

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na fabricação dos sistemas moleculares descritos na introdução, assim como aqueles usados na fabricação dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes. Serão descritos também os métodos de deposição de filmes finos que foram utilizados e as técnicas métodos de análise usadas.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. Tris(8-hydroxi)quinolina de alumínio III (Alq₃).

Nos primeiros trabalhos de Tang e Van Slyke ^[14], sobre a eletroluminescência em materiais orgânicos, o Alq₃, foi considerado um material de suma importância, devido a suas propriedades de transporte de elétrons, assim como de molécula eletroluminescente. A sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 18, onde pode-se observar que a molécula de Alq₃ é um complexo que consiste de um íon metálico de Al ligado a três 8-hydroxiquinolinas por meio de átomos de Nitrogênio e Oxigênio ^[41].

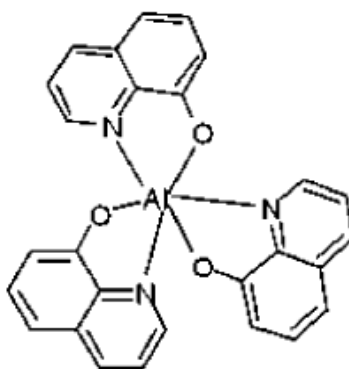


Figura 18. Fórmula estrutural do Alq₃.

Esta molécula possui dois isômeros geométricos, um deles chamado Meridional (C₁) e outro Facial (C₃), os quais diferem somente na posição relativa dos átomos de N e O ^[42]. Estudos recentes mostraram que estes isômeros estão

relacionados diretamente com a fotoluminescência do Alq₃, e que possuem especial interesse nos processos de fotodegradação da molécula [14, 42,43]. Entre suas propriedades físicas, o Alq₃ sublima a uma temperatura entre 180°C até 220°C, faixa de temperaturas onde é possível produzir um filme fino homogêneo e estável. Estudos na literatura [15,44] mostram que a morfologia do filme depositado termicamente, apresenta um tamanho de grão ao redor de 50 nm, o qual está em contraposição com outros resultados nos quais, o filme formado pela sublimação do Alq₃ é amorfo, sem nenhuma organização definida [45]. Este caráter amorfo do Alq₃ surge do polimorfismo intrínseco do Alq₃, das flutuações na concentração dos isômeros durante o processo de sublimação, e da forte interação dipolar entre as moléculas. Com relação às características ópticas deste material, da literatura se conhece que este apresenta uma banda de absorção entre 390 e 400 nm, e uma emissão na faixa de 515 até 530 nm [42,46].

Neste trabalho, o Alq₃ vai ser usado em diferentes aplicações:

1. Será usado como matriz opticamente ativa, dopada com um corante altamente luminescente (DCM2)³
2. Será utilizado como camada transportadora de elétron (CTE) em dispositivo orgânicos emissores de luz (OLEDs).

3.1.2. 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(julolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCM2)

O DCM2 é um corante vermelho que pertence aos emissores tipo DCM, com uma estrutura química planar, e com um grande momento dipolar [47]. Estes corantes são altamente emissivos em solução, como é observado na Figura 19, onde se apresentam alguns tipos de emissores vermelhos usados na fabricação de OLED. Neste caso, o solvente é diclorometano (CH₂Cl₂), e observa-se a forte emissão destes materiais para concentrações muito baixas (aproximadamente 2%) [48]. Em estado sólido (como é o caso de um filme fino), este material é propenso a sofrer agregação, devido à forte interação dipolo-dipolo entre as moléculas. Portanto, quando ele permanece nesse estado, a sua emissão pode se tornar muito fraca, inclusive, ele pode chegar até ser não emissivo.

³ Ver seção 3.1.2

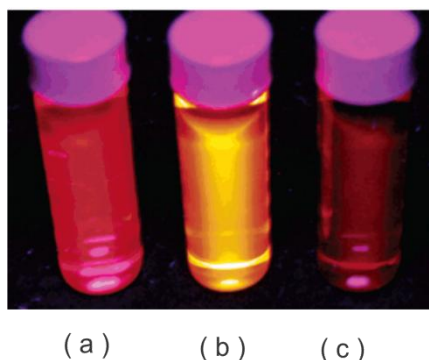


Figura 19. Materiais fluorescentes que apresentam emissão no vermelho dissolvidos em $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$: (a) Nile; (b) DCM; (c) TPP ^[48].

A Figura 20, apresenta a fórmula estrutural do DCM2. Este possui um grupo doador de alquilamina que incrementa a rigidez molecular e desloca a emissão da molécula entre 20 e 30 nm para o vermelho em relação à concentração respeito ao solvente ^[48]. Isto permite que para baixas concentrações, este material possa ser utilizado como um eficiente dopante.

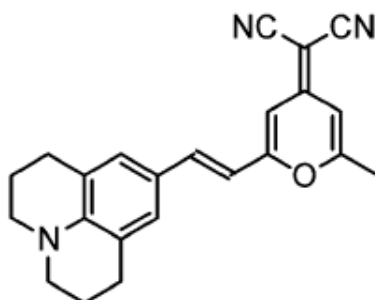


Figura 20. Fórmula estrutural do 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(julolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCM2).

Neste trabalho, o DCM2 será usado como molécula aceitadora (dopante), numa matriz sólida de Alq_3 . As percentagens de dopagem serão variadas para estudar a influência do dopante nos espectros de fluorescência e eletroluminescência deste sistema.

3.1.3. Complexos β - dicetonatos de TR^{3+}

Na seção 2.4.2.2, foi explicado que era necessário utilizar certos ligantes orgânicos para aumentar a eficiência de luminescência de um íon terra-rara,

através de um processo de transferência de energia (efeito antena). Dos ligantes orgânicos utilizados para complexar os íons TR^{3+} , os mais usados são as β -dicetonas ^[49,50], as quais são formadas por dois grupos carbonila, separados por um átomo de carbono, como mostrado na Figura 21, onde nas posições R_1 e R_2 , são usados grupos como alquil, fluoroalquil, aromáticos, heteroaromáticos entre outros.

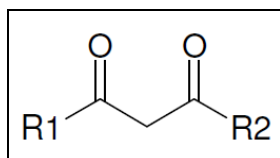


Figura 21. Estrutura geral de uma β -dicetona.

Os ligantes β -dicetonatos, apresentam um nível tripleto cuja energia pode variar entre 20000 cm^{-1} e 27000 cm^{-1} . Estes estados podem ser determinados experimentalmente a partir do espectro de emissão do íon Gd^{3+} complexado com uma β -dicetona. Isto porque a alta energia do primeiro estado emissor do Gd^{3+} (32000 cm^{-1}) está muito acima da energia do ligante, o qual inibe a transferência de energia do ligante para o íon terra-rara. Isto implica que a emissão observada no espectro de fotoluminescência corresponde à fosforescência do ligante, e calculando o baricentro da transição (energia do máximo de emissão da banda do ligante) pode ser obtido o valor do estado tripleto.

Na maioria dos complexos de terras-raras, as β -dicetonas atuam como ligantes bidentados, formando um anel de seis átomos, e cada íon terra-rara têm a possibilidade de se ligar às diversas beta - dicetonas. No caso em estudo, o número de ligantes é três, razão pela qual este recebe o sufixo de tris ^[52,53], onde o TR^{3+} possui número de coordenação 8 com fórmula geral $[Ln(\beta\text{-dik})_3(L)_2]$. Aqui, Ln representa os íons TR^{3+} , ($\beta\text{-dik}$) são as beta - dicetonas, e L é um ligante neutro adicional (base de Lewis).

Neste trabalho são usadas a beta-dicetona [tta] e o ligante neutro [dppmo]. O ligante [tta] se apresenta em forma cetônica, enólica ou como enolato, como é mostrado na Figura 22.

