

## 3

### Método experimental

#### 3.1.

##### Produção dos filmes finos

As duas técnicas mais utilizadas para a deposição de filmes finos são: evaporação resistiva e a pulverização catódica “sputtering”. Geralmente a evaporação é utilizada com materiais com ponto de fusão baixo (abaixo do ponto de fusão das fontes) e ligas em que os materiais que a compõem não apresentem grandes diferenças de temperatura de evaporação. A pulverização catódica é indicada para materiais com alto ponto de fusão (a natureza da deposição não envolve evaporação do material e sim o transporte de cargas neutras para um substrato) e também para ligas complexas, compostas por vários materiais.

A seguir iremos fazer uma descrição geral das técnicas de pulverização catódica e de evaporação resistiva.

##### 3.1.1.

##### Pulverização Catódica

A técnica de pulverização catódica envolve o transporte de átomos ou moléculas ejetados de uma fonte (alvo) para um substrato. A ejeção ocorre por meio do bombardeamento iônico da superfície do alvo.

Se uma tensão acima de um determinado valor conhecido como “tensão de ruptura” é aplicada entre dois eletrodos próximos, com um gás a baixa pressão, haverá um fluxo de corrente de elétrons saindo do cátodo em direção ao ânodo. Nesse percurso os elétrons gerados são acelerados através do campo elétrico existente entre os eletrodos e ao se chocarem com os átomos do gás residual, os elétrons têm energia cinética suficiente para arrancar outros elétrons das moléculas de gás e esses elétrons irão se somar à corrente de elétrons original e continuar o processo de ionização de outras moléculas de gás. Em consequência

desse processo, íons serão formados e acelerados pelo campo elétrico na direção oposta à do movimento dos elétrons, produzindo uma corrente iônica que se dirigirá ao cátodo. No cátodo é fixado um alvo que será a fonte de material a ser depositado. Devido à massa e a velocidade com que os íons atingem o alvo haverá desprendimento de partículas do alvo durante a colisão, principalmente moléculas neutras, as quais se difundirão para todo o sistema. A corrente iônica aumenta com o aumento do espaço entre os eletrodos, desde que a tensão aplicada exceda o potencial de ionização do gás. Considera-se que os eletrodos sejam suficientemente grandes para que nem elétrons nem íons sejam perdidos por difusão fora do espaço entre os eletrodos.

### 3.1.2.

#### **Evaporação térmica resistiva**

A evaporação térmica resistiva faz parte dos processos de deposição por fase vapor (PVD). Em geral um processo PVD consiste basicamente de quatro etapas:

- Emissão de partículas de uma fonte (aquecimento do material a ser depositado e conseqüente transformação do estado sólido para o estado gasoso);
- Transporte destas partículas até o substrato;
- Condensação no substrato;
- Processos de superfície ativados termicamente.

A técnica de evaporação começou a ser utilizada somente nos últimos 35 anos, depois que os equipamentos de vácuo progrediram

tecnicamente. O processo é simples, consiste em aquecer o material a ser depositado a uma determinada temperatura, na qual a sua pressão de vapor seja suficientemente alta, de forma que suas partículas difundam da fonte para um substrato. Pelo fato do material estar confinado em um ambiente de baixa pressão, a temperatura de evaporação será menor do que se estivesse a pressão atmosférica. Por exemplo, o alumínio a uma pressão de  $10^{-4}$  Torr evapora a  $1010$  °C e a uma pressão de  $10^{-6}$  Torr evapora a  $821$  °C. Para fins de deposição é importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição (campânula) seja suficientemente baixo de modo que o livre caminho médio (distância média entre as moléculas no vácuo) seja maior que à distância da fonte de deposição ao porta substratos. O livre caminho médio pode ser expresso pela seguinte equação:

$$g(cm) = \frac{5 \times 10^{-3}}{\text{pressão(Torr)}} \quad (3.1)$$

Para que uma molécula deixe a superfície do material, é necessário que a energia cinética correspondente á componente perpendicular à superfície seja maior que as forças intermoleculares. A energia cinética aumenta com a temperatura e desta forma a evaporação ocorre com perda de energia interna do material. Quando as moléculas se encontram com a superfície do substrato, que permanece a temperatura ambiente, se condensarão formando um filme.

De fato, as moléculas que são desprendidas da superfície do material viajam no espaço em uma linha reta até encontrar uma outra molécula ou a superfície do substrato. Para garantir que um número de colisões ocorra entre a fonte e o substrato, a concentração de moléculas que constituem a atmosfera residual deve ser baixa (alto vácuo). A quantidade de moléculas espalhadas ( $N_e$ ) antes de atingir o substrato por colisões com moléculas da atmosfera residual é obtida por [1]:

$$\frac{N_e}{N_0} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h_0}{g}\right) \right] \quad (3.2)$$

onde  $h_0$  é a distância da fonte de evaporação (cadinho) ao substrato. Para uma atmosfera residual de nitrogênio a temperatura ambiente (300 K) e uma pressão de  $10^{-6}$  Torr, usando a eq. (3.1) obtemos o livre caminho médio de 5000 cm. Substituindo estes dados na eq.(3.2), a razão  $N_e/N_0$  para o sistema de deposição utilizado neste trabalho, é 0.005. Isto significa que nestas condições, para cada 1000 moléculas que ejetam da superfície do material, menos de 5 são espalhadas por colisões com outras moléculas.

Outros fatores influenciam a teoria de evaporação como, cinética de gases e termodinâmica das transformações de fase, mas não entraremos em maiores detalhes sobre a teoria de evaporação por não se tratar do objetivo deste trabalho.

