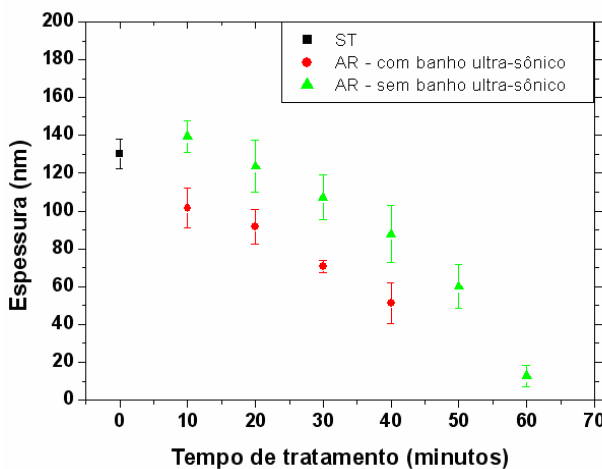


Figura 52(a): Espessura do ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por AR: com e sem banho ultra-sônico.

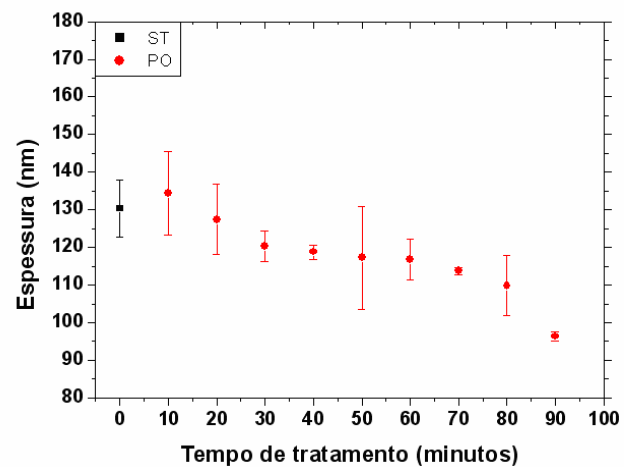


Figura 52(b): Espessura do ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por PO.

Comparando os resultados de resistência de folha obtidos anteriormente nos dois tratamentos com os dados de espessura dos filmes apresentados nas Figuras 52(a) e 52(b), verificamos que os valores de resistência de folha apresentam uma tendência (de aumento) inversamente proporcional aos valores de espessuras (de diminuição). Essa diminuição foi maior no tratamento utilizando *Água-Régia com banho ultra-sônico* e este tratamento apresentou para um tempo de 40 minutos, uma variação da resistência de folha de até 150% se compararmos com a amostra sem tratamento.

Relacionando as amostras com *Água-Régia* tratadas por 40 minutos, encontramos para as amostras tratadas *com o banho ultra-sônico* uma diminuição na espessura de $\approx 60\%$ e *sem ultra-som* de $\approx 30\%$, enquanto que para o *Plasma de Oxigênio* apresentou uma diminuição de $\approx 10\%$, para o mesmo tempo de tratamento.

A diminuição dos valores de espessuras e aumento nos valores de resistências de folha é explicada pela relação:

$$R_{\text{folha}} = R_{\text{resist}} / T_h \quad (1)$$

Onde R_{folha} é a resistência de folha, R_{resist} é a resistividade e T_h é a espessura.

Para as amostras tratadas por *Água-Régia com banho ultra-sônico* acima de 40 minutos, não foi possível obter os registros das medições devido às espessuras se tornarem tão finas a ponto de impossibilitar as medições de espessura pela limitação do próprio Perfilômetro.

*R. F. Bianchi*²⁰⁹ realizou experimentos com *Água-Régia* em filmes de *ITO* e também encontrou diminuição nos valores de espessuras com aumento da rugosidade a partir dos 20 minutos.

Essa diminuição encontrada nas espessuras dos filmes contribui para o aumento da resistividade, que conseqüentemente, influencia na tensão de limiar dos dispositivos como veremos no item 4.1.3.

*P. Damlin, et al.*²¹⁰ também realizaram tratamentos de *Água-Régia* sobre filmes de *ITO* para a fabricação de *PLEDs* e concluíram com análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que este tratamento causa danos sobre a superfície dos filmes ao verificar o surgimento de ilhas de polímeros sobre os *TCOs* tratados. Essa mudança no comportamento acabou prejudicando a reprodutibilidade na fabricação dos dispositivos verificada pelas curvas tensão vs. corrente.

*G. Y. Kim, et al.*²¹¹ também realizaram tratamento de *Plasma de Oxigênio* e verificaram diminuição das espessuras e aumento da resistência de folha. Com análise de Espectroscopia de Elétron *Auger* (AES) constataram que a quantidade de Sn no *ITO* diminuiu e aumentou a concentração de oxigênio na superfície do filme, lembrando que as propriedades elétricas dos filmes de *ITO* são obtidas devido haver vacâncias de oxigênio existentes no óxido de índio (In_2O_3).

Como há diminuição de Sn na superfície muito maior que oxigênio gerado pelo plasma, há menor quantidade de elétrons doadores no filme, portanto, a resistividade elétrica do filme aumenta.

4.1.3 – EFEITO HALL

Na Tabela 6(a) estão apresentados os resultados das medições de Efeito *Hall* (mobilidade de portadores de carga, resistividade elétrica e densidade de portadores de carga) de *Água-Régia com e sem banho ultra-sônico* e na Tabela 6(b) resultados com *Plasma de Oxigênio*.

Em todos os tratamentos foi utilizando o *ITO Displaytech* de $15 \Omega/\square$, com cinco medições sobre a superfície de cada amostra analisada e uma sem tratamento foi utilizada como referência.

Tabela 6(a): Resultados de Efeito Hall com ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por AR: com e sem banho ultra-sônico:

<u>Técnica de Tratamento</u>	<u>Tempo de Tratamento (minutos)</u>	<u>Mobilidade de Portadores de Carga ($cm^2/V.s$)</u>	<u>Densidade de Portadores de Carga ($10^{20}.cm^{-3}$)</u>	<u>Resistividade Elétrica ($10^4. \Omega.cm$)</u>
<i>Água-Régia (com banho ultra-sônico)</i>	10	33 ± 1	7 ± 0	2 ± 0
	20	34 ± 4	7 ± 0	2 ± 0
	30	32 ± 0	8 ± 0	3 ± 0
<i>Água-Régia (sem banho ultra-sônico)</i>	10	32 ± 1	10 ± 0	2 ± 0
	20	33 ± 0	11 ± 0	2 ± 0
	30	35 ± 1	10 ± 0	2 ± 0
	40	34 ± 1	12 ± 0	2 ± 0
	50	34 ± 1	10 ± 0	2 ± 0
Sem Tratamento		39 ± 1	10 ± 0	2 ± 0

Tabela 6(b): Resultados de Efeito Hall com ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por PO:

<u>Técnica de Tratamento</u>	<u>Tempo de Tratamento (minutos)</u>	<u>Mobilidade de Portadores de Carga ($cm^2/V.s$)</u>	<u>Densidade de Portadores de Carga ($10^{20}.cm^{-3}$)</u>	<u>Resistividade Elétrica ($10^4. \Omega.cm$)</u>
<i>Plasma de Oxigênio (Reator do LME)</i>	10	37 ± 4	9 ± 1	2 ± 0
	30	27 ± 6	7 ± 0	3 ± 1
	40	40 ± 1	8 ± 0	2 ± 0
	70	43 ± 13	6 ± 1	3 ± 0
	90	51 ± 13	3 ± 1	3 ± 0
Sem Tratamento		39 ± 1	10 ± 0	2 ± 0

A condução no filme de *ITO* ocorre devido aos portadores de cargas livres estarem disponíveis no interior do material em duas diferentes formas: átomos de estanho substituem átomos de índio gerando um elétron livre²¹² e vacâncias de oxigênio atuando com dois elétrons doadores²¹³.

No tratamento com *Plasma de Oxigênio*, o íon de oxigênio com energia pode colidir com muita força sobre a superfície dos filmes afetando a estrutura do filme, reduzindo o número de vacâncias e aumentando a resistividade dos filmes. Essa explicação pode justificar a mudança ocorrida nos valores de resistividades elétricas das amostras tratadas com *Plasma de Oxigênio* apresentadas na Tabela 6(b).

A temperatura causada pelos choques dos átomos de oxigênio intersticiais também pode causar uma mudança na condutividade elétrica reduzindo o número de armadilhas e variando a mobilidade²¹⁴. A variação da mobilidade de portadores de carga pode ser compensada pela variação da densidade de portadores, que também causa conseqüentemente diminuição da resistividade e que pode ser explicado pela fórmula da condutividade:

$$\sigma = N \cdot \mu \cdot e_{\text{let}} \quad (2)$$

Onde: N é a concentração de portadores de carga; μ é a mobilidade de portadores de carga; e_{let} é a carga do elétron.

O aumento da resistividade elétrica nas amostras tratadas com *Água-Régia* pode ser atribuído à permanência de oxigênio na rede cristalina²¹⁵ além da corrosão que acabou ocorrendo no filme.

J. S. Kim, et al. relataram que é preferível obter aumento na densidade de portadores de carga que aumento na mobilidade de portadores de carga de modo a obter a mesma resistividade no *TCO*.

Esses mesmos pesquisadores em outro estudo²¹⁶ indicaram que nos tratamentos com *Plasma de Oxigênio*, a diminuição da mobilidade de portadores de carga é um ótimo indicativo de que houve um aumento do número de defeitos no filme e que o bombardeamento de íons de oxigênio afeta a energia estrutural do *ITO* aumentando o número de defeitos neutros ou ionizados capaz de espalhar os portadores de cargas. Em nossos resultados, constatamos uma diminuição dos valores de mobilidade de portadores de carga apenas nas amostras tratadas com *Água-Régia*.

4.1.4 – ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO UV-VIS

Na Figura 53(a) estão apresentados os resultados de transmitância para cada amostra tratada por *Água-Régia com banho ultra-sônico* e na Figura 53(b) estão apresentados os resultados de transmitância para cada amostra tratada por *Plasma de Oxigênio*.

Em todos estes tratamentos foi utilizado o *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$, com uma medição sobre a superfície de cada *TCO* analisado e uma amostra sem tratamento foi utilizada como referência.

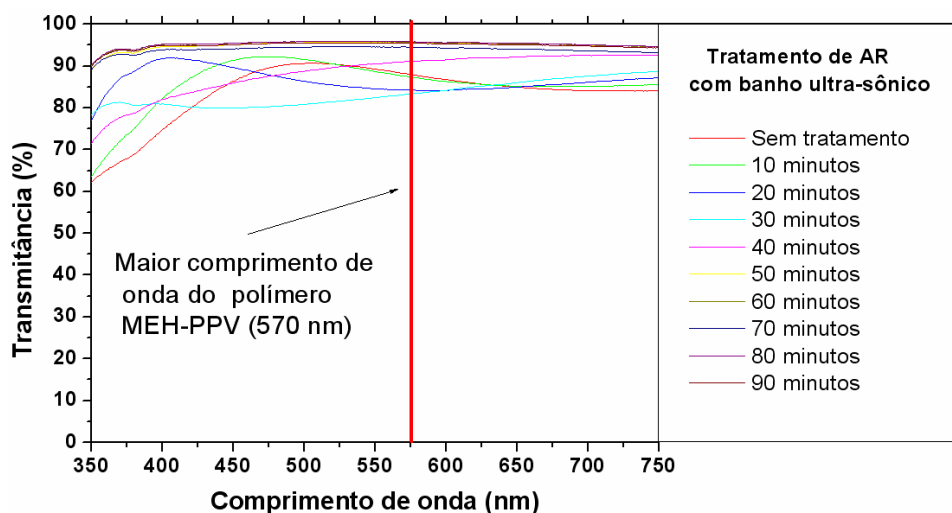


Figura 53(a): Curvas de transmitância vs. comprimento de onda do ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por AR com banho ultra-sônico.

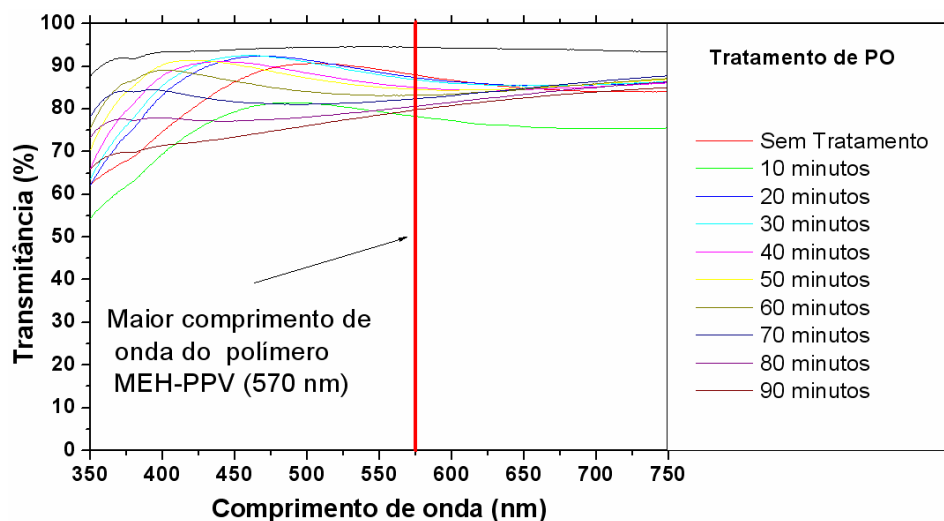


Figura 53(b): Curvas de transmitância vs. comprimento de onda do ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por PO.

Com base na Figura 53(a), verificamos que a transmitância média para as amostras de ITO tratadas por *Água-Régia com banho ultra-sônico* foi de $\approx 89\%$, enquanto que na Figura 53(b) para as amostras de ITO tratadas com *Plasma de Oxigênio*, o valor médio da transmitância foi de $\approx 86\%$ para ambos os tratamentos averiguados no pico de maior emissão do polímero MEH-PPV.

Nas amostras tratadas com *Água-Régia* constatamos também que há maior aumento da transmitância em 90 minutos de tratamento. Como observado anteriormente, a espessura diminui com o aumento do tempo de tratamento tornando o filme mais transparente devido à corrosão, portanto, aumentando a sua transparência.

Porém, como os valores de transmitâncias obtidos ficaram com valores acima dos 80% (como é citado pela literatura), podemos dizer que os resultados encontrados foram satisfatórios.

4.1.5 – CURVAS DE CORRENTE VS. TENSÃO DOS DISPOSITIVOS

Para a fabricação de dispositivos, foram utilizados os seguintes parâmetros de processos, conforme descritos na Tabela 7, a seguir:

Tabela 7: Parâmetros de processos para a deposição do polímero emissivo:

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Cura (Anneling) (tempo / temperatura)	Espessura média do filme formado (nm)
<i>Primeira Etapa</i>	MEH-PPV (Fabricado pela Sigma-Aldrich)	5	3000	60	60 min. / 50 °C	200

Nas próximas Figuras serão apresentados os resultados de tensão vs. corrente para os dispositivos fabricados com *ITO/MEH-PPV/Al*.

A Figura 54(a), apresentará dispositivos utilizando filmes de *ITO* tratados por *Água-Régia sem banho ultra-sônico* incluindo uma amostra sem tratamento, na Figura 54(b) *com banho ultra-sônico* e na Figura 54(c) por *Plasma de Oxigênio*.

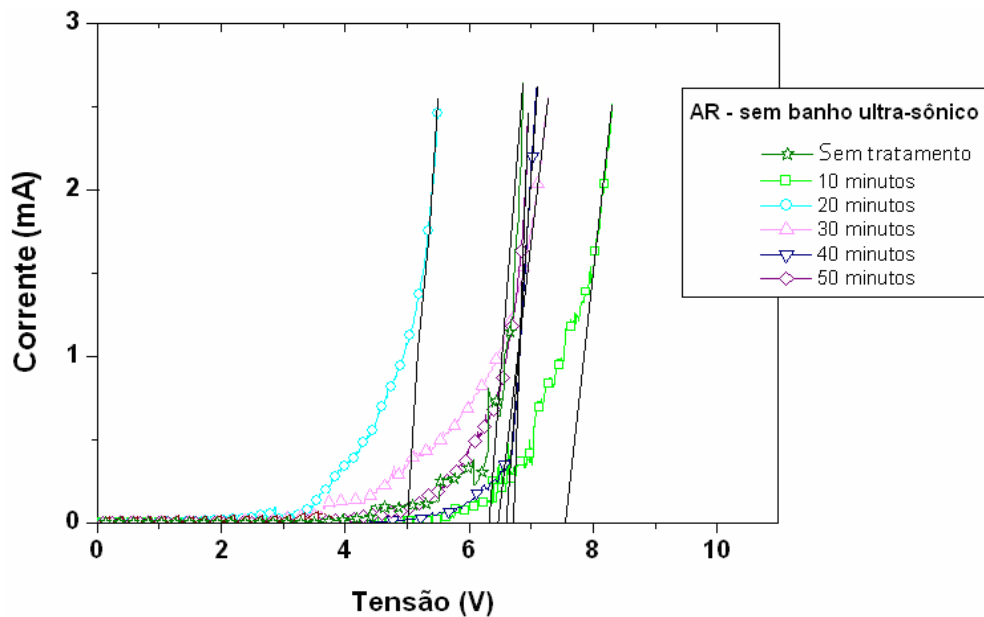


Figura 54(a): Curvas de I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ sem tratamento e tratado por AR sem banho ultra-sônico.

Com base nas retas tangentes às curvas corrente vs. tensão dos dispositivos, obtivemos a tensão de limiar (ou *threshold* como também é definido na literatura²¹⁷ ou ainda tensão *turn-on* de corrente elétrica) não só nestes, mas também em todas as curvas, corrente vs tensão de todos os dispositivos montados neste trabalho. Para os dispositivos com ITOs tratados por *Água-Régia sem banho ultra-sônico* apresentados na Figura 54(a), verificamos que para a corrente elétrica de $\approx 2 \text{ mA}$, a menor tensão de limiar foi encontrada com ITO tratado com 20 minutos, apresentando $\approx 5 \text{ V}$.

Aumentando o tempo de tratamento para 30, 40 e 50 minutos, encontramos tensões de limiar mais elevadas, sendo que a máxima tensão de limiar foi de $\approx 7,5 \text{ V}$ ocorrendo para a amostra tratada com 10 minutos.

Nesses resultados podemos dizer que, ocorreram algumas variações nas tensões de limiar encontradas e que essas variações se limitaram em uma faixa estreita de tensão de limiar de somente $\approx 2,5 \text{ V}$, comparado entre a menor e maior tensão de limiar obtida.

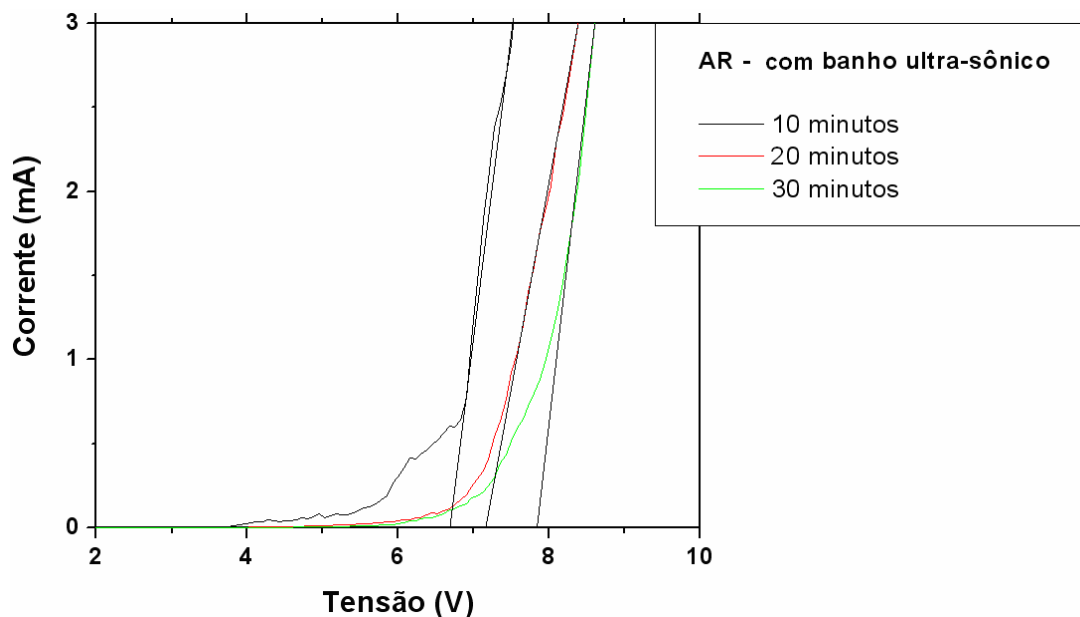


Figura 54(b): Curvas de I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ tratado por AR com banho ultra-sônico.

Com as retas tangentes às curvas corrente vs. tensão, dos dispositivos com *ITOs* tratado por *Água-Régia com banho ultra-sônico* apresentados na Figura 54(b), verificamos que para a mesma corrente elétrica de ≈ 2 mA, encontramos menor tensão de limiar com o *ITO* tratado por 10 minutos apresentando $\approx 6,5$ V.

Aumentando o tempo de tratamento, ou seja, para amostra tratada em 30 minutos, verificamos um valor mais elevado de tensão de limiar com ≈ 8 V.

Nesses resultados podemos dizer que, ocorreram algumas variações nas tensões de limiar encontradas e que essas variações se limitaram em uma faixa estreita de tensão de limiar de somente $\approx 1,5$ V, comparado entre a menor e maior tensão de limiar obtida.

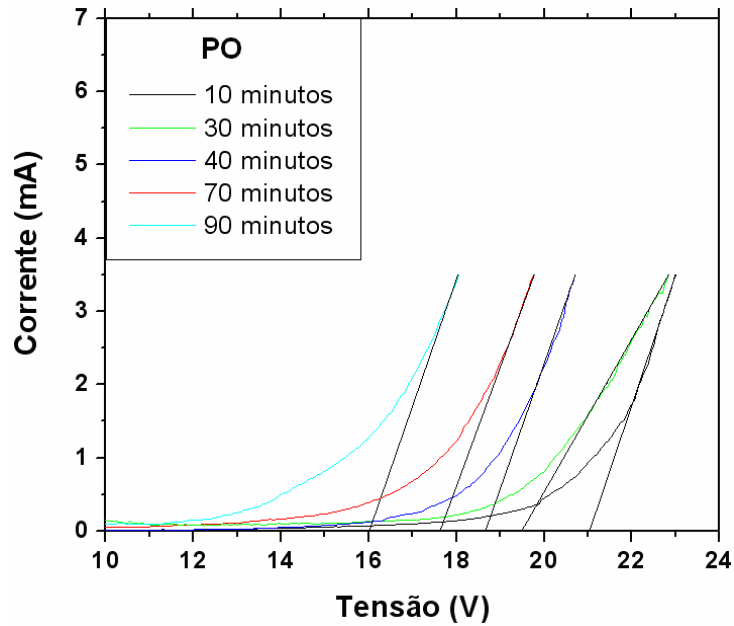


Figura 54(c): Curvas de I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ tratado por PO.

Com as retas tangentes às curvas corrente vs. tensão, dos dispositivos com *ITOs* tratado por *Plasma de Oxigênio* apresentados na Figura 54(c), verificamos que para a corrente elétrica de ≈ 3 mA, a menor tensão de limiar foi encontrada com *ITO* tratado em 90 minutos apresentando ≈ 16 V, enquanto que, com maior tempo de tratamento, ou seja com 10 minutos, encontramos o valor de ≈ 21 V. Não foi possível obtermos a curva de tensão vs. corrente para a amostra sem tratamento.

Comparando o menor valor de tensão de limiar entre *Água-Régia sem banho ultrassônico* e *Plasma de Oxigênio*, verificamos que o tratamento de AR apresentou valores menores de tensão de limiar.

Mesmo não obtendo a curva de diodo polimérico emissor de luz para a amostra sem tratamento comparando entre as curvas obtidas pelo tratamento com *Plasma de Oxigênio*, verificamos que o tratamento de *Plasma de Oxigênio* diminuiu o desempenho dos dispositivos *PLEDs*.

Neste caso, constatamos menor tensão de limiar do *PLED* para a amostra de *ITO* tratada com 90 minutos, muito diferente dos menores tempos de tratamentos que têm sido encontrados na literatura^{218,219,220} mesmo utilizando outras arquiteturas de dispositivos.

Com esses resultados, verificamos que mesmo com o tempo de tratamento de 90 minutos, ainda não foi suficiente para apresentar uma tensão de limiar mínima no desempenho nos dispositivos.

Possivelmente o incremento de oxigênio sobre as superfícies dos *ITOs* com o aumento do tempo de tratamento acaba melhorando o transporte de lacunas, ocorrendo portanto, maior injeção de portadores no interior do polímero melhorando seu mecanismo de condução e diminuindo a tensão de limiar dos dispositivos.

Nos três tratamentos anteriores, foram apresentados resultados para *PLEDs* que apresentaram alguma luminância.

4.2 – SEGUNDA ETAPA

Nesta *Segunda Etapa*, apresentaremos os resultados das medições de caracterizações elétrica e óptica realizados com os filmes de *FTO da Asahi* com resistência de folha de $15 \Omega/\square$ e da *UFPR* com resistência de folha de $20-50 \Omega/\square$. A estrutura dos dispositivos utilizada nesta etapa foi *FTO da Asahi*, polímero emissivo de *MEH-PPV* e catodo de alumínio e para o *FTO da UFPR*, *HTL* de *PEDOT:PSS*, polímero emissivo de *OC₁C₁₀-PPV* e catodo de alumínio.

As técnicas de tratamentos utilizadas foram:

- *Plasma de Oxigênio* com reator *RIE: FTO da Asahi e UFPR*;
- *Água-Régia sem banho ultra-sônico: FTO da UFPR*.

As amostras sem tratamento estão representadas pela sigla ST para o tempo de tratamento igual a zero minuto.

Para as amostras tratadas com *Plasma de Oxigênio*, utilizaremos a sigla PO e *Água-Régia*, a sigla AR.

4.2.1 – RESISTÊNCIA DE FOLHA

Na Figura 55(a) estão apresentados os resultados de resistências de folha do *FTO da Asahi* utilizando tratamento de *Plasma de Oxigênio*. Na Figura 55(b) estão apresentados os resultados com *Plasma de Oxigênio* e na Figura 55(c) resultados com *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, ambos utilizando o *FTO da UFPR*.

Em todos os tratamentos foram realizadas trinta e quatro medições sobre a superfície de cada *TCO* sendo que utilizamos uma amostra para cada tempo de tratamento com o *FTO da Asahi* e três amostras para cada tempo de tratamento com o *FTO da UFPR*. No tratamento de *FTO da Asahi*, utilizamos uma amostra sem tratamento como referência.

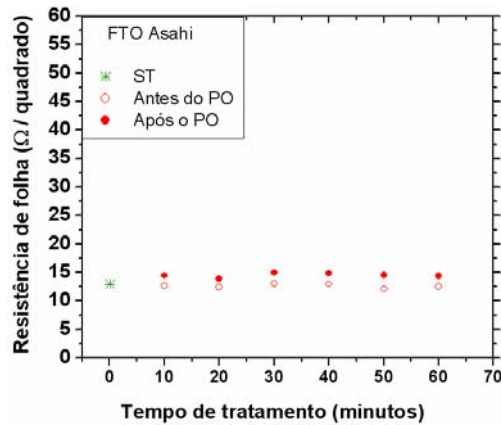


Figura 55(a): Resistência de folha do FTO da Asahi sem tratamento e tratado por PO.

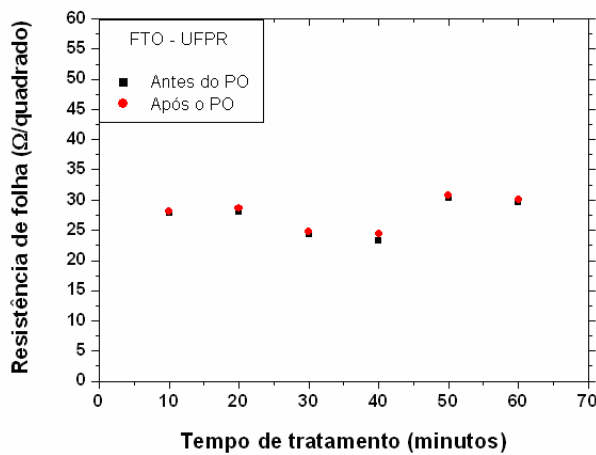


Figura 55(b): Resistência de folha do FTO da UFPR antes e após o tratamento de PO.

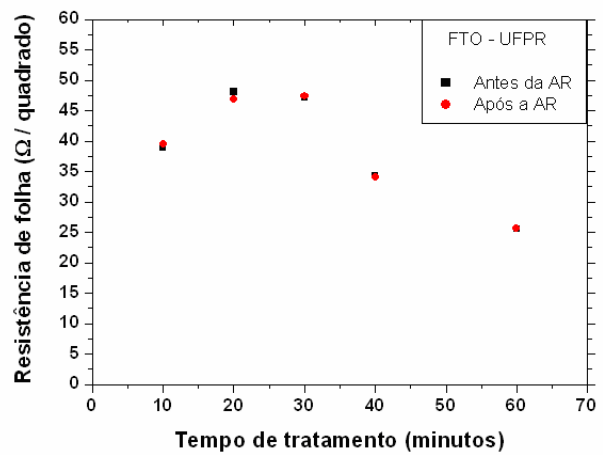


Figura 55(c): Resistência de folha do FTO da UFPR antes e após o tratamento de AR sem banho ultra-sônico.

Nos resultados de resistência de folha das amostras de *FTO da Asahi* tratadas com *Plasma de Oxigênio*, verificamos um aumento máximo de 17 % para 50 minutos de tratamento, comparando com a amostra sem tratamento.

A explicação mais provável da pouca variação encontrada nos valores de resistência de folha do *FTO da Asahi* comparada aos filmes de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ analisados na *primeira etapa*, talvez seja devido à estabilidade dos filmes de *FTO*, que apresentaram maior resistência ao ataque físico.

Para o tratamento de *Plasma de Oxigênio* nas amostras de *FTO da UFPR*, verificamos um aumento máximo de 5% na amostra antes e após o tratamento com o tempo de 40 minutos enquanto que para as amostras tratadas com *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, um aumento máximo de pouco mais de 1% foi encontrado para a amostra tratada com o tempo de 50 minutos.

Uma observação que se destaca é a variação da resistência de folha entre todas as amostras de *FTO da UFPR* mesmo antes dos tratamentos. Veremos a seguir no item 4.2.2, também uma grande variação nos valores de espessura encontrados entre as próprias amostras (mesmo antes dos tratamentos).

Outra observação é em relação ao tratamento de *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, dessa vez a diluição em 20 partes de água afetou menos que os filmes de *FTO*, diferentemente como ocorreram nos filmes de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ utilizados na *primeira etapa*.

O crescimento dos valores de resistência de folha no caso das amostras tratadas por *Plasma de Oxigênio*, muito possivelmente também pode ser atribuído a mesma fina camada de oxigênio de poucos ângstrons (como ocorre nos filmes de *ITO*) que é formada sobre a superfície do *FTO* quando tratado.

4.2.2 – ESPESSURA

Na Figura 56(a) estão apresentados os resultados de resistências de folha do *FTO da Asahi* utilizando tratamento de *Plasma de Oxigênio*. Na Figura 56(b) estão apresentados os resultados com *Plasma de Oxigênio* e na Figura 56(c) resultados com *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, ambos utilizando o *FTO da UFPR*.

Em todos os tratamentos foram realizadas três medições sobre a superfície de cada TCO sendo que utilizamos uma amostra para cada tempo de tratamento com o FTO da Asahi e duas amostras para cada tempo de tratamento com o FTO da UFPR. No tratamento de FTO da Asahi, utilizamos uma amostra sem tratamento como referência.

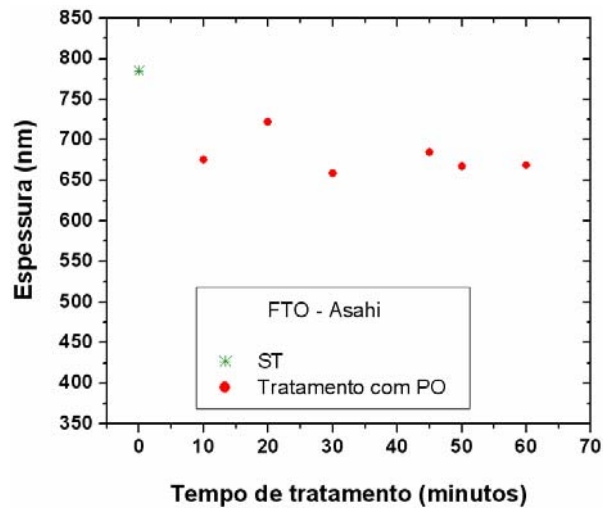


Figura 56(a): Espessura do FTO da Asahi sem tratamento e tratado por PO.

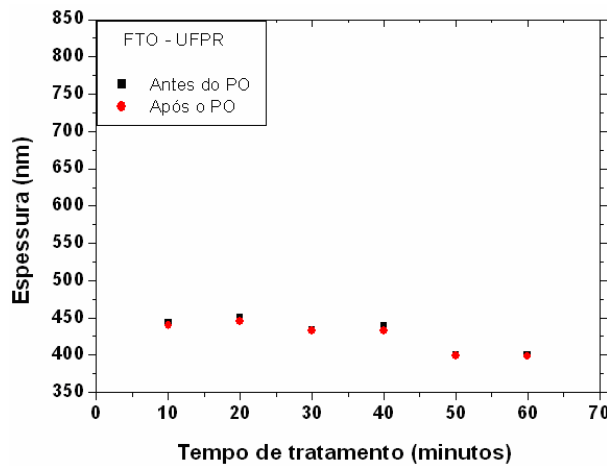


Figura 56(b): Espessura do FTO da UFPR da UFPR antes e após o tratamento de PO.

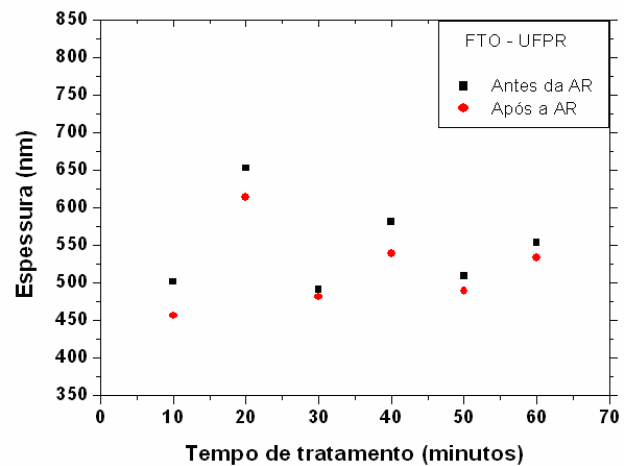


Figura 56(c): Espessura do FTO da UFPR antes e após o tratamento de AR sem banho ultra-sônico.

De modo geral, podemos dizer também que as espessuras dos filmes foram influenciadas pelos tratamentos apresentando reduções menores com o tratamento de *Água-Régia* sem banho ultra-sônico nos filmes de FTO da UFPR.

Para os *FTOs* tratados com *Plasma de Oxigênio*, essa diminuição pode ter sido causada pelo bombardeamento dos íons de oxigênio²²¹, como também ocorreram nos filmes de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ utilizados na *primeira etapa*.

Nos filmes de *FTO da Asahi*, encontrados uma diminuição mínima de $\approx 8 \%$ para a amostra tratada com 20 minutos e diminuição máxima de $\approx 16 \%$ para 30 minutos de tratamento, ambos os resultados foram comparados com a amostra sem tratamento. Como nessas amostras não foram realizadas medições de espessuras antes dos tratamentos, os valores em porcentagem não podem ser considerados com muita precisão.

Nos filmes de *FTO da UFPR* tratados *Plasma de Oxigênio*, verificamos uma diminuição dos valores de espessura que não ultrapassou $\approx 1\%$ para as medições antes e após a cada tempo de tratamento, enquanto que nas amostras tratadas por *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, essa margem foi muito maior apresentando uma variação mínima de $\approx 2\%$ para a amostra tratada com 30 minutos e máxima de $\approx 9\%$ para a amostra tratada com 10 minutos, antes e após cada tempo de tratamento.

O gráfico representado na Figura 57 a seguir, representa uma cópia fiel de um espectro obtido por perfilometria de um “degrau”, com filme de *FTO da Asahi* sobre o substrato vidro. No círculo vermelho está representado um “vale” que se forma entre a interface filme/vidro durante o processo de decapagem de parte do *TCO*. Esse comportamento se repetiu em algumas amostras, quando utilizamos uma fita adesiva para o mascaramento do *TCO*.

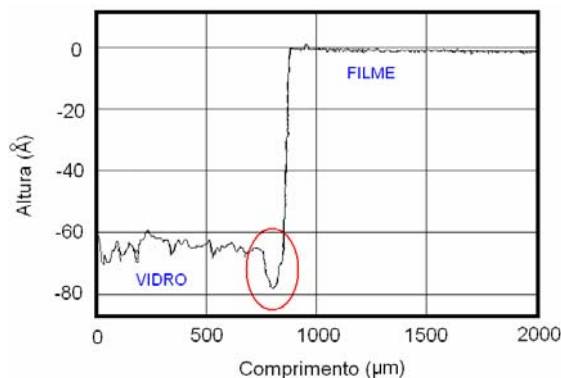


Figura 57: Ilustração fiel de um espectro obtido por perfilometria de um filme de *FTO da Asahi*.

Como a fita adesiva pode deixar resíduos sobre os *TCOs* ou a criação desses defeitos próximos a interface filme/substrato, esse método de decapagem foi abandonado. Ao invés de utilizarmos a fita adesiva como mascaramento de parte do *TCO*, foram buscados outros métodos alternativos, como o método tradicional utilizado em microeletrônica, com a aplicação de fotorresiste e exposição à luz ultravioleta seguidamente da corrosão do *TCO* ou também com esmalte usados em unhas que são resistentes ao ataque do HCl e do pó de zinco.

4.2.3 – EFEITO HALL

A seguir na Tabela 8(a), serão apresentados os resultados de Efeito *Hall* (mobilidade de portadores de carga, resistividade elétrica e densidade de portadores de carga) do *FTO da Asahi* tratado com *Plasma de Oxigênio* e na Tabela 8(b), os resultados com *FTO da UFPR* tratados com *Plasma de Oxigênio* e *Água-Régia sem banho ultra-sônico*. Em todas as amostras foram utilizadas cinco medições sobre cada superfície de *TCO* analisado.

Para o *FTO da Asahi* foi utilizado uma amostra para cada tempo de tratamento incluindo a amostra sem tratamento e nos *FTOs da UFPR* tratados por *Água-Régia sem banho ultra-sônico* foram utilizadas três amostras e com *Plasma de Oxigênio* duas amostras, incluindo também duas amostras sem tratamento para referência para cada *TCO*.

Tabela 8(a): Resultados de Efeito Hall com FTO da Asahi sem tratamento e tratado por PO:

<i>Técnicas de Tratamento</i>	<i>Tempo de Tratamento (minutos)</i>	<i>Mobilidade de Portadores de Carga ($cm^2/V.s$)</i>	<i>Densidade de Portadores de Carga ($10^{20}.cm^{-3}$)</i>	<i>Resistividade Elétrica ($10^4.Ω.cm$)</i>
FTO Asahi <i>Plasma de Oxigênio</i>	10	25 ± 1	3 ± 1	1 ± 0
	20	63 ± 2	1 ± 0	1 ± 0
	30	21 ± 3	3 ± 0	1 ± 0
	40	28 ± 6	8 ± 2	1 ± 0
	50	29 ± 1	21 ± 1	1 ± 0
	60	32 ± 4	2 ± 0	1 ± 0
	Sem Tratamento	9 ± 6	47 ± 3	10 ± 0

Tabela 8(b): Resultados de Efeito Hall com FTO da UFPR sem tratamento, tratadas por PO e AR sem banho ultra-sônico:

<i>Técnica de Tratamento</i>	<i>Tempo de Tratamento (minutos)</i>	<i>Mobilidade de Portadores de Carga ($cm^2/V.s$)</i>	<i>Densidade de Portadores de Carga ($10^{20}.cm^{-3}$)</i>	<i>Resistividade Elétrica ($10^4.Ω.cm$)</i>
FTO UFPR <i>Água-Régia (sem banho ultra-sônico)</i>	10	7 ± 1	5 ± 0	2 ± 0
	20	5 ± 1	5 ± 1	3 ± 1
	30	6 ± 1	5 ± 0	2 ± 1
	40	7 ± 1	6 ± 0	2 ± 0
	50	6 ± 2	6 ± 1	2 ± 1
	60	11 ± 4	5 ± 1	1 ± 0
FTO UFPR <i>Plasma de oxigênio</i>	10	20 ± 7	3 ± 1	1 ± 0
	20	26 ± 7	2 ± 1	1 ± 0
	30	26 ± 8	3 ± 1	1 ± 0
	40	25 ± 14	4 ± 1	1 ± 0
	50	22 ± 7	3 ± 1	1 ± 0
	60	14 ± 4	4 ± 1	1 ± 0
	Sem Tratamento	19 ± 4	3 ± 1	1 ± 0

Verificamos através da Tabela 8(a), que a amostra sem tratamento em comparação com as amostras tratadas por *Plasma de Oxigênio* utilizando o *FTO da Asahi* aumentos nos valores de mobilidade de portadores de carga e diminuição nos valores densidade com diminuição também da resistividade.

