

# Desenvolvimento de dispositivos diodos orgânicos emissores de luz

Bolsista: Andreia de Moraes (NMI-CTI) – andreia.morais@cti.gov.br

Supervisora: Jilian Nei de Freitas (NMI-CTI) – jilian.freitas@cti.gov.br

## Resumo

*Este projeto visa à preparação e caracterização de materiais nanoestruturados e sua aplicação em diodos orgânicos emissores de luz (organic light emitting diodes – OLEDs). Atualmente, o uso de técnicas de processamento a partir de soluções é considerado interessante por causa da redução de custo na fabricação desses dispositivos. Nesse projeto, o filme de  $\text{MoO}_x$  foi depositado por spin-coating e aplicado como camada transportadora de buracos (hole transport layer – HTL) em OLEDs, com intuito de substituir o filme do material comercial PEDOT:PSS. Na outra interface, o filme de ZnO foi acrescentado entre a camada eletroemissora (PFO) e os eletrodos (Ca / Al) com a finalidade de melhorar o transporte eletrônico. Os OLEDs com a configuração vidro-ITO /  $\text{MoO}_x$  (250°C) / PVK / PFO / ZnO / Ca / Al apresentaram os melhores resultados, com valores de luminância de 888 cd  $\text{cm}^{-2}$  (10 V) e eficiência de corrente de 166,8 mcd  $\text{A}^{-1}$  (10 V). Esse diodo também teve pouco deslocamento da cor da luz emitida (CIE (0,148; 0,102)) em relação aos dispositivos preparados na configuração padrão.*

*Palavras-chave: Óxido de molibdênio; Óxido de zinco; Camadas transportadora de cargas; Diodos orgânicos emissores de luz.*

## 1. Introdução

Os diodos orgânicos emissores de luz (*organic light-emitting diodes* – OLEDs) ocupam uma posição de destaque no âmbito de dispositivos eletrônicos para aplicação em *displays* e na área de iluminação (HO et al., 2015). A utilização do PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos (*hole transport layer* – HTL) em dispositivos orgânicos apresenta inúmeras vantagens como a elevada transparência, a alta condutividade e a diminuição da rugosidade superficial quando depositado sobre substratos condutores. Apesar das vantagens descritas, verifica-se que a interface entre o substrato condutor de óxido de estanho dopado com índio (*indium doped tin oxide* – ITO) e o filme de PEDOT:PSS não é estável, havendo difusão de índio no PEDOT:PSS, aumentando assim a velocidade de degradação do dispositivo. Isto pode ser explicado pela natureza ácida do PSS (DE JONG; VAN IJZENDOORN; DE VOIGT, 2000). Para evitar este tipo de problema, um campo de pesquisa surgiu com o intuito de substituir a camada de PEDOT:PSS por outros materiais com maior função trabalho. Dentre os materiais, o óxido de molibdênio não estequiométrico e processável a partir de solução ( $\text{MoO}_x$ ) é considerado um bom candidato para atuar como HTL em dispositivos optoeletrônicos devido a vários fatores como o alinhamento adequado dos níveis de energia, baixa resistência nos contatos ôhmicos, melhoria na adesão da camada ativa e maior estabilidade em relação ao PEDOT:PSS (ZHANG et al., 2016). Na outra interface, os filmes de ZnO vêm sendo muito utilizado como camada transportadora de elétrons (*electron transport layer* – ETL) com a finalidade de melhorar o transporte eletrônico entre a camada eletroemissora e o eletrodo metálico (NIE et al., 2015).

## 2. Objetivos

O projeto se baseia no desenvolvimento de filmes finos de  $\text{MoO}_x$  para serem aplicados como HTL em OLEDs contendo filme de ZnO como ETL, visando a obtenção de OLEDs com maior luminância em comparação aos diodos com estrutura padrão contendo apenas materiais comercialmente disponíveis. As seguintes metas específicas são propostas:

- Síntese e preparação das dispersões de ZnO e  $\text{MoO}_x$ ;
- Deposição dos filmes finos por *spin-coating*;
- Caracterização estrutural e morfológica dos filmes finos;
- Montagem e caracterização dos OLEDs utilizando a seguinte configuração: vidro-ITO |  $\text{MoO}_x$  | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al.

