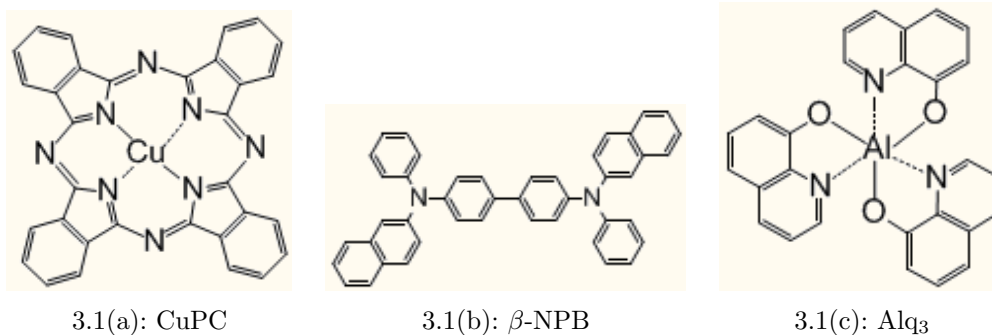


### 3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na fabricação dos IOLEDs e os TOLEDs, bem como a arquitetura e os parâmetros utilizados para a produção dos mesmos. Serão descritos também, os métodos de deposição dos filmes finos e as técnicas analíticas empregadas.

#### 3.1 Materiais orgânicos

Além do ITO, os compostos utilizados na fabricação dos dispositivos desta dissertação são mostrados na Figura 3.1. Na Tabela 3.1[57], encontram-se listados os nomes e as fórmulas químicas destes compostos orgânicos.



**Figura 3.1:** Fórmulas estruturais dos materiais utilizados neste trabalho.

**Tabela 3.1:** Nomes e fórmulas dos compostos utilizados neste trabalho

Composto	Nome	Fórmula
CuPC	ftalocianina de cobre	$C_{32}H_{16}N_8Cu$
$\beta$ -NPB	4,4'-bis[n-(2-naftil)-N-fenil-amino] bifenil	$C_{44}H_{32}N_2$
Alq <sub>3</sub>	tris(8-hydroxi)quinolina alumínio	$C_{27}H_{18}AlN_3O_3$

Como foi descrito no capítulo anterior, os compostos são utilizados em razão de suas diferentes propriedades. No caso dos IOLEDs e TOLEDs,

o  $\text{Alq}_3$  e o  $\beta$ -NPB são usados como camada eletroluminescente e camada transportadora de buracos respectivamente. Este tipo de heterojunção foi escolhida por ter sido amplamente estudada e possuir características óticas e elétricas bem conhecidas[58]. No caso do IOLED, o CuPC é utilizado como camada protetora no processo de sputtering e como camada injetora de buracos. Para os TOLEDs, não se utiliza a camada de CuPC, pois filmes deste composto, apresentam em alto grau absorção ótica no visível. A absorção apresentada pelo filme de CuPC afetaria a transmitância total do dispositivo.

