

2

2.1. Materiais e procedimentos experimentais

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a deposição de filmes finos orgânicos e fabricação de OLEDs, bem como os procedimentos adotados para a produção dos mesmos.

2.1.1. Materiais utilizados

Todos os compostos utilizados nessa dissertação encontram-se listados na Tabela 2-1. Os complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio estudados foram sintetizados e caracterizados no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob a coordenação do Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito. A rota de síntese utilizada pode ser encontrada na referência [1]. Na Figura 2-1 são apresentadas as fórmulas estruturais tanto da beta-dicetona como dos ligantes utilizados como contra-íons. Os demais materiais foram obtidos comercialmente, e suas estruturas também se encontram na Figura 2-1.

Tabela 2-1 – Materiais utilizados neste trabalho.

Composto	Nome
$\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Complexo tetrakis dibenzoilmetanato de európio III tetrahidratado, com contra-íon Li^+
$\text{TMPip}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	Complexo tetrakis dibenzoilmetanato de európio III com contra-íon TMPip^+
$\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	Complexo tetrakis dibenzoilmetanato de európio III com contra-íon Morf^+
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{dmsO})]$	Complexo tris dibenzoilmetanato de európio III com ligante neutro dimetilsulfóxido
NPB	4,4'-bis[n-(1-naftil)-N-fenil-amino] bifenil
BCP	2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina
Alq_3	tris(8-hidroxi)quinolina alumínio
CuPC	ftalocianina de cobre

Os diversos compostos são utilizados em razão das diferentes características possuídas: alguns possuem maior habilidade em transportar buracos, outros em transportar elétrons, outros ainda em injetar portadores ou bloquear sua passagem, além dos compostos que apresentam propriedades luminescentes. Existem ainda os compostos que podem atuar com mais de uma função no dispositivo, como as moléculas de NPB e Alq₃, que além de terem boas propriedades de transporte também são notáveis emissores de luz nas cores azul e verde respectivamente.^{2,3} Neste estudo, no entanto, os complexos beta-dicetonatos de európio foram utilizados como camada emissora de luz, o NPB como transportador de buracos, o Alq₃ como transportador de elétrons, o BCP como bloqueador de buracos e o CuPC como camada injetora de elétrons.