## 3. Parte Experimental

### 3.1 Síntese e preparação da dispersão de ZnO

Primeiramente, a solução de acetato de zinco dihidratado em metanol foi mantida em agitação a 65 °C por 30 min. Em seguida, uma solução de KOH em metanol foi lentamente adicionada ao sistema durante um período de 15 min. A mistura foi mantida novamente em agitação a 65 °C por 2,5 h. A coloração da dispersão torna-se opaca após a reação. Para obter as nanopartículas de ZnO, a dispersão final foi centrifugada e lavada com metanol. As nanopartículas de ZnO obtidas foram dispersas em uma mistura contendo n-butanol, metanol e clorofórmio através do ultrassom (NIE et al., 2015). Antes do uso, a dispersão de ZnO foi filtrada usando uma seringa com filtro PVDF (Millipore®, 0.45 mm).

### 3.2 Síntese e preparação das dispersões de $\text{MoO}_x$

A solução precursora foi preparada dissolvendo trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) em água hydrogenada a 35 % ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Essa mistura foi submetida ao refluxo a 80 °C por 2 h. A coloração da dispersão torna-se amarela. Ao produto final foi adicionado polietilenoglicol, com massa molar em torno de 600 g mol<sup>-1</sup> (PEG 600) e 2-metoxietanol. A mistura foi novamente submetida ao refluxo a 60 °C por 30 min. A razão volume de  $\text{MoO}_3$ , PEG 600 e 2-metoxietanol foi otimizada (GIROTTO et al., 2011). Antes do uso, a dispersão de  $\text{MoO}_x$  foi filtrada usando uma seringa com filtro PVDF (Millipore®, 0.45 mm). Essa dispersão foi então depositada sobre o vidro-ITO por *spin-coating* (3000 rpm, 40 s). Os filmes foram tratados termicamente em diferentes temperaturas (150 °C, 200 °C, 250 °C e 300 °C) por 10 min em uma chapa de aquecimento.

### 3.3 Montagem dos OLEDs utilizando os filmes de $\text{MoO}_x$

As dispersões poliméricas de PFO (10 mg mL<sup>-1</sup> em clorobenzeno) e PVK (10 mg mL<sup>-1</sup> em THF) foram preparadas e mantidas sob agitação por 24 h para garantir a homogeneização desses materiais. Sobre o vidro-ITO |  $\text{MoO}_x$ , foram depositados por *spin-coating* uma alíquota da dispersão de PVK (4000 rpm, 40 s) e em seguida, uma alíquota de PFO (2000 rpm, 40s), como camada eletroemissora. Após este procedimento, a dispersão de ZnO foi depositada por *spin-coating* (5000 rpm, 40 s) sobre substratos de vidro-ITO |  $\text{MoO}_x$  | PVK | PFO. Todos os filmes foram submetidos a um tratamento térmico de 100 °C por 10 min na chapa de aquecimento. Por fim, o cálcio (Ca) e o alumínio (Al) foram depositados em uma evaporação em alto vácuo ( $\sim 10^{-7}$  mbar) formando diodos com a configuração: vidro-ITO |  $\text{MoO}_x$  | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al, como representado na Figura 1.