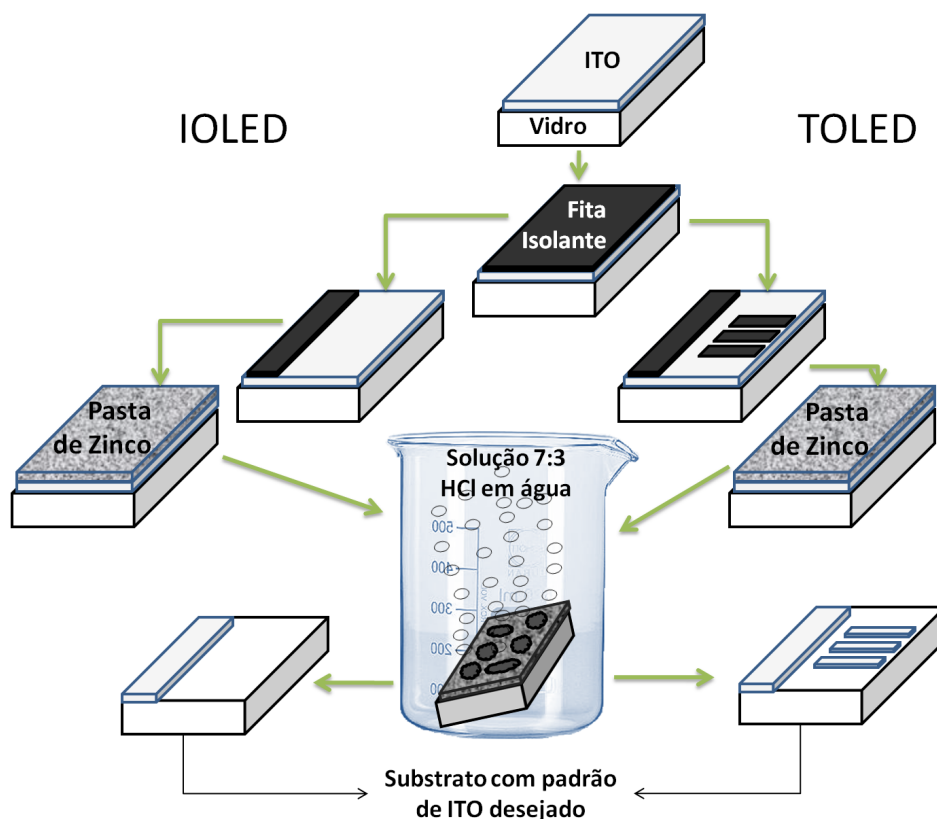
### 3.2

#### Substratos

Os dispositivos foram crescidos sobre substratos de vidro (15mm × 25mm) com padrões de ITO específicos. Para se obter os padrões geométricos de ITO desejados é realizado o processo de litografia. Na Figura 3.2 se apresenta este processo: primeiramente, o substrato de vidro com o filme de ITO numa de suas faces é recoberto em sua totalidade com fita adesiva. Logo a seguir, recorta-se a fita com o padrão desejado e remove-se os pedaços de fitas indesejadas, deixando exposto o ITO a ser em seqüência corroído. Para os IOLEDs (esquerda da figura) é preciso só de uma faixa de ITO para que o cátodo faça contato ôhmico com esta. Já para os TOLEDs (direita da figura), além da faixa que faz contato com o cátodo, precisa-se de faixas de ITO que serão os ânodos dos dispositivos. Depois de delimitada a área a ser protegida, prepara-se uma pasta de zinco, e espalha-se sobre o substrato. Logo que a pasta de zinco está seca, os substratos são imersos em uma solução 7:3 de HCl em água, e o ITO desprotegido é corroído pela reação do ácido com o zinco. Após a retirada dos substratos, a fita adesiva é removida e os padrões de ITO desenhados inicialmente são evidenciados. Os substratos são limpos com algodão e em água corrente. Por fim, é realizada sobre os substratos uma segundo o protocolo que será descrito a seguir.

O grau de limpeza dos substratos é muito importante já que influencia diretamente na eficiência dos dispositivos. Por isto, o processo de limpeza tem que ser bem meticuloso. Depois de esfregar com algodão e com lenços de papel, os substratos são mergulhados numa solução 9:1 de água destilada e detergente industrial. Esta solução, é aquecida até que inicie fervura, e logo em seguida é transferida para um banho de ultra-som onde permanece por 10 minutos. Depois disso, os substratos são retirados da água destilada e transferidos para um becker com acetona para ser levados a ultra-som por 15 minutos. Na seqüência, os substratos são transferidos um a um para outro becker com álcool

iso-propílico e novamente são expostos ao banho de ultra-som por 15 minutos. Finalmente, antes de utilizar um substrato, este é secado aplicando-se um jato de nitrogênio. Após este último procedimento, os substratos estão prontos para serem utilizados.



**Figura 3.2:** Obtenção dos padrões geométricos de ITO através do processo de litografia.

### 3.3 Produção de filmes finos

Nesta seção serão abordadas as diversas técnicas de deposição utilizadas na fabricação dos dispositivos. Para a deposição dos compostos orgânicos e do Al foi utilizada a técnica de evaporação térmica resistiva. Para a deposição do ITO foi utilizada a técnica de pulverização catódica (R. F. magnetron sputtering). A evaporação térmica resistiva e o sputtering, são dois dos mais utilizados métodos de deposição de filmes finos. Nestes processos de deposição, átomos ou moléculas de um material são transferidos de forma controlada para um substrato, no qual a formação e o crescimento do filme acontece camada por camada. Na evaporação, os átomos são removidos da fonte via transferência de energia térmica, enquanto que no sputtering são ejetados de um alvo sólido (fonte) através do impacto de íons gasosos [59].

### 3.3.1

#### Deposição física de filmes finos por evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva é um dos processos de deposição física em fase por vapor (PVD). Neste, uma corrente é fornecida a um cadinho (de metal) que contém o material, o qual é aquecido por efeito Joule. O material orgânico evapora e forma um filme no substrato escolhido. O ambiente de vácuo no processo, reduz a contaminação de gases no sistema. Na deposição, o material atinge o substrato, sem colisões prévias com moléculas de gás no espaço entre a fonte e o substrato, ou seja, o livre caminho médio das partículas é maior que a distância fonte-substrato. Tipicamente, a evaporação a vácuo ocorre na faixa de pressão de  $1,33 \cdot 10^{-3}$  a  $1,33 \cdot 10^{-7}$  Pa ( $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  Torr), dependendo do nível de contaminação de gases que podem ser tolerados no filme resultante. O vácuo realizado na câmara de deposição é uma condição necessária para diminuir a pressão de vapor do material a ser depositado. Materiais com baixo ponto de fusão, alta pressão de vapor, sublimam enquanto que um metal funde e depois evapora[60].

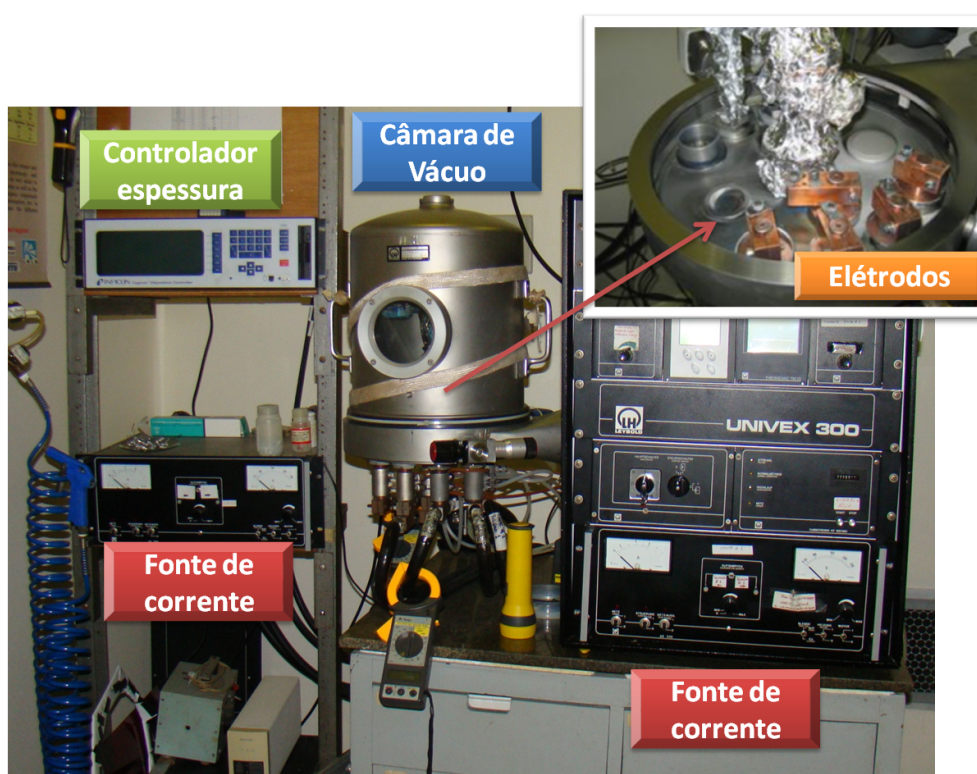
Além disso, os cadinhos devem possuir uma pressão de vapor desprezível em comparação ao material a ser depositado. Idealmente, eles não devem contaminar, reagir, ou liberar gases tais como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio que possam afetar as características dos filmes produzidos. A sua forma e composição dependem do material a ser depositado, tipicamente materiais orgânicos são depositados com cadinhos de tungstênio [59].

