

### 3 Procedimentos Experimentais

No presente capítulo mostraremos os diferentes tipos de materiais orgânicos e complexos utilizados e a preparação dos substratos. Explicaremos a técnica usada para a fabricação dos *OLEDs* e o crescimento dos filmes finos. Descreveremos com detalhe a instalação da técnica de co-deposição no equipamento de evaporação térmica resistiva que é fundamental neste estudo. Será descrita, também, a técnica de vibração do substrato utilizada para aprimorar as características dos filmes orgânicos e o desempenho dos *OLEDs*. De forma sucinta indicaremos as condições experimentais que foram usadas para a validação da técnica de co-deposição e da técnica de vibração do substrato.

#### 3.1. Materiais utilizados

Os materiais orgânicos usados nesta tese estão agrupados nas Tabelas 1,2,3, e 4 que mostram a função do material (dopante/camada emissora, transportador de carga, injetor de carga), e o nome do composto e sua abreviatura.

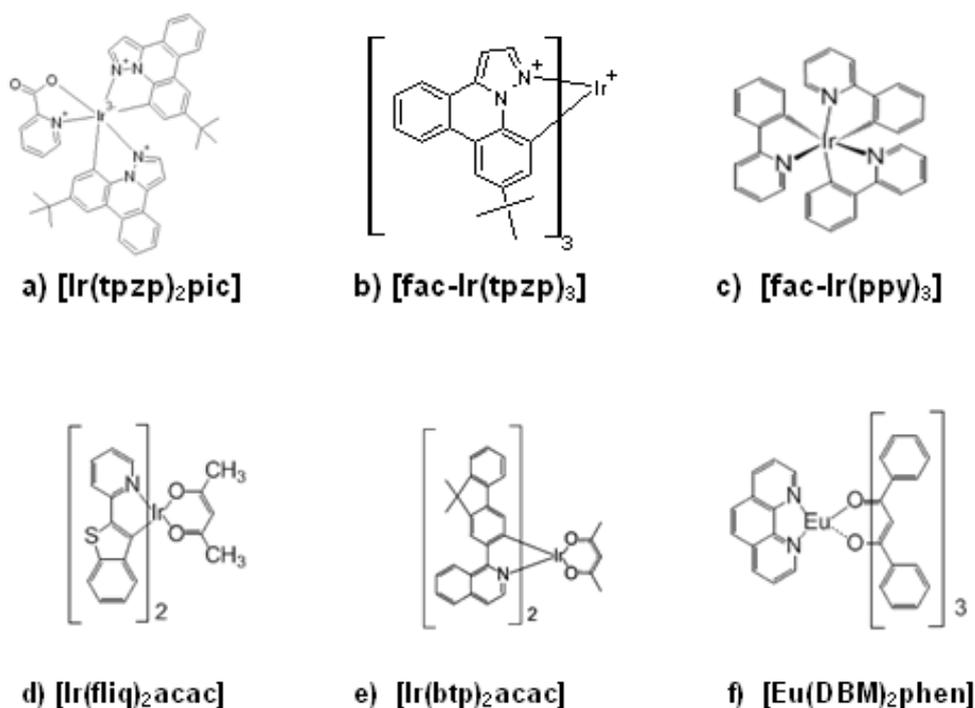
A Tabela 3.1 mostra os complexos que foram usados na camada emissora do dispositivo como dopantes. Os complexos que não foram adquiridos comercialmente através da empresa Luminescence Technology Corporation. (LUMTEC) <sup>[114]</sup>, foram sintetizados com ajuda das diferentes parcerias que o nosso grupo de pesquisa possui.

Os complexos baseados no Iridio como:  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  e  $[\text{fac-Ir}(\text{t-pzp})_3]$  foram sintetizados no Departamento de Química da Universidade do Sul da Califórnia, em Los Angeles, sob a coordenação do Prof. Mark. E. Thompson. Por outro lado, os complexos baseados nas terras raras 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. A síntese e a caracterização óptica do  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$  estão descritos em forma detalhada na literatura <sup>[17,57]</sup>.

**Tabela 3.1:** Complexos usados na camada emissora como dopantes fosforescentes

| Complexos baseados em íons de Ir <sup>3+</sup>                                    |   |
|---|---|
| Bis[9-terc-butil-pirazol[1,5-f]fenantridina]picolinato de irídio                  | [Ir(t-pzp) <sub>2</sub> pic]                |
| Facial-tris[9-tert-Butylpirazol[1,5f] fenantridina] de irídio (III)               | [fac-Ir(t-pzp) <sub>3</sub> ]               |
| Facial-tris(2-enylpiridinato,N,C <sup>2</sup> ) de irídio(III)                    | [Ir(ppy) <sub>3</sub> ]                     |
| Bis[1-(9,9-dimetil-9H-fluoreno-2-il)-isoquinolina](acetilacetato) de irídio (III) | [Ir(fliq) <sub>2</sub> acac]                |
| Bis(2-benzo[b]tiofeno-2-yl-piridine)(acetilacetato) de irídio (III)               | [Ir(btp) <sub>2</sub> acac]                 |
| Complexos baseados em íons de Eu <sup>3+</sup>                                    |   |
| Tris(dibenzoilmetano)Bi(dimetilsufóxido) de Európio (III)                         | [Eu(DBM) <sub>3</sub> (dmsO) <sub>2</sub> ] |
| Tris(dibenzoilmetano)fenantrolina de Európio (III)                                | [Eu(DBM) <sub>3</sub> phen]                 |

Na Fig. 3.1 mostramos as estruturas químicas dos diferentes complexos usados como dopantes na camada emissora na fabricação dos PHOLEDs.