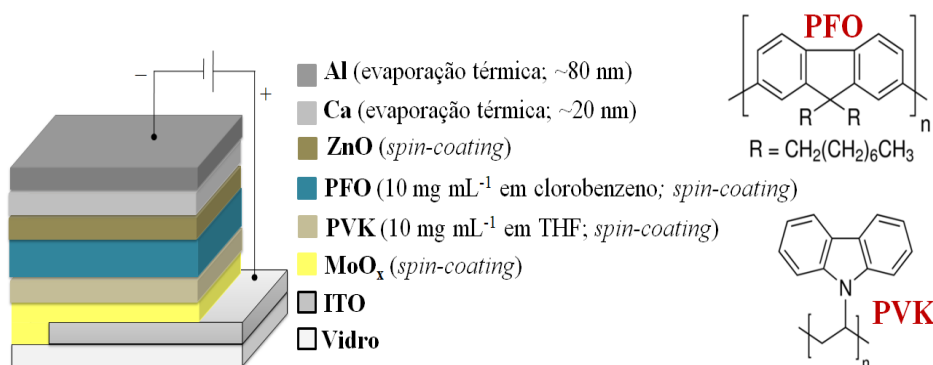


Figura 1 - Representação esquemática da configuração dos dispositivos: vidro-ITO | MoO<sub>x</sub> | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al. Estrutura química do PFO e do PVK.

### 3.4 Caracterização dos dispositivos optoeletrônicos

Os OLEDs foram caracterizados eletricamente através da obtenção de curvas densidade de corrente *versus* potencial (JxV) utilizando uma fonte de corrente e tensão *Keithley Source Meter 2410C*. Os espectros de eletroluminescência foram obtidos por um fluorímetro portátil *Ocean Optics USB2000<sup>+</sup>*. Os dados de luminância e coordenadas cromáticas foram obtidas com um equipamento *Chroma Meter CS-100<sup>a</sup>* (*Konixa Minolta*).

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização elétrica e óptica dos OLEDs utilizando filmes de MoO<sub>x</sub> como HTL

O OLED com a configuração padrão, contendo apenas materiais comerciais, (vidro-ITO | PEDOT:PSS | PVK | PFO | Ca | Al) apresentou luminância (L) de 94 cd cm<sup>-2</sup> (8 V); eficiência de corrente ( $\eta_{\text{curr}}$ ) de 22,9 mcd A<sup>-1</sup> (8 V); densidade de corrente de 0,409 mA cm<sup>-2</sup> (8 V); tensão de acionamento ( $V_{\text{ON}}$ ) de 4,2 V e CIE (0,165; 0,183). Esse desempenho foi semelhante ao registrado na literatura (L = 102,3 cd cm<sup>-2</sup>) (SHAW STEWART et al., 2012). Além disso, observou-se que a utilização de filme de ZnO como ETL melhora significativamente o desempenho do dispositivo: L de 418 cd cm<sup>-2</sup> (8 V);  $\eta_{\text{curr}}$  de 67,4 mcd A<sup>-1</sup> (8 V); J de 0,620 mA cm<sup>-2</sup> (8 V);  $V_{\text{ON}}$  de 4,0 V e CIE (0,148; 0,132). A Figura 2(a,b,e,g) mostra as curvas de densidade de corrente-potencial-luminância e as curvas de eficiência de corrente-potencial, curvas de eletroluminescência (EL) e os diagramas de cromaticidade CIE1931 obtidas para esses dispositivos.

Em seguida, o filme de PEDOT:PSS foi substituído pelo filme de MoO<sub>x</sub> não estequiométrico para atuar como HTL. Primeiramente, os diodos foram montados utilizando a seguinte configuração: vidro-ITO | MoO<sub>x</sub> | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al. Os filmes de MoO<sub>x</sub> foram depositados por *spin-coating* e foram submetidos a um tratamento térmico em diferentes temperaturas (150 °C, 200 °C, 250 °C e 300 °C) por 10 min. A Tabela 1 mostra os dados extraídos das curvas de densidade de corrente-tensão-luminância, curvas de eficiência de corrente-tensão e os diagramas de cromaticidade (CIE1931) obtidas com esses OLEDs.