Neste trabalho, o sistema de evaporação térmica utilizado foi o sistema de alto vácuo da Leybold, modelo UNIVEX 300, mostrado na Figura 3.3. O sistema é composto basicamente por:

- Uma câmara de deposição de alto vácuo.
- Sistema de bombeio: duas bombas de vácuo.
- Cinco fontes de deposição resistivas.
- Duas fontes de corrente.
- Sistema de monitoramento (microbalança de quartzo) "in-situ" da espessura e da taxa de deposição dos filmes depositados.

Nesta câmara, é possível realizar deposições de materiais orgânicos e metálicos, como por exemplo Al, Au e Ag. Para efetuar ótimas deposições, a pressão de trabalho tipicamente deve estar em torno de  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr). O sistema consegue alcançar esses valores de pressão pelo funcionamento em seqüência de duas bombas: uma bomba mecânica selada a óleo e uma

bomba mecânica turbomolecular. No processo de bombeio, a bomba mecânica selada a óleo tem como função levar o sistema para uma pressão da ordem de  $1,33 \cdot 10^{-1}$  Pa ( $10^{-3}$  torr), isto é chamado pre-vácuo. Logo depois de que o sistema esteja em pré-vácuo, a bomba mecânica turbo molecular é acionada e o sistema é levado a uma pressão de até  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  torr). 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 realizar "quebra" de vácuo. A corrente que circula pelos cadinhos fornece a energia necessária para que o cadinho es quente o suficiente e o material seja evaporado.



**Figura 3.3:** Sistema para a deposição de filmes finos UNIVEX 300

A medida de espessura e da taxa de deposição são controladas através de dois sensores conectados a um sistema de monitoramento INFICOM modelo CYGNUS. O funcionamento destes, baseia-se na frequência de oscilação do sensor de quartzo, que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o cristal. Esta medida de massa é usada para controlar a taxa de deposição e a espessura final do filme no processo de deposição. O sistema de monitoramento precisa de alguns parâmetros de entrada (iniciais) para o cálculo da taxa de deposição e da espessura final do filme. Entre estes parâmetros destaca-se: densidade do material, Z-ratio e Tooling Factor (estes dois últimos serão

discutidos logo a seguir). Para os materiais utilizados neste trabalho, os parâmetros encontram-se listados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Parâmetros de calibração do sistema INFICOM para controle da espessura e das taxas de deposição.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Z-ratio	Tooling Factor (%)
CuPC	1,35	1,000	40
$\beta$ -NPB	1,22	1,000	62
Alq <sub>3</sub>	1,45	1,000	85
Al	2,70	1,080	67

A densidade dos compostos utilizados é facilmente encontrada na literatura. O parâmetro Z-ratio é um parâmetro que está relacionado com a densidade e o módulo de cisalhamento de cada um dos materiais. O Tooling Factor é um parâmetro empírico que se utiliza para compensar a diferença geométrica entre a posição do sensor e os substratos. Para se gerar este fator de correção, é necessário realizar a medida de espessura através um perfilômetro. O valor obtido é comparado com o valor (nominal) fornecido pelo cristal, e o novo valor do Tooling Factor é calculado usando a expressão (3.1).

$$TF_{novo} = TF_{inicial} \frac{d_{real}}{d_{nominal}} \quad (3.1)$$

Onde  $d_{real}$  é a espessura do filme medida com o perfilômetro, e  $d_{nominal}$ , é a espessura que mede o cristal.

### 3.3.2

#### R. F. Magnetron Sputtering

Os filmes finos de ITO deste trabalho foram depositados no sistema de alto vácuo da Leybold, modelo UNIVEX 450, mostrado na Figura 3.4. O sistema UNIVEX 450 é composto basicamente por:

- Uma câmara de deposição de alto vácuo. Canhão (cátodo). Alvo de ITO. Obturador.
- Sistema de bombeio: duas bombas de vacuo.
- Gerador de radio freqüência.
- Casador de impedância.
- Medidor de pressão.
- Cilindro de Argônio.

