

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS PARA SENSORES OPTO-MAGNÉTICOS

Aluno: Rafael Mendes Barbosa dos Santos
Orientador: Marco Cremona

Introdução

Atualmente tornou-se muito importante o uso de displays em equipamentos eletrônicos. Com isso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de desenvolver e estudar estruturas e materiais adequados à criação de fontes luminosas em miniatura bem como componentes fotônicos e optoeletrônicos mais compactos. A optoeletrônica vem se desenvolvendo rápida e constantemente, mostrando ser uma tecnologia estratégica para o progresso tecnológico do país, assim como uma promissora área de investimento internacional. Acompanhando uma crescente evolução dos dispositivos de imagem e percebendo a necessidade de maior leveza, baixa potência, grande ângulo de visão e dispositivos de comunicação manuais portáteis, a indústria de telas planas voltou seu foco para os displays conhecidos como *Organic Light Emitting Diodes* (OLEDs), os diodos orgânicos emissores de luz [1]. Estes dispositivos são feitos de heteroestruturas que consistem de um substrato de vidro sobre o qual são depositadas finas camadas de material orgânico entre dois eletrodos, conforme ilustrado na Fig. 1.

O Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio vem realizando um intenso trabalho de pesquisa nessa nova tecnologia, onde se pode destacar a produção e caracterização de OLEDs [2] e também a produção e caracterização de novos eletrodos que podem ser utilizados na produção de OLEDs, tais como ITO (óxido de índio dopado com estanho) e novos materiais ferro-magnéticos como por exemplo o Fe/B/Si para a produção de OLED com propriedades optico-magnéticas..

Além das atividades de pesquisa, o laboratório LOEM sob orientação do professor Marco Cremona se propõe à formação de recursos humanos, através de bolsas de doutorado, mestrado e iniciação científica. Essa iniciativa tem sido de grande importância e aproveitamento tendo em vista que o aluno de IC tem a oportunidade de entrar em contato com trabalhos científicos e ao mesmo tempo colaborar com as atividades laboratoriais.