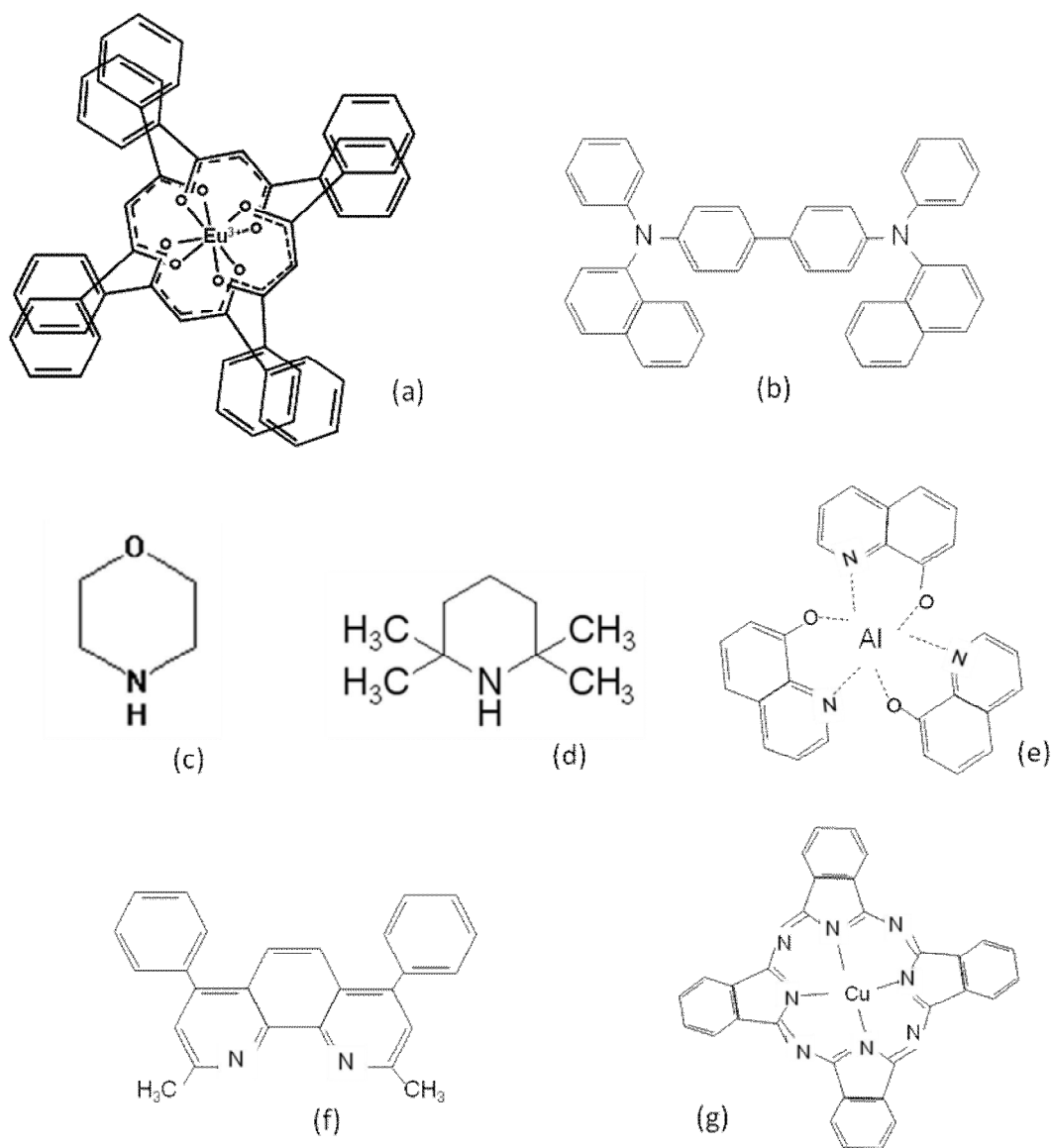


Figura 2-1 – Fórmula estrutural dos compostos utilizados: (a) [Eu(dbm)₄]; (b) NPB; (c) Morf; (d) TMPip; (e) Alq₃; (f) BCP e (g) CuPC.

2.2. Escolha dos substratos

Para que os complexos beta-dicetonatos sejam utilizados na fabricação de OLEDs é necessária uma caracterização óptica completa, e por isso os compostos foram depositados na forma de filmes finos sobre substratos de vidro, quartzo e silício. Já para as medidas de eletroluminescência dos dispositivos é necessário que pelo menos um dos eletrodos seja transparente à luz visível. Neste trabalho o substrato escolhido na produção de OLEDs foi o vidro recoberto por uma fina camada de óxido de índio dopado com estanho (ITO) com uma espessura de aproximadamente 150nm (Figura 2-2a), que é utilizado como ânodo. Outros óxidos condutores transparentes (TCOs) depositados sobre vidro podem ser empregados, mas o mais utilizado é o ITO.

2.2.1. Preparação do ânodo

A primeira etapa na fabricação de um dispositivo eletroluminescente consiste na preparação do ânodo a ser utilizado. Conforme citado acima, o substrato escolhido para ser utilizado como o eletrodo positivo foi o ITO decapado (parte do substrato com ITO e parte com vidro). A decapagem consiste em proteger uma parte da superfície do ITO com fita adesiva formando o padrão (desenho) desejado (Figura 2-2b), e o restante do óxido sendo retirado com cloreto de zinco. Para isso, depois de delimitada a área a ser protegida, prepara-se em água uma suspensão de zinco em pó, que é espalhada sobre cada lâmina (Figura 2-2c). Espera-se a pasta de zinco aplicada secar, e na seqüência, as lâminas são imersas em uma solução 7:3 de HCl em água. Elas são então retiradas, esfregadas com algodão e limpas em água corrente. Após a retirada da proteção, obtém-se os padrões desenhados inicialmente (Figura 2-2d). Os substratos são colocados em acetona e passam pelo ultra-som para a remoção de possíveis resíduos do adesivo. O restante da limpeza é realizado seguindo-se o mesmo procedimento utilizado para os demais substratos, descrito na próxima seção.