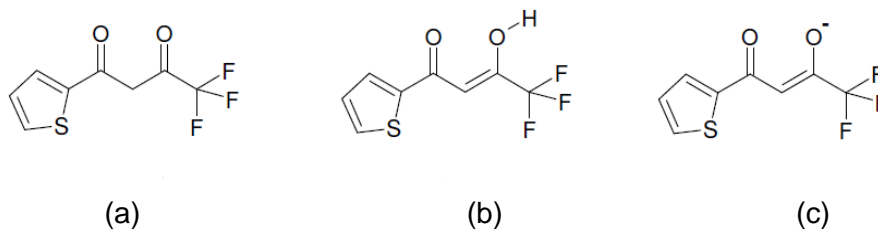
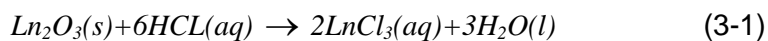


Figura 22. Diversas formas do ligante [tta]: (a) Cetônica; (b) Enólica; (c) Enolato,

Este ligante apresenta picos de absorção nos comprimentos de onda de 264 nm e 289 nm que correspondem às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da carbonila, e em 337 nm devido à transição $n \rightarrow \pi^*$. Para o [dppmo], a sua banda de absorção apresenta máximos em 220 nm, e 270 nm, os quais correspondem a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ [54,55].

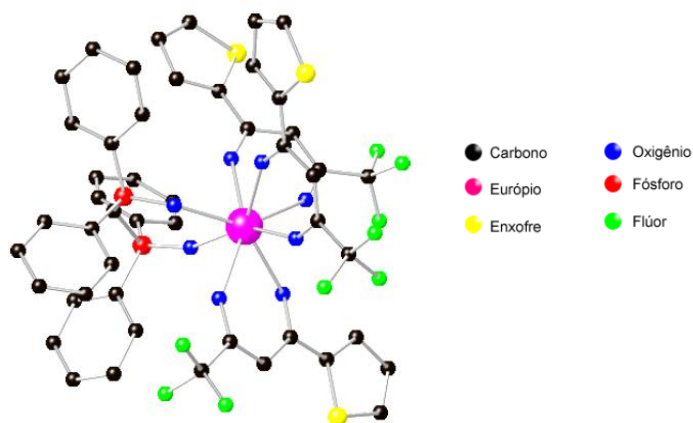
3.1.3.1. Síntese dos complexos [Ln(tta)₃(dppmo)]

A síntese dos complexos [Ln(tta)₃(dppmo)] (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺) foi realizada pelo grupo da professora Marian Rosaly Davolos, do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Para isso, começou-se com a preparação das soluções de cloreto de lantanídeos. Partiu-se do respectivo óxido de lantanídeo, adicionando depois água em pequenas quantidades, e ácido clorídrico concentrado em quantidade estequiométrica, para conversão a cloreto de lantanídeo, segundo a equação:



O pH da solução foi ajustado entre 4,5 e 5,0.

Para a obtenção do complexo [Ln(tta)₃(dppmo)], sintetizou-se primeiro o complexo [Ln(tta)₃(H₂O)₂]. Uma vez obtido este complexo, foram trocadas as moléculas de água pelas de [dppmo] da forma descrita na referência [55].



Atomo	R / Å	$\theta / ^\circ$	$\Phi / ^\circ$
O (tta)	2.3940	109.2179	348.1035
O (tta)	2.3989	96.9675	50.6750
O (tta)	2.4054	58.2704	287.6999
O (tta)	2.3939	115.6171	260.5071
O (tta)	2.4058	97.9320	126.0716
O (tta)	2.3975	158.5852	148.4525
O (dppmo)	2.3401	23.6252	77.0603
O (dppmo)	2.3473	63.4831	193.0703

Figura 23. Poliedro de coordenação do complexo de Európio [Eu(tta)₃(dppmo)].

A geometria do estado fundamental para o complexo utilizando Eu³⁺ é apresentada na Figura 23, obtida através do modelo Sparkle / AM1 [56]. Como informação adicional, os complexos de [Ln(tta)₃(dppmo)] são estáveis termicamente até 300°C, sem ter perda de massa, como mostrado na Figura 24.

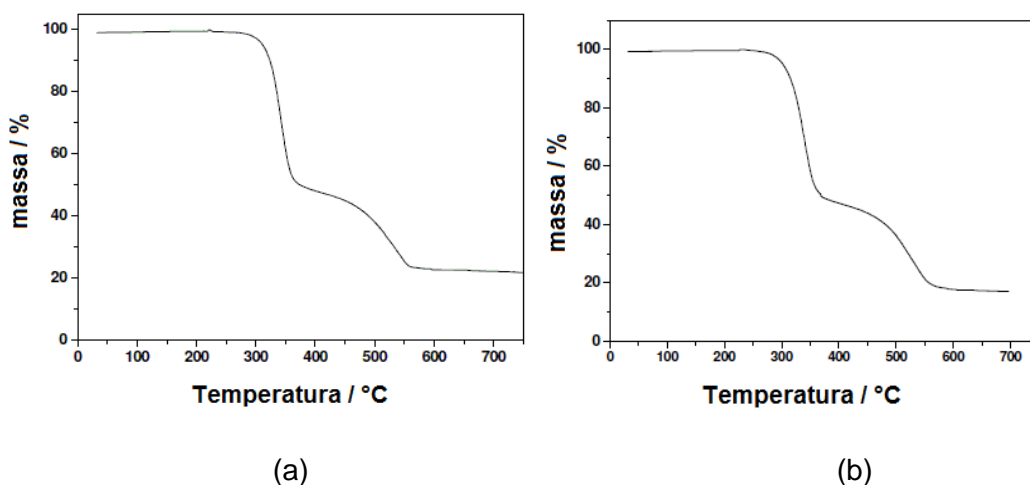


Figura 24. Curva TG em atmosfera de ar, dos complexos: (a) [Sm(tta)₃(dppmo)]; (b) [Eu(tta)₃(dppmo)].

3.1.4. Materiais usados na fabricação dos OLEDs.

A Figura 25 mostra os compostos orgânicos utilizados na fabricação dos OLED além dos complexos de terras raras, do Alq₃ e do DCM2,

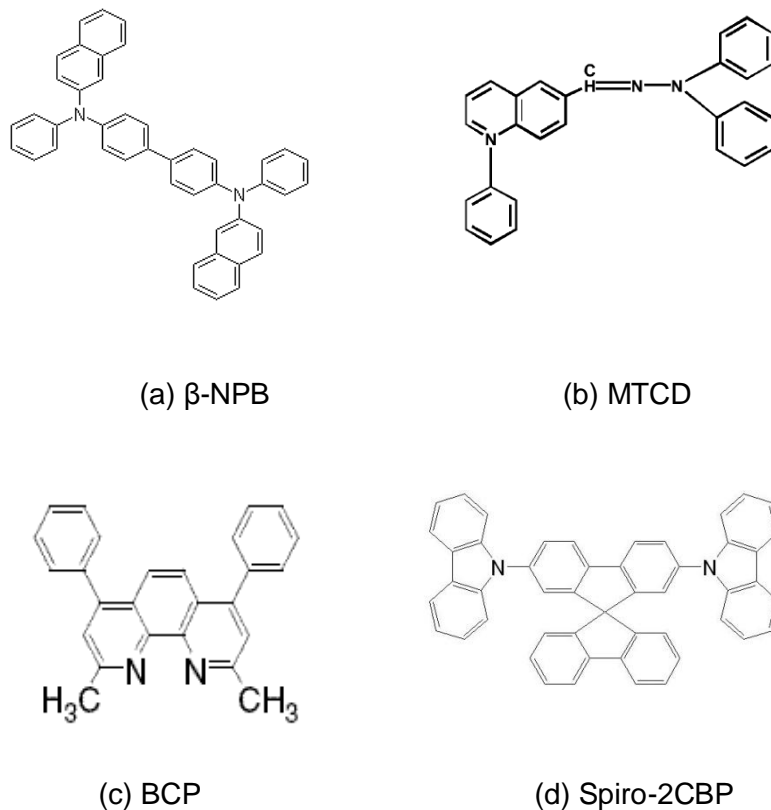


Figura 25. Compostos orgânicos usados neste trabalho. (a) N, N'-Bis(naftaleno-2-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidina; (b) 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1-difenilhidrazona; (c) 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, (d) 2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno

