

Estudos de degradação de OLEDs com o emprego da espectrometria de massa e fluorescência resolvida no tempo

*Walter Ricardo Brito¹(PG), Welber Gianini²(PQ), Marcos Cremona³(PQ), Maria Luiza Miranda Rocco¹(PQ)

*gor_10800@yahoo.com

¹ Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

³ Instituto Nacional de Metrologia, Rio de Janeiro

Palavras-Chave: OLEDs, materiais eletroluminescentes, diodos orgânicos, degradação de OLEDs.

Introdução

A compreensão dos mecanismos de degradação inerentes à própria natureza do funcionamento de dispositivos emissores de luz (OLED – *Organic Light Emitted Diode*) é de importância vital na elaboração e desenho de dispositivos com tempos de vida mais longos^{1,2,3}, assim como na inter-relação destes processos com fatores ambientais, tais como: umidade, temperatura, entre outros.

Estudos recentes realizados com as técnicas de fotoabsorção e de fotoemissão através de diferentes bordas de absorção discutem a fotodegradação de filmes finos de Alq₃ (tris-(8-hidróxidoquinolina)) expostos à radiação visível e UV para diferentes tempos de irradiação e mostram claras evidências de processos de degradação molecular em ligações químicas comprometidas com o mecanismo de emissão de luz no dispositivo^{4,5}. Estes processos de degradação diminuem a eficiência do OLED em termos de luminescência e tempo de vida do dispositivo.

Sendo o Alq₃ um dos materiais eletroluminescentes mais amplamente estudados, realizamos estudos com o emprego da espectrometria de massa e a fluorescência resolvida no tempo em dispositivos, onde o Alq₃ constitui a camada eletroluminescente. Tanto os dispositivos como os filmes foram crescidos no Laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da PUC-Rio. As medidas de fluorescência foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular do Departamento de Física da PUC-Rio e as de espectrometria de massa no Laboratório de Química de Superfícies, do Departamento de Físico-Química da UFRJ.

Resultados e Discussão

O esquema da estrutura do OLED utilizado no presente estudo é mostrado na Figura 1. Este dispositivo é do tipo heterojunção, onde o catodo é um filme de alumínio de 600 Å, o Alq₃ constitui a camada eletroluminescente (CEL) de 450 Å, em seguida tem-se um material transportador de buracos (CTB), neste caso o N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difênil-1,1'-

bifenil-4,4'-diamina, conhecido como NPB, de 200 Å e como anodo um filme de óxido de estanho dopado com índio (ITO), que é depositado sobre um substrato de vidro, adquirido comercialmente. Os filmes foram depositados por evaporação térmica resistiva na seguinte ordem: NPB, Alq₃, Al, em um sistema de alto-vácuo da LEYBOLD, modelo UNIVEX 300 com pressão da ordem de 10⁻⁷ mbar.

O OLED foi fixado mediante um suporte de teflon ao manipulador de amostras da câmara de ultra-alto vácuo e através de passantes elétricos conectado a um sistema de alimentação elétrico externo, que pode controlar até 8 dispositivos sem a necessidade de quebrar o vácuo, o que representa uma grande economia de recursos e tempo.

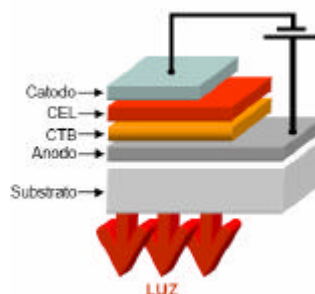
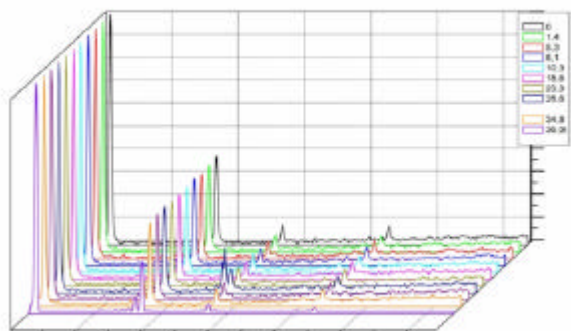


