

## 4

# Procedimentos Experimentais

### 4.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentadas as condições experimentais, procedimentos e equipamentos utilizados para a deposição dos filmes orgânicos e para a fabricação dos dispositivos OLEDs. O capítulo começa com a apresentação dos compostos orgânicos utilizados, passando à preparação dos substratos e por fim à fabricação dos dispositivos.

### 4.2. Amostras

A Tabela 4.1 mostra o conjunto de compostos orgânicos (amostras) estudados durante essa tese. Os compostos orgânicos estão agrupados em subconjuntos que chamamos de sistemas. Na frente de cada sistema é mostrado somente os compostos de interesse usados como emissores nos OLEDs construídos. Outros compostos, como ligantes e partes de complexos não estão listados na Tabela 4.1, porém, em alguns casos estes compostos foram usados para se obter informações complementares e serão apresentados durante a discussão dos resultados.

Estes complexos foram sintetizados e caracterizados do ponto de vista químico pelos laboratórios de química com os quais o nosso grupo possui uma profícua colaboração.

Os complexos do sistema 1 foram sintetizados no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, sob a coordenação do Prof. Petrus A. Santa-Cruz. Os complexos orgânicos dos sistemas 2 e 5 foram sintetizados no Laboratório dos elementos do Bloco *f* do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob a coordenação do Prof. Hermi Felinto de Brito.

Tabela 4.1 - Lista de compostos orgânicos usados durante a tese

Sistema	Composto	Nome da amostra	Procedência
1	$\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2$	Eu-bmdm	UNESP/ Araraquara Profa. Marian Davolos
2	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{PhterpyTb}(\text{acac})_3$	Binuclear	UFPE/ Prof. S. A. Junior
	$\text{Eu}(\text{btfa})_3$ 4,4 Bipy Tb(acac) <sub>3</sub>	Binuclear 2	
	Tm0,8-Tb0,15- Eu0,05(btfa)+H <sub>2</sub> O	Trinuclear	
3	$\text{Li}[\text{Eu}(\text{BDM})_4]$	Sal de Európio	USP/São Paulo Prof. H. F. Brito
	$\text{Li}[\text{Tb}(\text{DBM})_4]$	Sal de Têrbio	
Aplicação	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$	Eu-bipy	UFPE/ Prof. Petrus A. Santa Cruz
Transporta- dores de carga	Alq <sub>3</sub>	Alq <sub>3</sub>	Aldrich Co.
	NPB	NPB – KODAK	KODAK Co.
	α-NPB	NPB-Aldrich	Aldrich Co.
	TPD	TPD	Aldrich Co.
	MTCD	MTCD	Kyungpook National University, Korea Prof. Sung Hoon Kim

Os complexos que pertencem ao sistema 3 foram sintetizados e caracterizados no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – Campus de Araraquara, sob a coordenação da Professora Marian R. Davolos. Por fim, todos os complexos orgânicos do sistema 4 foram sintetizados e caracterizados no Instituto de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, sob coordenação do Professor Severino Alves Junior.

### 4.3. Síntese dos compostos $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras

Uma grande variedade de complexos  $\beta$ -dicetonatos apresenta altos coeficientes de absorção e estado tripleto emissor acima do estado emissor de vários íons lantanídeos trivalentes. Estes fatores têm proporcionado o ponto de partida para a obtenção de complexos altamente luminescentes, devido aos eficientes processos de absorção e de transferência de energia dos estados tripletos da  $\beta$ -dicetona para o nível emissor dos íons lantanídeos<sup>[1,2,3]</sup>, mais comumente chamado de efeito antena.

Vimos que todos os complexos estudados aqui seguem a mesma regra, ou seja, o íon trivalente central está ligado por três ligantes  $\beta$ -dicetonas e dois outros ligantes heteroaromáticos, como por exemplo, os óxidos fosfinatos (tppo). Vale lembrar que o principal papel desses ligantes é completar as oito coordenações para impedir a coordenação de água com o íon lantanídeo. Isso é extremamente importante, porque os modos de vibração da água são uma grande fonte de perda de energia (relaxações não radiativas). Dentre os íons  $\beta$ -dicetonatos estudados, o tenoiltrifluoroacetato (tta), o butyl methoxy-dibenzoyl-methane (bmdm) e o 4,4,4-trifluoro-1-fenil-2,4-butanodiona (btfa), apresentam uma eficiente transferência de energia nos processos de absorção e emissão [4,5,6,7,8,9].

Os complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras da Tabela 4.1 foram sintetizados pelos seus respectivos grupos de forma independente e distinta. Cada complexo recebeu ajustes diferenciados, como tipo de solvente, concentrações, misturas estequiométricas, ajustes de pH etc. Mesmo assim, é possível dizer que todos eles seguem rotas de síntese semelhantes, tal que podemos resumir da seguinte forma:

A síntese inicia dissolvendo-se os precursores  $\beta$ -dicetonas em etanol, sob constante agitação. Essa solução é misturada numa solução aquosa contendo cloreto de terra-rara numa razão estequiométrica particular de cada composto. Ajusta-se o pH da solução entre 4,5 e 5,0 usando-se, normalmente

$\text{NH}_4\text{OH}$ . Depois disso, a solução é aquecida e os cristais sólidos formados são filtrados, lavados em etanol e secados. Nessa primeira parte se obtém o precursor do complexo esperado, que neste ponto tem uma fórmula do tipo  $\text{NH}_4[\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_4]$ , caso se tenha usado o  $\text{NH}_4\text{OH}$  para ajustar o pH. Este precursor é então misturado aos ligantes heteroaromáticos, como por exemplo, o óxido fosfinato (tppo) ou a bipyridina, numa razão 1:2. Essa mistura fica então em agitação constante por algumas horas a temperatura ambiente. Os cristais sólidos formados dessa última etapa são filtrados, lavados em acetona e/ou álcool e secados. Como resultado, se obtém um complexo  $\beta$ -dicetonato octacoordenado do tipo  $[\text{TR}(\beta\text{-dicetona})_3(\text{ligante})_2]$ .