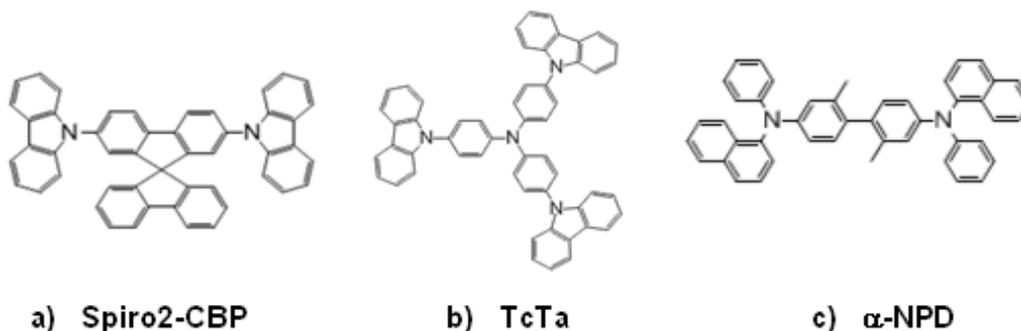
**Figura 3.1:** Estruturas químicas dos complexos usados como dopantes na camada emissora dos PHOLEDs.

Vários estudos têm mostrado que os complexos de íons metálicos pesados ( $\text{Ir}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{3+}$ ,  $\text{Os}^{3+}$ ) são materiais que exibem propriedades fotofísicas interessantes para sua aplicação em dispositivos orgânicos eletrofosforescentes (*PHOLEDs*) [15,16,20,34,37,44]. No entanto, como explicado anteriormente [50,106], a estratégia neste trabalho sobre *PHOLEDs* é a dopagem de uma matriz orgânica com um complexo emissor fosforescente (por exemplo: complexo de Irídio) onde a matriz desempenha um papel importante na inibição da aniquilação tripleto-triplete e aumento da eficiência do dispositivo *PHOLED* [107-111]. Os compostos orgânicos denominados matrizes utilizados nesta tese são apresentados na Tabela 3.2. Os compostos foram adquiridos comercialmente através da empresa Luminescence Technology Corp.

**Tabela 3.2:** Compostos orgânicos usados na camada emissora como matrizes orgânicas

| <b>Matrizes Fosforescentes</b>                                      |               |
|---|---------------|
| <b>2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-espirobifluoreno</b>                   | Spiro2-CBP    |
| <b>4,4,4"-tris(N-carbazolil)-trifenilamina</b>                      | TcTa          |
| <b>Matrizes Fluorescentes</b>                                       |               |
| <b>N,N'-bis(naftalina-1-il)-N,N'-bis(fenil)-2,2'-dimetilbenzeno</b> | $\alpha$ -NPD |

A estrutura química das matrizes orgânicas é apresentada na Figura 3.2. Para o TcTa e  $\alpha$ -NPD existem diversas informações na literatura [14,112,113], já as informações sobre Spiro2-CBP são mais limitadas. Este composto comercial (LUMTEC) é derivado do composto orgânico CBP, que é uma matriz amplamente utilizada na fabricação dos *PHOLEDs* [15,16,67]. O diferencial do Spiro2-CBP corresponde à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) mais elevada em relação ao CBP [114], o que foi o fator determinante para a escolha desta matriz.



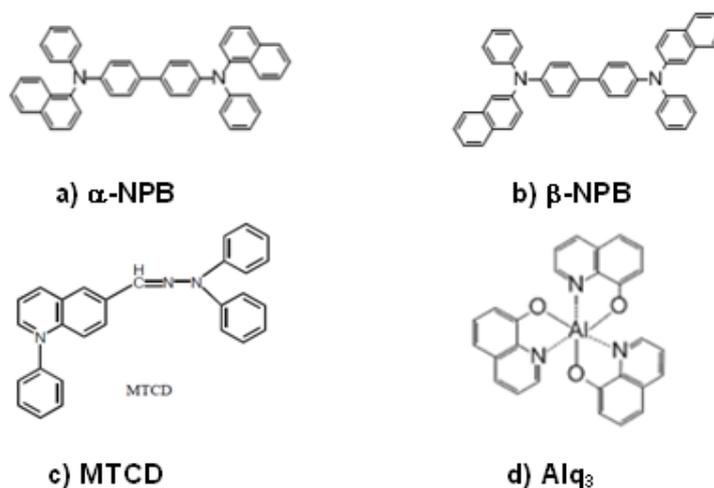
**Figura 3.2:** Estruturas químicas das moléculas orgânicas utilizadas como matrizes: a) Spiro2-CBP, b) TcTa e c)  $\alpha$ -NPD.

Na Tabela 3.3 indicamos os transportadores de buracos e elétrons utilizados nesta tese são necessários para fabricar *OLEDs* eficientes. Como, por exemplo,  $\beta$ -NPB (Fig.3.3a) que é utilizado como transportador de buracos [3,16] em *OLEDs* e também é utilizado nesta tese, devido à sua alta mobilidade de buracos, ou o mais comum transportador de elétrons o Alq<sub>3</sub>, que apresenta uma mobilidade de elétrons de 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/V.s e uma mobilidade do buraco extremamente baixa de apenas 1/100 (Fig.3.3d). Os compostos foram adquiridos comercialmente através da empresa LUMTEC.

**Tabela 3.3:** Compostos orgânicos denominados como transportadores de carga nos dispositivos *OLEDs*.

| Transportador de buracos  |                  |
|---|------------------|
| <i>N,N'</i> -bis[(naftaleno-1) <i>N</i> -difenil-bendizina]                   | $\alpha$ -NPB    |
| <i>N,N'</i> -bis[(naftaleno-2-il)- <i>N,N'</i> -bis(fenil)]-bendizina         | $\beta$ -NPB     |
| 1-(3-metilfieno)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carbozaldeido-1,1-feniltrazone | MTCD             |
| Transportador de elétrons   |                  |
| tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio III                                     | Alq <sub>3</sub> |

Na Fig.3.3 apresentamos as estruturas químicas dos diferentes transportadores de carga (buracos e elétrons) usados na fabricação das diferentes arquiteturas dos *OLEDs*.



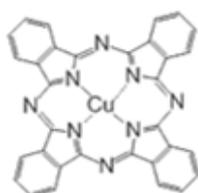
**Figura 3.3:** Estruturas químicas dos transportadores de carga: a)  $\alpha$ -NPB, b)  $\beta$ -NPB, c) MTCD, e d) Alq<sub>3</sub>.