Este sistema de R. F. magnetron sputtering é usado comumente para fazer deposições de óxidos condutores. Da mesma forma que o sistema de evaporação térmica, o processo de sputtering é realizado em alto vacuo pela ação de duas bombas ativadas em seqüência. A bomba mecânica selada a óleo, realiza o pre-vacuo necessário para poder ativar a bomba mecânica turbomolecular, e assim, levar o sistema a uma pressão da ordem de  $1,33 \cdot 10^{-5}$  Pa ( $10^{-7}$  torr). No interior da câmara, encontra-se o porta substratos, o obturador(shutter) e o canhão de deposição. No canhão é fixado um alvo cerâmico de 2 polegada de diâmetro e 0,125 polegada de espessura contendo  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  de 99.99% de pureza na proporção 9:1 em peso, fabricado pela Kurt J. Lesker Company. A câmara possui duas válvulas (situadas na frente), uma que permite a entrada de ar e outra que controla a entrada do gás de trabalho, que para este caso é argônio. A pressão do sistema, é medida com um controlador da Edwards que possui dois medidores ativos, um para baixas e outro para altas pressões. Os valores de pressão descritos ao longo desta dissertação foram obtidos a partir da leitura nos mostradores digitais. A potência de radiofrequência de 13,56 MHz é fornecida por um gerador ligado ao alvo. Ainda fazem parte do sistema um cilindro de argônio, e um controlador do casador de impedância.

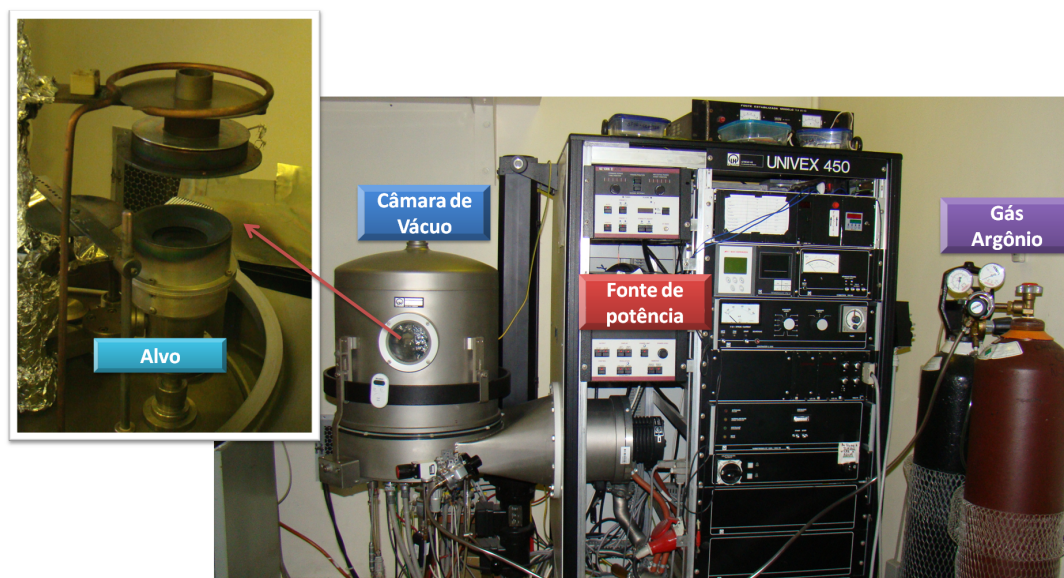


Figura 3.4: Sistema utilizado na fabricação de filmes finos de ITO: UNIVEX 450

### 3.4

#### Fabricação dos dispositivos

### 3.4.1

#### Parâmetros utilizados na produção dos filmes finos e dos dispositivos

##### Filmes orgânicos e Filme de alumínio

As camadas orgânicas e a camada de alumínio foram depositadas por evaporação térmica resistiva no sistema UNIVEX 300. Todas as deposições foram realizadas com uma pressão em torno de  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  torr). A distância entre a fonte e os substratos se manteve constante em torno de  $25 \pm 5$  cm (dependendo do cadinho utilizado). Os materiais orgânicos (CuPC,  $\beta$ NPB, Alq<sub>3</sub>), foram depositados a uma taxa de  $1,1 \pm 0,1$  Å/s. As espessuras do  $\beta$ NPB e Alq<sub>3</sub> foram de 25 e  $50 \pm 1$  nm respectivamente. Para os dois tipos de dispositivos: IOLEDs e TOLEDs, estas espessuras se mantiveram constantes. O CuPC foi utilizado somente na fabricação dos IOLEDs, e depois de uma série de testes (descritos no capítulo de resultados) foi estabelecida uma espessura constante de  $12 \pm 1$  nm.

A camada de Al variou em espessura e taxa de deposição dependendo do tipo dispositivo. Para os IOLEDs, foi depositada uma camada de  $120 \pm 1$  nm com uma taxa de  $3,5 \pm 0,2$  Å/s. Porém, para os TOLEDs, a taxa de deposição foi diminuída a  $0,9 \pm 0,1$  Å/s e três valores de espessura foram utilizados: 5, 7 e  $10 \pm 1$  nm.

##### Filmes de ITO

Os filmes de ITO foram depositados por R. F. magnetron sputtering no sistema UNIVEX 450. A pressão base em todas as deposições ficou em torno de  $6,7 \cdot 10^{-5}$  Pa ( $5 \cdot 10^{-7}$  torr). Para se retirar qualquer tipo de gás residual (resquícios de gases atmosféricos) da câmara, é preciso realizar um processo de limpeza com a circulação de gás inerte. Este processo é efetuado preenchendo a câmara de Ar até atingir uma pressão de 1,33 Pa ( $10^{-2}$  torr), e deixando-a nestas condições por 1 minuto. A seguir, a válvula de entrada do Ar é fechada e o sistema retorna a sua pressão base. Este processo é repetido mais duas vezes. Depois da limpeza, o sistema é levado para um valor de pressão alto, para assim, mais facilmente ionizar<sup>1</sup> o gás de Ar e gerar o plasma. O gás é ionizado numa pressão em torno de 6,7 Pa ( $5 \cdot 10^{-2}$  torr). Quando o plasma estabiliza, procura-se a pressão de trabalho, e utiliza-se a potência de deposição desejada. Para este trabalho a pressão foi constante de  $2,6 \cdot 10^{-1}$  Pa ( $2 \cdot 10^{-3}$  torr). Durante esse ajuste de potência a pulverização do alvo já ocorre, porém o material não

<sup>1</sup>O alto valor de pressão facilita a ionização, no entanto, o responsável pela ionização é o campo elétrico gerado no canhão.