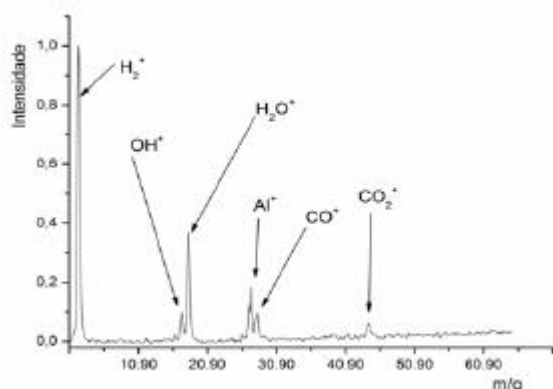
Figura 1. Estrutura de um OLED tipo heterojunção⁵.

Os espectros de massa foram adquiridos mediante o emprego de um espectrômetro de massa do tipo quadrupolo (RGA 200, SRS), tendo sido utilizado o multiplicador de elétrons como sistema de detecção. Os espectros de massa obtidos são apresentados em 3D para cada voltagem aplicada nas Figuras 2a e 2b, onde os íons de maior interesse foram identificados. Este estudo permite se fazer uma correlação entre o incremento das voltagens aplicadas e as espécies que são desorvidas do OLED em funcionamento. São detectados em determinadas condições íons, como por exemplo o Al⁺ em 28,6 V, que não aparecem em voltagens inferiores, os quais podem estar relacionados a diversas causas, entre elas à saída de íons de alumínio provenientes do catodo ou da estrutura molecular do Alq₃. O passo seguinte consistirá no

estudo de dispositivos que possuam outro material como catodo, como por exemplo magnésio ou prata.



a)



b)

Figura 2. a) Espectros de massa obtidos para cada voltagem aplicada. b) Picos identificados para 28,6 V.

Na Figura 3 é plotada a área do pico de água em função das voltagens utilizadas.

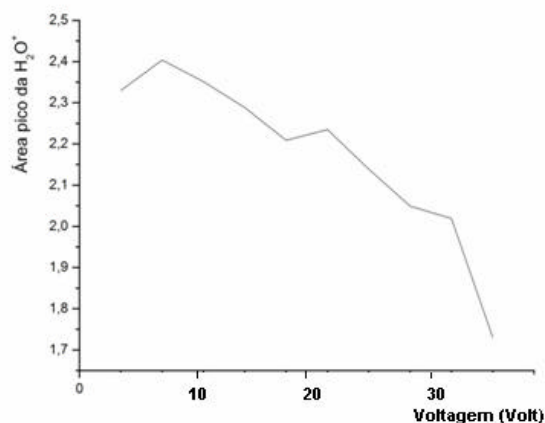


Figura 3. Gráfico da área do pico de H_2O em função das voltagens aplicadas.

É significativo apreciar que a área do pico de água diminui drasticamente com o aumento da voltagem aplicada. Este dado é importante se levarmos em conta dados da literatura que mostram a formação de bolhas microscópicas no interior do dispositivo^{6,7}, logo após um determinado período de funcionamento, devido principalmente à saída de água, que pode ter sido absorvida durante o período de fabricação do dispositivo ou por exposição ao ambiente. Em nosso trabalho, procuramos diminuir estes efeitos ambientais, conservando os dispositivos em atmosfera inerte.

Numa segunda etapa, foi realizado um estudo da fotodegradação de Alq_3 depositado sobre um substrato de silício com 800 Å de espessura. Estes filmes foram irradiados em diferentes tempos com lâmpada comercial de UV e logo após analisados os tempos de vida da fluorescência mediante a técnica de fluorescência resolvida no tempo. Para as medidas de fluorescência o equipamento utilizado foi um fluorímetro IBH-Jobin-Yvon com Led Laser de 410 nm e pulso com largura de 200 ns.