Nesta figura, os compostos β -NPB e MTCD foram usados como transportadores de buracos (CTB), o BCP foi utilizado como bloqueador de buracos (CBB) e o Spiro-2 CBP como matriz orgânica ^[57] dopada com os complexos de terras raras. As arquiteturas utilizadas para os dispositivos estudados neste trabalho foram:

- Dispositivo A:

ITO/MTCD(20nm)/DCM2:Alq₃(x)(70nm)/Al(120nm)

- Dispositivo B:

ITO/NPB(40nm)/Eu^{}(60nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)Al(120nm)*

- Dispositivo C:

ITO/NPB(40nm)/Sm^{}(60nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)Al(120nm)*

- Dispositivo D:

ITO/NPB(40nm)/Eu^{}:Sm^{*}(x)(60nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)Al(120nm)*

- Dispositivo E:

ITO/NPB(40nm)/CBP:Eu^{}:Sm^{*}(x)(60nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)Al(120nm)*

Aquí Eu^{*} é o complexo [Eu(tta)₃(dppmo)], e Sm^{*} é o complexo [Sm(tta)₃(dppmo)]. Para os casos dos dispositivos cuja camada emissora é um filme fino dopado (dispositivos A, D e E) a nomenclatura *X:Y* significa que o composto *X* e o dopante e *Y* a matriz e a percentagem de dopagem esta dada pela quantidade *x*.

3.2. Técnicas experimentais

3.2.1. Fabricação e limpeza dos substratos.

A limpeza dos substratos é realizada de acordo com o protocolo estipulado pelo Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM).

1. Os substratos usados para a fabricação dos filmes finos e OLEDs são mergulhados numa solução 9:1 de água destilada e detergente. Essa solução é aquecida até que se inicie fervura, e logo em seguida é transferida para um banho de ultra-som onde permanece por 10 minutos. Terminada esta etapa, os substratos são transferidos para outro Becker com água destilada, que novamente é aquecido até a fervura; esse processo se repete algumas vezes até sair todo o detergente e depois transferido para banho ultra-som por 10 minutos, em água destilada.
2. O próximo passo é transferi-los para um Becker com acetona PA e levá-los ao banho ultra-som por 15 minutos, e por fim colocá-los em um Becker com álcool iso-propílico para novamente levá-los ao banho ultra-som por 15 minutos. Depois deste processo os substratos estão prontos para serem utilizados.

A preparação dos substratos de ITO para os diversos dispositivos é realizada de acordo com a Figura 26:

1. Um substrato de vidro (1) com um filme fino de ITO depositado em uma de suas faces (2) é cortado nas dimensões desejadas. Em seguida sobre o filme de ITO é aplicada uma máscara adesiva para formar o padrão de desenho desejado (3).
2. Depois de delimitada a área a ser protegida, prepara-se em água uma suspensão de zinco em pó, que é espalhada sobre cada lâmina (4). 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 (5).
3. O protocolo de limpeza descrito anteriormente é aplicado aos substratos com o desenho realizado.

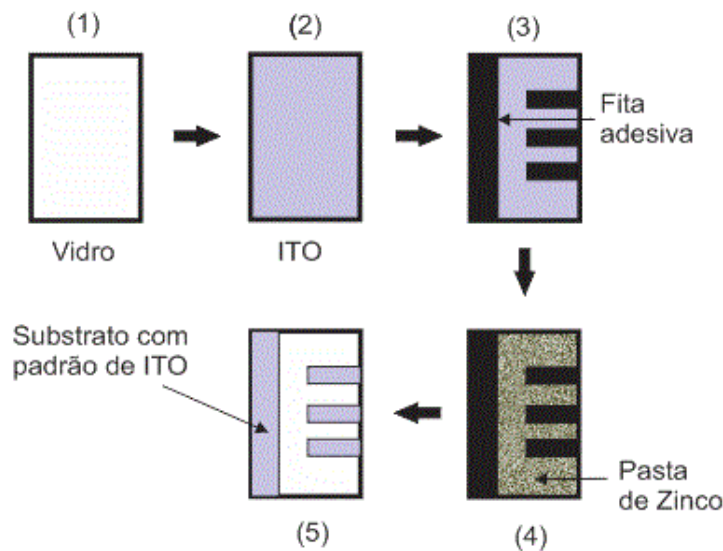


Figura 26. Obtenção dos padrões de ITO.

3.2.2. Montagem para o estudo da foto-degradação com radiação UV

A Figura 27 apresenta a montagem utilizada para realizar a fotodegradação de filmes finos orgânicos usando radiação UV. A fotodegradação foi induzida a fim de estudar como é afetada a transferência de energia no Sistema molecular 1 (DCM2:Alq₃) quando ele é exposto a este tipo de radiação. Para a irradiação da amostra foi utilizada uma lâmpada ORIEL Modelo 66000 da empresa ORIEL Corporation (1) com uma potência nominal de 150 W. A luz emitida pela lâmpada passa através de um monocromador de alta intensidade da empresa

Bausch&Lamb (2) e de diferentes componentes ópticos (lente côncava (3), diafragma (4)).

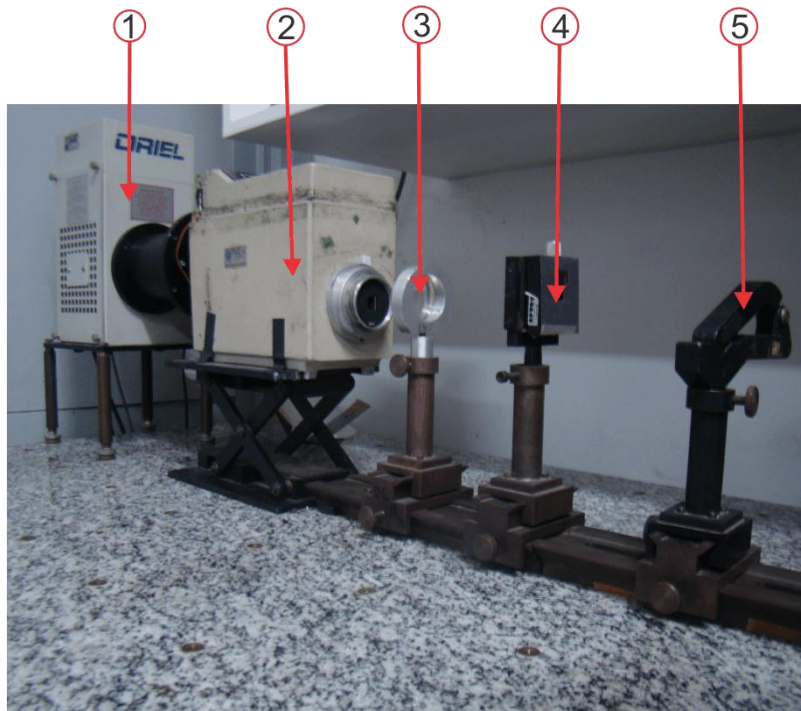


Figura 27. Montagem para fotodegradação UV.

Após atravessar estes elementos, a luz incide sobre a amostra que vai ser irradiada, presa num porta-amostras (5). A potência de radiação neste ponto é $40\mu W/cm^2$ e foi medida com um medidor de potência Newport modelo 1830C. A área da amostra irradiada corresponde à superfície total onde foi depositado o filme fino.

3.3. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS UTILIZADAS

Nesta seção serão descritas as técnicas de deposição utilizadas na fabricação dos filmes finos orgânicos dopados.