Nos resultados da Tabela 8(b), utilizando *FTO da UFPR* com *Água-Régia* sem banho *ultra-sônico*, encontramos o inverso que ocorreu nas amostras de *FTO da Asahi*, ou seja, diminuição da mobilidade e aumento da densidade de portadores de carga com aumento também da resistividade.

Ainda utilizando o *FTO da UFPR* com *Plasma de Oxigênio* verificamos uma diminuição da mobilidade e variação da densidade deixando praticamente constante os valores de resistividade.

Como nos experimentos realizados na *primeira etapa* utilizando filmes de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ tratados por ambas as técnicas, ocorreram variações nos valores de mobilidade de portadores de carga e também de densidade de portadores de carga, essas variações podem ser explicadas pelas diminuições dos valores de espessura dados pela relação²²² citada no item 4.1.

O excesso de átomos de Flúor desocupados na rede cristalina do *FTO* contribui para o aumento na concentração de portadores de carga livres, mas aumentando a concentração de oxigênio na superfície do filme (como ocorre no tratamento de *Plasma de Oxigênio*), haverá aumento do número desses portadores livres e o filme começa diminuir a sua resistência de folha, bem como a sua resistividade elétrica. Este fato parece ser mais evidenciado nas amostras de *FTO da Asahi* que da *UFPR*, ambos tratados por *Plasma de Oxigênio*.

Com a variação da resistividade elétrica, há variações nos valores de densidade ou na mobilidade de portadores de carga, para que haja uma compensação entre o aumento ou diminuição entre estas duas grandezas.

Assim como *J. S. Kim, et al.* relataram, é preferido obter maior densidade que aumento na mobilidade de portadores de carga, quando se obtém a mesma resistividade elétrica em amostras de *ITO*. Esse mesmo aspecto também pode ser muito provável em filmes de *FTO*.

*A. S. Gilmore, et al.*²²³ e *Jianping Xi.*²²⁴ fabricaram filmes de *FTO* utilizando a técnica de *APCVD* (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) e também encontraram valores de densidade (na mesma ordem de grandeza que encontramos) variando também os valores de mobilidade de portadores de carga.

A quantidade de flúor misturado ao óxido de estanho contribui na alteração dos parâmetros elétricos dos filmes averiguados pela técnica de Efeito *Hall*, observados por *E. Elangovan et al.*²²⁵, bem como as transmitâncias nos filmes de *FTO*. Como os filmes de *FTO da UFPR* mesmo antes dos tratamentos, já apresentavam resistividades (e transmitâncias) muito diferentes umas das outras amostras, esse fator dificulta encontrar a mais notável contribuição dos métodos de tratamento pela técnica de Efeito *Hall*, tornam-se difícil uma análise mais conclusiva. Neste sentido, a técnica de Efeito *Hall* acaba detectando essa variabilidade dos resultados, que também se mistura com o efeito da limpeza causado pelos tratamentos.

4.2.4 – ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO UV-VIS

A seguir, serão apresentados os resultados de transmitância para cada amostra de: *FTO da Asahi* tratada por *Plasma de Oxigênio* na Figura 58(a), *FTO da UFPR* tratado por *Plasma de Oxigênio* na Figura 58(b) e *FTO da UFPR* tratada por *Água-Régia sem banho ultra-sônico* na Figura 58(c). Em todos os tratamentos foi utilizada uma medição sobre a superfície de cada *TCO* analisado e uma amostra sem tratamento foi utilizada como referência.

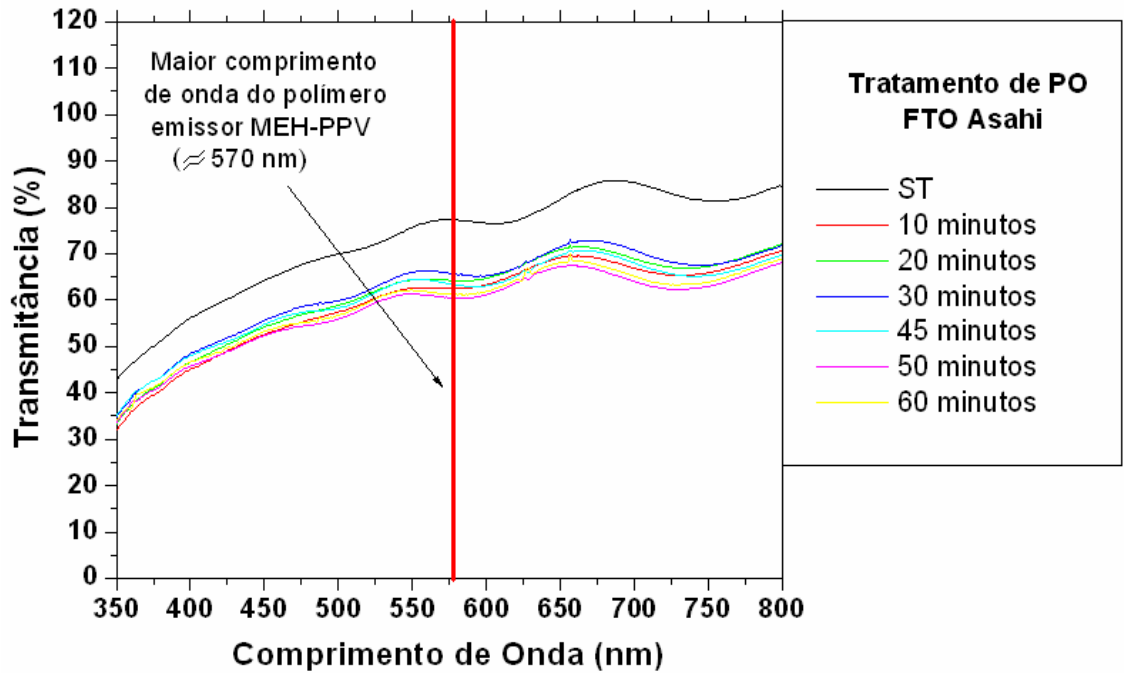


Figura 58(a): Curvas de transmitância vs. comprimento de onda do FTO da Asahi sem tratamento e tratado por PO.

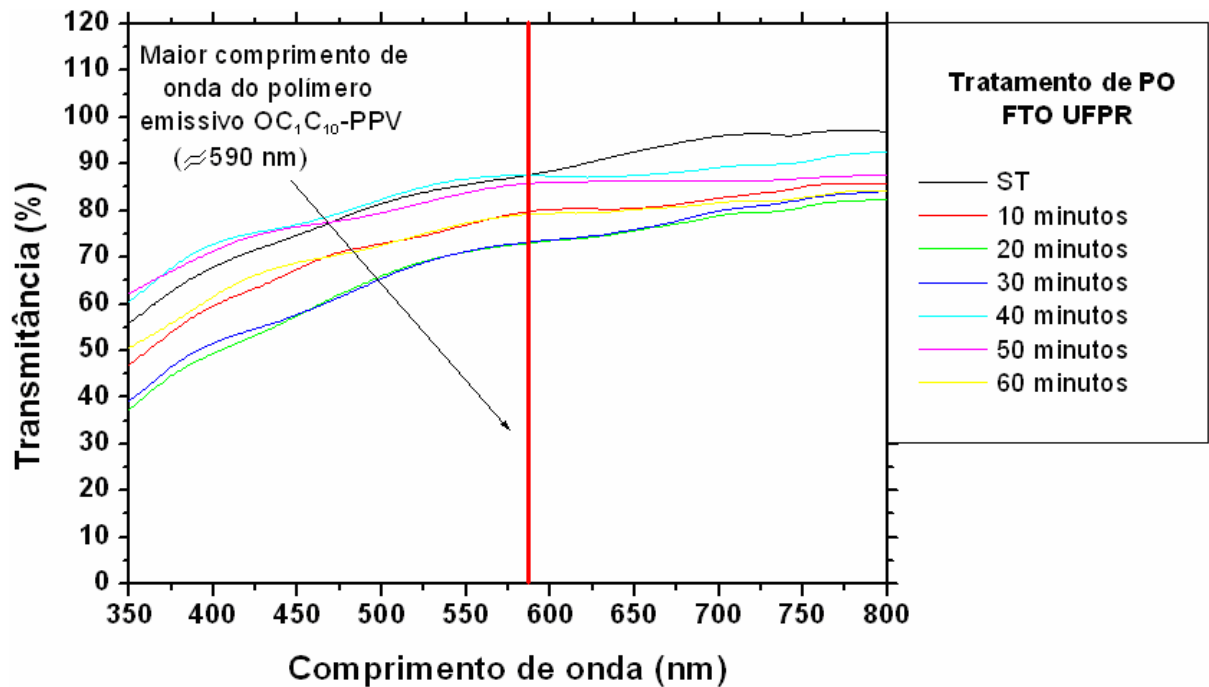


Figura 58(b): Curvas de transmitância vs. comprimento de onda do FTO da UFPR sem tratamento e tratado por PO.

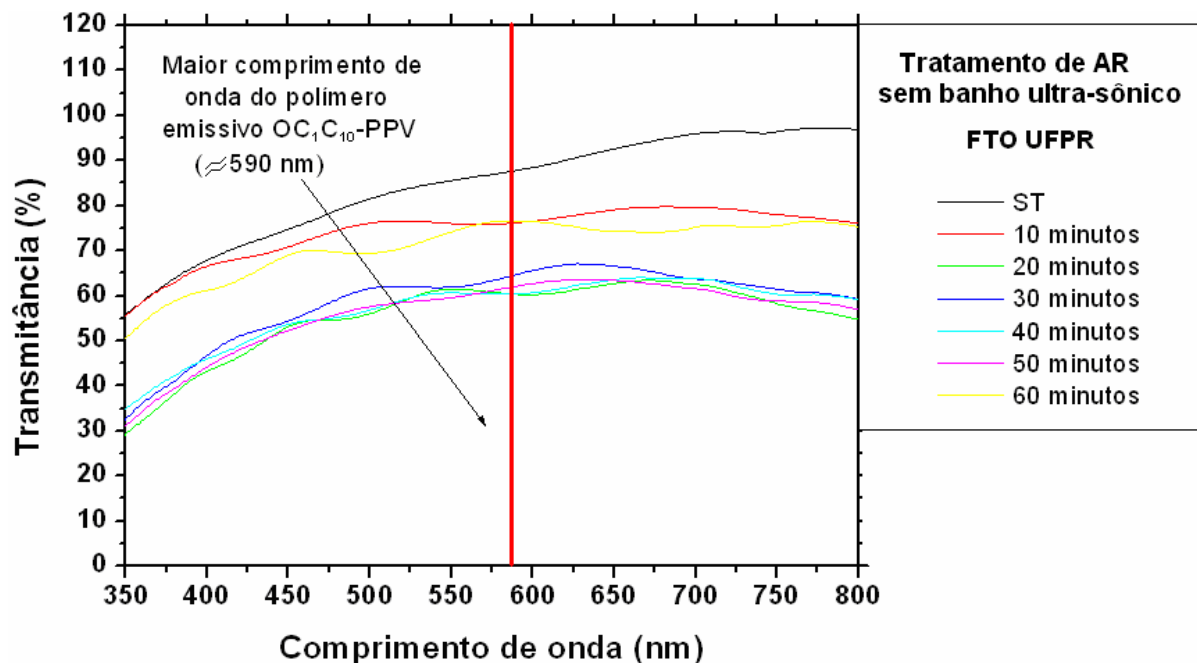


Figura 58(c): Curvas de transmissância vs. comprimento de onda do FTO da UFPR sem tratamento e tratado por AR sem banho ultra-sônico.

Os valores de transmissâncias para as películas de *FTO da Asahi* tratadas com *Plasma de Oxigênio*, em relação ao maior pico de emissão do *MEH-PPV*, apresentaram valores de 77% para a maior e 60% para a menor transmissância.

Nas amostras de *FTO da UFPR* tratadas por *Plasma de Oxigênio*, em relação ao maior pico de emissão do *OC₁C₁₀-PPV*, verificamos valores de 88% para a maior e 73% para a menor transmissância e nas amostras tratadas com *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, verificamos 87% para a maior e 60% para a menor transmissância. Essa análise significa uma variabilidade maior encontrada nos valores de transmissância pelas amostras tratadas por *Água-Régia sem banho ultra-sônico*.

Verificamos transmissâncias menores nesses filmes de *FTOs* comparados com os filmes de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ utilizados na *primeira etapa*, e essa diferença na transmissância foi mais acentuada nos filmes de *FTO da Asahi* que da *UFPR*.

Como já dissemos, a dopagem com flúor ao óxido de estanho diminui as transmitâncias dos filmes, com isso, a coloração dos filmes torna-se mais opaca, porém esses valores estão muito próximos aos encontrados por *A. Romeo, et al.*²²⁶ que fabricaram filmes de *FTO* para utilizações em células solares, assim como resultados também encontrados por *E. Elangovan, et al.*.

Mesmo antes dos tratamentos, visualmente pode-se perceber que as amostras de *FTO* são menos transparentes e principalmente nas amostras de *FTO da UFPR* era possível verificarmos transparências diferentes, ou seja, já apresentavam uma grande variação o que também explica as grandes variações encontradas nas suas espessuras e resistência de folha.

Outro fato importante na transmitância é o coeficiente de absorção dos *TCOs*:

$$\alpha = (\ln I / I_0) / d \quad (3)$$

Onde: I é a intensidade da luz transmitida de um material; I_0 é a intensidade da luz incidente no material; α é o coeficiente de absorção do material e d é a espessura.

Como d (espessura do filme e substrato) é praticamente constante, a relação das grandezas I e I_0 podem aumentar ou diminuir inversamente proporcional ao valor de α . Por exemplo, como os tratamentos tendem variar a rugosidade superficial das amostras de acordo com o tipo de tratamento, maior será o coeficiente de absorção α dos filmes, diminuindo a relação $\ln I / I_0$, o que justifica as variações nos valores de transmitâncias encontrados.

4.2.5 – AFM (MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA)

A seguir, nas Figuras de 59(a) até 59(e), serão apresentadas imagens de *AFM* para as amostras de *FTO da UFPR* tratadas por *Plasma de Oxigênio e Água-Régia sem banho ultrassônico*. Em cada *FTO* foi realizada uma medição sobre a área de 15 x 15 μm de superfície incluindo a amostra sem tratamento.

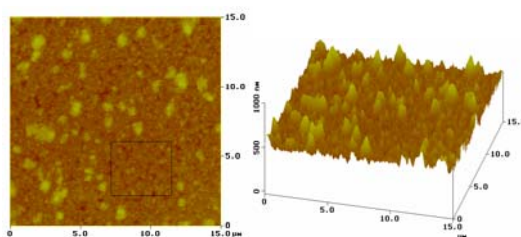


Figura 59(a): Imagem de AFM da superfície de FTO da UFPR para a amostra sem tratamento.

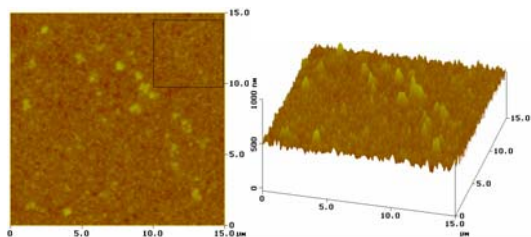


Figura 59(b): Imagem de AFM da superfície de FTO da UFPR tratado por 10 minutos de PO.

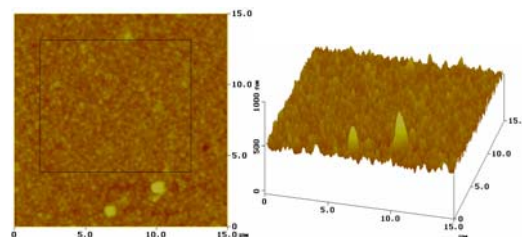


Figura 59(c): Imagem de AFM da superfície de FTO da UFPR tratado por 60 minutos de PO.

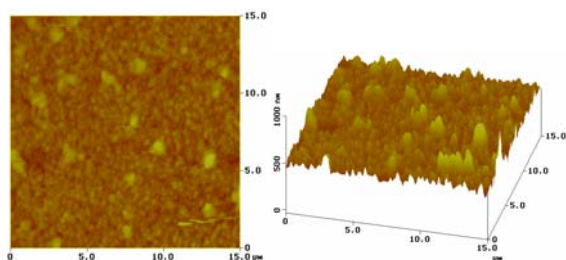


Figura 59(d): Imagem de AFM da superfície de FTO da UFPR tratado por 10 minutos de AR.

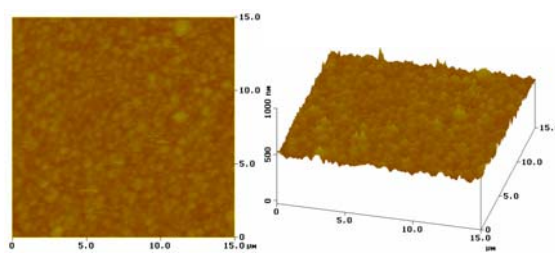


Figura 59(e): Imagem de AFM da superfície de FTO da UFPR tratado por 60 minutos de AR.

Os valores das rugosidades das amostras estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de rugosidades para as amostras de FTO da UFPR sem tratamento e tratadas com Plasma de Oxigênio e Água-Régia sem banho ultra-sônico:

<i>Técnicas de Tratamento</i>	<i>Tempo de Tratamento (minutos)</i>	<i>Rugosidade (nm)</i>
<i>FTO da UFPR tratado com Água-Régia sem banho ultra-sônico</i>	10	37
	60	19
<i>FTO da UFPR tratado com Plasma de Oxigênio</i>	10	27
	60	32
<i>Sem Tratamento</i>		42

Podemos dizer que houve modificações nas rugosidades das amostras tratadas tanto tratadas com *Plasma de Oxigênio* quanto de *Água-Régia sem banho ultra-sônico* com a variação do tempo em relação à amostra sem tratamento.

Para as amostras tratadas com *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, verificamos que nos primeiros 10 minutos, ocorreu uma diminuição da rugosidade, deixando o filme mais plano e com o aumento do tempo de tratamento até 60 minutos essa diminuição foi permanecendo. Nos *TCOs* tratados por *Plasma de Oxigênio*, é conhecido que a colisão causada pelo bombardeamento dos íons de oxigênio sobre as superfícies dos filmes causa diminuição nas espessuras aumentando a rugosidade²²⁷, ou seja, se o filme inicialmente é muito rugoso, nos primeiros 10 minutos verificamos que houve diminuição da rugosidade, porém com o aumento do tempo de tratamento, a superfície é continuamente atacada pelos íons de oxigênio formando novamente uma superfície mais rugosa.

O fato da amostra sem tratamento apresentar rugosidade com valor mais elevado, pode ser pelo motivo de que essa amostra tenha sido escolhida de forma aleatória dentre as muitas amostras com outros valores.

4.2.6 – CURVAS DE CORRENTE VS. TENSÃO DOS DISPOSITIVOS

Para a fabricação de dispositivos utilizando o *FTO da Asahi*, os parâmetros de processos estão descritos na Tabela 10(a) e para dispositivos utilizando *FTO da UFPR* na Tabela 10(b)

Tabela 10(a): Parâmetros de processos para a deposição do polímero emissivo para os dispositivos com FTO da Asahi:

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Cura (Anneling) (tempo / temperatura)	Espessura média do filme formado (nm)
<i>Primeira Etapa</i>	MEH-PPV (Fabricado pela Sigma-Aldrich)	5	3000	60	60 min. / 50 °C	200

Tabela 10(b): Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL e emissivo para os dispositivos com FTO da UFPR:

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Anneling) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Segunda Etapa	PEDOT:PSS <i>Egtron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	3000	30	10 min. / 100 °C	80
	OC ₁ C ₁₀ - PPV (Fabricado pela <i>Covion</i>)	7	3000	60	120 min. / 50 °C	190

Na próxima Figura 60(a), serão apresentados os resultados de tensão vs. corrente para os dispositivos fabricados com *FTO da Asahi* tratados por *Plasma de Oxigênio*, com arquitetura *FTO/MEH-PPV/Al*. Na Figura 60(b), serão apresentados resultados de dispositivos utilizando filmes de *FTO da UFPR* tratados por *Plasma de Oxigênio*, com arquitetura *FTO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al* e na Figura 60(c), apresentará dispositivos utilizando filmes de *FTO da UFPR* tratados por *Água-Régia sem banho ultra-sônico* com arquitetura *FTO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al*, em ambos os resultados, uma amostra sem tratamento foi utilizada para comparação dos resultados.

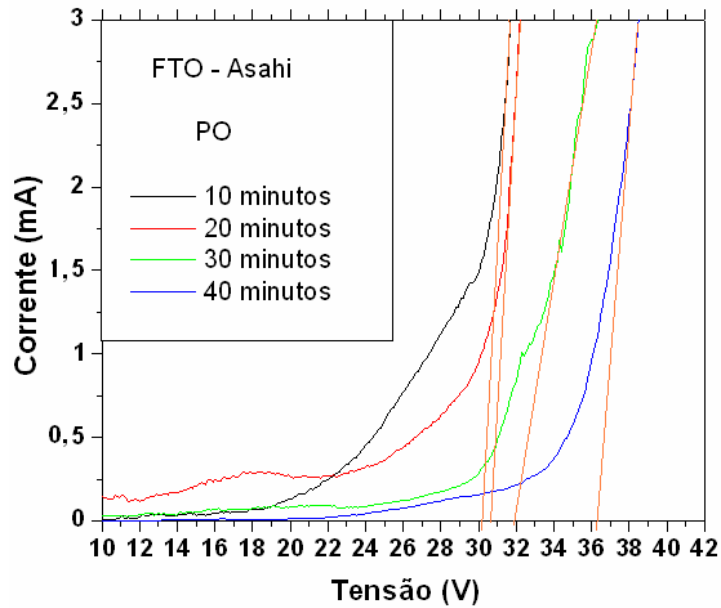


Figura 60(a): Curvas de I vs. V para dispositivos com FTO da Asahi tratado com PO.

Com base nas retas na cor laranja tangentes às curvas corrente vs. tensão dos dispositivos com *FTO da Asahi* tratado por *Plasma de Oxigênio*, verificamos que para a região linear de ≈ 2 mA, a menor tensão de limiar encontrada para o tempo de tratamento de 10 minutos apresentando uma tensão de limiar de ≈ 30 V, seguida da amostra de 20 minutos com $\approx 30,5$ V, amostra de 30 minutos com ≈ 32 V e amostra de 40 minutos com ≈ 36 V, ou seja, apresentando uma faixa de tensão de limiar de ≈ 6 V entre a menor e a mais elevada.

Essas curvas com aumento do tempo de tratamento e também aumento da tensão de limiar, apresentaram um comportamento inverso às amostras de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ da primeira etapa também tratadas com *Plasma de Oxigênio*. Além de ser utilizado TCOs diferentes nas duas etapas, estes dispositivos foram encapsulados em ambiente de argônio. Possivelmente essa mudança nas tensões de limiar também se deva ao fato de que nesses dispositivos, utilizamos *OC₁C₁₀-PPV* como polímero emissor ao invés de *MEH-PPV* (utilizado nos dispositivos da primeira etapa)

Outra possibilidade seja que o incremento de oxigênio causado pelo *Plasma* sobre as películas de *FTO* bloqueia a passagem dos portadores (lacunas) para o interior do polímero emissivo e outro fato é que os filmes de *FTO* são menos sensíveis a tratamentos de limpeza, portanto menos susceptíveis à oxidação²²⁸.

Na Figura 60(b), serão apresentados os resultados de tensão e corrente para o *FTO da UFPR* tratados com *Plasma de Oxigênio*, com a arquitetura: *FTO da UFPR/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al* incluindo uma amostra sem tratamento.

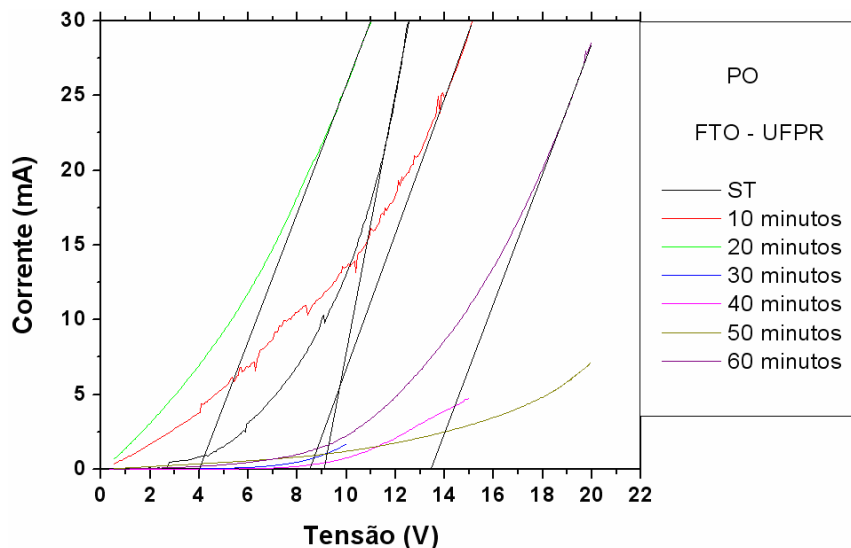


Figura 60(b): Curvas de I vs. V para dispositivos com FTO da UFPR sem tratamento e tratado por PO.

Com base nas retas tangentes na cor preta das curvas corrente vs. tensão dos dispositivos com *FTO da UFPR* tratado por *Plasma de Oxigênio*, verificamos que na região linear de ≈ 25 mA, a menor tensão de limiar foi encontrada com *FTO* tratado em 20 minutos com ≈ 4 V, enquanto que a maior tensão de limiar foi apresentada para a amostra de 60 minutos com $\approx 13,5$ V, ou seja, apresentando uma faixa de tensão de limiar de $\approx 9,5$ V entre a menor e a mais elevada tensão.

Possivelmente todo esse comportamento se deva às desuniformes causadas pelas camadas, tanto de *HTL*, quanto do polímero emissivo de *OC₁C₁₀-PPV* formando diferentes campos elétricos, portanto, alterando as tensões de limiar.

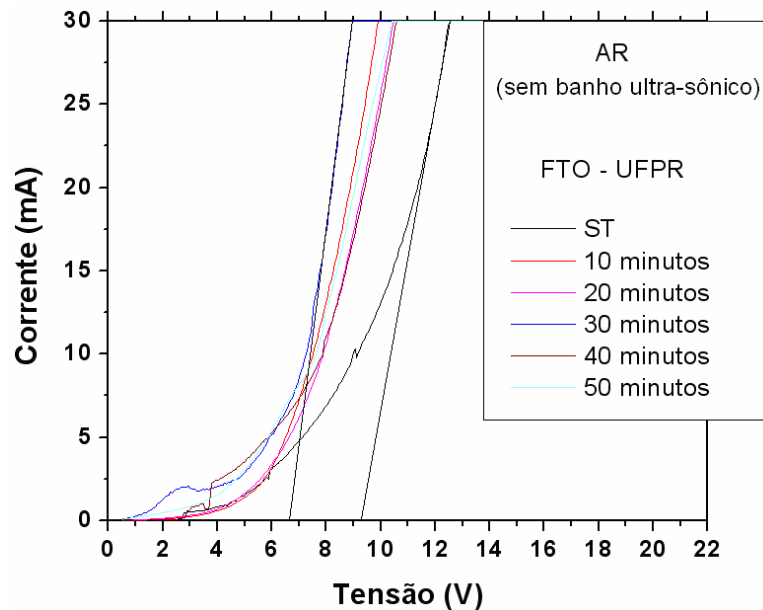


Figura 60(c): Curvas de I vs. V para dispositivos com FTO da UFPR sem tratamento e tratado por AR sem banho ultra-sônico

Com base nas retas tangentes na cor preta, às curvas corrente vs. tensão dos dispositivos com *FTO da UFPR* tratado por *Água-Régia sem banho ultra-sônico* apresentados na Figura 60(c), verificamos que na região linear de ≈ 25 mA a menor tensão de limiar foi encontrada para o tratamento de 30 minutos com $\approx 6,5$ V, enquanto que a maior tensão de limiar foi apresentada para a amostra de 60 minutos com $\approx 9,5$ V, ou seja, apresentando uma faixa de tensão de limiar de ≈ 3 V entre a menor e a mais elevada tensão de limiar, portanto, essa faixa apresentou ser menor que o tratamento com *Plasma de Oxigênio*.

Ainda neste gráfico da Figura 60(c), verificamos que qualquer amostra tratada independente do tempo de tratamento, apresenta menor tensão de limiar em relação à amostra sem tratamento, além disso, foram obtidas maiores quantidades de curvas típicas de diodos poliméricos emissores de luz, quando comparado às curvas obtidas pelo tratamento de *Plasma de Oxigênio*.

Comparando ambas as técnicas de tratamentos com os *FTOs da UFPR*, verificamos que a utilização do *PEDOT:PSS*, ajudou a diminuir as tensões de limiar nos dispositivos em geral, mesmo não apresentando nenhuma tendência na tensão de limiar com os diferentes tempos de tratamentos. Foram construídos dispositivos com tratamento de *Plasma de Oxigênio* sem a camada de *PEDOT:PSS*, mas estes não apresentaram resultados significativos, além de operarem com tensões mais elevadas, reforçando a idéia de que a camada de *PEDOT:PSS* contribui muito no desempenho dos dispositivos juntamente com os tratamentos.

Outra observação importante é que utilizando *HTL* com *PEDOT:PSS*, obtivemos pelo menos um dispositivo aceso em cada lâmina (em um total de quatro dispositivos por lâmina).

Observamos que o dispositivo que apresenta menor tensão de limiar, não necessariamente seja o mesmo que apresenta maior quantidade de luminância, por esse motivo, nas Figuras 61(a) e (b), mostraremos dispositivos com *FTO da UFPR* sem tratamento e tratados com *Água-Régia sem banho ultra-sônico* que apresentou melhor desempenho (em questão de luminância, mesmo verificado apenas visualmente) alcançado com o tempo de tratamento de 20 minutos.

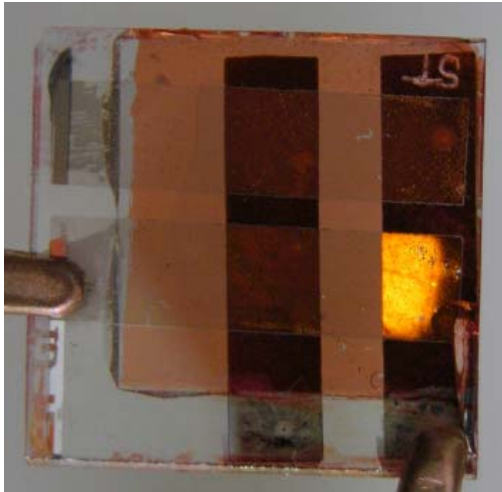


Figura 61(a): Dispositivo com FTO da UFPR sem tratamento.

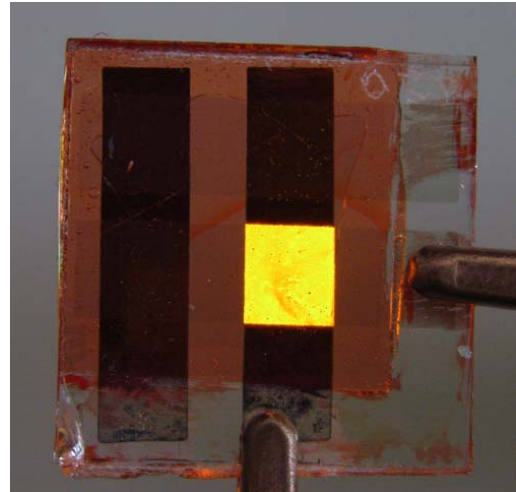


Figura 61(b): Dispositivo com FTO da UFPR tratado com 20 minutos por AR.

Mesmo visualmente verificamos uma diferença muito drástica na uniformidade da luminância comparando uma amostra de *FTO da UFPR* sem tratamento e uma amostra tratada com 20 minutos por *Água-Régia sem banho ultra-sônico*.

Observando mais próximo ambas as áreas dos dois dispositivos nas Figuras 62(a) e (b) para a amostra sem tratamento e tratada com 20 minutos de *Água-Régia sem banho ultra-sônico*, respectivamente, verificamos que a área ativa do dispositivo sem tratamento apresentou mais *darks spots* (pontos escuros) que a amostra tratada pela *Água-Régia*.

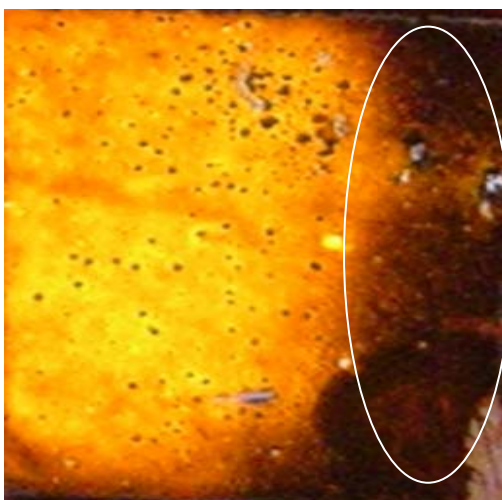


Figura 62(a): Área do dispositivo com FTO da UFPR sem tratamento.

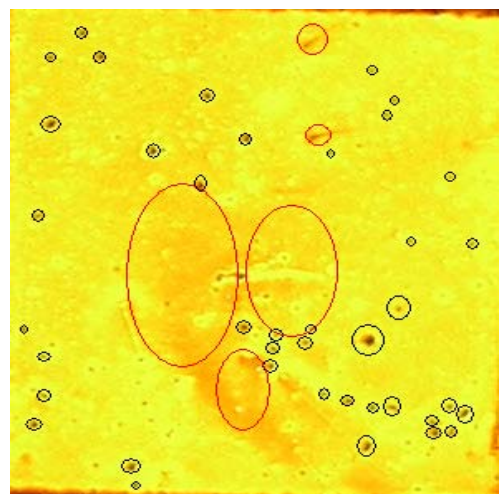


Figura 62(b): Área do dispositivo com FTO da UFPR tratado com 20 minutos por AR.

Os pontos pretos formados na amostra sem tratamento, possivelmente deva ser atribuído ao espalhamento desuniforme do polímero emissivo sobre a camada de *PEDOT:PSS* e a grande mancha escura devido à cola epóxi (em oval na cor branca). No dispositivo tratado com *Água-Régia*, acreditamos que para melhorar a emissão de luz dos dispositivos reduzindo pontos escuros (com círculos pretos) ou manchas (em círculos vermelhos) é necessário melhorar as etapas intermediárias para a montagem dos dispositivos, desde a preparação do polímero emissivo (como por exemplo, iniciar mais lentamente e aumentando gradativamente a velocidade de rotação do *spinner* espalhando melhor as camadas poliméricas), processo de filtragem para a retenção de particulados, parâmetros de processos de deposição e tempo de cura, além do processo de encapsulamento em ambiente completamente inerte de argônio ou nitrogênio. Dentre todos os dispositivos encapsulados, esses dispositivos com o *FTO da UFPR* foram os que apresentaram melhores resultados quanto à emissão da luminância além de um extenso tempo de vida e estabilidade sendo polarizado diversas vezes durante alguns meses. Algumas características importantes dos filmes de *FTO* em comparação aos filmes de *ITO* devem ser consideradas:

- ❖ Nos filmes de *FTO*, devido não haver o elemento químico índio na sua composição química (*como nos filmes de ITO*) possuem menores custos que os filmes de *ITO*.
- ❖ Como na rede cristalina dos filmes de *FTO* não há o elemento o químico índio, esse fato também ajuda a contribuir na explicação de que os dispositivos construídos com *FTO* obtiveram maiores tempos vida, uma vez que o índio assim como, o oxigênio e vapor de água (provenientes do ambiente) contribui na degradação das camadas poliméricas²²⁹.
- ❖ Os filmes de *FTO* são mais rugosos que os filmes de *ITO*²³⁰, por esse motivo a área superficial aumenta, contribuindo em melhor conformação das camadas poliméricas, melhorando a interface *TCO/polímero*.

4.3 – TERCEIRA ETAPA

1) Nesta *Terceira Etapa*, apresentaremos a medição de ozônio produzido por algumas lâmpadas em dois tipos de reatores.

2) A partir da lâmpada que gerou maior quantidade de ozônio, os *TCOs* foram tratados com medições de caracterizações elétricas e ópticas dos filmes de *ITO da Delta Technologies* com resistência de folhas de 4-8 Ω/\square , 30-60 Ω/\square , *ZnO da Universidade Nova de Lisboa* e com resistência de folha de 90-120 Ω/\square e *FTO da Flexitec* com resistência de folha de 6-8 Ω/\square .

Sobre todos os *TCOs* foi utilizada uma camada de *HTL* com *PEDOT:PSS* e algumas arquiteturas de dispositivos variando os polímeros emissivos (comercial e não-comercial) com catodos de alumínio.

A técnica de tratamento utilizada foi:

- *UV-Ozônio* com a montagem de um reator e lâmpada com maior produção de ozônio.

4.3.1 – ANÁLISE DE LÂMPADAS PARA GERAÇÃO DO OZÔNIO

Para a montagem definida de um reator de *UV-Ozônio*, com características muito próximas a equipamentos comerciais (e que possuem um custo elevado) utilizados em procedimento de limpeza sobre as superfícies dos *TCOs*, um novo modelo e metodologia de tratamento é proposto. Para atingirmos esse objetivo, foram montados dois reatores distintos com algumas lâmpadas, monitorando a quantidade de ozônio produzida por cada uma delas ao longo do tempo, obtendo a concentração de ozônio formada em unidades ppm.

Na primeira montagem de um reator, utilizamos sete lâmpadas distintas e na segunda montagem apenas uma lâmpada. Os procedimentos experimentais utilizados para medição da concentração de ozônio produzida por cada reator, foram descritos no item 2.3 do Segundo Capítulo. A Tabela 11 apresenta a concentração de ozônio medida utilizando-se o primeiro reator e a Tabela 12 apresenta o resultado com o segundo reator, de acordo com a característica de tipo de lâmpada testada.

Tabela 11: Características das lâmpadas e concentração de ozônio medida utilizando o primeiro reator:

Tipo de Lâmpada (marca)	Uso/Modelo	Potência (W)	Modificação	Concentração de Ozônio (ppm)
Light Express LE	Convencional/Tubular (T8)	15	Não	0
Quality 15W –	Convencional/Tubular (T8)	15	Não	0
K2 Xenônio	Farol de carro/Encaixe	35	Furos no invólucro externo	8
White Dove	Germicida/Tubular (T8)	15	Não	1
Quality – (luz negra)	Germicida/Tubular (T8)	15	Não	0
Light Express LE	Germicida/Tubular (T8)	15	Não	17
Ecolume	Germicida/Tubular (T8)	15	Não	42

Tabela 12: Características da lâmpada e concentração de ozônio medida utilizando o segundo reator:

Tipo de Lâmpada (marca)	Uso/Modelo	Potência (W)	Modificação	Concentração de Ozônio (ppm)
Sylvania	LVMAP/Rosca	400	Remoção do bulbo externo	63

Como a lâmpada de vapor de mercúrio a alta pressão (LVMAP) apresentou maior pico de concentração de ozônio produzido, esta lâmpada foi escolhida para ser utilizada nos processos de tratamento dos *TCOs*, como única fonte de *UV-Ozônio* na montagem de um reator para o prosseguimento deste trabalho. Para sabermos de modo definitivo o comportamento da concentração de ozônio e a temperatura sobre o porta-amostra desta lâmpada, oito medições foram realizadas ao longo do tempo, sendo que ambas as informações foram registradas de dois em dois minutos ao longo de 60 minutos. A cada dois minutos foi calculada a média aritmética da concentração de ozônio e da temperatura sobre o porta-amostra ao longo do tempo e os resultados são apresentados nas Figuras 63(a) e 63(b), respectivamente:

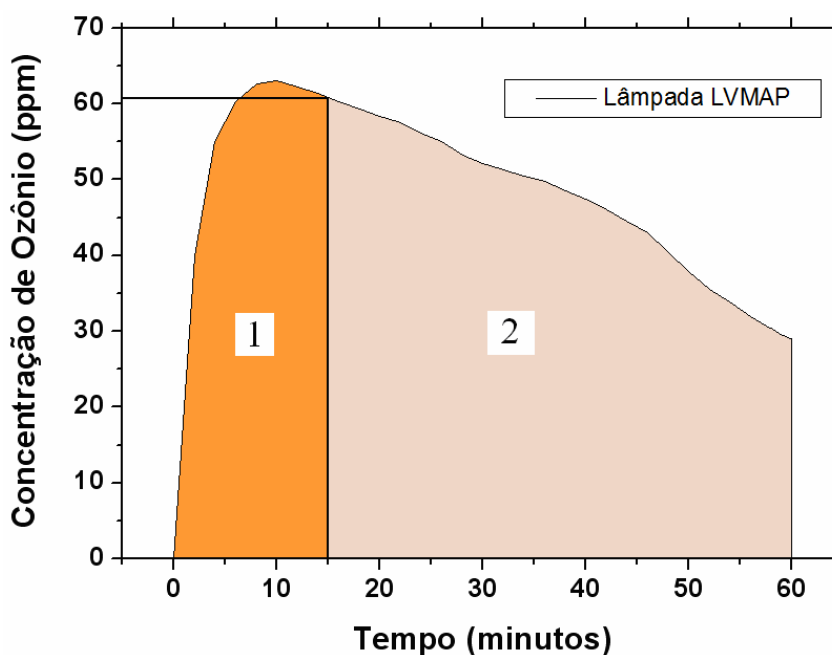


Figura 63(a): Concentração de ozônio vs. tempo para a lâmpada LVMAP.