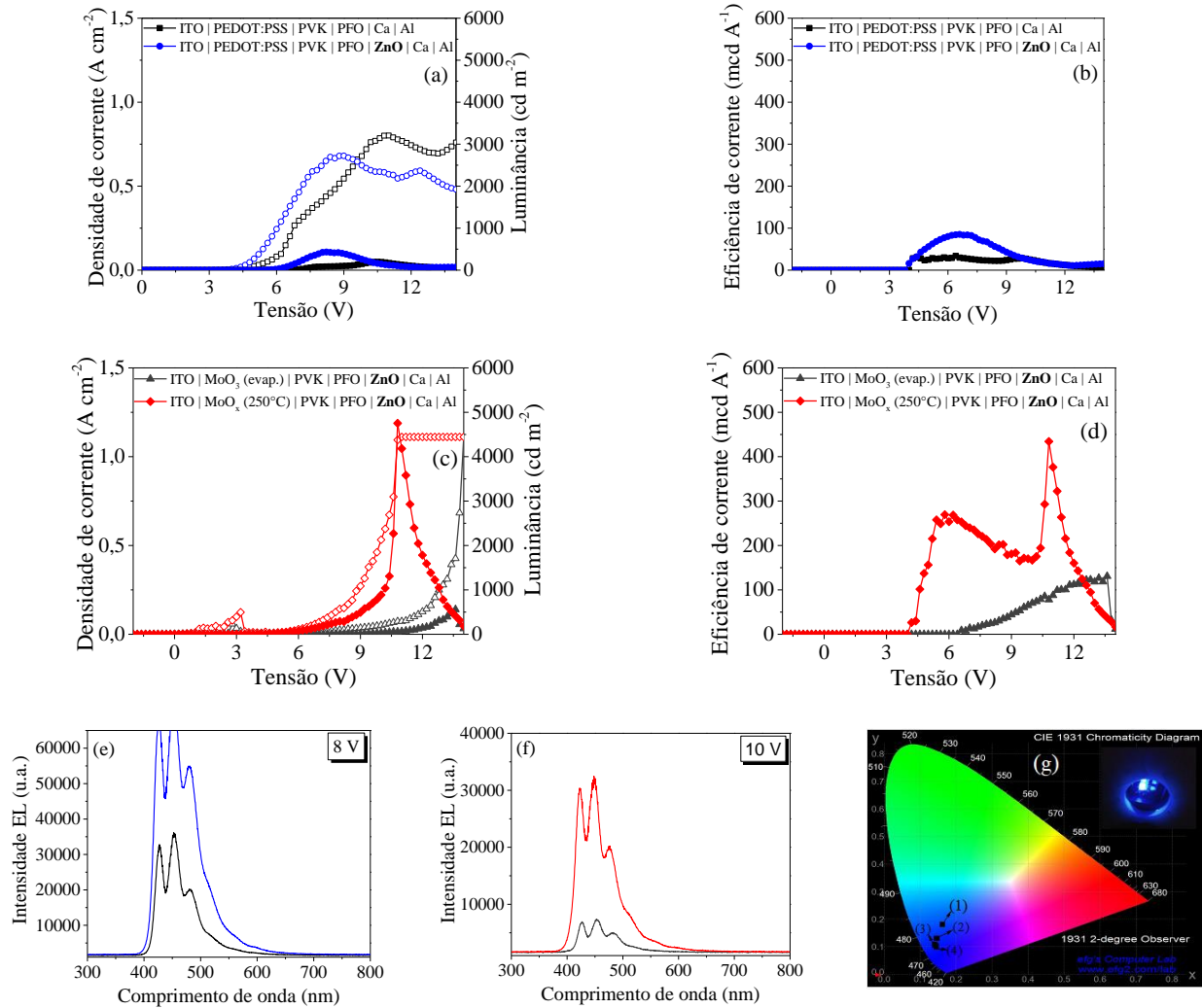


Figura 2 – (a,b,c,d) Curvas de densidade de corrente-tensão-luminância e curvas de eficiência de corrente-tensão obtidas para os OLEDs. (e,f) Espectros de EL e (g) coordenadas de cromaticidade (CIE 1931) dos OLEDs: (1) vidro-ITO | PEDOT:PSS | PVK | PFO | Ca | Al; (2) vidro-ITO | PEDOT:PSS | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al; (3) vidro-ITO | MoO<sub>x</sub> (250°C) | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al e (4) vidro-ITO | MoO<sub>3</sub> (evap.) | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al.

