

# Fabricación y caracterización de películas delgadas de $Alq_3$

R. P. Adames<sup>1</sup>, J. A. Segura<sup>2</sup>, D.P. Gómez<sup>3</sup> y  
A. M. Ardila<sup>4</sup>

Recepción: 06-05-2013, Aceptación: 29-04-2014, En línea: 01-07-2014

PACS:73.55.k2, 7855.-m, 06.60Sx, 07.30.Kf.  
doi:10.17230/ingciencia.10.20.3

---

## Resumen

Películas delgadas de  $Alq_3$  (tris (8-hidroxiquinolato) de aluminio) se depositaron sobre vidrio mediante evaporación térmica con el fin de establecer las tasas de evaporación óptimas para depositar películas entre 30 a 120 nm sobre un sustrato a temperaturas entre 60 y 120°C. Las películas fueron caracterizadas mediante microscopía SEM y perfilometría para comparar el espesor obtenido *in-situ* mediante un cristal de cuarzo; adicionalmente se realizaron medidas de fotoluminiscencia.

**Palabras clave:** película delgada; evaporación térmica; sustrato; caracterización; semiconductor orgánico.

---

<sup>1</sup> Física, rdadamesp@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

<sup>2</sup> Msc. Física, jaasegurabe@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

<sup>3</sup> Física, dipgomezgo@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

<sup>4</sup> Dr. Física, amardilav@unal.edu.co, Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

---

## Fabrication and Characterization of $Alq_3$ Thin Films

---

### Abstract

$Alq_3$  (tris (8-hydroxyquinolate) aluminum) thin films were deposited on glass by thermal evaporation in order to establish the optimal evaporation rates of thin films deposited between 30 to 120nm on a substrate with temperatures between 60 and 120°C. The thin films were characterized by SEM microscopy and perfilometry to compare the obtained thickness *in-situ* by quartz crystals; furthermore photoluminescence measures were made.

**Key words:** thin film; thermal evaporation; substrate; characterization; organic semiconductor.

---

## 1 Introducción

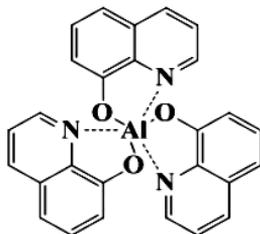
Nuevas tecnologías como las que usan diodos orgánicos emisores de luz OLED's (Organic Light Emitting Diodes) evidencian un gran potencial para reemplazar las LCD's (Liquid Crystal Displays), gracias a sus bajos costos de fabricación, menores temperaturas de procesamiento y que se pueden depositar sobre sustratos flexibles cubriendo grandes áreas[1].

Para la fabricación de un OLED se cuenta con diferentes técnicas dependiendo del tipo de material semiconductor orgánico que se tenga. Si los materiales son poliméricos se suelen fabricar OLED's por *spin coating*, pero si el material es de pequeña molécula se realiza evaporación térmica.

Independiente de la técnica de fabricación de un OLED, la estructura debe contar con al menos un electrodo transparente (para permitir la salida de luz) y capas de materiales semiconductores orgánicos que presenten propiedades transportadoras (de huecos y de electrones) y/o electroluminiscentes.

Uno de los materiales más usados como película electroluminiscente y transportadora de electrones en los OLEDs es el tris(8-hidroxiquinolato) de Aluminio  $Alq_3$ . Este es un semiconductor orgánico de pequeña molécula con fórmula  $Al(C_9H_6NO)_3$ , cuya estructura molecular se ilustra en la Figura 1. En esta molécula el grupo fenoxido forma

los orbitales enlazantes tipo  $\pi$ , con un valor de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) cercano a  $-5,6$  eV, mientras que el grupo piridino forma los orbitales antienlazantes  $\pi^*$ , con un valor de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) cercano a  $-3,1$ eV.[2]



**Figura 1:** Estructura molecular del  $Alq_3$ .

Los iones de  $Al^+$  del  $Alq_3$  con los tres ligantes se convierten en aceptores de electrones, lo que lo convierte en un semiconductor tipo n. Su movilidad de electrones es del orden de  $(2 \pm 2) \times 10^{-5} cm^2/Vs$  y tiene un ancho de banda prohibido ( $E_{gap}$ ) de  $2,5$  eV[2].

