

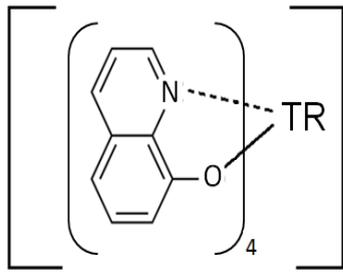
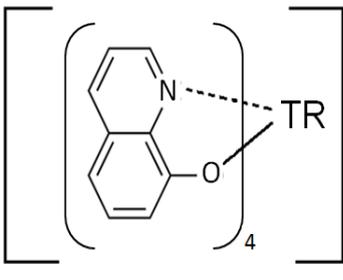
4. Método Experimental

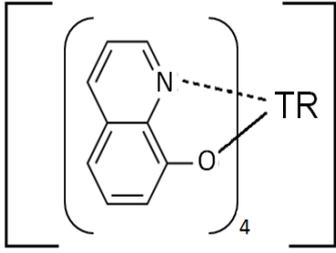
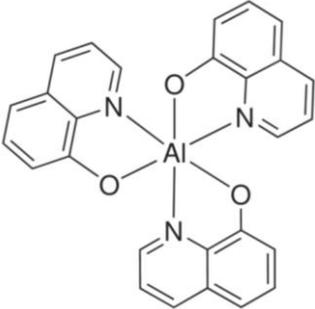
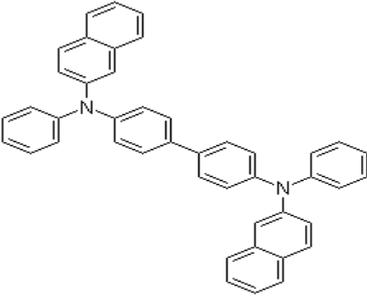
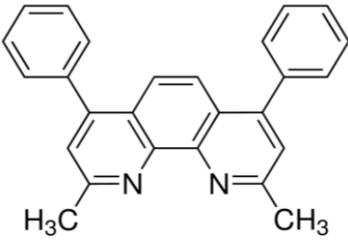
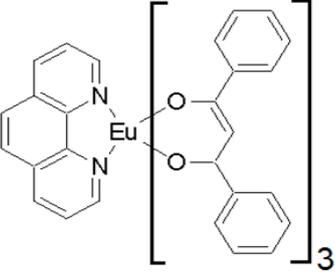
Neste capítulo se descreve a preparação e a limpeza dos substratos utilizados em OLEDs, as técnicas e os equipamentos de deposição utilizados para a fabricação dos dispositivos bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos diferentes complexos.

4.1. Materiais Utilizados

Todos os materiais orgânicos estudados nesta dissertação encontram-se listados na Tabela 4-1. Os complexos $M[\text{TR}(q)_4]$ onde $\text{TR} = \text{La}^{3+}$, Y^{3+} e Lu^{3+} com contra cátions $M^+ = \text{Li}^+$, Na^+ e K^+ estudados foram sintetizados no Laboratório dos elementos do bloco f do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob a coordenação do Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito. A rota de síntese está no apêndice I.

Tabela 4-1 Materiais utilizados nesta dissertação.

Sistema	Complexos	Formula	Procedência
1	$\text{Li}[\text{TR}(q)_4]$	Li 	USP/ São Paulo Prof. H. F. Brito
2	$\text{Na}[\text{TR}(q)_4]$	Na 	

3	$K[TR(q)_4]$		
Transporte de cargas e Emissora	Alq_3		Aldrich Co.
	β -NPB		Aldrich Co.
	BCP		Aldrich Co.
Emissora	$[Eu(dbm)_3phen]$		Aldrich Co.

Nos diferentes dispositivos fabricados, os complexos de $M[TR(q)_4]$ foram utilizados como camada transportadora de elétrons e emissora, o composto β -

NPB foi usado como transportador de buracos, o BCP foi utilizado como bloqueador de buracos^{1,2} e o composto [Eu(dbm)₃phen] como camada emissora.