Tabela 1 - Propriedades ópticas e eletrônicas dos OLEDs com a configuração: vidro-ITO | MoO<sub>x</sub> (150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C) | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al.

OLEDs*	V <sub>ON</sub> (V)	J (A cm <sup>-2</sup> )	L (cd m <sup>-2</sup> )	η <sub>curr</sub> (mcd A <sup>-1</sup> )	CIE 1931 (x,y)
MoO <sub>x</sub> (150°C)	7,8	0,055	7	12,6	(0,145; 0,120)
MoO <sub>x</sub> (200°C)	6,2	0,288	22	7,6	(0,147; 0,095)
MoO <sub>x</sub> (250°C)	4,0	0,532	888	166,8	(0,148; 0,102)
MoO <sub>x</sub> (300°C)	4,4	0,159	387	243,6	(0,146; 0,109)

\*os parâmetros foram obtidos com aplicação de tensão de 10 V.

O OLED contendo o filme de MoO<sub>x</sub> submetido ao tratamento térmico a 250°C por 10 min apresentou o melhor desempenho: L de 888 cd cm<sup>-2</sup> (10 V) e η<sub>curr</sub> de 166,8 mcd A<sup>-1</sup> (10 V). O diodo também apresentou uma intensa coloração azul com coordenada de cromaticidade de (0,148;0,102) e V<sub>ON</sub> de 4,0 V. Esse diodo teve pouco descolamento da cor emitida em relação ao diodo com configuração padrão (CIE (0,165; 0,183) em 8 V).

O dispositivo contendo filme de MoO<sub>3</sub> obtido por evaporação a vácuo (~20 nm) também foi montado para fins comparativos: vidro-ITO | MoO<sub>3</sub> (20 nm, evaporação) | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al.

Esse diodo apresentou um menor desempenho em relação ao diodo contendo filme de  $\text{MoO}_x$  ( $250^\circ\text{C}$ ): L de  $36 \text{ cd cm}^{-2}$  (10 V);  $\eta_{\text{curr}}$  de  $70,1 \text{ mcd A}^{-1}$  (8 V); J de  $0,053 \text{ mA cm}^{-2}$  (8 V);  $V_{\text{ON}}$  de 6,6 V e CIE (0,148; 0,132). A Tabela 2 apresenta a comparação dos dados extraídos das curvas de densidade de corrente-tensão-luminância, curva de eficiência de corrente-tensão e coordenadas cromáticas (CIE1931) de OLEDs contendo PEDOT:PSS,  $\text{MoO}_3$  (evap) ou  $\text{MoO}_x$  ( $250^\circ\text{C}$ ) como HTL.

Tabela 2 - Propriedades ópticas e eletrônicas dos OLEDs com as configurações: vidro-ITO | PEDOT:PSS | PVK | PFO | Ca | Al; vidro-ITO | PEDOT:PSS | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al e vidro-ITO |  $\text{MoO}_3$  (evap.) ou  $\text{MoO}_x$  ( $250^\circ\text{C}$ ) | PVK | PFO | ZnO | Ca | Al.

OLEDs	$V_{\text{ON}}$ (V)	J ( $\text{A cm}^{-2}$ )	L ( $\text{cd m}^{-2}$ )	$\eta_{\text{curr}}$ ( $\text{mcd A}^{-1}$ )	CIE 1931 (x,y)
<b>PEDOT:PSS</b>	4,2	0,409 (8 V)	94 (8 V)	22,9 (8 V)	(0,165; 0,183)
<b>PEDOT:PSS    ZnO</b>	4,0	0,620 (8 V)	418 (8 V)	67,4 (8 V)	(0,148; 0,132)
<b><math>\text{MoO}_3</math> (evap. ~20 nm)    ZnO</b>	6,6	0,051 (10 V)	36 (10 V)	70,1 (10 V)	(0,144; 0,108)
<b><math>\text{MoO}_x</math> (<math>250^\circ\text{C}</math>)    ZnO</b>	4,0	0,532 (10 V)	888 (10 V)	166,8 (10 V)	(0,148; 0,102)

Através dos resultados listados a Tabela 2 observou-se que a utilização de filmes finos de  $\text{MoO}_x$  processados em solução é uma alternativa interessante para melhorar a eficiência dos OLEDs baseados em poli(9,9-di-n-octil-2,7-fluoreno) (PFO), emissores de luz azul. A concentração, dispersão, temperatura do tratamento térmico e a espessura dos filmes de  $\text{MoO}_x$  podem influenciar diretamente no desempenho final desses dispositivos.