A estrutura química final dos principais compostos estudados estará representada junto com seus respectivos dados, nos capítulos de resultados que serão apresentados a seguir.

#### **4.4. Preparação das amostras**

##### **4.4.1. Preparação dos substratos dos dispositivos**

O nosso laboratório, através de diversos projetos, vem desenvolvendo seu próprio ITO sobre vidro e sobre materiais flexíveis utilizando a deposição por *r.f. Sputtering*. Porém, esse trabalho ainda está em processo de aprimoramento das características ópticas e elétricas desejáveis e, além disso, o sistema de deposição disponível não tem a capacidade de suprir a quantidade de amostras necessárias para o grande número de OLEDs construídos. Dessa forma, para que este trabalho pudesse ser desenvolvido, utilizamos substratos de vidro recobertos com uma fina camada de ITO disponíveis comercialmente.

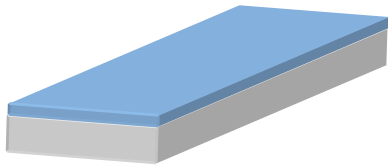
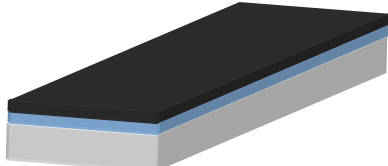
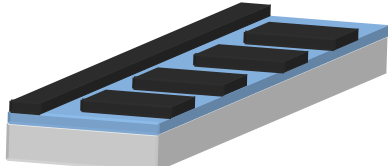
Os OLEDs são fabricados sobre substratos de vidro/ITO previamente preparados. Este processo é importante tanto para se ter um maior controle sobre as regiões de emissão do dispositivo, quanto para se evitar curto circuito entre os dois eletrodos. Existem várias técnicas que permitem decapar o ITO de cima do vidro de forma controlada e precisa. A seguir, são descritas as técnicas utilizadas nesse trabalho.

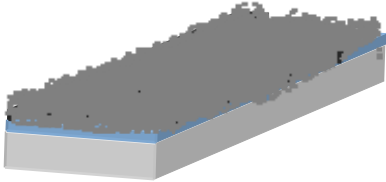
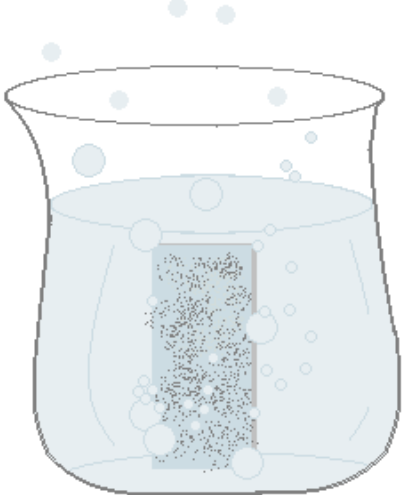
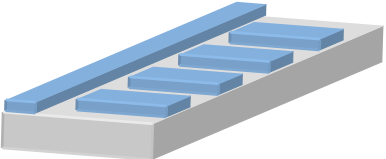
##### **4.4.1.1. Padrões simples com fita adesiva**

Esse método consiste em proteger a superfície do ITO desejada com uma fita adesiva (normalmente fita isolante) com o desenho desejado. A seguir,

os substratos são submetidos a um processo químico de corrosão descrito na literatura [10] que remove o ITO desprovido de fita. As etapas a seguir ilustram esse método e mostram como foram preparados os substratos usados neste trabalho:

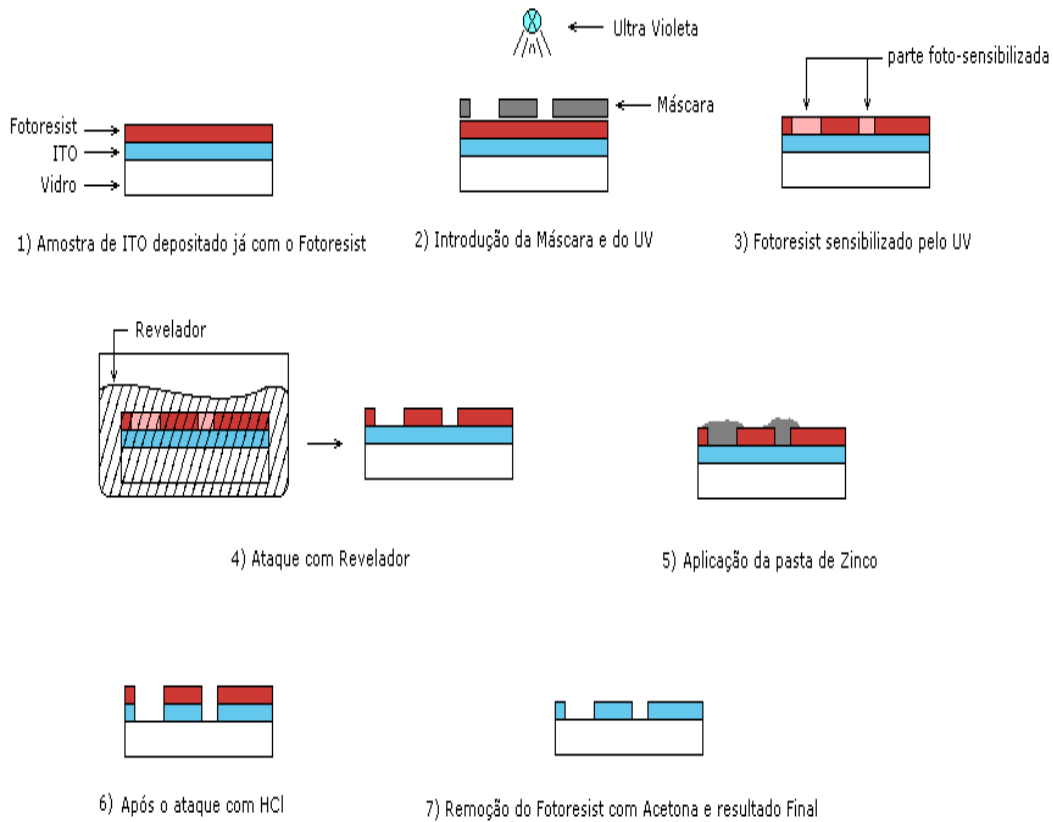
Tabela 4.2 – Detalhes do processo de decapagem do ITO