### 3.1.3.

#### Descrição do sistema de deposição utilizado

Para a produção dos dispositivos OLEDs utilizamos um sistema de deposição térmica apresentado nas Figura 25 e Figura 26. O sistema é composto de uma campânula, no interior da qual está colocado um suporte para substrato, um medidor de taxa de deposição (X-TAL), um obturador (*shutter*) e os eletrodos para a evaporação para até 4 materiais. No sistema existem dois medidores de pressão: um para alto vácuo (*penning*) e um para baixo vácuo (*pirani*). Para fornecer a corrente para os eletrodos existem duas fontes com as quais podemos ter um controle preciso da corrente utilizada para evaporar os materiais. O sistema descrito é um UNIVEX 300 fabricado pela Leybold. Um sistema de bombas (bomba mecânica selada a óleo e bomba mecânica turbomolecular) é utilizado para evacuação do sistema, chegando a um vácuo de  $10^{-6}$  torr. A taxa de deposição é acompanhada através de um monitor modelo XTC-INFICON.

A distância, entre os cadinhos e os substratos, foi mantida fixa em 27 cm. Todos os filmes finos, metálicos e orgânicos, foram depositados com os substratos mantidos a temperatura ambiente.

Como fonte de deposição utilizamos barquinhas de tântalo (cadinhos). Este material foi o escolhido por apresentar baixa reatividade e alto ponto de fusão (2240 °C a  $10^{-6}$  Torr) e a possibilidade de utilizar cadinhos com paredes mais finas, o que resulta em um controle mais preciso da corrente e da taxa de deposição.

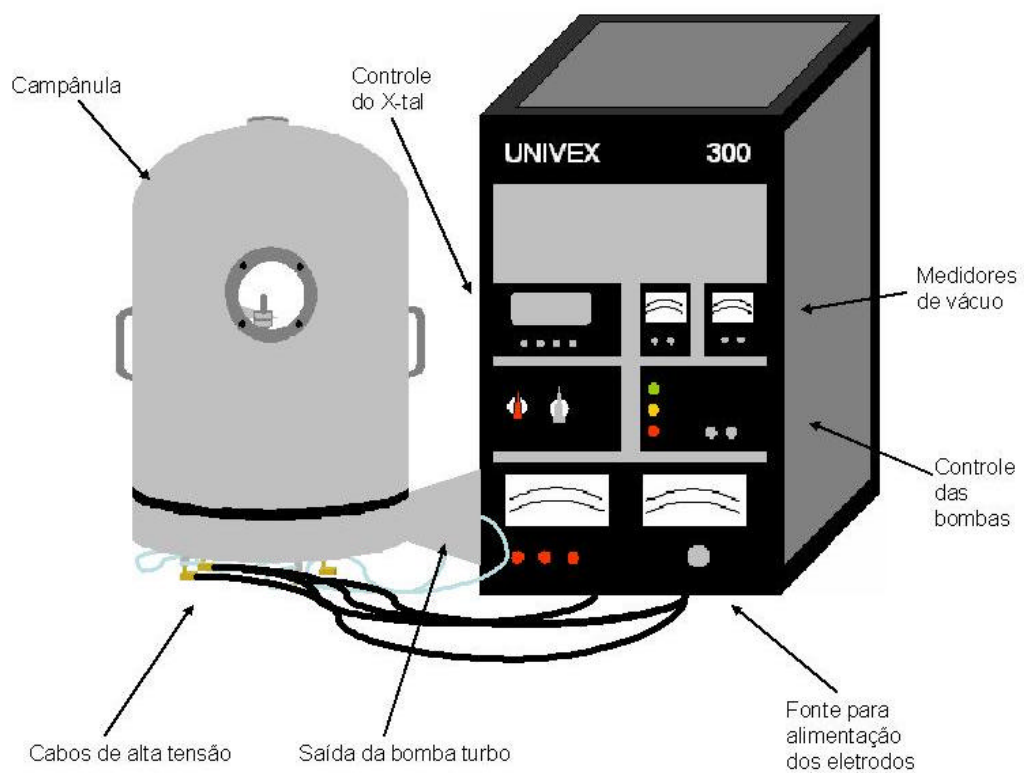


Figura 25 - Vista externa do sistema utilizado para a deposição de filmes finos metálicos e orgânicos.