é depositado nos substratos, que se encontram aterrados e posicionados acima do alvo. Os substratos estão protegidos por um obturador colocado entre eles e o alvo. Neste processo (chamado de pre-sputtering), espera-se cerca de 10 min para que a pulverização retire eventuais resíduos do alvo. Por fim, depois do pre-sputtering o obturador é aberto e a deposição é iniciada.

Para diminuir a energia de chegada dos átomos de ITO ao substrato, a distância entre o alvo e o porta substratos utilizada foi de 7 cm, que é a máxima permitida por nosso sistema. Além disso, foi usada uma faixa de baixas potências de deposição: 8, 10, 12, 14 e 20W. A espessura dos filmes foi controlada com o tempo de deposição e para todos os filmes de ITO a espessura foi de  $100\pm 5\text{nm}$ .

## Dispositivos

Na fabricação dos dispositivos, inicialmente foram realizadas as deposições por evaporação térmica. Logo depois de depositar todas as camadas necessárias, procede-se a realizar quebra de vácuo para transportar as amostras da UNIVEX 300 para a UNIVEX 450, onde será depositado o ITO por R. F. magnetron sputtering. Nesta mudança de sistema, o porta substratos é substituído e novas mascaras para a deposição do ITO são fixadas (como será visto na seção a seguir). A mudança de sistema é realizada no menor tempo possível para reduzir a contaminação das amostras com o ambiente (degradação dos filmes pelo contato com o oxigênio). Evidentemente, esta contaminação continua existindo, sendo uma das maiores causas de limitação do tempo de vida dos dispositivos.

### 3.4.2

#### Estrutura dos dispositivos

### 3.4.3

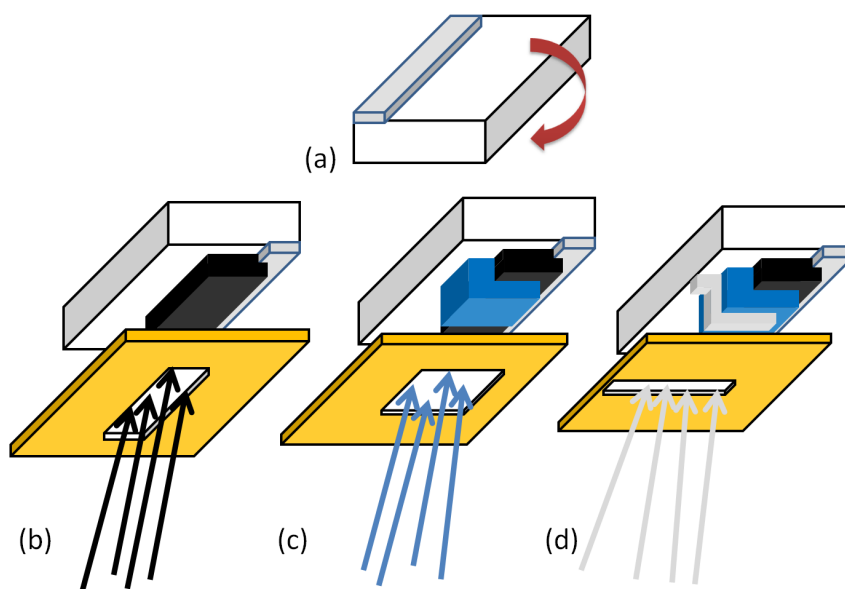
#### Estrutura IOLED

Os IOLEDs foram fabricados com a estrutura e a geometria apresentada na Figura 3.5. A arquitetura dos dispositivos foi:

$$\boxed{Al(120\text{nm})/Alq_3(50\text{nm})/\beta NPB(25\text{nm})/CuPC(12\text{nm})/ITO_X(100\text{nm})}$$

o subscrito X no ITO, indica a potência de deposição no sputtering, com  $X= 8, 10, 12, 14, 20\text{ W}$ . Como se observa na figura 3.5, primeiramente é realizada a deposição de Al sobre o padrão de ITO (comercial) no substrato (seção 3,2). A seguir são depositadas as camadas orgânicas, na ordem seguinte:

$Alq_3$ ,  $\beta NPB$  e  $CuPC$ . Estas deposições são realizadas com o auxílio de outra máscara, na qual sua geometria evita o contato direto entre o filme de Al e o filme de ITO depositado por sputtering. O sistema utilizado na UNIVEX 300 permite o uso de dois tipos de máscaras na mesma seqüência de deposições (parte (b) e (c))<sup>2</sup>. Na parte (d) da figura, esquematiza-se a deposição de ITO por sputtering realizada na UNIVEX 450 e a geometria da máscara utilizada.



**Figura 3.5:** Estrutura do IOLED. (a) Substrato com padrão de ITO(comercial), (b) Deposição do Al, (c) Deposição materiais orgânicos e (d) Deposição ITO.