Etapas	Descrição	Ilustração
1	A lâmina de vidro/ITO comercial é recortada com o tamanho desejado utilizando-se um cortador padrão de vidro com ponta de diamante. Para o nosso caso específico, geramos substratos de 1,5 cm por 2,0 cm;	 <p data-bbox="1018 786 1150 819">Vidro/ITO</p>
2	Recobre-se toda a superfície com fita isolante, tomando cuidado para que a adesão seja perfeita e sem bolhas de ar. Para melhorar a adesão, é aconselhável limpar os substratos com acetona e álcool isopropílico para se retirar eventuais produtos orgânicos adsorvidos na superfície;	 <p data-bbox="938 1196 1230 1229">Vidro/ITO/fita isolante</p>
3	Recorta-se a fita com o desenho desejado. Essa etapa é a limitação dessa técnica, pois é muito difícil recortar desenhos mais complexos à mão e de forma precisa. Ela é mais indicada para formas retas, como retângulos ou linhas, onde se pode usar uma régua para facilitar o corte. Depois, remove-se os pedaços de fitas indesejadas, deixando reaparecer o ITO a ser corroído;	 <p data-bbox="938 1704 1230 1783">Vidro/ITO/ Fita isolante recortada</p>

<p>4</p>	<p>Cobre-se toda a superfície com uma pasta de Zinco (uma suspensão de pó de zinco em uma pequena quantidade de água) e espera-se secar;</p>	 <p>Vidro/ITO/ Fita isolante recortada/pasta de zinco</p>
<p>5</p>	<p>Em seguida, os substratos são mergulhados numa solução 7:3 de ácido clorídrico em água para corroer o ITO restante. O zinco ao entrar em contato com o ácido reage formando cloreto de zinco que reage com o ITO desprotegido, formando sais de estanho e índio, que por sua vez são solúveis em água. Quando necessário, usa-se um “cotonete” para esfregar as partes que se deseja remover, caso elas não tenham saído completamente durante o mergulho no ácido.</p>	 <p>Solução 7:3 HCl em água</p>
<p>6</p>	<p>Ao final do processo, os substratos são lavados em água corrente e as fitas são retiradas. Como resultado, as regiões de ITO que foram protegidas com a fita permanecem sobre o vidro, obtendo-se os padrões (desenhos) desejados.</p>	 <p>Padrões de ITO sobre vidro</p>

#### 4.4.1.2. Padrões Especiais com Fotolitografia

Este método é freqüentemente usado para se obter padrões (desenhos) em vários tipos de materiais, sendo um dos métodos mais utilizados, por exemplo, em microeletrônica por ser bastante preciso e também por permitir fazer linhas muito finas da ordem de alguns micrometros. O processo de fotolitografia pode ser descrito de forma concisa da seguinte forma (conforme esquematizado na Fig. 4.1): uma camada de resina especial (Fotoresist) é depositada sobre toda a superfície do ITO através da técnica de spin-coating (espalhamento por centrifugação) e tratada termicamente numa estufa (passo 1). Depois, uma máscara opaca à passagem da luz U.V. com o desenho que se pretende que o ITO tenha ao final do processo é colocada sobre a amostra. O conjunto amostra, resina e máscara é submetido à irradiação de luz U.V. (passo 2). Logo após, a máscara é retirada e a amostra é mergulhada numa solução reveladora que retira de sobre o ITO a resina que ficou sensibilizada pela luz U.V. e fixa a parte da resina que não foi irradiada (passos 3 e 4). Por fim, a amostra é corroída com ácido clorídrico e zinco para remoção do ITO indesejável, do mesmo modo que foi descrito no método anterior. As parcelas de ITO que ainda estão sobre o abrigo da resina não são atacadas (passos 5 e 6). O resultado final é que quando a resina é removida com acetona, o que se obtém é uma superfície de ITO no formato do desenho da máscara ( passo 7).

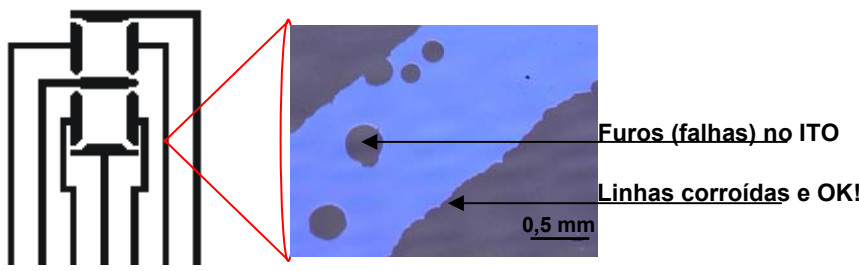

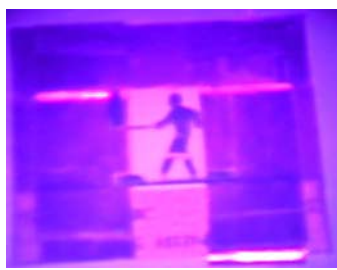






4.1 – Esquema do desenvolvimento do processo de Fotolitografia.