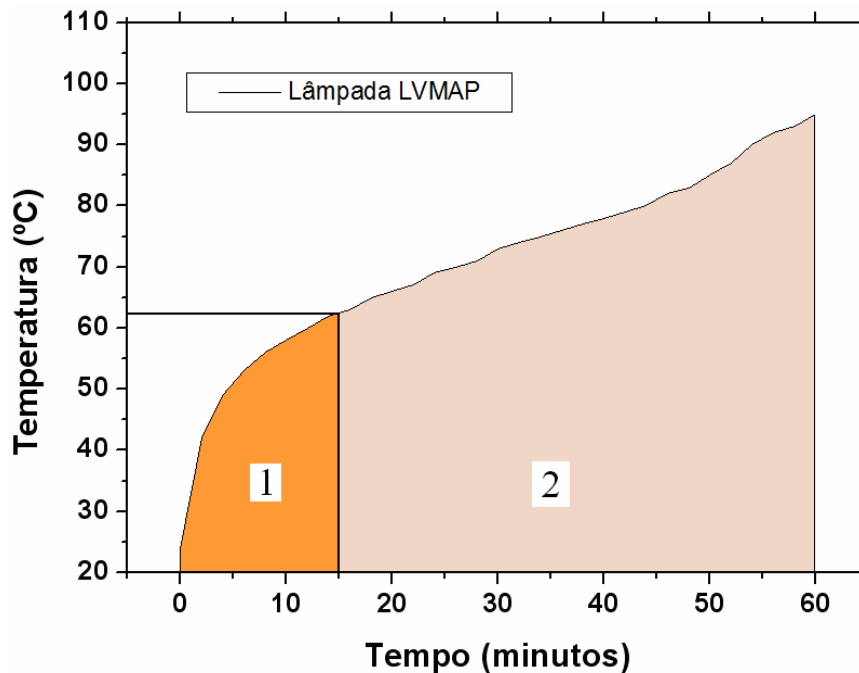


Figura 63(b): Temperatura vs. tempo para a lâmpada LVMAP.

De acordo com a Figura 63(a), verificamos que a máxima concentração de ozônio de ≈ 63 ppm foi atingida muito rapidamente (10 minutos) e após esse tempo, verificamos uma queda da concentração de ozônio em torno de 50% até o tempo final de 60 minutos. Muito provavelmente, essa queda se deva ao fato de que o oxigênio existente no interior do reator esteja sendo consumido pelo próprio processo de formação de ozônio, uma vez que o oxigênio não é repostado ao longo do processo (ciclo de *Chapman*²³¹).

Outras configurações na montagem do reator *UV-Ozônio* foram realizadas com o intuito de atingir maior concentração de ozônio. Os resultados estão apresentados no *Apêndice 5*.

De acordo com a curva de temperatura no porta-amostra ao longo do tempo, a lâmpada apresentou temperatura próxima à temperatura de lâmpadas germicidas de baixa pressão de mercúrio^{232,233}, mas isso só foi possível após a adaptação de ventiladores no reator.

Em outros experimentos (não reportados neste trabalho) utilizando o mesmo reator, mas sem ventilação, após 10 minutos já foram alcançadas temperaturas de ≈ 200 °C, podendo alcançar até ≈ 350 °C²³⁴ ao longo do tempo, mas possivelmente com essas temperaturas elevadas ocorrerá influência no tratamento diminuindo a produção do ozônio.

Nos próximos resultados, serão discutidos tratamento por *UV-Ozônio* com os diferentes *TCOs*, divididos em dois blocos distintos. No bloco 1, apresentaremos resultados com tempos maiores que 15 minutos e no bloco 2 resultados até 15 minutos, como foram divididas as regiões [1] e [2] nos gráficos apresentados pelas Figuras 63(a) e (b).

Bloco 1 – Tratamento de TCOs com UV-Ozônio por tempos acima que 15 minutos.

Serão apresentados a seguir, resultados com os seguintes tipos de *TCOs* e arquiteturas de dispositivos:

- **ITO (Delta Technologies)/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al;**
- **ZnO (Universidade Nova de Lisboa)/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Alq₃/Al;**
- **FTO (Flexitec)/PEDOT:PSS/(OC₁C₁₀-PPV+Alq₃)/Alq₃/Al;**

As amostras sem tratamento estão representadas pela sigla ST para o tempo de tratamento igual a zero minuto.

Para as amostras tratadas com *UV-Ozônio*, utilizaremos a sigla *UV-Ozônio*.

4.3.2 – RESISTÊNCIA DE FOLHA DO ITO DA DELTA

TECHNOLOGIES de 30-60 Ω/\square

Na Figura 64 estão apresentados os resultados de resistências de folha do *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square antes e após o tratamento com *UV-Ozônio*.

No tratamento foram escolhidas quatro amostras para cada tempo de tratamento e dezessete medições de resistência de folha sobre a superfície de cada *TCO*, utilizando a amostra sem tratamento como referência:

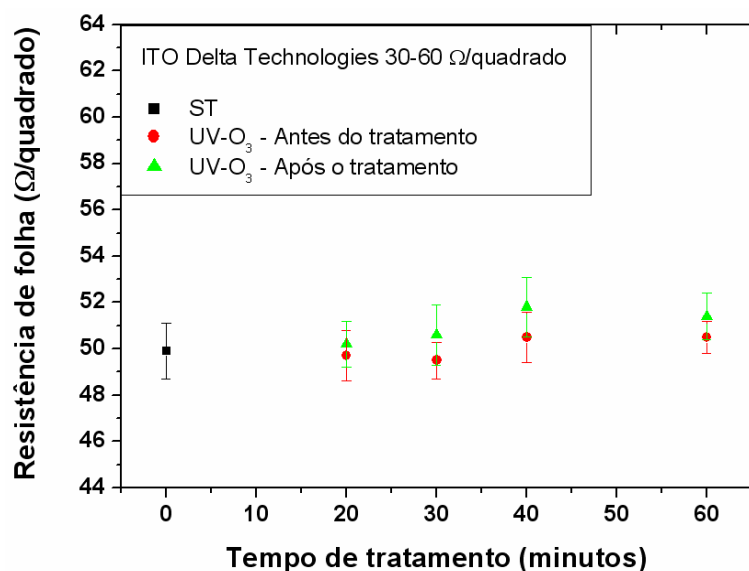


Figura 64: Resistência de folha vs. tempo de tratamento para amostra sem tratamento e tratadas com UV-Ozônio utilizando ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square .

Como verificamos na Figura 64, os valores da resistência de folha apresentaram uma pequena variação após o tratamento de *UV-Ozônio*. Essa pouca variação se deve ao fato de que no tratamento de *UV-Ozônio* não há fortes colisões de íons de oxigênio (como no tratamento por *Plasma de Oxigênio*) e nem ataques corrosivos (como no tratamento de *Água-Régia*)²³⁵ sobre a superfície do *TCO*, ambos os processos utilizados anteriormente, nas *Etapas* 1 e 2 deste trabalho.

Porém, há uma hipótese de que a variação encontrada nos valores de resistência de folha seja devido a uma fina camada de oxigênio isolante que é criada sobre a superfície dos filmes, como também ocorre no processo por *Plasma de Oxigênio* como citamos anteriormente (item 4.1).

Outro ponto importante, é que no tratamento de *UV-Ozônio* prevalece a interação química entre a fonte de luz e os filmes, diferentemente do que ocorre nos dois outros tratamentos anteriormente (*Plasma de Oxigênio* e *Água-Régia*), onde neles, além da própria interação química, há também interação física, tornando mais difícil a compreensão dos dados obtidos devido às grandes variações obtidas.

4.3.3 – ESPESSURA DO ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square

Na Figura 65, estão apresentados os resultados de espessuras do *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square utilizando o reator de *UV-Ozônio*.

No tratamento foram escolhidas quatro amostras para cada tempo de tratamento com seis medições de espessura sobre a superfície de cada *TCO*, utilizando a amostra sem tratamento como referência:

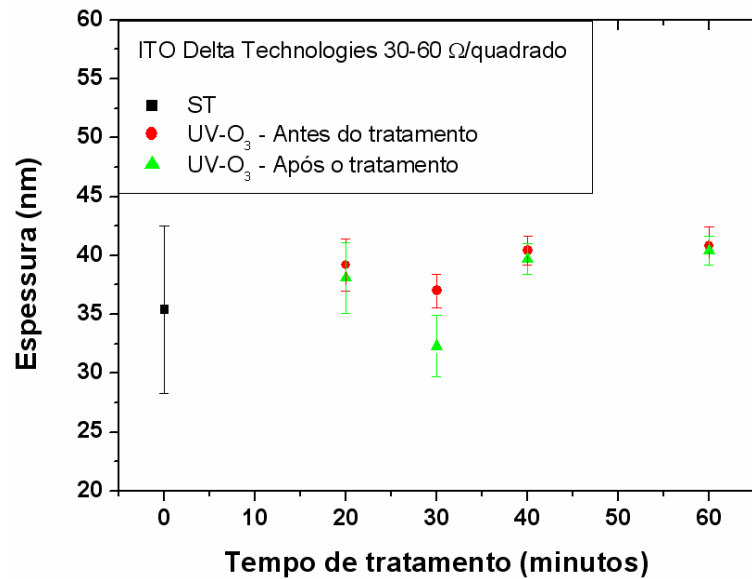


Figura 65: Espessura vs. tempo de para amostra sem tratamento e tratadas com UV-Ozônio utilizando ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square .

Com base nos resultados de espessura, verificamos que as medições das amostras tratadas com *UV-Ozônio* apresentaram pouca variação, porém se considerarmos a amostra sem tratamento como referência, verificamos que não ocorreu mudança alguma. Os desvios encontrados podem ser em relação às variações de diferentes espessuras encontradas na mesma amostra e também devido ao erro de leitura do próprio Perfilômetro.

Em comparação aos filmes de *ITO da Displaytech* de 15 Ω/\square sem tratamento utilizados na *primeira etapa*, verificamos que os filmes de *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square apresentaram valores muito menores de espessuras.

4.3.4 – EFEITO HALL DO ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square

Na Tabela 13, estão apresentados os resultados de medidas do Efeito *Hall* (mobilidade de portadores de carga, resistividade elétrica e densidade de portadores de carga) do *ITO da Delta Technologies* tratado com *UV-Ozônio*.

Em todas as amostras foram utilizadas seis medições sobre a superfície de cada *TCO* com quatro amostras para cada tratamento incluindo a amostra sem tratamento que foi utilizada como referência.

Tabela 13: Resultados de Efeito Hall com ITO da Delta Technologies de $30-60 \Omega/\square$ sem tratamento e tratadas por UV-Ozônio:

Técnicas de Tratamento	Tempo de Tratamento (minutos)	Mobilidade de Portadores de Carga ($cm^2/V.s$)	Densidade de Portadores de Carga ($10^{22}.cm^{-3}$)	Resistividade Elétrica ($10^{-4}. \Omega . cm$)
ITO – Delta Technologies $30-60 \Omega/\square$ UV-Ozônio	20	33 ± 2	11 ± 1	2 ± 0
	30	32 ± 0	13 ± 0	1 ± 0
	40	32 ± 2	11 ± 0	2 ± 0
	60	33 ± 2	10 ± 1	2 ± 0
	Sem Tratamento	33 ± 2	12 ± 2	2 ± 0

Pelos resultados das medições de Efeito *Hall*, verificamos que os filmes tratados não apresentaram nenhuma variação com o tempo de tratamento. Apenas constatamos uma dispersão entre os valores. Porém, quando comparamos esses dados, com as amostras de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ utilizadas na *Primeira Etapa* (com tratamentos de *Plasma de Oxigênio* (Tabela 6(a)) e *Água-Régia* (Tabela 6(b))), verificamos que os valores de densidade de portadores de carga, resistividade elétrica e mobilidade de portadores de carga, variaram muito. Essa mudança é causada pelas diferentes técnicas de tratamentos utilizadas, bem como, as duas qualidades dos *TCOs* de diferentes fabricantes.

Neste caso, verificamos novamente que o tratamento de *UV-Ozônio* propicia poucas mudanças físicas nas superfícies dos filmes e esta mudança está relacionada com a interação atômica ou molecular entre o ozônio produzido e as superfícies dos filmes. Como no tratamento de *UV-Ozônio* não ocorre ataque físico (choques entre íons e superfície como ocorre no *Plasma de Oxigênio*) e nem químico (acidez da solução como ocorre na *Água-Régia*), diminuindo essas duas variáveis, é possível encontrarmos com mais exatidão o melhor tempo de tratamento dos *TCOs*, no sentido de obtermos a menor tensão de limiar.

4.3.5 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS DO ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square

Na Figura 66, são apresentados os resultados de absorbância para cada amostra tratada por *UV-Ozônio*. Em todos os tratamentos foi utilizado o *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square , com uma medição sobre a superfície de cada *TCO* antes e após o tratamento. Uma amostra sem tratamento foi utilizada como referência.

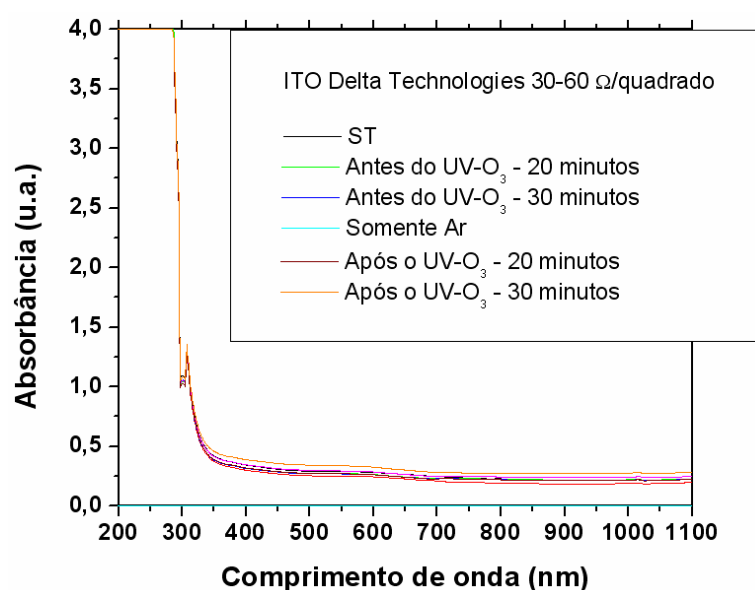


Figura 66: Absorbância vs. comprimento de onda para amostra sem tratamento e tratadas com UV-Ozônio utilizando ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square .

Com base nos resultados de absorvância foi verificado que os filmes de *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square não apresentaram nenhuma mudança significativa na faixa de comprimento de onda da luz visível (\approx 400 até 700 nm). Esse resultado é muito significativo, pois nos informa que não houve alteração na absorvância devido ao tratamento de *UV-Ozônio*.

4.3.6 – CURVA DE CORRENTE VS. TENSÃO DOS DISPOSITIVOS COM ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square

Para esta primeira fabricação de dispositivos utilizando tratamento de *UV-Ozônio* no *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square , foram utilizados os parâmetros de processos conforme descritos na Tabela 4.12:

Tabela 14: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL e emissivo para os dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square construídos na primeira fabricação com tratamento de UV-Ozônio.

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Cura (<i>Anneling</i>) (tempo / temperatura)	Espessura média do filme formado (nm)
<i>Terceira Etapa</i>	PEDOT:PSS <i>Baytron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	3000	30	10 min. / 100 °C	80
	OC ₁ C ₁₀ - FPV (Fabricado pela <i>Covion</i>)	7	3000	60	120 min. / 50 °C	190

Na Figura 67, estão apresentados os resultados de tensão e corrente para dispositivos construídos nesta primeira fabricação com o *ITO da Delta Technologies* de $30-60 \Omega/\square$ tratados por *UV-Ozônio*, com a arquitetura: *ITO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al* e na Figura 68 os resultados da intensidade da emissão luminosa com o comprimento de onda emitido pelo dispositivo. Nesta terceira etapa, esses dispositivos foram encapsulados com cola epóxi e vidro:

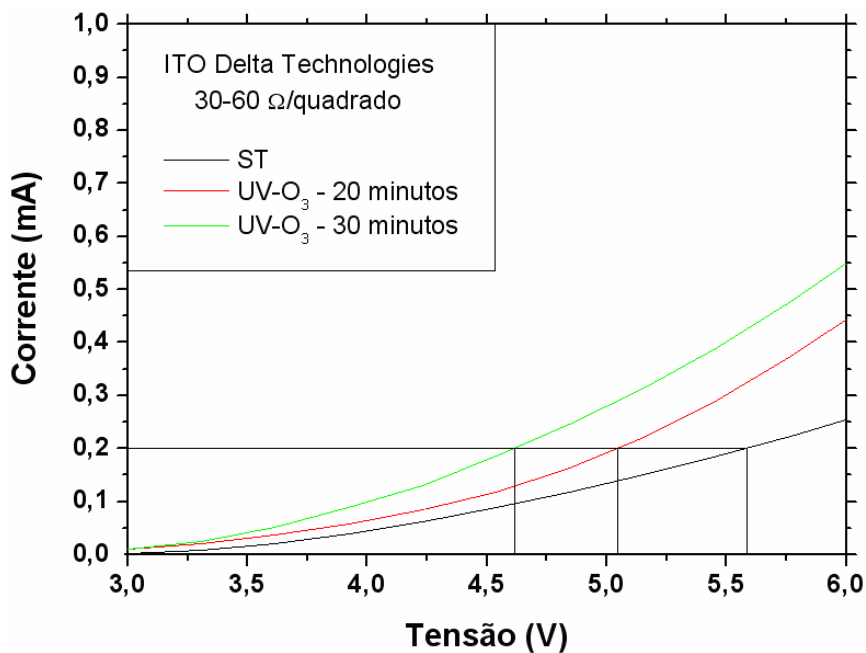


Figura 67: Curvas de I vs. V para amostra sem tratamento e tratadas com UV-Ozônio utilizando ITO da Delta Technologies de $30-60 \Omega/\square$ na primeira montagem.

Com base nas curvas da Figura, verificamos não ser possível obter as retas tangentes para maior precisão para a definição da tensão de limiar, porém fixando, por exemplo, uma corrente elétrica de 0,2 mA, encontramos menor tensão de limiar para a amostra tratada com 30 minutos apresentando um valor maior que 4,5 V, seguida da amostra tratada com 20 minutos com valor maior que 5 V e sem tratamento com valor maior que 5,5 V.

Neste caso, as amostras apresentaram uma determinada tendência de diminuição da tensão de limiar com aumento do tempo de tratamento. Esse resultado também foi confirmado pelo aumento da luminância para cada dispositivo e respectivo tempo de tratamento.

Nesses mesmos dispositivos, foram aplicados 15 V e corrente máxima de 10 mA sobre a área ativa de 9 mm². A seguir na Figura 68, apresentamos os resultados de intensidade luminosa.

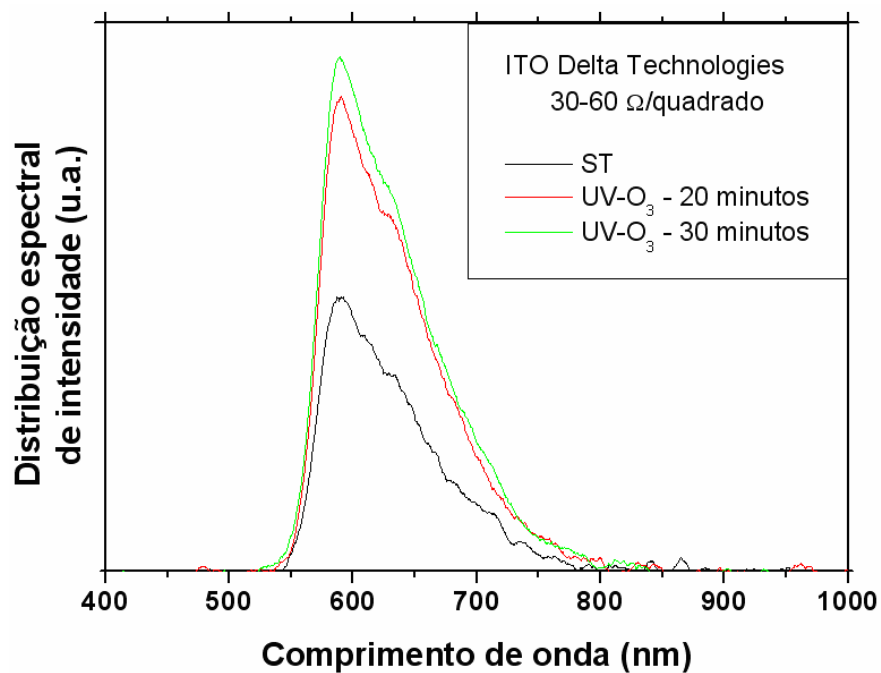
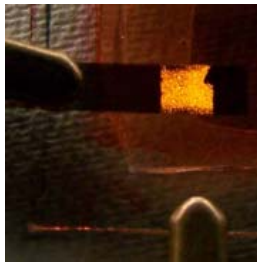


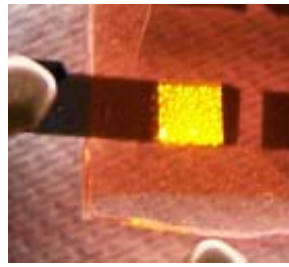
Figura 68: Intensidade luminosa vs. comprimento de onda para amostra sem tratamento e tratadas com UV-Ozônio utilizando ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square na primeira montagem.

Verificamos nas curvas de distribuição espectral de intensidade, um aumento relativo da intensidade luminosa das amostras tratadas por *UV-Ozônio* comparado com a amostra sem tratamento.

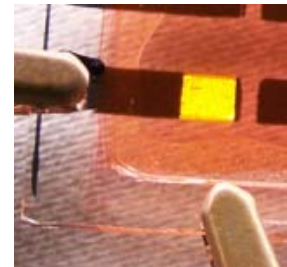
A seguir na Figura 69, apresentamos as fotos dos dispositivos com *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square sem tratamento (a) e tratados por *UV-Ozônio* com 20 (b) e 30 minutos (c) acessos:



(a) ST



(b) 20 minutos



(c) 30 minutos

Figura 69: Fotos dos dispositivos com ITO da Delta Technologies de $30-60 \Omega/\square$ sem tratamento e tratados pela primeira vez por UV-Ozônio com 20 e 30 minutos.

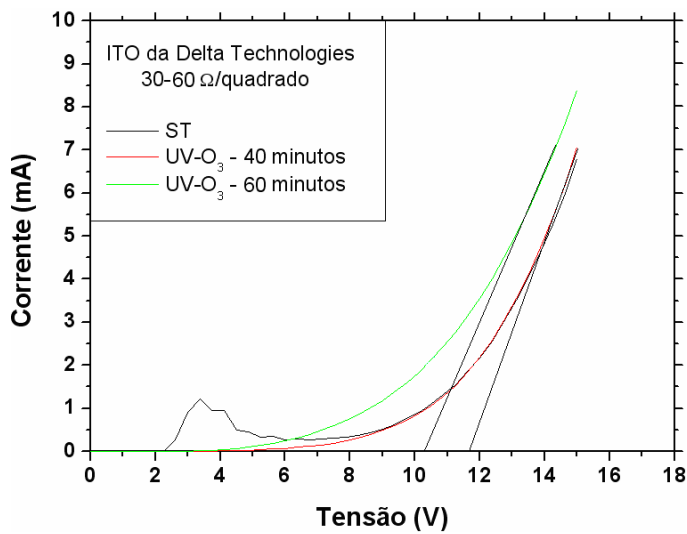
Verificamos um aumento expressivo na luminosidade e também na uniformidade da área da amostra tratada com 30 minutos em comparação com as demais.

Com intuito em analisar tempos maiores que 30 minutos por *UV-Ozônio* e testar a reprodutibilidade desses tempos de tratamento, foram montados novos dispositivos com área ativa redonda e tamanho maior ($\approx 13 \text{ mm}^2$).

A geometria da área ativa quadrada com quatro dispositivos sobre uma mesma lâmina que vinha sendo utilizada até então, foi abandonada e substituída por uma área redonda maior com seis dispositivos. Devido a problemas técnicos que surgiram na metalizadora da *glove box*, para essas novas gerações de dispositivos, passamos a utilizar a metalizadora da sala limpa, e também uma quantidade de lâminas maior foram obtidas. Outra observação importante é que os dispositivos construídos neste restante deste trabalho, com essa nova geometria redonda não encapsulada (mesmo porque a metalizadora da sala limpa não utiliza o mesmo sistema com adaptação a uma *glove box*).

Nesta segunda construção de dispositivos com *UV-Ozônio*, utilizamos a mesma arquitetura de dispositivos e mesmos parâmetros de processos de deposição dos polímeros anteriormente, construídos na primeira fabricação (ver Tabela 14).

Tabela 15: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
40	6	14,6	0
60		13,9	2,16
ST		14,6	0

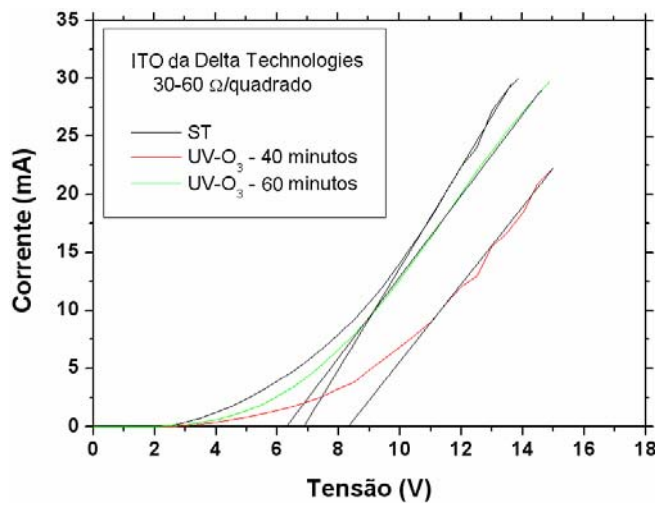
Figura 70: Curvas de I vs. V para dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/□ sem tratamento e tratados por UV-Ozônio na segunda montagem.

De acordo com os dados de corrente elétrica e tensão para os dispositivos apresentados, verificamos menor tensão de limiar com base nas retas tangentes na cor preta para a amostra tratada com 60 minutos apresentando $\approx 10,5$ V. Para as amostras sem tratamento e tratada com 40 minutos foram encontradas uma maior tensão de limiar $\approx 11,5$ V.

Com base nos dados obtidos da Tabela 15, verificamos que para uma corrente fixada em 6 mA na região linear da curva, a amostra tratada com 60 minutos apresentou uma luminância de $2,16$ cd/m², enquanto que para as amostras tratadas com 40 minutos e sem tratamento não apresentaram eletroluminescência. Neste caso então, verificamos que a amostra tratada com 60 minutos apresentou menor tensão de limiar e luminância.

A seguir, serão apresentados mais dispositivos construídos na terceira fabricação, com a mesma arquitetura de dispositivos e mesmos parâmetros de processos de deposição dos polímeros e metalização dos dispositivos construídos na primeira fabricação (ver Tabela 14).

Tabela 16: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
40	6	9,5	27,91
60		8,0	38,98
ST		7,0	18,60

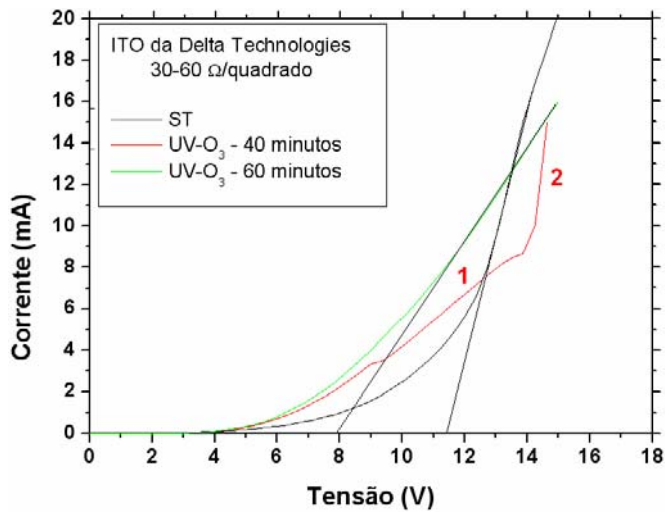
Figura 71: Curvas de I vs. V para dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square sem tratamento e tratados por UV-Ozônio na terceira montagem.

De acordo com os dados de corrente elétrica e tensão para os dispositivos apresentados, verificamos menor tensão de limiar para a amostra sem tratamento apresentando $\approx 6,5$ V, enquanto que para a amostra tratada com 60 minutos encontramos ≈ 7 V e para a amostra tratada com 40 minutos $\approx 8,5$ V.

Com base nos dados obtidos da Tabela 16, verificamos que para uma corrente elétrica fixada em 6 mA na região mais linear da curva, a amostra tratada com 60 minutos apresentou novamente maior luminância que as demais com 38,98 cd/m², seguida da amostra tratada com 40 minutos apresentando 27,91 cd/m² e sem tratamento com 18,60 cd/m². Neste caso, verificamos novamente que a amostra tratada com 60 minutos apresentou menor tensão de limiar e maior luminância.

Na Figura 72 estão apresentados mais dispositivos construídos na quarta fabricação, com a mesma arquitetura de dispositivos e mesmos parâmetros de processos de deposição dos polímeros e metalização dos dispositivos construídos na primeira fabricação (ver Tabela 14).

Tabela 17: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
40	6	11,6	1,21
60		10,5	1,56
ST		12,4	9,75

Figura 72: Curvas de I vs. V para dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/□ sem tratamento e tratados por UV-Ozônio na quarta montagem.

De acordo com os dados de corrente elétrica e tensão para os dispositivos apresentados, verificamos menor tensão de limiar para a amostra tratada com 60 minutos apresentando ≈ 8 V, enquanto que para a amostra sem tratamento, encontramos $\approx 11,5$ V e para a amostra tratada com 40 minutos $\approx 8,5$ V. A amostra tratada com 40 minutos apresentou um comportamento diferente comparado com a curva típica de PLED com duas retas representadas pelos números 1 e 2 em vermelho na Figura 72. Portanto, torna-se difícil obter uma tensão de limiar neste caso.

Com base nos dados obtidos da Tabela 17, verificamos que diferentemente como ocorreram nas duas montagens anteriores, para uma corrente elétrica fixada em 6 mA na região mais linear da curva, a amostra sem tratamento apresentou maior luminância que as demais com 9,75 cd/m², seguida da amostra tratada com 60 minutos apresentando 1,56 cd/m² e tratada com 40 minutos com 1,21 cd/m².

Neste caso verificamos que a amostra tratada com 60 minutos apresentou menor tensão de limiar, porém luminância menor que a amostra sem tratamento.

Dessas últimas três séries de dispositivos (sem encapsulamento), levantamos uma hipótese em relação ao comportamento das luminâncias aparentemente errático desses dispositivos. Pelo fato de não terem sido encapsulados, ocorreu a degradação do polímero emissivo de uma maneira não controlada apresentando resultados aleatórios. Porém, esse efeito indesejável não impediu que o efeito do tratamento de *UV-Ozônio* sobre cada *ITO* tratado fosse constatado pela análise da tensão de limiar. Mesmo porque, para não haver dúvidas em relação ao tempo de duração do efeito da limpeza causada pelo *UV-Ozônio* (uma vez que as amostras se tornam mais reativas após o tratamento), foi depositado logo em seguida ao tratamento sobre as amostras uma camada de *PEDOT:PSS* (para funcionar como *HTL*), selando o efeito do tratamento de *UV-Ozônio*. Esse método foi utilizado em todos os *TCOs* tratados pelo método de *UV-Ozônio*.

Tornando as superfícies mais reativas, elas podem interagir com elementos químicos contidos no ar atmosférico e, portanto, modificar as condições pós-limpeza, causando alterações no tratamento superficial e gerando mais dúvidas quanto ao comportamento dos dispositivos (uma vez que os mesmos não foram encapsulados). Outro fator que explica a pequena emissão dos dispositivos nos três resultados encontrados anteriormente, se deve também as áreas ativas dos dispositivos, apresentando variações nas uniformidades dos polímeros. Desse modo, a medição capturada pelo Colorímetro, pode não ter sido obtida diretamente da melhor região das próprias áreas ativas dos dispositivos.

Nas Tabelas de 18 a 20 serão mostrados, a partir de uma tensão máxima de operação fixada em 15 V, os valores de corrente correspondentes aos valores de luminância de novos dispositivos construídos (ainda durante as segunda, terceira e quarta construções), para cada tempo de tratamentos durante as segundas, terceiras e quarta construções de dispositivos utilizando *UV-Ozônio*.

Tabela 18: Resultados de luminância para tempo de 40 minutos com tensão máxima de 15 V.

	Tempo de tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
Segunda construção	40	15	7	0
Terceira construção			22	76
Quarta construção			16	5

Tabela 19: Resultados de luminância para tempo de 60 minutos com tensão máxima de 15 V.

	Tempo de tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
Segunda construção	60	15	8	3
Terceira construção			3	66
Quarta construção			16	7

Tabela 20: Resultados de luminância para sem tratamento com tensão máxima de 15 V.

	Tempo de tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
Segunda construção	ST	15	7	0
Terceira construção			3	24
Quarta construção			2	8

* Nota: este procedimento das Tabelas 18 a 20, fixando uma determinada tensão, foi adotado devido ao equipamento de aquisição de dados estar configurado como sendo uma fonte de tensão e não uma fonte de corrente como seria mais correto.

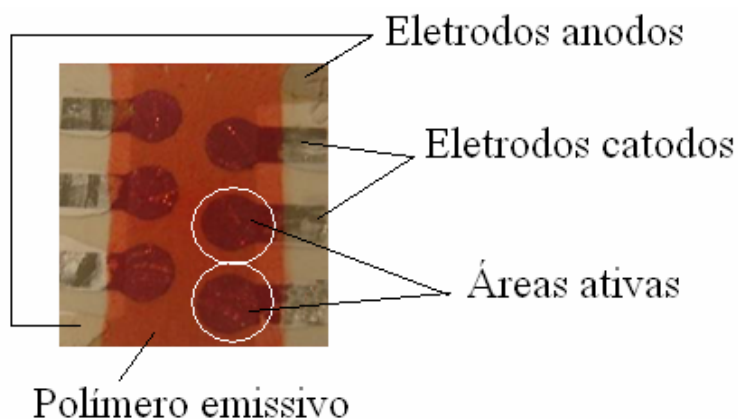


Figura 73: Lâmina de 2,5 x 2,5 cm, contendo seis dispositivos sobre o mesmo substrato utilizados a partir da segunda construção. Esse mesmo procedimento de montagem foi utilizado em todos dispositivos restantes deste trabalho.

4.3.7 – CURVA DE CORRENTE VS. TENSÃO DOS DISPOSITIVOS DE ZnO da Universidade Nova de Lisboa

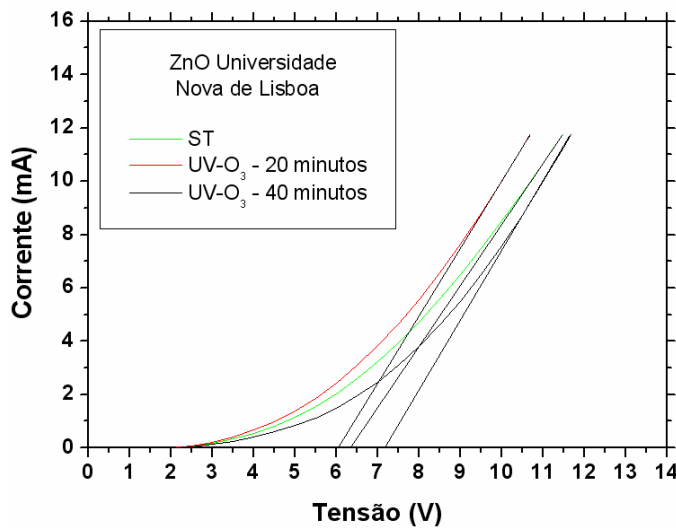
Com o intuito de tentarmos obter ou ainda melhorar o desempenho encontrado com o *ITO da Delta Technologies* de $30\text{-}60 \Omega/\square$ em sua melhor condição de emissão luminância de $\approx 76 \text{ cd/m}^2$ e tensão de limiar de $\approx 6,5 \text{ V}$, novos dispositivos foram montados utilizando eletrodo anodo de *ZnO da Universidade Nova de Lisboa* (em substituição ao *ITO* utilizado até então). Com os filmes de *ZnO*, foram construídos uma nova arquitetura dispositivos ainda não testada. Essa nova arquitetura de dispositivo não introduz uma nova variável no estudo do efeito da limpeza por *UV-Ozônio* no anodo, afetando principalmente a injeção de elétrons. De qualquer modo, para efeito de comparação, uma amostra sem tratamento foi utilizada como referência. Para esta nova arquitetura de dispositivo foram utilizados os seguintes parâmetros de processos para montagem de dispositivos, conforme descritos na Tabela 21.

Tabela 21: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL, emissivo e ETL para os dispositivos fabricados com ZnO da Universidade Nova de Lisboa:

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Anneling) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS <i>Ecytron</i> (fabricado pela <i>Ecyer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	3000	30	10 min. / 100 °C	80
	OC ₁ C ₁₀ - PPV (Fabricado pela <i>Covion</i>)	7	3000	60	120 min. / 50 °C	190
	Alq ₃ (Fabricado pela <i>Sigma-Aldrich</i>)	O filme foi evaporado				7

Na Figura 74, estão apresentados os resultados de tensão vs. corrente para dispositivos fabricados com o ZnO da Universidade Nova de Lisboa e tratados por UV-Ozônio. A arquitetura utilizada foi a ZnO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Alq₃/Al e na Tabela 22 é apresentado o desempenho alcançado pelos dispositivos.

Tabela 22: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
20	6	8,5	18,66
40		9,5	18,19
ST		9,0	22,58

Figura 74: Curvas de I vs. V para dispositivos com ZnO da Universidade Nova de Lisboa sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

De acordo com os dados de corrente e tensão apresentados, verificamos que a menor tensão de limiar foi a das amostras tratadas com 20 minutos apresentando ≈ 6 V, seguida da amostra sem tratamento com $\approx 6,5$ V e tratada com 40 minutos, acima de 7 V.

Com base nos dados da Tabela 22, verificamos que para uma corrente fixada em 6 mA na região linear da curva, a amostra sem tratamento apresentou luminância de 22,58 cd/m², maior que as demais, que para tempos de tratamento de 20 e 40 minutos que apresentaram ≈ 18 cd/m².

Mesmo melhorando o desempenho do dispositivo com a introdução da camada *ETL* (para o balanceamento dos elétrons injetados no interior dos dispositivos) verificamos que não foi possível alcançarmos a luminância de $\approx 76 \text{ cd/m}^2$, obtida na condição de polarização máxima (15 V) alcançada com os filmes de *ITO da Delta Technologies* de $15 \Omega/\square$.

Porém se verificarmos a tensão de limiar dos dispositivos fabricados com as amostras de *ZnO da Universidade Nova de Lisboa* a partir do gráfico da Figura 74, encontramos uma pequena diminuição (de $\approx 0,5 \text{ V}$) em comparação as amostras de *ITO da Delta Technologies* de $30\text{-}60 \Omega/\square$ na menor tensão de limiar de $6,5 \text{ V}$.

Na Tabela 23, mostraremos outros dispositivos com o desempenho alcançado pelos PLEDs na melhor condição de polarização e com uma determinada tensão e corrente fixada.

Tabela 23: Desempenho dos PLEDs fabricados com ZnO da Universidade Nova de Lisboa com tensão de polarização de 20 V*:

Tempo de tratamento	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m^2)
20	20	30	49
40			58
ST			55

* Nota: O procedimento que resultou nos dados da Tabela 4.21 (fixando uma determinada tensão) foi adotado devido ao equipamento de aquisição de dados, estar configurado como sendo uma fonte de tensão e não uma fonte de corrente como seria mais correto.

De acordo com esses dados, verificamos maior luminância para o dispositivo com *ZnO* tratado por 40 minutos apresentando uma luminância de $\approx 58 \text{ cd/m}^2$. Com este resultado verificamos uma mudança nos valores de tensão e corrente elétrica mais elevadas em comparação às utilizadas na Tabela 22.

Isso significa que a menor tensão de limiar encontrada para um determinado dispositivo com *TCO* tratado, não necessariamente significa que ele mesmo também possa apresentar luminância mais elevada, pois a Tabela 22 revelou maior tensão de limiar para a amostra tratada com 40 minutos e menor luminância que as demais amostras.

O fato dos filmes de *ZnO* não apresentarem o mesmo desempenho dos filmes de *ITO* da *Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square , pode ser explicada pelo fato de que o nível de função trabalho do *ZnO* de (3,4 eV)²³⁶ ser mais baixo que os filmes de *ITO* (4,7 eV)²³⁷. Este fato impede que maior quantidade de lacunas sejam transportadas para o interior do polímero para uma mesma tensão de polarização.

4.3.8 – CURVA DE CORRENTE VS. TENSÃO DOS DISPOSITIVOS DE FTO da Flexitec

Ainda com o objetivo de tentarmos obter ou mesmo melhorar, o desempenho encontrado com os filmes de *ITO* da *Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square em termos de luminância no dispositivo apresentado com $\approx 76 \text{ cd/m}^2$ e menor tensão de limiar encontrada anteriormente com os filmes de *ZnO* apresentado $\approx 6 \text{ V}$, uma nova arquitetura de dispositivo foi elaborada com *FTO (Flexitec)/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-(PPV+Alq₃)/Alq₃/Al*.

Essa nova arquitetura (utilizando polímero emissivo misturado com um transportador de elétrons e posteriormente deposição de uma camada de *Alq₃* como *ETL*) foi testada por apresentar um melhor desempenho quanto à emissão de luminância dos dispositivos, resultado de outro trabalho do grupo GEM realizado em paralelo a este, por *Helena Liberatori Gimaiel*²³⁸.