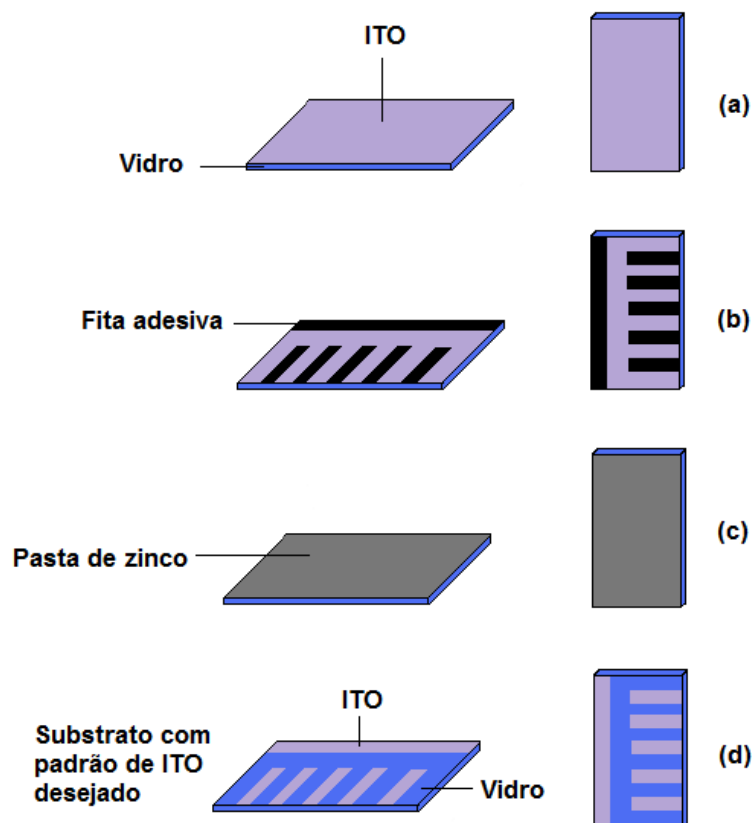


Figura 2-2 – Procedimento para obtenção de padrões de ITO sobre uma lâmina de vidro.

2.2.2. Limpeza dos substratos

A interação do filme depositado com o substrato tem sido objeto de muitos estudos^{4,5,6}, e a limpeza dos substratos pode influenciar diretamente no resultado obtido. No caso da análise de propriedades ópticas e eletro-ópticas, a limpeza também é de fundamental importância, e por isso, é dedicada grande atenção a este tema.

Encontra-se na literatura a descrição de diversos métodos recomendados para a limpeza de substratos a serem empregados nas deposições de material orgânico⁷. O método escolhido nesta dissertação foi hidrofilição RCA em meio básico. Primeiramente, coloca-se os substratos em acetona, no ultra-som, por 15 minutos, para a retirada de impurezas de origem orgânica. Depois, eles são mergulhados na solução de hidrofilição básica, que é preparada na proporção $4\text{H}_2\text{O} : 3 \text{NH}_4\text{OH} : 1 \text{H}_2\text{O}_2$. O volume a ser preparado depende da quantidade de material a ser limpo. Preparada a solução, mergulha-se os substratos e aquece-se até 70°C . Deixa-se então o material ferver por 15 minutos. Depois disso, lava-se os substratos em água destilada fervente por diversas vezes e por fim, eles

são mergulhados em álcool isopropílico. Para secá-los, aplica-se um jato de nitrogênio 99,9% assim que são retirados do álcool.

2.3. Deposição de filmes finos

Apesar de existirem muitas técnicas de deposição de filmes finos, apenas duas foram utilizadas nesta dissertação e serão abordadas neste capítulo: evaporação térmica resistiva e *spin-coating*.

2.3.1. *Spin-coating*

A técnica de *spin-coating*⁸ é um método simples utilizado para a obtenção de filmes finos e razoavelmente uniformes a partir de um equipamento chamado *spinner* (Figura 2-3a). O substrato no qual o filme será depositado é preso ao *spinner* por sucção (Figura 2-3b) e a solução do material a ser estudado é espalhada sobre o substrato (Figura 2-3c). O *spinner* é então ligado, com velocidade de rotação, aceleração e tempo previamente determinados pelo operador e controlados automaticamente. A força centrífuga espalha a solução pelo substrato e expulsa o material em excesso (Figura 2-3d). O solvente é evaporado durante a rotação (Figura 2-3e) e um filme fino é obtido sobre o substrato (Figura 2-3f). Contudo, ao final do processo, é recomendável, se possível, que os filmes sejam colocados em estufa a vácuo, à temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas, para a evaporação do solvente remanescente.