3.3.1. Deposição de filmes finos mediante a técnica de “spin-coating”.

A técnica de “spin-coating” é um método de deposição que permite o crescimento de filmes finos de materiais orgânicos ou inorgânicos, mas é usada

especialmente para filmes de materiais poliméricos. Esta técnica é amplamente usada na fabricação de filmes finos que necessitam ser depositados em substratos com uma grande área superficial. O princípio de funcionamento está baseado na aplicação de uma solução sobre um disco rotante posicionado horizontalmente. O efeito da rotação resulta na evaporação do solvente e na formação de um filme fino sólido.

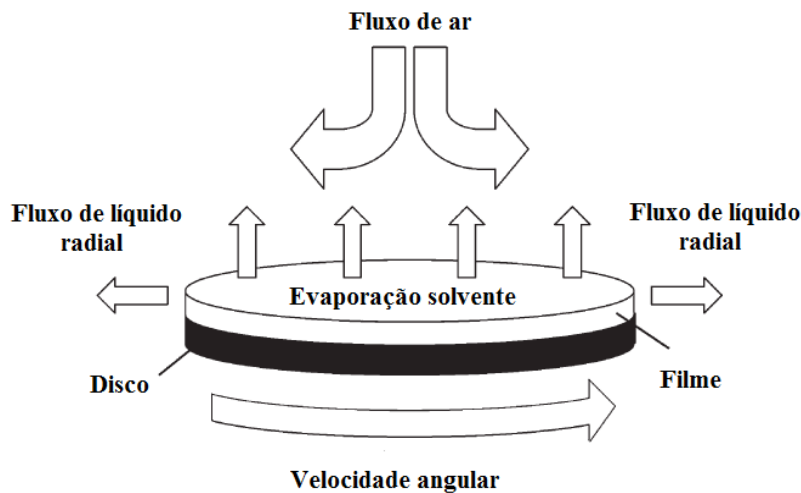


Figura 28. Esquema geral do processo de “spin-coating”.

O processo de fabricação do filme fino mediante esta técnica é muito simples. Um fluido de certa viscosidade é depositado sobre um substrato preso a uma plataforma giratória, a qual se encontra inicialmente com uma velocidade angular zero (pode estar também com uma baixa velocidade angular, já que isto permite, para certos materiais, obter um filme mais homogêneo). Esta plataforma é controlada através de um dispositivo eletrônico que permite variar a sua velocidade angular, assim como o tempo de rotação. Uma vez depositado o fluido ou solução no substrato, a aceleração da plataforma é incrementada bruscamente, obtendo altas velocidades angulares. As forças de adesão da interface substrato/líquido, assim como a força centrípeta atuando sobre o fluido que está sendo rodado, resultam em um fluxo radial, por meio do qual, a maioria da solução é rapidamente ejetada do substrato (Figura 28). Este processo, combinado com uma posterior evaporação do solvente, faz com que a espessura do filme líquido seja reduzida. A evaporação total do solvente é feita mediante uma secagem no forno, e o produto final é um filme fino sólido uniforme distribuído na superfície do substrato ^[58].

3.3.1.1. Procedimento experimental para a deposição fabricação dos filmes orgânicos dopados por “spin-coating”

Etapa 1. Preparação da solução: Para a preparação da solução, a percentagem de dopagem do dopante utilizado na matriz é um parâmetro que precisa ser cuidadosamente controlado. Para isso, é necessário saber quais são os solventes mais apropriados para dissolver tanto a matriz como o dopante. Esta pode ser uma primeira limitação deste método, já que é possível que as duas moléculas orgânicas utilizem solventes diferentes, o que impossibilita o processo de dopagem. No caso deste trabalho, o solvente foi o mesmo para as duas moléculas. Depois de escolher o solvente, se calcula a concentração de cada uma das soluções e os volumes necessários de solução, da matriz e do dopante, para realizar uma solução com certa percentagem de dopagem. Assim, expressando o volume do dopante V_D em função da percentagem de dopagem desejada v , obtém-se a expressão:

$$V_D = V_M \frac{C_M}{C_D} \frac{v}{100} \quad (3-2)$$

Onde C_M e C_D são as concentrações da matriz e do dopante e V_M é o volume necessário de solução da matriz. Assim, conhecendo o volume da matriz, as concentrações das soluções e a percentagem de dopagem, pode-se calcular o volume necessário de solução do dopante.

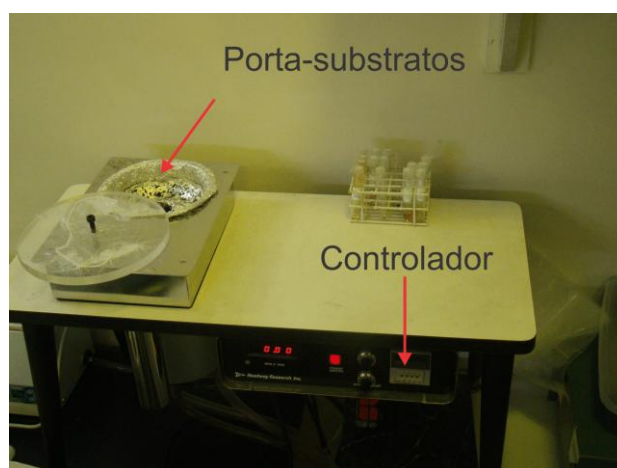


Figura 29. “Spin-coating”. Fotografia do equipamento usado para a fabricação dos filmes.

Etapa 2. Fabricação dos filmes finos dopados: O equipamento usado é um sistema “spin-coating” da empresa Headway Research Inc, mostrado na Figura 29. Este equipamento possui um sistema de sucção, gerado por uma bomba mecânica, que permite fixar o substrato à plataforma giratória, e um controlador eletrônico que regula a velocidade angular e o tempo de rotação. A solução dopada, obtida na etapa anterior é depositada sobre substratos retangulares de vidro e quartzo com dimensões de 15x25 mm² e 15x15 mm². Ao ligar o equipamento, a solução é espalhada pela superfície do substrato, eliminando o excesso de material e formando o filme. Depois, as amostras são levadas num forno a 100°C por um tempo de 30 minutos, para o processo de secagem, e eliminar assim, o excesso de solvente que ainda permanece no filme.

3.3.2. Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva de filmes finos é um processo de deposição por vapor (PVD), cujo objetivo principal é controlar a transferência de átomos de uma fonte para um substrato, onde acontece a formação e o crescimento do filme. De forma geral, o sistema de evaporação térmica consiste de uma fonte de evaporação, a qual é usada para vaporizar o material, e um substrato localizado a certa distância da fonte. O processo básico para a formação do filme consiste em remover os átomos ou moléculas da fonte através do aquecimento e posterior evaporação do material, levando-os até o substrato. A evaporação é favorecida devido ao fato que o sistema de deposição está numa pressão menor do que a pressão atmosférica (10^{-5} até 10^{-10} torr), o qual implica que a pressão de vapor do material é menor, e assim, a temperatura para efetuar a mudança de fase de sólido ou líquido para a fase vapor é bem reduzida. Estas baixas pressões influenciam também as trajetórias livres dos átomos ou moléculas evaporados, fazendo que o livre caminho médio das partículas seja maior que a separação entre o substrato e a fonte de evaporação, o que garante que o número de colisões que pode sofrer um átomo ao se evaporar e chegar até o substrato é mínimo. A equação (2-3), permite calcular de forma aproximada quantas das moléculas ou átomos que são evaporados chegam até o substrato:

$$\frac{N_e}{N_0} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h}{L}\right) \right] \quad (3-3)$$

Aqui N_e é o número de moléculas espalhadas devido a colisões entre as partículas, N_0 é a quantidade de moléculas que saem da fonte de evaporação, h

é a distância do cadinho ao substrato e L é o livre caminho médio, que para uma temperatura de 300K e pressões da ordem de 10^{-6} mbar é de 5000 cm ^[66].

A forma de aquecer os materiais é um fator importante no processo de deposição, já que, dependendo da composição das fontes de evaporação e dos materiais a serem evaporados, podem existir, por exemplo, certo tipo de interações químicas que podem levar, no final do processo, a obter um filme fino com uma alta concentração de impureza. As mais simples fontes de evaporação são resistências feitas de metal (cadinhos) que, dependendo da aplicação podem ser conseguidas de vários tipos e formas como mostrado na Figura 30.