Os parâmetros de processos para a montagem de dispositivos estão descritos na Tabela 24.

Tabela 24: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL, emissivo e ETL para os dispositivos com FTO da Flexitec:

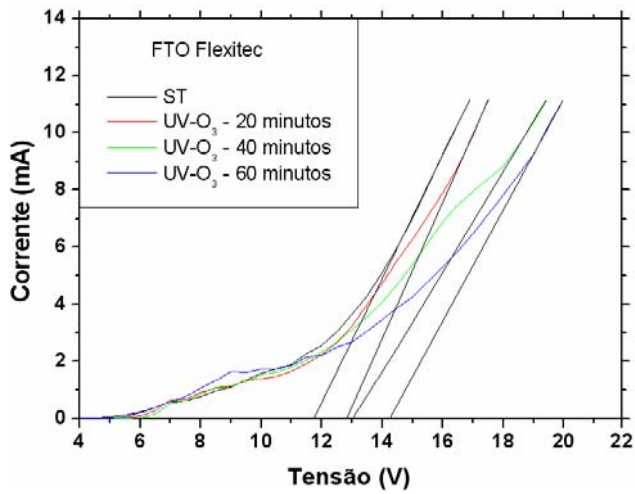
Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Annealing) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS <i>Baytron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	3000	30	10 min. / 100 °C	80
	OC ₁ C ₁₀ - PPV (Fabricado pela <i>Covion</i>) + Alq ₃ (Fabricado pela <i>Sigma-Aldrich</i>)	7 + 10 % em massa	3000	60	120 min. / 50 °C	190
	Alq ₃ (Fabricado pela <i>Sigma-Aldrich</i>)	O filme foi evaporado				7

* Nota: Para a preparação da blenda polimérica de OC₁C₁₀-PPV+Alq₃, primeiro pesou-se a quantidade em massa de OC₁C₁₀-PPV e a partir desse peso, foi misturado 10% em massa de Alq₃.

O fato de ser acrescentado outro material (*Alq₃*) na camada emissiva de *OC₁-C₁₀-PPV* e utilizarmos também o *Alq₃* como camada *ETL*, não introduz uma nova variável no estudo do efeito da limpeza por *UV-Ozônio*. Em todo caso, para melhor análise dos dados, uma amostra sem tratamento foi utilizada como referência.

Na Figura 75, estão apresentados os resultados de tensão e corrente para dispositivos com o *FTO* tratados por *UV-Ozônio*, com a arquitetura: *FTO (Flexitec)/PEDOT:PSS//OC₁C₁₀-(PPV+Alq₃)/Alq₃/Al* e na Tabela 25, o desempenho alcançado pelos dispositivos:

Tabela 25: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
20	6	15	3,62
40		15,5	1,83
60		17	0,08
ST		14,5	57,97

Figura 75: Curvas de I vs. V para dispositivos com FTO da Flexitec sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

De acordo com os resultados apresentados dos dispositivos com *FTO da Flexitec* tratados por *UV-Ozônio*, verificamos que com o aumento dos tempos de tratamento não diminuíram as tensões de limiar dos dispositivos. A menor tensão de limiar foi apresentada pela amostra sem tratamento e foi de $\approx 11,5$ V, seguida da amostra tratada com 20 minutos que apresentou um valor de ≈ 13 V.

Nos resultados da Tabela 25, verificamos que para uma corrente fixada em 6 mA, ocorre o aumento na tensão de limiar e a diminuição da luminância com o aumento do tempo de tratamento. Novamente a amostra sem tratamento apresentou melhores resultados tanto quanto à menor tensão de limiar quanto ao valor de luminância.

Na Tabela 26 são apresentados os resultados de outros dispositivos para a luminância resultante da aplicação de uma tensão fixa:

Tabela 26: Desempenho dos PLEDs fabricados com FTO da Flexitec com polarização de 20 V *:

Tempo de tratamento	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
20	20	2	10
40		12	3
60		11	0
ST		17	103

* Nota: O procedimento que resultou nos dados da Tabela 4.24 (fixando uma tensão) foi adotado devido ao equipamento de aquisição de dados estar configurado como sendo uma fonte de tensão e não uma fonte de corrente como seria mais correto.

Verificando os dados obtidos na Tabela 26, é encontrado a mesma tendência (da Tabela 25), ou seja, maior luminância para a amostra sem tratamento, seguida das amostras tratadas com 20 e 40 minutos e nenhuma luminância encontrada para a amostra tratada com 60 minutos.

Como considerações gerais para encerrarmos os resultados neste bloco 1 (tempos de tratamentos acima dos 15 minutos), verificamos que os dispositivos apresentam dois comportamentos distintos. Um comportamento é em relação à tensão/corrente para a obtenção da curva típica de diodo emissor de luz polimérico, no qual o tratamento de *UV-Ozônio* influencia e o outro comportamento é em relação à luminância e que ambos os comportamentos são completamente independentes.

A característica quanto à emissão de luz, é completamente dependente da uniformidade e espessuras dos *TCOs* e dos filmes poliméricos, *HTL*, emissivo e *ETL*, da deposição do metal como catodo e também encapsulamento dos dispositivos. No entanto, para a obtenção da curva típica do diodo emissor de luz é necessário apenas camadas poliméricas com espessuras mínimas para não gerar curto-circuito entre catodo e anodo, o que pode variar os efeitos dos tratamentos. Pelo menos essas características foram verificadas durante ≈ 800 dispositivos construídos e polarizados.

Bloco 2 – Tratamento de TCOs utilizando UV-Ozônio com tempos de até 15 minutos

Neste segundo bloco serão apresentados resultados de dispositivos fabricados com *TCOs* tratados com *UV-Ozônio* até 15 minutos. A Figura 63(a) indica que até este tempo de tratamento obtemos a maior concentração de ozônio e PR esse motivo, espera-se que neste intervalo de tempo seja suficiente para se encontrar a melhor eficiência para o tratamento com *UV-Ozônio*.

Serão apresentados a seguir os resultados com os seguintes tipos de *TCOs* e arquiteturas de dispositivos:

- **ITO Delta Technologies 30-60 Ω/\square , Displaytech 15 e 85 Ω/\square e dispositivos com: /PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV+Alq₃/Alq₃/Al;**
- **ITO Delta Technologies 30-60 Ω/\square , ZnO da Universidade Nova de Lisboa, FTO Flexitec e dispositivos com: /PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al;**
- **ITO Delta Technologies 4-8 Ω/\square RBPV-DODM-PPV (R55 e R73)/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al;**
- **FTO da Universidade Federal do Paraná, ITOs Displaytech 15 e 85 Ω/\square e dispositivos com: /PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV+Alq₃/Al;**
- **ITO Delta Technologies 30-60 Ω/\square , ZnO Universidade Nova de Lisboa e FTO Flexitec/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV/Al;**
- **ITOs Displaytech 15 e 85 Ω/\square e dispositivos com: /PEDOT:PSS/COPOLÍMERO/Al;**

Baseado nos resultados obtidos no Bloco 1 (20 até 60 minutos) optamos por fazer alguns testes somente nos tipos de *TCOs* que apresentaram maior sensibilidade ao tratamento com *UV-Ozônio* tanto elétrica como opticamente.

4.3.9 – ANÁLISE COM ITOs: Delta Technologies de 30-60 Ω/\square , Displaytech de 15 e 85 Ω/\square .

O intuito destes experimentos foi o de encontrar um dispositivo que ofereça tensão de limiar menor que a obtida com o filme de *ZnO* tratado por 20 minutos (≈ 6 V, item 4.3.7) e luminância maior do que a encontrada nos filmes de *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square (≈ 76 cd/m², Tabela 18). Para isso, mantivemos a mesma arquitetura dos dispositivos construídos com *FTO da Flexitec* utilizado na *primeira etapa*. Porém, utilizamos três tipos diferentes de *ITO* e a mesma arquitetura *PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV+Alq₃/Alq₃/Al*.

Os dispositivos fabricados com os três tipos de *ITOs* foram montados sucessivamente utilizando a mesma solução polimérica e as mesmas condições de deposição inclusive no mesmo momento. Este fato não ocorreu nas etapas anteriores apresentadas no bloco 1.

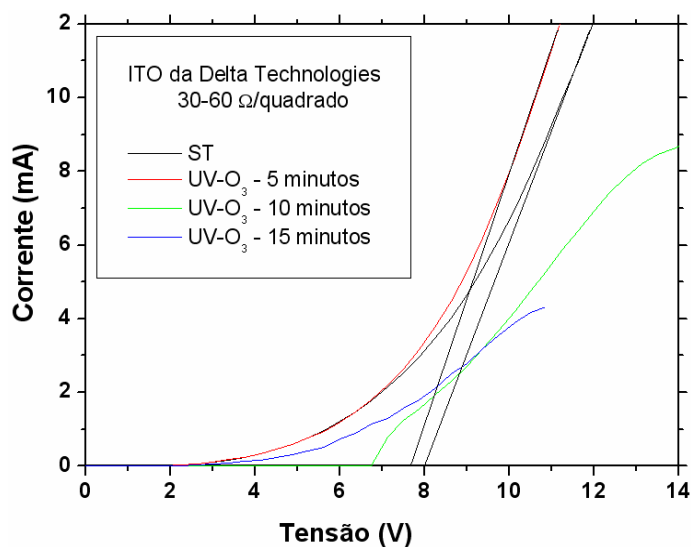
Os parâmetros de processos para a montagem de dispositivos estão descritos na Tabela 27.

Tabela 27: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL, emissivo e ETL para os dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square , Displaytech de 15 e 85 Ω/\square :

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Annealing) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS <i>Ecytron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	3000	30	10 min. / 100 °C	80
	OC ₁ C ₁₀ - PPV (Fabricado pela <i>Covion</i>) + Alq ₃ (Fabricado pela <i>Sigma-Aldrich</i>)	7 + 10% em massa	3000	60	120 min. / 50 °C	190
	Alq ₃ (Fabricado pela <i>Sigma-Aldrich</i>)	O filme foi evaporado				7

Para a preparação da blenda polimérica de OC₁C₁₀-PPV+Alq₃, primeiro pesou-se a quantidade em massa de OC₁C₁₀-PPV e a partir dessa massa, foi misturado 10% em massa de Alq₃. Nas próximas Figuras serão apresentados os resultados de tensão e corrente para dispositivos com os ITOs: *Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square , *Displaytech* de 15 e 85 Ω/\square com as respectivas Tabelas de tensão, corrente e luminância.

Tabela 28: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	9,4	3,76
10		11,6	4,05
ST		9,8	3,87

Figura 76: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/□ sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Com base nos resultados apresentados dos dispositivos com *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/□, verificamos com as retas tangentes que a tensão de limiar para a amostra tratada com 5 minutos apresentou um valor de $\approx 7,5$ V, enquanto que a amostra sem tratamento apresentou ≈ 8 V. Verificamos também, que as amostras tratadas com 10 e 15 minutos apresentaram as curvas típicas de diodo polimérico emissor de luz, porém sem a região linear que é a nossa base para podermos juntamente com as retas tangentes obter a tensão de limiar.

Nos resultados obtidos da Tabela 28, encontramos para a corrente de 6 mA que a amostra tratada com 10 minutos apresentou maior luminância que as demais com um valor de 4,05 cd/m² e também tensão mais elevada de 11,6 V seguida da amostra sem tratamento apresentando 3,87 cd/m² e tratada com 5 minutos com 3,76 cd/m².

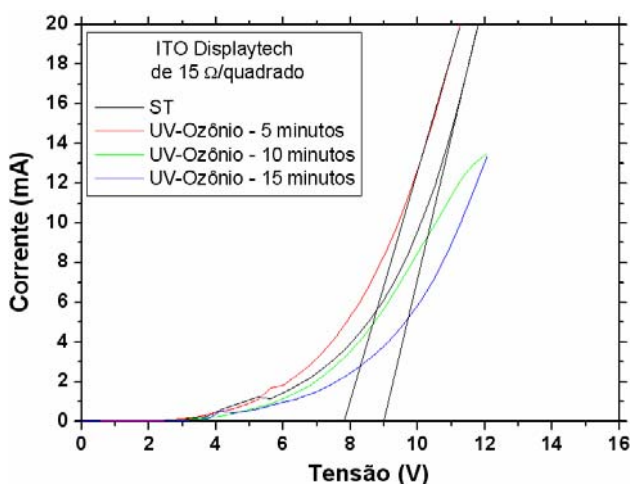
Utilizando outros dispositivos e aplicando-se uma tensão de 15 V encontramos a maior luminância de ≈ 13 cd/m² para o dispositivo sem tratamento (Tabela 29).

Tabela 29: Desempenho dos PLEDs fabricados com ITO da Delta de 30-60 Ω/\square para uma polarização de 15 V:

Tempo de tratamento	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m^2)
5	15	22	11
10		9	9
15		3	1
ST		20	13

A seguir, apresentaremos resultados com o ITO da Displaytech de 15 Ω/\square .

Tabela 30: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m^2)
5	6	8,3	1,73
10		9,4	2,31
15		10,1	8,53
ST		9,0	5,54

Figura 77: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de 15 Ω/\square tratados por UV-Ozônio sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Com base nos resultados apresentados dos dispositivos com ITO da Displaytech de 15 Ω/\square , verificamos que a tensão de limiar para a amostra tratada com 5 minutos apresentou um valor de $\approx 7,5$ V, enquanto que a amostra sem tratamento apresentou ≈ 9 V.

Verificamos também, que as amostras tratadas com 10 e 15 minutos apresentaram as curvas típicas de diodo polimérico emissor de luz, porém sem uma típica região linear

Nos resultados obtidos da Tabela 30, encontramos que para uma corrente fixada em 6 mA o melhor resultado foi obtido pela amostra tratada com 15 minutos que apresentou uma luminância de $8,53 \text{ cd}/\text{m}^2$.

Em seguida vieram a amostra sem tratamento apresentando $5,54 \text{ cd/m}^2$, tratada com 10 minutos com $2,31 \text{ cd/m}^2$ e tratada com 5 minutos com $1,73 \text{ cd/m}^2$.

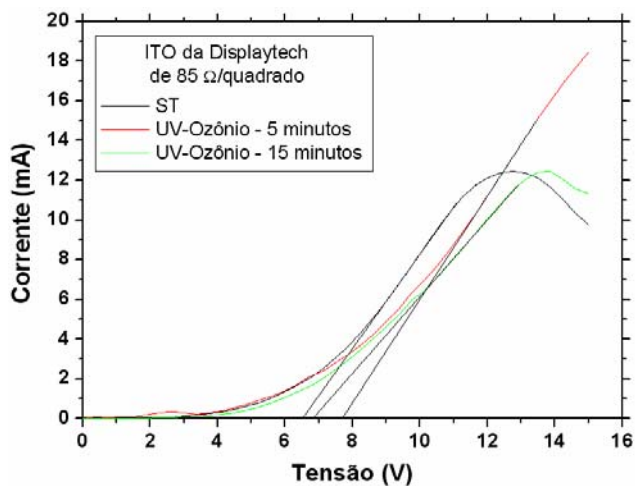
Utilizando outros dispositivos e aplicando-se 12 V obtivemos uma luminância de $\approx 20 \text{ cd/m}^2$ (Tabela 31).

Tabela 31: Desempenho dos PLEDs fabricados com ITO da Displaytech de $15 \Omega/\square$ com polarização de 12 V:

Tempo de tratamento	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m^2)
5	12	12	7
10		14	6
15		15	20
ST		24	18

A seguir, apresentaremos resultados com o ITO da Displaytech de $85 \Omega/\square$.

Tabela 32: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m^2)
5	6	9,8	5,79
15		10,1	0,71
ST		9,4	0,83

Figura 78: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de $85 \Omega/\square$ tratados por UV-Ozônio sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.20 dos dispositivos com *ITO da Displaytech* de $85 \Omega/\square$, verificamos que a amostra sem tratamento apresentou menor tensão de limiar de $\approx 6,5 \text{ V}$, seguida da amostra de 15 minutos com $\approx 7 \text{ V}$ e também 5 minutos com $\approx 7,5 \text{ V}$.

Observamos que a amostra tratada com 5 minutos apresentou melhor comportamento de curva de diodo polimérico emissor de luz que as demais, porém com tensão de limiar mais elevada.

Nos resultados obtidos da Tabela 32, encontramos que para uma corrente fixada em 6 mA a amostra tratada com 5 minutos apresentou maior luminância que as demais com um valor de $5,79 \text{ cd/m}^2$, seguida da amostra tratada com 10 minutos apresentando $1,46 \text{ cd/m}^2$, sem tratamento com $0,83 \text{ cd/m}^2$ e tratada por 15 minutos apresentando $0,71 \text{ cd/m}^2$.

Utilizando outros dispositivos nos quais foi aplicada uma tensão de 15 V (Tabela 33) verificamos que a maior luminância de $\approx 13 \text{ cd/m}^2$ foi obtida desta vez para o dispositivo com *ITO da Displaytech* de $85 \Omega/\square$ tratado por 5 minutos. Verificamos também que o aumento do tempo de tratamento levou a uma diminuição da luminância dos dispositivos.

Tabela 33: Desempenho dos PLEDs fabricados com ITO da Displaytech de $85 \Omega/\square$:

Tempo de tratamento	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m²)
5	15	19	13
10		17	5
15		11	2
ST		10	1

Neste segundo bloco verificamos que os tratamentos foram mais significativos nas amostras de *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square e *ITO da Displaytech* de 15 Ω/\square , porém, os resultados das amostras de *ITO da Displaytech* de 85 Ω/\square não apresentaram diminuições significativas nos valores de tensão de limiar. Quanto à luminância, os melhores resultados foram obtidos pela amostra de *ITO da Displaytech* de 15 Ω/\square .

A fim de se buscar uma explicação para o desempenho apresentado utilizando diferentes *ITOs*, foi investigada a morfologia de cada *TCO* utilizado. As imagens de MEV estão apresentadas nas Figuras 79(a), (b) e (c), onde verificamos diferentes aspectos para cada *TCO* analisado.

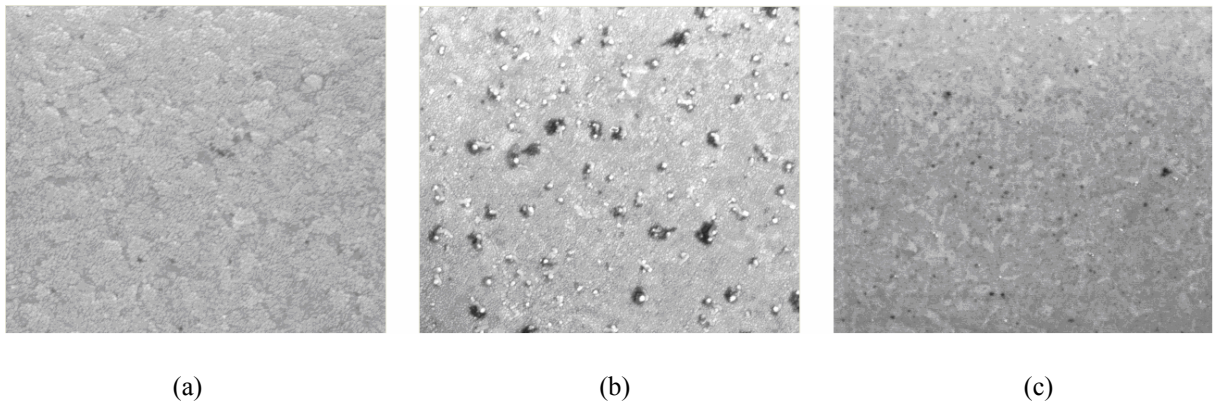


Figura 79 – Imagens de MEV com aumento de 50.000 vezes das superfícies dos TCOs: (a) *ITO da Displaytech* de 15 Ω/\square , (b) *ITO Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square e (c) *ITO da Displaytech* de 85 Ω/\square .

Considerando que o tratamento de *UV-Ozônio* não causa mudanças físicas na superfície dos *TCOs*, pelas medições por *MEV* com aumento de 50.000 vezes, podemos verificar uma topografia menos rugosa para a amostra de *ITO da Displaytech* de 15 Ω/\square , confirmando o melhor desempenho em luminância que os demais *ITOs*. Imperfeições como pontos pretos e particulados são encontrados nos filmes de *ITO da Displaytech* de 85 Ω/\square e *Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square .

4.3.10 – ANÁLISE DE: ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square , ZnO da Universidade Nova de Lisboa e FTO da Flexitec

Antes de fabricarmos dispositivos, foram realizadas 17 medições de resistência de folha em duas amostras aleatórias antes e após cada um dos tratamentos com *UV-Ozônio* nos três tipos de *TCOs*: *ITO*, *ZnO* e *FTO*, para verificarmos as possíveis influências do ozônio sobre as películas, assim como para verificarmos também a uniformidade nos filmes.

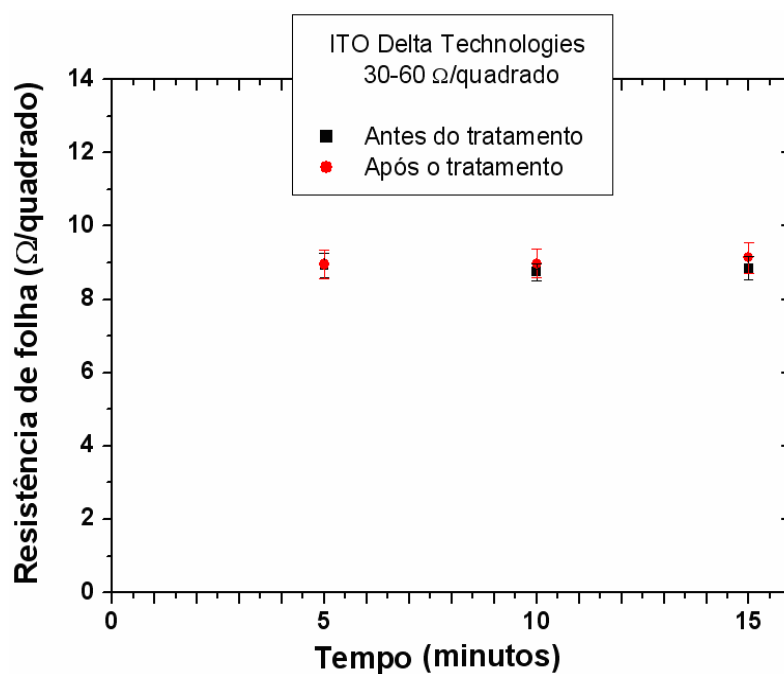


Figura 80: Resistência de folha vs. tempo de tratamento com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square antes e após o tratamento de UV-Ozônio.

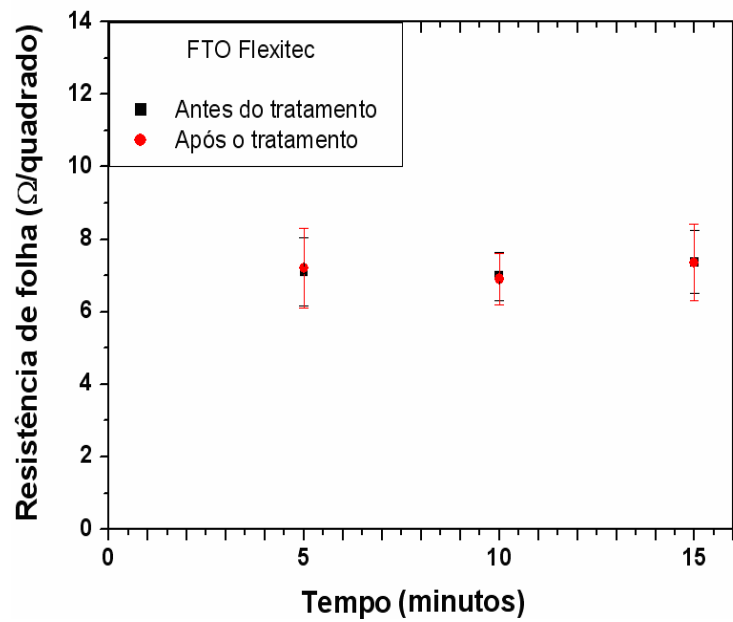


Figura 81: Resistência de folha vs. tempo de tratamento com FTO da Flexitec antes e após o tratamento de UV-Ozônio.

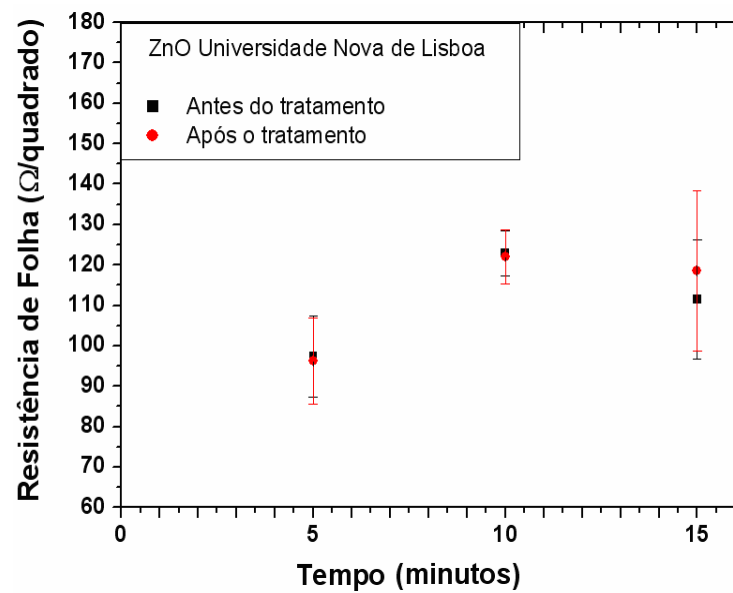


Figura 82: Resistência de folha vs. tempo de tratamento com ZnO da Universidade Nova de Lisboa antes e após o tratamento de UV-Ozônio.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras de 80 a 82, verificamos que as amostras de *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square , apresentaram melhores uniformidades quanto à resistência de folha que os filmes de *FTO da Flexitec* e *ZnO da Universidade Nova de Lisboa*.

Os filmes de ZnO da Universidade Nova de Lisboa apresentaram valores resistências de folha mais elevadas e também variações consideráveis antes mesmo do tratamento de UV-Ozônio. As amostras de ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square e FTO da Flexitec, devido serem comerciais, apresentaram melhor uniformidade quanto à resistência de folha, porém com esses resultados, podemos avaliar que o tratamento de UV-Ozônio influencia as amostras sem causar alterações na morfologia das superfícies (ao contrário, que acontecia nos casos das amostras tratadas por de Plasma de Oxigênio e Água-Régia). A pouca variação da resistência de folha após o tratamento de UV-Ozônio nos assegura que praticamente não houve danos à superfície. Neste item, todos os dispositivos utilizados foram montados a partir da mesma solução polimérica, com as mesmas condições de preparação. Os parâmetros de processos estão descritos na Tabela 34.

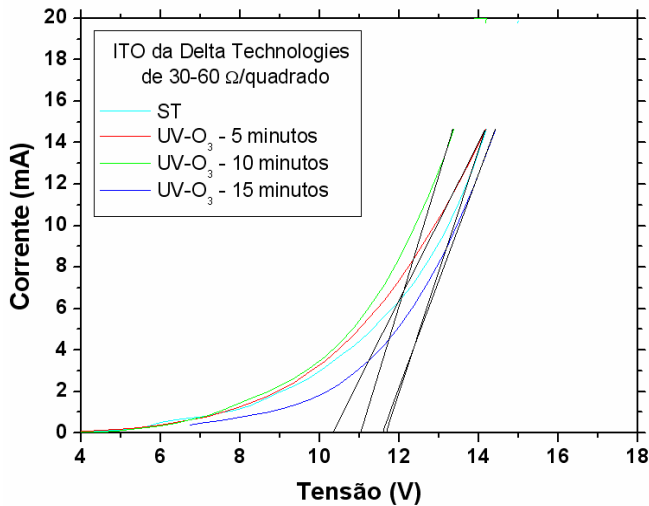
Tabela 34: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL e emissivo para os dispositivos com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square , ZnO da Universidade Nova de Lisboa e FTO da Flexitec:

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Anneling) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS Baytron (fabricado pela Bayer Chemical)	(Não foi diluído)	3000	30	10 min. / 100 °C	80
	OC ₁ C ₁₀ - PPV (Fabricado pela Covion)	7	3000	60	120 min. / 50 °C	190

* Nota: o retorno para a montagem dessa arquitetura de dispositivos deve-se a simplicidade do processo e ao desempenho apresentado pelos dispositivos, devido a arquitetura anterior ter sido considerada pouco significativa.

Nas Figuras 83 a 85 serão apresentados os resultados de tensão e corrente para dispositivos com o *ITO da Delta Technologies* $30\text{-}60 \Omega/\square$, *ZnO da Universidade Nova de Lisboa* e *FTO da Flexitec* com as respectivas Tabelas com a tensão, corrente e luminância.

Tabela 35: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



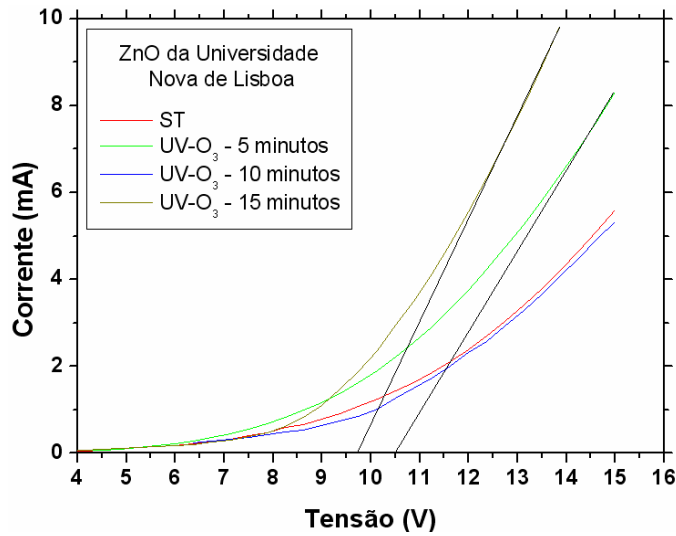
Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	11,6	1,02
10		11,3	0,16
15		12,4	0,49
ST		12	0,36

Figura 83: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Delta Technologies de $30\text{-}60 \Omega/\square$ sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Com base nos resultados, pelas retas tangentes na cor preta às curvas corrente e tensão dos dispositivos, verificamos que a amostra tratada com 5 minutos apresentou menor tensão de limiar de $\approx 10,5 \text{ V}$, seguida da amostra tratada com 10 minutos com $\approx 11 \text{ V}$ e das amostras tratada com 15 minutos e sem tratamento com $\approx 11,5 \text{ V}$.

Nos resultados obtidos da Tabela 35, encontramos que para uma corrente fixa de 6 mA a amostra tratada com 5 minutos apresentou maior luminância que as demais com um valor de $1,02 \text{ cd/m}^2$, seguida da amostra tratada com 15 minutos apresentando $0,49 \text{ cd/m}^2$, sem tratamento com $0,36 \text{ cd/m}^2$ e tratada por 10 minutos apresentando $0,16 \text{ cd/m}^2$.

Tabela 36: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	13,9	2,68
10		15,0	2,11
15		12,4	1,09
ST		15	0,44

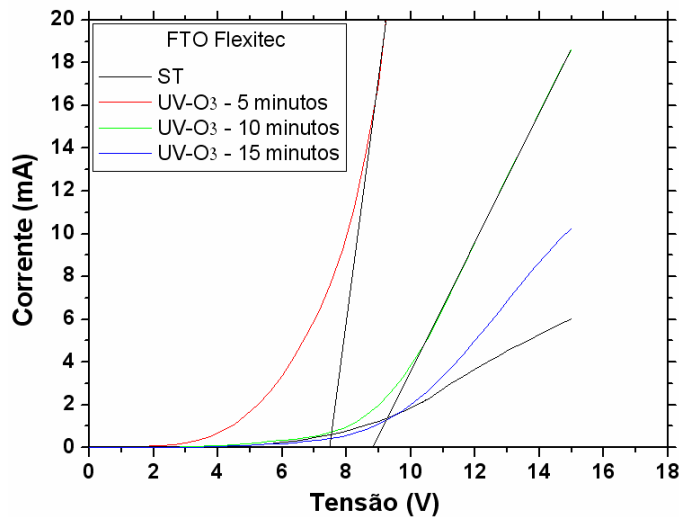
Figura 84: Curvas I vs. V para dispositivos com ZnO da Universidade Nova de Lisboa sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Com base nos resultados, pelas retas tangentes na cor preta às curvas corrente e tensão dos dispositivos, verificamos que a amostra tratada com 15 minutos apresentou menor tensão de limiar de $\approx 9,5$ V, seguida da amostra tratada de 5 minutos com $\approx 10,5$ V. As amostras tratada com 10 minutos e sem tratamento não apresentaram a curva de diodo emissor de luz completa e por esse motivo a região linear tornou-se menor. Se traçarmos a reta tangente, a partir desse menor ponto, a tensão de limiar será menor que todas as outras amostras e por esse motivo não foi considerada.

Pelos resultados mostrados na Tabela 36 para a corrente fixa em 6 mA, a amostra tratada com 5 minutos apresentou maior luminância que as demais com um valor de 2,68 cd/m², seguida da amostra tratada com 10 minutos apresentando 2,11 cd/m², amostra tratada com 15 minutos com 1,09 cd/m² e sem tratamento apresentando 0,44 cd/m². Nestas amostras, verificamos aumento da luminância com a diminuição do tempo de tratamento.

Se compararmos com as amostras de *ITO da Delta Technologies* (do experimento anterior) com as amostras de *ZnO da Universidade Nova de Lisboa*, verificamos que as amostras de *ZnO* apresentaram maior luminância nas amostras tratadas, porém com tensão mais elevada.

Tabela 37: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	7,1	0,11
10		10,9	0,86
15		13,1	1,67
ST		15	1,42

Figura 85: Curvas I vs. V para dispositivos com FTO da Flexitec sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Com base nos resultados, pelas retas tangentes na cor preta às curvas corrente e tensão dos dispositivos, verificamos que a amostra tratada com 5 minutos apresentou a menor tensão de limiar de $\approx 7,5$ V, seguida da amostra tratada de 10 minutos com ≈ 9 V. As amostras tratada com 15 minutos e sem tratamento não apresentaram a curva de diodo emissor de luz completa e por esse motivo a tensão de limiar não foi considerada.

Pelos resultados mostrados na Tabela 37, para a corrente fixa em 6 mA, a amostra tratada com 15 minutos apresentou maior luminância que as demais com um valor de 1,67 cd/m², seguida da amostra sem tratamento apresentando 1,42 cd/m², amostra tratada com 10 minutos com 0,86 cd/m² e amostra tratada com 5 minutos apresentando 0,11 cd/m².

De modo geral, podemos dizer que os filmes de *FTO* foram mais afetados pelo tratamento de *UV-Ozônio* que os demais, se compararmos com as tensões de limiar dos dispositivos fabricados com os três tipos de *TCOs*. Quanto aos valores máximos de luminância, os dispositivos fabricados com os filmes de *ZnO* resultaram nos valores mais elevados, apesar de apresentarem tensões de limiar maiores.

Caracterizando os demais dispositivos de cada lâmina (de um total de 6 dispositivos), montamos as Tabelas 38 a 41 relativas a cada tipo de *TCO* em cada tempo de tratamento.

Notamos que em todas as situações relacionadas nestas Tabelas, a luminância dos dispositivos fabricados com amostras tratadas foram melhores que os dispositivos com amostras não tratadas.

Tabela 38: Luminância e corrente nos PLEDs para uma polarização de 15 V em função de três tipos de *TCO* tratados por 5 minutos com *UV-Ozônio*:

Tipo de TCO	Tempo de Tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
ITO	5	15	18	4
ZnO			8	4
FTO			2	1

Tabela 39: Luminância e corrente nos PLEDs para uma polarização de 15 V em função de três tipos de *TCO* tratados por 10 minutos com *UV-Ozônio*:

Tipo de TCO	Tempo de Tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
ITO	10	15	20	5
ZnO			5	2
FTO			19	5

Tabela 40: Luminância e corrente nos PLEDs para uma polarização de 15 V em função de três tipos de TCO tratados por 15 minutos com UV-Ozônio:

Tipo de TCO	Tempo de Tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
ITO	15	15	18	6
ZnO			13	4
FTO			9	3

Tabela 41: Luminância e corrente nos PLEDs para uma polarização de 15 V em função de três tipos de TCO sem tratamento:

Tipo de TCO	Tempo de Tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
ITO	ST	15	20	1
ZnO			6	1
FTO			6	1

Para o *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square , verificamos maior luminância para a amostra tratada com 15 minutos, para o *ZnO da Universidade Nova de Lisboa* tratado com 5 minutos e para as amostras de *FTO da Flexitec* tratado com 10 minutos.

Nas medições de ângulo de contato a seguir, apresentam para cada tempo de tratamento para os quais foram utilizadas três amostras para cada um dos *TCOs* analisados.

Uma gota do polímero *PEDOT:PSS* foi aplicada sobre cada superfície de *TCO* a ser medida, com a ajuda de uma micro-seringa. Optamos por utilizar uma gota deste polímero porque ele é utilizado nos próprios dispositivos como *HTL*.

Nas Tabelas 4.40 a 4.42 estão mostrados os ângulos de contato obtidos e seus respectivos desvios padrões (a partir da média aritmética da quantidade de medições) pela técnica de goniometria, realizados em três dias diferentes. Os resultados grifados na cor amarela, apresentaram os menores ângulos de contato (ângulo interno da gota em relação ao plano).

Tabela 42: Medições de ângulo de contato sobre os TCOs tratados na primeira rodada de tratamento. Em amarelo estão os menores valores encontrados para cada substrato:

Tempo de tratamento (primeira vez)	ITO Delta Technologies 30-60 Ω/\square graus ($^\circ$)	FTO Flexitec graus ($^\circ$)	ZnO Universidade Nova de Lisboa graus ($^\circ$)
5	28 \pm 3	27 \pm 4	41 \pm 4
10	73 \pm 1	49 \pm 1	38 \pm 5
15	61 \pm 1	29 \pm 5	25 \pm 1
ST	93 \pm 7	68 \pm 10	81 \pm 7

Tabela 43: Medições de ângulo de contato sobre os TCOs tratados na segunda rodada de tratamento. Em amarelo estão os menores valores encontrados para cada substrato:

Tempo de tratamento (segunda vez)	ITO Delta Technologies 30-60 Ω/\square graus ($^\circ$)	FTO Flexitec graus ($^\circ$)	ZnO Universidade Nova de Lisboa graus ($^\circ$)
5	24 \pm 2	20 \pm 1	40 \pm 3
10	44 \pm 2	37 \pm 1	31 \pm 1
15	52 \pm 4	43 \pm 1	20 \pm 1
ST	56 \pm 5	32 \pm 3	43 \pm 1

Para as medições utilizadas na terceira rodada de tratamentos, utilizamos uma fórmula indicada pelo fabricante do goniômetro, que segundo este, gera melhor confiabilidade nos resultados:

$$\theta = 2 \cdot \arctan(h/d) \quad (4)$$

Onde: h é a altura e d é o diâmetro da gota.

Tabela 44: Medições de ângulo de contato sobre os *TCOs* tratados na terceira rodada de tratamento. Em amarelo estão os menores valores encontrados para cada substrato:

Tempo de tratamento (terceira vez)	ITO Delta Technologies 30-60 Ω/\square graus ($^\circ$)	FTO Flexitec graus ($^\circ$)	ZnO Universidade Nova de Lisboa graus ($^\circ$)
5	11 \pm 2	9 \pm 1	19 \pm 4
10	24 \pm 1	20 \pm 2	14 \pm 3
15	27 \pm 3	16 \pm 5	13 \pm 5
ST	32 \pm 5	20 \pm 4	27 \pm 5

Verificamos que houve melhor espalhamento do polímero *PEDOT:PSS* sobre as superfícies dos *TCOs* após o tratamento com *UV-Ozônio*, o que significa a obtenção de superfícies com mais molhabilidade para amostras de *ITO* e *FTO* com 5 minutos de tratamento e nas amostras de *ZnO* com 15 minutos, coincidindo com os valores de menor tensão de limiar para cada um dos *TCOs*.

Em uma amostra de cada *TCO* foi realizada a medição de transmitância e os resultados são mostrados na Figura 86, a seguir:

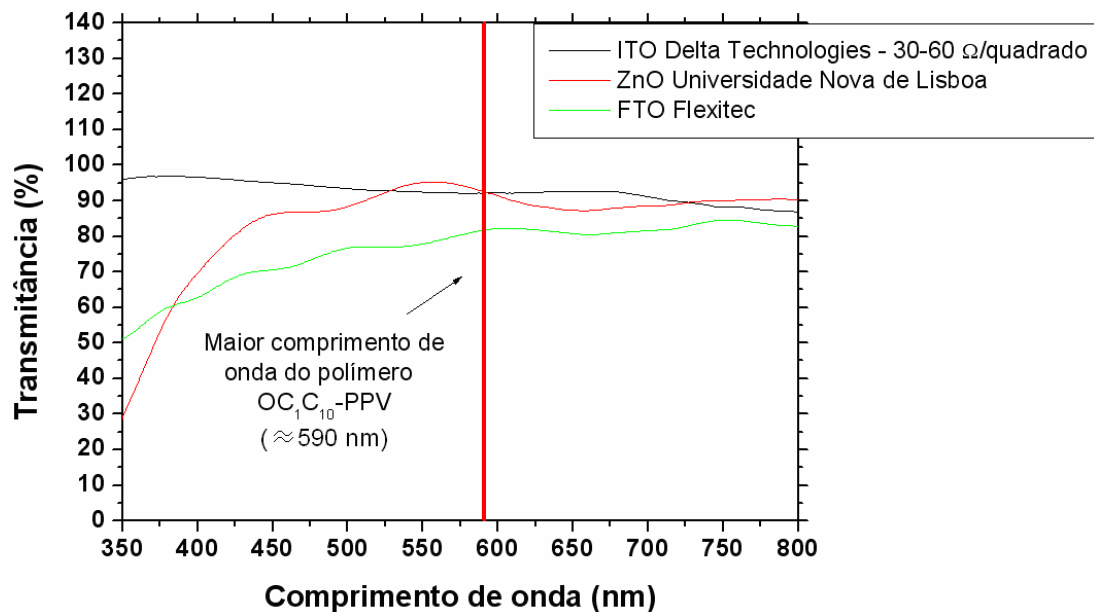


Figura 86: Transmissões vs. comprimento de onda dos TCOs sem tratamento de UV-Ozônio.