#### 4.2 Caracterização morfológica do filme de $\text{MoO}_x$ depositado por spin-coating

A Figura 3 mostra as imagens de AFM obtidos para os filmes de PEDOT:PSS,  $\text{MoO}_3$  (evap.) e  $\text{MoO}_x$  ( $250^\circ\text{C}$ ). Em geral, o filme de  $\text{MoO}_x$ , após tratamento térmico a  $250^\circ\text{C}$  por 10 min é bastante homogêneo e apresenta uma rugosidade superficial em torno de 4,18 nm. A baixa rugosidade está relacionada com o bom recobrimento do substrato ITO ( $R_{\text{ms}}$  ( $S_p$ ) = 10,36 nm) pelo filme fino e compacto de  $\text{MoO}_x$ . Já os filmes de  $\text{MoO}_3$  (evap.) e PEDOT:PSS apresentaram rugosidade superficial de 2,01 nm e 2,17 nm, respectivamente. As imagens de FEG-SEM (Figura x(d,e)) mostra a boa uniformidade do filme de  $\text{MoO}_x$  ( $250^\circ\text{C}$ ).

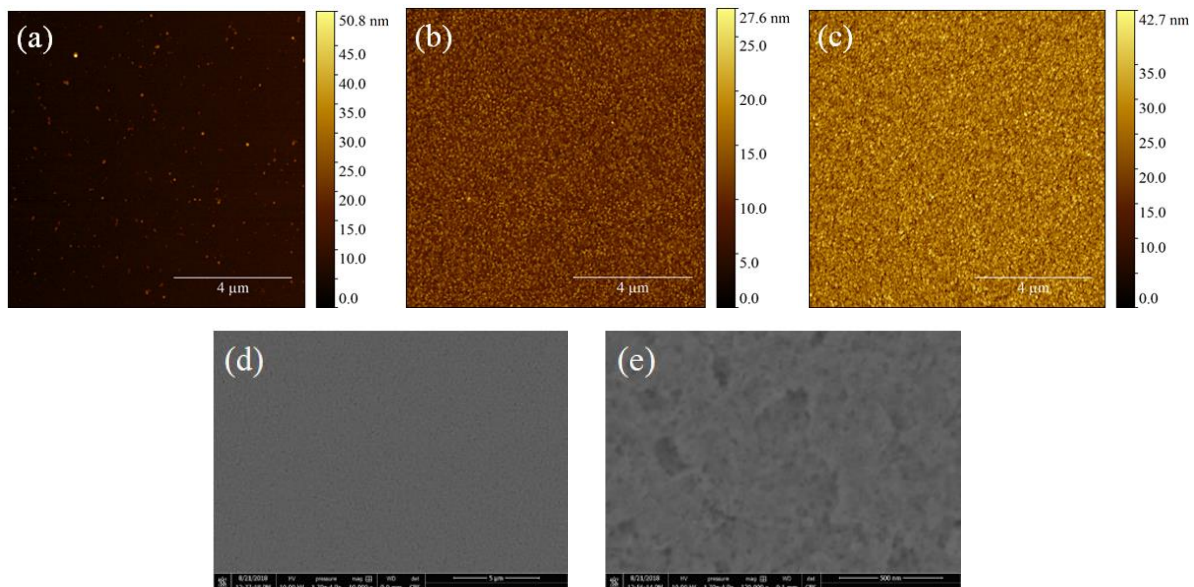


Figura 3 - Imagens de AFM dos filmes de (a) vidro-ITO |  $\text{MoO}_3$  (evaporação; ~20 nm); (b) vidro-ITO | PEDOT:PSS; (c) vidro-ITO |  $\text{MoO}_x$  ( $250^\circ\text{C}$ ). (d, e) Imagens de FEG-SEM dos filmes de vidro-ITO |  $\text{MoO}_x$  ( $250^\circ\text{C}$ ), onde a escala indica (d) 5  $\mu\text{m}$  ou (e) 500 nm.