Depois de completado o processo de fotolitografia, as amostras passam por um processo de análise no microscópio óptico para verificar se existem falhas no desenho final. A primeira linha da Tabela 4.3 mostra a imagem do primeiro teste realizado na tentativa de se desenhar o número oito para a fabricação de um display (fase 1). O zoom mostra uma pequena parte do desenho original constituído de linhas retas de ITO. A parte em cinza é vidro e a parte em azul é o que restou do ITO após a corrosão. Note que as linhas laterais foram bem corroídas, formando uma tira de ITO como pretendíamos. Mas, note também a presença de furos por toda a parte que deveria estar protegida, mostrando as falhas no processo de fotolitografia. Essas falhas foram diminuindo sensivelmente a cada melhoria feita no processo, fases 2 e 3. Essas melhorias se desenvolveram rapidamente com a ajuda de diversos alunos de iniciação científica. A segunda linha da tabela mostra os primeiros avanços no domínio dessa técnica, já sendo possível, nesta fase (fase 2) chegar até a um dispositivo final. Por fim, a terceira linha mostra um dos últimos aprimoramentos feitos no roteiro (fase 3). Note que a qualidade das linhas dos dispositivos fabricados é bem superior à do anterior.



Tabela 4.3 – Fases e protótipos do processo de Fotolitografia

 <p>1ª - Fase – Problemas no processo de fotolitografia Imagem de microscópio óptico com aumento de 5X.</p>
<p style="text-align: center;">2ª Fase – Melhorias no processo de fotolitografia</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="252 824 587 1093">  <p>Máscara sobre o ITO</p> </div> <div data-bbox="651 824 989 1093">  <p>Irradiação com luz U.V</p> </div> <div data-bbox="1045 801 1268 1115">  <p>Dispositivo final</p> </div> </div>
<p style="text-align: center;">3ª Fase – Domínio no processo de fotolitografia</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="231 1355 614 1624">  <p>Símbolo do nosso Laboratório</p> </div> <div data-bbox="726 1355 909 1668">  <p>“Semáforo de pedestre”</p> </div> <div data-bbox="1029 1332 1284 1691">  <p>Display de 7 segmentos</p> </div> </div>

#### 4.4.1.3. Limpeza

A qualidade da interface substrato-orgânico é de grande importância para o estudo das propriedades ópticas e/ou elétricas dos complexos orgânicos e seus dispositivos OLEDs. Assim, todos os substratos utilizados, sejam eles, lâminas de vidro, de quartzo, de silício ou os padrões de vidro/ITO já litografados, passaram por todo um processo de limpeza antes de serem utilizados como suporte para os complexos orgânicos ou para os dispositivos OLEDs, tal como segue:

Os substratos são esfregados com lenços de papel e éter de petróleo, para remover materiais gordurosos de sua superfície. Depois, são colocados num bécher com solução 9:1 de água destilada/deionizada e detergente industrial. Essa solução é aquecida até a fervura, permanecendo neste estado por aproximadamente 10 minutos; em seguida, os substratos transferidos para outro bécher com água destilada/deionizada e novamente são aquecidos até a fervura, num processo de enxágüe que se repete algumas vezes até sair todo o detergente. No último enxágüe, os substratos são então levados ao ultra-som por 10 minutos. Terminada essa etapa, o próximo passo é transferi-los para um bécher com acetona P.A. e levá-los ao ultra-som por 15 minutos, e por fim são colocados em um bécher com álcool isopropílico e levados ao ultra-som por 15 minutos. Depois de todo esse processo, os substratos permanecem fechados neste álcool até o momento de serem utilizados, quando são então retirados e secados com nitrogênio.

### 4.5. Deposição de filmes finos

#### 4.5.1. Deposição física de filmes finos por fase vapor

A técnica de deposição por evaporação física por fase vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*) consiste basicamente de quatro etapas (i) emissão de partículas de uma fonte (aquecimento do material a ser depositado e transformação do mesmo do estado sólido para o estado gasoso); (ii) transporte destas partículas até o substrato; (iii) condensação no substrato e (iv) processos de superfície ativados termicamente.

Ao aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual a sua pressão de vapor seja bastante alta, as partículas difundem-se da fonte (normalmente, um cadinho metálico) para a câmara de deposição. A temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo fato do sistema estar a baixíssimas

pressões, muito menor do que a pressão atmosférica. Isso acontece porque a pressão de vapor do material diminui com a diminuição da pressão ambiente. Existe, assim, um fluxo de material da fonte em direção aos substratos. Para que a deposição seja eficiente, é importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja suficientemente baixa de modo que o livre caminho médio das partículas na pressão do sistema seja muito maior que a distância fonte-substrato. Para uma molécula deixar a superfície do material, é necessário que a energia cinética correspondente ao componente perpendicular à superfície, seja maior que a necessária para manter as forças intermoleculares. A energia cinética aumenta com a temperatura e desta forma a evaporação ocorre, com a perda de energia interna do material sendo suprida continuamente pelo sistema de deposição. Ao encontrar a superfície do substrato que está a uma temperatura menor, as partículas, desde que exista um coeficiente de adesão não nulo<sup>4</sup>, condensarão e formarão o filme. Em todos os casos, é necessário um bom sistema de vácuo que garanta a pureza do material depositado.

De fato, as partículas liberadas da fonte viajam no espaço com suas respectivas velocidades ao longo de uma linha reta até colidir com uma outra partícula ou atingir o substrato. Para assegurar o menor número de colisões no caminho entre a fonte e o substrato, a concentração das partículas que constituem o gás residual no espaço, tem de ser baixa. A quantidade de partículas espalhadas ( $N_e$ ) antes de atingir o substrato por colisões com partículas do gás residual é dada por <sup>[11]</sup>:

$$\frac{N_e}{N_0} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h_0}{L}\right) \right] \quad (4.1)$$

onde  $h_0$  é a distância do cadinho ao substrato ( $\sim 25$  cm, no nosso caso) e  $L$  é o caminho livre médio. Para o ar, a uma temperatura de 300 K e pressões na faixa de  $10^{-6}$  mbar, o livre caminho médio  $L$  é de 5000 cm [11]. Substituindo estes valores na expressão (4.1), a razão  $N_e/N_0$ , para o nosso sistema, está no intervalo de 0,005. Isto significa que nestas condições experimentais, para cada 1000 moléculas que saem da fonte de evaporação em direção ao substrato, 5 ou menos são espalhadas e o resto atinge o substrato. A

---

<sup>4</sup> O coeficiente de adesão é a taxa de adsorção das partículas quando colidem com o substrato

teoria da evaporação (em vácuo) inclui a termodinâmica das transformações de fase, de onde pode ser derivada a pressão de vapor de equilíbrio dos materiais, assim como a teoria cinética dos gases, que fornece os modelos para uma descrição atomística dos processos envolvidos. Não entraremos nos detalhes destas teorias que, contudo, são bem tratadas em vários textos especializados [12,13].