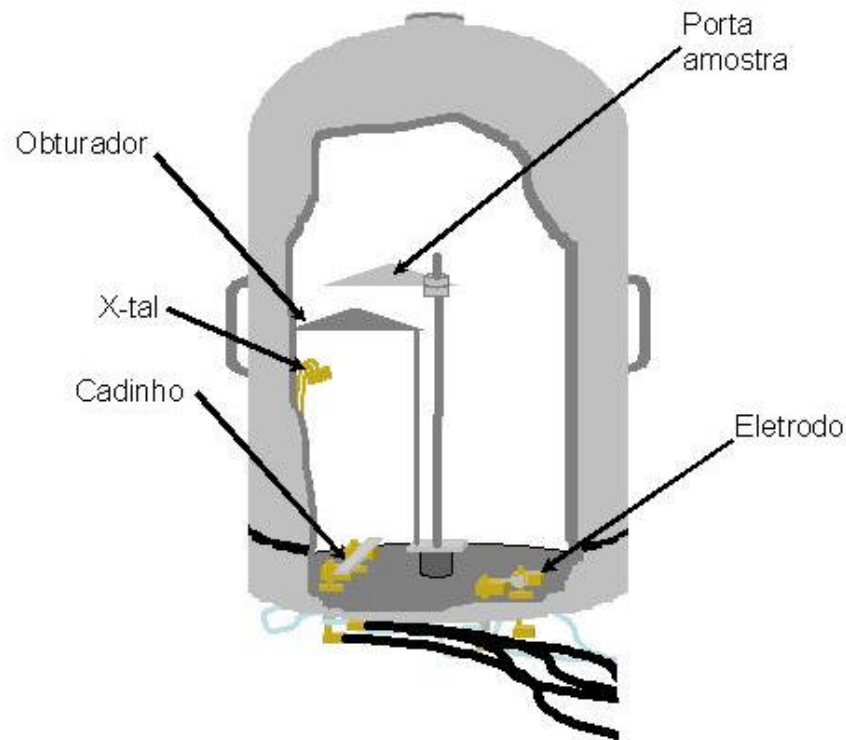


Figura 26 - Vista interna do sistema de deposição, sistema de medição de vácuo estão localizados na parte posterior do campânula.

#### 3.1.4.

##### **Calibração do medidor de espessura (X-tal)**

O funcionamento do sistema de medição de taxa de deposição é bem simples. Um cristal de quartzo é mantido oscilando com uma frequência constante e a medida que o material vai sendo depositado sobre o cristal sua frequência de oscilação é alterada (diminui). Um sistema de controle aumenta a frequência e com esse incremento, o controlador é capaz de calcular a taxa de deposição. Para isso, é necessário que alguns parâmetros dos materiais evaporados sejam informados ao sistema bem como parâmetros geométricos de correção (a posição do cristal não é a mesma dos substratos). Além de indicar a taxa de deposição e a espessura final “nominal” dos filmes depositados, este sistema permite a medida indireta da densidade do material.

### 3.1.5.

#### Medidas de densidade e de Calibração do X-tal

Para o acompanhamento da taxa de deposição é necessário informar ao sistema de controle 3 parâmetros: densidade do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), *Z-Ratio* e *Tooling Factor*. Os dois primeiros são dados inerentes ao material e o último um fator de correção geométrico. O *Tooling Factor* (TF) é a informação mais importante, pois mesmo que se erre nos valores de *Z-Ratio* e da densidade, o TF possibilita a correção para se obter uma medida confiável. Isso é possível porque a diferença de espessura poderá ser atribuída a diferenças de posição. O *Z-Ratio* (ZR) é um fator relacionado a tensões internas do filme, seu valor é fixo para amostras desconhecidas ( $\text{ZR} = 1$ ). Com isso, fica possível determinar a densidade dos materiais com um artifício instrumental muito simples. Um substrato é colocado junto ao cristal, onde o TF deve ser 100% e a diferença entre as espessuras será atribuída à densidade, que poderá ser calculada da seguinte forma:

$$D(\text{g} / \text{cm}^3) = D_1 \frac{T_X}{T_M} \quad (3.3)$$

onde  $D_1$  é a densidade inicial,  $T_X$  a espessura lida no instrumento e  $T_M$  é a espessura real obtida utilizando um medidor de espessura para filmes finos, perfilômetro.

Para a calibração do TF é feita uma deposição inicial com os substratos na posição correta e após a deposição utilizando o perfilômetro mede-se a espessura real do filme. É possível, então comparar a espessura real com a indicada pelo cristal. O TF correto é obtido fazendo uso de:

$$\text{Tooling}(\%) = TF_1 \frac{T_M}{T_X} \quad (3.4)$$

onde  $T_M$  é a espessura medida no perfilômetro,  $T_X$  a espessura lida no instrumento e  $TF_1$  é o TF inicial (geralmente 100%).



## 3.2.

### Caracterização das amostras

#### 3.2.1.

#### Filmes orgânicos

##### 3.2.1.1.

##### Caracterização óptica

###### 3.2.1.1.1.

###### Medidas de absorção óptica

Para as medidas de absorção óptica na região do ultravioleta – visível (UV-Vis) foi utilizado um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 19, que realiza medidas de absorção por transmitância. Para as medidas de absorção os filmes foram depositados sobre quartzo para que a absorção do substrato não interferisse na medida (a absorção do vidro é em uma região, ~350 nm, próxima ao de alguns sistemas orgânicos utilizados) e ainda era realizada uma medida com o substrato puro para a subtração da influência do substrato. Os espectros variavam de 200 a 800 nm com resolução de 2 nm.

O gap óptico  $E_g$  dos materiais orgânicos pode ser determinado pelo espectro de absorção, pela determinação do comprimento de onda onde acontece a absorção fundamental (*edge*)[2], ilustrado esquematicamente na Figura 27.

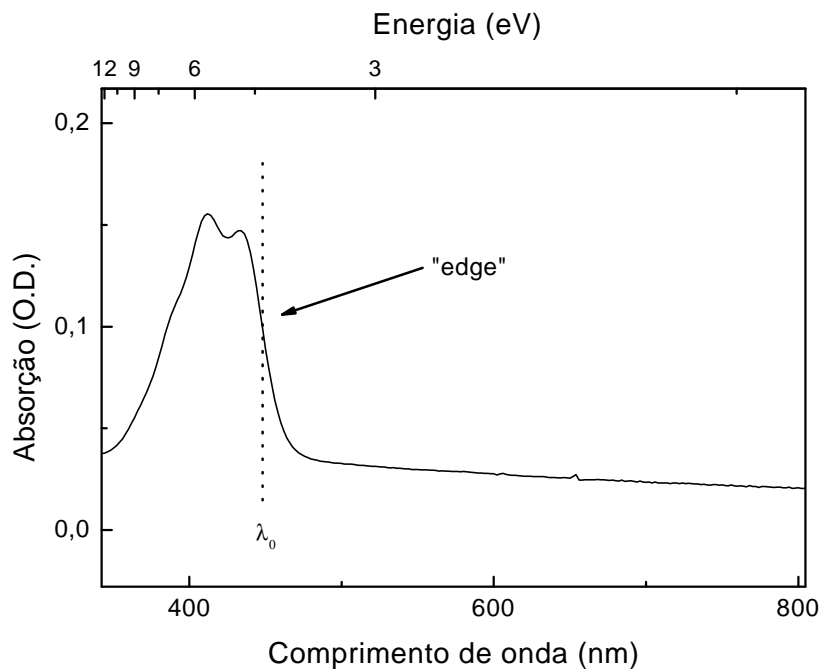


Figura 27 – Espectro de absorção de um material na vizinhança do *edge* ( $\lambda_0$ ) de absorção.