#### 3.4.4 Estrutura TOLED

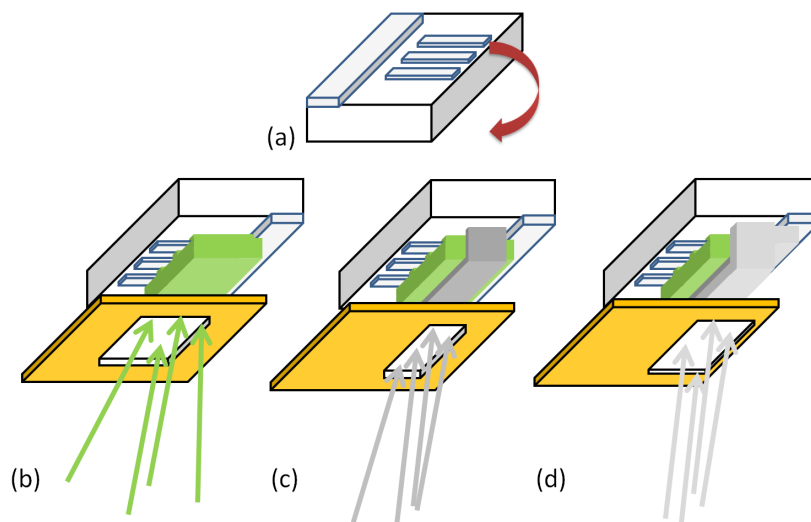
Os TOLEDs foram fabricados com a estrutura e a geometria apresentada na Figura 3.6. Esta geometria é utilizada para evitar curtos circuitos por contato entre os eletrodos. A arquitetura dos dispositivos foi:

$$ITO(\text{comercial})/\beta NPB(25\text{nm})/Alq_3(50\text{nm})/Al(d\text{nm})/ITO_{20W}(100\text{nm})$$

onde  $d$  é a espessura do Al com valores de 5, 7 e  $10 \pm 1$  nm. Para este caso, variou-se a espessura da camada protetora e deixou-se constante a potência de deposição do ITO em 20W. Como se observa na figura 3.6 anterior e na seção 3.2, o padrão de ITO (comercial) no caso dos TOLEDs (em comparação com os IOLEDs) muda a sua geometria, pois aqui, este é utilizado como eletrodo inferior (injetor de buracos). Sobre o ITO comercial são depositadas as camadas de  $\beta NPB$  e  $Alq_3$  respectivamente. Como eletrodo

<sup>2</sup>Sistema desenvolvido em trabalhos precedentes de nosso grupo.

superior é utilizado um filme fino de Al recoberto por um filme de ITO (fig. 3.6c e fig. 3.6d). Estas duas últimas são realizadas em sistemas de deposição diferentes, portanto, há quebra de vácuo.



**Figura 3.6:** Estrutura do TOLED. (a) Substrato com padrão de ITO (comercial), (b) Deposição de materiais orgânicos, (c) Deposição de filme fino de Al e (d) Deposição de ITO.

### 3.5

#### Métodos e equipamentos de análise

Nesta seção apresenta-se de forma sucinta as técnicas de caracterização e os aparelhos empregados nesta dissertação. Todas as medidas foram realizadas no laboratório de optoeletrônica molecular (LOEM) da PUC-Rio, com exceção das medidas de microscopia de força atômica (AFM). Estas foram realizadas com a colaboração da: Divisão de Metrologia de Materiais - Dimat do INMETRO e o Laboratório de Nanoscopia, associado ao Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio.

#### 3.5.1

##### Perfilometria

Medidas de perfilometria foram utilizadas para confirmar a espessura dos filmes finos produzidos, e no caso das camadas orgânicas e do filme de Al, aferir o Tooling Factor utilizado durante a deposição. Para os filmes de ITO, foram utilizadas para determinar a relação entre a espessura do filme, o tempo de deposição e a potência de sputtering. Esta medida foi realizada com um perfilômetro Veeco Dektak 150 (Figura 3.7). O método consiste na medida do movimento mecânico de uma agulha (tipicamente com ponta de diamante) que

segue a topografia da amostra. A distância percorrida e a força da agulha são ajustadas com auxílio de um programa de computador. Quando a agulha passa de uma região em que há apenas o substrato para outra em que o filme está depositado forma-se um degrau e o perfil é apresentado na tela do computador. A altura deste degrau é a espessura do filme.

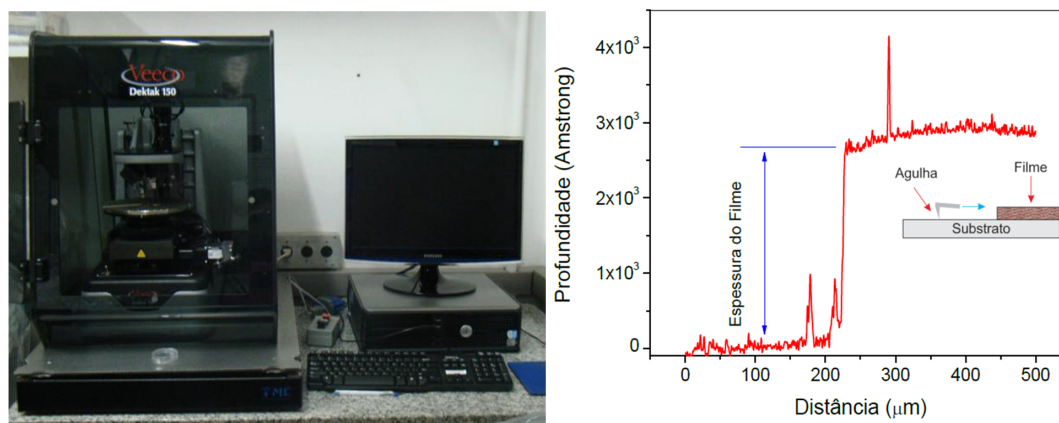


Figura 3.7: Perfilômetro Veeco Dektak 150.