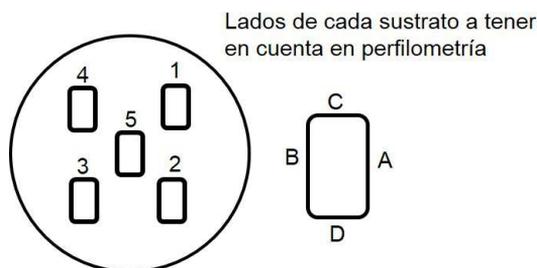
En la fase  $\alpha$  (típicamente emisora) el  $Alq_3$  posee dos isómeros geométricos: el meridional y el facial. Dependiendo las condiciones de evaporación las películas de  $Alq_3$  pueden presentar uno u otro isómero, lo que afecta la luminiscencia del material, haciendo que se varíe su espectro fotoluminiscente entre los  $450$  y  $545$  nm [3][4], es decir, entre azul y cian, lo que afecta la eficiencia del dispositivo OLED.

Además de las condiciones de evaporación, las propiedades electro-luminiscentes del  $Alq_3$  dependen de su espesor, por lo que es importante controlar el crecimiento de las películas depositadas [5]. Por esta razón se montó un medidor de espesores *in-situ* que una vez calibrado permite adecuar y optimizar los parámetros de evaporación de las películas formadas. Para calibrar el sensor de espesores se realizaron medidas de perfilometría y para caracterizar las películas depositadas se realizó microscopía SEM (Scanning Electron Microscopy) y fotoluminiscencia.

## 2 Detalles experimentales

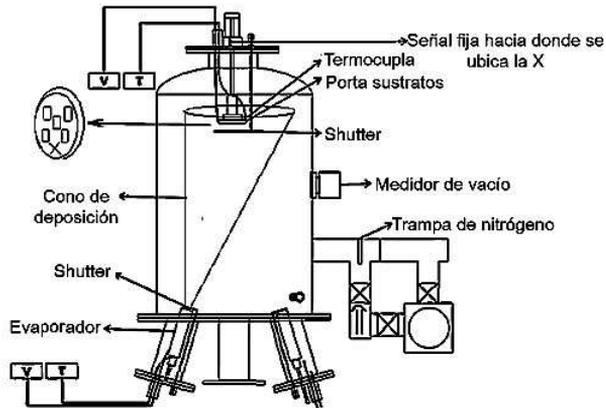
Inicialmente se limpian los sustratos de vidrio y el porta sustratos utilizando una rutina que incluye: lavado con desengrasante y abundante agua, seguido de baños en ultrasonido con agua destilada, acetona y alcohol isopropílico para finalizar con el secado usando nitrógeno gaseoso y calor.

Inmediatamente después de la limpieza se procede a montar los sustratos en el porta sustratos, teniendo en cuenta las posiciones ilustradas en la Figura 2, donde se marcaron los vidrios ubicándolos en sentido de las manecillas del reloj. El cuadro a la derecha de la Figura 2 indica las diferentes posiciones sobre las que se realizó la medida de perfilometría para calcular el espesor.



**Figura 2:** Posición de los vidrios en el porta sustratos.

Una vez en la cámara de evaporación, el porta sustratos se ubica en una posición fija respecto a la celda de evaporación, como se ilustra en la Figura 3, teniendo en cuenta que la marca X del porta sustratos (que señala su dirección respecto al evaporador) debe ir enfrentada al evaporador. De esta forma, los sustratos identificados con los números 1 y 4 quedan más cerca de la celda de evaporación dejando al sustrato 5 en una posición intermedia.



**Figura 3:** Montaje de la cámara empleada.

La evaporación se realizó a una presión de  $10^{-6}$  mbar, con la temperatura del evaporador  $T_{evap}$  entre 280 y 285°C, variando la tasa de evaporación entre 0,5; 1,0 y 1,5 Å/s. La temperatura del sustrato  $T_{sus}$  se mantuvo a 60, 80, 90, 110 y 120°C y los valores predefinidos de espesor de las películas se establecieron en 10, 30, 50, 80, 100 y 120 nm.