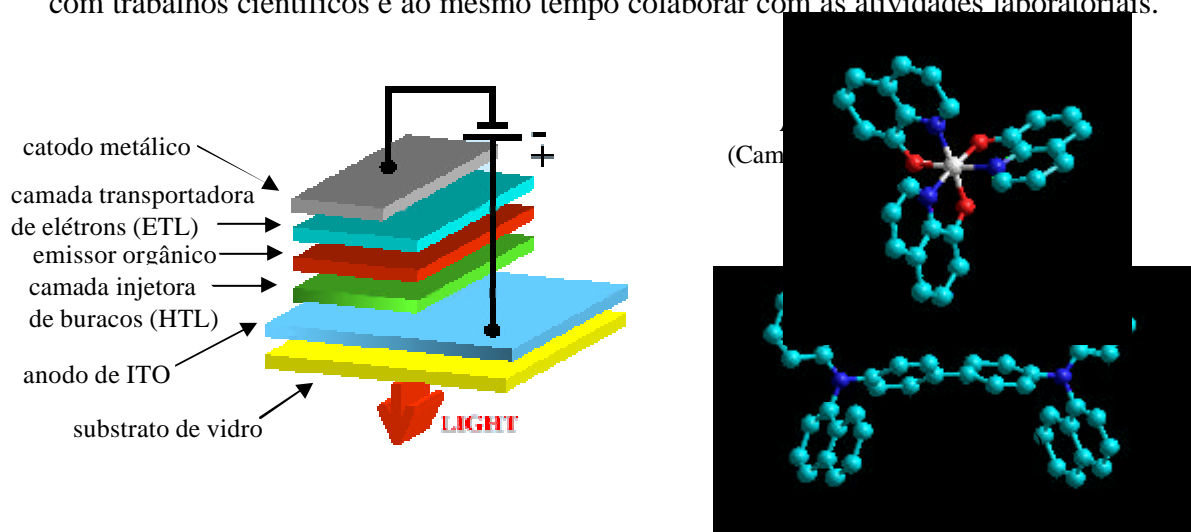


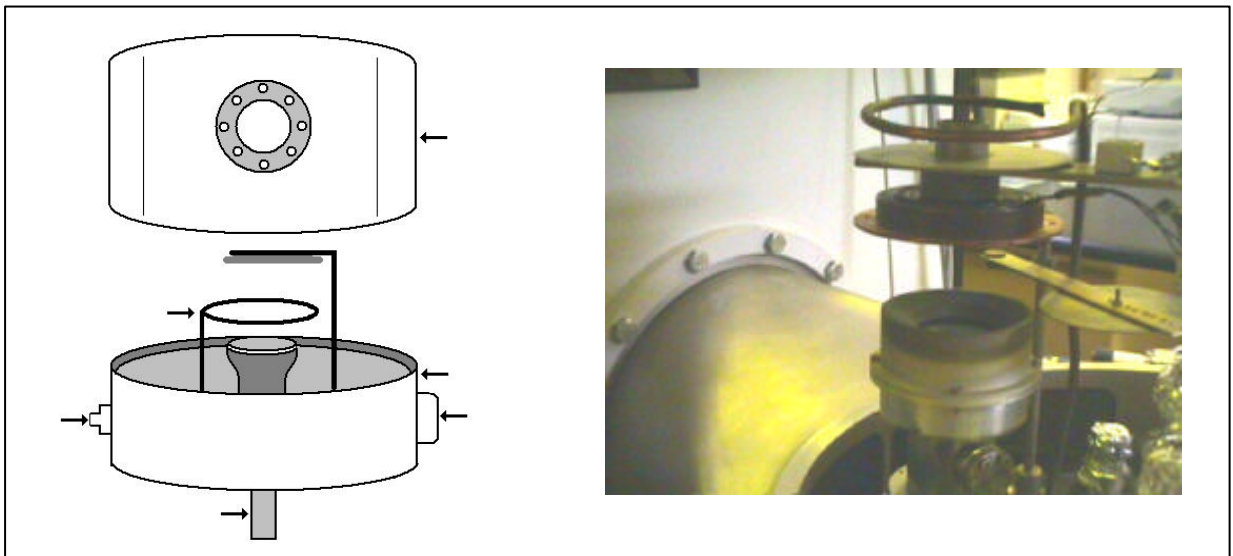
Fig. 1 – Estrutura típica de um OLED.

Objetivos

Os objetivos a serem realizados neste trabalho são produzir e caracterizar filmes finos com propriedades opto-magnéticas para sensores, como também auxiliar na produção e caracterização de OLEDs, FOLEDs (*Flexible OLED*) e TOLEDs (*Transparent OLED*) em nossos laboratórios.

Metodologia e Resultados

Para a realização das deposições de filmes finos com propriedades opto-magnéticas é necessário o completo domínio da técnica de deposição conhecida como “*rf magnetron-sputtering*”, cujo esquema está representado nas Figuras 2 e 3.



Figuras 2 e 3 – Esquema de sistema de *rf sputtering* – 1 – Campânula; 2 – Saída para bomba vácuo; 3 – Chuveirinho; 4 – Porta-substrato; 5 – Canhão de plasma; 6 – Alvo; 7 – Saída para medidor de pressão;

Sendo assim, durante esta primeira fase do projeto foram realizadas uma série de deposições de filmes finos de ITO e Sílica, para a obtenção do domínio da técnica, com orientação e supervisão do professor e de seus alunos de pós-graduação que trabalham em nosso laboratório.

Essa técnica consiste em pulverizar um alvo feito do material que se deseja depositar, em um ambiente de alto vácuo. Nessa deposição um gás de trabalho (em nosso caso argônio) é ionizado e acelerado pelo capacitor, atingindo o alvo e fazendo com que pequenas partículas se desprendam e cheguem até o substrato. A espessura do filme depositado é controlada pelo tempo de deposição. Em nosso caso os parâmetros de deposição utilizados foram extraídos do resultado obtido de outro trabalho de iniciação científica desenvolvida em nosso laboratório. [Tabela 1]

Tabela 1 - Parâmetros de deposição dos filmes de ITO e SiO₂

Alvo	Potência	Tempo	Pressão de Ar	Espessura
ITO	6W	2h	$8,0 \cdot 10^{-4}$ torr	1000 Å
ITO	20W	40min	$1,4 \cdot 10^{-3}$ torr	1500 Å
SiO ₂	100W	16min	$1,2 \cdot 10^{-4}$ tor	900Å
SiO ₂	50W	30min	$6,5 \cdot 10^{-4}$ torr	1800Å

Simultaneamente, foi necessário passar pelo processo de aprendizagem de caracterização dos filmes finos de ITO produzidos através da utilização dos seguintes equipamentos:

- Perfilômetro (Lab-Sem/CETUC): usado para medir a espessura dos filmes. A observação das amostras pela câmera do aparelho também foi útil para observar-se a morfologia dos filmes.

- Bio-Rad (Lab-Sem/CETUC): usado para determinar a resistividade, a mobilidade e o número de portadores.