Na Figura 4, são comparadas as curvas de decaimentos para cada tempo de exposição do filme à radiação UV e na Tabela 1 são expostos os respectivos tempos.

Tempo de exposição (horas)	0	1	2	3	4	5
Tempo de vida (ns)	4,954	3,414	2,789	2,544	2,356	1,477

Tabela 1. Tempos de vida calculados.

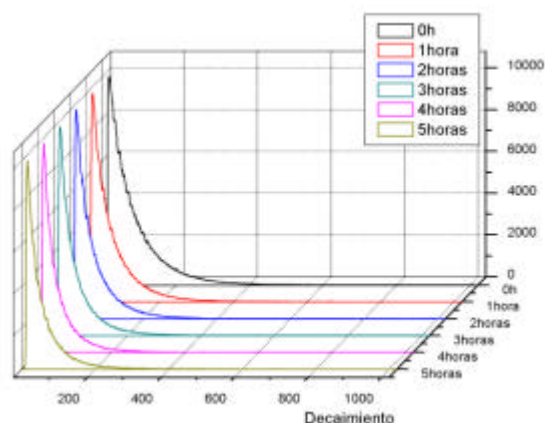


Figura 4. Curva de decaimento para cada tempo de exposição do filme de Alq_3 à radiação UV.

Observamos uma diminuição progressiva nos tempos de vida da fluorescência ao aumentar o tempo de exposição à radiação UV do filme de Alq_3 . Este resultado mostra que existe um efeito da radiação UV no filme, o qual pode se traduzir numa diminuição da propriedade eletroluminescente do material, que deve repercutir na eficiência do OLED. Neste sentido, a

criação de mecanismos de proteção ou isolamento do filme poderia diminuir este efeito^{8,9}. Estes estudos podem ser aplicados em outros materiais com propriedades eletroluminescentes e candidatos para ser empregados como camada emissora de luz em OLEDs.

Conclusões

Estudos de fotodegradação de OLEDs foram realizados através de espectrometria de massa com o emprego de um espectrômetro quadrupolar e fluorescência resolvida no tempo. O íon Al^+ foi detectado somente a partir de 28,6 V de tensão aplicada, e pode estar relacionado à saída de íons de alumínio provenientes do catodo ou da estrutura molecular do Alq_3 . A área do pico de água foi monitorada, diminuindo drasticamente com o aumento da voltagem aplicada, que está de acordo com a formação de bolhas microscópicas no interior do dispositivo, logo após funcionamento, devido principalmente à saída de água.

Medidas de fluorescência resolvida no tempo em filmes de Alq_3 , expostos à luz UV em diferentes intervalos de tempo, expõem o caráter progressivo do efeito desta radiação no filme, que mostra uma diminuição do tempo de vida da fluorescência, o que influi no desempenho do material, sendo utilizado como camada emissora de luz no OLED. Pode-se destacar a importância da realização futura deste estudo na investigação de outros materiais com propriedades eletroluminescentes e possíveis candidatos para serem utilizados como camada emissora de luz em OLEDs.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, RENAMI.

¹ Ke, L.; Chua, S.; Zhang, K.; Yakovlev N. Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 12, 25. **2002**, 2195.

² N. Tanaka et al, Synt. Metals **121**, 1745 **2001**.

³ Aziz HAny M., Intrinsic degradation mechanism in tris(8-hydroxyquinolato) aluminum-based organic light emitting devices. Doctorate Thesis, McMaster University. **1999**.

⁴ Sousa E. A., Tese de Mestrado, IQ/UFRJ. **2005**.

⁵ G. Quirino, Welber, Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio. **2006**.

⁶ L. S. Liao; J. He, X. Zhou, M. Lu; Z. H. Xiong; Z. B. Deng; and X.

⁷ Y. Hou; S. T. Lee, J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 5, 1. **2000**, 2386.

⁸ Ghosh, A. P.; Gerenser, L. J.; Jarman, C. M.; Fornalik, J. E. Appl. Phys. Lett. **2005**, 86, 223503

⁹ Ishii, M.; Taga, Y. Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 18, 6. **2002**. 3430.