Considerando a Figura 86, verificamos que os filmes de *ITO* e *ZnO* apresentaram transmitância de $\approx 93\%$ e os de *FTO* de $\approx 82\%$, para o mesmo comprimento de onda de maior intensidade dos filmes com o polímero emissivo de OC_1C_{10} -PPV.

Os resultados com *DRIFT* (item 3.9 no Capítulo 3) para os *TCOs* de *ZnO* da *Universidade Nova de Lisboa* são mostrados na Figura 87 e na Tabela 45.

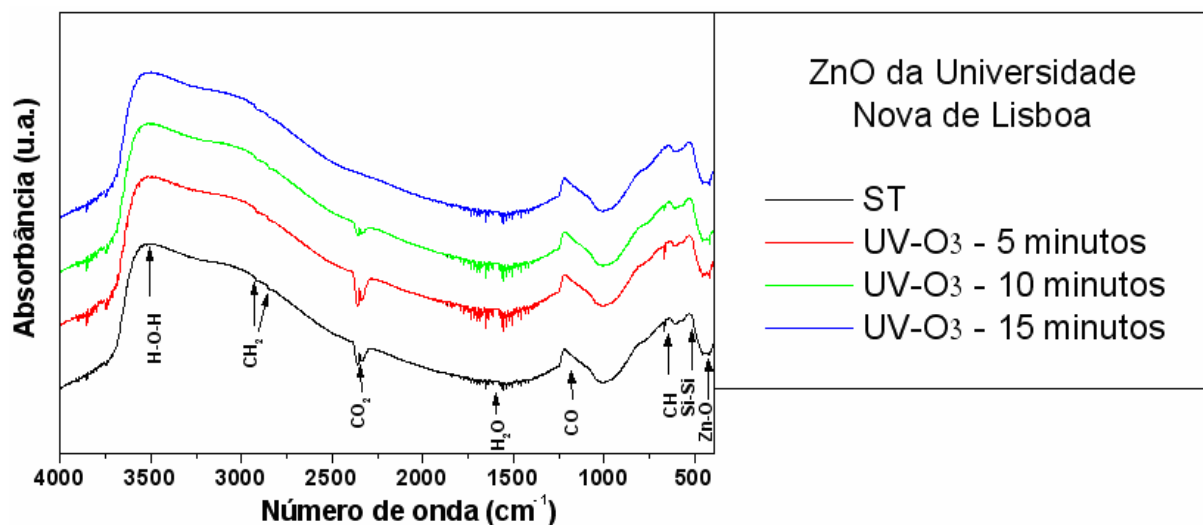


Figura 87: Espectro de absorvância vs. número de onda de amostras de ZnO da Universidade Nova de Lisboa sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Tabela 45: Número de onda conforme obtido pelos espectros de DRIFT para as amostras de ZnO da Universidade Nova de Lisboa:

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibração no IR	Procedência da banda
3524	Estiramento H-O-H	Presença de água
2900	Estiramento assimétrico CH ₂	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2831	Estiramento simétrico CH ₂	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2380-2280	vibração do CO ₂	Adsorção do dióxido de carbono do próprio ambiente
1924-1328	vibração do (H ₂ O) _n	Presença de vapor de água (umidade do ambiente)
1220	vibração Si-O, e vibração CO	Proveniente do vidro (lado inferior do substrato) e Adsorção do CO do próprio ambiente
664	vibração C-H	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
520	vibração de flexão Si-Si	Proveniente do substrato vidro
420	vibração da interação Zn-O	Proveniente do filme ZnO acima do substrato

Para a análise de espectros de *DRIFT*, na figura e tabela anterior, utilizamos uma amostra de *ZnO da Universidade Nova de Lisboa* que foi analisada primeiramente sem tratamento algum. Após a primeira análise, a mesma amostra foi tratada com *UV-Ozônio* durante 5 minutos e foi imediatamente levada à medição. Esse procedimento foi realizado consecutivamente de 5 em 5 minutos até completar o tempo total de 15 minutos com a última medição no equipamento sendo que todas as medições foram realizadas em vácuo.

Verificamos que a menor presença de água e carbono aconteceu para a amostra tratada em 15 minutos. Verificamos também a eliminação completa de gás carbônico na superfície, o que pode justificar a menor tensão de limiar obtida com o tratamento de 15 minutos.

Os resultados com *DRIFT*^{239,240}, para as amostras de *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/□ são mostrados na Figura 88 e na Tabela 46.

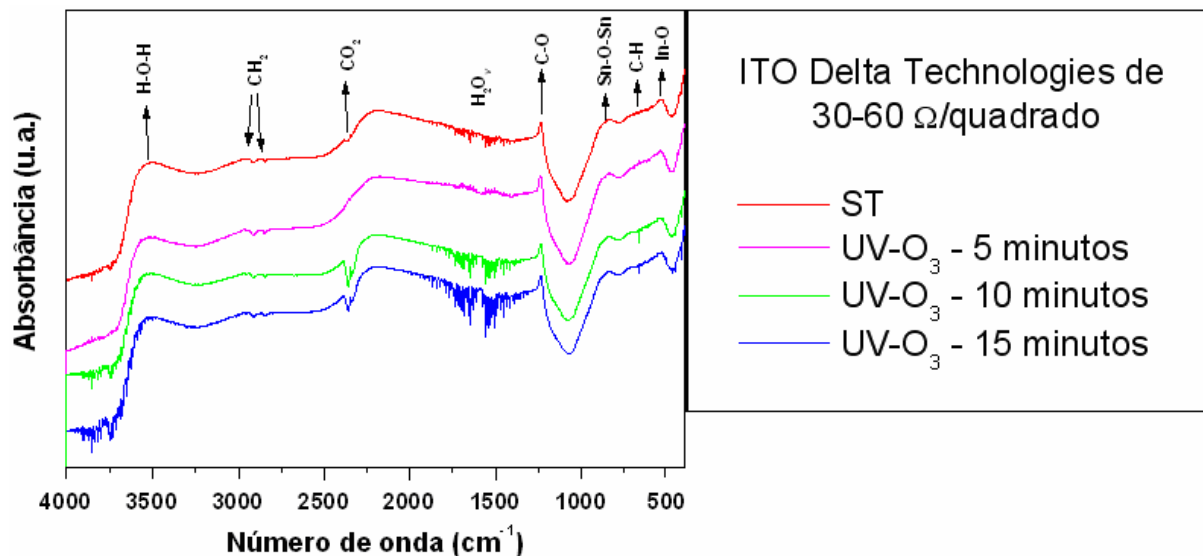


Figura 88: Curvas de número de onda vs. absorvância de amostras com ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Tabela 46: Número de onda conforme obtido pelos espectros de DRIFT para as amostras de ITO da Delta Technologies de 30-60 Ω/\square :

Número de onda (cm^{-1})	Vibração no IR	Procedência da banda
3524	Estiramento H-O-H	Presença de água
2900	Estiramento assimétrico CH_2	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2831	Estiramento simétrico CH_2	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2380-2280	vibração do CO_2	Adsorção do dióxido de carbono do próprio ambiente
1924-1328	vibração do $(\text{H}_2\text{O})_v$	Presença de vapor de água (umidade do ambiente)
1220	vibração Si-O, e vibração CO	Proveniente do vidro (lado inferior do substrato) e Adsorção do CO do próprio ambiente
664	vibração C-H	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
520	vibração de flexão Si-Si	Proveniente do substrato vidro
420	vibração da interação Zn-O	Proveniente do filme ZnO acima do substrato

Para a obtenção das análises de *DRIFT* mostradas nos resultados anteriores, utilizamos uma amostra de *ITO da Delta Technologies* de 30-60 Ω/\square que foi analisada primeiramente sem tratamento algum.

Após a primeira análise, a mesma amostra foi tratada com *UV-Ozônio* durante 5 minutos e foi imediatamente levada à medição. Esse procedimento foi realizado consecutivamente de 5 em 5 minutos até completar o tempo total de 15 minutos com a última medição no equipamento sendo que todas as medições foram realizadas em vácuo. Verificamos que o tratamento em 5 minutos de *UV-Ozônio* praticamente eliminou a presença de água, carbono e principalmente gás carbônico. Possivelmente a eliminação desses três elementos sobre a superfície dos filmes de *ITO*, seja a explicação para o fato de que a amostra tratada com 5 minutos de *UV-Ozônio* apresentou a menor tensão limiar entre as amostras deste item.

4.3.11 – ANÁLISE DE: ITO da Delta Technologies de 4-8 Ω/\square

A fim de analisar a influência do tratamento sobre a resistência de folha, duas amostras de *ITO da Delta Technologies* de 4-8 Ω/\square foram submetidas ao processo com *UV-Ozônio*. O resultado está apresentado na Figura 89.

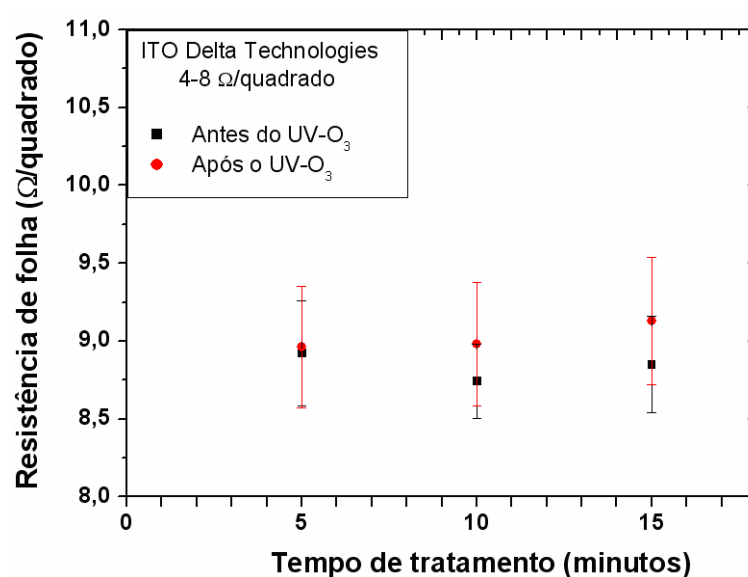


Figura 89: Resistência de folha vs. tempo de tratamento do ITO da Delta Technologies de 4-8 Ω/\square antes e após o tratamento por UV-Ozônio.

*B. L. Low, et. al*²⁴¹ verificaram que os tratamentos com *UV-Ozônio* produzem superfícies muito ricas em oxigênio sobre os filmes de *ITO*, diminuindo o ângulo de contato (como nos resultados encontrados nas medições de goniometria das Tabelas de 42 a 44), melhorando a eficiência dos dispositivos.

Entre a superfície do *TCO* e a camada polimérica de *PEDOT:PSS*, ou qualquer outra *HTL*, é criada uma camada de dipolo que afeta diretamente o desempenho dos dispositivos como o transporte de carga, a eficiência da recombinação elétron-lacuna e a densidade de corrente, melhorando o tempo de vida e a eficiência luminosa dos dispositivos²⁴².

A fim de verificar a superfície do filme de *ITO da Delta Technologies* de $4-8 \Omega/\square$ foi obtida uma imagem pela técnica de *MEV*, como mostra a Figura 90.

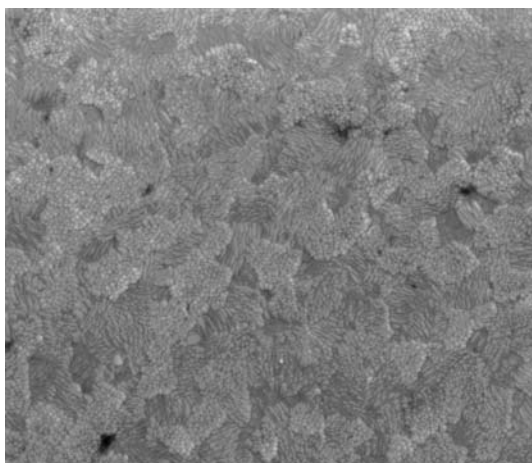


Figura 90: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do ITO da Delta Technologies de $4-8 \Omega/\square$ sem tratamento por *UV-Ozônio*.

Considerando que o tratamento com *UV-Ozônio* não causa mudanças físicas na superfície (apenas interação química entre moléculas e átomos), pelas medições de *MEV* sobre a superfície do filme de *ITO da Delta Technologies* $4-8 \Omega/\square$ com aumento de 50.000 vezes, podemos verificar uma topografia ainda mais suave neste *ITO* comparado aos *ITOs* averiguados anteriormente (Figuras 79(a) até (c)).

Neste filme analisado também é possível verificar uma fase amorfa com pequenos grãos estruturais assim como encontrado também nos filmes de *ITO* observados por *Younggun Han et al.*²⁴³.

Com o intuito de aplicar os resultados obtidos até o momento, foram fabricados alguns dispositivos utilizando dois polímeros não comerciais, sintetizados no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP-USP). Estes polímeros foram denominados *RBPV-DODM-PPV* (*poli[bis-(fenileno vinileno)-stat-(1,8-bis-(2,6-dioximetano)-1,4-fenileno vinileno)-dióxioctano-1,4-fenileno]*) *R55* e *R73*²⁴⁴.

Os parâmetros de processos para deposição estão descritos nas Tabelas 47 e 48.

Tabela 47: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL e emissivo RBPV-DODM-PPV- R55 para os dispositivos com ITO da Delta Technologies de 4-8 Ω/\square :

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Anneling) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS <i>Baytron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	1500	60	60 min. / 100 °C	54
	RBPV-DODM-PPV – R55	10	1500	30	120 min. / 50 °C	85

Tabela 48: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL e emissivo RBPV-DODM-PPV- R73 para os dispositivos com ITO da Delta Technologies de 4-8 Ω/\square :

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Annealing) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS <i>Baytron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	1500	60	60 min. / 100 °C	54
	RBPV-DODM-PPV – R73	10	1500	30	120 min. / 50 °C	85

A seguir, serão apresentadas as curvas de tensão e corrente dos dispositivos fabricados com os dois polímeros, depositados sobre o *ITO da Delta Technologies* de 4-8 Ω/\square tratados por *UV-Ozônio*.

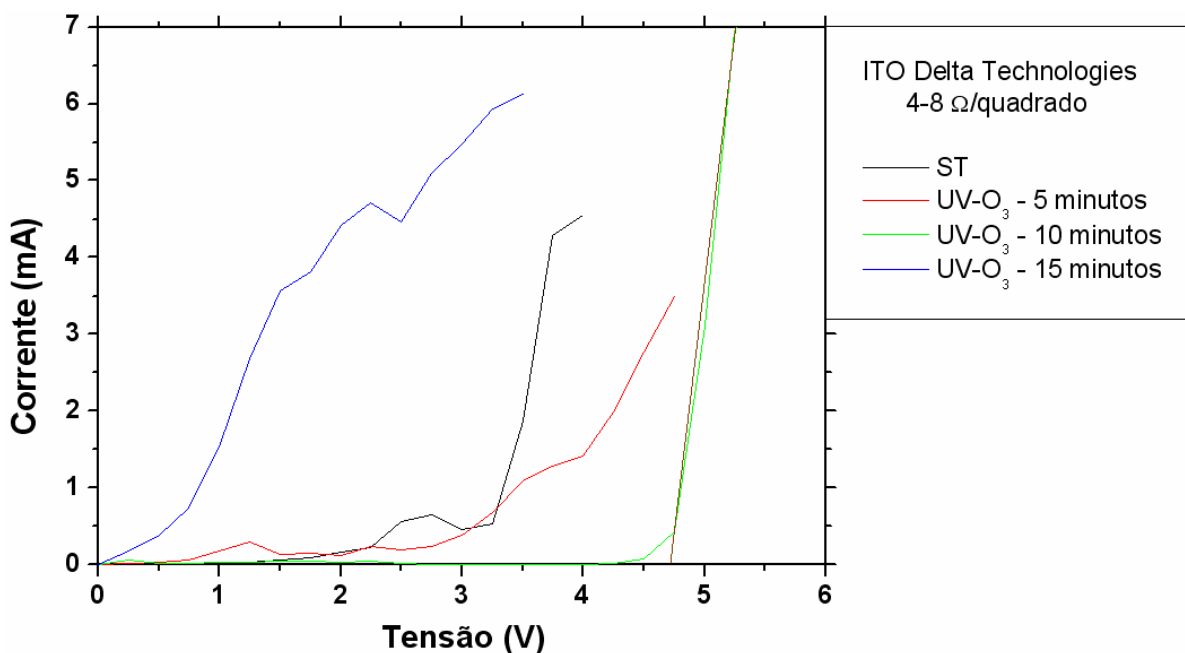


Figura 91: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Delta Technologies de 4-8 Ω/\square tratados por UV-Ozônio utilizando o polímero emissivo RBPV-DODM-PPV – R55.

De acordo com este resultado, observamos que o único dispositivo que permite a identificação de uma possível tensão de limiar ($\approx 4,7$ V), é a relativa ao tratamento com 10 minutos.

Com o outro polímero *RBPV-DODM-PPV – R73*, tentamos obter as curvas típicas de diodo polimérico emissor de luz, mas não obtivemos sucesso. O único dispositivo que obtivemos luminância fabricado com *ITO da Delta Technologies* de $4-8 \Omega/\square$, foi o tratado com 10 minutos, mesmo apresentando uma curva I vs. V de formato muito atípico.

Na Figura 92, mostramos a foto do dispositivo aceso, com o polímero emissivo *RBPV-DODM-PPV – R73*.

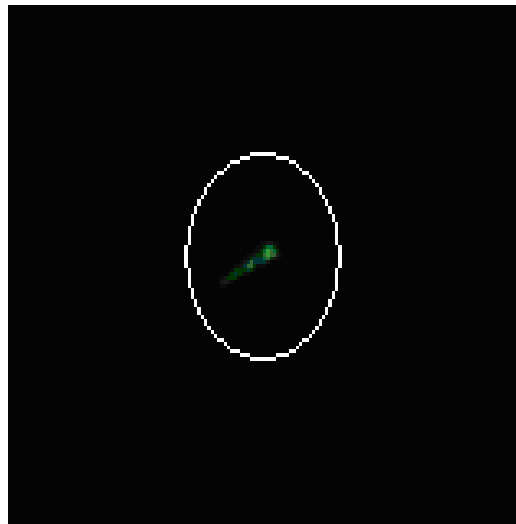


Figura 92: Dispositivo aceso com *ITO da Delta Technologies* de $4-8 \Omega/\square$ tratado por UV-Ozônio por 10 minutos.

Na próxima Figura 93, é mostrado o diagrama de cromaticidade²⁴⁵, que foi criado pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE). O ponto escuro sobre a reta, representa a cor emitida pelo dispositivo e foi obtido a partir das coordenadas de cromaticidade x (0,25) e y (0,60) com a ajuda do Colorímetro. Os números na cor rosa representam os comprimentos de onda específicos para cada cor saturada.

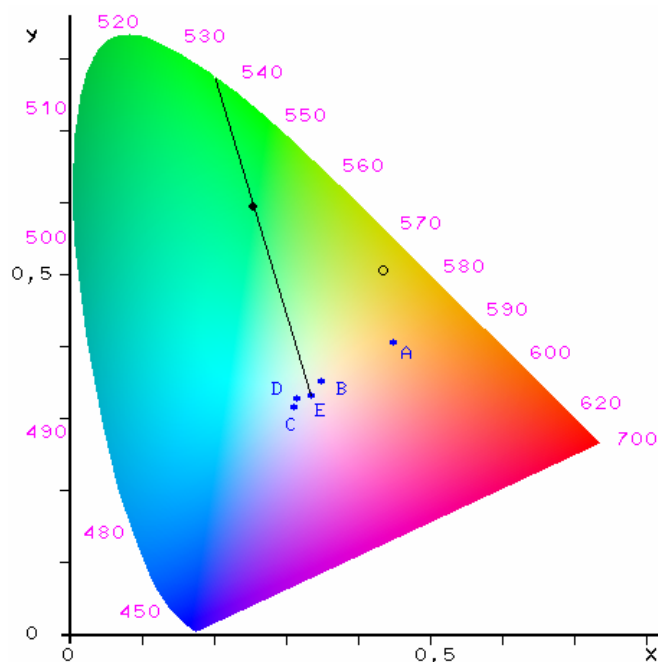


Figura 93: Diagrama de cromaticidade indicando no ponto preto sobre a reta a cor emitida pelo polímero RBPV-DODM-PPV – R73 pelo dispositivo fabricado com ITO da *Delta Technologies* de $4-8 \Omega/\square$ e tratado por UV-Ozônio.

Pela foto da Figura 92 e do diagrama de cromaticidade da Figura 93, verificamos a emissão de cor verde para o polímero R73. Os dados de tensão, corrente e luminância em que ocorreu a eletroluminescência estão na Tabela 49.

Tabela 49: Condições de polarização no registro da emissão do polímero RBPV-DODM-PPV – R73:

Tempo de tratamento	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m^2)
10	10	0,5	0,2

Mesmo sendo pequena a emissão de luz do dispositivo, salientamos que este resultado é muito interessante levando-se em conta a dificuldade em se obter a eletroluminescência deste polímero. Note-se que para tal foi utilizado o *ITO* de mais baixa resistividade deste trabalho e as melhores condições de tratamento com *UV-Ozônio*.

A transmitância de uma amostra do filme de *ITO da Delta Technologies* de $4-8 \Omega/\square$ está representada na Figura 94 e de acordo com o diagrama de cromaticidade da Figura 93, verificamos que a banda de emissão do polímero é de $\approx 540 \text{ nm}$.

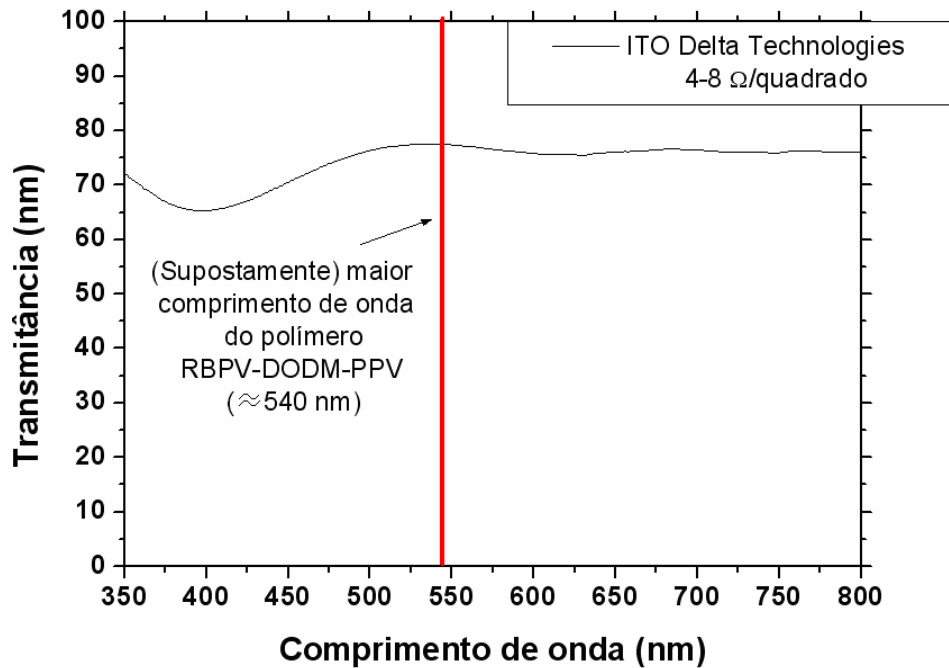


Figura 94: Curva de transmitância vs. comprimento de onda para o filme de ITO da Delta Technologies de $4-8 \Omega/\square$ com o comprimento de onda maior aproximado do polímero emissor RBPV-DODM-PPV – R73.

Para obter boa transmitância ($\approx 80 \%$) esses filmes apresentaram espessuras de $\approx 130 \pm 10 \text{ nm}$. Ou seja, estes valores são muito próximos às espessuras e transmitâncias apresentadas pelas amostras de *ITO da Displaytech* que, porém, possuem um custo muito menor que os filmes de *ITO da Delta Technologies*.

4.3.12 – ANÁLISE DE FTO da Universidade Federal do Paraná e ITO da Displaytech de 15 e 85 Ω/\square

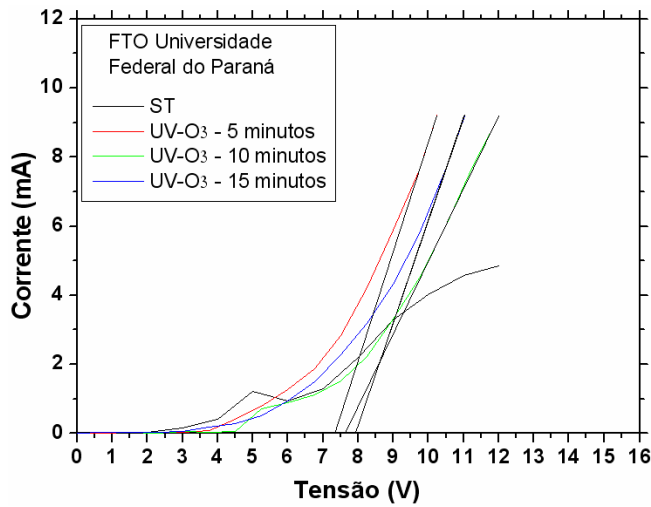
Todos os dispositivos deste item foram fabricados utilizando-se a mesma solução polimérica e os mesmos parâmetros de fabricação. Para a fabricação de dispositivos, todos foram montados a partir da mesma solução polimérica, mesmas condições e momento. Os parâmetros de processos estão descritos na Tabela 51.

Tabela 51: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL e emissivo com OC_1C_{10} -PPV para os dispositivos com FTO da Universidade Federal do Paraná, ITO da Displaytech de 15 e 85 Ω/\square :

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Clorofórmio (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Annealing) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS <i>Baytron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	1500	60	10 min. / 100 °C	80
	OC_1C_{10} - PPV (Fabricado pela <i>Covion</i>) + Alq_3 (Fabricado pela <i>Sigma-Aldrich</i>)	Indefinida	3000	60	120 min. / 50 °C	190

Para a preparação da blenda de OC_1C_{10} -PPV+ Alq_3 , primeiro pesou-se a quantidade em massa do polímero de OC_1C_{10} -PPV e a partir desse peso, foi misturado 10% em massa do composto metálico Alq_3 .

Tabela 52: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	9	0,21
10		10,5	0,60
15		16,5	0,06
ST		27	0,04

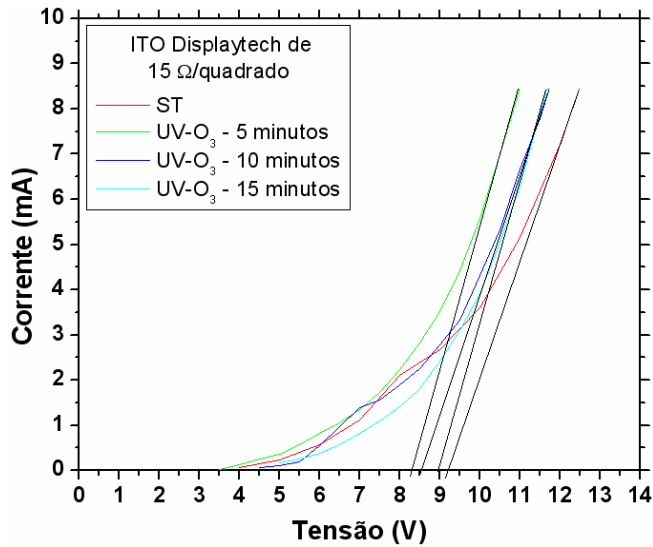
Figura 95: Curvas I vs. V para dispositivos com FTO da Universidade Federal do Paraná sem tratamento e tratado por UV-Ozônio.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, dos dispositivos com *FTO da Universidade Federal do Paraná*, verificamos que a amostra tratada com 5 minutos apresentou menor tensão de limiar com $\approx 7,5$ V, seguida das amostras tratadas com 15 e 10 minutos com tensões maiores. Neste caso não foi possível obter a tensão de limiar do dispositivo sem tratamento, devido a este apresentar um comportamento diferente e atípico.

Através dos resultados de luminância da Tabela 52 verificamos que para a corrente fixada em 6 mA, a amostra tratada com 10 minutos apresentou melhor desempenho com $\approx 0,60$ cd/m² enquanto que a amostra sem tratamento apresentou menor valor de luminância.

Na Figura 96 são mostrados os resultados de *ITO da Displaytech* de 15 Ω/\square tratado por *UV-Ozônio*.

Tabela 53: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	10	0,62
10		10,5	0,66
15		11	0,69
ST		11,5	1,24

Figura 96: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de 15 Ω/□ sem tratamento e tratado por UV-Ozônio.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente dos dispositivos com *ITO da Displaytech* de 15 Ω/□, verificamos que a amostra tratada com 5 minutos apresentou menor tensão de limiar de ≈ 8 V, seguida das amostras tratadas com 10, 15 e sem tratamento.

Nos resultados de luminância da Tabela 53, verificamos maior valor para a amostra sem tratamento com $\approx 1,24$ cd/m² enquanto que para a amostra tratada com 5 minutos encontramos menor valor com $\approx 0,62$ cd/m².

Novamente não verificamos qualquer relação entre a tensão de limiar dos dispositivos para os diferentes tempos de tratamentos e os valores de luminância encontrados.

Tabela 54: Desempenho apresentado pelos PLEDs.

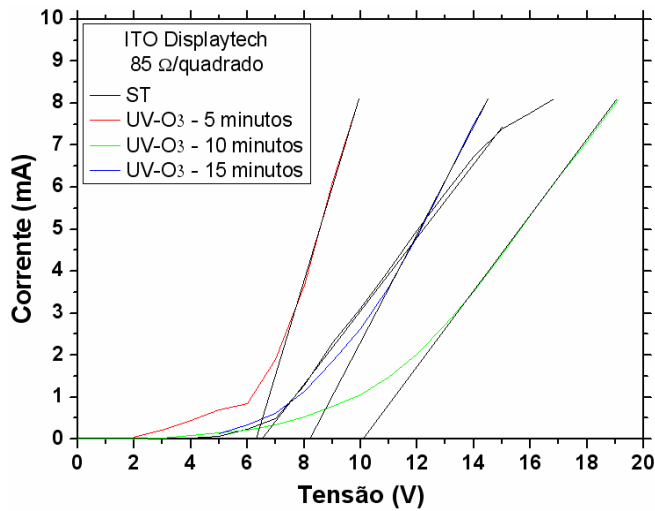


Figura 97: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de 85 Ω/□ sem tratamento e tratado por UV-Ozônio.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, dos dispositivos com *ITO da Displaytech* de 85 Ω/□, verificamos que a amostra tratada com 5 minutos apresentou tensão de limiar menor com $\approx 6,5$ V, seguida da amostra sem tratamento que apresentou uma pequena diferença muito próxima da mesma tensão, seguida da amostra tratada com 15 minutos com ≈ 8 V e tratada com 10 minutos apresentando o maior valor de ≈ 10 V, especificadas pela reta tangente às curvas na cor preta.

Nos resultados de luminância da Tabela 54, verificamos que para a corrente elétrica de 6 mA, encontramos maior luminância para a amostra sem tratamento apresentando $\approx 0,73$ cd/m².

Utilizando outros dispositivos construídos e comparando cada tipo de *TCO* e tempo de tratamento para uma tensão fixada de 11 V, verificamos nas Tabelas 55 até 58, que as amostras sem tratamento apresentaram resultados menores de luminância em comparação às amostras tratadas.

Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	9	0,11
10		17	0,22
15		13	0,67
ST		13	0,73

Tabela 55: Tipo de TCO para o tempo de tratamento com 5 minutos:

Tipo de TCO	Tempo de tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
FTO da UFPR	5	11	13	0,6
ITO da Displaytech de 15 Ω/□			9	0,8
ITO da Displaytech de 85 Ω/□			16	1,2

Tabela 56: Tipo de TCO para o tempo de tratamento com 10 minutos:

Tipo de TCO	Tempo de tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
FTO da UFPR	10	11	8	0,7
ITO da Displaytech de 15 Ω/□			7	0,7
ITO da Displaytech de 85 Ω/□			4	0,2

Tabela 57: Tipo de TCO para o tempo de tratamento com 15 minutos:

Tipo de TCO	Tempo de tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
FTO da UFPR	15	11	10	0,8
ITO da Displaytech de 15 Ω/□			6	0,7
ITO da Displaytech de 85 Ω/□			9	0,7

Tabela 58: Tipo de TCO sem tratamento:

Tipo de TCO	Tempo de tratamento (minutos)	Tensão (V)	Corrente (mA)	Luminância (cd/m ²)
FTO da UFPR	ST	11	5	0,4
ITO da Displaytech de 15 Ω/□			5	1,1
ITO da Displaytech de 85 Ω/□			7	0,5

Um ponto muito interessante deste processo para a fabricação de dispositivos foi a mistura realizada com variada concentração polimérica (reunimos algumas sobras de alguns frascos com concentrações diferentes para a formação de uma única solução em um único frasco). Utilizamos esse procedimento para verificarmos o comportamento do polímero emissivo, quando submetidos a essas misturas e também para averiguar sua luminância quando testado nos dispositivos, porém como não é possível ser reprodutível a sua análise é de ordem apenas curiosa do que científica. Mesmo com esse polímero emissivo com características desconhecidas, ainda foi possível obter a tensão de limiar menor com tempo de tratamento de 5 minutos em todos os *TCOs* testados.

Os resultados com *DRIFT*²⁴⁶, para as amostras de *FTO da Universidade Federal do Paraná* são mostrados na Figura 98 e na Tabela 59.

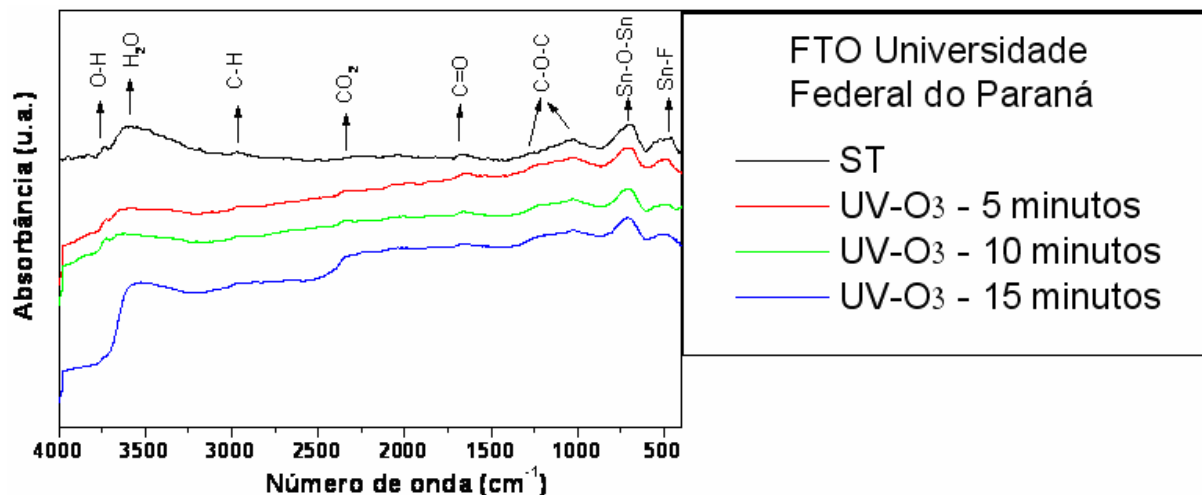


Figura 98: Curvas de número de onda vs. absorbância para FTO da Universidade Federal do Paraná sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Tabela 59: Número de onda conforme obtido pelos espectros de DRIFT para as amostras de FTO da Universidade Federal do Paraná:

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibração no IR	Procedência da banda
3730	Estiramento O-H	Hidroxilas na superfície
3500-3250	Estiramento H-O-H	Umidade do ambiente
2971	Estiramento assimétrico CH ₃	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2330-2040	vibração do CO ₂	Próprio ambiente
1850-1600	Estiramento C=O	Presença de material orgânico (gordura) na superfície
1257-1039	vibração C-O-C	Presença de material orgânico (gordura) na superfície
800 - 750	vibração Si-O-Si, e vibração Sn-O-Sn	Proveniente do vidro, e Vibração intrínseca do próprio substrato ITO:(condensação do Sn(OH) ₂)
485	vibração Sn-F	Intrínseco do próprio substrato - FTO

Para as análises de *DRIFT*, utilizamos uma amostra de *FTO da Universidade Federal do Paraná* que foi analisada primeiramente sem tratamento algum. Após a primeira análise, a mesma amostra foi tratada com *UV-Ozônio* durante 5 minutos e foi imediatamente levada à medição. Esse procedimento foi realizado de 5 em 5 minutos até completar o tempo total de 15 minutos com a última medição no equipamento.

Verificamos que a presença de água, gás carbônico, carbono e ligações hidroxilas apresentaram em menor quantidade para a amostra tratada com 5 minutos, se comparamos com a amostra ainda sem tratamento.

Possivelmente esse resultado contribui na justificativa das amostras de *FTO da Universidade Federal do Paraná* tratadas com 5 minutos, apresentarem melhores resultados de tensão de limiar que os demais tempos de tratamentos pelas curvas de corrente elétrica e tensão dos dispositivos. Na Figura 99 e na Tabela 60, a seguir, apresentaremos os resultados de *DRIFT* para *ITO Displaytech* de $85 \Omega/\square$.

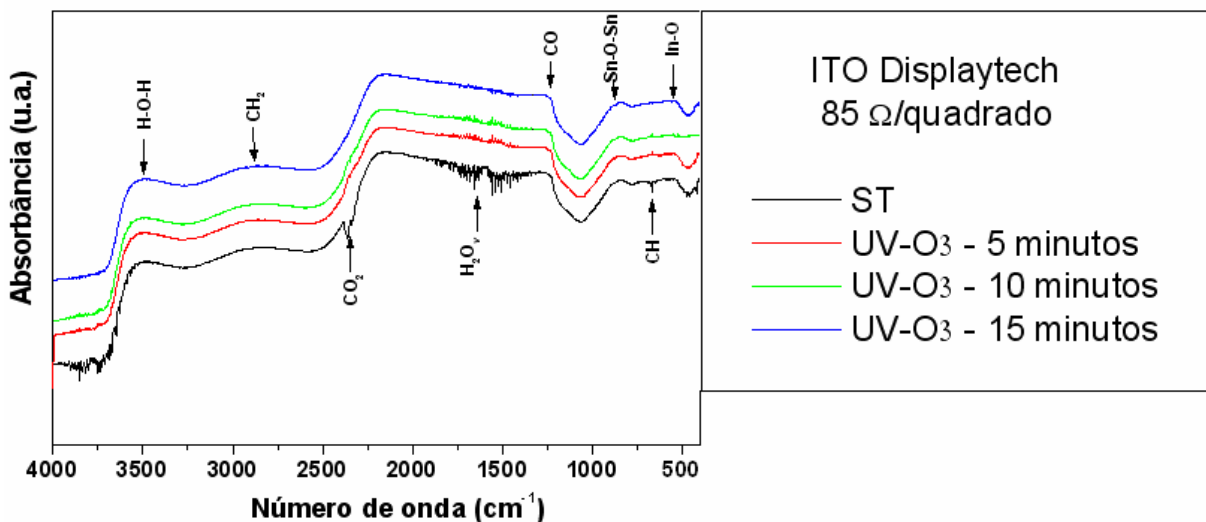


Figura 99: Espectros da absorvância vs. número de onda para amostras com ITO da Displaytech de $85 \Omega/\square$ sem tratamento e tratados por UV-Ozônio.

Tabela 60: Análise dos dados obtidos pelo espectro de DRIFT para as amostras de ITO da Displaytech de 85 Ω/\square :

Número de onda (cm^{-1})	Vibração no IR	Procedência da banda
3520	Estiramento H-O-H	Presença de água
2896	Estiramento simétrico CH_2	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2386-2200	vibração do CO_2	Adsorção do dióxido de carbono do próprio ambiente
1930-1322	vibração do $(\text{H}_2\text{O})_n$	Presença de vapor de água (umidade do ambiente)
1230	vibração Si-O, e vibração CO	Proveniente do vidro (lado inferior do substrato) e Adsorção do CO do próprio ambiente
845	vibração Si-O-Si, e vibração Sn-O-Sn	Proveniente do vidro, e Vibração intrínseca do próprio substrato ITO:(condensação do $\text{Sn}(\text{OH})_2$)
659	vibração C-H	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
527	vibração Si-Si, e vibração In-O	Proveniente do vidro, e Ligação intrínseca do próprio substrato (ITO)

Para as análises de *DRIFT* anteriores, utilizamos uma amostra de *ITO da Displaytech* de 85 Ω/\square que foi analisada primeiramente sem tratamento algum. Após a primeira análise ainda sem tratamento, a mesma amostra foi tratada com *UV-Ozônio* durante 5 minutos e foi imediatamente levada à medição. Esse procedimento foi realizado de 5 em 5 minutos até completar o tempo total de 15 minutos com a última medição no equipamento sendo que todas as medições foram realizadas em vácuo.