Entre as vantagens apresentadas pela técnica de *spin-coating* pode-se citar a facilidade na implementação e utilização, e a possibilidade da deposição de materiais poliméricos ou de materiais que não possam ser aquecidos. Já entre as desvantagens, cita-se a perda de material relativamente alta durante a produção dos filmes, a dificuldade para se cobrir áreas pequenas e a dificuldade de se depositar diversas camadas em sucessão (multicamadas).

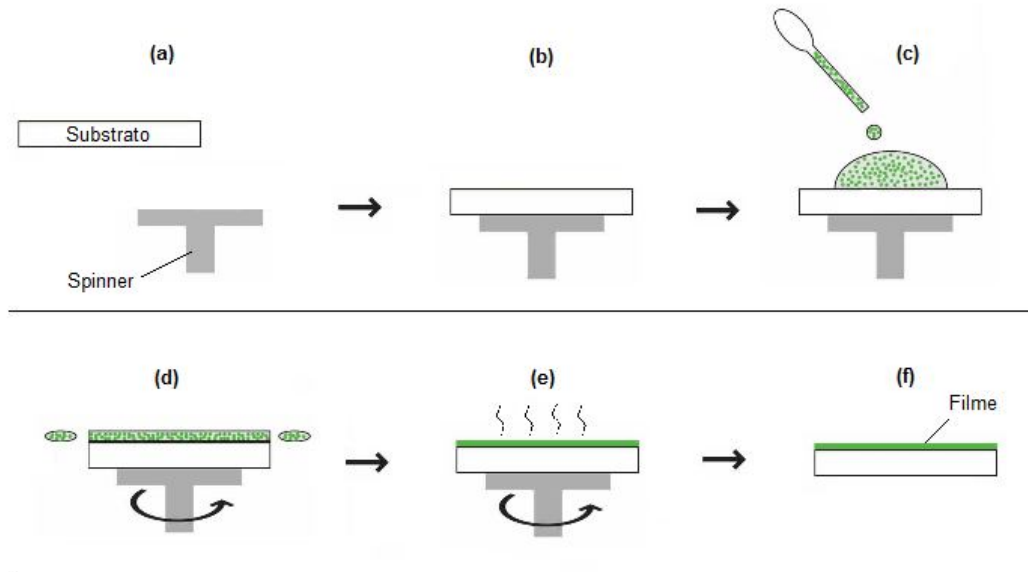


Figura 2-3 – Estágios de formação de um filme pela técnica spin-coating⁹.

2.3.2. Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva¹⁰ é uma técnica de deposição por fase vapor (*PVD – Physical Vapor Deposition*) e é um dos principais métodos de deposição de filmes finos utilizados. O objetivo deste tipo de processo de deposição é transferir de forma controlada átomos ou moléculas de uma fonte para um substrato, no qual a formação e o crescimento do filme ocorram camada por camada. Na evaporação térmica resistiva uma quantidade de corrente é fornecida ao cadinho que contém o material, que por efeito Joule é aquecido, evapora e forma um filme no substrato escolhido.

Na prática, é possível distinguir dois modos de evaporação: um no qual o vapor é proveniente de uma fonte líquida e outro, de uma fonte sólida. Como regra geral, se um material não atingir uma certa pressão de vapor[†] maior que $1,33 \times 10^{-1}$ Pa (10^{-3} torr) no seu ponto de fusão, ele funde. A maioria dos metais está nessa categoria, e a deposição efetiva do filme só é atingida quando a fonte é aquecida até a fase líquida. Por outro lado, elementos como Cr, Ti, Mo, Fe e Si, atingem pressões de vapor suficientemente altas abaixo do ponto de fusão, portanto, sublimam.

Enquanto os metais essencialmente evaporam como átomos e ocasionalmente como *clusters*, o mesmo não ocorre com os compostos, que

[†] A pressão exercida pelo vapor de uma substância líquida, em equilíbrio com essa mesma fase, a uma dada temperatura, chama-se *pressão de vapor*.

geralmente o fazem na forma de moléculas. Inclusive, poucos compostos evaporam sem mudança molecular e, portanto, a composição do vapor normalmente é diferente da composição da fonte líquida ou sólida. Estudos de espectroscopia de massa da fase vapor mostraram que os processos de associação molecular, assim como de dissociação, ocorrem freqüentemente. Por isso, é importante sempre considerar as possíveis diferenças entre o material inicialmente utilizado e o filme formado, e analisar se houve ou não degradação durante a deposição.