### 3.2.1.1.2.

#### Medidas de fluorescência

Vários métodos de fluorescência são utilizados em diversas áreas de pesquisa, devido a sua sensibilidade favorável a medidas na escala de tempo do fenômeno da fluorescência. A emissão fluorescente acontece a aproximadamente  $10^{-8}$  s após a excitação [3]. Durante este período de tempo, um amplo conjunto de processos ocorrem e podem afetar as características espectrais do material fluorescente. A excitação do material fluorescente (fluoróforo) pode ser feita por meio de absorção da luz, ou por meio de absorção de energia elétrica como ocorre na EL.

Para realizar as medidas de eletroluminescência, fluorescência e excitação, foi utilizado um espectrofluorímetro da Photon Technology International modelo 1460. As seleções dos comprimentos de onda de excitação e da emissão são realizadas por meio de dois monocromadores, um para a excitação e outro para a emissão.

Como fonte de excitação o equipamento possui uma lâmpada de arco de xenônio de 75 W e o sistema de detecção da emissão é feito através de um tubo fotomultiplicador (PMT) com sensibilidade de detecção entre 185-800 nm. Todas as rotinas de medidas e de aquisição de dados são controladas através de um computador.

Para realizar as medidas de emissão dos filmes o porta cubeta foi substituído por um acessório para filme fino. O acessório posiciona o filme de maneira oblíqua ao feixe incidente de maneira a evitar que o feixe refletido bata no detector e inviabilize a medida, chegando ao detector apenas a emissão proveniente do filme.

### **3.2.1.2.**

#### **Caracterização estrutural**

##### **3.2.1.2.1.**

#### **Medidas de espessura**

Para calibrar o TF, seção 3.1.4, foi necessário realizar medidas de espessura de alguns filmes finos orgânicos depositados. Para isso foi utilizado um perfilômetro da TENCOR modelo ALPHASTEP 220, pertencente ao Centro de Estudos em Telecomunicações (CETUC), PUC-Rio. Sendo que recorrentemente se fez necessário à realização de medidas de espessuras de filmes muito finos utilizando um perfilômetro da Veeco modelo Dektak 6M (metrológico) pertencente à Divisão de Metrologia em Materiais / Diretoria de Metrologia Científica / Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Dimat/Dimci/Inmetro). Para realizar a medida uma agulha percorre a superfície do filme e variações na topografia são apresentadas na tela de um computador. Com o auxílio de um programa é possível calcular as variações de altitude no filme. Em geral são utilizadas agulhas com ponta de diamante ou silício nitrogenado (SiN), com diâmetro da ordem de 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.1.2.2.

#### Medidas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura)

A técnica de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) é uma ferramenta muito útil para a obtenção da  $T_g$  dos materiais utilizados. Na curva de DSC, a  $T_g$  é determinada pela mudança de calor específico ( $C_p$ ) (variação na linha base, dado em  $J/g^\circ C$ ). Com outras técnicas, tais como: DMA (Análise Dinâmico-Mecânica) ou TMA (Análise Termomecânica), a  $T_g$  pode ser obtidas por outras propriedades físicas, tais como: Módulo de Elasticidade e Coeficiente de Expansão Térmica (CTE). Na Figura 28 é apresentado uma curva ilustrativa de uma análise de DSC onde são destacadas a  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$ .

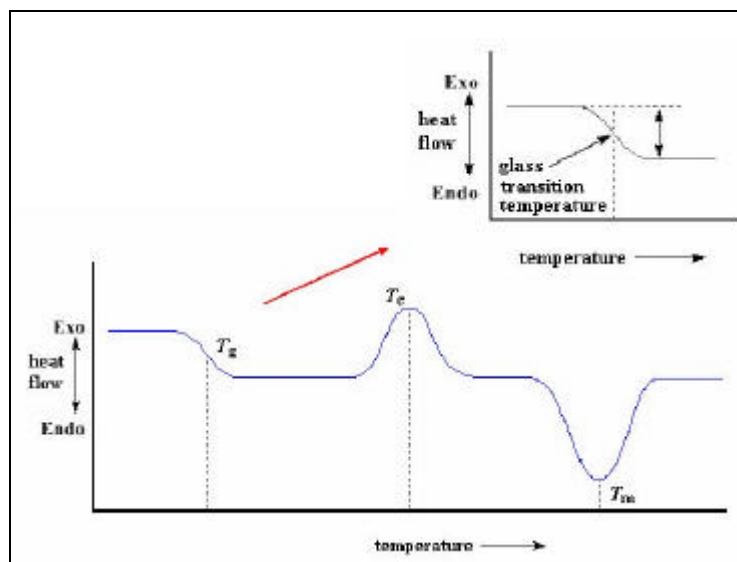


Figura 28 - Gráfico de DSC com as principais temperaturas de transição observadas:  $T_g$  – temperatura de transição vítrea,  $T_c$  – temperatura de cristalização e  $T_m$  ponto de fusão.