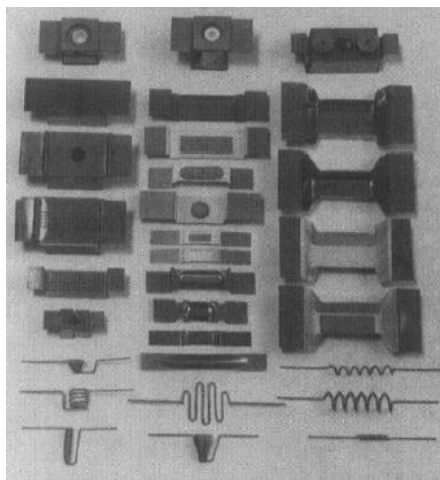


Figura 30. Tipos de cadinhos usados como fontes de evaporação.

O sistema de evaporação térmica utilizado neste trabalho, para a fabricação de filmes finos, foi o modelo UNIVEX 300 da Leybold mostrado na Figura 31. O sistema consta de uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombeio, um sistema de aquecimento com várias fontes de evaporação, duas fontes de corrente e um sistema de monitoramento *in-situ* da espessura e da taxa de deposição dos filmes depositados. O sistema de bombeio para vácuo possui duas bombas, uma bomba mecânica utilizada para realizar um pré-vácuo da ordem de 10^{-3} torr, e outra bomba turbo molecular usada para levar o sistema até uma pressão de 10^{-6} torr. Estas bombas trabalham em seqüência, isto é, para que se opere a segunda bomba, é necessário que a primeira (mecânica) já tenha realizado o pré-vácuo. O sistema de aquecimento possui duas fontes de corrente e 6 eletrodos, onde podem ser posicionados 5 cadinhos, o que permite fabricar dispositivos com este mesmo número de camadas, sem fazer quebra de vácuo. As fontes de corrente fornecem aos eletrodos a potência necessária para

esquentar os cadinhos e assim poder realizar a evaporação dos materiais. A temperatura é monitorada através de um termopar em contato com a superfície do cadinho que esta sendo aquecido. A medida de espessura e da taxa de deposição é realizada através de dois sensores conectados a um sistema de monitoramento INFICOM modelo CYGNUS.

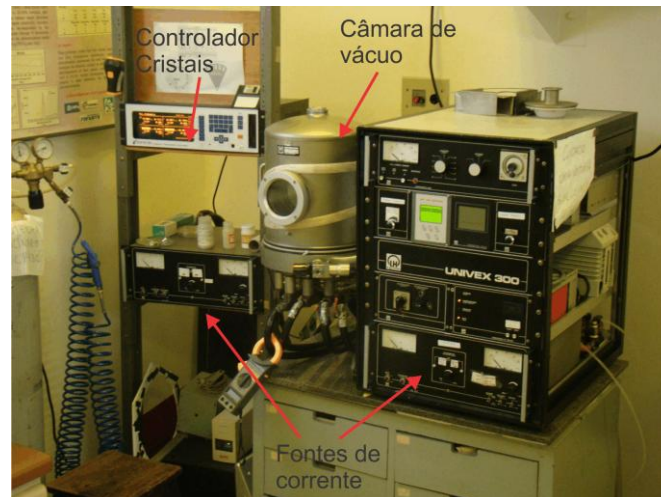


Figura 31. Sistema para a fabricação de filmes finos UNIVEX 300.

Estes sensores utilizam a sensibilidade piezolétrica de um cristal de quartzo para detectar massa. Esta medida de massa é usada para controlar a taxa de deposição e a espessura final do filme no processo de deposição térmica. Quando uma diferença de potencial é aplicada numa superfície do cristal de quartzo, esta muda sua forma em proporção à voltagem aplicada, e para certas freqüências discretas da voltagem, é encontrada uma situação eletromecânica de ressonância. Quando a massa é adicionada à superfície do cristal, a freqüência de ressonância é reduzida, e estas variações são entendidas como os modos de oscilação específicos do cristal. Assim, a relação entre a espessura do filme e as variações na freqüência do cristal está dada por:

$$h = \frac{K(\Delta F)}{d_f} \quad (3-4)$$

Onde h é a espessura do filme, K uma constante de proporcionalidade, ΔF a variação na freqüência e d_f a densidade do filme.

Antes de iniciar a deposição dos filmes, é necessário fornecer ao sistema de monitoramento, informação do material (densidade, Z-ratio) e da posição dos cristais de quartzo dentro da câmara de vácuo (Tooling Factor). Estes parâmetros devem ser calculados com antecedência para cada um dos materiais que serão usados. A densidade é uma quantidade que pode ser obtida na literatura. O parâmetro Z-ratio é um parâmetro que está relacionado com a densidade é o módulo de cisalhamento de cada um dos materiais que estão sendo depositados, através da equação

$$Z = \sqrt{\frac{d_q \mu_q}{d_f \mu_f}} = \frac{8,84 \times 10^5}{\sqrt{d_f \mu_f}} \quad (3-5)$$

Onde μ_f e d_f são o módulo de cisalhamento e a densidade do material respectivamente; μ_q e d_q são o módulo de cisalhamento e a densidade do quartzo. O Tooling Factor (TF) é um parâmetro empírico que se utiliza para compensar a diferença geométrica entre a posição dos sensores e dos substratos na câmara de deposição. Calcula-se comparando a espessura real do filme com aquela fornecida pelo sistema de monitoramento. Assim, a relação entre estas espessuras é:

$$TF_{novo} = TF_{inicial} \frac{d_{real}}{d_{teórica}} \quad (3-6)$$

Onde d_{real} é a espessura medida no filme, e $d_{teórica}$ é a espessura que mede o sistema de monitoramento.

Na Figura 32 é mostrado o esquema do sistema de evaporação térmica utilizado onde estão representados os cadinhos, os cristais de quartzo e o porta-substrato. Pode-se observar que o cristal 1 é usado para monitorar o material evaporado dos cadinhos 1 até 4, e o cristal 2 monitora o cadinho da posição 5. Com os cristais posicionados desta forma, pretende-se que as leituras realizadas por eles sejam independentes, evitando assim, interferências causadas pela presença dos outros materiais evaporados. Contudo, as posições dos sensores podem não evitar essa interferência, razão pela qual o sistema de monitoramento possui um fator de correção chamado “*Cross Talk Percent Correction (CTP)*”, que é usado para eliminar este cruzamento de informações. O CTP é calculado através dos dados de espessura medidos nos sensores, e é dado por:

$$CTP = \frac{h_1}{h_2} \times 100\% \quad (3-7)$$

Aqui, h_1 é a espessura medida no cristal por meio do qual se quer fazer a medição e h_2 é a medida de espessura no outro cristal. O valor de CTP obtido deve ser tomado como um parâmetro inicial no cristal que mede h_2 .

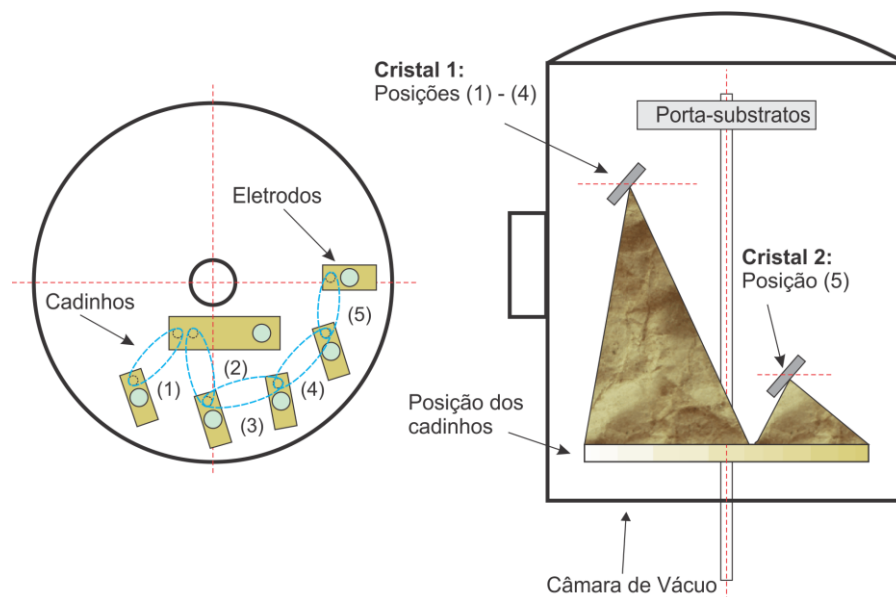


Figura 32. Distribuição dos cadinhos e dos cristais na câmara de vácuo.