Entre os compostos utilizados para as camadas injetoras encontra-se o CuPc (Fig. 3.4a), que é utilizado para reduzir a barreira efetiva entre o eletrodo (ITO)<sup>[115-117]</sup> e a camada orgânica, e por último dentre as várias arquiteturas possíveis. No intuito de melhorar a eficiência do OLED, selecionou-se o BCP como uma camada bloqueadora de buracos (Fig. 3.4b) muito usado na fabricação dos PHOLEDs<sup>[15,16,118]</sup>.

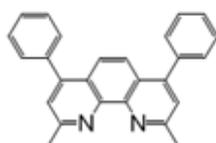
Na Tabela 3.4 mostramos os compostos utilizados para melhorar as características do dispositivo como injetores e bloqueadores de carga e na Fig.3.4 suas respectivas estruturas químicas. Os compostos foram adquiridos comercialmente através da empresa LUMTEC.

**Tabela 3.4:** Compostos orgânicos usados como injetores ou bloqueadores de carga na fabricação dos *OLEDs*.

| Injetor de carga                          |      |
|---|------|
| fitalocianina de cobre                    | CuPc |
| Fluoreto de Lítio                         | LiF  |
| Bloqueador de carga                       |      |
| 2,9-dimetil-4,7 difenil-1,10 fenantrolina | BCP  |



a) CuPc



b) BCP

**Figura 3.4:** Estrutura química de: a) CuPc e b) BCP

### 3.2. Preparação dos substratos

A qualidade da interface substrato - camada orgânica é de grande importância para o estudo das propriedades morfológicas, ópticas, físico-químicas e elétricas dos complexos. Assim, todos os substratos utilizados nos diferentes estudos como as lâminas de vidro, quartzo, silício e os substratos de vidro com ITO já litografados passaram por um cuidadoso processo de limpeza antes de serem utilizados como substratos, para o crescimento de filmes finos e para a fabricação dos *OLEDs*.

O procedimento de limpeza dos substratos ocorreu nas seguintes etapas:

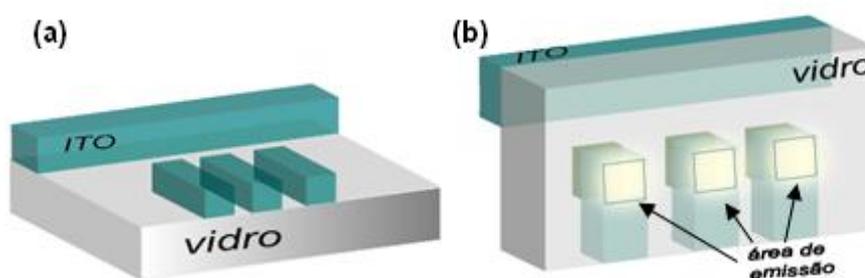
- i) substratos são esfregados com algodão e éter de petróleo, para remover materiais gordurosos da sua superfície;
- ii) substratos imersos em solução (9:1) de água deionizada e detergente industrial;
- iii) aquecimento da solução até a ebulição por 10 minutos;
- iv) transferência dos substratos para outra solução com água deionizada e novo aquecimento até a ebulição;
- v) repetição da etapa anterior para eliminação de todo o detergente;
- vi) substratos imersos em água deionizada são submetidos a ultrassom por 10 minutos;
- vii) transferência dos substratos para um béquer contendo acetona, que são submetidos a ultrassom por 15 minutos;
- viii) substratos são imersos em álcool isopropílico e submetidos a ultrassom por outros 15 minutos;
- ix) os substratos para o uso são retirados do álcool isopropílico e secos com jatos de nitrogênio e para eliminar qualquer resquício de partículas orgânicas e de resíduos do solvente;
- x) os substratos são transportados a uma câmara UV de ozônio (NOVASCAN, modelo PSD PRO-UV T4) por 15min a 100°C para melhorar as características da camada de ITO no caso da fabricação dos dispositivos <sup>[53]</sup>;
- xi) os substratos prontos para uso são colocados no sistema de evaporação térmica.

Outros substratos utilizados são as pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), utilizadas para a obtenção de espectros no infravermelho. O sólido na forma de pó, foi submetido a temperatura de 100°C em estufa por aproximadamente uma semana antes da fabricação das pastilhas deste material. A quantidade de KBr necessária para a fabricação da pastilha corresponde a 300mg, submetida a uma força de 10 toneladas na mesma prensa hidráulica.

### 3.2.1. Substratos de ITO/vidro para a fabricação dos OLEDs

O nosso laboratório, através de diversos projetos, vem desenvolvendo seu próprio ITO sobre vidro e sobre materiais flexíveis <sup>[119]</sup> utilizando a deposição por pulverização catódica assistida por campo magnético (*r.f. magneto-sputtering*). Este trabalho fez uso de substratos de vidro recobertos com uma fina camada de ITO adquiridos comercialmente da empresa LUMTEC. Os substratos foram

adquiridos já litografados para a obtenção de substratos de ITO/vidro uniformes, que apresentam a mesma área de trabalho, como indicado na Fig.3.5a. A geometria do nosso ITO é do mesmo tipo daquela utilizada na literatura <sup>[1,120]</sup>. Na Fig. 3.5b é evidenciada a área de emissão dos nossos dispositivos fabricados ao longo desta tese, que corresponde aproximadamente  $6\text{mm}^2$ . A área de emissão é um dado muito importante para as diversas análises realizadas, principalmente no que diz respeito às medidas de eficiência luminosa.



**Figura 3.5:** Esquema dos substratos com ITO. (a) padrão da geometria do ITO no substrato de vidro, (b) área de emissão de  $6\text{mm}^2$  dos substratos de ITO.

### 3.3. Deposição de filmes finos

#### 3.3.1. Técnica de evaporação térmica

Entre as técnicas de crescimento de filmes finos disponíveis nos laboratórios, encontra-se a técnica de evaporação térmica resistiva a qual é usada ao longo deste trabalho. Esta técnica consiste de quatro etapas (i) emissão de partículas de uma fonte; (ii) transporte destas partículas até o substrato; (iii) condensação no substrato e (iv) processos de superfície ativados termicamente.