Alguns resultados de Transições Vítreas podem vir seguidos pela chamada “Relaxação Entálpica”, que é caracterizada por um pico endotérmico (em DSC) logo após a  $T_g$ . Esta relaxação depende da história térmica da amostra, ou seja, do tempo em que a amostra ficou submetida a um tratamento térmico de envelhecimento abaixo da  $T_g$ . Quanto maior for o tempo de tratamento térmico, maior será o pico da relaxação Figura 29.

A Tg também é um fenômeno cinético: quanto maior a taxa de aquecimento aplicada, melhor será visível da Tg na curva DSC, ou seja, o degrau característico (mudança de Cp) pode ser mais bem visualizado. Mas altas taxas de aquecimento deslocam a Tg para valores mais altos de temperatura.

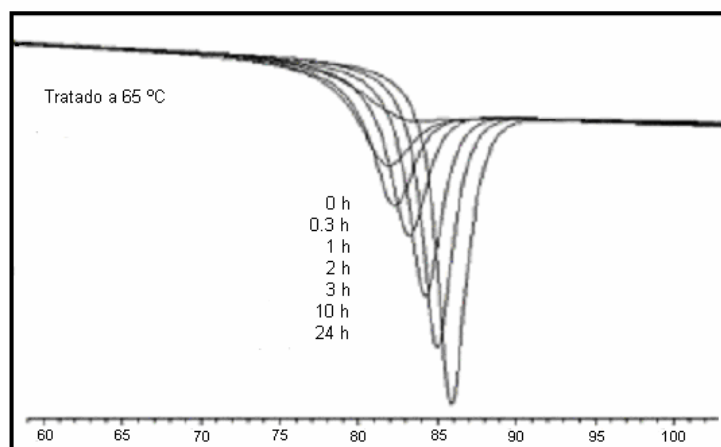


Figura 29 - Comportamento da Tg com relaxação entálpica com relação ao tempo de tratamento térmico (h).

Portanto, para altas taxas de aquecimento, a Tg é obtida em temperaturas mais altas do que se fossem utilizadas baixas taxas de aquecimento.

Para realizar as medidas de DSC foi utilizado um equipamento da DSC Q1000 fabricado pela Ta Instruments pertencente à (Dimat/Dimci/Inmetro). A calibração do equipamento é realizada da seguinte forma:

- a) Varredura sem material para determinar a linha base;
- b) Varredura com duas safiras para ajustar a sensibilidade;
- c) Varredura com Índio como material de referência, com um pico de fusão conhecido em 136,6 °C, em condições normais de pressão e temperatura.

Com esta calibração o equipamento fica com a seguinte performance;

- a) Exatidão na temperatura (°C)  $\pm 0.1$ ;
- b) Precisão na temperatura (°C)  $\pm 0.05$ ;

- c) Faixa de temperatura (°C) -180 to 725;
- d) Precisão na medida de fluxo de calor (%)  $\pm 1$ ;
- e) Sensibilidade ( $\mu\text{W}$ ) 0.2;
- f) Linha base ( $\mu\text{W}$ )  $< 10$ ;
- g) Reprodutibilidade da linha base ( $\mu\text{W}$ )  $< 20$ ;
- h) Resolução relativa 2.9.

A medida é realizada da seguinte forma: duas panelinhas (porta amostras), uma com material e outra vazia são colocadas em um sistema de aquecimento. Em seguida o sistema começa a aquecer e um termopar mede variações de fluxo de calor nas panelas. Um programa de computador controla a medida e fornece o gráfico de variação de fluxo de calor em função da temperatura. Após a medida os picos endotérmicos e exotérmicos são analisados para determinar características térmicas do material, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ).

Como explicado anteriormente a  $T_g$  se caracteriza por uma transição termodinâmica de segunda ordem, que muitas vezes torna difícil sua determinação. Para isso se faz necessária à utilização de um equipamento muito sensível e de um pequeno artifício. Os materiais orgânicos quando sintetizados apresentam uma certa cristalinidade com isso se torna difícil observar a  $T_g$ , pois se o material já se encontra cristalino ele não terá  $T_g$ . Desta forma é necessário criar uma fase amorfa no material e para isso realizamos o seguinte procedimento:

- i) Com a amostra já inserida no equipamento fazemos uma varredura com uma taxa rápida de aquecimento ( $20\text{ C}^\circ/\text{min}$ ) para determinarmos a temperatura de fusão;
- ii) Após a determinação do ponto de fusão a amostra é mantida alguns minutos a esta temperatura para garantir que todo o material se funda e assim esteja em um estado amorfo.

- iii) Em seguida ele sofre um choque térmico com uma taxa de resfriamento muito rápida ( $\sim 20$  °C/s) até uma temperatura de  $10$  C°, com isso conseguimos um estado sólido vitrificado “amorfo”.
- iv) A ultima parte é propriamente a medida de  $T_g$ , agora com uma taxa bem lenta,  $2$  C°/min (altas taxas deslocam a  $T_g$  para temperatura maiores) até a temperatura de fusão.

### **3.2.1.2.2.1.**

#### **Diferentes normas/formas de análises da $T_g$ por DSC**

A Figura 30, apresenta diversos métodos para determinar a  $T_g$  utilizando uma curva de DSC. A seguir descrevemos alguns destes métodos.

### **3.2.1.2.2.1.1.**

#### **Ponto Médio do sistema STAR<sup>e</sup>**

O ponto médio do sistema STAR<sup>e</sup> é definido como o ponto de interseção da bissetriz do ângulo com a curva medida. O ângulo é formado pela interseção das linhas bases antes e depois da transição.