A versatilidade dos processos de deposição por vapor (PVD) baseia-se na possibilidade que estes sistemas possuem para depositar uma grande variedade de materiais, como por exemplo, semicondutores inorgânicos, semicondutores orgânicos, metais, entre outros. Mais especificamente, a possibilidade de fabricar filmes finos dopados faz desta técnica um método muito eficiente para a resolução de problemas relacionados ao melhoramento das propriedades físicas de certos materiais. Nas seções seguintes são apresentados dois métodos de deposição baseados na técnica de deposição térmica resistiva que permitem realizar a dopagem de filmes finos orgânicos.

3.3.3. Co-deposição térmica

O método de co-deposição térmica permite a dopagem de filmes finos através da deposição simultânea de dois materiais orgânicos, onde um deles é o dopante e outro a matriz. A chave do processo de co-deposição está no controle

adequado da percentagem da dopagem através das taxas de deposição ^[39], as quais estão relacionadas pela equação (2-12):

$$f = \frac{k_d}{k_d + k_m} \quad (3-8)$$

Onde f é a fração de moléculas dopantes presentes na matriz, k_d é a taxa de deposição do dopante e k_m , a taxa de deposição da matriz.

A co-deposição térmica na UNIVEX 300 é realizada utilizando duas fontes de corrente, uma das quais fornece potencia ao cadinho que está na posição 1, e outra que fornece potência para o cadinho da posição 5. Estas posições foram escolhidas para assegurar que a interferência na leitura de ambos os sensores seja mínima. Neste ponto, é de suma importância calcular o *CTP*, para garantir a menor quantidade de ruído nos dados medidos. Os cadinhos são aquecidos ao mesmo tempo, assegurando que os dois comecem o processo de deposição simultaneamente. Isto faz que a região que rodeia os substratos (zona da dopagem), seja uma mistura dos materiais evaporados, e que ao chegar à superfície do substrato se forme o filme dopado.

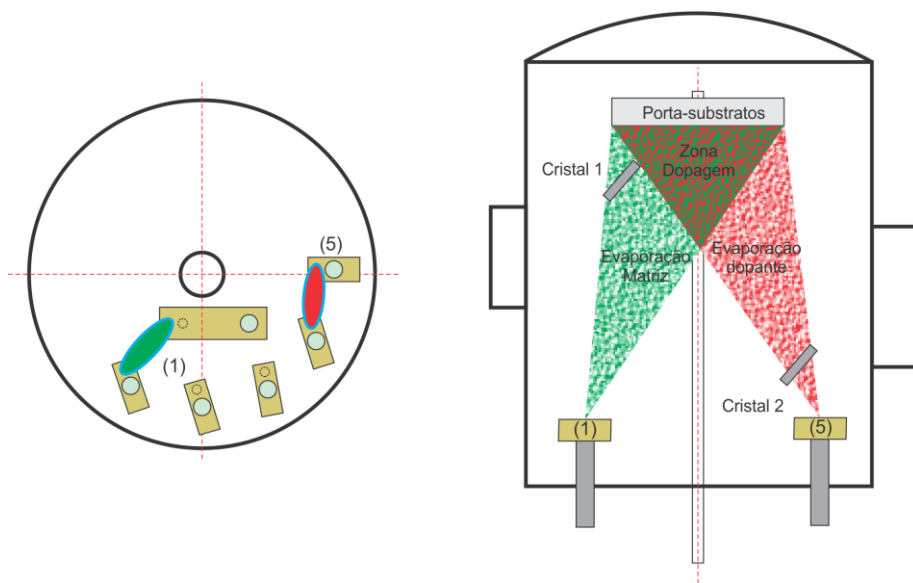


Figura 33. Esquema do processo de co-deposição térmica.

3.3.4. Deposição térmica resistiva de moléculas misturadas em forma sólida.

Esta técnica de deposição está sendo implementada no nosso laboratório e consiste basicamente em misturar em um só cadinho os materiais que serão evaporados, para depois proceder à evaporação (Figura 34). Para a implementação deste método é necessário que os materiais a evaporar possuam uma temperatura de transição do estado sólido para o vapor parecida, de forma tal que a evaporação aconteça simultaneamente. Isto com o fim de obter um filme fino dopado de forma homogênea.

Uma grande vantagem deste método está na forma de controlar a percentagem de dopagem, já que este pode ser calculado diretamente em função da massa que vai ser depositada. Para garantir isso, deve-se primeiro aquecer os materiais até eles fundir, e nesse instante, a corrente fornecida aos cadinhos deve ser diminuída. Este processo permite que seja formada uma solução homogênea dos materiais a serem depositados dentro do cadinho. Uma vez formada esta solução, pode ser começada a deposição térmica. Dentro das vantagens do método, está o fato que, só é preciso uma fonte de corrente e um sensor para realizar o processo de dopagem, além de que o controle taxa de deposição não é tão crítico.

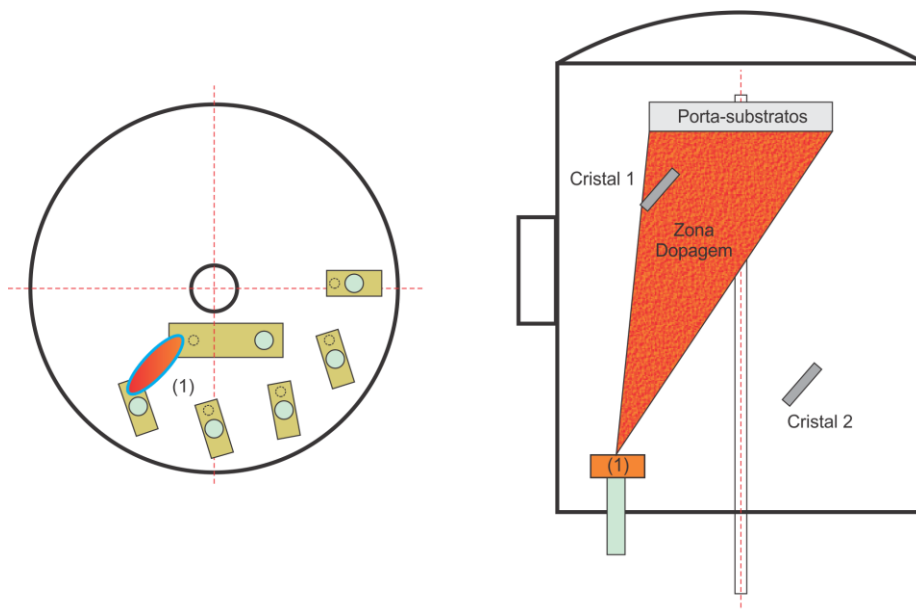


Figura 34. Esquema do processo de evaporação térmica de moléculas misturadas em forma de pó.

3.4.TÉCNICAS DE ANÁLISE.

3.4.1. Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência.

O espectro de fotoluminescência dos filmes finos foi medido utilizando um espectrofluorímetro da Photom Technology Internacional (PTI) Quanta Master™ 30 mostrado na Figura 35.