### 3.5.2

#### Medida do efeito Hall

As medidas de resistividade e do coeficiente Hall, são uma parte muito importante na pesquisa dos semicondutores. Destas quantidades, podem ser obtidas a mobilidade e a concentração de portadores[61]. Um semiconductor tipo n, no qual atravessa uma corrente  $I$  (ao longo do eixo  $x$ ), e que por sua vez, está na presença de um campo magnético  $B$  (na direção do eixo  $z$ ), deflete o seus elétrons devido à força de Lorentz, como se apresenta na Figura 3.8(a). Nesta situação, provoca-se um excesso de cargas nas superfícies laterais do semiconductor. Elétrons de um lado e buracos do outro, produzem uma tensão chamada: tensão de Hall, que pode ser descrita como

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (3.2)$$

onde  $I$  é a corrente elétrica,  $B$  é a magnitude do campo magnético,  $d$  é a espessura do semiconductor e  $q$  é a carga elementar. Com a medida de  $V_H$  e de posse dos valores  $I$ ,  $B$  e  $q$ , é possível obter a densidade superficial de carga  $n$ .

Para determinar a mobilidade e a densidade superficial de cargas (procedente da equação (3.2) ) em um material semiconductor é necessário realizar uma combinação de medidas de resistividade e de efeito Hall. Com o método de Van der Pauw, é possível realizar as duas medidas com um mesmo sistema. Para medir as características elétricas de filmes finos através deste

método, é preciso incluir uma nova unidade de medida chamada resistência de folha  $R_{\square}$ . Esta medida é definida como:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \tag{3.3}$$

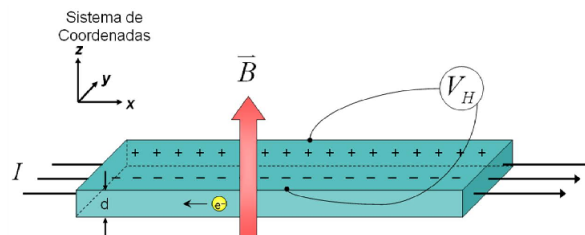
onde  $\rho$  é a resistividade do material e  $d$  é a espessura do filme. O método de Van der Pauw é aplicado tipicamente com a geometria apresentada na Figura 3.8(b) <sup>3</sup>. Com esta, é possível determinar o valor da resistência de folha da forma:

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_A}{R_{\square}}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_B}{R_{\square}}\right) \tag{3.4}$$

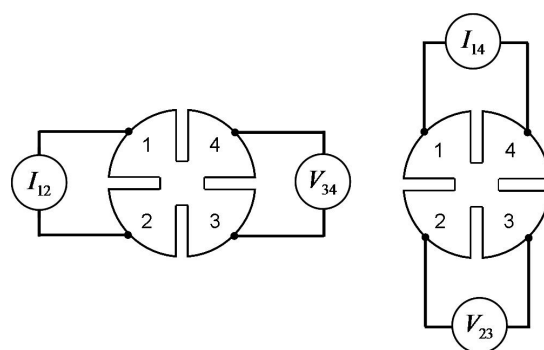
com:

$$R_A = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad R_B = \frac{V_{14}}{I_{34}}$$

A obtenção das resistências  $R_A$  e  $R_B$  é realizada da seguinte forma: aplica-se uma corrente direta  $I_{12}$  entre os contatos 1 e 2 e mede-se a tensão  $V_{34}$  entre os contatos 3 e 4, em seguida, aplica-se uma corrente elétrica  $I_{23}$  entre os contatos 2 e 3 e mede-se a tensão  $V_{14}$  entre os contatos 1 e 4 (Figura 3.8(b)).



3.8(a): Desenho esquemático do efeito Hall.



3.8(b): Esquema de medição para o método de Van der Pauw.

**Figura 3.8:** Montagem experimental para a realização de medidas de resistividade e efeito Hall através do método de Van der Pauw

<sup>3</sup>Geometria recomendada pelo NIST (National Institute of Standards and Technology dos Estados Unidos)

Com o valor da resistividade de folha e da tensão Hall (que também pode ser medida pelo mesmo sistema, aplicando um campo magnético perpendicular e fazendo circular uma corrente entre os contatos 1 e 3), é possível determinar a mobilidade  $\mu$  dos portadores com a expressão:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_{\square}IB} \quad (3.5)$$

O equipamento utilizado para a realização destas medidas foi o ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000, apresentado na Figura 3.9.



**Figura 3.9:** Equipamento de medida e porta amostra para medidas de efeito Hall da ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000.

### 3.5.3

#### Espectroscopia óptica

Para as medidas da transmitância dos filmes de ITO e dos TOLEDs, na região do UV-Vis, foi utilizado o espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452A. Este equipamento, permite também a realização de medidas de absorção por transmitância. A medida de absorção dos filmes de ITO é importante já que fornece, além do espectro de absorção, um método para calcular o gap óptico (energia de banda proibida) dos filme de ITO.

Quando uma radiação incide sobre um meio, a transmitância  $T$  do meio é definida como a razão entre intensidade de radiação incidente  $I_0$  e a intensidade de radiação transmitida  $I$ ,

$$T = \frac{I}{I_0}$$

onde  $I$ , em função da distancia percorrida pela radiação no meio, é dada pela Lei de Beer, da forma:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (3.6)$$

O coeficiente de absorção óptica  $\alpha$ , é uma medida da intensidade da absorção em função do comprimento de onda da radiação  $\lambda$ . O processo de absorção mais importante é devido à transição de elétrons da banda de

valência para a banda de condução (absorção fundamental)[62]. A absorção de um fóton pode ocorrer de duas formas, absorção direta ou indireta. A absorção direta ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, estão posicionados no mesmo valor de vetor de onda. A absorção indireta necessita do auxílio de um fônon para que ela ocorra[15]. O coeficiente de absorção  $\alpha$  relaciona-se com a energia do fóton e a energia da banda proibida, dependendo da forma de absorção. Para absorção direta e indireta, tem-se as equações 3.7 e 3.8 respectivamente.

$$\alpha = c(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.7)$$

$$\alpha = c(h\nu - E_g)^2 \quad (3.8)$$

onde  $c$  é velocidade da luz no vácuo,  $h\nu$  é a energia do fóton e  $E_g$  a energia da banda proibida. Com os gráficos de  $\alpha^2$  e  $\alpha^{1/2}$  em função de  $h\nu$ , é possível obter os valores da banda proibida direta e indireta, respectivamente[63].