A **evaporação** de partículas a partir de uma fonte consiste em aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual a sua pressão de vapor seja bastante alta, de forma que as partículas se difundem da fonte para o restante do recipiente onde se encontra confinada. Esta temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo fato do sistema estar sob pressão menor do que a atmosférica. Então, as partículas são **transportadas** da fonte em direção aos substratos. Para os fins da deposição é importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja baixa o suficiente para que o caminho livre médio das partículas na pressão do sistema seja muito maior que a distância entre a fonte e o substrato.

Para que uma molécula deixe 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 se encontra a uma temperatura menor do que do material depositado, as partículas **condensarão e formarão o filme**, desde que exista um coeficiente de adesão  $\alpha$  não nulo <sup>[1]</sup>.

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 outra partícula ou atingir o substrato. Para assegurar o menor número de colisões entre a fonte e o substrato, a concentração das partículas que constituem o gás residual no espaço, tem de ser baixa. Isso quer dizer, que a quantidade de partículas espalhadas ( $N_e$ ) antes de atingir o substrato por colisões em função da quantidade de partículas do gás residual ( $N_0$ ) é dada por <sup>[1,121]</sup>.

$$\frac{N_e}{N_0} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h_0}{L}\right) \right] \quad (3.1)$$

Na equação 3.1  $h_0$  corresponde à distância do cadinho ao substrato (27 cm) e  $L$  corresponde ao caminho livre médio. No ar, sob temperatura de 300 K e pressões entre  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  Pa, o caminho livre médio  $L$  apresenta um intervalo entre 500-5000 cm. Substituindo estes valores na equação 3.1, a razão  $N_e/N_0$  para o nosso sistema, apresenta o intervalo de 0,053 – 0,0053. Isto significa que nestas condições experimentais, para cada 100 ou 1000 moléculas que saem da fonte de evaporação em direção ao substrato, cinco ou menos são espalhadas e o restante atinge o substrato <sup>[121]</sup>. A teoria da evaporação (em vácuo) inclui a **termodinâmica das transformações da 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.

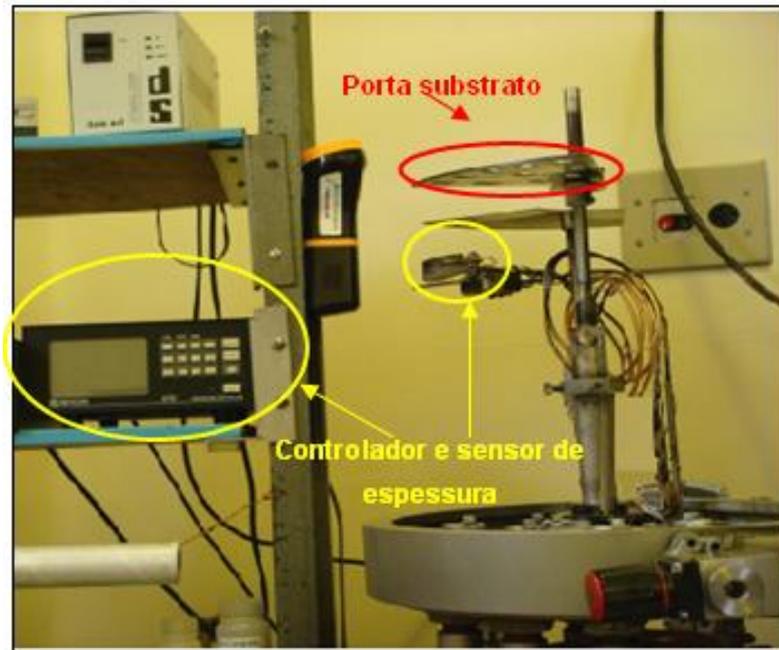
### 3.3.2. Descrição do sistema de evaporação térmica

O sistema de evaporação térmica marca LEYBOLD, modelo UNIVEX 300 consta de uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombas de vácuo, um sistema de aquecimento resistivo e um medidor de espessura “*in-situ*”, que também serve para avaliar continuamente o processo de deposição.

No equipamento de deposição, o sistema de bombas de vácuo, conta com dois tipos de bombas. A primeira, mecânica (rotativa a palheta) permite a realização de um pré-vácuo da ordem de 1Pa na câmara de deposição. A segunda, que entra em funcionamento depois do pré-vácuo, corresponde ao tipo turbo molecular (LEYBOLD) e chega a um vácuo final da ordem de  $10^{-4}$  Pa. Dentro da câmara de deposição existem dois sensores de vácuo, um do tipo Pirani (vácuo até 1Pa) e o outro do tipo Penning (alto vácuo), que permitem o controle das condições de vácuo. A medição de espessura “*in-situ*” é registrada através do sensor de quartzo, o qual se encontra conectado a um monitor da LEYBOLD, modelo XTC-INFCON.

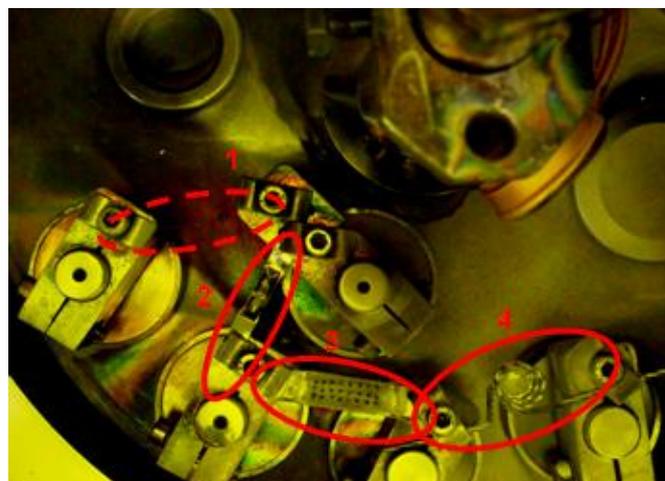
O princípio físico da medição do sensor baseia-se na variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo, que é inversamente proporcional à massa do material depositada sobre o cristal <sup>[122,123]</sup>. Este sensor também permite a realização da leitura da taxa de deposição ( $\text{Å/s}$ ) do material. A distância entre a fonte (o cadinho com o material a ser depositado) e o substrato foi mantida constante ( $27 \pm 0,5$ )cm. Esta distância foi escolhida para obter uma distribuição homogênea tanto na parte central como nos extremos do suporte de substratos, com o intuito de obter filmes mais uniformes no que se refere a sua espessura. Os substratos foram mantidos à temperatura ambiente durante todo o processo de deposição.

