# FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE OLEDs

W.G. Quirino<sup>1</sup>; E.A. Sousa<sup>2</sup>; L. Baptista<sup>2</sup>; C. Legnani<sup>1</sup>; M. Cremona<sup>1</sup>; G.V. Mota<sup>2</sup>; D.E. Weibel<sup>2</sup>; M.L.M. Rocco<sup>2\*</sup>
<sup>1</sup>Departamento de Física - Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ
<sup>2</sup>Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ

Recebido: 06 de junho, 2005; Revisado: 20 de fevereiro, 2006

Palavras-chave: Dispositivos Eletroluminescentes Orgânicos, Fotodegradação, Espectroscopia de Fotoabsorção

#### RESUMO

Estudos de fotoabsorção e de fotodegradação para o aluminato de tris-8-hidroxiquinolina (Alq<sub>3</sub>) foram realizados nas bordas 1s do carbono, do nitrogênio e do oxigênio, utilizando radiação síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os resultados indicam quebra preferencial da ligação C-N e perda de nitrogênio do material. Foi constatada também evidência da quebra da ligação C-O. A perda de N (e também de O) provavelmente interrompe a condução de carga na molécula, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo.

#### ABSTRACT

Photoabsorption and photodegradation studies have been performed in tris-(8, hydroxyquinoline) aluminum (Alq3) using synchrotron radiation at the carbon, nitrogen and oxygen 1s-edges. Both studies were performed at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS), using the SGM beam line. The results suggest a preferential bond breaking of the C-N bond and loss of nitrogen from the material. Evidence for the C-O bond breaking was also observed. The loss of N (and also of O) probably interrupts the charge conduction in the molecule by breaking the conjugated  $\pi$  system, and consequently leads to the failure of the device.

# 1. INTRODUÇÃO

Dispositivos Eletroluminescentes Orgânicos (OLEDs) estão se tornando dispositivos optoeletrônicos cada vez mais atraentes, devido principalmente ao seu potencial para a produção de displays planos e finos utilizados na construção de telas de computadores, televisores, celulares e a uma série de outras aplicações [1]. Ao selecionar um emissor adequado, é possível produzir emissão de luz cobrindo praticamente toda a região do espectro visível. Dessa forma, diferentes materiais orgânicos eletroluminescentes têm sido investigados nos últimos anos com o objetivo de produzir dispositivos emissores. Estes LEDs orgânicos, chamados de OLEDs, possuem uma estrutura semelhante àquela de inorgânico um LED

convencional, como um diodo de GaAs. Basicamente, ela consiste de um substrato de vidro coberto com óxido de índio-estanho (ITO), sobre o qual se deposita um transportador de buracos, como por exemplo o N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-

diamina (TPD) e uma camada eletroluminescente, geralmente o aluminato de tris-8-hidroxiquinolina (Alq<sub>3</sub>), como a parte "ativa" do dispositivo. O ITO forma o anodo transparente injetor de buracos, enquanto um material de baixa função trabalho, como por exemplo Al ou Mg, é usado como catodo para injetar os elétrons. Como no caso dos LEDs convencionais, sugere-se que a luminescência nestes sistemas seja gerada pela recombinação elétron-buraco [2-4].

Mais recentemente, complexos de terras raras [5-7] foram empregados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, possuindo principalmente as seguintes vantagens:

- (i) elevada eficiência quântica, quando comparada com a de outros materiais;
- (ii) a emissão de bandas estreitas pelos íons de terras raras é bastante adequada para a fabricação de displays multicoloridos.

Apesar da importância do estudo da estrutura eletrônica destes dispositivos para a compreensão do seu princípio de operação, poucos trabalhos podem ser encontrados na literatura [8,9]. Além disso, apesar dos OLEDs possuírem maior eficiência quântica que os LEDs inorgânicos e fornecerem a desejada luminescência azul, eles apresentam um tempo de vida operacional muito inferior. Tipicamente, este cai para 50% do valor inicial em aproximadamente 1000 horas. Este fato constitui uma limitação intrínseca destes dispositivos e ainda hoje os mecanismos de degradação envolvidos não são totalmente compreendidos.