As arquiteturas dos dispositivos utilizadas neste trabalho foram:

Dispositivo 1:

ITO/ β -NPB(25nm)/Li[Y(q)₄](40nm)/Al(120nm)

Dispositivo 2:

ITO/ β -NPB(25nm)/Li[La(q)₄](40nm)/Al(120nm)

Dispositivo 3:

ITO/ β -NPB(25nm)/Li[Lu(q)₄](40nm)/Al(120nm)

Dispositivo 4:

ITO/ β -NPB(25nm)/Alq₃(40nm)/Al(120nm)

Dispositivo 5:

ITO/ β -NPB(25nm)/ [Eu(dbm)₃phen](20nm)/BCP(10nm)/ Li[Y(q)₄](20nm)/Al(120nm)

Dispositivo 6:

ITO/ β -NPB(25nm)/ [Eu(dbm)₃phen](20nm)/BCP(10nm)/ Li[La(q)₄](20nm)/Al(120nm)

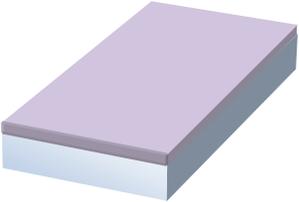
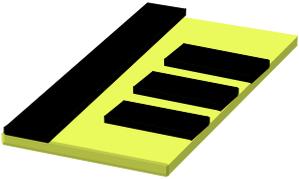
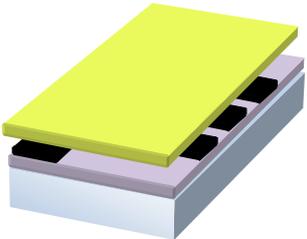
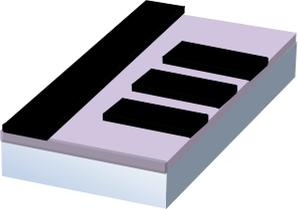
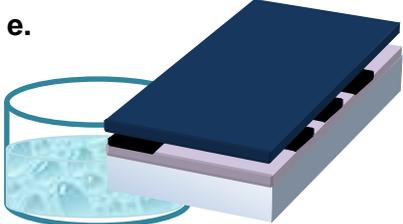
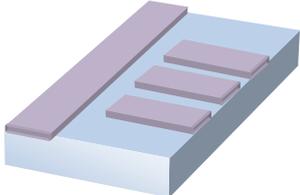
Dispositivo 7:

ITO/ β -NPB(25nm)/ [Eu(dbm)₃phen](20nm)/BCP(10nm)/ Li[Lu(q)₄](20nm)/Al(120nm)

4.2. Preparação e limpeza dos substratos

Para a construção dos OLEDs, foram utilizados substratos de vidro/ITO comerciais da marca *Luminescence Technology Corp.* (Lumtec). O processo de preparação e limpeza dos substratos é fundamental para obter um maior controle sobre as regiões de emissão do dispositivo, e evitar possíveis curto circuitos entre os dois eletrodos. Existem varias técnicas de litografia que permitem retirar o ITO depositado sobre o vidro de forma controlada e precisa. A seguir, são descritos os passos da litografia utilizadas nesse trabalho:

Tabela 4-2 Detalhes do processo de litografia do ITO

Descrição	Ilustração
Substratos comerciais com filmes de ITO, de dimensões de 1,5 cm por 2 cm foram utilizados.	a. 
Máscara padrão adesiva que será colocada sobre o substrato. Uma das superfícies contém adesivos para fixá-la sobre o substrato.	b. 
Transferência da máscara padrão adesiva para o substrato.	c. 
A superfície é recoberta com uma pasta de Zinco (uma suspensão de pó de Zinco 1g em 1mL de água destilada) e espera-se secar.	d. 
Em seguida, os substratos são mergulhados numa solução de 7:3 (v/v) de ácido clorídrico em água para correr a superfície de ITO sem máscara.	e. 
Ao final do processo, os substratos são lavados em água e a máscara é retirada. Como resultado, as regiões de ITO que foram protegidas com a máscara permanecem intactas sobre o vidro, obtendo-se os padrões dos desenhos desejados.	f. 