A Fig. 3.6 apresenta a foto do sistema de deposição térmica antes da implantação da técnica de co-deposição. Também é verificada a localização da porta substrato, do sensor e controlador de espessura.



**Figura 3.6:** Foto do equipamento de deposição térmica (UNIVEX 300) antes da implementação da técnica de co-deposição.

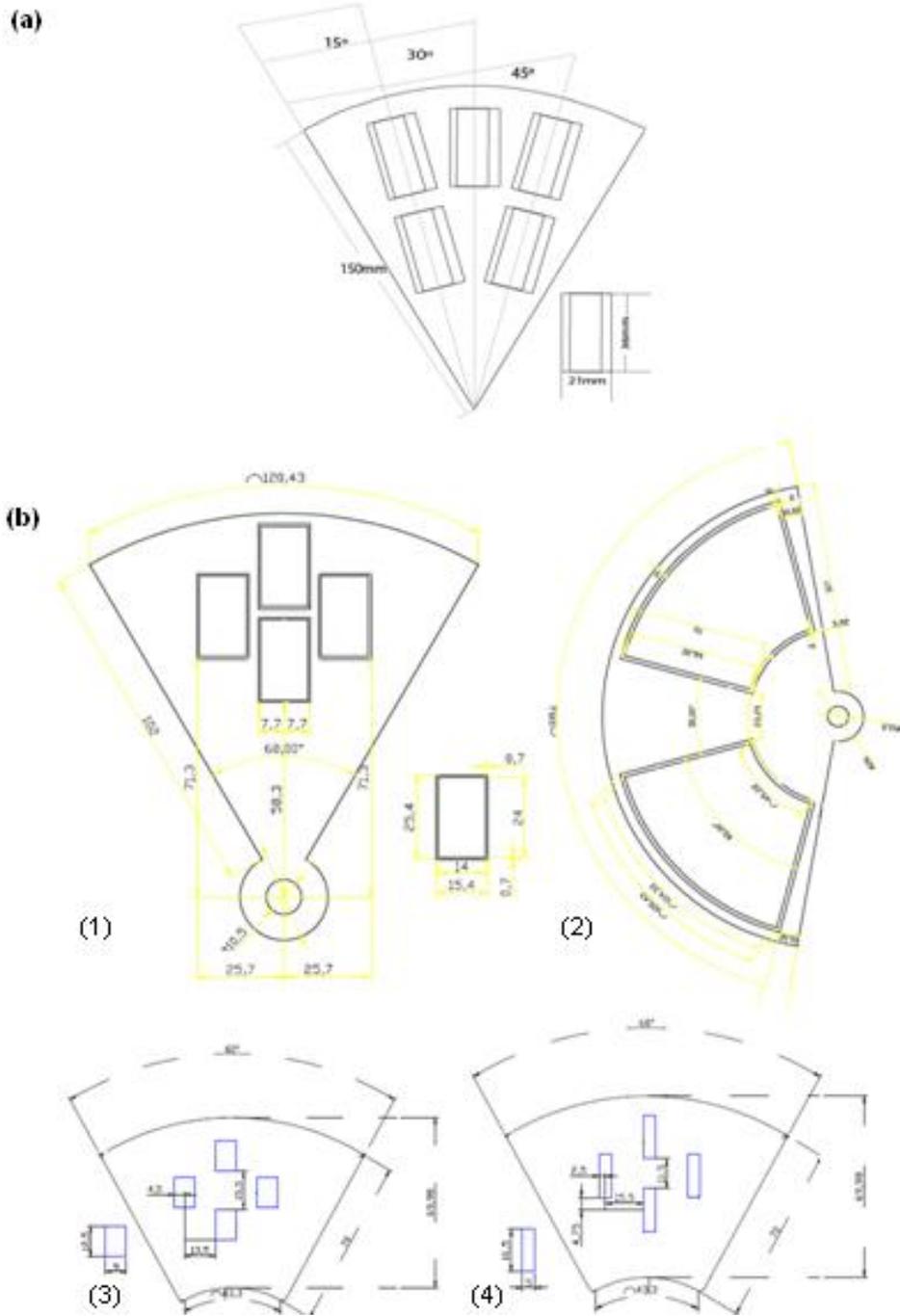
O cadinho metálico utilizado para evaporar o material orgânico deve ter reatividade nula ou mínima com os compostos a serem depositados. Os cadinhos mais utilizados foram os de tungstênio (W), Tântalo (Ta) e Molibdênio (Mo). A Fig. 3.7 apresenta a foto (vista de acima) dos diferentes cadinhos usados ao longo desta tese (antes da instalação do sistema de co-deposição térmica) e o numero de posições (4) existentes para a fabricação de um *OLED* sem quebra de vácuo. Isto significa que podemos depositar até 4 camadas sem ter que abrir o sistema.



**Figura 3.7:** Foto da parte interna da evaporadora térmica (UNIVEX 300) com os diversos formatos de cadinhos usados.

Ao longo do trabalho desta tese, o equipamento de deposição térmica passou por diversas adaptações para aprimorar a deposição dos filmes finos orgânicos e inorgânicos. Uma das principais mudanças do projeto foi a fabricação de um novo porta substrato que permite a utilização de diferentes máscaras para a deposição de filmes com diferentes geometrias durante o mesmo processo de deposição, sem quebra de vácuo <sup>[124]</sup>.

Os dispositivos fabricados no sistema antigo possuíam uma área de emissão maior (10mm<sup>2</sup>) em comparação aos dispositivos fabricados com este novo sistema (6mm<sup>2</sup>), que pode ser visualizado na Fig. 3.5. A Figura 3.8 apresenta os suportes para substratos: antigo e novo. O novo sistema prevê a utilização de peças diferentes, entre as mais importantes estão: i) suporte para substrato, ii) porta máscara, iii) máscaras para a deposição dos filmes orgânicos, e iv) eletrodos metálicos.