Um aspecto adicional e extremamente importante relacionado à estabilidade de operação dos OLEDs consiste na sua resistência à radiação proveniente do ambiente, como a intensa luz solar. Novamente, poucos dados são disponíveis na literatura.

Dessa forma, como parte de um estudo sistemático da estrutura eletrônica e com o objetivo de simular a fotodegradação de materiais orgânicos utilizados na

<sup>\*</sup> luiza@iq.ufrj.br

fabricação de OLEDs, filmes moleculares foram irradiados com luz síncrotron e estudados por meio das técnicas espectroscópicas NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure), UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) e XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy). Neste trabalho, serão apresentados e discutidos os dados de NEXAFS obtidos nas bordas 1s do carbono, do nitrogênio e do oxigênio para o Alq<sub>3</sub>, depositado como filme fino sobre um substrato de vidro recoberto com ITO. A fotodegradação foi realizada trabalhando-se com luz síncrotron não-monocromática (ordem zero), a fim de se estudar o processo de degradação induzido pela

exposição deste material à intensa radiação luminosa.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

O filme de Alq<sub>3</sub> foi depositado sobre um substrato de vidro recoberto com ITO por meio da técnica de evaporação a vácuo e por aquecimento resistivo. A deposição foi feita no Laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da Pontificia Universidade Católica (PUC-RJ). O sistema de deposição é composto de uma câmara ligada a duas bombas de vácuo (uma bomba mecânica e uma bomba turbomolecular), uma fonte de corrente e uma microbalança de quartzo, que é utilizada para acompanhar a taxa de deposição como também medir a espessura do filme. A pressão necessária para que a deposição possa ocorrer situa-se na faixa de 1x10<sup>-5</sup> a 9 x 10<sup>-6</sup> Torr.

Os resultados de NEXAFS apresentados neste trabalho foram obtidos na linha de luz SGM (250 - 1000 eV) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), cobrindo-se as bordas 1s do carbono (270-330 eV), 1s do nitrogênio (390-440 eV) e 1s do oxigênio (520-540 eV). As medidas foram realizadas em uma câmara de ultra-alto vácuo (UHV), na pressão da ordem de 10<sup>-8</sup> Torr, montada com um analisador de elétrons para estudos de fotoemissão e um manipulador comercial X-Y-Z. Espectros de fotoabsorção foram obtidos por meio do monitoramento da corrente total de elétrons na amostra (TEY - "Total Electron Yield"). Neste método, o feixe de fótons (luz síncrotron) atravessa primeiramente uma grade de ouro, e em seguida incide na amostra, obtendo-se simultaneamente a corrente  $I_0$ , que monitora a queda do fluxo de fótons e a corrente da amostra, I. A razão I/I<sub>0</sub> fornece o espectro de NEXAFS na forma de um gráfico, no qual plota-se intensidade  $(I/I_0)$  em função da energia do fóton (eV).

A fotodegradação foi realizada irradiando-se o filme com radiação não-monocromática (ordem zero) por 30 minutos, e medindo-se os espectros de fotoabsorção antes e após irradiação. Dessa forma, foi possível acompanhar a degradação e as principais quebras ocorridas no filme de Alq<sub>3</sub>, devido a sua exposição à intensa radiação luminosa.