#### 4.5.2. Descrição do sistema de deposição

A deposição dos filmes finos orgânicos foi realizada em um sistema de alto vácuo da LEYBOLD, modelo UNIVEX 300, mostrado na Fig. 4.2. O sistema consta de uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombeio (mecânico + turbo molecular), um sistema de aquecimento resistivo e um medidor de espessura *in situ*, que serve também para avaliar continuamente o processo de deposição. Na Fig. 4.3 é mostrado um esquema simplificado do sistema de deposição térmica utilizado.



Fig. 4.2 – Fotos mostrando o equipamento de deposição utilizado (UNIVEX 300) (esquerda) e parte interior da câmara de alto vácuo, onde são colocados os cadinhos com os materiais a serem depositados.

No equipamento de deposição, o sistema de bombeamento para vácuo conta com dois tipos de bombas. A primeira, mecânica (rotativa a palheta)<sup>[14]</sup> permite a realização de um pré-vácuo da ordem de  $10^{-3}$  mbar na câmara de deposição. A segunda, que entra em funcionamento somente depois do pré-vácuo, é do tipo turbo molecular <sup>[14]</sup> (LEYBOLD) e chega a um vácuo final de  $\sim 10^{-6}$  mbar. Montados na câmara existem dois sensores de vácuo, um do tipo Pirani (vácuo até  $10^{-3}$  mbar) e um outro do tipo Penning (alto vácuo), que permitem o controle das condições de vácuo. A medição da espessura *in situ* foi realizada através de um sensor, ligado a um monitor LEYBOLD, modelo XTC-

INFICON. O método de medição baseia-se na variação da frequência de oscilação de um cristal de quartzo, que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o cristal <sup>[15]</sup>. Este sensor permite também fazer a leitura da taxa de deposição (em Å/s) do material que está sendo depositado. Para isso, é necessário no início do processo de deposição inserir alguns parâmetros físicos do material a ser depositado, como por exemplo, a densidade do material. A distância entre a fonte (o cadinho com o material) e o substrato foi mantida constante em  $25 \pm 0.5$  cm. Esta altura foi escolhida para obter uma distribuição homogênea tanto na parte central como nos extremos do porta-substratos, no intuito de obter filmes mais uniformes no que se refere a sua espessura. Os substratos foram mantidos sempre à temperatura ambiente.

Tendo em mente que os cadinhos utilizados para evaporar os materiais orgânicos devem ter reatividade nula ou mínima com os compostos orgânicos durante a evaporação foram utilizados cadinhos adequados para cada material, sendo que os mais comuns são os de tungstênio (W), Tântalo (Ta) e Molibdênio (Mo).

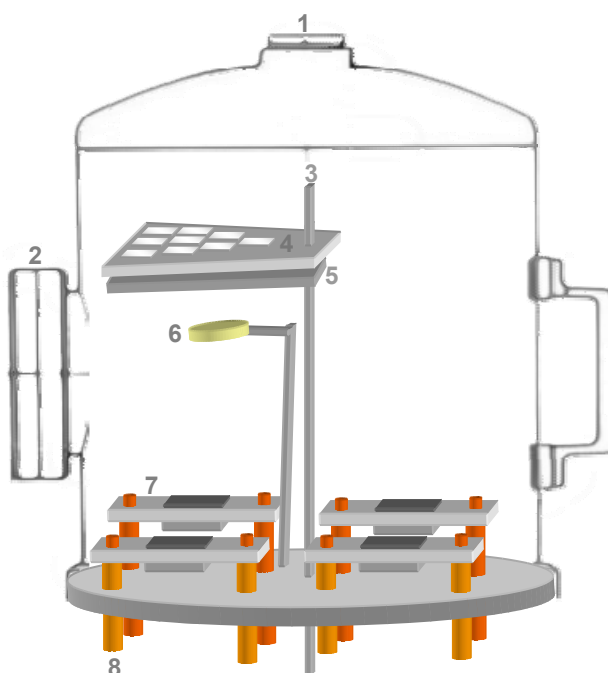


Fig. 4.3 – Esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo utilizado para a deposição dos filmes orgânicos. (1) câmara de deposição, (2) visor (obló), (3) eixo central para rotação do porta-amostra, (4) porta-amostra, (5) “shutter”, (6) cristal de quartzo do controlador XTC-INFICON, (7) cadinhos, (8) eletrodos da fonte de alimentação.