Contudo, logo no início das atividades de aprendizagem de deposição de filmes finos por *sputtering* tivemos um problema com a bomba que produz o vácuo necessário às deposições, o que retardou o processo de desenvolvimentos dessas atividades porque foi necessário mandá-la ao conserto.

Com isso os trabalhos de deposição por *sputtering* ficaram suspensos por algum tempo e foi dado um grande foco às atividades de auxílio na produção e caracterização de OLEDs. Para isso foi necessário iniciarmos um trabalho sistemático das atividades de produção e caracterização dos OLEDs utilizando outra técnica de deposição denominada Deposição Térmica Resistiva, cujo o sistema pode ser visto na Figura 4.



Figura 4 – Univex 300, onde realizamos as deposições de matérias orgânico para a produção de OLEDs.

Nessa técnica o material a ser depositado é aquecido através de efeito Joule pela passagem de corrente através do cadinho que o contém. Com esse aquecimento, o material evapora ou sublima chegando até o substrato de maneira controlada em um ambiente de alto vácuo. A espessura do filme depositado é monitorada durante a deposição por um cristal de quartzo localizado dentro da câmara de vácuo, cujos parâmetros e ajustes são inseridos a um controlador externo. Contudo, para a utilização dessa técnica foi necessário novamente um período de aprendizagem, através de uma série de deposições com materiais orgânicos utilizados na produção de OLEDs, tais como: Alq₃, NPB, CuPC, complexo orgânico de Eu [Eu(bmdm)₃(tppo)₂], Yq₃ e Laq₃. E mais recentemente, um novo material Eu(btfa)₃ 4,4'-Bpy.EtOH acompanhado do professor responsável ou de seus alunos de pós-graduação. Para a produção destes dispositivos é necessário cumprirmos basicamente três etapas. Na primeira etapa fazemos a preparação dos substratos e logo em seguida a litografia sobre o ITO, na segunda etapa começamos um rigoroso processo de limpeza para por último, terceira etapa, realizarmos as deposições desejadas.

i) Preparação dos substratos e Litografia

Em geral a preparação dos nossos substratos se dá através do recorte de uma placa de ITO comercial em dimensões desejada, em seguida é colada sobre o substrato uma fita adesiva na qual desenhamos o formato do dispositivo [Figura 5].

Após o desenho passamos uma solução de água destilada e zinco em pó, esperamos secar, e logo em seguida mergulhamos os mesmos em uma solução 7:3 constituída de água destilada e ácido clorídrico, depois verificamos se a corrosão foi bem sucedida e damos continuidade ao processo.

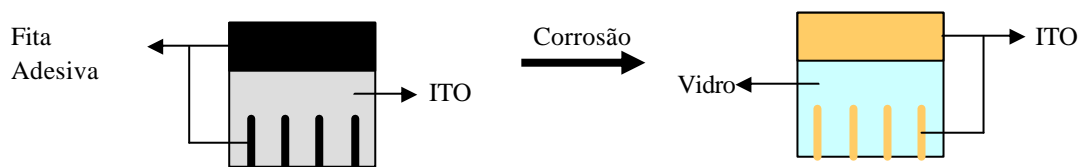


Figura 5. Formato típico dos dispositivos e processo de corrosão do ITO

ii) Limpeza

Após de mergulhados em solução de ácido, os substratos são transferidos para um Becker com solução 9:1 de água destilada e detergente industrial. Essa solução é aquecida até que se inicie ferver, e logo em seguida é transferida para o ultra-som onde permanece por 10 minutos. Terminado isto, transferimos os substratos para outro Becker com água destilada e novamente é aquecido até a ferver; esse processo se repete algumas vezes até sair todo o detergente e depois transferido para o ultra-som por 10 minutos.

O próximo passo é transferi-los para um Becker com acetona PA e levá-los ao ultra-som por 15 minutos, e por fim colocá-los em um Becker com álcool iso-propílico e levá-los ao ultra-som por 15 minutos.

iii) Deposições

Após a limpeza os substratos estão prontos para serem utilizados na fabricação dos dispositivos.

A fabricação dos OLEDs acontece da forma explicada a seguir.

Primeiro é depositado sobre o ITO (anodo) um filme fino que possui a característica de injetor de buracos, em seguida é depositado o filme orgânico eletroluminescente, depois o filme que possui a característica de injetor de elétrons e por último o catodo, que em nosso caso é o Alumínio.