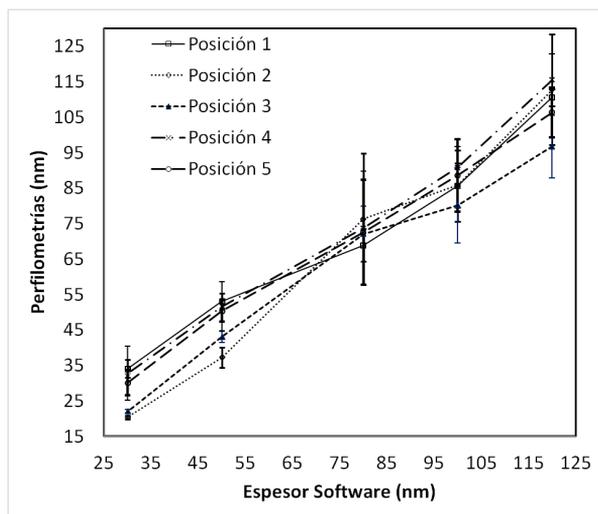
La medición de los espesores se realizó con un perfilómetro Dektak® 150 de la firma Veeco®. El espesor prestablecido se controló durante la deposición de las películas usando un sensor de cuarzo de la firma Sigma Instruments®.

## 2.1 Resultados y Análisis

Para hacer una comparación entre el valor del espesor prestablecido de las películas con el valor real obtenido por perfilometría después de la deposición en alto vacío, se midió el espesor de las películas en los puntos A, B, C y D de cada posición del porta sustratos, como se indica en la Figura 2.

En la Figura 4 se presentan gráficamente los resultados obtenidos teniendo en cuenta los valores de espesor promedio medidos en cada

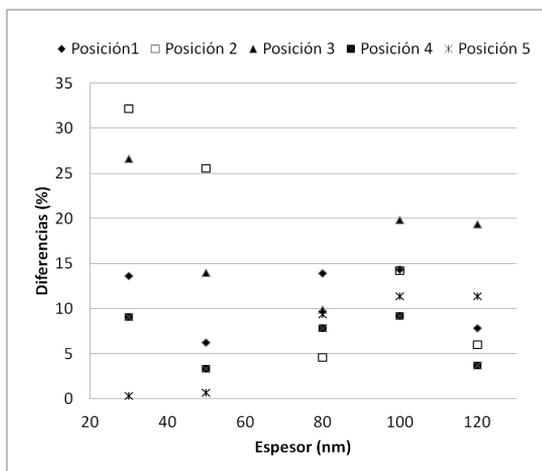
posición, en función de los espesores prestablecidos y controlados con el sensor instalado *in-situ* al interior de la cámara de evaporación.



**Figura 4:** Espesores obtenidos en las perfilometrías en función de los espesores medidos con el sensor *in-situ*.

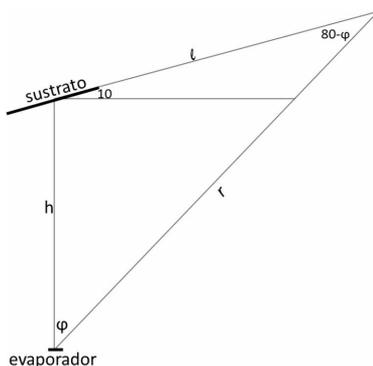
Como podemos observar en la Figura 4 las posiciones que se encuentran más cerca del evaporador (respecto a la señal X), en este caso las posiciones 1, 4 y 5, presentan mejor comportamiento ya que su espesor es más homogéneo y hay mayor coincidencia entre las medidas realizadas por los dos medios.

En la Figura 5, donde se ilustran las diferencias porcentuales entre las medidas del espesor obtenidas por perfilometría y las controladas por el sensor de cuarzo, podemos observar que las mayores diferencias entre espesores se dan en las posiciones 2 y 3 (más alejadas del evaporador) donde se obtienen diferencias superiores al 25%. De esto se puede deducir que el espesor de las películas depositadas en las posiciones 1, 4 y 5, dado por el sensor *in-situ*, se aproxima mejor al valor real. La posición 5 arroja los resultados más confiables con diferencias menores al 5%, mientras las posiciones 1 y 4 presentan diferencias inferiores al 15%.



**Figura 5:** Diferencia porcentual de las medidas del espesor obtenidas entre las perfilometrías y las mediads *in-situ* para cada espesor propuesto.