Verificamos que a presença de água e carbono foram eliminadas com a amostra tratada em 5 minutos, se comparamos com a amostra ainda sem tratamento. Como dissemos anteriormente, de acordo com informações encontradas na literatura, para que haja aumento da função trabalho do *TCO*, deve haver a remoção do carbono sobre a superfície. Neste caso, o efeito da limpeza, foi mais pronunciado nas amostras de *ITO* que no *FTO*.

4.3.13 – ANÁLISE DE ITOs da Displaytech de 85 e 15 Ω/\square

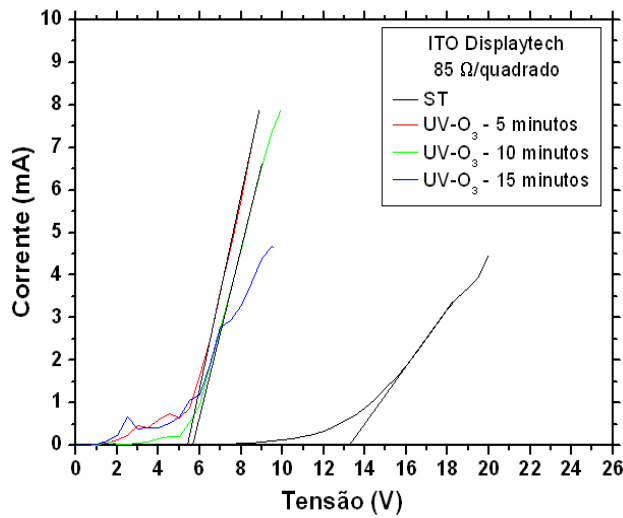
Para a fabricação de dispositivos, utilizamos um copolímero emissivo não comercial, ainda sem nome, contendo grupos quinolina (transportadores de elétrons) e grupos fluoreno (emissores de luz)²⁴⁷ que foi sintetizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, os parâmetros de processos estão descritos na Tabela 61:

Tabela 61: Parâmetros de processos para as deposições dos polímeros HTL e emissivo:

Divisão do Trabalho	Polímero Comercial Utilizado	Diluição em Diclorobenzeno (mg/ml)	RPM no Spinner (rotação / minuto)	Tempo de Rotação (segundos)	Aquecimento (Anneling) (tempo / temperatura)	Espessura do filme formado (nm)
Terceira Etapa	PEDOT:PSS <i>Baytron</i> (fabricado pela <i>Bayer Chemical</i>)	(Não foi diluído)	1500	60	60 min. / 100 °C	54
	Copolímero (Ainda sem nome)	20	1500	60	120 min. / 50 °C	50

Apresentaremos os resultados de dispositivos com o copolímero na Figura 100 e na Tabela 62.

Tabela 63: Desempenho apresentado pelos PLEDs.



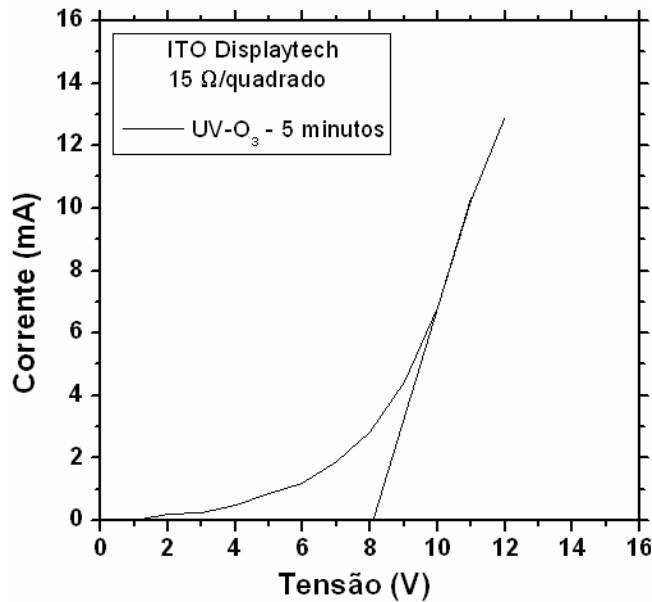
Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	8	0
10		8,5	
15		15,5	
ST	4	20	

Figura 100: Curvas I vs. V para dispositivos com ITO da Displaytech de 85 Ω/\square sem tratamento e tratado por UV-Ozônio.

De acordo com os resultados apresentados dos dispositivos com *ITO da Displaytech* de 85 Ω/\square tratados por *UV-Ozônio*, verificamos que a amostra tratada com 5 minutos apresentou menor tensão de limiar, juntamente com a amostra tratada com 10 e 15 minutos apresentando $\approx 5,5$ V pela reta tangente na cor preta. Para a amostra tratada com 15 minutos, verificamos um comportamento diferente se comparado com as curvas típicas de diodo polimérico emissor de luz. Na amostra sem tratamento, verificamos uma tensão de limiar muito mais elevada apresentando ≈ 13 V.

Nos resultados de luminância com dados da Tabela 63, verificamos que para a corrente elétrica de 6 mA (para as amostras tratadas) e 4 mA (para a amostra sem tratamento), não encontramos luminância nos dispositivos.

Tabela 64: Desempenho apresentado pelo PLED.



Tempo de tratamento	Corrente (mA)	Tensão (V)	Luminância (cd/m ²)
5	6	9,5	0

Figura 101: Curva I vs. V para o dispositivo com ITO da Displaytech de 15 Ω/□ tratado por UV-Ozônio.

Mais uma confirmação, que revelou à amostra de *ITO da Displaytech* de 15 Ω/□ tratada com 5 minutos de *UV-Ozônio*, apresentou o único resultado como mostramos na Figura 101, onde foi somente possível obtermos a curva característica do diodo polimérico emissor de luz com a tensão de limiar em ≈ 8 V especificada pela reta tangente na cor preta.

As amostras restantes (ST, 5 e 10 minutos) apresentaram curvas com muitas variações na corrente e tensão que podem ser atribuídas a má uniformidade dos filmes poliméricos sobre os substratos de *ITO*, apresentando espessuras diferenciadas e provocando curtos-circuitos.

Verificamos também, baseado nos dados da Tabela 64, que para a condição com 5 minutos de tratamento, que não houve luminância.

Os resultados com *DRIFT*, para as amostras de *ITO da Displaytech* de 15 Ω/□ são mostrados na Figura 102 e na Tabela 65.

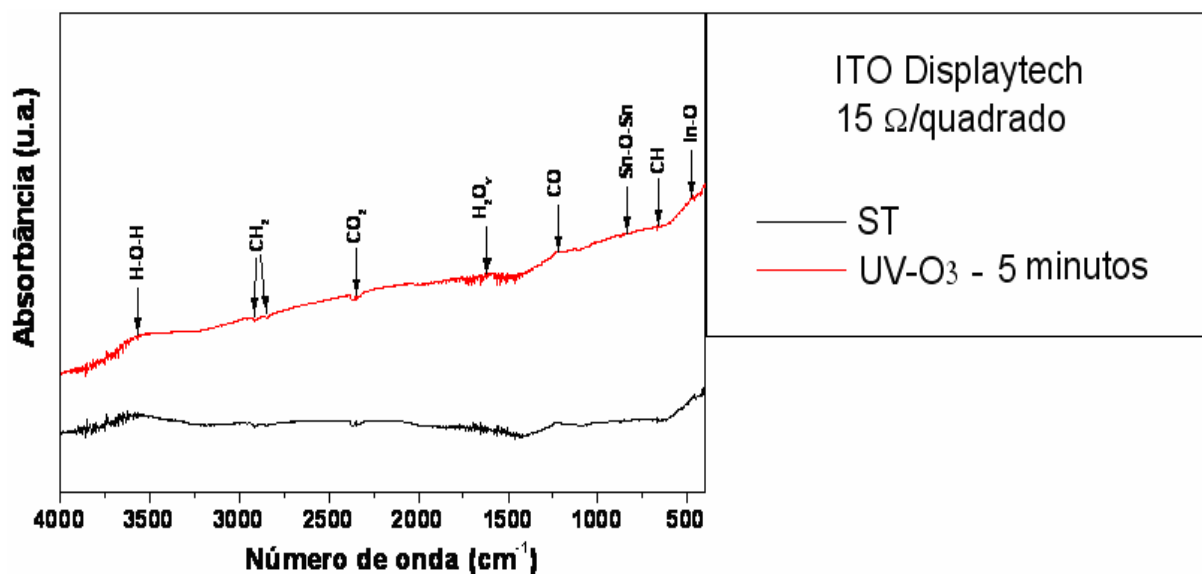


Figura 102: Curvas de número de onda vs. absorvância para as amostras com ITO da Displaytech de 15 Ω/□ sem tratamento e tratado por UV-Ozônio.

Tabela 65: Análise dos dados obtidos pelo espectro de DRIFT para as amostras de ITO da Displaytech de 15 Ω/□:

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibração no IR	Procedência da banda
3737-3583	Estiramento H-O-H	Presença de vapor de água
2920	Estiramento assimétrico CH ₂	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2837	Estiramento simétrico CH ₂	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
2360-2320	vibração do CO ₂	Adsorção do dióxido de carbono do próprio ambiente
1836-1386	vibração do (H ₂ O) _v	Presença de vapor de água (umidade do ambiente)
1220	vibração Si-O, e vibração CO	Proveniente do vidro (lado inferior do substrato) e Adsorção do CO do próprio ambiente
830	vibração Si-O-Si, e vibração Sn-O-Sn	Proveniente do vidro, e Vibração intrínseca do próprio substrato ITO:(condensação do Sn(OH) ₂)
667	vibração C-H	Presença de material orgânico (carbono) na superfície
475	vibração In-O	Intrínseco do próprio substrato - ITO

Para as análises de *DRIFT*, utilizamos uma amostra de *ITO da Displaytech* de $15 \Omega/\square$ que foi analisada primeiramente sem tratamento e em seguida tratada com 5 minutos de *UV-Ozônio* sendo novamente analisada. Após a primeira análise ainda sem tratamento, a mesma amostra foi tratada com *UV-Ozônio* durante 5 minutos e foi imediatamente levada à medição.

Esse procedimento foi realizado de 5 em 5 minutos até completar o tempo total de 15 minutos com a última medição no equipamento sendo que todas as medições foram realizadas em vácuo.

Verificamos a diminuição de grupos H-O-H, gás carbônico e principalmente carbono após o tratamento com *UV-Ozônio*. A diminuição desses elementos possivelmente justifica o comportamento da tensão de limiar da curva de diodo polimérico de luz encontrada na Figura 102.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Foram utilizados neste trabalho três técnicas (*Água-Régia*, *Plasma de Oxigênio* e *UV-Ozônio*) para o tratamento de 3 tipos diferentes de *TCOs* (*ITO*, *FTO* e *ZnO*) de diferentes resistividades e fornecedores.

Obtivemos comportamentos diferentes entre os resultados extraídos de cada uma das técnicas de caracterização para as amostras tratadas com *Plasma de Oxigênio* e *Água-Régia*.

Apesar das amostras apresentarem diferenças (elétricas e ópticas) de uma para outra mesmo antes dos tratamentos, atribuímos grande parte da dispersão dos resultados à ação física (manifestada pela remoção de material), mais do que à ação química nas duas técnicas.

Quanto ao tratamento com *Água-Régia* pudemos constatar porque, apesar de muito empregado no início do desenvolvimento dos P/OLEDs, este tratamento não é tão utilizado atualmente. A sua facilidade de utilização (não exige aparato especial, é rápido e barato) é contraposta à dificuldade em garantir uma boa reprodutibilidade (pela agressividade da solução ácida), além da periculosidade no manuseio dos produtos químicos e geração de descarte tóxico. A sua ação, que é dependente do tempo de preparação, também dificulta na garantia de encontrarmos o melhor tempo de tratamento.

Nos tratamentos com *Plasma de Oxigênio* a complexibilidade do aparato experimental é muito maior. Esta complexidade é devida ao aumento dos parâmetros de processos a serem controlados (formato da câmara, potência de rádio frequência, tamanho e formato dos eletrodos, pressão na câmara, taxa do fluxo de gás, tempo de reação, e zona de irradiação), que favorece o controle do processo, mas, aumenta o custo significativamente.

As vantagens advindas da utilização do *Plasma de Oxigênio* foram constatadas neste trabalho. No momento que este estudo foi realizado, tínhamos somente o *MEH-PPV* como polímero eletroluminescente e também não tínhamos o *PEDOT:PSS* (como *HTL*). Sendo assim, os resultados devem ser considerados de forma relativa, não sendo recomendado a comparação com dispositivos fabricados com outros polímeros eletroluminescentes nas etapas posteriores.

Com estas ressalvas, podemos dizer que obtivemos 23% de diminuição da tensão de limiar com o tratamento de *Plasma de Oxigênio* (Figura 54(c)).

Os processos anteriormente citados apresentam dificuldades (diferenciadas) de utilização dentro de uma *glove-box*. Neste sentido o tratamento com *UV-Ozônio* torna-se o mais conveniente por ser portátil, de fácil manuseio, além do custo mais baixo e o tamanho reduzido e compatível com a área interna de uma *glove-box*. Os resultados também conduziram para que o tratamento com *UV-Ozônio* se firmasse como o mais eficiente que os anteriores.

A seguir, faremos uma breve revisão dos resultados obtidos:

1º Etapa:

Analisando os resultados obtidos com os tratamentos de *Plasma de Oxigênio* e *Água-Régia*, encontramos maiores variações da resistência de folha nas amostras tratadas com *Água-Régia*. As variações das espessuras (devido à ação corrosiva da solução, no caso da *Água Régia*, e ação física no caso do *Plasma de Oxigênio*) foram as grandes responsáveis pelas variações das resistividades elétricas dos *TCOs* (Figuras 52(a) e (b))

Os espectros de UV-Vis (item 4.1.4), indicaram que as amostras foram influenciadas pelos tratamentos, porém não chegaram a prejudicar as transmitâncias na faixa de comprimento de onda de emissão do polímero utilizado nesta etapa.

Quanto as curvas de corrente elétrica e tensão, as amostras tratadas com *Plasma de Oxigênio*, apresentaram dispositivos com maior tensão de limiar (de 16 a 21 V). Tensões tão altas indicam que os parâmetros de operação do *Plasma* poderiam ser otimizados. Utilizando os tratamentos de *Água-Régia*, as tensões de limiar encontradas foram menores (de 6 a 8 V).

Comparando-se com os resultados dos dispositivos tratados com *Plasma de Oxigênio* verifica-se que, apesar de causar maior alteração das características físicas, a *Água Régia* foi mais eficiente do ponto de vista elétrico.

2º Etapa:

Os filmes de *FTO (Asahi)* e (*UFPR*) apresentaram pouca variação da resistência de folha mesmo após os tratamentos (Figuras 55(a) até (c)) comparados aos filmes de *ITO*.

Pode-se explicar este fato, pela maior espessura inicial dos *FTOs* (de 400 a 700 nm), que mesmo sofrendo uma diminuição da espessura no caso da *Água Régia*, não foram suficientemente afetados. Na *primeira etapa* os filmes de *ITO (Displaytech)* eram mais finos (± 120 nm) e, portanto, mais sensíveis à mudança de espessura.

Quanto aos resultados de mobilidade e densidade de portadores de carga, considerando as amostras de *FTO (Asahi)* e *FTO (UFPR)* tratadas por *Plasma de Oxigênio*, verificamos que este tratamento aumenta a mobilidade dos portadores, reflexo da melhora da superfície tanto devido à limpeza do material orgânico remanescente como pela incorporação de oxigênio à superfície. Para as amostras tratadas com *Água-Régia*, há pouca variação nos valores de densidade de portadores de carga, fazendo com que a faixa de tensão de limiar dos dispositivos se apresente com pouca variação (6 a 10 V).

A maior espessura dos filmes de *FTO (Asahi)*, refletiram em que os valores de transmitâncias na faixa do comprimento de onda da luz visível fossem menores ($\approx 60\%$) que os filmes de *FTO (UFPR)* ($\approx 70\%$) (Figuras 58(a) até (c)).

Verificamos que juntamente com o tratamento superficial do *TCO*, é importante a deposição de uma camada transportadora de lacunas (*HTL*). Os dispositivos sem a camada de *PEDOT:PSS* não apresentaram eletroluminescência.

Se comparamos a arquitetura de dispositivo com: *TCO/MEH-PPV/Al* utilizando *ITO* e *FTO* tratados por *Plasma de Oxigênio*, verificamos que os filmes com *ITO (Displaytech)* apresentaram menores tensões de limiar (16 a 21 V) comparado aos filmes de *FTO (Asahi)* (30 a 36 V).

3º Etapa:

A terceira etapa foi centrada no estudo do tratamento de *UV-Ozônio*. Foram construídos dois tipos de reatores, testando diferentes lâmpadas. Verificamos que a lâmpada do tipo *LVMAP* (ou também conhecida como *HID*) sem o invólucro externo, produziu maior quantidade de ozônio comparado às lâmpadas demais, principalmente as germicidas.

Utilizando este tratamento, também foi encontrado aumento nos valores de resistência de folha, porém não tão elevados quanto os tratamentos com *Água-Régia* e *Plasma de Oxigênio*.

Esse aumento é atribuído à formação de uma camada de oxigênio isolante na superfície da amostra devido à dissociação do O_3 gerada durante o tratamento.

As amostras tratadas com tempos maiores que 15 minutos, no primeiro bloco, não apresentaram resultados que justificassem o emprego de um período tão grande de tratamento, apesar da melhoria não ter sido nula.

Os melhores resultados, do ponto vista da tensão de limiar, foram conseguidos com tratamentos de até 15 minutos. Esse aumento do desempenho foi obtido para as amostras de *ITO* e *FTO* tratadas com 5 minutos e *ZnO* tratadas com 15 minutos. Esses resultados foram confirmados pelas medidas de ângulo de contato, que apresentaram melhor molhabilidade do solvente usado no polímero de *PEDOT:PSS* (que também foi utilizado como camada transportadora de lacunas nos dispositivos). As análises de *DRIFT* também constataram a eliminação de gás carbônico, água do ambiente e principalmente carbono.

A variação nos valores de luminância encontrada nos dispositivos pode ser atribuída a própria degradação do polímero. Deve-se lembrar que os dispositivos desta etapa não foram encapsulados. Porém, conseguiram propiciar eletroluminescência (ainda que não em escalas desejáveis) e a curva típica de corrente e tensão para dispositivos.

O resultado final deste trabalho pode ser resumido nas seguintes considerações:

- ✓ O desempenho elétrico de um *PLED* tem a ganhar com a inclusão de uma etapa de tratamento do *TCO*, seja este tratamento com *Água-régia*, *Plasma de Oxigênio* ou *UV-Ozônio*.
- ✓ A utilização de *FTO* ou *ZnO* não compromete o desempenho dos dispositivos, porém a sua aplicação em dispositivos poliméricos emissores de luz, não são tão comuns quanto aos filmes de *ITO*.
- ✓ Entre os tratamentos utilizados para melhorar a injeção de lacunas do anodo, o *UV-Ozônio* é aquele que oferece a melhor relação custo-benefício. Isto acontece porque a ação do *UV-Ozônio* se dá somente na superfície do filme e de modo geralmente favorável.
- ✓ A lâmpada *LVMAP* (ou *HID*), por ser mais eficiente na geração de O_3 (entre as lâmpadas testadas) possibilitou um ganho maior no desempenho elétrico do dispositivo em comparação ao dispositivo sem tratamento. A faixa de tempo necessária e suficiente para se obter as maiores melhorias é de 5 a 15 minutos de tratamento. Além deste tempo, o acréscimo do gasto de energia e de tempo de tratamento não são compensadores.

- ✓ Novos polímeros, sintetizados na Escola Politécnica, foram testados e somente apresentaram uma eletroluminescência mensurável com a utilização dos melhores parâmetros desenvolvidos neste trabalho: tratamento de *UV-Ozônio* entre 5 e 15 minutos com um reator utilizando uma lâmpada *LVMAP* (ou *HID*) sobre um *TCO* comercial de baixa resistividade.

ANEXO

Neste anexo, são citadas algumas publicações dos trabalhos mais importantes como principal autor e que foram elaborados durante este período de 5 anos do doutoramento sendo apresentados em alguns congressos contribuindo para a divulgação e evolução do mesmo, assim como o intercâmbio de informações:

1) Evento: XVI CBECIMAT

Título: Oxygen Plasma Treatment on Indium Tin Oxide Films for Polymer Light Emitting Diodes

Autores: Emerson R Santos, Gerson Santos, Fernando J. Fonseca, Adnei M. Andrade

Ano: 2004

2) Evento: EUROSENSORS XVIII

Título: Aquaregia treatment in indium tin oxide films for production of polymer light emitting diode

Autores: Emerson R. Santos, Fernando J. Fonseca, Adnei M. Andrade

Ano: 2004.

3) Evento: 3º SBPMAT

Título: Treatments with oxygen plasma on ITO films for construction of electroluminescent devices

Autores: Emerson R. Santos, Adriana F. dos Santos, Alexandre M. Nardes, Gerson Santos, Fernando J.Fonseca, Adnei M. Andrade

Ano: 2004.

4) Evento: FBPOL 2005

Título: Treatments with oxygen plasma on fluorinated tin oxide surface for construction of polymer light emitting diodes

Autores: Emerson R. Santos, Gerson Santos, João C. B. dos Santos, Fernando J. Fonseca, Adnei M. Andrade

Ano: 2005

5) Evento: 4º SBPMAT

Título: Oxygen Plasma and aquaregia treatments on indium tin oxide films used in polymer light emitting diodes

Autores: Emerson R. Santos, João C. B. dos Santos, Gerson Santos, Fernando J. Fonseca, Ely A. T. Dirani, Adnei M. Andrade

Ano: 2005

6) Evento: 8th European Conference on Molecular Electronics

Título: Comparison between oxygen plasma and aquaregia treatments on Indium Tin Oxide films for electroluminescent devices

Autores: Emerson R. Santos, Alexandre M. Nardes, João C. B. Santos, Gerson Santos, Fernando J. Fonseca, Ely A. T. Dirani, Adnei M. Andrade

Ano: 2005

7) Evento: XVII CEBECIMAT

Título: Oxygen Plasma and Aquaregia treatments on Fluorinated Tin Oxide films for Polymer Light Emitting Diodes

Autores: Emerson R. Santos, Gerson Santos, Fernando J. Fonseca, Ely A. T. Dirani, Adnei M. Andrade

Ano: 2006

8) Evento: Macro 2006 - World Polymer Congress.

Título: Comparison of the effect with aquaregia and plasma treatments of indium tin oxide substrates on the performance of polymeric light emitting diodes

Autores: Emerson R. Santos, Gerson Santos, João C. B. Santos, Leonardo G. Paterno, Fernando J. Fonseca, Ely A. T. Dirani, Adnei M. Andrade.

Ano: 2006

10) Evento: LatinDisplay 2007

Título: Aquaregia, oxygen plasma and UV-ozone treatments on transparent conductive oxide covered substrates for polymer light emitting diodes

Autores: Emerson R. Santos, Gerson Santos, Elvo C. B. Junior, Fernando J. Fonseca, Ely Antonio Tadeu Dirani, Alexandre M. Nardes, Adnei M. Andrade

Ano: 2007

11) Evento: VI SBPMat

Título: UV-Ozone treatment on indium tin oxide films using modified high-pressure mercury vapor lamp for polymer light-emitting diodes

Autores: Emerson R. Santos, Gerson Santos, Elvo C. B. Junior, Fernando J. Fonseca, Alexandre M. Nardes, Adnei M. Andrade

Ano: 2007

12) Evento: 1º SEMINATEC

Título: Aquaregia, Oxygen Plasma and UV-Ozone Treatments on Transparent Conductive Oxides (TCOs) Films Used in Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs)

Autores: Emerson R. Santos, Elvo C. B. Junior, Gerson Santos, Marcia A. Yamasoe, Ely A. T. Dirani, Fernando J. Fonseca, Adnei M. de Andrade

Ano: 2008

13) Evento: IBERSENSOR 2008

Título: UV-Ozone treatment on ITO using modified high-pressure mercury vapor lamp for assembly of polymeric devices with RBPV-DODM-PPV

Autores: Emerson R. Santos, Tunisia E. Schuler, Shu H. Wang, Elvo C. B. Junior, Marcia A. Yamasoe, Maria D. P. H. Falla, Fernando J. Fonseca, Adnei M. de Andrade

APÊNDICE

A.1 – Quatro Pontas

O método da medição de resistência de folha é baseado na figura 1, a seguir:

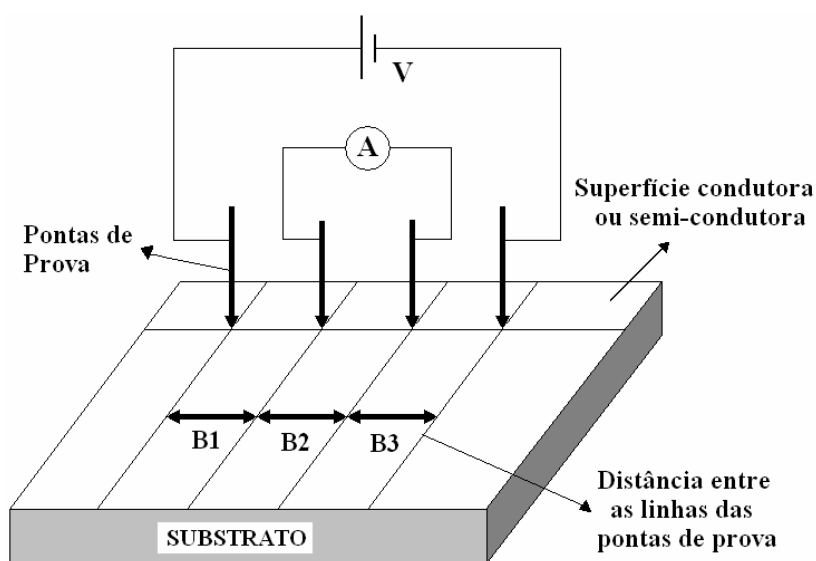


Figura a.1: Esquema da medição de resistência de folha.

Esse método é explicado pela seguinte maneira, supondo que a dimensão da amostra seja maior que a distância entre as pontas ($B1$, $B2$, $B3$), a resistividade elétrica (ρ) do material é dada pela expressão:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{2 \cdot \pi}{\frac{1}{B1} + \frac{1}{B3} - \frac{1}{(B1 + B2)} - \frac{1}{(B2 + B3)}} \quad (\text{a.1.1})$$

Onde V é tensão aplicada; I é a intensidade de corrente elétrica.

Considerando que $(B1 = B2 = B3) = B$, da equação anterior tem-se:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot (2 \cdot \pi \cdot B) \quad (\text{a.1.2})$$

Ao medir o valor de resistência de folha R_F do filme com o equipamento de Quatro Pontas aplica-se o fator de correção (F.C.) ao valor obtido do quociente V/I .

Este valor F.C. é dependente da distância entre as pontas de prova e também da geometria da amostra. Considerando que os filmes possuam volume infinito e que as pontas de prova estejam com espaçamentos iguais como foram realizadas as medições, o F.C. é calculado por: $\pi / \ln 2$, ou seja, 4,532, e uma nova equação temos:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot 4,532 \quad (\text{a.1.3})$$

A.2 – Espectroscopia de UV-Visível

O princípio de funcionamento dessa técnica de medição pode ser entendido de maneira muito simples.

A atenuação da luz atravessa um material de espessura d , que equivale:

$$I = I_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot d)} \quad (\text{a.2.1})$$

Onde I_{nt} é a intensidade da luz transmitida em um material; I_0 é a intensidade da luz incidente do material; α é o coeficiente de absorção do material; d é a espessura do material.

Os espectrofotômetros obtêm a absorção como sendo uma porcentagem da transmissão: $I_{nt} / I_0 \cdot 100 \%$

$$T_{rans} = I_{nt} / I_0 \quad (\text{a.2.2})$$

$$T_{\text{rans}} = e^{-\alpha \cdot d} \quad (\text{a.2.3})$$

Onde T_{rans} é a transmitância do material.

Outra forma de registrar a absorção é através da lei de *Lambert-Beer*:

$$A = \log_{10} (1 / T_{\text{rans}}) \quad (\text{a.2.4})$$

Onde A é a absorbância.

Os comprimentos de onda na região do visível correspondem à região de maior sensibilidade do olho humano, ou seja: $\approx 400 \text{ nm} < \lambda < \approx 700 \text{ nm}$.

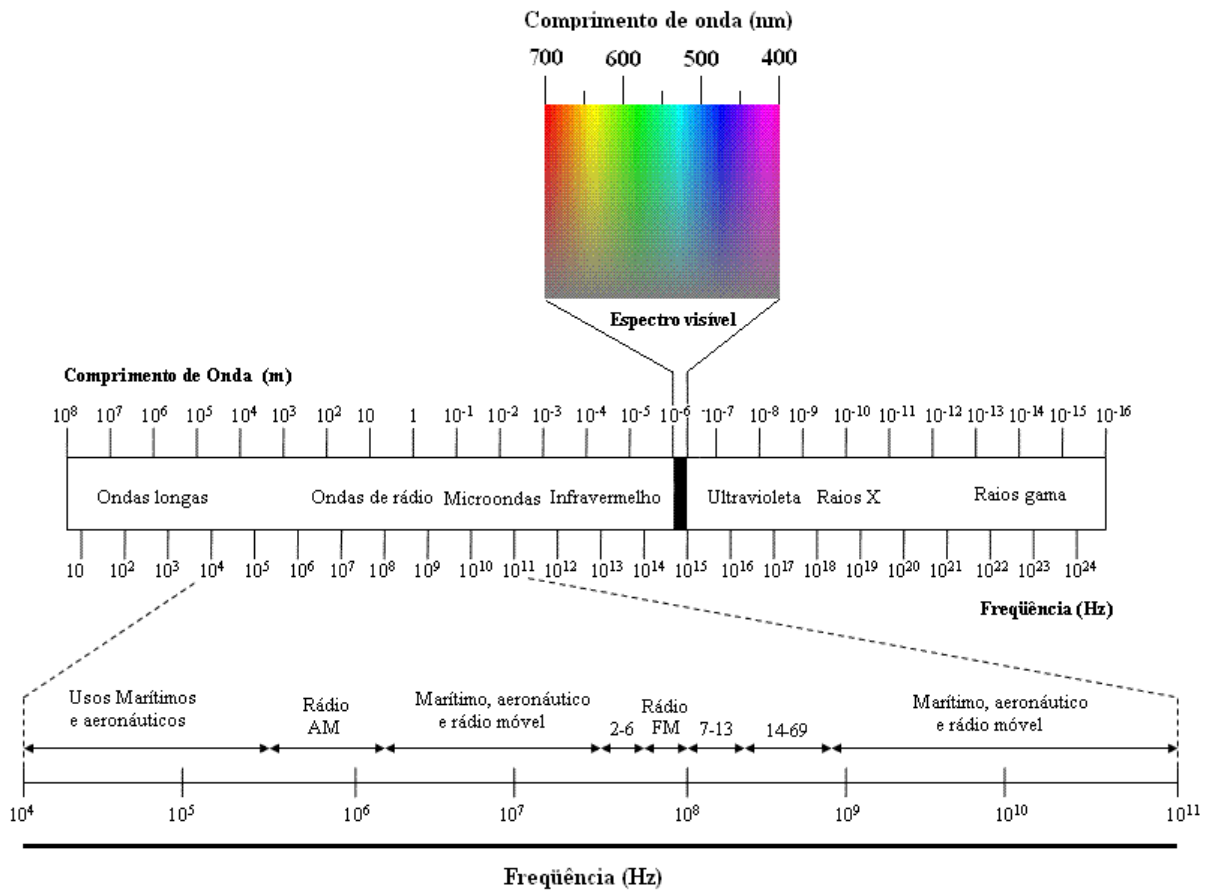


Figura a.2: O espectro eletromagnético.

Durante as medições nos equipamentos de *UV-VIS.*, todas as amostras analisadas foram colocadas nos porta-amostras dos equipamentos com o lado do filme posicionado diretamente para o lado do feixe de luz incidente e o vidro posicionado para o lado da janela do detector, como é mostrado na figura a.3:

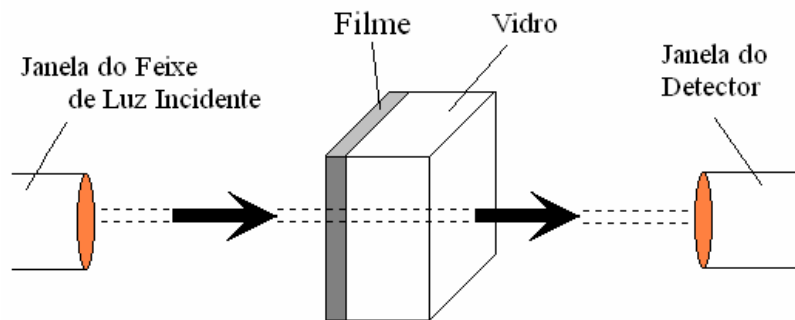


Figura a.3: Posicionamento das amostras nos equipamentos de *UV-VIS* durante as medições.

A.3 – Efeito Hall

O efeito *Hall* foi descoberto pelo Dr. *Edwin Herbert Hall* (1855-1938), em 1879, quando constatou que era possível desviar lateralmente os elétrons em movimento num fio de cobre por meio de um campo magnético. Através da figura a.4, a seguir, é possível perceber que esse desvio da corrente elétrica I é causado por uma força F , quando um fio de cobre é imerso em um campo magnético B .

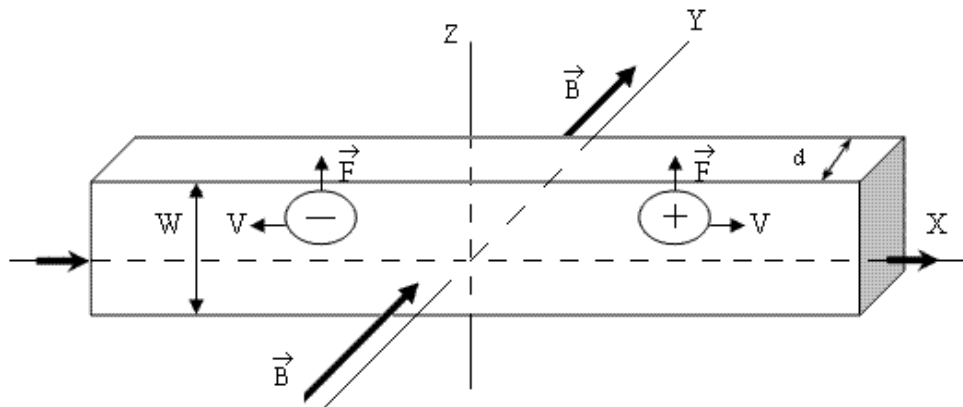


Figura a.4: Ocorrência do fenômeno Hall quando a corrente de um fio de cobre sofre um desvio devido a uma força, quando submetido a um campo magnético.

Uma força defletora magnética agirá sobre cada elétron do fio de cobre em movimento, empurrando o fio para cima e acumulando cargas negativas sobre a borda superior do fio, deixando a borda inferior com um excesso de carga positiva.

Conseqüentemente, um campo elétrico, denominado Campo Elétrico *Hall* (ξ_H), irá fluir dentro do fio no sentido contrário, tendendo a empurrar cada elétron para a parte inferior.

Dessa forma, uma situação de equilíbrio irá se estabelecer dada pela equação a seguir:

$$q \cdot v \cdot B = q \cdot \xi_H \quad (\text{a.3.1})$$

Onde q é a carga do elétron; V é a tensão e B é o campo magnético.

Quando isso acontecer, os elétrons de condução estarão em equilíbrio em relação a seus movimentos laterais. O campo elétrico ξ_H que se estabelece está associado à diferença de potencial *Hall*, onde:

$$\xi_H = V / d \quad (\text{a.3.2})$$

Medindo V_H , será possível descobrir o sinal dos portadores de carga. Considerando W a espessura do condutor, a tensão *Hall* V_H valerá:

$$V_H = \xi_H \cdot W \quad (\text{a.3.4})$$

$$V_H = V \cdot B \cdot W \quad (\text{a.3.5})$$

Voltando ao equilíbrio estabelecido, as forças elétrica e magnética se anulam:

$$q \cdot V \cdot B = q \cdot \xi_H \quad (\text{a.3.6})$$

$$(-e) \cdot V \cdot B = (-e) \cdot \xi_H \quad (\text{a.3.7})$$

Assumindo a velocidade de deriva como:

$$V = I / n \cdot q \quad (\text{a.3.8})$$

Onde $J = I / A \rightarrow$ é a intensidade de corrente no fio; A é a seção transversal; n é o número de portadores de carga por unidade de volume.

Pode-se escrever matematicamente a expressão que permite o cálculo da densidade de portadores de carga como:

$$N = I \cdot B / V_H \cdot q \cdot t \quad (\text{a.3.9})$$

Onde t é a espessura do fio de cobre.

A resistência de folha de um semiconductor pode ser determinada pelo uso da técnica de Efeito *Hall* utilizando uma estrutura chamada *Van der Pauw*, sendo que a resistência de folha é envolvida nas grandezas de densidade e mobilidade de portadores de carga, onde esta última pode ser determinada pela equação:

$$\mu = V_H / R_f \cdot I \cdot B \quad (\text{a.3.10})$$

$$\mu = 1 / q \cdot n \cdot R_f \quad (\text{a.3.11})$$

Onde R_f é a resistência de folha.

A.4 – Medidor de ângulo de contato

O método de Tantec de meio-ângulo é baseado na fórmula para determinação das dimensões do ângulo da gota:

$$\theta = 2 \cdot \arccos \left(\frac{H}{R} \right) \quad (\text{a.4.1})$$

Onde θ é o ângulo de contato, H é a altura da gota e R é o raio da base da gota.

A.5 – Medições da concentração de ozônio utilizando diversos procedimentos

Diferentes procedimentos antes da montagem final do aparato de *UV-Ozônio* (que foi utilizado durante todo o trabalho) foram montados com o tubo de ignição. Os resultados de concentração de ozônio e temperatura ao longo do tempo estão demonstrados nas figuras a seguir (os círculos em vermelho demonstram qual parâmetro do experimento está sendo empregado):

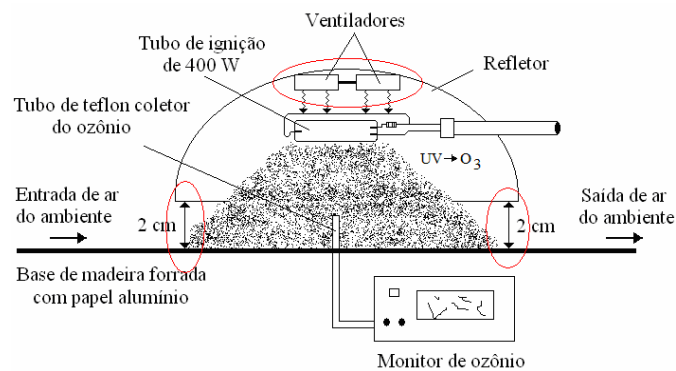


Figura a.5: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura utilizando dois ventiladores e espaçamento de 2,0 cm entre a base e o refletor.

Neste procedimento da figura a.5, variamos a altura para 2,0 cm do refletor até a base e colocamos dois ventiladores, criando um fluxo de ar diretamente às paredes do tubo de ignição para refrigerar a lâmpada. Seguindo esse procedimento, obtivemos pouca concentração de ozônio e temperatura praticamente constante acima de 30 °C:

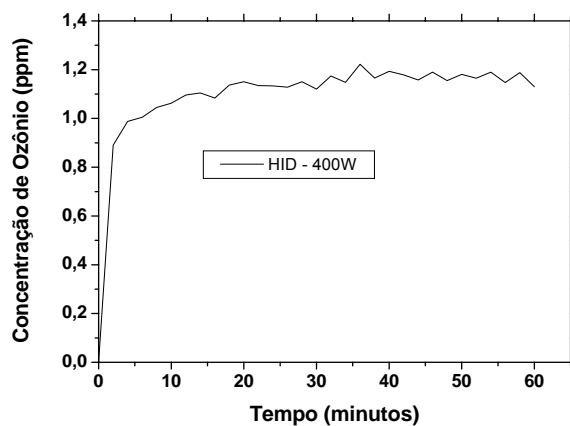


Figura a.6: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento da figura a.5.

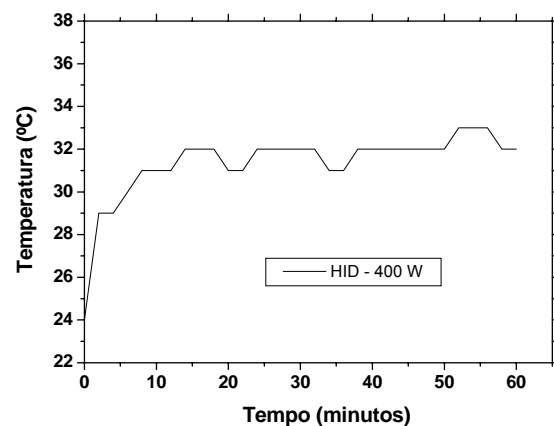


Figura a.7: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento da figura a.5.