Procede-se a limpeza dos substratos. Todos os substratos são esfregados com lenços de papel e éter de petróleo com a finalidade de remover materiais

gordurosos de sua superfície. Então os substratos são colocados num béquer com solução de 9:1 (v/v) de água destilada e detergente. Essa solução é aquecida até ebulição e os substratos mantidos nesta condição por 10 minutos. Em seguida, os substratos são transferidos para outro béquer com água destilada e são novamente aquecidos até a ebulição, num processo de enxague que se repete duas vezes, para garantir que não haja resquícios de detergente. No último enxague, os substratos são levados ao ultrassom por 10 minutos. Terminada essa etapa, os substratos são transferidos para um béquer com acetona P.A., onde são submetidos ao ultrassom por 15 minutos e, então são colocados em um béquer com álcool isopropílico e levados ao ultra-som por mais 15 minutos. Depois de todo esse processo, os substratos permanecem imersos no álcool até o momento de serem utilizados, quando são retirados do solvente e secos com jatos de nitrogênio.

4.3. Técnica de deposição de filmes finos

O Laboratório de Optoeletrônica Molecular (*LOEM*) tem em suas instalações diversas técnicas de deposição de filmes finos: i) evaporação térmica resistiva PVD, ii) pulverização catódica assistida por plasma (rf-magnetron-sputtering) e iii) spin-coating. A seguir, apresenta-se a técnica de evaporação térmica resistiva utilizada neste trabalho.

Evaporação térmica resistiva

Um dos métodos mais importantes para depositar filmes finos é a técnica de evaporação térmica resistiva^[3], em que o objetivo fundamental é o controle da transferência dos átomos da fonte até o substrato; onde os átomos são removidos da fonte através do aquecimento por efeito Joule sob alto vácuo. Para a deposição dos filmes finos orgânicos, o Laboratório possui um equipamento de alto vácuo da marca LEYBOLD, modelo Univex 300. O sistema consta de: i) câmara de alto vácuo, ii) sistema de vácuo (Bomba mecânica e turbo molecular), iii) medidor de pressão Cygnus INFICON, iv) duas fontes de corrente 1 e 2, v) multímetro e ainda, vi) medidor de espessura *in situ* (Figura 4-1).



Figura 4-1 Foto do equipamento de deposição Univex 300.

No equipamento de deposição, o sistema de vácuo, conta com dois tipos de bombas. A primeira, corresponde a uma bomba mecânica (rotativa à palheta)^[4], que permite a realização de um pré-vácuo da ordem de 10^{-3} mbar na câmara de deposição. A segunda bomba, que entra em funcionamento depois do pré-vácuo é do tipo turbo molecular (LEYBOLD) e chega a um vácuo final da ordem 10^{-6} mbar. Dentro da câmara existem dois sensores de vácuo, um do tipo Pirani (vácuo até 10^{-3} mbar) e outro do tipo Penning (alto vácuo), que permitem o controle das condições de vácuo. A determinação da espessura *in situ* foi realizada através de um sensor, ligado a um modelo Inficon Cygnus, com resolução de $0,0001 \text{ \AA/s}$. O sistema também possui duas fontes de tensão estabilizadas Modelo-300Tr-1A, as quais fornecem a corrente aos cadinhos para que o material se evapore. O esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo de filmes orgânicos é apresentado na Figura 4-2, onde nas posições de 1 a 5 localizam-se os cadinhos que contém o material a ser depositado (fonte), nas posições 6 e 7 encontram-se dois cristais de quartzo do controlador Cygnus Inficon, e nas posições 8 a 10 encontra-se o sistema constituído de três peças para fixação dos substratos. O sistema conta ainda com um obturador na posição 8, um porta máscaras na posição 9 os suportes para substratos nas posições 10 e 11. Por fim, o sistema conta com um eixo central para a rotação do porta-amostra.

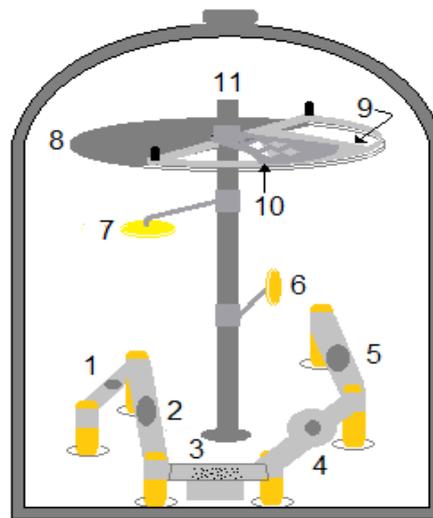


Figura 4-2 Diagrama das partes da câmara de alto vácuo.