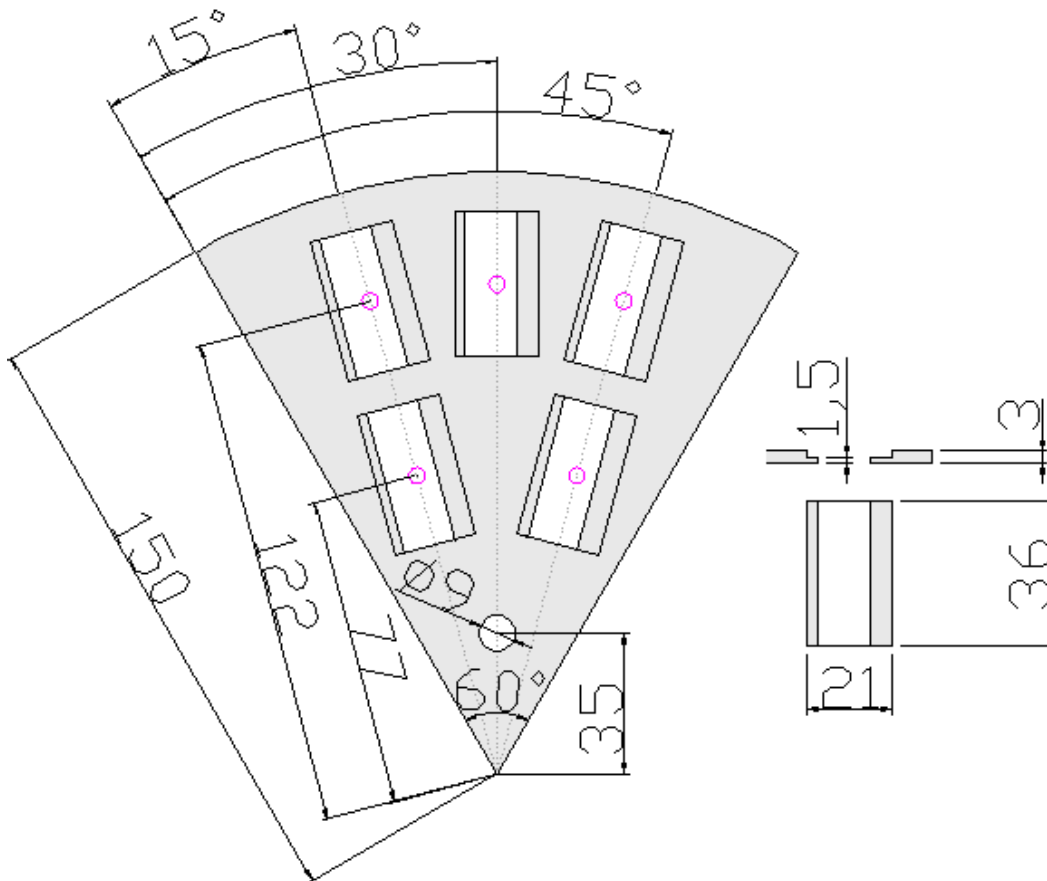


Fig. 4.4 – porta substratos usado na deposição dos filmes e dispositivos orgânicos.

#### 4.5.3. Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos

Os parâmetros utilizados na deposição dos diversos filmes orgânicos são mostrados na Tabela 4.4. Estes valores são os parâmetros de entrada para o sistema de monitoramento XTC-INFICON, que foram utilizados para os vários materiais depositados.

Os valores da densidade dos complexos de terras-raras são aproximados e foram utilizados com base numa calibração de espessura<sup>[13,15]</sup>. Essa calibração consiste em escolher um valor aproximado para a densidade do material e ajustar as duas variáveis de deposição chamadas de “Z-ratio” e “Tooling Factor” (descritas mais adiante) para 1,0 e 100%, respectivamente. Feito isso, realiza-se a deposição do material a ser calibrado. O sistema de monitoramento, com base nestes parâmetros, vai fornecer a indicação da espessura depositada. Em seguida, mede-se a espessura do filme com auxílio de um perfilômetro. A espessura indicada pelo perfilômetro serve como “feedback” para corrigir os parâmetros iniciais até que a espessura final do filme medido *in situ* pelo sensor

XTC-INFICON coincide (dentro de uma aproximação de  $\pm 10\%$ ) com a medição da espessura do filme realizada em seguida com o perfilômetro.

Como se pode observar na Tabela 4.4, os valores da taxa de deposição para os materiais orgânicos são relativamente baixos. Isto se deve ao fato de que o sistema cadinho/material não deve ser aquecido demais para não afetar as propriedades dos compostos orgânicos.

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados durante o processo de deposição dos vários compostos estudados.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Z-ratio	Tooling Factor (%)	Taxa de Deposição (Å/s)
Alq <sub>3</sub>	1,45	1,0	85	0,8 - 1,5
MTCD, NPB, TPD	1,22	1,0	62	0,8 - 1,5
Al	2,70	1,080	100	5,0 – 6,0
Eu(btfa) <sub>3</sub> bipy	1,20	1,0	100	0,8 - 1,5
Eu(tta) <sub>2</sub> (tppo) <sub>2</sub> -NO <sub>3</sub>	1,50	1,0	50	0,8 - 1,5
Eu(bmdm) <sub>3</sub> (tppo) <sub>2</sub>	1,45	1,0	100	0,8 - 1,5
Eu(btfa) <sub>3</sub> PhterpyTb(acac) <sub>3</sub>	1,50	1,0	73	0,8 - 1,5
Yq <sub>3</sub> , Laq <sub>3</sub>	1,45	1,0	85	0,8 - 1,5

#### 4.5.3.1. Parâmetros de calibração do sistema de medidas de espessura dos filmes orgânicos (INFICON)

O *Z-ratio* é um parâmetro que depende do material que está sendo depositado e que, em geral, é tabelado para uma grande quantidade de substâncias<sup>[15]</sup>. Este parâmetro possui a seguinte relação com a densidade e o módulo de cisalhamento dos materiais envolvidos na deposição:

$$Z = \sqrt{\frac{d_q \mu_q}{d_f \mu_f}} = \frac{8.84 \times 10^5}{\sqrt{d_f \mu_f}} \quad (2)$$

onde  $d_f$  e  $\mu_f$  são as densidades do filme (em g/cm<sup>3</sup>) e o seu módulo de cisalhamento (em dina/cm<sup>2</sup>), respectivamente;  $d_q$  e  $\mu_q$  são as densidades do quartzo (2,648 g/cm<sup>3</sup>) e o seu módulo de cisalhamento (2,95x10<sup>11</sup> dina/cm<sup>3</sup>). O parâmetro *Tooling Factor* é um parâmetro empírico e corrige a indicação no monitor XTC relativa à espessura do filme pelas diferenças geométricas entre o