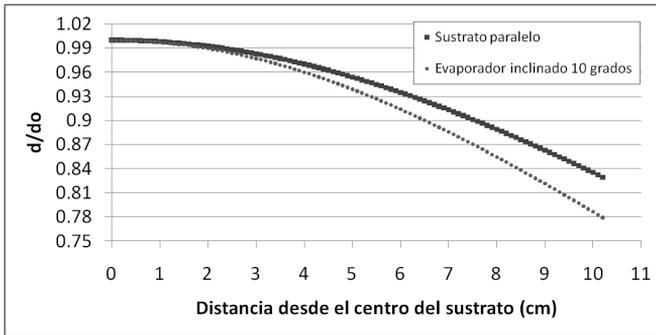
Aunque la posición central del porta sustratos es la 5, se observa un perfil de espesores con diferencias inferiores al 10 % para la línea que une las posiciones 1 – 5 – 4. En la Figura 6 podemos encontrar un esquema de la disposición espacial del porta sustratos respecto al evaporador en el interior de la cámara.



**Figura 6:** Esquema de la ubicación del porta sustratos respecto al evaporador al interior de la cámara de evaporación empleada.

Teniendo en cuenta que el porta sustratos se encuentra inclinado 10 grados respecto al evaporador y asumiendo que la dirección preferencial de crecimiento de las películas se ubica en el centro del porta sustratos (posición 5), se espera que el perfil de espesores varíe respecto al perfil obtenido si se tuviera el porta sustratos paralelo al evaporador.

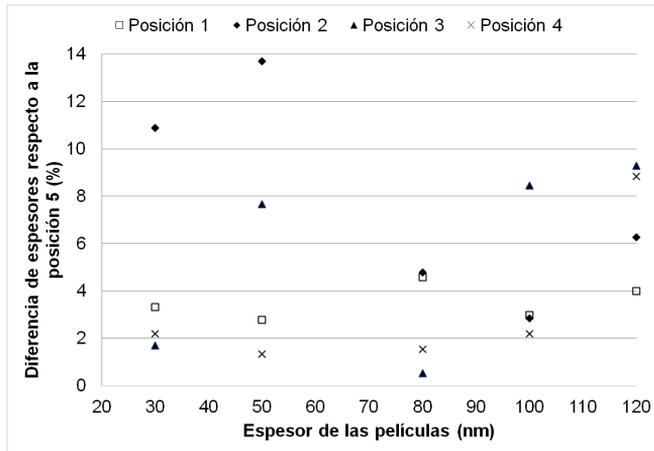
En la Figura 7 se ilustra el perfil de espesores para ambos casos (paralelo e inclinado) en función de la distancia al centro del porta sustratos. Es de esperarse que para un porta sustratos de 2,5 cm de radio la variación del espesor sea menor o igual al 2%. En esta gráfica, el eje vertical  $\frac{d}{d_0}$  representa una razón de espesores, donde  $d_0$  corresponde al espesor esperado justo en la posición central del porta sustratos (dirección preferencial de crecimiento), mientras que  $d$  representa el espesor esperado a ciertas distancias desde el centro del porta muestras.



**Figura 7:** Perfil de espesores esperados para la película depositada considerando la inclinación del porta sustratos respecto al evaporador en función del radio del porta sustratos.

Para las posiciones 1 y 4 de la Figura 8 se obtienen diferencias inferiores a 4,2% salvo para la película de 120 nm, mientras que para las posiciones 2 y 3 se presentan diferencias que van desde 0,4 hasta 13,6%. Esto indica que existe un corrimiento del punto de dirección preferencial de crecimiento de las películas sobre el porta sustratos,

ubicándolo entre la posición 5 y las posiciones 1 y 4. Adicionalmente se estima que la variación tan grande para las posiciones 2 y 3 se produce debido a posibles reflexiones que ocurren cuando las moléculas llegan al porta sustratos, de manera que se depositan en las vecindades de la dirección preferencial, lo que causa un crecimiento inhomogéneo en dichas posiciones.



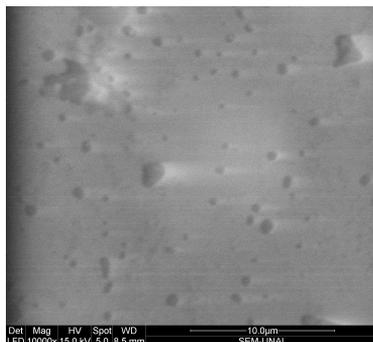
**Figura 8:** Diferencia de espesores obtenidos para las posiciones 1, 2, 3 y 4 respecto a la posición central del portasustratos.

Fijando el espesor en 50 nm y la tasa de evaporación a 1,0 Å/s se varió la temperatura del sustrato  $T_s$ . En la Tabla 1 se recogen los resultados de los espesores obtenidos por perfilometría a diferentes  $T_s$  en cada una de las posiciones.