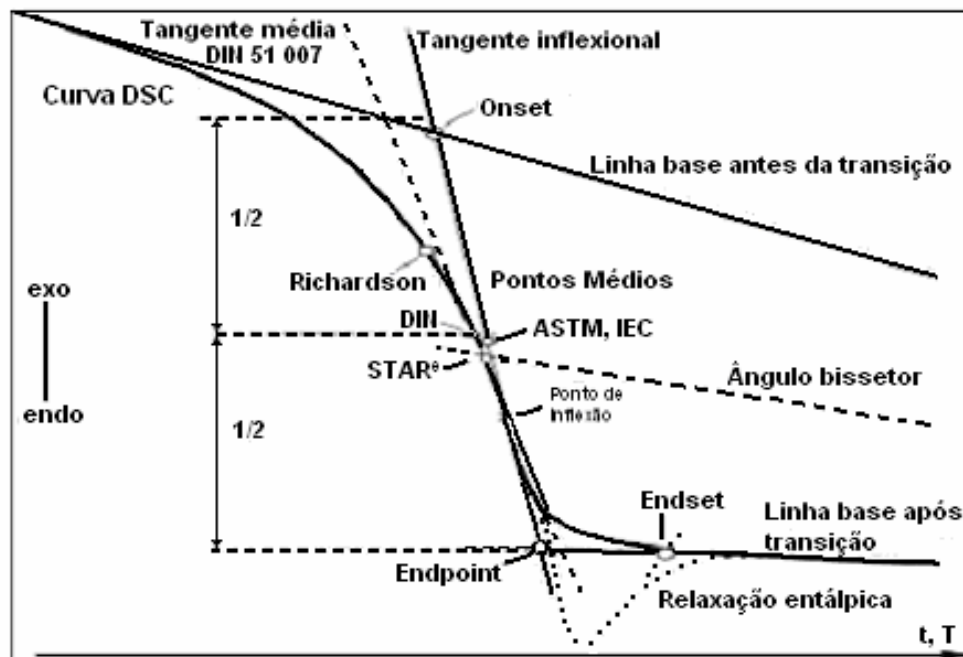


Figura 30 - Métodos para se determinar a Tg em uma curva de DSC.

### 3.2.1.2.2.1.2.

#### Ponto médio ASTM (ASTM International Standards Worldwide)

O ponto médio ASTM é obtido pela interseção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau (“step”) e da tangente traçada pelo ponto de inflexão. A altura do degrau se define como a distância vertical entre o “Onset” e o “Endpoint”.

### 3.2.1.2.2.1.3.

#### Ponto médio DIN (Deutsches Institut für Normung e. V.)

O ponto médio DIN é definido como o ponto de interseção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau e da curva de medida. A altura do degrau é a distância vertical entre os pontos de interseção da tangente traçada pelo ponto médio e as linhas base da curva medida, antes e depois da transição vítrea. A tangente do ponto médio de determina de forma iterativa.



#### **3.2.1.2.2.1.4.**

##### **Ponto Onset**

O ponto Onset é determinado pela interseção da linha base antes da transição com a tangente traçada pelo ponto de inflexão. Este ponto é o utilizado pelo (Dimat/Dimci/Inmetro) para determinar a Tg e também foi o método utilizado nos trabalhos pesquisados sobre Tg de materiais orgânicos (pequenas moléculas).

#### **3.2.2.**

##### **Caracterização eletroquímica**

#### **3.2.2.1.**

##### **Medidas de voltametria cíclica**

Para realizar as medidas de voltametria cíclica foi utilizado o equipamento da Analyser modelo Cv 50W, pertencente ao Departamento de Química da PUC-Rio. Para realizar as medidas utilizamos um sistema de três eletrodos: um de trabalho (grafite ou ouro), um de referência (prata cloreto de prata) e um contra eletrodo de platina. O sistema fica imerso em uma solução de KCl 0,1 mol/l. A escolha da solução de KCl como eletrólito, foi definida pelo fato que solventes orgânicos atacam os filmes orgânicos.

As varreduras foram feitas na direção positiva, os intervalos de varredura, velocidade de varredura e sensibilidade variavam em virtude do material estudado, geralmente entre -2,0 V - 2,0 V, 50 a 100 mV/s e 100 a 50 mA.

Os potenciais de oxidação (Eox) são obtidos pela interseção de duas tangentes traçadas ao pico de oxidação no voltamograma. A reversibilidade do processo (a mesma carga elétrica na oxidação e na redução) é um indicio que não ocorreu degradação eletroquímica e o potencial de oxidação pode ser relacionado à ionização.

Na Figura 31 é apresentado um ciclovoltamograma, onde foi obtido o nível de HOMO para o Alq<sub>3</sub>. Na Tabela 3 apresentamos os valores de HOMO e LUMO para o Alq<sub>3</sub> encontrados na literatura (eV):

Tabela 3 - Valores encontrados na literatura para os níveis HOMO e LUMO para o Alq<sub>3</sub>.

Ref.	4	5,	6	7	8	9	10	11	Medido
HOMO (eV)	6,0	5,6	5,6	6,6	5,7	5,7	5,7	5,8	5,66
LUMO (eV)	3,0	2,9	2,8	3,4	3,2	3,0	3,0	3,1	2,76

O valor encontrado está em acordo com os obtidos por outros autores com outras técnicas. Um dado importante a ser frisado é o fato que a faixa de varredura é duas vezes maior que a permitida para a combinação de eletrodo de grafite com solução de KCl 0,1 mol. Em condições normais a faixa de tensão utilizada seria restrita a -1 V a 1 V. Mas com a deposição de um filme fino, o qual queremos investigar, orgânico na superfície do eletrodo de grafite, foi possível modificá-lo e utilizarmos uma faixa maior de varredura.