A caracterização física dos filmes depositados e dos diversos dispositivos desenvolvidos é realizada utilizando diferentes equipamentos:

- Perfilômetro: usado para medir a espessura dos filmes.
- Espectrofluorímetro: usado para medir o espectro de emissão dos OLEDs produzidos.
- Espectrofotômetro; utilizado para medir absorbância do filme.
- Fonte programável tensão-corrente (Keithley 2400) utilizada para medir a curva característica tensão-corrente dos dispositivos.

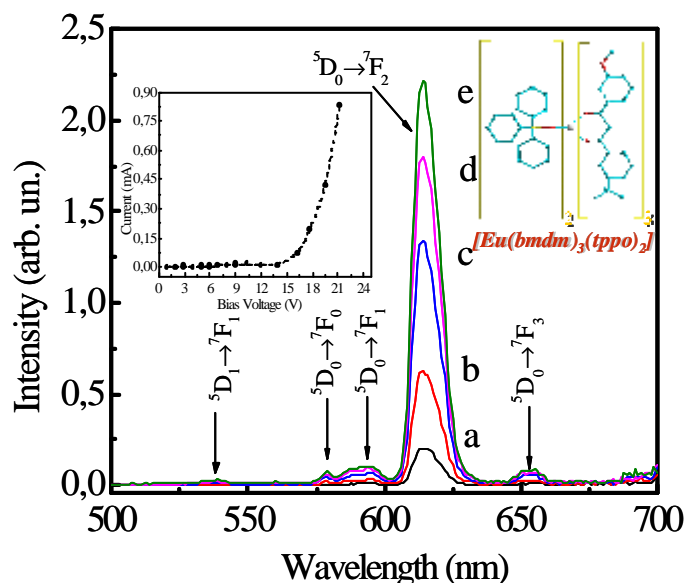
Dentre os materiais orgânicos citados acima vale a pena destacar o dispositivo produzido com o Complexo de Eu $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$, que possui a seguinte configuração:

ITO/NPB (400)/ $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ (450)/ Alq_3 (200)/ Al (1500), onde os números entre parênteses indicam as espessuras em Å.

Nesta configuração foram obtidos bons resultados. Porém os melhores resultados foram obtidos com os dispositivos feitos somente com duas camadas:

ITO/NPB (400)/ $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{tppo})_2]$ (450)/Al (1500)

Este último, também, possui uma emissão eletroluminescente na região vermelha do espectro eletromagnético com um pico predominante no comprimento de onda de 612nm (vermelho) com uma banda bem estreita, quase monocromática (Figura 6). Este dispositivo teve um bom desempenho mostrando-se um ótimo candidato na fabricação de OLEDs.



É importante ressaltar que as atividades de produção de filmes finos com propriedades optomagnéticas já começaram utilizando um alvo de Fe (77.75%)/B(15%)/Si (7.5%) (pureza de 99.9%). Nesta fase preliminar, estamos determinando as melhores condições de deposição e também de análise do comportamento do material para que, em seguida, possamos dar início à caracterização dos filmes como também à produção de OLEDs com a seguinte estrutura:

Camada magnética / camada injetora de buracos / composto orgânico eletroluminescente / ITO.

Conclusões

A Iniciação Científica me permitiu ter contato com técnicas e métodos de análise de atividades experimentais, nas quais através da orientação do professor e de seus alunos de pós-graduação, posso participar ativamente. Por isso estou apto para realizar deposições tanto pela técnica “*rf magnetron-sputtering*” quanto pela técnica *térmica resistiva*. Com isso os trabalhos de produção e caracterização de filmes utilizando o alvo com propriedades optomagnéticas tiveram início, contudo é preciso mais estudos e investigações para que possamos obter maiores resultados.

Com relação ao apoio dado as atividade de produção e caracterização de OLEDs, temos trabalhos em andamento com o $\text{Eu}(\text{btf})_3$ 4,4'- Bpy.EtOH, na produção de OLEDs e ZnO:Eu, o que me traz maior experiência e também é importante para o desenvolvimento do laboratório.

Os trabalhos que desenvolvi nesta iniciação científica foram muito importantes para o meu crescimento acadêmico, pois pude ver na prática, certas coisas que até então só havia visto na teoria, além de exigir uma organização e compromisso para efetuar as pesquisas. Além disso, a minha participação efetiva nas atividades laboratoriais está sendo muito importante para a realização de trabalhos em artigos e participação em conferências nacionais e internacionais.

Referências

- [1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913
- [2] W.G. Quirino, C. Legnani, P.P. Lima, S. A. Junior, O L. Malta, M. Cremona, Thin Solid Films, 23-27, 494, 2005.