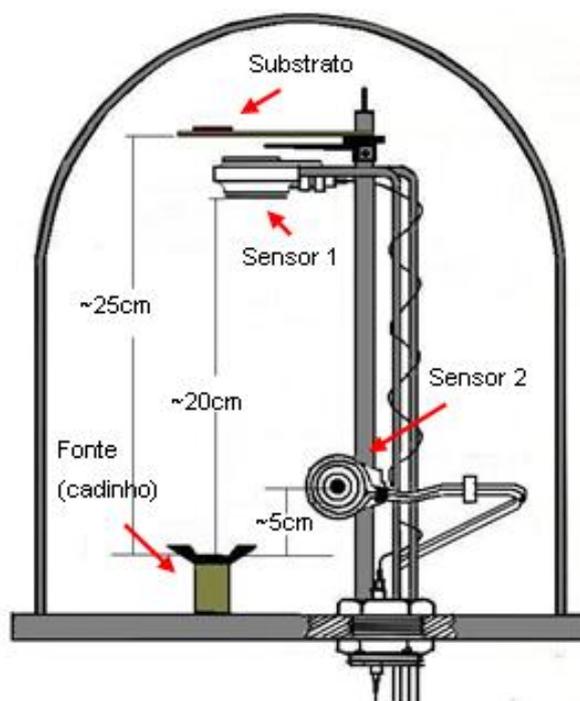
**Figura 3.8:** Diagramas dos porta substratos para a deposição dos filmes finos para a fabricação dos OLEDs. (a) antigo sistema de porta substratos, (b) novo sistema de porta substratos <sup>[124]</sup> formado por porta substrato (1), porta máscaras (2), máscaras para orgânicos (3) e metais (4).

### 3.3.3. Implantação da técnica de co-deposição térmica

Dentro da câmara de deposição térmica do nosso laboratório se encontrava instalado, a uma distância de aproximadamente  $(25,0 \pm 0,5)$  cm do

cadinho e paralela a ele, um primeiro sensor de espessura (Fig. 3.9, sensor 1). Na técnica de co-deposição é preciso ter dois (2) sensores, que permitam monitorar as porcentagens da concentração dos materiais a serem depositados durante o processo de evaporação.

Nesta técnica, dois materiais orgânicos são depositados simultaneamente: um deles é a matriz e o outro o dopante. O dopante normalmente é depositado numa concentração muito pequena (entre 0,1% e 10%). O sucesso de uma co-deposição reside no cuidadoso controle da taxa de deposição do dopante para que a sua concentração final seja correta. Uma das primeiras atividades deste trabalho foi a instalação e o teste do novo sensor de espessura (Fig. 3.9 sensor 2), a uma distância de 5 cm entre o eletrodo e o sensor e em posição perpendicular ao cadinho, como indicado na Fig. 3.9.



**Figura 3.9:** Desenho esquemático da câmara de deposição, indicando as distâncias e as posições dos 2 sensores, do substrato e dos cadinhos.

Para a instalação do segundo sensor é importante considerar dois aspectos: 1) a posição perpendicular do sensor com relação aos cadinhos, que faz com que este sensor seja sensível somente à evaporação de um dos materiais em estudo (neste caso o dopante); e 2) a altura do sensor em relação à fonte de 5 cm. Considerando estes aspectos, a deposição do dopante encontra-se dentro do cone de emissão (raio = 2 cm) das partículas liberadas da fonte, o que permite o fácil monitoramento da evaporação pelo sensor <sup>[122]</sup>, com taxas

menores ou iguais a 1Å/s. Já a taxa real, monitorada no sensor 1 (Fig. 3.9) é pelo menos uma ordem de grandeza mais baixa, o que permite um ajuste fino da taxa de deposição, permitindo atingir concentrações muito baixas (da ordem de até 0,01% em peso).

Como explicado anteriormente, no processo de co-deposição a matriz deve ser depositada juntamente com o dopante, e as taxas de deposição dos dois materiais devem ser selecionadas de tal forma que a deposição termine ao mesmo tempo. Uma primeira aproximação consiste em assumir que a fração “*f*” de concentração do dopante/composto emissor na matriz/composto emissor num filme fino co-depositado termicamente é igual a <sup>[125]</sup>:

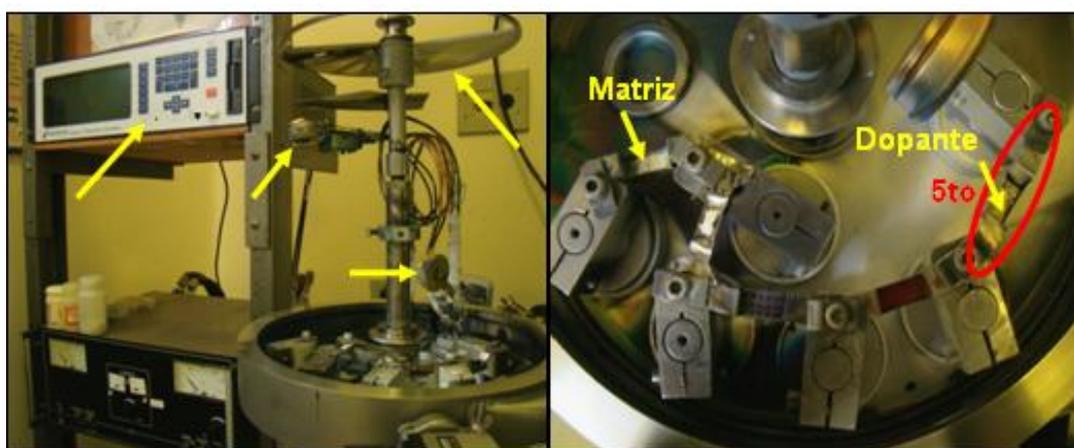
$$f = \frac{T_g}{T_g + T_h} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2,  $T_g$  e  $T_h$  correspondem às taxas de deposição das moléculas do dopante e da matriz, respectivamente, durante o crescimento do filme fino.