Um ponto importante quando tratamos de evaporação térmica resistiva são os cadinhos utilizados. Eles devem atingir a temperatura do material a ser depositado apresentando uma pressão de vapor desprezível. Idealmente não devem contaminar, reagir ou liberar gases como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na temperatura de evaporação do material orgânico. Os cadinhos podem ser feitos de diversos materiais, em diferentes formas, e a escolha do cadinho adequado depende do material a ser depositado. Geralmente os cadinhos utilizados para complexos orgânicos são de tungstênio ou molibdênio.

2.4. Sistemas de deposição térmica utilizados

Para a produção dos filmes finos e dos dispositivos eletroluminescentes estudados nessa dissertação foram utilizados dois sistemas de deposição: um deles localizado no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio e o outro no Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR) do Inmetro. A descrição dos sistemas e das atividades desenvolvidas em cada um encontra-se a seguir.

2.4.1. Laboratório de Optoeletrônica Molecular – PUC-Rio

A deposição dos filmes finos foi realizada em um sistema de alto vácuo da Leybold, modelo UNIVEX 300, mostrado na Figura 2-4. Ele é composto por uma câmara de deposição, duas bombas de vácuo, quatro fontes de aquecimento resistivas e dois cristais de quartzo para medida *in-situ* das espessuras.

A deposição de todos os materiais, tanto orgânicos como metálicos, é realizada na mesma câmara. Se a seqüência de filmes a ser produzida for de até quatro camadas, todo o processo pode ser realizado sem quebra de vácuo. Cada uma das bombas existentes tem uma função diferente: a primeira, bomba mecânica, permite que se alcance uma pressão de $1,33 \times 10^{-1}$ Pa (10^{-3} torr) na

câmara. A segunda, turbo molecular, atinge um vácuo final de até $1,33 \times 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr) e só é acionada depois que a primeira bomba já tiver atingido seu patamar. A medida de espessura é realizada *in situ*, através de um sensor conectado a um sistema de monitoramento da Leybold, modelo XTC-INFICON. Esta medida é baseada na variação na frequência de oscilação do sensor de quartzo, que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o cristal. Este sensor também fornece a taxa de deposição do material, que pode ser controlada pelo operador.



Figura 2-4 – Sistema de deposição de filmes finos no LOEM – PUC-Rio.

Para que o sistema de monitoramento forneça o valor correto de espessura é necessário calibrá-lo antes de se iniciar as deposições propriamente ditas. Alguns parâmetros precisam ser fornecidos e ajustados, como por exemplo, a densidade do material, *Z-ratio* e *Tooling Factor*. O *Z-ratio* é um parâmetro relacionado com a densidade do material e com o módulo de cisalhamento, e em geral já é tabelado. O *Tooling Factor* é um parâmetro empírico utilizado para compensar a diferença geométrica entre a posição do sensor e dos substratos na câmara de deposição. Mede-se então a espessura do filme com o auxílio de um perfilômetro, e compara-se o valor obtido com aquele fornecido pelo cristal. O ajuste do novo valor de *Tooling Factor* é feito utilizando-se a expressão (2-1):

$$TF_{novo} = TF_{inicial} \frac{d_{real}}{d_{teórica}} \quad (2-1),$$

onde d_{real} é a espessura medida com o perfilômetro e $d_{teórica}$ é a espessura indicada pelo sistema de monitoramento. O ajuste do *Tooling Factor* deve ser

realizado até que a espessura lida esteja dentro da aproximação percentual desejada em relação à espessura real.

Cabe frisar que o valor escolhido para a espessura de cada camada em um OLED não é aleatório: inicialmente o material a ser utilizado é estudado, e parâmetros como mobilidade de portadores, por exemplo, são conhecidos. A partir destes dados, a espessura ideal é calculada, de forma que a recombinação de elétrons e buracos ocorra na região desejada. Em geral, os valores das espessuras são da ordem de nanômetros, ou seja, os dispositivos fabricados também são nanométricos. Para que se tenha um controle das características do dispositivo, o controle da espessura mostra-se fundamental.