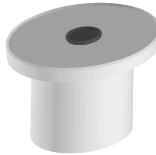
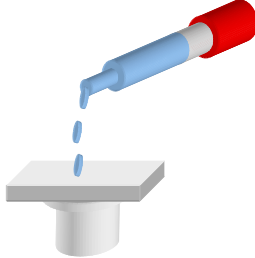
sensor (quartzo) e os substratos. Para este parâmetro é indispensável uma calibração, por meio de um processo de aproximações sucessivas (feedback), utilizando a medida de espessura realizada a posteriori num perfilômetro<sup>[13]</sup>. A razão entre o valor indicado pelo XTC e aquele que se obtém com o perfilômetro serve como fator de correção, de acordo com a relação:

$$Tooling (\%) = TF_i \frac{T_M}{T_X} \quad (3)$$

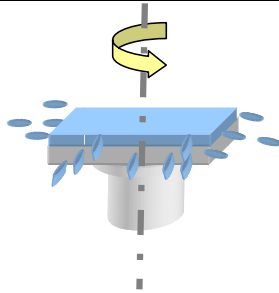


onde  $T_M$  é a espessura determinada com o perfilômetro,  $T_x$  a espessura lida no monitor XTC e  $TF_i$  o valor inicial do Tooling Factor.

#### 4.5.4. Deposição de filmes finos por *spin-coating*

No método *spin-coating*, uma solução do composto orgânico escolhido com um solvente particular é depositada sobre um substrato que, por meio de centrifugação, elimina todo o excesso de solução de sua superfície. Como resultado, filmes finos e razoavelmente homogêneos são obtidos. As etapas a seguir ilustram esse método e mostram como foram preparados alguns dos filmes usados neste trabalho.

Etapas	Descrição	Ilustração
1	Um substrato é fixado sobre a plataforma giratória do <i>spin-coating</i> . O substrato é preso a um o-ring pela sucção de uma bomba mecânica ligada ao eixo central.	 Eixo giratório
2	No controlador do equipamento escolhe-se a aceleração de partida a velocidade e o tempo de rotação. A solução é depositada sobre toda a superfície do substrato.	 Eixo giratório + substrato



<p>3</p>	<p>O substrato gira com uma freqüência angular (<math>\omega</math>) fixa e por um intervalo de tempo pré determinado.</p>	 <p>Eixo giratório em rotação</p>
<p>4</p>	<p>Por fim, se obtém um filme fino sobre o substrato. Em alguns casos é preciso fazer um tratamento térmico posterior para evaporar totalmente o solvente da solução.</p>	 <p>Filme fino sobre o substrato</p>
<p>5</p>	<p>Foto do sistema spin-coating da empresa <i>Headway Research Inc.</i> utilizado.</p>	

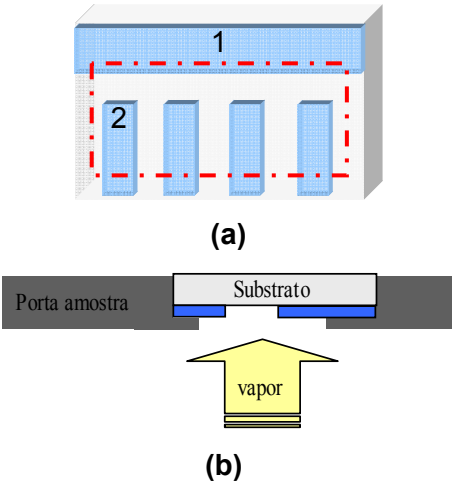
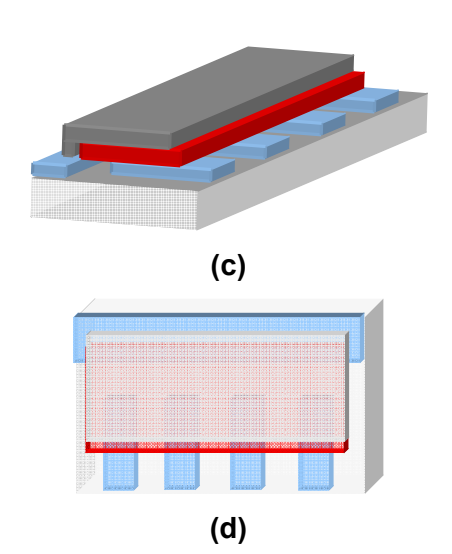
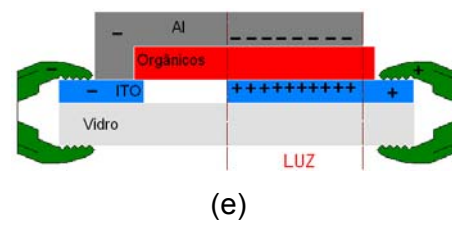
Cabe ressaltar que, apesar da boa qualidade dos filmes obtidos com essa técnica, a homogeneidade e uniformidade são inferiores àquela que podem ser obtidas facilmente pelo método de deposição térmica. A vantagem da técnica de *spin-coating* se dá pela simplicidade e pela possibilidade de depositar materiais poliméricos ou que não podem ser depositados termicamente.