# 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de NEXAFS do Alq<sub>3</sub> medido na borda 1s do carbono foi obtido medindo-se a corrente total de

elétrons na amostra (TEY) e cobrindo a faixa de energia de 270 a 330 eV. O espectro é mostrado na Figura 1, e está em ótima concordância com dados da literatura [8]. As primeiras três estruturas, em torno de 285 eV, correspondem a ressonâncias  $\pi^*$ , associadas a transições do elétron 1s do carbono para orbitais nãoocupados (transições C 1s  $\rightarrow \pi^*$ ). Estas atribuições são baseadas em cálculos teóricos realizados para o Alq<sub>3</sub> [9,10], que mostram que:

a) O LUMO ("Lowest Unoccupied Molecular Orbital") do Alq<sub>3</sub> apresenta maior densidade eletrônica no lado piridil do ligante 8-hidroxiquinolina, e dessa forma contém contribuição significativa do átomo de nitrogênio e pequena do átomo de oxigênio.

b) No segundo orbital virtual (LUMO+1), a densidade eletrônica está localizada somente sobre os átomos de carbono do ligante, sem contribuição dos átomos de nitrogênio e oxigênio, indicando uma transição do tipo C 1s  $\rightarrow \pi^*$  do carbono.

c) O terceiro orbital virtual (LUMO+2) contém novamente contribuição dos átomos de nitrogênio e oxigênio.

As bandas largas localizadas em 291 eV e 305 eV, acima do potencial de ionização, podem ser associadas a transições do tipo  $C1s \rightarrow \sigma^*$  [11].



Figura 1 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do carbono do Alq3 degradado, em comparação com o do filme nãodegradado.

O espectro de fotodegradação na borda 1s do carbono foi obtido após exposição da amostra à radiação síncrotron em ordem zero (luz não-monocromática) durante 30 minutos e utilizando fendas de 500 µm (Figura 1). Contudo, na literatura analisada, não há dados de NEXAFS disponíveis para o composto degradado.

A partir da comparação desses espectros, pode-se observar que a exposição do Alq<sub>3</sub> à radiação intensa causa uma mudança muito acentuada no espectro de NEXAFS, principalmente em relação às ressonâncias  $\pi^*$ , mais precisamente em relação à primeira e à terceira estruturas, que praticamente desaparecem do espectro. Essa mudança bem marcante provavelmente está relacionada ao fato de que essas duas transições correspondem à transições de um elétron do caroço para orbitais moleculares desocupados, que contêm forte contribuição do átomo de nitrogênio, conforme obtido de cálculos teóricos [9,10] e discutido anteriormente. Pode-se, dessa forma, concluir que uma vez que essas transições têm suas intensidades alteradas, tem-se indício de que ocorreu perda de nitrogênio (e/ou oxigênio) da amostra. Este é um ponto importante também no que diz respeito ao funcionamento dos dispositivos, pois a perda de nitrogênio e oxigênio da molécula interrompe o sistema  $\pi$  conjugado e a condução de carga, podendo dessa forma levar à perda da luminescência.

Os espectros de fotoabsorção e de fotodegradação do Alq<sub>3</sub> na borda 1s do nitrogênio estão apresentados na Figura 2. O espectro de fotoabsorção apresenta duas estruturas bem definidas, uma em 397 eV e outra em 400 eV, devido às ressonâncias  $\pi$  (transições N1s  $\rightarrow \pi^*$ ). A diferença de energia entre essas duas transições é de 3 eV. Esse resultado está em excelente concordância com dados da literatura [8].



Figura 2 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do nitrogênio do Alq3 (degradado e não-degradado).

O espectro do filme degradado foi obtido com um tempo de exposição à radiação síncrotron (luz nãomonocromática), em ordem zero, de 30 minutos. O espectro de fotodegradação apresenta claramente uma forte diminuição na intensidade do pico relativo a primeira ressonância  $\pi^*$ , pico em 397 eV, e praticamente o total desaparecimento da ressonância localizada em 400 eV. Este resultado mostra que a perda da luminescência e portanto do desempenho do OLED pode estar relacionada em parte à perda de nitrogênio da molécula de Alq<sub>3</sub>, uma vez que o nitrogênio é um dos responsáveis direto pelo transporte de carga, pois participa amplamente dos orbitais não ocupados (LUMO, LUMO+2, LUMO+3) do Alg<sub>3</sub>, conforme discutido anteriormente [9,10]. Este resultado mostra-se também coerente com os dados de NEXAFS obtidos na borda 1s do carbono (Figura 1).