4.4. Técnicas de caracterização Física e Química.

4.4.1. Perfilômetria

O controle da espessura do filme fino depositado é de crucial importância para o bom funcionamento e eficiência do dispositivo. Neste trabalho todas as determinações de espessuras e análises morfológicas foram realizadas utilizando o perfilômetro Veeco Dektak 150 (Figura 4-3). O método para medir a espessura consiste na medida do movimento mecânico de uma agulha (usualmente de diamante) que segue a topografia da amostra., quando a amostra apresenta um degrau entre o substrato e o filme, a espessura é obtida diretamente da altura deste degrau. As medidas de perfilometria foram realizadas no LOEM da PUC-Rio.

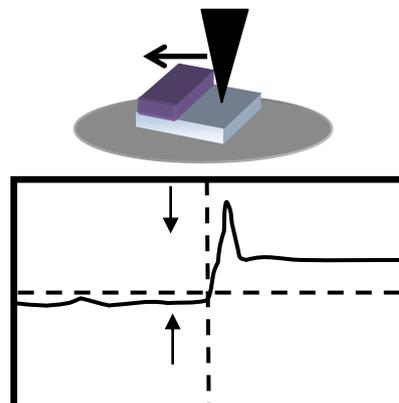


Figura 4-3 Equipamento para a medida de espessura Veeco Dektak 150.

4.4.2. Análise Termogravimétrica

As curvas TG/DTG permitem acompanhar a variação de massa da amostra em função da temperatura (no modo de varredura) ou em função do tempo a uma determinada temperatura (no modo isotérmico); de forma a fornecer dados sobre a estabilidade térmica e a decomposição de compostos sob condições controladas, além de informações sobre suas reações de decomposição e oxidação, e de processos físicos como sublimação e vaporização. Contudo, uma das mais importantes aplicações dos métodos termogravimétricos está no estudo dos mecanismos de degradação de materiais orgânicos.

Os instrumentos de TG consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de aquisição e análise de dados. Os resultados obtidos com esta análise, chamados de termogramas, geralmente apresentam no eixo vertical a variação da massa em porcentagem (m) e no eixo horizontal, a temperatura (T) ou tempo (t).

Para o estudo da decomposição térmica dos complexos com ligante 8-hidroxiquinolina, a estabilidade térmica foi avaliada no Laboratório de Análises Térmicas e Materiais Particulados (LATEP) da Dimat/Inmetro, onde foi utilizado um analisador termogravimétrico acoplado com um calorímetro diferencial (equipamento de análise térmica TGA/DSC 1) da Mettler Toledo, e os dados foram obtidos com aquecimento até 1000°C, a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min, com massa de amostra de 10mg em cadinho de platina.

4.4.3. 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 HOMO⁵. Inicialmente a teoria foi descrita para os sistemas em solução, mas neste trabalho apresentam-se as medidas a partir de filmes finos depositados sobre os eletrodos, o que é denominado de eletrodo quimicamente modificado. 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 às propriedades elétricas intrínsecas do material em questão.

Para a obtenção dos ciclos do voltamograma para os complexos a base de íons terras-raras, utilizou-se o equipamento Ivium CompactStat-e10050, pertencente ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro Duque de Caixas). O equipamento utiliza três eletrodos: o eletrodo de trabalho (grafite), uma placa de Platina de 1cm^2 que corresponde ao eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência Ag/AgCl em cloreto de Sódio 3M (NaCl). Os eletrodos são imersos em 20mL de uma solução de 0,1M de KCl. A solução encontra-se à temperatura ambiente, que foi mantida por 30min sob o fluxo de argônio e mantida sob essa atmosfera inerte durante a medição. O valor do potencial de ionização IP a ser determinado está diretamente relacionado ao valor do potencial para o eletrodo padrão de hidrogênio E_{SHE} (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*), que neste trabalho corresponde a 4,8 eV. Considerando-se o uso do eletrodo de referência Ag/AgCl em NaCl 3M, tem-se a correção:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong 4,6\text{eV} \quad \text{Equação 4-1}$$