#### 4. Considerações finais

Neste trabalho, o diodo com a configuração padrão, contendo apenas materiais comerciais, apresentou um desempenho satisfatório ( $L = 96 \text{ cd m}^{-2}$  em 8 V) em comparação com os dados da literatura internacional ( $L = 102,3 \text{ cd cm}^{-2}$ ). A utilização de um filme de ZnO como ETL melhorou significativamente o desempenho do dispositivo ( $L = 418 \text{ cd m}^{-2}$  em 8 V). Além disso, foi possível substituir o filme de PEDOT:PSS pelo filme de  $\text{MoO}_x$  não estequiométrico para serem aplicados como HTL em OLEDs emissores de luz azul, baseados em poli(9,9-di-n-octil-2,7-fluoreno) (PFO). De acordo com as imagens de FEG-SEM e AFM, os filmes de  $\text{MoO}_x$  depositados por *spin-coating* são bastante homogêneos e apresentam baixa rugosidade. O diodo contendo o filme de  $\text{MoO}_x$  (250°C) apresentou o melhor desempenho e pouco deslocamento de cor ( $L$  de  $888 \text{ cd cm}^{-2}$ ,  $\eta_{\text{curr}}$  de  $166,8 \text{ mcd A}^{-1}$  e CIE (0,148; 0,102)) em relação aos dispositivos padrão contendo filmes de PEDOT:PSS ( $L$  de  $94 \text{ cd cm}^{-2}$ ,  $\eta_{\text{curr}}$  de  $22,9 \text{ mcd A}^{-1}$  e CIE (0,165; 0,183)) ou contendo o filme  $\text{MoO}_3(\text{evap.})$  ( $L$  de  $36 \text{ cd cm}^{-2}$  e  $\eta_{\text{curr}}$  de  $70,1 \text{ mcd A}^{-1}$ , CIE (0,144; 0,108)). A concentração, dispersão, temperatura do tratamento térmico e a espessura dos filmes de  $\text{MoO}_x$  processados de solução são parâmetros que influenciam diretamente no desempenho final desses dispositivos.

#### Agradecimentos

Ao CNPq (458413/2014-3) e PCI/CNPq (313069/2016-6) pelo apoio financeiro; à Profa. Ana F. Nogueira e Profa. Teresa D. Z. Atvars, Instituto de Química - UNICAMP, pelo apoio científico/uso de infraestrutura.

#### Referências

- DE JONG, M. P.; VAN IJZENDOORN, L. J.; DE VOIGT, M. J. A.** *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes.* Applied Physics Letters, vol. 77, n. 14, p. 2255–2257, 2000.
- GIROTTO, C. et al.** *Solution-processed  $\text{MoO}_3$  thin films as a hole-injection layer for organic solar cells.* ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 3, n. 9, p. 3244–3247, 2011.
- HO, S. et al.** *Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes.* Journal of Photonics for Energy, vol.5, p. 057611, 2015.
- NIE, C. et al.** *Solution-processed flexible blue organic light emitting diodes using graphene anode.* Vacuum, vol. 121, p. 70–74, 2015.
- SHAW STEWART, J. et al.** *Red-green-blue polymer light-emitting diode pixels printed by optimized laser-induced forward transfer.* Applied Physics Letters, vol. 100, n. 20, 2012.
- ZHANG, X. et al.** *Solution-processed  $\text{MoO}_x$  hole injection layer towards efficient organic light-emitting diode.* Organic Electronics: physics, materials, applications, vol. 39, p. 43–49, 1 dez. 2016.