Com o controlador de espessura da INFICOM modelo CYGNUS é possível monitorar as taxas de deposição dos sensores instalados na câmara de deposição. Através das mudanças de frequência de oscilação dos sensores devido à deposição de material, estes proporcionam informações necessárias da taxa de deposição numa faixa de 0,001 até 9999 Å/s do material e da espessura (1-9999 Å) do filme. Como os materiais usados neste trabalho possuem diferentes pesos moleculares, é necessário inserir alguns parâmetros físicos do material a ser depositado no controlador de espessura como, por exemplo, a densidade do material.

Para a calibração dos sensores em função da posição dos diversos cadinhos dos compostos orgânicos na câmara de deposição é preciso ajustar certas variáveis. Destas as mais importantes são: i) “*Z-ratio*”, ii) “*Tooling Factor*”, iii) *Fator de correção* no caso da co-deposição. Devido ao fato dos valores da densidade dos materiais orgânicos serem normalmente desconhecidos, para a maioria das deposições um valor médio de 1,5 g/cm<sup>2</sup> é utilizado <sup>[1]</sup>. Quando o valor da densidade é conhecido, como no caso do composto de Iridio (1,73g/cm<sup>2</sup>) <sup>[126]</sup>, este é utilizado para o processo de deposição. Com o valor de densidade conhecido ou aproximado do material, procede-se o ajuste das outras variáveis. Na primeira deposição as variáveis “*Z-ratio*”, “*Tooling Factor*” e *Fator de correção*

(descritas mais adiante) são ajustados para os seguintes valores 1,0, 100% e 100%, respectivamente. Em seguida, realiza-se a deposição do material a ser calibrado. O sistema de monitoramento, com base nestes parâmetros iniciais, fornecerá a indicação da espessura depositada. Em seguida, mede-se a espessura do filme com auxílio de um perfilômetro (Veeco, modelo Dektak 150). A espessura indicada pelo perfilômetro serve como padrão para corrigir os parâmetros iniciais até que a espessura final do filme medido “*in-situ*” pelo sensor coincida (dentro de uma aproximação de ± 10 %) com a medição da espessura do filme realizada com o perfilômetro. A Fig.3.10 apresenta a foto do sistema depois da instalação dos diferentes acessórios necessários para a técnica de co-deposição. Nesta figura se observa, no lado esquerdo, o suporte de amostras, os dois sensores e o novo controlador de espessura. No lado direito se observa o sexto eletrodo necessário para a deposição de até cinco materiais orgânicos diferentes numa mesma deposição sem quebra de vácuo.



**Figura 3.10:** Fotos da parte interna da UNIVEX 300. No lado direito a foto dos eletrodos com os cadinhos e no lado esquerdo toda a câmara interna da evaporadora térmica e junto a ele o controlador de espessura INFICOM.

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

O valor de “*Z-ratio*” representa um valor de referência ligado às propriedades do material a ser depositado. Este parâmetro possui a seguinte relação com a densidade e o módulo de cisalhamento dos materiais envolvidos na deposição:

$$Z = \left( \frac{d_q \mu_q}{d_f \mu_f} \right)^{\frac{1}{2}} = 9.378 \times 10^5 \left( \frac{\mu_f}{\mu_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

Na equação 3.3,  $d_f$  e  $\mu_f$  correspondem as densidades do filme (em  $\text{g/cm}^3$ ) e o seu módulo de cisalhamento ( $\text{dina/cm}^2$ ), respectivamente;  $d_q$  e  $\mu_q$  correspondem as densidades do quartzo ( $2,649 \text{ g/cm}^3$ ) e o seu módulo de cisalhamento ( $3,32 \times 10^{11} \text{ dina/cm}^3$ ) [122,127], respectivamente.

Os valores de “Z-ratio” dos materiais mais utilizados encontram-se tabelados [122,127]. No caso de materiais não conhecidos, o parâmetro “Z-ratio” pode ser calculado posteriormente. O segundo parâmetro é o “Tooling Factor” ( $Tf$ ) que corrige a espessura do filme em função das diferentes geometrias utilizadas na câmara de deposição. Para este parâmetro é indispensável uma calibração por meio de um processo de aproximações sucessivas (padrão), utilizando a medida de espessura realizada num perfilômetro. A razão entre o valor indicado pelo controlador de espessura e aquele que se obtém com o perfilômetro serve como fator de correção, de acordo com a relação:

$$Tooling \text{ Factor} = Tf_i \left( \frac{T_M}{T_X} \right) \quad (3.4)$$

onde  $T_M$  é a espessura determinada com o perfilômetro,  $T_X$  a espessura lida no monitor do controlador de espessura e ( $Tf_i$ ) é o valor inicial do “Tooling Factor”.

O terceiro parâmetro é o fator de correção ( $Fc$ ), que é usado unicamente na co-deposição de dois materiais. Este parâmetro  $Fc$  é utilizado para eliminar a interferência do material proveniente da segunda fonte que esta sendo depositado sobre o cristal destinado a controlar a taxa de deposição, em relação ao material oriundo da primeira fonte. Para determinar o  $Fc$  do material  $X_i$  ( $i$ =sensor 1 ou 2) se precisam usar os dois sensores. Primeiro se insere os dados de densidade do material a ser calibrado e fixa-se o valor de  $Tf$  de 100% nos dois sensores. Feito isso, se procede a deposição do material a ser calibrado. A partir dos valores detectados nos diferentes sensores de espessura se procede à determinação do valor de  $Fc$  do sensor a ser calibrado como indica a seguinte relação [122]:

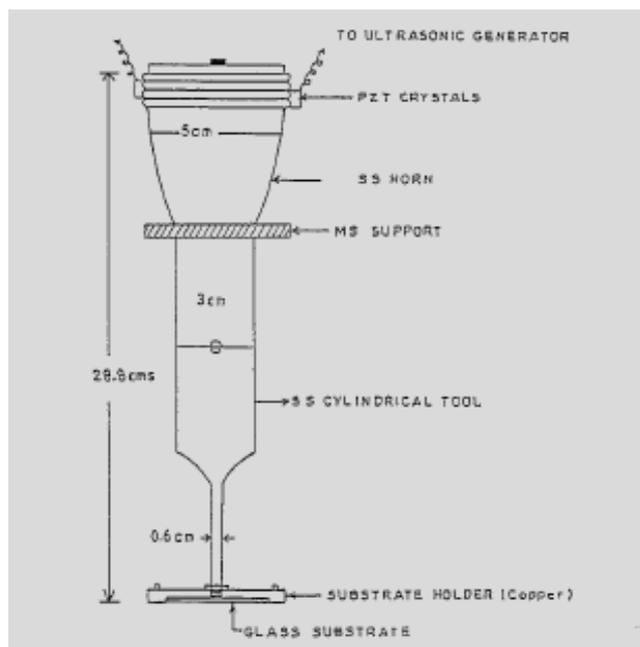
$$Fc = \frac{T_N}{T_{N+1}} \times 100\% \quad (3.5)$$