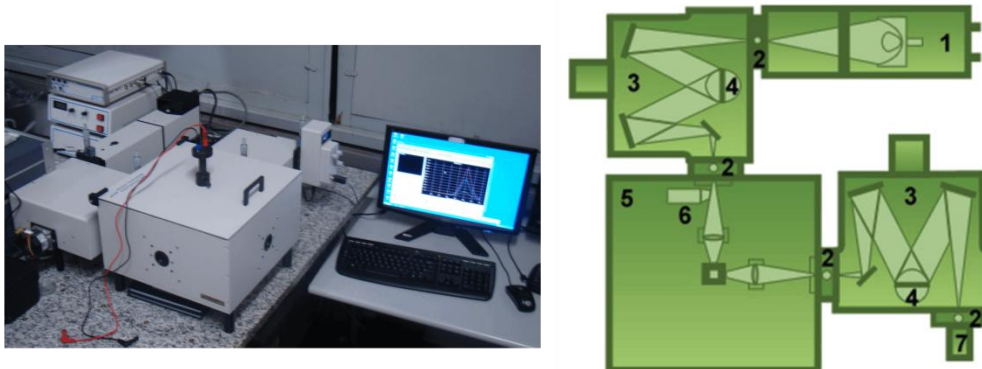


Figura 35. Espectrofluorímetro da Photom Technology Internacional (PTI) Quanta Master™ 30 utilizado na aquisição dos espectros de fluorescência e eletroluminescência.

Este equipamento consiste de uma fonte de luz (1), que no nosso caso é uma lâmpada de Xenônio de 65W de potência, com um intervalo de emissão de 185 nm até 650 nm. Possui duas fendas ajustáveis (2), que são usadas para controlar a intensidade da luz durante o processo de medição dos espectros de emissão e excitação e duas grades de difração para a excitação e a emissão, com uma densidade de 1200 linhas/mm (4). A seleção do comprimento de onda de excitação e de emissão é feito por dois monocromadores Czerny-Turner (3) controlados por meio de um computador. As amostras são posicionadas na câmara (5), onde está também o sistema de correção (6) para a excitação. Para se realizar as medidas de fotoluminescência, as amostras devem ser colocadas a um ângulo maior que 45°, para evitar que a luz da lâmpada chegue ao detector (7). Para as medidas de eletroluminescência, é usada a câmara (5) acrescida de uma adaptação realizada em nosso grupo (Figura 36), por meio da qual é possível fazer as conexões elétricas através de uma fonte de tensão (Keithley).

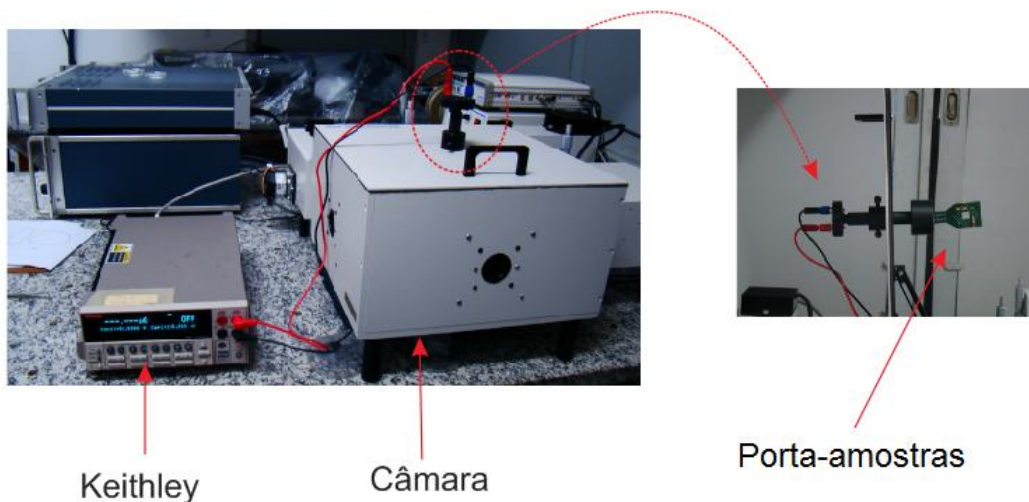


Figura 36. Equipamento para realizar medidas de eletroluminescência.

3.4.2. Absorbância.

Para as medidas de absorção óptica na região do UV-Vis foram utilizados os espectrofotômetros Perkin-Elmer modelo Lambda 19 e HP 8452A, os quais permitem a realização de medidas de absorção por transmitância. Esta medida é importante já que fornece, além do espectro de absorção, um método para calcular o gap óptico do composto analisado, como se mostra na Figura 37. Conhecendo então o valor do gap óptico e do HOMO da molécula, é possível calcular o valor do LUMO através da relação: $LUMO = HOMO - gap\ óptica$

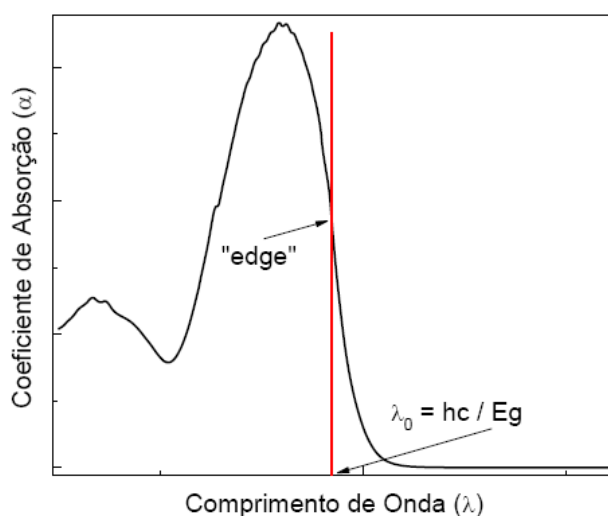


Figura 37. Espectro de absorção e método para o cálculo do gap óptico.

3.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Assim como ocorre em outros tipos de absorção de energia, as moléculas, quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas para atingir um estado de maior energia. O instrumento que obtém o espectro de absorção no infravermelho de um composto é chamado de espectrômetro de infravermelho, ou espectrofotômetro. Os tipos de espectrômetros de infravermelho utilizados são instrumentos dispersivos e de transformada de Fourier (FT) ^[67].

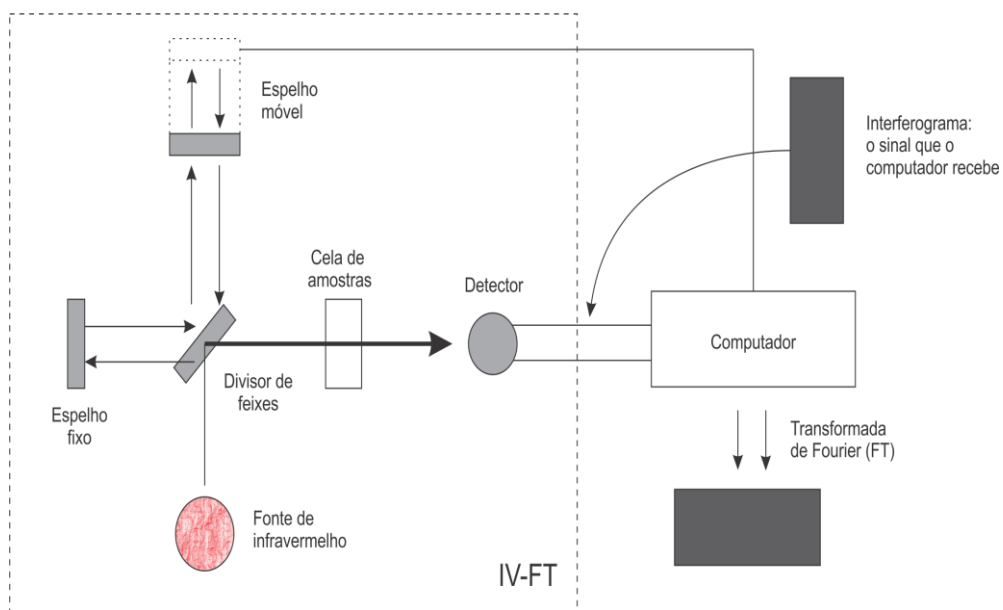


Figura 38. Diagrama esquemático do espectrômetro de transformada de Fourier.