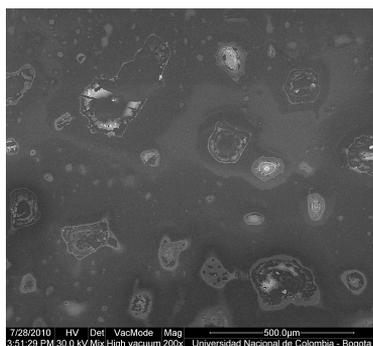
**Tabla 1:** Resultados de perfilometría de las muestras en función de la temperatura del sustrato.

$T_s$ (°C)	Posición 1	Posición 2	Posición 3	Posición 4	Posición 5
60	53,12	37,23	43,02	51,67	59,84
80	52,59	66,92	62,04	57,89	55,50
90	50,98	52,63	64,78	52,70	52,89
110	20,71	12,08	10,51	34,04	30,37
120	10,02	---	---	10,08	11,20

Como se aprecia en la tabla, cuando la  $T_s$  es de  $90^\circ\text{C}$ , los espesores en la mayoría de las posiciones son más homogéneos. Sin embargo, para  $T_s$  por encima de los  $100^\circ\text{C}$  las películas de  $Alq_3$  sufren desorción térmica y las moléculas rebotan al llegar al porta sustratos, lo que limita el crecimiento homogéneo.



**Figura 9:** Análisis SEM para una película de  $Alq_3$  de 50 nm un par de días después de haber sido depositada.

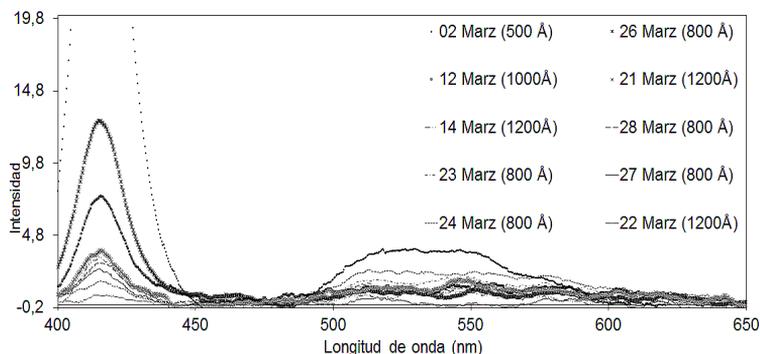


**Figura 10:** Análisis SEM para la misma película de  $Alq_3$  semanas después de haber sido depositada.

Al realizar medidas de microscopía SEM se observa que las películas sufren un gran degradamiento conforme pasa el tiempo. En la Figura 9 se presenta el barrido realizado para una película de 50 nm

un par de días después de haber sido depositada. Aunque las películas se almacenan en empaques individuales con desecante, varios días después de realizado el crecimiento se observa un claro degradamiento. La Figura 10 ilustra el barrido realizado para la misma película un par de semanas después de realizado el crecimiento.

Al realizar medidas de fotoluminiscencia se pudo corroborar el degradamiento que sufren las películas. En la Figura 11 el espectro de fotoluminiscencia presenta dos picos: el primero corresponde a la luz con la que se fotoexcita el material y el segundo corresponde al emitido por el  $Alq_3$ .



**Figura 11:** Espectro fotoluminiscente para distintos espesores de películas de  $Alq_3$  obtenidos días después del crecimiento.

Como se aprecia, conforme pasan los días la intensidad del pico de emisión se reduce, de manera que la degradación del material afecta notablemente su luminiscencia y por ende su eficiencia.

El espectro obtenido es acorde al esperado para el  $Alq_3$ , y la reducción en la intensidad en la emisión sugiere optimizar un adecuado proceso de almacenamiento de las películas previo a las medidas de caracterización. Dicho proceso de almacenamiento se puede realizar en condiciones de vacío o de atmósfera inerte, ya que el carácter orgánico de las películas implica una constante reacción con los elementos del medio que la rodea.

### 3 Conclusiones

Existe una dirección preferencial de crecimiento de las películas de  $Alq_3$  que no se dirige hacia el centro del porta sustratos sino entre la posición 5 (centro) y las posiciones 1 y 4 (más cercanas al evaporador). En estos lugares el crecimiento es más homogéneo y las medidas dadas por el sensor *in-situ* son más confiables.