2.4.2. Laboratório de Dispositivos Orgânicos – Inmetro

O Laboratório de Dispositivos Orgânicos (LADOR) pertence à divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT), e localiza-se no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro), no campus de Xerém, em Duque de Caxias - RJ.

O sistema de deposição disponível é o Åmod Series Angstrom Engineering Coating Systems, que pode ser observado na Figura 2-5(a). Ele é composto por duas câmaras de deposição a vácuo (uma para materiais orgânicos e outra para metais e óxidos), uma antecâmara e duas *glove-boxes*. A câmara de metais é equipada com três fontes térmicas resistivas e um canhão de *sputtering*¹⁰ (Figura 2-5b). A câmara de materiais orgânicos é integrada a uma das *glove-boxes*, de forma a não permitir a contaminação da atmosfera no momento de sua abertura. Além disso, ela possui seis fontes térmicas resistivas montadas e possibilidade de instalação de mais três novas fontes (Figura 2-5c). É possível realizar co-deposição em ambas as câmaras. Assim como o sistema descrito na seção anterior, este sistema também possui duas bombas de vácuo, uma mecânica e outra criogênica, e cristais de quartzo para medida *in-situ* das espessuras. No entanto, a pressão atingida neste sistema é muito menor, chegando a $1,33 \times 10^{-6}$ Pa (10^{-8} torr) na câmara de metais e $1,33 \times 10^{-7}$ Pa (10^{-9} torr) na câmara de orgânicos. Também é possível ter uma precisão muito maior nas taxas de deposição, que podem ser da ordem de décimo de angstrom, e são controladas por computador.



(a)



(b)



(c)

Figura 2-5 – (a) Sistema de deposição de filmes finos no LADOR – Inmetro, (b) detalhe da câmara de metais, (c) detalhe da câmara de orgânicos.

Na Figura 2-6 é apresentada uma foto com a antecâmara em detalhe, e na Figura 2-7, um esquema do sistema de deposição de filmes finos no LADOR. Observando a Figura 2-7, nota-se que as câmaras de deposição (itens *a* e *b*) são conectadas por uma antecâmara (item *c*), que permite colocar substratos ou máscaras, ou ainda movimentar as amostras de uma câmara a outra com o auxílio de manipuladores (item *d*), sem que haja quebra de vácuo. O sistema também possui duas *glove-boxes* (itens *e* e *f*) com ambiente controlado de

nitrogênio e menos de 0,1 ppm de O_2 e H_2O , sendo que uma delas (item f) é equipada com aparelho para deposição por *spin-coating*.

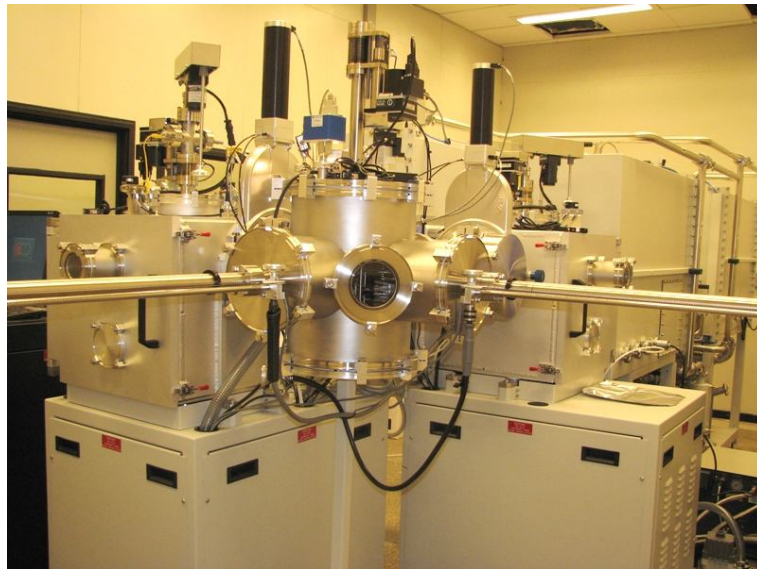


Figura 2-6 – Detalhe da antecâmara que conecta as câmaras de deposição.