Na equação 3.5  $T_N$  corresponde ao valor obtido do sensor a ser calibrado e  $T_{N+1}$  corresponde ao valor do outro sensor. Uma vez determinado o  $Fc$ , o valor

obtido é utilizado para a calibração do sensor. A calibração do Fc pode ser realizada no mesmo vácuo que se programou a co-deposição do filme fino.

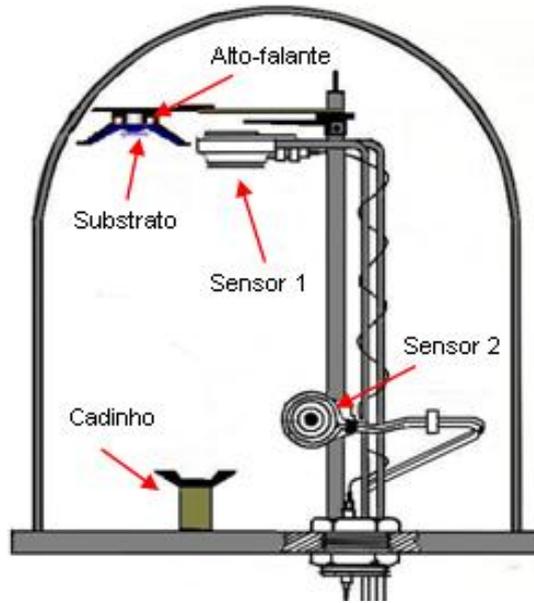
### 3.3.4. Técnica de vibração do substrato

A técnica de vibração do substrato é relativamente nova (1989) em comparação aos estudos dos outros parâmetros que influenciam a morfologia de um filme fino. Os registros de dados experimentais realizados pelo grupo de pesquisa do Prof. K.P. Monhanchandrat em filmes de CdS, CdSe, CdTe e diamante <sup>[128-133]</sup> indicam que a vibração do substrato durante a deposição química de vapor (*CVD – chemical vapor deposition*) do filme resulta melhorar a rugosidade do filme depositado. Para a vibração do substrato durante a deposição utilizaram um cristal de titanato zircanato de chumbo (PZT) que oscila a uma frequência de 22kHz. O PZT é conectado a um gerador de frequência com uma potência de 120 W. A fixação do porta substrato oscilante é montada no interior da câmara de vácuo, de modo que o substrato fique a uma altura conveniente (Fig. 3.11) <sup>[132]</sup>. Os diversos trabalhos feitos pelo grupo de K.P. Monhanchandrat, concluem que a vibração ultra-sônica “*in-situ*” de um substrato pode ser usada como um parâmetro de processo facilmente controlável para aprimorar a qualidade dos filmes. O processo de vibração leva a uma melhoria na cristalinidade, estequiometria, diminuição na densidade de aglomerados, melhoramento na mobilidade das cargas, entre outros <sup>[128-133]</sup>.



**Figura 3.11:** Esquema da técnica de vibração do substrato implementada na câmara de um CVD por K.P. Monhanchandrat e J Uchilt e colaboradores <sup>[132]</sup>.

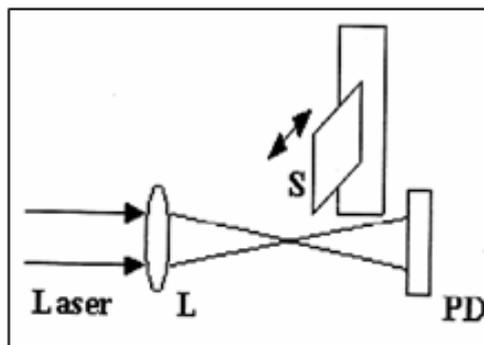
Esta técnica chamou a atenção de nosso grupo, que realizou os primeiros estudos e modificações no sistema de deposição existente para instalar a técnica de vibração do substrato. Na câmara de deposição térmica foi usado um sistema de alto-falante de baixa impedância de ( $8 \Omega$ ) colocado no suporte do porta substrato, como em Fig.3.12. A oscilação do alto-falante encontra-se na direção perpendicular a superfície do substrato. Tais oscilações são obtidas através de um gerador de funções (Agilent 33210A), aplicando sinais sinusoidais de frequências dentro do intervalo de 50-800Hz, mantendo constante a amplitude das oscilações.



**Figura 3.12:** Figura esquemática da câmara de deposição, indicando as posições dos sensores, do alto-falante, do substrato e dos cadinhos dentro da câmara.

O método utilizado para medir a amplitude das oscilações encontra-se descrito na literatura <sup>[133]</sup>. Neste método, esquematizado na Fig.3.13, a modulação da luz de um pequeno laser no detector (fotodiodo) causada por um suporte previamente instalado no alto-falante fornece a amplitude do mesmo registrado num osciloscópio digital.

O sistema consiste de um laser 5052DC, com emissão de  $\lambda = 635 \text{ nm}$ , uma lente convexa (L) de foco de 10 cm e um fotodetector Newport UV (PD). Além disso, o suporte (S) que sustenta o alto-falante possui um micrometro que permite medir os deslocamentos da amplitude, quando este é influenciado pelas vibrações do alto-falante. O PD é monitorado por um controlador de potencia (Newport modelo 1830) e o valor da distância entre o laser e o fotodetector corresponde a 20 cm. Determinou-se um valor de amplitude média de  $29 \pm 4 \mu\text{m}$ , obtido de diversas medidas experimentais.



**Figura 3.13:** Esquema do método de medição da amplitude do alto-falante <sup>[133]</sup>.