Para evitar grandes desorciones térmicas y posibilitar que las moléculas no reboten al llegar al portasustratos, éste no debe estar por encima de  $100^\circ\text{C}$  a  $10^{-6}$  mbar. Si se desea depositar películas de 50 nm que exhiban un espesor uniforme a una tasa de evaporación  $1,0 \text{ \AA/s}$ , la temperatura óptima del portasustratos debe ser cercana a  $90^\circ\text{C}$ .

Para obtener mejor intensidad en el espectro fotoluminiscente del  $Alq_3$  se debe contar con un proceso de almacenamiento tal que las películas no se degraden al entrar en contacto con el medio ambiente. Adicional al empaque individual y el desecante, se sugiere almacenamiento en condiciones de vacío o de atmósfera inerte previo y durante las medidas de caracterización.

### Agradecimientos

Los autores de la presente publicación agradecen al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, COLCIENCIAS, por el apoyo brindado mediante la financiación del proyecto de investigación con código 1101-521-28577.

### Referencias

- [1] M. P. Aleksandrova, G. H. Dobrikov, G. D. Kolev, and I. N. Cholakova, "Improvement of the injection efficiency in organic light emitting devices by additional spray deposited hole transporting layer," *Journal of Science and Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 79–83, 2013. [Online]. Available: <http://www.oricpub.com/journal-of-sci-and-eng> 38
- [2] G. F. Acevedo, "Producción y caracterización de capas delgadas de  $Alq_3$ ," *Universidad Nacional de Colombia*, 2009. 39

- [3] N. Salah, S. Habib, and Z. Khan, “Highly Luminescent Material Based on Alq<sub>3</sub>:Ag Nanoparticles,” *Journal of Fluorescence*, vol. 23, pp. 1031–1037, 2013. 39
- [4] A. M. Ardila, H. Y. Valencia, and G. F. Acevedo, “Influencia de los parámetros de depósito en las propiedades ópticas de películas delgadas de Alq<sub>3</sub>,” *Revista Colombiana de Física*, vol. 41, no. 3, pp. 735–738, 2011. [Online]. Available: <http://revcolfis.org/ojs/index.php/rcf/article/viewArticle/43033739>
- [5] H. Y. Valencia, G. F. Acevedo, and A. M. Ardila, “Influencia de la tasa de depósito en las propiedades ópticas de películas delgadas de Alq<sub>3</sub>,” *Revista Colombiana de Física*, vol. 41, no. 2, pp. 1–4, 2009. 39
- [6] I. Gutierrez, “Tratamiento y modificaciones superficiales del acero,” *Universidad de Cadiz*, p. 239, 2009. [Online]. Available: <http://hdl.handle.net/10498/8875>
- [7] S. Noh, C. K. Suman, Y. Hong, and C. Lee, “Carrier conduction mechanism for phosphorescent material doped organic semiconductor,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 3, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/+10.1063/1.3072693>
- [8] J. Park, G. H. Wang, B. Chin, N. Kang, and T. Lee, “Electrophosphorescent devices with solution processible emitter and hole transport layer stack,” *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 1, pp. e38–e41, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173911002410>
- [9] C. J. Huang, C. C. Kang, T. C. Lee, W. R. Chen, and T. H. Meen, “Improving the color purity and efficiency of blue organic light emitting diodes (BOLED) by adding hole blocking layer,” *Journal of Luminescence*, vol. 129, no. 11, pp. 1292–1297, 2009. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002223130900341X>
- [10] R. Podea, J. Ahna, W. Jeonb, T. Parkb, and J. Kwonb, “Eficient red light phosphorescence emission in simple bilayered structure organic devices with fluorescent host phosphorescent guest system,” *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. 1151–1154, 2009.
- [11] W. Jeona, T. Parka, S. Kima, R. Pode, J. Janga, and J. Kwona, “Ideal host guest system in phosphorescent OLEDs,” *Organic Electronics*, vol. 10, no. 2, pp. 240–246, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119908002218>

- [12] I. Park, S. Park, D. Shin, J. Oh, W. Song, and J. Yoon, “Modeling and simulation of electronic and excitonic emission properties in organic host guest systems,” *Organic Electronics*, vol. 11, no. 2, pp. 218–226, 2010. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119909003115>
- [13] Z. B. Wang, M. G. Helander, J. Qiu, D. P. Puzzo, M. T. Greiner, Z. W. Liu, and Z. H. Lu, “Highly simplified phosphorescent organic light emitting diode with  $>20\%$  external quantum efficiency at  $>10000\text{cd/m}^2$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3532844>