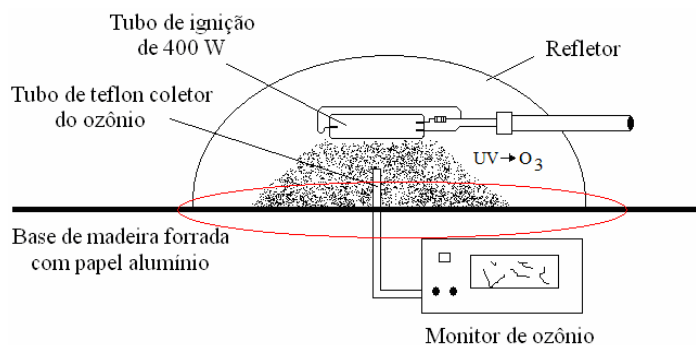


Figura a.8: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura sem os ventiladores e sem espaçamento entre a base e o refletor.

Neste procedimento da figura a.8, sem ventilação e espaçamento, obtivemos razoável concentração de ozônio atingindo elevadíssima temperatura:

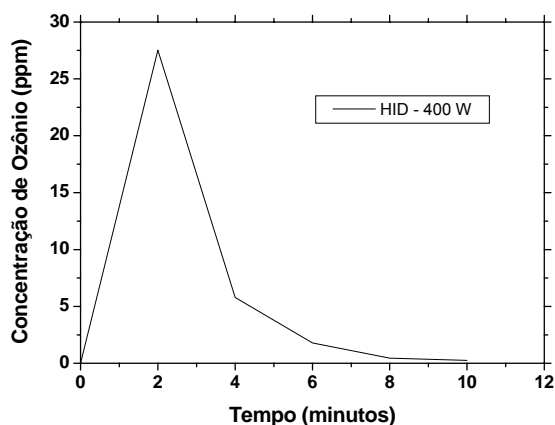


Figura a.9: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento da figura a.8.

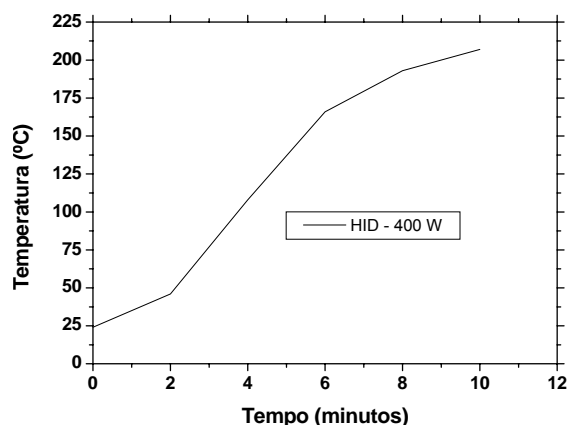


Figura a.10: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento da figura a.8.

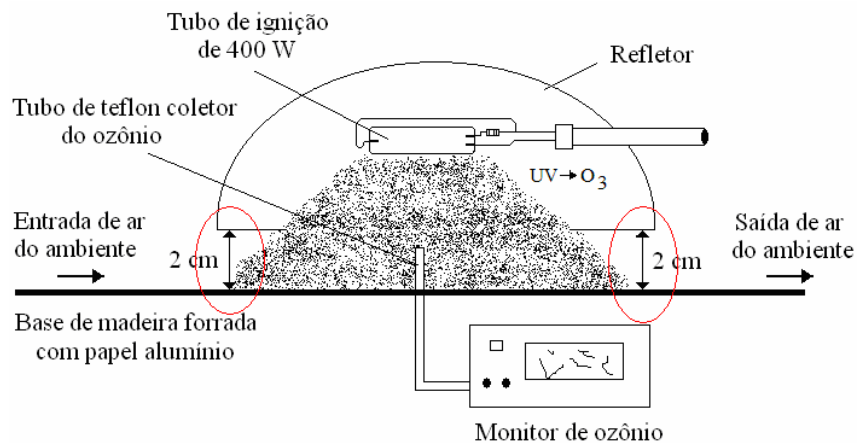


Figura a.11: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura sem os ventiladores, mas com espaçamento de 2,0 cm entre a base e o refletor.

Neste procedimento da figura a.11, sem ventilação, mas com espaçamento 2,0 cm entre a base e o refletor, obtivemos pouca concentração de ozônio, atingindo altas temperaturas:

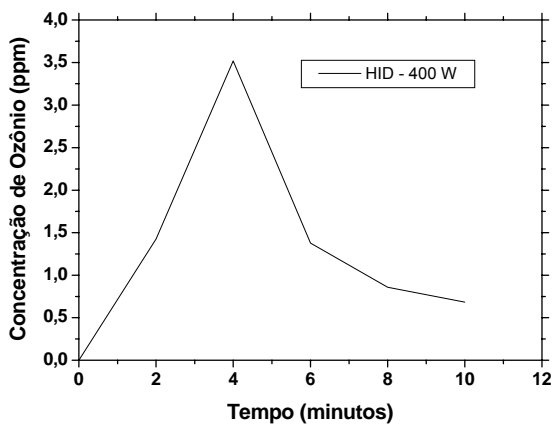


Figura a.12: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento da figura a.11.

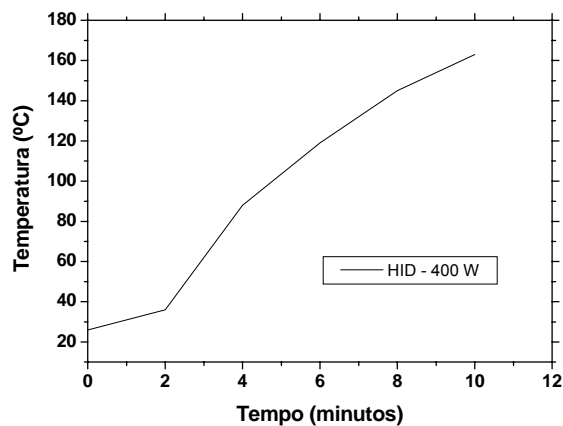


Figura a.13: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento da figura a.11.

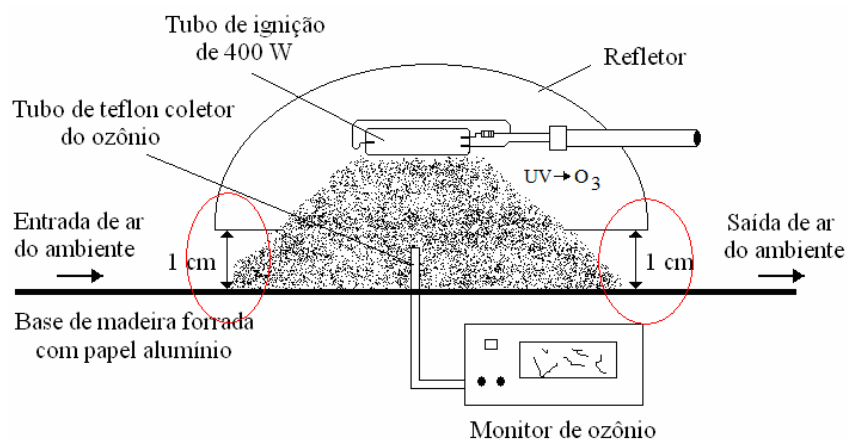


Figura a.14: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura sem os ventiladores, mas com espaçamento de 1,0 cm entre a base e o refletor.

Neste procedimento da figura a.14, sem ventilação e com espaçamento 1,0 cm entre a base e o refletor, obtivemos um pouco mais de concentração de ozônio que no experimento anterior (utilizando espaçamento de 2,0 cm) atingindo elevadas temperaturas:

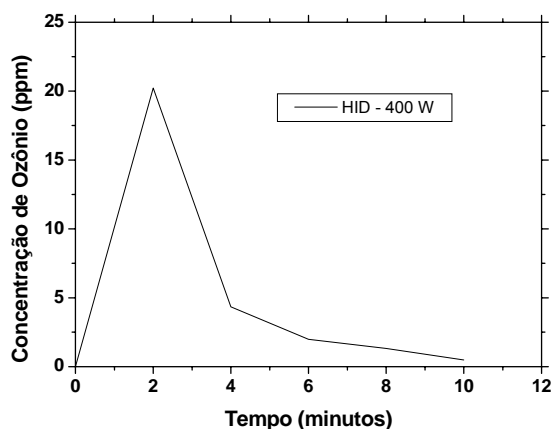


Figura a.15: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento da figura a.14.

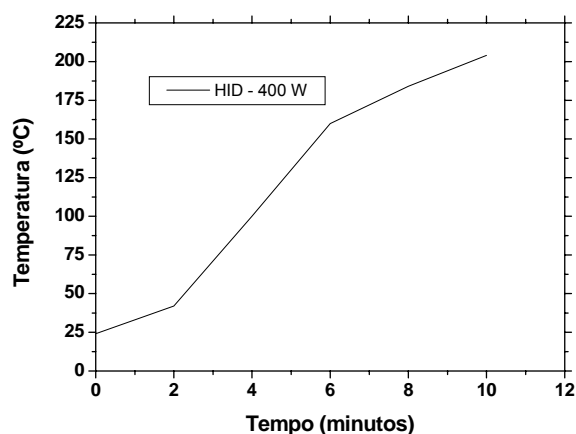


Figura a.16: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento da figura a.14.

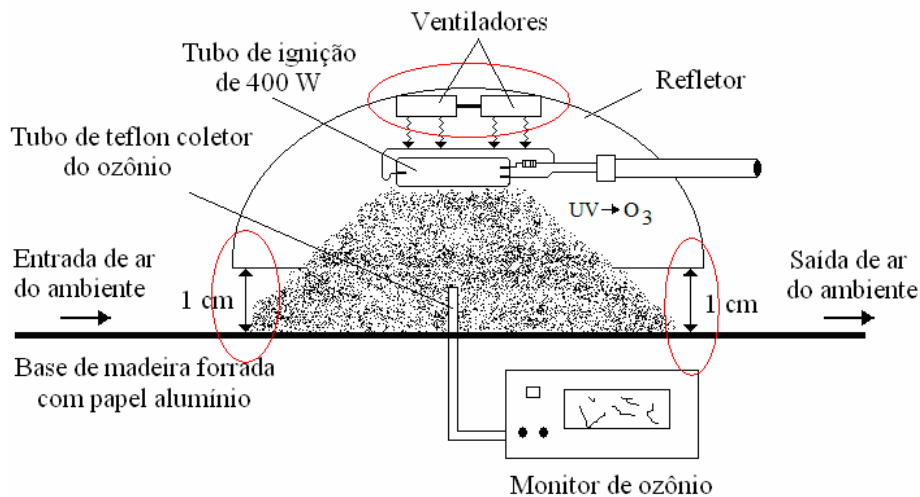


Figura a.17: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura.

Neste procedimento da figura a.17, mantivemos a altura em 1,0 cm do refletor até a base e colocamos os dois ventiladores. Obtivemos pouca concentração de ozônio e a temperatura elevou-se e praticamente ficou constante, alcançando quase 50°C:

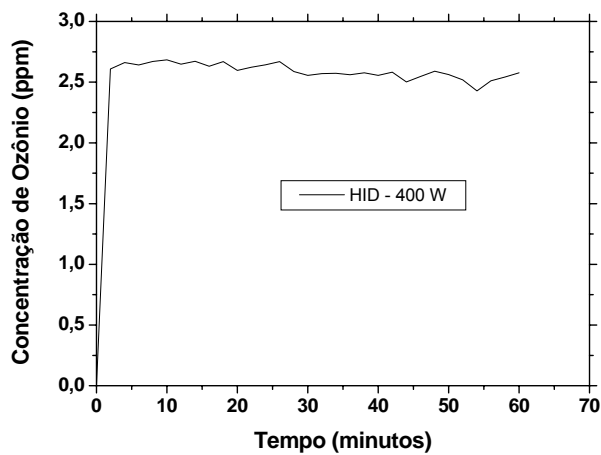


Figura a.18: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento da figura a.17.

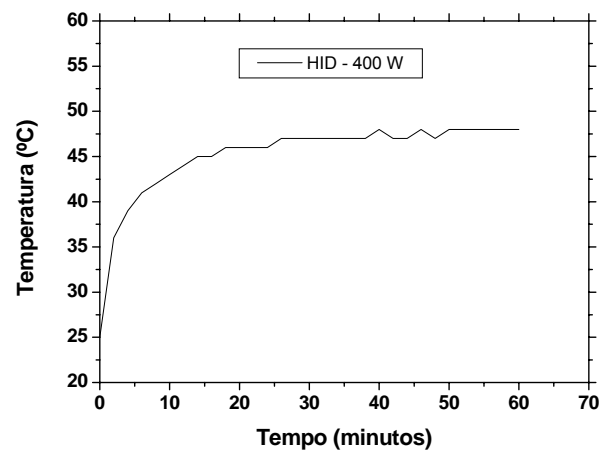


Figura a.19: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento da figura a.17.

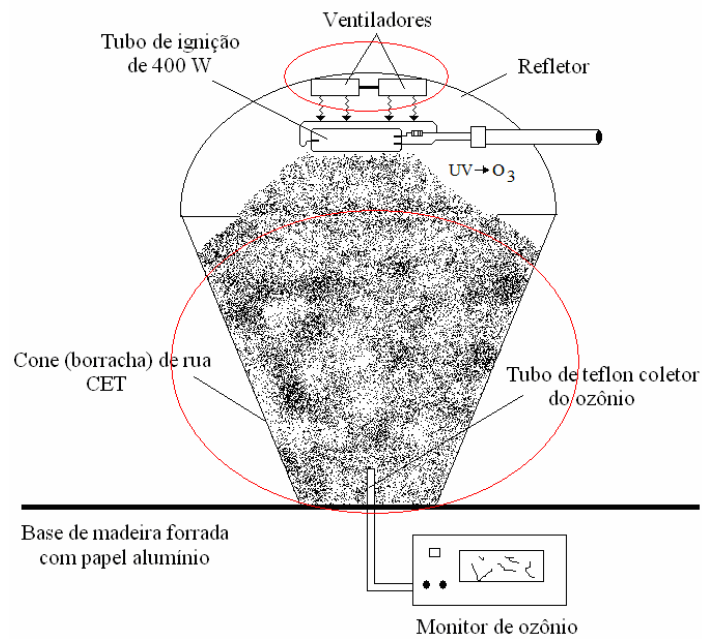


Figura a.20: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura utilizando dois ventiladores e um cone de borracha entre a base e o refletor.

Neste procedimento da figura a.20, variamos a quantidade de ar próxima à lâmpada utilizando um cone de borracha (similar ao utilizado pela CET – Companhia de Engenharia e Tráfego nas ruas ou avenidas) e mantivemos os mesmos ventiladores. Seguindo esse procedimento, obtivemos razoável concentração de ozônio com a temperatura praticamente constante acima de 30°C:

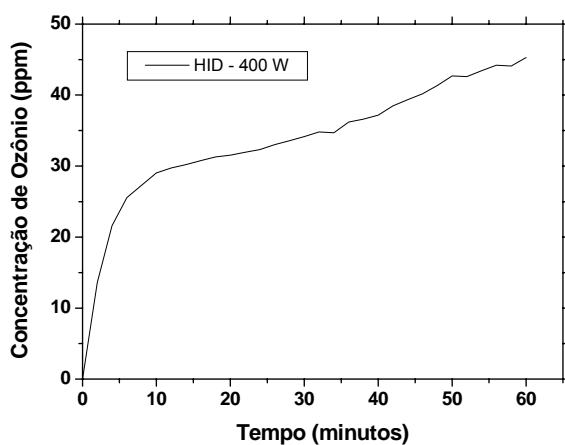


Figura a.21: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento da figura a.20.

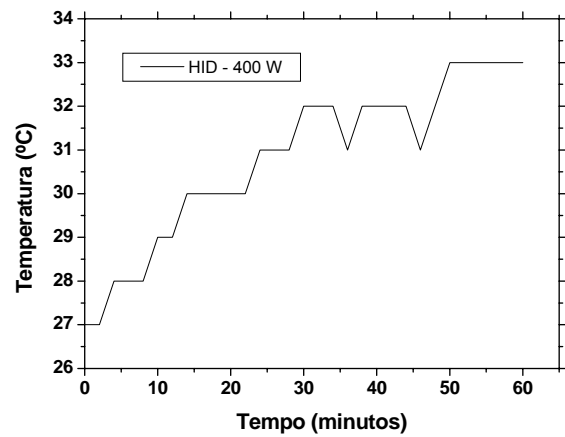


Figura a.22: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento a.20.

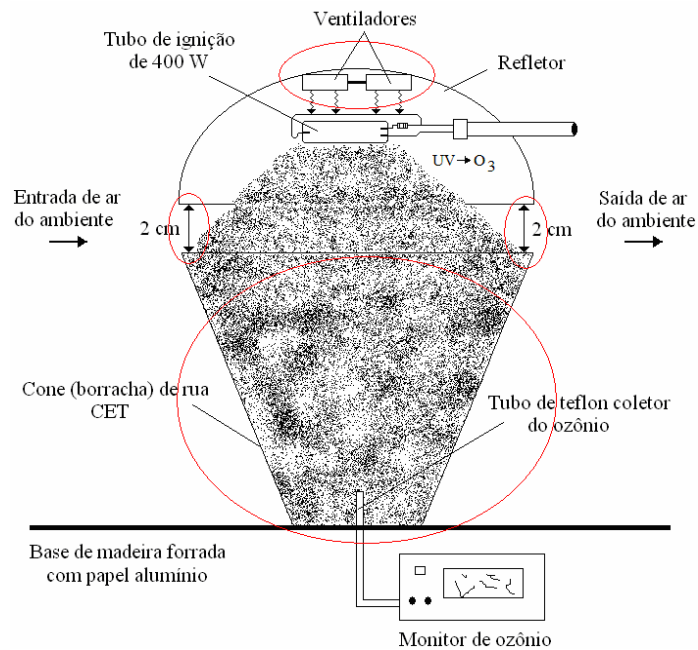


Figura a.21: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura utilizando dois ventiladores, um cone de borracha entre a base e o refletor e espaçamento de 2 cm.

Neste procedimento da figura a.21, repetimos a utilização do cone e ventiladores, porém deixamos um espaçamento de 2,0 cm entre a base do cone e o refletor. Obtivemos pouca concentração de ozônio com a elevação da temperatura em patamares não alcançando nem 30°C até 30 minutos:

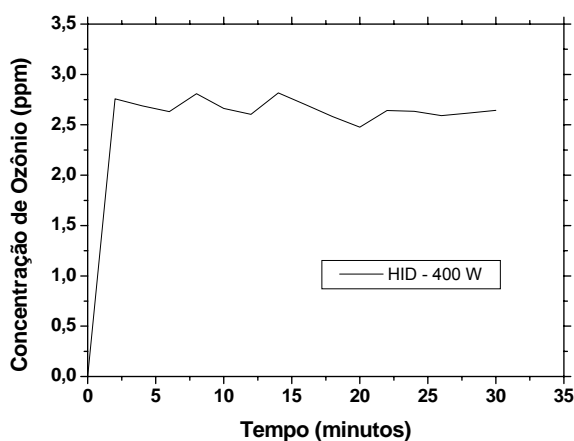


Figura a.22: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento a.21.

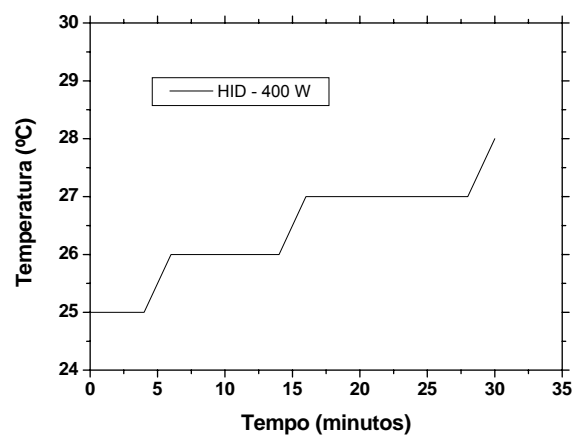


Figura a.23: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento a.21.

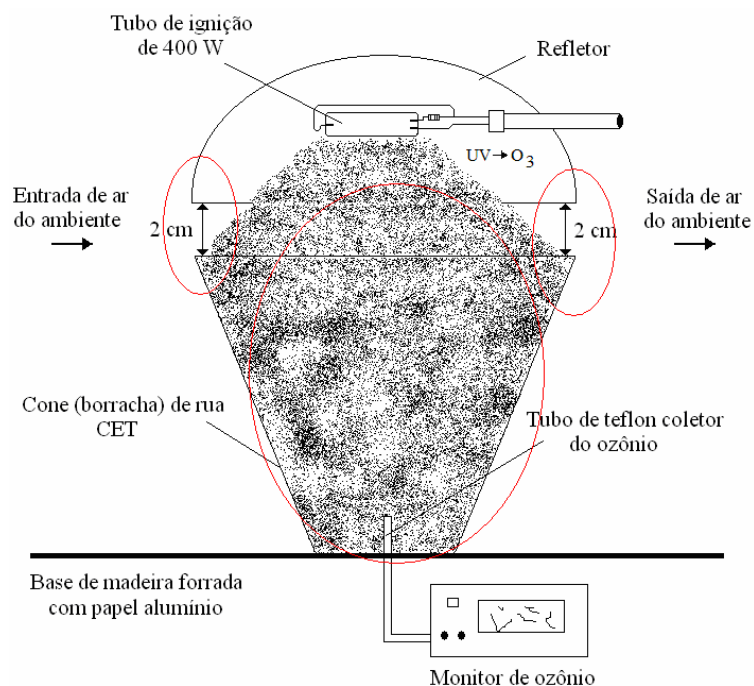


Figura a.24: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura utilizando o cone e espaçamento de 2 cm.

Neste procedimento na figura a.24, fizemos o mesmo procedimento anterior (figura a.21), porém sem os ventiladores e obtivemos também concentração de ozônio mínima com tendência de aumento da temperatura ao longo do tempo:

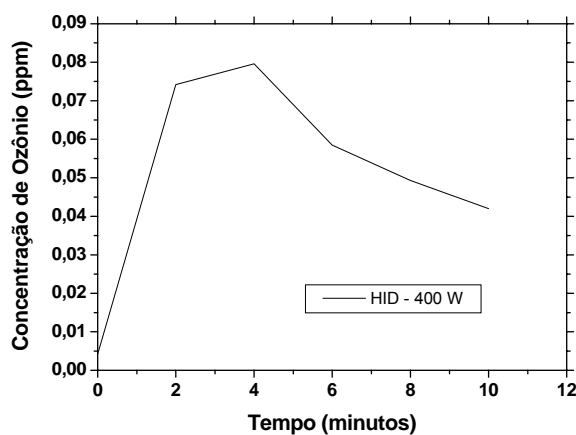


Figura a.25: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento a.24.

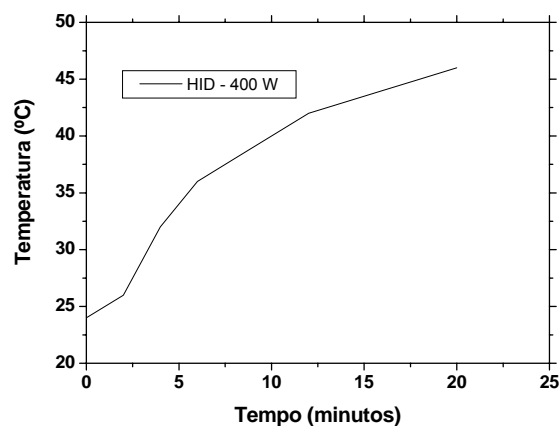


Figura a.26: Temperatura vs. tempo obtida no procedimento a.24.

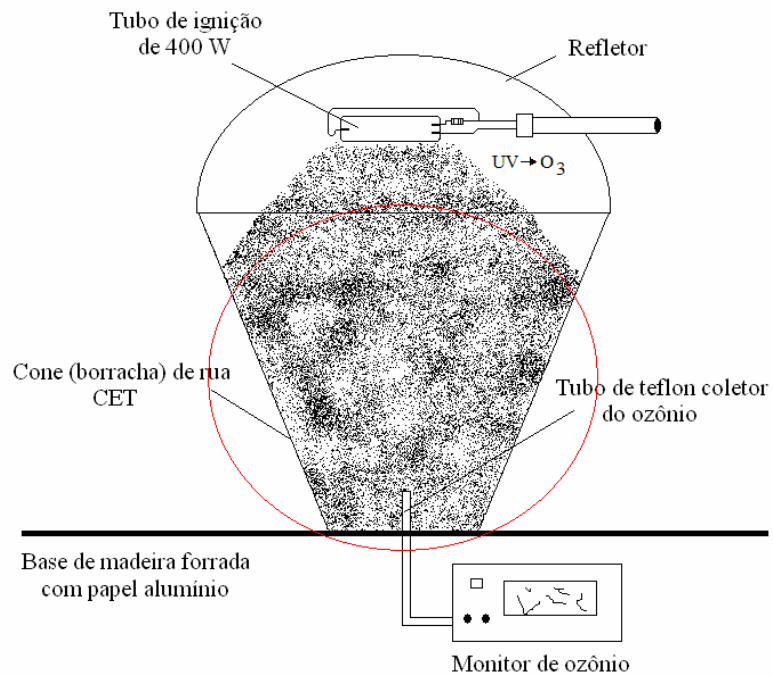


Figura a.27: Procedimento para a medição da concentração de ozônio e temperatura utilizando apenas um cone.

Neste experimento da figura 5.27, retiramos os ventiladores, apenas deixando o cone. Obtivemos pouca concentração de ozônio com a elevação da temperatura:

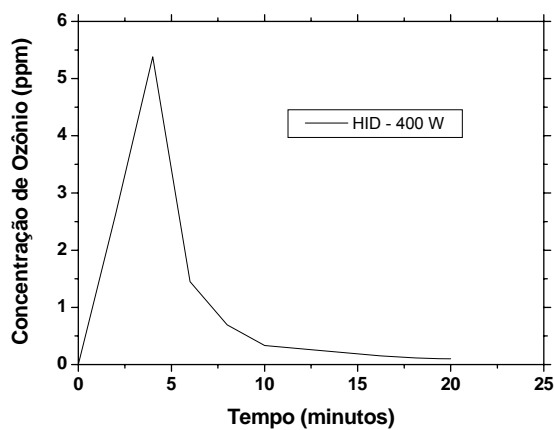


Figura a.28: Concentração de ozônio vs. tempo obtida no procedimento a.27.

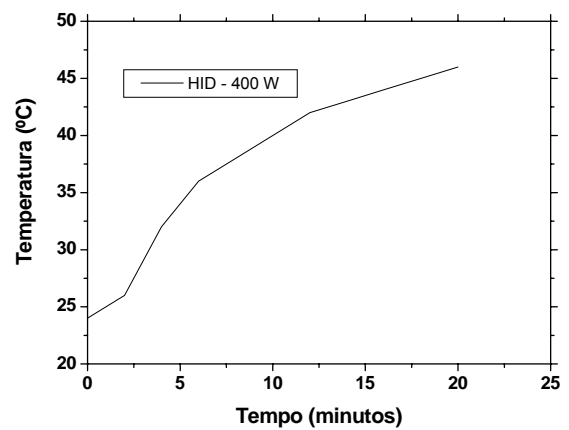


Figura a.29: Temperatura vs. temperatura obtida no procedimento a.27.

REFERÊNCIAS

1. Fundamentos de Física 4; Óptica e Física Moderna; David Halliday, Robert Resnick, Jear Walker; 4ª Edição; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.; 1995.
2. Fundamentos de Física 3; Eletromagnetismo; David Halliday, Robert Resnick, John Merrill; 4ª Edição; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.; 1995.
3. Química geral; James E. Brady e Gerard E. Humiston; Volume 1; 2ª Edição; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.; 1990.
4. Fundamentos de Física 4; Óptica e Física Moderna; David Halliday Robert Resnick; John Merrill; 3ª Edição; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.; 1994.
5. Fernanda Maria Nodari; “Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovolumetaicos orgânicos em bicamadas”; Dissertação de mestrado; Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Paraná; Paraná; Curitiba; 2005.
6. Rogério Siqueira Chiacchio; “Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando um polímero semicondutor”; Dissertação de mestrado; Instituto de Química da Universidade de Campinas; Campinas; São Paulo; 2004.
7. Revista Eletrônica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos; QMCWEB; A Era dos Plásticos, Uma Síntese de Nossa Época. <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009.
8. R. H. Friend, Semiconductor Devices Physics with Conjugated Polymers; Physica Scripta; volume **T-66**; p. 9-15; 1996.
9. D. J. Pinner; R. H. Friend; N. Tessler; “Analysis of polymer-based devices”; Synthetic Metals; volume **124**; p.41-43; 2001.
10. Qiaoli Niu, Yunhua Xu, Jiaying Jiang, Junbiao Peng, Yong Cao; “Efficient polymer white-light-emitting diodes with a single-emission layer of fluorescent polymer blend”; Journal of Luminescence; volume **126**; p. 531–535; 2007.
11. Qiaoli Niu, Yuxuan Shao, Wei Xu, Lei Wang, Shaohu Han, Nanliu Liu, Junbiao Peng, Yong Cao, Jian Wang; “Full color and monochrome passive-matrix polymer light-emitting diodes flat panel displays made with solution processes”; Organic Electronics; volume **9**; p. 95–100; 2008.
12. Portal da Física CF!; <<http://www.cursodefisica.com.br>>. Acessado em 16 de fevereiro de 2009.
13. Diodos de Junção; <http://www.mspc.eng.br/eletrn/semic_210.shtml>. Acessado em 16 de fevereiro de 2009.
14. Lei Qiana, Debasis Bera, Zhen-Sheng Jinc, Zu-Liang Duc, Zheng Xua, Feng Tenga, Wei Liud; “Influence of dehydrated nanotubed titanate acid on charge transport and luminescent properties of polymer light-emitting diodes with fluorescent dye”; Solid State Communications; volume **143**; p. 579–582; 2007.
15. How OLEDs Work; An OLED is a special kind of semiconductor which emits light through electroluminescence; <<http://digidelve.com/oled/how-oleds-work/>>. Acessado em 16 de fevereiro de 2009.
16. Módulos de LEDs; Catálogo Osram; p. 6.00-6.16; 2006.
17. LED – Diodo Emissor de Luz; Setor de Acionamentos; Eletrotécnica; CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná; 2002.

-
18. Wolfgang Bruetting, S. Berleb, A. G. Muckl; "Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials"; *Organic Electronics*; volume **2**; número 1; p. 1–36; 2001.
 19. Yun Ho Kook, Ji Hun Park, Dong Jin Byun, Joong Kee Lee; "Characteristics of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films"; *Materials Science Forum*; volumes **544-545**; p. 949–952; 2007.
 20. Hui Lin, Junsheng Yuy, Shuangling Lou, Jun Wang, Yadong Jiang; "Low Temperature DC Sputtering Deposition on Indium-Tin Oxide Film and Its Application to Inverted Top-emitting Organic Light-emitting Diodes"; *Journal Material Science Technologies*; volume **24**; número 2; p. 179–182; 2008.
 21. M. D. Barankin, E. Gonzalez I. I., A. M. Ladwig, R. F. Hicks, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of zinc oxide at atmospheric pressure and low temperature"; *Solar Energy Materials & Solar Cells*; volume **91**; p. 924–930; 2007.
 22. H.-U. Habermeier; "Properties of indium tin oxide thin films prepared by reactive evaporation"; *Thin Solid Films*; volume **80**; p. 157-160; 1981.
 23. Junqing Zhao, Shijie Xie, Shenghao Han, Zhiwei Yang, Lina Y, Tianlin Yang; "Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes"; *Synthetic Metals*; volume **114**; p. 251-254; 2000.
 24. J. L. Vossen; *RCA Review*; volume **32**; p. 289; 1971.
 25. Hui Lin, Junsheng Yuy, Shuangling Lou, Jun Wang, Yadong Jiang; "Low Temperature DC Sputtering Deposition on Indium-Tin Oxide Film and Its Application to Inverted Top-emitting Organic Light-emitting Diodes"; *Journal of Materials Science Technology*; volume **24**; número 2; p.179-182; 2008.
 26. S. Sindhu, K. Narasimha Rao, E. S. R. Gopal; "Comparison of performance parameters of poly (3,4 ethylenedioxythiophene) (PEDOT) based electrochromic device on glass with and without counter electrode"; *Bulletin of Materials Science*; volume **3**; número 1; p. 15-18; 2008.
 27. J. R. Bosnell, R. Waghorne; "On the structure of indium oxide-tin oxide transparent conducting films by electron diffraction and electron spectroscopy"; *Thin Solid Films*; volume **15**; p. 141-148; 1973.
 28. J. Kane, H. P. Schweizer, W. Kern; "Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide doped with tin"; *Thin Solid Films*; volume **29**; p. 155-163; 1975.
 29. G. Bradshaw, A. J. Hughes; "Etching methods for indium oxide/tin oxide films"; *Thin Solid Films*; volume **33**; p. L5-L7; 1976.
 30. R. Pommier, G. Gril, J. Marucchi; "Sprayed films of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide of large surface area"; *Thin Solid Films*; volume **77**; p. 91-97; 1981.
 31. Rudolf Lessmann, Ivo Alexandre Hümmelgen; "Thin Copolymer-Cased Light-Emitting Display Made with Fluorine-Foped Tin Oxide Substrates"; *Materials Research*; Volume **7**; Número 3; p. 467-471; 2004.
 32. G. Mavrodiev, M. Gajdardziska, N. Novkovski; "Properties of SnO:F films prepared on glass substrates by the spraying method"; *This Solid Films*; volume **113**; 93-100; 1984.
 33. G. Heiland; "Photoconductivity of zinc oxide as surface phenomenon"; *Journal of Physics and Chemistry Solids*; volume **22**; p. 227-234; 1961.
 34. Ramin Banan Sadeghian, Mojtaba Kahrizi; "Finite element modeling of the field enhancement phenomenon in nanoscale field emitters and field ionizers"; Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference; p.1-4; 2005.
 35. M. J. Brady, M. Levanoli, A. Reisinger; "Epitaxially grown zinc oxide films for electro-optic and acousto-optic interactions"; volume **7**; número 4; p. 390-393; 1973.

-
36. W. Bauer, G. Heiland; "Spectral sensitization of photoconductivity on the surface of zinc oxide crystal under clean conditions"; *Journal of Physics and Chemistry Solids*; volume **32**; p. 2605-2611; 1971.
37. W. Piekarczyk, S. Gazda, Piekarczyk, S. Gazda; "The growth of zinc oxide crystals by chemical transport method"; *Journal of Crystal Growth*; volume **12**; p. 272-276; 1972.
38. M. Pope; H. Kallmann, P. Magnante; "Electroluminescence in Organic Crystals"; *Journal Chemistry Physics*; volume **38**; p. 2042-2043; 1963.
39. C. W. Tang, S. A. Van Slyke; "Organic Electroluminescent Diodes"; *Applied Physics Letters*; volume **51**; número 12; p. 913-915; 1987.
40. S. F. J. Appleyard, M. R. Willis; "Electroluminescence: enhanced injection using ITO electrodes coated with a self assembled monolayer"; *Optical Materials*; volume **9**; p. 120-124; 1998.
41. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes; "Light emitting-based on conjugated polymers"; *Nature*; volume **347**; p. 539-541; 1990.
42. Polymer Electronics - A Unique Road from Plastics to Electronics; <<http://www.suframa.gov.br/minapim/news/visArtigo.cfm?Ident=96&Lang=EN>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009.
43. CDT – Cambridge Display Technology; History; <http://www.cdtltd.co.uk/about_us/78.asp>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009.
44. Kodak EasyShare LS633: Surge a primeira câmera com visor OLED do mundo digital; <<http://www.bancodaimagem.com.br/cameras/kodak/html/kodakls633.html>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009.
45. OLED TV - An Emerging Technology; <http://www.hdtvsolutions.com/oled_tv_technology.htm>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009.
46. Sony Debuts First OLED TV in the US; <<http://www.physorg.com/news118937494.html>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009.
47. GE Global Research; Organic Light Emitting Diodes; <http://www.ge.com/research/grc_2_9_1.html>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009.
48. Philips Research; Download Pictures; OLED; <<http://www.research.philips.com/newscenter/pictures/071130-oled-pict.html>>. Acessado em 17 de janeiro de 2008.
49. Osram Opto Electronics; OLED Display Solutions; Pictiva Production Selection Guide; 2006.
50. PolyLED; Standard Products Philips; 2003.
51. Como funcionam os diodos emissores de luz orgânicos; Vantagens e desvantagens dos OLEDs; <<http://eletronicos.hsw.uol.com.br/led-organico-oled5.htm>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2009
52. Homer Antoniadis; "Overview of OLED Display Technology"; *Opto-Semiconductors*; Osram; p. 1-32; 2003.
53. R. J. Visser; "Application of polymer light-emitting materials in light-emitting diodes, backlights and displays"; *Philips Journal Research*; volume **51**; p. 467-477; 1998.
54. A. J. M. Berntsen, Peter Van de Weijer, Yvo Croonen, Coen Liedenbaum, Jeroen Vleggaar; "Stability of polymer light emitting diodes"; *Philips Journal Research*; volume **51**; p. 511-525; 1998.

-
55. V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Águas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, R. Martins; "Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r. f sputtering at room temperature"; *Thin Solid Film*; volume **427**; p. 401-405; 2003.
56. T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu, Naidu, S. Uthanna; "Physical Properties of Zinc Oxide Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering at different Sputtering Pressures"; *Crystal Research Technology*; volume **35**; número 10; p. 1193-1202; 2000.
57. E. Terzini, P. Thilakan, C. Miranini; "Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature"; *Materials Science and Engineering*; B77; p. 110-114; 2000.
58. A. K. Kulkarni, K. H. Schulz, T. -S. Lim, M. Khan; "Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates"; *Thin Solid Films*; volume **308-309**; p. 1-7; 1997.
59. Elvira Fortunato, Alexandra Gonçalves, Vitor Assunção, António Marques, Hugo Águas, Luis Pereira, Isabel Ferreira, Rodrigo Martins; "Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrate: thickness substrate"; *Thin Solid Films*; volume **442**; p. 121-126; 2003.
60. Junqing Zhao, Shijie Xie, Shenghao Han, Zhiwei Yang, Lina Ye, Tianlin Yang; "Organic light-emitting diodes with AZO films as electrode"; *Synthetic Metals*; volume **114**; p. 251-254; 2000.
61. Julien Sainte Catharine, J. N. Huiberts, L. Mourier; "Current mapping in polymer light emitting diodes"; *Nat. Lab. Unclassified Report*; UR 2000/813; p. 1-40; 2000.
62. Young Kyoo Kim, Hyuntaek Lim, Chang-Sik Ha; "Red hybrid organic light-emitting device fabricated Iref with molecularly doped polyimide thin film containing hole-transporting nanoparticles"; *Solid-State Electronics*; p. 1-8; 2004.
63. Kazuya Tada, Mitsuyoshi Onoda; "Photoirradiation effects on polymer light-emitting devices based on poly (3-alkylthiophene)"; *Journal of Physics D: Applied Physics*; volume **35**; p. 192-195; 2002.
64. Neal R. Armstrong, Albert W. C. Lin, Masamichi Fujihira, Theodore Kuwana; "Electrochemical and Surface Characteristics of Tin Oxide and Indium Oxide Electronics"; *Analytical Chemistry*; volume **48**; número 4; p. 741-750; 1976.
65. Chimed Ganzorig, Kwang-Joo Kwak, Kazuto Yagi, Masamichi Fujihira; "Fine tuning work function of indium tin oxide by surface molecular design: enhanced role injection in organic electroluminescent devices"; *Applied Physics Letters*; volume **79**; número 2; p. 272-274; 2001.
66. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto; "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature"; *Applied Physics Letters*; volume **70**; número 17; p. 2230-2232; 1997.
67. W. J. Lee, Y. K.-Fang, J. -J. Ho, C. -Y. Chen, L.-H. Chiou, S. -J. Wang, F. Dai, T. Hsieh, R. -Y. Tsai, D. Huang, F. C. Ho; "Organic light-emitting diode on zinc oxide film prepared by ion assisted deposition dc sputtering system"; *Solid-State Electronics*; volume **46**; p. 477-480; 2002.
68. C. A. N. de Carvalho; "Películas finas de óxido de índio e estanho (deposição, caracterização e estudo do comportamento em dispositivos)"; 1995; 224 p.; Tese de Doutorado; Universidade Nova de Lisboa; Lisboa Portugal.
69. A. Amaral, P. Brogueira, C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda; "Influence of the initial layers on the optical and electrical properties of ITO films"; *Optical Materials*; volume **17**; p. 291-294; 2001.
70. Furong Zhu, Keran Zhang, Ewald Guenther, Chua Soon Ji; "Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications"; *Thin Solid Films*; volume **363**; p. 314-317; 2000.