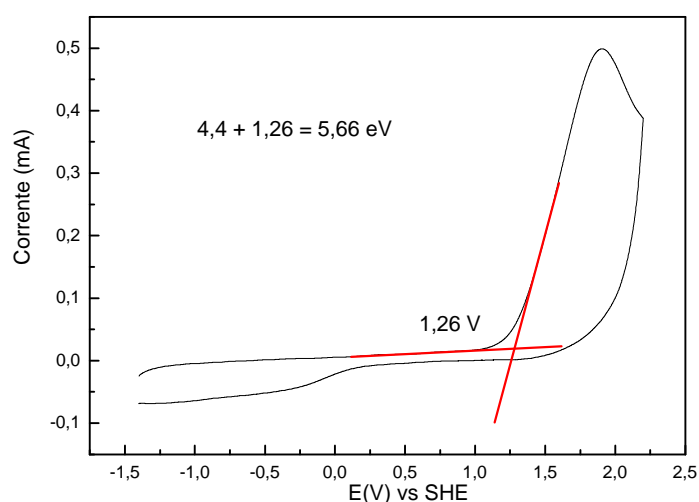


Figura 31 - Ciclovoltamograma, obtido para o Alq<sub>3</sub> em forma de filme sobre eletrodo de grafite.

### **3.2.3.**

#### **Dispositivos orgânicos**

##### **3.2.3.1.**

#### **Medidas elétricas**

As medidas elétricas são fundamentais para se caracterizar OLEDs, que são diodos de semicondutores orgânicos. Sendo assim se faz necessário caracterizar suas propriedades elétricas. Além de se observar o processo retificador das heterojunções orgânicas a obtenção das curvas J-V podem fornecer informações a respeito dos processos de injeção e transporte de cargas. Para obter estas informações é necessário obter o gráfico J-V e para tal utilizamos uma fonte Keithley modelo 2240 que é programada por um computador para controlamos a tensão aplicada e simultaneamente realizar a medição da corrente gerada no dispositivo. Tanto as medidas dos espectros de espectro de EL e as medidas de irradiância podem ser obtidas simultaneamente com esta medida.

##### **3.2.3.2.**

#### **Medidas de irradiância**

A irradiância, fluxo de energia que atravessa uma superfície por unidade de área, foi medida nos dispositivos fabricados utilizando um radiômetro/fotômetro da United Detector Technology (UDT) modelo 350 ligado ao um computador que controla e armazenas os dados. Para realizar esta medida assumimos que a superfície de emissão do OLED é Lambertiana (emite a luz com a mesma luminância em todas as direções).

### **3.2.3.3.**

#### **Medidas de espectro de emissão**

Quando se produz um dispositivo eletroluminescente é primordial realizar uma análise espectral da luz emitida. Para isto utilizamos um espectrofluorímetro descrito na seção 3.2.1.1.2, que foi o mesmo utilizado para se obter os espectros de emissão dos filmes orgânicos. Neste caso o dispositivo é colocado em frente ao detector do fluorímetro e conectado a fonte de tensão. É possível obter o espectro de emissão em conjunto com as curvas J-V.

### **3.3.**

#### **Preparação dos substratos de ITO**

##### **3.3.1.**

#### **Litografia dos substratos de ITO**

Os OLEDs são preparados com uma heterojunção depositada entre dois contatos, sendo um contato metálico e outro de ITO. Com isso se torna interessante a confecção de padrões de ITO sobre os substratos de vidro, isso tanto para o controle da região de emissão quanto para evitar curtos circuitos nos dispositivos. Assim utilizamos um método simples para a obtenção de dispositivos voltados para caracterização optoeletrônica e uma metodologia mais apurada para obter padrões mais sofisticados.

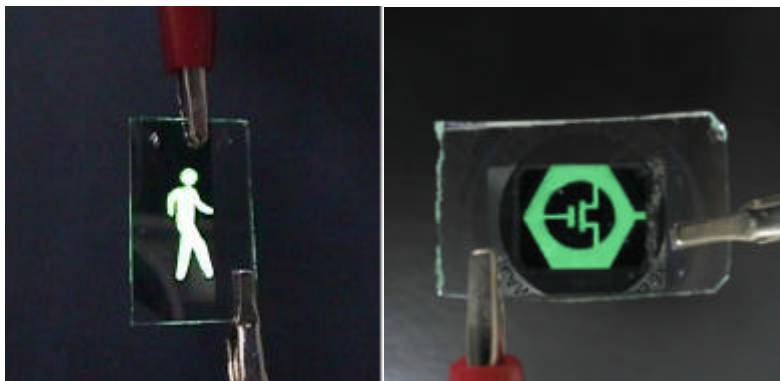


Figura 32 - OLEDs com ITO litografado para obtenção de padrões especiais.

Para a obtenção de um padrão de OLEDs para caracterizações optamos por um processo simples e rápido que consiste em:

- i. Limpeza do substrato de ITO;
- ii. Proteção da área a não ser atacada com fita isolante;
- iii. Cobrir o substrato com uma suspensão de pó de zinco com água;
- iv. Ataque químico com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 50%;
- v. Imersão em água para remoção da pasta + ácido (a ação do ácido sobre o zinco e o ITO forma sais de Índio que são solúveis em água);
- vi. Remoção com acetona de eventuais resquícios de resina provenientes da fita isolante;
- vii. Realização da limpeza completa do substrato.