No caso deste trabalho foi usado um espectrofotômetro de transformada de Fourier que oferece uma faixa comum de 780 nm a 300 μm . No espectrômetro de Fourier, todas as frequências que formam o espectro infravermelho estão contidas no padrão de interferência, chamado interferograma, que é formado no detector, e que essencialmente é um gráfico de intensidade versus tempo (espectro no domínio temporal). O sinal que é produzido no interferômetro é transformado para o espaço das frequências mediante uma transformada de Fourier (FT). A Figura 38 é um diagrama esquemático de um espectrofotômetro de Fourier, onde se usa um interferômetro de Michelson para manipular a energia enviada à amostra ^[68]. O padrão de interferência é formado justamente à saída do divisor de feixes, uma vez que cada um dos feixes que foram divididos ao princípio, interagem de forma

construtiva ou destrutiva, dependendo da diferença de caminho óptico percorrido. Esse padrão de interferência possui uma grande quantidade de comprimentos de onda, entre os quais estão aqueles que fazem parte do espectro infravermelho da amostra. Estes comprimentos de onda ao atravessar a amostra são absorvidos, e a informação que consegue passar, é analisada para formar o espectro infravermelho.

Para as medidas realizadas nesta dissertação, os espectros foram registrados à temperatura ambiente, utilizando-se um espectrofotômetro Spectrun GX da Perkin Elmer no modo de transmissão, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , disponível no Laboratório de Espectroscopia e Difração (LADES) da Dimat/Inmetro.

3.4.4. Cinética de luminescência.

As medidas de tempo de vida do estado excitado foram realizadas no sistema de Fluorescência resolvida no tempo Horiba-Jovin Ivon-IBH do laboratório multiusuário FLiRT do departamento de Física da PUC-Rio, o qual utiliza o método de contagem de fóton único. Estas medidas precisam de uma fonte de luz pulsada para excitar a amostra, a qual depende do tipo de amostra, assim como do método de aquisição de dados. Neste caso a fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de Xenônio emitindo em um comprimento de onda de 350 nm com uma taxa de repetição de 300 Hz (esta lâmpada é usada para medição de tempo de vida em materiais fosforescentes). O equipamento usado se mostra na Figura 39.

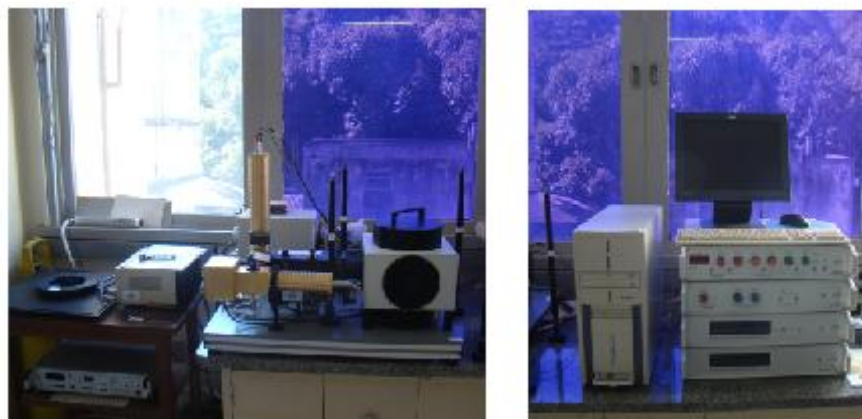


Figura 39. Sistema de medidas cinéticas de luminescência.

3.4.5. Medidas de espessura de filmes finos.

A espessura dos filmes finos fabricados foi medida utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150 (Figura 41). O método para medir espessura consiste na medida do movimento mecânico de uma agulha que segue a topografia da amostra. Normalmente a ponta que varre a área escolhida é de diamante. Quando a amostra apresenta um degrau substrato-filme, a espessura é obtida diretamente da altura deste degrau. A medida foi realizada no laboratório de optoeletrônica molecular (LOEM) da PUC-Rio.

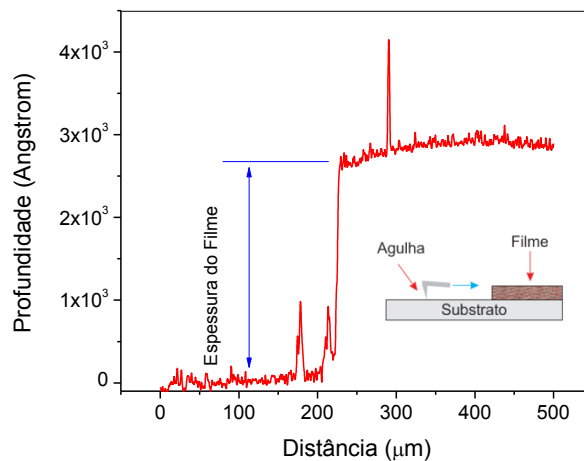


Figura 40. Perfilômetro Veeco Dektak 150

3.4.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), utilizando o instrumento da TA Instruments, Modelo SDT2960 DSCTGA em atmosfera de ar sintético.

3.4.7. Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica proporciona uma correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos do material, a partir de uma adaptação que fornece o valor do nível HOMO ^[69]. Inicialmente a teoria foi descrita para sistemas em solução, mas neste trabalho apresentam-se as medidas a partir de filmes finos depositados sobre os eletrodos.

Os valores dos níveis HOMO e LUMO estão relacionados, respectivamente, aos valores dos parâmetros eletroquímicos potencial de ionização (*IP*) e afinidade eletrônica (χ). A diferença entre *IP* e χ fornece o valor do gap óptico E_g , que está associado às transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas do material em questão.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se o equipamento da Analyser modelo CV 50W, disponível no Departamento de Química da PUC-Rio. O equipamento utiliza três eletrodos: o eletrodo de trabalho (grafite), o de referência (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo (platina). Os eletrodos são imersos num eletrólito, que no caso é uma solução de KCl 0,1 mol/L. O valor do potencial de ionização *IP* a ser determinado é, relacionado ao valor do potencial para o eletrodo padrão de hidrogênio E_{SHE} (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*) que neste trabalho corresponde a 4,6 eV. Considerando-se o uso do eletrodo de referência Ag/AgCl, tem-se a correção:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong 4,4 \quad (3-9)$$

Sabendo o valor de potencial de oxidação P_{ox} obtido no voltamograma, o potencial de ionização *IP* pode ser calculado através da relação:

$$IP = P_{ox} + 4,4 \quad (3-10)$$

Neste trabalho fez-se uso de uma faixa de tensão acima do potencial usualmente permitido para a configuração escolhida. O uso de um filme orgânico depositado na interface eletrodo de trabalho/eletrólito permite o uso de uma faixa de potencial de varredura em que não se visualizam picos de hidrogênio ou oxigênio provenientes da dissociação das moléculas de água. Pode-se dizer que houve a criação de um novo eletrodo com a inserção de um filme orgânico sobre o eletrodo de grafite, um eletrodo quimicamente modificado.

3.4.8. Medidas de Corrente e Potência Luminosa em OLEDs

Os OLEDs podem ser tratados como diodos orgânicos e, conseqüentemente, é possível obter algumas curvas características como, por exemplo, a curva $I \times V$. Em determinados casos a relação entre a tensão V e a densidade de corrente J , definida como a corrente I_e por unidade de área ativa do dispositivo A , está dada pela lei de Mott-Gurney [70]:

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (3-11)$$

Aqui μ_n é a mobilidade do elétron, ε a constante dielétrica da camada orgânica e d a espessura.

As medidas foram realizadas utilizando uma fonte programável marca Keithley modelo 2240, e a aquisição de dados foi realizada através de um software desenvolvido no Departamento de Física, sob a plataforma LabView, e que também dá a possibilidade de fazer medidas de potência óptica. Para isso foi usado um medidor de potência óptica marca Newport modelo 1830C.