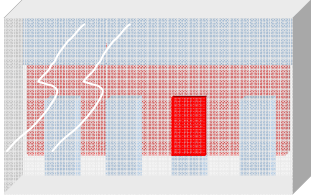
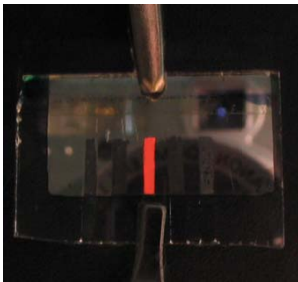
#### 4.5.5. Desenho dos dispositivos

Previamente, para formar as regiões de ITO que serão utilizadas como eletrodos no dispositivo eletroluminescente, são realizados os processos de decapagem e limpeza dos substratos de vidro/ITO, como descrito anteriormente. No nosso caso, adotamos uma estrutura particular de eletrodos de ITO, (vide Tabela 4.5), por dois motivos principais: (i) Com esse modelo é possível depositar todos os filmes sem a necessidade de se usar máscara para delimitar a região dos orgânicos e/ou do alumínio. Dessa forma, o dispositivo pode ser totalmente depositado sem a quebra de vácuo, que além de diminuir o tempo de fabricação, melhora sensivelmente a qualidade dos dispositivos fabricados. Essa

melhora é atribuída à não formação de camadas de óxido pela quebra de vácuo entre o último orgânico depositado e o alumínio; (ii) com esse modelo é possível ter entre quatro e seis OLEDs em um único substrato, visto que cada tira de ITO não faz qualquer ligação com outra. Assim, cada uma delas se comporta como se as outras não existissem, constituindo um dispositivo isolado. Isso se tornou uma facilidade no momento de analisar o dispositivo, pois se uma dessas tiras quebra ou queima, basta transferir o contato elétrico para a tira vizinha e continuar a medida. Veja os detalhes.

Tabela 4.5 – Detalhes dos dispositivos OLEDs construídos

<p><b>(a)</b> A tira de ITO que atravessa todo o comprimento do vidro (1) é usada como suporte para o filme de alumínio. As tiras de ITO (2) são os eletrodos positivos, e constituem cada um deles um OLED independente. Todas as tiras compartilham o mesmo eletrodo negativo (1). O tracejado em vermelho da figura <b>(a)</b> corresponde à área útil de deposição limitada pela abertura do porta-substrato, figura <b>(b)</b>.</p>	 <p><b>(a)</b></p> <p><b>(b)</b></p>
<p>Ilustrações do dispositivo final. Em (c), tem-se uma vista em perspectiva do lado dos filmes finos depositados. Em (d), um vista de cima dos filmes finos depositados. Note que o filme de alumínio faz contato com a tira de ITO número (1) e não toca (não entra em curto) com as tiras número (2).</p>	 <p><b>(c)</b></p> <p><b>(d)</b></p>
<p>Com esse tipo de arranjo, se pode usar conectores presos ao ITO para fazer a conexão elétrica do dispositivo sem correr o risco de que eles perfurem o dispositivo e causem curto circuito. Na tira de ITO</p>	 <p><b>(e)</b></p>

<p>número (1) se conecta o terminal negativo, e nas tiras de ITO número (2) o terminal positivo. A região tracejada indica a área útil emissora de luz, tipicamente em nossos dispositivos essa área corresponde em média a 4 mm<sup>2</sup>.</p>	
<p>Ilustrações do dispositivo final. A figura (f) mostra uma vista do lado do vidro oposto aos filmes depositados, que é por onde a luz escapa, mostrando um dos OLEDs aceso. Em (g), um exemplo real de um OLED de cinco tiras e com um OLED aceso.</p>	 <p>(f)</p>  <p>(g)</p>

#### 4.5.6. Fabricação dos OLEDs

Os filmes orgânicos foram depositados sucessivamente por evaporação térmica resistiva até formar a estrutura monocamada, bicamada ou multicamada, conforme desejado. O eletrodo de alumínio também foi depositado por evaporação térmica resistiva sobre as camadas de materiais orgânicos, no mesmo sistema, UNIVEX 300, já descrito anteriormente. Os pellets de alumínio (pureza de 99.99 %) são depositados logo em seguida aos compostos orgânicos e sob o mesmo vácuo, em filamentos de tungstênio (W), ambos adquiridos na Kurt & Lesker<sup>[16]</sup>. Os parâmetros de deposição são mostrados na Tabela 4.4. As espessuras típicas dos filmes serão indicadas junto com os resultados.

Para realizar os contatos elétricos, os conectores elétricos são colocados diretamente sobre o ITO, tal como mostrado na Tabela 4.5. Previamente, para formar as duas regiões de ITO que são utilizadas como eletrodos no dispositivo eletroluminescente, foram realizados os procedimentos de decapagem do ITO (Tabela 4.2), utilizando pó de zinco/solução aquosa de ácido clorídrico.

## Referências Bibliográficas do Capítulo 4

- 
- [1] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kifu, T. Nakaya, B. Chem. Soc. Jpn. 71 (1998) 2253.
- [2] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kifu, T. Nakaya, Synth. Met. 91 (1997) 259.
- [3] G.F. Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F.Silva, Coord. Chem. Rev. 196 (2000) 165.
- [4] A.S. Araujo, H.F. Brito, O.L. Malta, J.R. Matos, E.E.S. Teotonio, S. Storpirtis, C.M.S. Izumi, J. Inorg. Biochem. 88 (2002) 87.
- [5] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. Silva, C.M. Donegá, S. Alves Jr., Chem. Phys. Lett. 282 (1998) 233.
- [6] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias, A.V.M. Andrade, J. Luminesc. 75 (1997) 255.
- [7] A.M.G. Massabni, Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP-São Paulo (1976).
- [8] R.D. Adati, S.A.M. Lima, M.R. Davolos and M. Jafelicci, Jr., Journal of Alloys and Compounds, Volume 418, Issues 1-2, 20 July 2006, Pages 222-225.
- [9] W.G. Quirino, R.D. Adati, S. A.M. Lima, C. Legnani, M. Jafelicci, Jr, M.R. Davolos and M. Cremona, Thin Solid Films, 515, 927-931, 2006.
- [10] SASSAKI C.A, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP (1989).
- [11] L. Eckertová, Physics of Thin Films, 2nd ed. (Plenum Press, NY, 1977).
- [12] L.I. Maissel, R. Glang (Editores), Handbook of Thin Film Technology (McGraw Hill, 1970).
- [13] M. Cremona, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio (1999).
- [14] A. Chambers, R.K. Fitch, B.S. Halliday, Basic Vacuum Techonology (Adam Hilger, Bristol, 1991).
- [15] Manual XTC-INFICON, Leybold (1990).
- [16] [www.lesker.com](http://www.lesker.com)