Sabendo-se que o valor do potencial de oxidação P_{ox} é obtido no voltamograma, o potencial de ionização IP pode ser calculado através da relação:

$$IP = P_{ox} + 4,6 \quad \text{Equação 4-2}$$

Neste trabalho fez-se uso de uma faixa de tensão acima do potencial 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 na qual não se visualiza picos de hidrogênio, ou de oxigênio provenientes da dissociação das moléculas de água.

4.5. Técnicas de caracterização óptica

4.5.1. Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos com um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452A, na faixa de 200-800nm, à temperatura ambiente com tempo de integração para a medida dos espectros de 1s e resolução de 2nm. Para efeitos de correção inicialmente obtém-se a medida do quartzo

(branco), seguida das medidas de absorvância em filmes finos depositados sobre substratos de quartzo.

4.5.2. Espectroscopia de Fotoluminescência e Eletroluminescência

Os espectros de foto e eletroluminescência foram obtidos a partir do espectrofluorímetro da Photon Technology Internacional (PTI) modelo Quanta Master 30 (Figura 4-4). Este equipamento permite realizar caracterizações tanto em pó e filmes finos orgânicos e de OLEDs, na medida em que se baseiam na análise da luz que emitida pelo material analisado quando este é submetido a uma excitação, que pode ser proveniente da irradiação UV-vis ou por um campo elétrico.

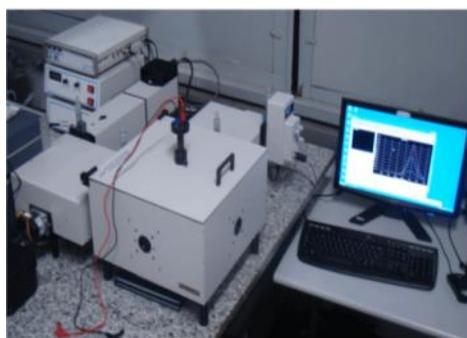
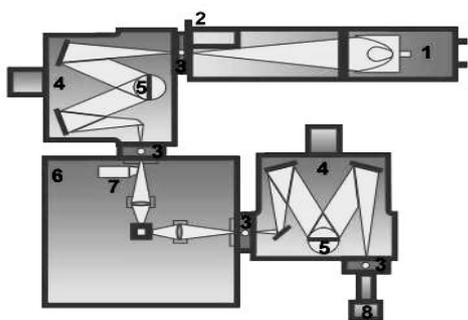


Figura 4-4 Espectrofluorímetro utilizado para as medidas de FL.

O sistema está composto de uma lâmpada de Xe **1**; shutters **3**; dois monocromadores **4**; compartimento da amostra **6**; um Fotomultiplicador **8**.

No caso da fotoluminescência (FL), vê-se um feixe de luz contínua proveniente de uma lâmpada de Xe, com uma potência de 70W. A amostra é colocada em um ângulo de 90° com o feixe incidente e a luz emitida pela amostra é capturada por um monocromador 2 (emissão) e detectada por um fotomultiplicador com sensibilidade de 200-700nm. A escolha do comprimento da onda de excitação e de emissão é controlada pelo aparelho, utilizando um software (Felix).

A obtenção e análise dos espectros de emissão obtidos a partir dos *OLEDs* fabricados foram realizadas com o mesmo espectrofluorímetro PTI usado para as análises da fluorescência estacionária dos pós e filmes finos. Mas nas medidas de EL foi usada apenas a câmara da amostra e a fotomultiplicadora para detectar o sinal de eletroluminescência (EL), uma vez que para essas medidas utiliza-se uma fonte de excitação elétrica (Keithley modelo 2400) para o

funcionamento do OLED (Figura 4-5). No caso das medidas de EL, um sistema foi desenvolvido no LOEM, que consiste num cilindro giratório **(a)**, em cuja extremidade é fixado o dispositivo que está unido a uma peça com contatos de ouro, os quais normalmente são usados em aparelhos de efeitos Hall **(b)**. Na outra extremidade encontram-se os fios conectados na fonte Keithley modelo 2240.