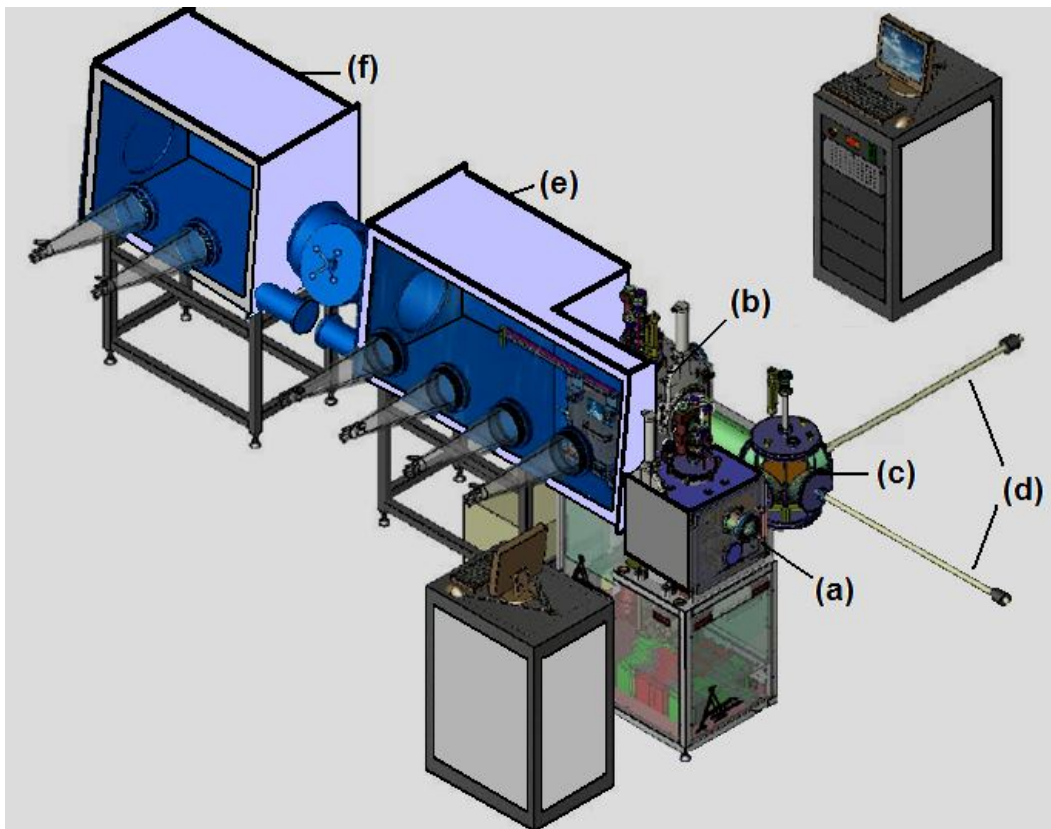


Figura 2-7 – Esquema do sistema de deposição de filmes finos no LADOR.

2.4.3. Parâmetros utilizados na produção dos filmes e dispositivos eletroluminescentes

O sistema de deposição de filmes finos em utilização no LADOR é mais moderno que o sistema disponível no LOEM, no entanto, suas dimensões também são maiores, o que requer uma quantidade de material bem maior. Como a quantidade de material disponível para este trabalho era pequena, optou-se pela utilização do sistema do LOEM para que mais experimentos pudessem ser realizados.

Os filmes de complexos de európio utilizados nas medidas de absorção e fotoluminescência foram os mesmos utilizados na calibração do sistema. Os materiais orgânicos foram colocados em cadinhos de tungstênio ou molibdênio, e foram depositados termicamente sobre ITO a uma pressão base de $1,33 \times 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr), com taxas que variaram entre 0,1 nm/s e 0,2 nm/s. O alumínio foi usado como cátodo, e foi evaporado a uma taxa de aproximadamente 0,5 nm/s utilizando-se um filamento de tungstênio. Todos os materiais foram depositados seqüencialmente, mas para os dispositivos com mais de quatro camadas houve quebra de vácuo. Os seguintes tipos de dispositivo foram fabricados (a espessura encontra-se entre parênteses, em nanômetros):

Dispositivo 1:

ITO / NPB(35) / Q[Eu(dbm)₄](30) / Al(150),

Dispositivo 2:

ITO / NPB(35) / Q[Eu(dbm)₄](30) / BCP(20) / Alq₃(30) / LiF(0,5) / Al(150),

Dispositivo 3:

ITO / NPB(35) / TMPip[Eu(dbm)₄](30) / BCP(50) / LiF(1) / Al(150),

onde NPB é a camada transportadora de buracos, Q⁺ = Li⁺, TMPip⁺ e Morf⁺, BCP é a camada bloqueadora de buracos^{11,12,13}, Alq₃ é a camada transportadora de elétrons e a camada de LiF tem o papel de baixar a tensão de trabalho do dispositivo^{14,15}.