-
71. C. Nunes de Carvalho, A. Luis, O. Conde, E. Fortunato, G. Lavareda, A. Amaral; "Effect of R F power on the properties of ITO thin films deposited by plasma enhanced reactive thermal evaporation on unheated polymer substrates"; *Journal of Non-Crystalline Solids*; volume **299-302**; p. 1208-1212; 2002.
72. C. Nunes de Carvalho, A. M. Botelho do Rego, A. Amaral, P. Brogueira, G. Lavareda; "Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium-tin oxide films"; *Surface and Coatings Technology*; volume **124**; p. 70-75; 2000.
73. Z. Bao, J. A. Rogers, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, H. E. Katz, V. R. Raju, Z. Peng, M. E. Galvin; "Polymer light emitting diodes: new materials and devices"; *Optical Materials*; volume **12**; p. 177-182; 1999.
74. M. Hoheisel, S. Helhr, C. Mrotzek, A. Mitwalsky; "Advanced Transparent conductive oxide electrode for optoelectronic thin film devices"; *Solid State Communications*; volume **76**; número 1; p. 1-4; 1990.
75. Joshua J. Robbins, Robert T. Alexander, Mailasu Bai, Yen-Jung Huang, Tyrone L. Vicent, Colin A. Wolden; "Development of thin oxide synthesis by plasma-enhanced chemical vapor deposition"; *Journal of Vacuum Science*; A **19** (6); p. 2762-2766; 2001.
76. Z. B. Zhou, R. Q. Cui, Q. J. Pang, W. D. Wang, F. Y. Meng, T. T. Sun, Z. M. Ding, X. B. Yu; "Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process"; *Applied Surface Science*; volume **172**; p. 245-252; 2001.
77. Karl-Uwe van Osten, Ricarda Rix, Klaus Dietrich, Wolfgang Schäff; "Transparent Conductive Oxides Inorganic Thin Film Materials for Intelligent Coatings"; *GFE Metalle un Materialien GmbH Nuremberg*; p. 1-4; 2003.
78. Yuji Matsui, Yuichi Yamamoto, Satoshi Takeda; "Stability in Electrical Properties of Ultra Thin Tin Oxide Films"; *Materials Research Society*; volume **621**; Q491-Q496; 2000.
79. C. Nunes de Carvalho, A. Luis, G. Lavareda, A. Amaral, P. Brogueira, M. H. Godinho; "ITO thin films deposited by RTE on flexible transparent substrates"; *Optical Materials*; volume **17**; p. 287-290; 2001.
80. Junqing Zhao, Zhiwei Yang, Shenghao Han, Lina Yie, Shijie Xie; "Transparent conducting films and their influence on the performance of organic LEDs"; *Displays*; volume **22**; p. 101-104; 2001.
81. Z. -C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist; "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films"; *Journal Applied Physics*; volume **64**; número 10; p. 5117-5131; 1998.
82. M. K. Jayaraj, Aldrin Antony, Manoj Ramachandran; "Transparent conducting zinc oxide thin film prepared off-axis RF magnetron sputtering"; *Bulletin Materials Science*; volume **25**; número 3; p. 227-230; 2002.
83. Jeong In Han, Chan Jae Lee, Sung Kyu Park, Won Keun Kim, Min Gi Kwak; "Electrical and Mechanical Properties of Indium-Tin-Oxide Films Deposited on polymer Substrate Using Organic Buffer Layer"; *Journal of Information Display*; volume **2**; número 2; p. 52-60; 2001.
84. D. Vaufrey, M. Ben Khalifa, M. P. Besland, C. Sandu, M. G. Blanchin, V. Teodorescu, J. A. Roger, J. Tardy; "Reacting ion etching of sol-gel processed SnO₂ transparent conducting oxide as a new material for organic light emitting diodes"; *Synthetic Metals*; volume **9138**; p. 1-5; 2001.
85. R. D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, R. P. Shama, T. Venkatesan, M. C. Woods, R. T. Lareau, K. A. Jones, A. Iliads; "High quality crystalline ZnO buffer layers on sapphire (001) by pulsed laser deposition for III-IV nitrides"; *Applied Physics Letters*; volume **70**; número 20; p. 2735-2737; 1997.
86. Negar Naghavi, Corinne Marcel, Loïc Dupont, Aline Rougier, Jean-Bernard Leriche, Claude Guéry; "Structural and physical characterisation of transparent conducting pulsed laser deposited In₂O₃-ZnO thin films"; *Journal of Material Chemistry*; volume **10**; p. 2315-2319; 2000.
87. X. W. Sun, H. C. Huang, H. S. Kwok; "On the initial growth of indium tin oxide on glass"; *Applied Physics Letters*; volume **68**; número 19; p. 2663-2665; 1996.

-
88. E. Elangovan, K. Ramamurthi; "Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂:F thin films for materials in solar cells"; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*; volume **5**; número 1; p.45-54; 2003.
89. P. W. M. Blom, M. J. M. De Jong; "Device operation of polymer light-emitting diodes"; *Philips Journal Research*; volume **51**; p. 479-494; 1998.
90. Fabien Micallef; "Study of charge carrier dynamic in polymer LED displays"; *Philips Electronics; Nat. Lab. Unclassified Report UR 2000/821*; p. 1-29; 2000.
91. S. Cheylan, J. Puigdollers, C. Voz, R. Alcubilla, G. Badenes; "Optical and electrical characteristics of LEDs base on a single organic layer"; p. 1-4; 2004.
92. Rafael F. Cossello, Ali Cirpan, Frank E. Karasz, Leni Akcelrud, Teresa D. Z. Atvars; "Electroluminescence of (styrene-*co*-acrylic acid) ionomer/conjugated MEH-PPV blends"; *Synthetic Metals*; volume **158**; p. 219-225; 2008.
93. Alan J. Heeger; "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials"; *Synthetic Metals*; volume **125**; p. 23-42; 2002.
94. Alan G. MacDiarmid; "Synthetic Metals: a novel role for organic polymers"; *Synthetic Metals*; volume **125**; p. 11-22; 2002.
95. X. Zhou, J. He, L. S. Liao, M. Lu, Z. H. Xiong, X. M. Ding, X. Y. Hou; "Enhanced Hole injection in bilayer vacuum-deposited organic light-emitting device using a p-type doped silicon anode"; *Applied Physics Letters*; volume **74**; número 4; p. 609-611; 1999.
96. Chengfeng Qiu, Haiying Chen, Man Wong, Hoi S. Kwok; "Dopant emission mechanism and the effects of host materials on the behavior of Doped Organic Light Emitting-Diodes" *Transactions on Electron Devices*; volume **49**; número 9; p.1540-1544; 2002.
97. Toshiyuki Kato, Tatsuo Mori, Teruyoshi Mizutani; "Effect fabrication conditions on photoluminescence and absorption of hole transport materials"; *Thin Solid Films*; volume **393**; p. 109-113; 2001.
98. J. Blochwitz, M. Pfeiffer, M. Hofmann, K. Leo; "Non-polymeric OLEDs with a doped amorphous hole transport layer and operating voltages down to 3.2 V to achieve 100 cd/m²"; *Synthetic Metals*; volume **127**; p. 169-173; 2002.
99. Xuezhong Jiang, Yunqi Liu, Xinqi Song, Daoben Zhu; "Multilayer Organic Light-Emitting Diodes"; *Solid State Communications*; volume **99**; número 3; p. 183-187; 1996.
100. D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan; "Organic-Inorganic Electronics"; *IBM Journal Research & Devices*; volume **45**; número 1; p. 29-45; 2001.
101. K. Harada, A. G. Werner, M. Pfeiffer, C. J. Bloom, C. M. Elliot, K. Leo; "Organic Homo Junction Diodes with a High Built-in Potential: Interpretation of Current-Voltage by a Generalized Einstein Relation"; *Physical Review Letters*; volume **94**; p. 036601-036604; 2005.
102. H. Y. Jeong, Y. K. Lee, A. Talaie, K. M. Kim, Y. D. Kwon, Y. R. Jang, K. H. Yoo, D. J. Choo, J. Jang; "Synthesis and characterization of the first adamantane-based poly (p-phenylenevinylene) derivative: an intelligent plastic for smart electronic displays"; *Thin Solid Films*; volume **417**; p. 171-174; 2002.
103. J. Wang, G. Yu, G. Srdanov, A. J. Heeger; "Color characterization of large area polymer image sensors"; *Organic Electronics*; volume **1**; p. 33-40; 2000.
104. Ananth Dodabalapur; "Organic Light Emitting Diodes"; *Solid State Communications*; volume **102**; número 2-3; p. 259-267; 1997

-
105. Furong Zhu, Beeling Low, Keran Zhang, Soojin Chua; "Lithium-fluorine-modified indium tin oxide anode for enhanced carrier injection in phenyl-substituted polymer electroluminescent devices"; *Applied Physics Letters*; volume **79**; número 8; p. 1205-1207; 2001.
106. Lin Ke, Ramadas Shenthil Kumar, Keran Zhang, Soo Jin Chua, A. T. S. Wee; "Organic light emitting devices performance improvement by inserting parylene layer"; *Synthetic Metals*; volume **140**; p. 295-299; 2004.
107. L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, J. Madathil; "Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes"; *Applied Physics Letters*; volume **78**; número 4; p. 544-546; 2001.
108. Jing Guo, Norbert Koch, Jeffrey Schwartz, Steven L. Bernasek, "Direct Measurement of Surface Complex Loading and Surface Dipole and Their Effect on Simple Device Behavior"; *Journal Physics Chemical B*; número 190; p. 3966-3970; 2005.
109. J. S. Kim, F. Cacialli, R. H. Friend, R. Daik, W. J. Feast; "Electroluminescence lifetime and efficiency of polymer LEDs with surface-treated anodes"; *Synthetic Metals*; volume **102**; p. 1065-1066; 1999.
110. J. S. Lewis, S. Michael; "Thin film Permeation-Barrier Technology for flexible Organic Lighting-Emitting Devices"; *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*; volume **10**; número 1; p. 45-57; 2004.
111. W. E. Howard, O. F. Prache; "Microdisplays based upon organic light-emitting diodes"; *IBM Journal Research & Displays*; volume **45**; número 1; p. 115-127; 2001.
112. D. Y. Kim, H. N. Cho, C. Y. Kim; "Blue light emitting polymers"; *Progress in Polymer Science*; volume **25**; p. 1089-1139; 2000.
113. G. Parthasarathy, J. Liu, A. R. Duggal; "Organic Light Emitting Devices Form Display to Lighting"; *The Electrochemical Society Interface*; p. 42-47; 2003.
114. Valentin D. Mihailetschi, L. Jan Anton Koster, Bert de Boer, Jan C. Hummelen, Paul W. M. Blom; "Device operation of polymeric solar cells"; *Materials Science Centre; University of Groningen – Department of Molecular Electronics Nijenborg; Trabalho de Apresentação em Power Point*; p. 1-47; The Netherlands; 2005.
115. Qiaoli Niu, Yunhua Xu, Jiaying Jiang, Junbiao Peng, Yong Cao; "Efficient polymer white-light-emitting diodes with a single-emission layer of fluorescent polymer blend"; *Journal of Luminescence*; volume **126**; p. 531-535; 2007.
116. Qiaoli Niu, Yuxuan Shao, Wei Xu, Lei Wang, Shaohu Han, Nanliu Liu, Junbiao Peng, Yong Cao, Jian Wang; "Full color and monochrome passive-matrix polymer light-emitting diodes flat panel displays made with solution processes"; *Organic Electronics*; volume **9**; p. 95-100; 2008.
117. Ross A. Hatton, Martin R. Willis, Michael A. Chesters, David Briggs; "A robust ultrathin, transparent gold electrode tailored for hole injection into organic light-emitting diodes"; *Journal of Material Chemistry*; volume **13**; p.722-766; 2003.
118. Takeshi Sano, Yoshitaka Nishio, Yuji Hamada, Hisakazu, Takahashi, Tatsuro Usuki, Kenichi Shibata; "Design of conjugated molecular materials for optoelectronics"; *Journal of Materials Chemistry*; volume **10**; p. 157-161; 2000.
119. P. He, S. D. Wang, W. K. Wong, L. F. Cheng, C. S. Lee, S. T. Lee, S. Y. Liu; "Vibrational analysis of oxygen-plasma treated indium tin oxide"; *Chemical Physics Letters*; volume **370**; p. 795-798; 2003.
120. C. N. Li, C. Y. Kwong, A. B. Djurisić, P. T. Lai, P. C. Chui, W. K. Chan, S. Y. Liu; "Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments"; *Thin Solid Films*; volume **477**; p.57-62; 2005.
121. I-Min Chan, Weng-Cheng Cheng, Franklin C. Hong; "Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxide surfaces"; *Applied Physics Letters*; volume **80**; número 1; p. 13-15; 2002.

-
122. P. Damlin, T. Östergard, A. Ivaska, H. Stubb; "Light-emitting diodes of poly (p-phenylene vinylene) films electrochemically polymerized by cyclic voltammetry on ITO"; *Synthetic Metals*; volume **102**; p. 947-948; 1999.
123. C. N. Li, A. B. Djurisic, C. Y. Kwong, P. T. Lai, W. K. Chan, S. Y. Liu; "Indium tin oxide surface treatments for improvement of organic light emitting diode performance"; *Materials Science & Processing: Applied Physics A*; p. 301-307; 2005.
124. Kiyoshi Sugiyama, Hisao Ishii, Yukio Ouchi, Kazuhiko Seki; "Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies"; *Journal of Applied Physics*; volume **87**; número 1; p. 295-298; 2000.
125. F. Nüesch, F. Rotzinger, L. Si-Ahmed, L. Zuppiroli; "Chemical potential shifts at organic device electronics induced by grafted monolayers"; *Chemical Physics Letters*; volume **288**; p. 861-867; 1988.
126. Joshua E. Malinsky, Jonathan G. C. Veinot, Ghassan E. Jabbour, Sean E. Shaheen, Jeffrey D. Anderson, Paul Lee, Andrew G. Richter, Alexander L. Burin, Mark A. Ratner, Tobin J. Marks, Neal R. Armstrong, Bernard Kippelen, Pulak Dutta, Nasser Peyghambarian; "Nanometer-Scale Dielectric Self-assembly Process for Anode Modification in Organic Light-Emitting Diodes Consequences for Charge Injection and Enhanced Luminous Efficiency"; *Chemical Matter*; volume **14**; número 7; p. 3054-3065; 2002.
127. Zhong Zhi You, Jiang Ya Dong; "Surface properties of treated ITO anodes for organic light-emitting devices"; *Applied Surface Science*; volume **249**; p. 271-276; 2005.
128. Zhong Zhi You, Jiang Ya Dong; "Oxygen plasma treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting devices"; *Vacuum*; volume **81**; p. 819-825; 2007.
129. Soo Young Kim and Jong-Lam Lee; "Effect of ultraviolet-ozone treatment of indium-tin-oxide on electrical properties of organic light emitting diodes"; *Journal of Applied Physics*; volume **95**; número 5; *Journal of Applied Physics*; p.2560-2563; 2004.
130. Zhong Zhi You; "An investigation into the effects of oxygen plasma discharge on tin-doped indium oxide thin films"; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*; volume **160**; p. 29-34; 2007.
131. R. F. Bianchi, A. J. F. Carvalho, M. A. Pereira-da-Silva, D. T. Balogh, R. M. Faria; "Characterization of indium-tin-oxide films treated by different procedures: effect of treatment time in aqua regia solution"; *Materials Science and Engineering C*; volume **24**; p. 595-599; 2004.
132. Jian Lin, Yi-Jie Xia, Chao Tang, Kun Yin, Gao-Yu Zhong, Gang Ni, Bo Peng, Xiao-Yuan Hou, Fu-Xi Gan, Wei Huang; "The colour-tuning effect of 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1, 10-phenanthroline in blue-red organic light-emitting devices"; *Journal of Physics D: Applied Physics*; volume **40**; p. 4442-4446; 2007.
133. C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn; "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness and reliability of organic light emitting devices"; *Applied Physics Letters*; volume **70**; número 11; p. 1348-1350; 1997.
134. Emerson Roberto Santos, "Tratamentos de Filmes de Óxido de Índio e Estanho (ITO) Para a Fabricação de Dispositivos Poliméricos"; 101 p.; *Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*; São Paulo (2003).
135. Zhong Zhi You; "An investigation into the effects of oxygen plasma discharge on tin-doped indium oxide thin films"; *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*; volume **160**; p. 29-34; 2007.
136. Zhong Zhi You, Jiang Ya Dong; "Electrical and optical characteristics of polymer light-emitting devices with surface-treated indium-tin-oxide electrodes"; *Microelectronics Journal*; volume **38**; p. 108-113; 2007.
137. Zhong Zhi You; "Influence of electrode characteristics on the performance of organic light-emitting devices"; *Microelectronics Journal*; volume **38**; p. 564-569; 2007.

-
138. Zhong Zhi Youa, Jiang Ya Dong; "Oxygen plasma treatment effects of indium-tin oxide in organic light-emitting devices"; *Vacuum*; volume **81**; p. 819–825; 2007;
139. Eung Suok Lee, Jai Hyuk Choi, Hong Koo Baik; "Surface cleaning of indium tin oxide by atmospheric air plasma treatment with the steady-state airflow for organic light emitting diodes"; *Surface & Coatings Technology*; volume **201**; p. 4973–4978; 2007.
140. P. M. S. Monk, Che M. Man; "Reductive ion insertion into thin-film indium tin oxide (ITO) in aqueous acidic solutions: the effect of leaching of indium from the ITO"; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*; volume **10**; número 2; p. 101-107; 1999.
141. Arjan J. M. Berntsen, Yvo Croonen, Raymond Cuijpers, Boris Habets, Coen T. H. F. Liedenbaum, Herman F. M. Schoo, Robert J. Visser, Jeroen J. M. Vleggaar, Peter van de Weijer; "Polymer light-emitting diodes: from materials to devices"; *Proceedings SPIE*; volume **3148**; p. 264; 1997.
142. Z. H. Huang, X. T. Zeng, X. Y. Sun, E. T. Kang, Jerry Y. H. Fuh, L. Lu; "Influence of plasma treatment of ITO surface on the growth and properties of hole transport layer and the device performance of OLEDs"; *Organic Electronics*; volume **9**; p. 51–62; 2008.
143. S. Besbes, H. Ben Ouada, J. Davenas, L. Ponsonnet, N. Jaffrezic, P. Alcouffe; "Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs"; *Materials Science and Engineering*; volume **C26**; p. 505-510; 2006.
144. C. J. Huang, Y. K. Su, S. L. Wu; "The effect of solvent on the etch of ITO electrode"; *Materials Chemistry and Physics*; volume **84**; p. 146-150; 2004.
145. By Qing Cao, Ming-Gang Xia, Moonsub Shim, John A. Rogers; "Bilayer Organic–Inorganic Gate Dielectrics for High-Performance, Low-Voltage, Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Transistors, Complementary Logic Gates, and p–n Diodes on Plastic Substrates"; *Advanced Functional Materials*; p. 2355–2362; volume **16**; 2006.
146. R. F. Bianchi, A. J. F. Carvalho, M. A. Pereira-da-Silva, D. T. Balogh, R. M. Faria; "Characterization of indium-tin-oxide films treated by different procedures: effect of treatment time in aqua regia solution"; *Materials Science and Engineering C*; volume **24**; p. 595–599; 2004.
147. G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J. F. Silvain, A.S. Barrière, J. P. Parneix; "Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes"; *Thin Solid Films*; volume **485**; p. 247–251; 2005.
148. C. J. Huang, Y. K. Su, S. L. Wu; "The effect of solvent on the etching of ITO electrode"; *Materials Chemistry and Physics*; volume **84**; p. 146–150; (2004).
149. UV-Ozone photoreactor, manual de instrução do modelo PR-100, p. 1-26, Ultraviolet Products Incorporation.
150. UVO–Cleaner, instruções do modelo 42, p. 1-10, Jelight Company Incorporation.
151. UVO–Ozone sistema de limpeza, instruções do modelo UV-300, SAMCO-Semiconductor and Materials Company.
152. P. Destrué, H. Bock, I. Seguy, P. Jolinat, M. Oukachmih, E. Bedel-Pereira; "Influence of indium tin oxide treatment using UV–ozone and argon plasma on the photovoltaic parameters of devices based on organic discotic materials"; *Polymer International*; volume **55**; p. 601–607, 2006.
153. S. Sestak, I. A. Franchi, A. B. Verchovsky, J. Al-Kuzee, N. St J. Braithwaite, D. S. Burnett; "Application of semiconductor industry cleaning technologies for genesis sample collectors"; *Lunar and Planetary Science XXXVII*; p. 1878; 2006.

-
154. Yukihiro Morimoto, Taku Sumitomo, Masaki Yoshioka, Tetsu Takemura; "Recent progress on UV lamps for industries"; IEEE Industry application society; p. 24-31; 2004.
155. P. Vecchia, M. Hietanen, B. E. Stuck, E. van Deventer, S. Niu; International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection In Collaboration with International Labour Organization; World Health Organization ICNIRP; p. 1-110; 2007.
156. International Ultraviolet Association; General Guideline for UVGI Air and Surface Disinfection Systems; Prepared by the UV Air Treatment Steering Committee; A Subcommittee of the Topical Group of the International Ultraviolet Association; Canada; p. 1-59; 2005.
157. Paolo Vecchia, Maila Hietanen, Bruce E. Stuck, Emilie Van Deventer, Shengli Niu, "Protecting Workers from Ultraviolet Radiation" International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection in Collaboration with: International Labour Organization World Health Organization; International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection; p. 1-110; 2007;
158. Sydney Chapman; "A Theory of Upper-Atmospheric Ozone"; Memoirs of the Royal Meteorological Society"; volume 3; número 26; p. 103-125; 1930.
159. Daniela Bertolini Depizzol; "Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental; Universidade Federal do Espírito Santo; Monitoramento da Qualidade do Ar"; Apresentação de Power Point; p. 1-43; 2005.
160. S. L. Barai; "A Study of organic semiconductor polymer material and device structures for application in optical detectors"; Dissertação de mestrado; Departamento de Engenharia Elétrica; Kanpur – Instituto de Tecnologia da Índia; p. 1-70; 2005.
161. Dwight Bancroft, Leslie Derrig, Don Chernoff; "Clouding: Clearing UP the Issues"; DM- Digital Matrix; p.1-7; 2007.
162. Y. Fukushia, H. Kominamib, Y. Nakanishia, Y. Hatanaka; "Effect of ITO surface state to the aging characteristics of thin film OLED"; Applied Surface Science; volume 244; p. 537–540; 2005.
163. V. Christou, M. Etchells, O. Renault, P. J. Dobson, O. V. Salata, G. Beamson, R. G. Egddell; "High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium–tin–oxide thin film surfaces"; Journal of Applied Physics; volume 88; p. 5180-5187; 2000.
164. H.-N. Lin, S.-H. Chen, G.-Y. Perng, S.-A. Chen, "Nanoscale surface electrical properties of indium–tin–oxide films for organic light emitting diodes investigated by conducting atomic force microscopy"; Journal of Applied Physics; volume 89; p. 3976-3979; 2001.
165. Catálogo de Lâmpada Sylvania; HSL-BW 400W E40; High Pressure Mercury; p. 1-2; 2005.
166. Technical Support Document: Energy Efficiency Program for Commercial and Industrial Equipment; High-Intensity Discharge Lamps Analysis of Potential Energy Savings; U.S. Department of Energy; Assistant Secretary Office of Energy Efficiency and Renewable Energy; Building Technologies Program; Appliances and Commercial Equipment Standards; p. 1-243; 2004.
167. Y. Paz, S. Trakhtenberg, R. Naaman; "Destruction of Organized Organic Monolayers by Oxygen-Atoms"; Journal Physics Chemistry; volume 96; p. 10964-10967; 1992.
168. Yumo Zhang, Roger H. Terrill, Paul W. Bohn; "Ultraviolet Photochemistry and ex Situ Ozonolysis of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold"; Chemical Materials; volume 11; p. 2191-2198; 1999.
169. Lisbeth Mortensen, Hans E. Jorgensen; "Responses of Spring Wheat (*Triticum Aestivum* L.) to ozone produced by either electric discharge and dry air or by UV-Lamps and ambient air"; Environmental Pollution; volume 93; número 2; p. 121-127; 1996.
170. Masato Tominaga, Norifumi Hirata, Isao Taniguchi, "UV-ozone dry-cleaning process for indium oxide electrodes for protein electrochemistry"; Electrochemistry Communications; volume 7; p. 1423–1428; 2005.

-
171. C. N. Li, C. Y. Kwong, A. B. Djurisc, P. T. Lai, P. C. Chui, W. K. Chan, S. Y. Liu; "Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments"; *Thin Solid Films*; volume **477**; p. 57–62; 2005.
172. Weijie Song, S. K. So, Daoyuan Wang, Yong Qiu, Lili Qao; "Angle dependent X-ray photoemission study on UV-Ozone treatments of indium tin oxide"; *Applied Surface Science*; volume **177**; p. 158-164; 2001.
173. Bo Zhang, Xianping Dong, Xiaofeng Xu, Jiansheng Wu; "Preparation and characterization of tantalum-doped indium tin oxide films deposited by magnetron sputtering"; *Scripta Materialia*; volume **58**; p. 203–206; 2008.
174. Hui Lin, Junsheng Yuy, Shuangling Lou, Jun Wang, Yadong Jiang; "Low Temperature DC Sputtering Deposition on Indium-Tin Oxide Film and Its Application to Inverted Top-emitting Organic Light-emitting Diodes"; *Journal of Materials Science Technology*; volume **24**; número 2; p. 179-182; 2008.
175. S. Sindhu, K. Narasimha Rao, E. S. R. Gopal; "Comparison of performance parameters of poly(3,4 ethylenedioxythiophene) (PEDOT) based electrochromic device on glass with and without counter electrode"; *Bulletin Materials Science*; volume **31**; número 1; p. 15–18; 2008.
176. Zhan Tanao, Rupei Tang, Qingjiang Suna, Chunhe Yang, Fu Xic, Yongfang Li; "White polymer light-emitting diodes based on poly(2-(4'-(diphenylamino) phenylenevinyl)-1,4-phenylene-alt-9,9-n-dihexylfluorene-2,7-diyl) doped with a poly(p-phenylene vinylene) derivative"; *Thin Solid Films*; volume **516**; p. 47-51; 2007.
177. Guilherme S. Braga, Leonardo G. Paterno, John Paul H. Lima, Fernando J. Fonseca, Adnei M. de Andrade; "Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films"; *Materials Science and Engineering; C 28*; p. 555–562; 2008.
178. Masaki Azuma, Masaya Ichimura; "Fabrication of ZnO thin films by the photochemical deposition method"; *Materials Research Bulletin*; p. 1-6; 2008.
179. Jeffrey W. Elam, David A. Baker, Alex B. F. Martinson, Michael J. Pellin, Joseph T. Hupp; "Atomic Layer Deposition of Indium Tin Oxide Thin Films Using Nonhalogenated Precursors"; *Journal of Physic and Chemistry C*; volume **112**; p. 1938-1945; 2008.
180. Dong-yeop Lee, Jung-rak Lee, Do-geun Kim, Gun-hwan Lee, Young-seok Kim, Pung-keun Song; "Mechanical and Electrical Properties of Ga-Doped ZnO Films Deposited on Flexible Substrate by DC Magnetron Sputtering"; *Materials Science Forum*; volume **569**; p 185-188; 2008.
181. A. Salehi; "The effects of deposition rate and substrate temperature of ITO thin films on electrical and optical properties"; *Thin Solid Films*; volume **324**; p. 214–218; 1998.
182. J. S. Kim, F. Cacialli, A. Cola, G. Gigli and R. Cingolani; "Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium–tin–oxide anodes"; *Applied Physics Letters*; volume **75**, número 1; p. 19-21; 1999.
183. Eliane F. Chinaglia; "Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica"; *Shimadzu do Brasil Comércio Ltda*; p.1-14; 2002.
184. Zhong Zhi You; "Combined AFM, XPS, and contact angle studies on treated indium–tin-oxide films for organic light-emitting devices"; *Materials Letters*; volume **61**; p. 3809–3814; 2007.
185. Hsin-Hsuan Huang, Sheng-Yuan Chu, Po-Ching Kao, Yung-Chen Chen; "Improvement of highly efficient organic light-emitting diodes using Mg-doped ZnO buffer layers"; *Thin Solid Films*; volume **516**; p. 5664–5668; 2008.
186. Salima Alem, Jun Gao; "The effect of annealing/quenching on the performance of polymer light-emitting electrochemical cells"; *Organic Electronics*; volume **9**; p. 347–354; 2008.

-
187. Cao Jun-Song, Guan Min, Cao Guo-Hua, Zeng Yi-Ping, LI Jin-Min, Qin Da-Shan; “Organic Light-Emitting Diodes with Magnesium Doped CuPc as an Efficient Electron Injection Layer”; *Chinese Physics Letters*; volume **25**; número 2; p. 719-721; 2008.
188. Peter Visser; “OLED technology: also: the ultimate lighting solution? Potential and status of a promising technology ”; *Fokus: Oled in der Anwendung*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim; p. 27-29; 2008.
189. M. A. Khan, Wei Xu, Khizar-ul-Haq, Yu Bai, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang, W. Q. Zhu; “Influence of p-doping hole transport layer on the performance of organic light-emitting devices”; *Semiconductor Science Technology*; volume **23**; p. 1-5; 2008.
190. CIE – International Commission on Illumination; Technical Report; Measurement of LEDs; p.20-21; 1997.
191. C.-H. Kim, J. Shinar; “Bright small molecular white organic light-emitting devices with two emission zones”; *Applied Physics Letters*; volume **80**; número 12; p. 2201-2203; 2002.
192. Marta Cerruti, Crissy Rhodes, Mark Losego, Alina Efremenko, Jon-Paul Maria, Daniel Fischer, Stefan Franzen, Jan Genzer; “Influence of indium–tin oxide surface structure on the ordering and coverage of carboxylic acid and thiol monolayers”; *Journal of Physics D: Applied Physics*; volume **40**; p. 4212–4221; 2007.
193. J. Davenas, S. Besbes, A. Abderrahmen N. Jaffrezic, H. Ben Ouada; “Surface characterisation and functionalisation of indium tin oxide anodes for improvement of charge injection in organic light emitting diodes”; *Thin Solid Films*; volume **516**; p. 1341–1344; 2008.
194. Manual de operação do medidor de ângulo de contato modelo Cam-micro; p. 1-19; 1996.
195. Maria Del Pilar Hidalgo Falla; “Estudo Nanoestrutural de Pós à Base de SnO₂ para construção de sensores de gás seletivos ao SnO₂.”; 140 p.; Tese de Doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo; 2005.
196. Robert W. French, Elizabeth V. Milsom, Andriy V. Moskalenko, Sergey N. Gordeev, Frank Marken; “Assembly, conductivity, and chemical reactivity of sub-monolayer gold nanoparticle junction arrays”; *Sensors and Actuators B*; volume **129**; p. 947–952; 2008.
197. Seung Hyun Jee, Soo Ho Kim, Jae Hwan Ko, Dong-Joo Kim and Young Soo Yoon; “Wet chemical surface modification of ITO by a self assembled monolayer for an organic thin film transistor”; *Journal of Ceramic Processing Research*; volume **9**; número 1; p. 42-45; 2008.
198. H. Mu, W. Li, R. Jones, A. Steckl, D. Klotzkin; “A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq₃/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode”; *Journal of Luminescence*; volume **126**; p. 225–229; 2007.
199. Zhang Yong, Wang Lei, Li Chun, Zeng Wen-Jin, Shi Hua-Hong, Cao Yong; “Enhanced Electroluminescent Efficiency Based on Functionalized Europium Complexes in Polymer Light-Emitting Diodes”; *Chinese Physics Letters*; volume **24**, número 5; p. 1376-1379; 2007.
200. Y. R. Liu, J. B. Peng, P.T. Lai; “Stability of polymer thin-film transistors based on poly (2-methoxy-5-(20-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)”; *Applied Surface Science*; volume **253**; p. 6987–6991; 2007.
201. Tomoyuki Nakayama, Kunimasa Hiyama, Keiichi Furukawa, Hirofumi Ohtani; “Development of Phosphorescent White OLED with High Power Efficiency and Long Lifetime”; *Konica Minolta Technology Report*; volume **5**; p. 115-120; 2008.
202. S. Besbes, H. Ben Ouada, J. Davenas, L. Ponsoynet, N. Jaffrezic, P. Alcouffe; “Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs”; *Materials Science and Engineering C* **26**; p. 505–510; 2006.

-
203. Beeling Low, Furong Zhu, Keran Zhang, Soojin Chua; "Improvement of hole injection in phenyl-substituted electroluminescent devices by reduction of oxygen deficiency near the indium tin oxide surface"; *Applied Physics Letters*; volume **80**; número 24; p. 4659-4651; 2002.
204. I-Min Chan, Weng-Cheng Cheng, Franklin C. Hong; "Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxide surfaces"; *Applied Physics Letters*; volume **80**; número 1; p. 13-15; 2002.
205. B. L. Low, F. R. Zhu, K. R. Zhang, S. J. Chua; "An in situ sheet resistance study of oxidative-treated indium tin oxide substrates for organic light emitting display applications"; *Thin Solid Films*; volume **417**; p. 116-119; 2002.
206. Alexandre Mantovanni Nardes; "Estudo da Degradação em Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes"; 2004; 54 p.; Qualificação de Doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo.
207. M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga; "Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium tin-oxide surface"; *Journal of Luminescence*; volumes: **87-89**; p. 1165-1167; 2000.
208. F. Li, H. Tang, J. Shinar, O. Resto, S. Z. Weisz; "Effects of aquaregia treatment of indium-tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes"; *Applied Physics Letters*; volume **70**; número 20; p. 2741-2743; 1997.
209. Rodrigo Fernando Bianchi; "Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas dos filmes e dispositivos poliméricos"; 159 p.; Tese de Doutorado; Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade de São Paulo; São Carlos; São Paulo; 2002.
210. P. Damlin, T. Gstergard, A. Ivaska, H. Stubb; "Light-emitting diodes of poly(p-phenylene vinylene) films electrochemically polymerized by cyclic voltammetry on ITO"; *Synthetic Metals*; volume **102**; p. 947-948 (1999).
211. G. Y. Kim, J. S. Oh, E. H. Choi, G. S. Cho, S. O. Kang, J. Cho; "Work function change on O-plasma treated indium-tin-oxide"; *Materials Science and Engineering*; B100; p. 275-279; 2003.
212. X. W. Sun, D. H. Kim, H. S. Kwok; "Ultra Thin Indium Tin Oxide Films on Various Substrates by Pulsed Laser Deposition"; p. 1-6.
213. J. S. Kim, F. Cacialli, A. Cola G. Gigli, R. Cingolani; "Hall measurements of treated indium tin oxides surfaces"; *Synthetic Metals*; número 363-367; p. 111-112; 2000.
214. Bardos L., Libra M.; "Effect of oxygen absorption on properties of ITO layers"; *Vacuum*; volume **39**; número 1; p. 33-36; 1989.
215. T. M.; Hammad, H. M. Tamous; "The Effect of Different Plasma Treatments on the Sheet Resistance of Sol-gel ITO and ATO Thin Films"; *Chinese of Journal Physics*; volume **40**; número 5; p. 532-536; 2002.
216. J. S. Kim, F. Cacialli, A. Cola, G. Gigli, R. Cingolani; "Increase of charger carriers density and reduction of hall mobilities in oxygen-plasma treated indium tin oxide anodes"; *Applied Physics Letters*; volume **75**; número 1; p. 19-21; 2000.
217. Ton Van Biggelaar, Ivo Camps, Mark Childs, Matin Fleuster, Andrea Giraldo, Sandra Godfrey, Ian M. Hunter, Mark T. Johnson, Herbert Likfa, Remco Los, Aad Sempel, John M. Shannon, Michael J. Trainor, Richard W. Wilks, Nigel D. Young; "Passive and active matrix addressed polymer light emitting diode displays"; *Proceddings of SPIE*; Vol. 4295; p. 134-146; 2001.
218. Z. Y. Zhong, Y. D. Jiang; "Surface modification and characterization of indium-tin oxide for organic light-emitting devices"; *Journal of Colloid and Interface Science*; volume **302**; p. 613-619; 2006.

-
219. Alan O' Riordan, Rik Van Deun, Estelle Mairiaux, Shane Moynihan, Pascal Fias, Peter Nockemann, Koen Binnemans, Gareth Redmond; "Synthesis of a neodymium-quinolate complex for near-infrared electroluminescence applications"; *Thin Solid Films*; volume **516**; p. 5098–5102; 2008.
220. Ma Tao, Jiang Ya Dong, Yu Jun Sheng, Lou Shuang, Ling, Li Lu, Zhang Qing; "Bright White Organic Light Emitting Diode Mixed Blue and Green Emission"; *Editorial Office of Acta Physico Chimica Sinica*; p. 977-980; 2008.
221. Jiangeng Xue, Stephen R. Forrest; "Carrier Transport in Multilayer Organic Photodetectors: Effects of Anode Preparation"; *Journal of Applied Physics*; volume **95**; número 4; p. 1869-1877; 2004.
222. A. K. Kulkarni, Kirk H. Schulz, T. S. Lim, M Khan; "Dependence of sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques"; *Thin Solid Films*; volume **345**; p. 273-277; 1999.
223. A. S. Gilmore, A. Al-Kaoud, V. Kaydanov, T. R. Ohno; "Mobility in SnO₂:F Thin Polycrystalline Films: Grain Boundary Effect and Scattering in the Grain Bulk"; *Material Research Society Symposium Proceedings*; volume **666**; F3.10.1- F3.10.6; 2001.
224. Jianping Xi; "Development of Optimal SnO₂ contacts for CdTe Photovoltaic Applications"; *DOE Small Business Innovation Research*; Final Technical Report of Phase II; p. 1-69; 1999.
225. E. Elangovan, K. Ramamurthi; "Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂:F thin films for window materials in solar cells"; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*; volume **5**, número 1; p. 45 – 54; 2003.
226. A. Romeo, A.N. Tiwari, and H. Zogg; "Influence of transparent conducting oxides on the properties of CdTe/CdS solar cells"; *Hofburg Kongresszentrum*; Vienna, Austria; p. 1-4; 1997.
227. A. B. Djuris'ic, C. Y. Kwong, P. C. Chui, W. K. Chan; "Indium–tin–oxide surface treatments: Influence on the performance of CuPc/C60 solar cells"; *Journal of Applied Physics*; volume **93**; número 14; p. 5472-5479; 2003.
228. A. R. Schlatmann, D. Wilms Floet, A. Hilberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk, and G. Hadziioannou; "Indium contamination from the indium–tin–oxide electrode in polymer light-emitting diodes"; *Applied Physics Letters*; volume **69**; número 12; p. 1764-1766; 1996.
229. Annica Andersson, Nicklas Johansson, Per Bröms, Nu Yu, Donald Lupo, William R. Salaneck; "Fluorine Tin Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide in Polymer LEDs"; *Advanced Materials*; volume **10**; número 11; p. 859-863; 1998.
230. Zhong Zhi You; "Combined AFM, XPS, and contact angle studies on treated indium–tin-oxide films for organic light-emitting devices"; *Materials Letters*; volume **61**; p. 3809–3814; 2007.
231. Sidney Chapman; "A Theory of Upper-Atmospheric Ozone"; *Memoirs of the Royal Meteorological Society*; volume 3; número 26; p. 103-125; 1930.
232. Catálogo Philips; UV Disinfection - Application Information; *Perfection Preserved by the Purest of Light*; p. 1-39; 2004.
233. Catálogo Philips; Ultraviolet purification; *Application Information; Perfection preserved by the purest of light*; p.1-30; 2006.
234. Catálogo Philips; Lâmpadas de Descarga de Alta Intensidade (HID) HPL-N (Vapor de Mercúrio); p. 1-2; 2007.
235. C. N. Li, C. Y. Kwong, A. B. Djuris'ic', P. T. Lai, P. C. Chui, W. K. Chan, S. Y. Liu, "Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments"; *Thin Solid Films*; volume **477**; p. 57– 62; 2005.

-
236. Edgar Boehm and Peter Hsu; "Conductive Coatings for LCDs, OLEDs, Micro-Displays and Touch-panels used in today's and future"; Mobile Display Applications; Merck Display Technologies Ltd.; Apresentação em Power Point; p.1-17.
237. D. Troadec, G. Veriot, R. Antony, A. Moliton; "Organic Light-emitting diodes based on multilayers structures"; Synthetic Metals; volume **124**; p. 49-51; 2001.
38. Helena Liberatori Gimaiel; "Estudo de camadas transportadoras de elétrons em dispositivos poliméricos emissores de luz"; 122 p; Dissertação de Mestrado; Engenharia Elétrica; Universidade de São Paulo; São Paulo; Capital; 2008.
239. L. Zhi-Hua, K. E. Yu-Peng, R. Dog-Yan; "Effects of heat treatment on morphological, optical and electrical properties of ITO films by sol-gel technique"; Trans. Nonferrous Met. Soc.; volume **18**; p.366-371; 2008.
240. M. Tamada, H. Koshikawa, F. Hosoi, T. Suwa; "FTIR reflection absorption spectroscopy for organic thin film on ITO substrate"; Thin Solid Films; volume **315**; p. 40-43; 1998.
241. B. L. Low, F. R. Zhu, K. R. Zhang, S. J. Chua; "An in situ sheet resistance study of oxidative-treated indium tin oxide substrates for organic light emitting display applications"; Thin Solid Films; volume **417**; p. 116-119; 2002.
242. Mi-Hee Jung, Ho-Suk Choi; "Surface treatment and characterization of ITO thin films using atmospheric pressure plasma for organic light emitting diodes"; Journal of Colloid and Interface Science; volume **310**; p. 550-558; 2007.
243. Younggun Han, Donghwan Kim, Jun-Sik Cho, Seok-Keun Koh, Yo Seung Song; "Tin-doped indium oxide (ITO) "Tin-doped indium oxide (ITO) film deposition by ion beam sputtering"; Solar Energy Materials & Solar Cells; volume **65**; p. 211-218; 2001.
244. Tunisia Eufrausino Schuler, Shu Wui Wang, Shirley Possidonio, Roberto Koji Onmori; "Synthesis and characterization of semiconductor polymers having different phenylene-vinylene conjugation lengths"; (a ser publicado); Journal of Material Science; 2008.
245. < <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html> >. Acessado em 1 de setembro de 2008.
246. M.C. Esteves, D. Gouvêa, P. T. Sumodjo; "Effect of fourine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via Pechini's method"; Applied Surface Science; volume **229**; p. 24-29; 2004.
247. Fábio Conte Correia; "Monografia da Disciplina PMT – 5863: Tópicos em Síntese de Polímeros"; Departamento de Engenharia de Materiais; Universidade de São Paulo; p. 1-40; 2007.