Além disso, o espectro de fotoabsorção na borda 1s do oxigênio foi obtido na faixa de energia de 520 a 540 eV, usando-se fendas de 500 µm. O espectro é mostrado na Figura 3. As transições que aparecem no espectro nas energias de 531 eV, 533 eV e 537 eV podem ser atribuídas a transições do tipo O1s  $\rightarrow \pi^*$ , envolvendo os orbitais virtuais da molécula de Alq3

(LUMO, LUMO+2, LUMO+3) descritos anteriormente [9,10].



#### Figura 3 - Espectro de NEXAFS na borda 1s do oxigênio do Alq3 degradado, em comparação com o do filme nãodegradado.

Quando comparado com o espectro do filme nãodegradado, o espectro obtido apresenta também diferenças marcantes. Observa-se uma forte redução em intensidade para o pico em 531 eV e o total desaparecimento do pico em 537 eV. Este resultado mostra que a perda de luminescência de um OLED que utiliza o Alq<sub>3</sub> como um de seus componentes, pode estar relacionada também à quebra de ligações que contenham o átomo de oxigênio.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a técnica espectroscópica empregada neste trabalho pode ser utilizada para se investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação de compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs. No caso de filmes finos de Alq<sub>3</sub>, os resultados sugerem que a decomposição deste material acontece principalmente pela dissociação de N. Evidência da quebra da ligação C-O também foi constatada. A perda de N (e também de O) provavelmente interrompe a condução de carga na molécula, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo. Os resultados obtidos também confirmam os dados de cálculos teóricos sobre a composição dos orbitais virtuais da molécula de Alq<sub>3</sub>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, LNLS e RENAMI.

## REFERÊNCIAS

1. SHEATS, J.R.; ANTONIADIS, H.; HUESCHEN, M.; LEONARD, W.; MILLER, J.; MOON, R.; ROITMAN, D.; STOCKING, A., *Science* 273 (1996) 884.

- TANG; C.W.; VanSLYKE, S.A., *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- 3. TANG, C.W.; VANSLYKE, S.A.; CHEN, C.H., J. *Appl. Phys.* 65 (1989) 3610.
- KALINÓWSKÍ, J.; CAMAIONI, N.; DI MARCO, P.; FATTORI, V.; MARTELLI, A.; *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 513.
- 5. TAKADA, N.; PENG, J.; MINAMI, N., Synt. Metals 121 (2001) 1745.
- 6. REYES, R.; DA SILVA, C.F.B.; DE BRITO, H.F., CREMONA, M., *Brazilian J. Phys.* 32 (2002) 535.
- REYES, R.; HERING, E.N.; CREMONA, M.; DA SILVA, C.F.B.; BRITO, H.F.; ACHETE, C.A., *Thin* Solid Films 420-421 (2002) 23-29.
- TREUSCH, R.; HIMPSEL, F.J.; KAKAR, S.; TERMINELLO LJ, HESKE C, VAN BUUREN T., DINH, V.V.; LEE, H.W.; PAKBAZ, K.; FOX, G.; JIMENEZ, I., J. Appl. Phys. 86 (1999) 88.
- CURIONI, A.; ANDREONI, W.; TREUSCH, R.; HIMPSEL, F.J.; HASKAL, E.; SEIDLER, P.; HESKE, C.; KAKAR, S.; VAN BUUREN, T.; TERMINELLO, L.J., Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1575.
- SOUSA, E.A., Caracterização de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) através da espectroscopia de fotoemissão (UPS e XPS) e da espectroscopia de fotoabsorção (NEXAFS), Tese de Mestrado, IQ/UFRJ, 2005.
- 11. STÖHR, J., *Nexafs Spectroscopy*, Springer Verlag, Nova Iorque, 1992.