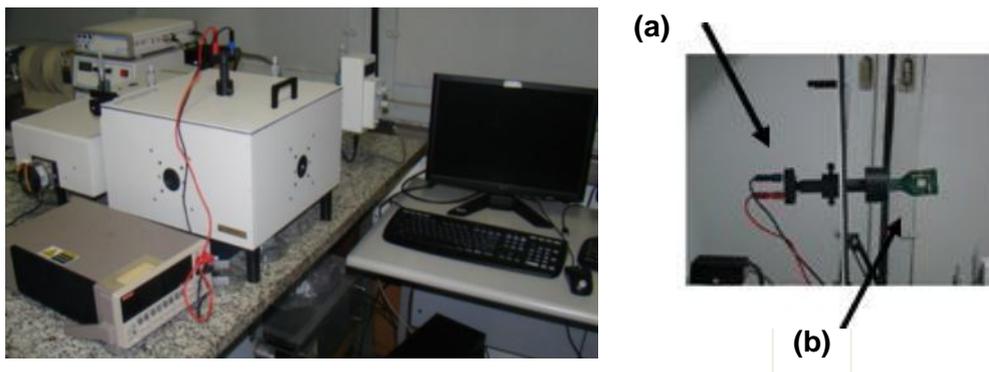
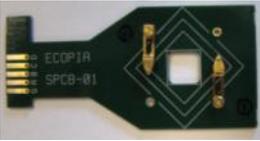
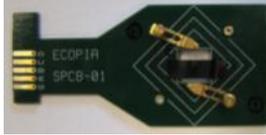
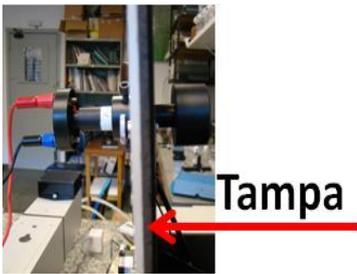
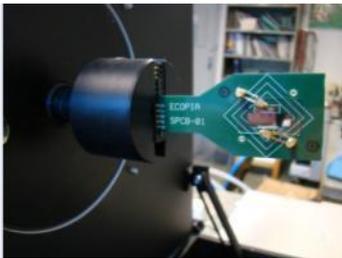
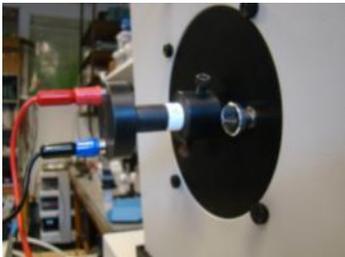


Figura 4-5 Espectrofluorímetro+fonte Keithley utilizado para a medida de EL.

Para compreender como é feita a medida de EL e quais são as peças utilizadas, fez-se a tabela 4-3.

Tabela 4-3 Descrição detalhada das peças de EL.

<p>Peça com contato de ouro utilizada normalmente no efeito Hall foi modificada fazendo um orifício no centro.</p>	<p>1)</p> 
<p>Peça com OLED para ilustrar como são feitos os contatos no dispositivo.</p>	<p>2)</p> 

<p>Na tampa do espectrofluorímetro é adaptado um cilindro, em que uma de suas extremidades funciona como suporte da peça Hall e na outra saem os fios conectados na fonte Keithley.</p>	<p>3)</p> 
<p>Extremidades do cilindro com suporte para a peça Hall + dispositivo OLED.</p>	<p>4)</p> 
<p>Na outra extremidade do cilindro os fios que estão conectados na fonte Keithley, que proporciona a fonte de tensão aos OLED.</p>	<p>5)</p> 

No apêndice III é mostrado o desenho do suporte com suas respectivas dimensões.

Quando uma diferença de tensão é aplicada ao OLED a luz emitida é captada pelo monocromador 2 (emissão) e dirigida ao fotomultiplicador que está sendo controlado pelo software (Felix).