### 3.5.4

#### Microscopia de força atômica (AFM)

A morfologia das superfícies foi analisada através de um microscópio de força atômica da Veeco modelo Multimode controlado pela eletrônica Nanoscope IIIa. Foi operado em condições de temperatura e umidade ambientes. As imagens foram geradas em modo de operação intermitente, usando uma ponta de silício com raio de curvatura de aproximadamente 10nm.

### 3.5.5

#### Análise de Feixe de Íons Focalizados (FIB)

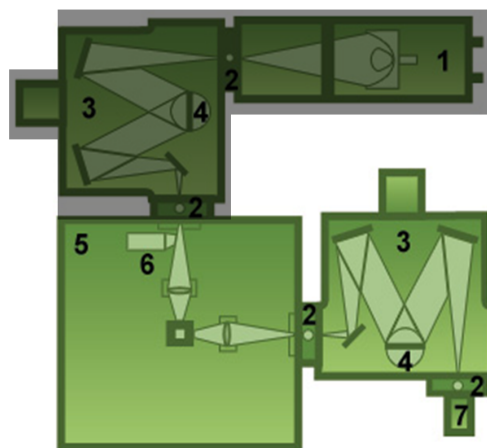
Imagens de feixe de íons focalizados (FIB) foram obtidas com a colaboração do professor Edoardo Bemporad do Grupo de Ciências e Tecnologia de Materiais da Universidade de Roma TRE. As medidas consistiram na realização de um corte transversal das amostras, e a captura de imagens da mesma, por FIB de alta resolução (equipamento FEI Helios NanoLab<sup>TM</sup> 600).

### 3.5.6

#### Eletroluminescência

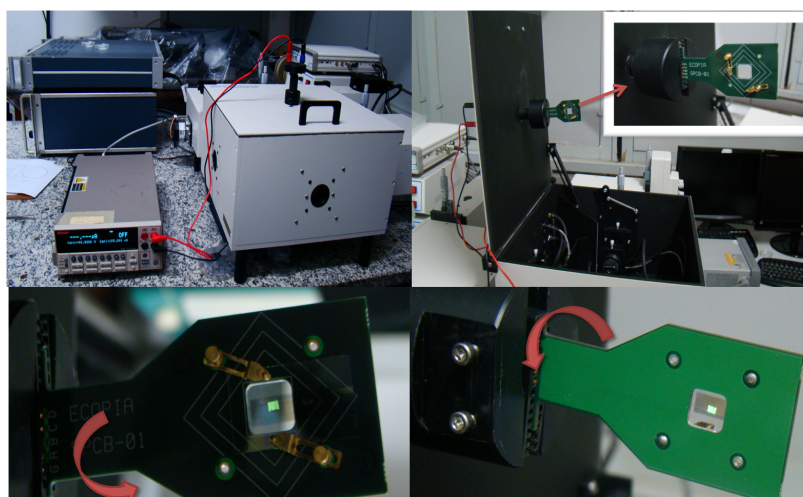
Os espectros de eletroluminescência (EL) dos dispositivos fabricados, foram obtidos utilizando-se o espectrofluorímetro da Photon Technology International Quanta Master<sup>TM</sup> 30, esquematizado na Figura 3.10. Este equipamento está composto por: (1) fonte de luz: lâmpada de Xenônio de 65W

de potência, com um intervalo de emissão de 185 nm até 650 nm. (2) Duas fendas ajustáveis. (3) Dois monocromadores Czerny-Turner. (4) Duas redes de difração com uma densidade de 1200 linhas/mm. (5) Câmara. (6) Sistema de correção. (7) Detector.



**Figura 3.10:** Esquema do espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) Quanta Master™ 30 utilizado para aquisição dos espectros de eletroluminescência.

Para as medidas de EL a excitação é elétrica utilizou-se a fonte de tensão programável Keithley modelo 2400 (Figura 3.11) e um software desenvolvido em nosso grupo em plataforma Labview, que fornece os valores de tensão e corrente aplicados.



**Figura 3.11:** Acessório implementado para a realização das medidas de eletroluminescência.

Durante o decorrer do trabalho, surgiu a necessidade de desenvolver uma adaptação na câmara do equipamento que facilite o posicionamento e a realização das conexões elétricas entre os dispositivos e a fonte de



tensão. A nova aplicação, basea-se no aproveitamento do acessório SPCB-1 do equipamento ECOPIA Hall Effect Measurement System HS 3000, do qual, duas das quatro pontas de ouro são retiradas e um orifício foi feito no meio da placa, como se observa na Figura 3.11. A grande vantagem desta adaptação, esta no aumento da reprodutibilidade da medição. Além disso, a possibilidade de girar a placa em  $180^\circ$  (conservando a posição nos três eixos) favorece a medição da EL nos TOLEDs, pois a emissão deste tipo de dispositivos é realizada pelas duas faces.

### 3.5.7

#### Medidas de Corrente e Potência Luminosa em OLEDs

As medidas de corrente como função da tensão aplicada sobre o dispositivo (J-V) e da potencia luminosa emitida pelo dispositivo em função da tensão aplicada (L-V), foram realizadas utilizando a fonte tensão programável Keithley modelo 2400, um medidor de potência óptico da Newport modelo 1830-C e um software desenvolvido por nosso grupo em plataforma Labview. O software, controla a varredura de tensão, simultaneamente à leitura da corrente e da potência luminosa do dispositivo. Com os dados obtidos, a área média dos dispositivos e comprimento de onda do pico de emissão, é possível determinar outras características optoeletrônicas dos dispositivos como a luminância.