Os dispositivos foram construídos utilizando-se uma heterojunção de compostos orgânicos, conforme ilustrado na Figura 2-8. Todos eles operaram de forma direta, com o ITO sendo o eletrodo positivo e o alumínio como o eletrodo negativo. A área ativa de cada dispositivo foi em média de 11 mm².

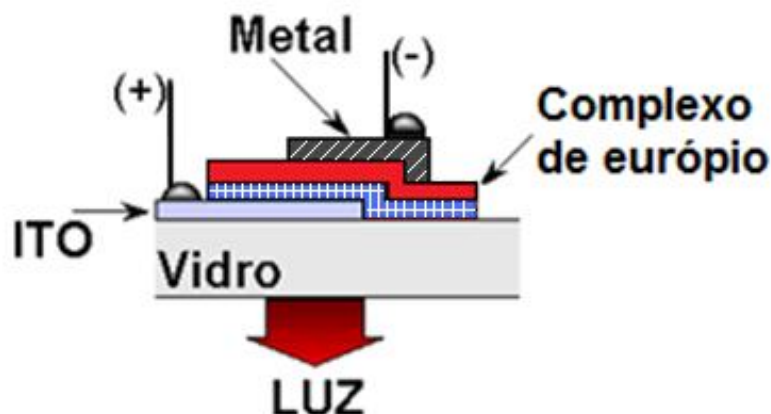


Figura 2-8 – Estrutura esquemática do dispositivo 1.

Para o complexo $\text{Morf}[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ também foram produzidos filmes finos pela técnica *spin-coating*, utilizando como solventes acetona e clorofórmio. O rotor utilizado foi o EC101DT *spinner* da Headway Research Inc. As velocidades de rotação utilizadas foram 3500 e 3900 rpm, respectivamente, para o material dissolvido em acetona e clorofórmio. O tempo de rotação foi de 60s em ambos os casos.

No LADOR foi fabricado o dispositivo a base de BCP, necessário para uma investigação da eletroluminescência deste material. A estrutura ITO / BCP(100) / Mg:Ag(50:5) / Ag(50) foi inicialmente testada, mas nenhum dos dispositivos fabricados funcionou. Assim, optou-se pela inserção da camada CuPC para tentar solucionar este problema, visto que a grande barreira para a injeção de buracos provocada pela camada de BCP poderia estar fazendo com que a recombinação acontecesse na interface ITO-BCP. A estrutura então utilizada foi:

Dispositivo 4:

ITO / CuPC(5) / BCP(100) / Mg:Ag(50:5) / Ag(50).

Referências – Capítulo 2

- ¹ M. A. Guedes, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).
- ² Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, X. U. Shao-Hong, *Chin. Phys. Lett.* **17** (2000) 534-536.
- ³ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913-915.
- ⁴ M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky, V M. Kobryanskii, *Physica Scripta* **53** (1996) 635-637.
- ⁵ A. Adams *et al.*, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 5565-5571.
- ⁶ A. P. Alivisatos *et al.*, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 6540-6549
- ⁷ J. S. Kim *et al.*, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6859-6870.
- ⁸ V. C. Gonçalves, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).
- ⁹ http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm.
- ¹⁰ M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego (1991).
- ¹¹ H. Tang, H. Liao, L. Zhu, *Chem. Phys. Lett.* **381** (2003) 605-608.
- ¹² C. Qiu *et al.*, *Synth. Met.* **140** (2004) 101-104.
- ¹³ S. Yang *et al.*, *J. Lumin.* **122-123** (2007) 614-616.
- ¹⁴ L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 152-154.
- ¹⁵ S. K. M. Jönsson, W. R. Salaneck, M. Fahlman, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 014901 1-4.