Após o processo descrito acima o substrato está pronto para ser utilizado para a confecção dos dispositivos. Neste caso o padrão utilizado é o mostrado da na Figura 33. Nesta figura é possível observar faixas horizontais e uma vertical, as verticais serão os OLEDs e a horizontal servem de base para o filme de Al, este artifício é utilizado para evitar uma degradação no filme de Al pela pressão dos contatos elétricos.

Quando se faz necessária à criação de padrões mais complexos, utilizamos ao invés de fita isolante uma resina fotossensível (um polímero

que se monomeriza com a ação de luz ultravioleta) que possibilita a criação de padrões com mais detalhes, fotolitografia.

Neste processo a resina é depositada sobre um substrato de ITO, com a técnica de “*spin coating*”. Após a deposição, uma folha de transparência com um padrão desejado é colocada sobre o substrato já com a resina. Em seguida o conjunto recebe um tratamento com luz ultravioleta por alguns segundos, onde a parte protegida não sofre a ação da luz. A parte desprotegida sofre uma degradação e é facilmente retirada com a ação de uma solução reveladora e acetona. Após este processo o conjunto é secado em estufa. Com o fim desse processo o substrato sofre o ataque químico e limpeza final, já com o padrão desejado.

Para este trabalho, utilizamos substratos de vidro recoberto com filmes finos de ITO produzidos pela *Asahi Company*, Japão, com as seguintes características: espessura de 168 nm, resistência de folhas 8,1  $\Omega/$  e transmitância de 88, 5% no visível (em 550 nm).

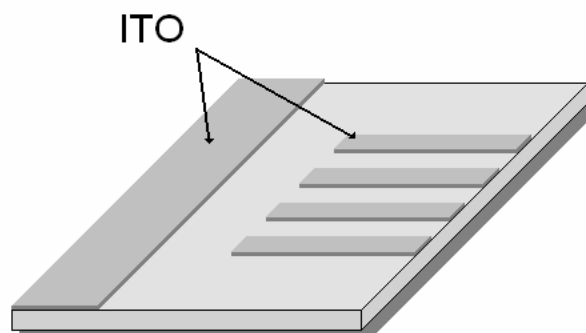


Figura 33 - Substrato com o ITO litografado. Padrão para fabricação de OLEDs para caracterização.

### 3.3.2.

#### Limpeza dos substratos

Os substratos devem estar com a superfície suficientemente limpa para não haver perdas de adesão entre o substrato e o material depositado, bem como para que não haja contaminação prejudicial ao funcionamento dos dispositivos. Para assegurar a qualidade do substrato procede-se com o seguinte método de limpeza:

1 - Utilização de luvas para evitar a contaminação do substrato pelas impurezas nas mãos (gordura e partículas);

2 - Desengorduramento da superfície do substrato: podem ser utilizados desengraxantes como éter de petróleo e tricloro etileno. Para isto coloca-se o substrato entre dois tecidos, próprios para limpeza e embebidos em éter, esfregando-se os tecidos sobre as superfícies do substrato;

3 - Remoção do éter de petróleo: após a etapa 2, é necessário a remoção do éter, o que é feito imergindo-se os substratos em um béquer contendo água destilada e detergente neutro Extran MA 02 fabricado pela MERCK e aquecendo-se até a temperatura de ebulição da solução. Em seguida, substitui-se a solução de água destilada e detergente por água destilada pura até que não haja mais a formação de espuma, ou seja, até que não haja mais detergente na água. Feito isso, a água é aquecida novamente até a ebulição e deixada esfriar;

4 - Imersão dos substratos em álcool isopropílico e agitação ultra-sônica: visando eliminar quaisquer partículas que porventura ainda estejam sobre o substrato, retira-se a água destilada, coloca-se álcool isopropílico e leva-se ao agitador ultra-sônico por 10 minutos;

5 - Imersão em água deionizada, aquecimento e agitação ultra-sônica: após a etapa 4, remove-se o álcool isopropílico, adiciona-se água deionizada, aquece-se até a temperatura de ebulição e leva-se, em seguida, ao agitador ultra-sônico por 10 minutos, para a retirada de impurezas iônicas da superfície do substrato;

6 - Secagem dos substratos: finda a etapa 5, resta somente secar os substratos, o que é feito dispondo-os obliquamente nas bordas de uma placa de Petri e levando-se a placa à estufa a 373 K pelo tempo necessário à secagem (5 minutos). Após este tempo, os substratos estão prontos para serem utilizados.

**3.4.****Referências bibliográficas do capítulo 3**

- 
- [1] L. Eckertová, Physics of Thin Films, (2<sup>nd</sup> ed, Plenum Press, NY, 1977).
- [2] J. P. McKlevey, Solid State and Semiconductor Physics, Harpers & Row, NY, 1966.
- [3] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy (Plenum Press, NY, 1999)
- [4] Zhijun Wu et.al. Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) L49.
- [5] T. A. Hopkins et al. Chem. Mater. 8 (1996) 344.
- [6] Masaki Yamaguchi e Takao Nagano, Thin Solid Films 363 (2000) 21.
- [7] WenBao Gao et al. Synth. Met. 137 (2003) 1529.
- [8] M. Bem Khaligfa, D. Vaufrey e J. Tardy, Organic Electronics, 5 (2004) 187.
- [9] S. M. Tadayyon et al. Organic Electronics, 5 (2004) 157.
- [10] Junqing Zhao et al. Synth. Met., 114 (2000) 251.
- [11] S. Barth et al. Synthetic Metals 111 - 112 (2000) 327.