4.5.3. Espectroscopia resolvida no Tempo

Para a medida de fluorescência e fosforescência das amostras em pó, foi utilizado um fluorímetro marca IBH Jobin Yvon Horiba 5000, do laboratório FLiRT do departamento de Física da PUC-Rio, o qual utiliza o método de contagem de fóton único, que permite detectar o tempo de vida com resolução temporal entre 100ps e 100μs com excitações nos comprimentos de onda entre 185 e 650nm. O equipamento contém três fontes de luz de excitação: lasers diodo com diferentes comprimentos de onda, uma lâmpada de Xe que vai de 200 a 800nm e uma lâmpada de Hidrogênio.

4.5.4. Medidas de irradiância

A irradiância é definida como o fluxo de energia que atravessa uma superfície por unidade de área (expressado em W/m^2)^[6], e foi medida nos OLEDs fabricados através do uso de um radiômetro/fotômetro calibrado marca United Detector Technology modelo 350. Os dispositivos apresentam uma área de emissão de 2 a 4mm^2 , com superfície emissora considerada Lambertiana; e a luminância medida em cd/m^2 , pode ser calculada de forma aproximada levando em consideração que para um OLED baseado em Alq_3 , uma irradiância de $(0,1 \text{ mW}/\text{cm}^2)$ é equivalente a $(100 \text{ cd}/\text{m}^2)$ ^[7,8].

4.6. Técnica de caracterização elétrica

Curvas densidade de Corrente-Tensão (J-V)

Para a obtenção das curvas J-V dos OLEDs fabricados, foi utilizada uma fonte de tensão programável da marca Keithley, modelo 2240 e um software, desenvolvido no departamento de física, sob a plataforma Labview, que permite a aquisição de dados. O software controla a varredura de tensão de forma simultânea à leitura da corrente do dispositivo e ao armazenamento de dados. O software permite também realizar medidas de potência óptica, desde que seja usado um medidor de potência óptica, marca Newport, modelo 1830C⁹(Figura 4-6).

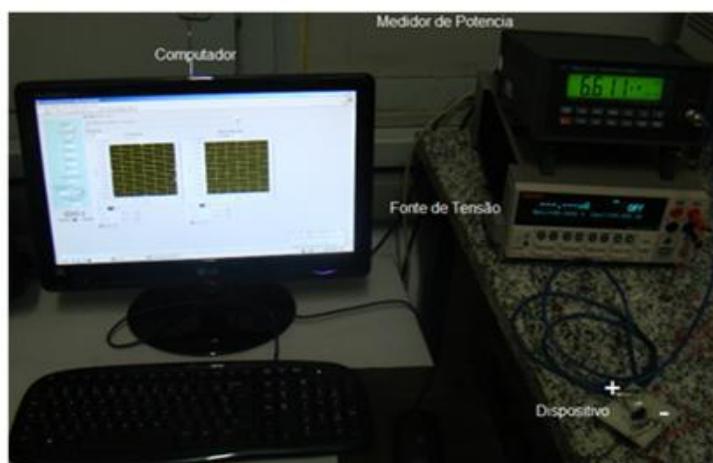


Figura 4-6 Diagrama utilizado para a realização das medidas elétricas.

Referências

-
- [1] Qiu, C. et al. **Efficient blue-to-violet organic light-emitting diodes.** Synthetic Metals 140, p. 101-104, 2004.
- [2] Yang, S. et al. **Impact of electric fields on the emission from organic light-emitting diodes based on polyvinylcarbazole (PVK).** Journal of Luminescence 122, p. 614-616, 2007.
- [3] Ohring, M., **The Materials Science of Thin Films.** Academic Press, San Diego 1991.
- [4] Chambers, A.; Fitch, R.K.; Halliday, B.S. Basic Vacuum Technology (Adam Hilger, Bristol, 1991.
- [5] Legnani, C. Tese de doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio, 2006.
- [6] www.Intl-Light.com 2003.
- [7] Tang, C.W.; VanSlyke, S. A. **Organic electroluminescent diodes.** Applied Physics Letters 5, p. 913-915, 1987.
- [8] Reyes, R. G. Tese de doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio, 2004.
- [9] Welber, Q. Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio, 2007.