

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS PARA SENSORES OPTO-MAGNÉTICOS

Aluno: Narely Nicolau de Paula

Orientador: Marco Cremona

Introdução

O estudo das propriedades elétricas e ópticas (optoeletrônica) em materiais orgânicos aumentou consideravelmente nas últimas décadas. Devido à extensiva pesquisa neste campo, diversos tipos de dispositivos orgânicos podem ser fabricados atualmente, como por exemplo, células fotovoltaicas, transistores, dispositivos de memória e Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs - *OrganicLight Emitting Diodes*) - Figura 1a [1].

Tais dispositivos são formados basicamente por heterojunções que possuem duas ou mais camadas de materiais orgânicos entre eletrodos. Estes dispositivos apresentam a possibilidade de serem desenvolvidos sobre substratos flexíveis – Figura 1b. Os OLEDs apresentam também maior leveza, baixa potência, grande ângulo de visão. Além disso, apresentam baixo custo de produção que contribui fortemente para o seu desenvolvimento comercial.

O Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio vem realizando um intenso trabalho de pesquisa em optoeletrônica molecular. Podemos destacar a produção e caracterização de OLEDs [2], a produção e caracterização de novos eletrodos utilizados na produção de OLEDs, tal como ZnO (óxido de zinco), e produção e caracterização de filmes finos utilizando novos materiais para a produção de OLED com propriedades opto-magnéticas.

Recentemente foi descoberto em semicondutores orgânicos, utilizando pequenas moléculas e polímeros, um fenômeno conhecido como magnetoresistência (MR). A MR consiste na mudança da resistência elétrica de um dispositivo na presença de um campo magnético. Foram encontradas variações de até 20% no valor da resistência elétrica, a temperatura ambiente, para baixos valores de campo magnético [3].

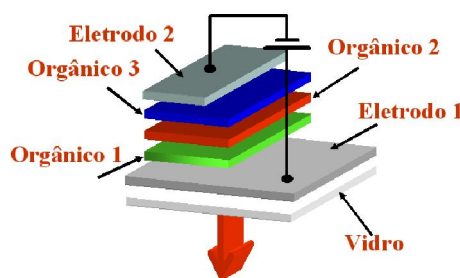


Fig. 1a: Estrutura típica de um OLED.



Fig. 1b: Exemplo de Tela em OLED Flexível (Pioneer)

Objetivos

Produzir e caracterizar filmes finos com propriedades magnéticas para produção de sensores ópticos sensíveis a campos magnéticos, utilizando OLEDs.

Metodologia

Com o objetivo de investigar o efeito de magnetoresistência em semicondutores orgânicos utilizando OLEDs, produzimos dispositivos que possuem a seguinte estrutura: *Eletrodo 1 / Camada orgânica / Eletrodo 2*. No qual utilizamos como *Eletrodo 1* - ITO (Óxido de Índio dopado com Estanho) e como *Eletrodo 2* - Alumínio. A camada orgânica é composta, em geral, por dois tipos de filmes finos: *transportador de buracos* e *emissor de luz*.

Para a produção de tais dispositivos é necessário o desenvolvimento das seguintes etapas: (i) preparação dos substratos; (ii) crescimento dos filmes finos;

A preparação dos substratos é feita através do seguinte procedimento:

1) Um substrato de vidro com um filme fino de ITO depositado em uma de suas faces é cortado nas dimensões desejadas. Em seguida sobre o filme de ITO é aplicada uma máscara adesiva para formar o padrão de desenho desejado.

2) Após esta etapa passamos sobre os substratos uma solução de água destilada e zinco em pó. Esperamos secar e, logo em seguida, mergulhamos os mesmos em uma solução 7:3 de água destilada e ácido clorídrico para que todo o ITO existente na região sem máscara seja removido. Depois disso, verificamos se a corrosão foi bem sucedida com o auxílio de um ohmímetro este procedimento é chamado de litografia— Figura 2.

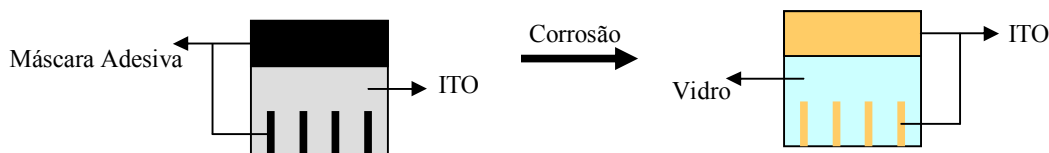


Fig. 2: Esquema de litografia utilizando corrosão ácida

3) Na seqüência os substratos são transferidos para um Becker com solução 9:1 de água destilada e detergente. Essa solução é aquecida até que se inicie fervura, e logo em seguida é transferida para um banho de ultra-som onde permanece por 10 minutos. Terminado esta etapa, transferimos os substratos para outro Becker com água destilada e novamente é aquecido até a fervura; esse processo se repete algumas vezes até sair todo o detergente e depois transferido para banho ultra-som por 10 minutos, em água destilada.

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

O crescimento dos filmes finos é feito através das seguintes técnicas:

1 - Evaporação térmica resistiva

Esta técnica consiste em aquecer, em alto vácuo, o material a ser depositado através de efeito Joule pela passagem de corrente no recipiente (cadinho) que o contém. Com esse aquecimento, o material evapora ou sublima chegando até o porta-substrato de maneira controlada. 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 – Figura 3.

Para obter o completo domínio da técnica foi elaborado um estudo sistemático que visa obter um maior controle da espessura dos filmes finos orgânicos depositados. Este estudo é de fundamental importância para o controle da uniformidade dos filmes finos orgânicos que possuem uma espessura típica de 50nm ou menos.

O estudo realizou-se a partir de uma série de deposições de um composto orgânico conhecido como Alq_3 (tris(8-hidroxiquinolato)) nas quais foi variada a posição **relativa** entre os substratos (no porta-substratos) e as posições do cadinho (na câmara de deposição) - Figura 3. Desta forma, foi possível obter um mapeamento da espessura dos filmes finos nas diferentes posições – Gráfico 1.

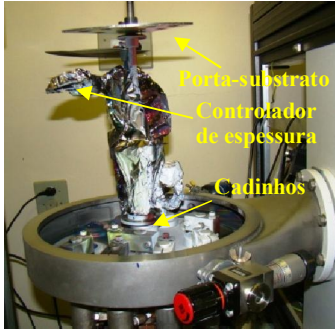


Fig. 3a: Câmara de deposição dos filmes finos por evaporação

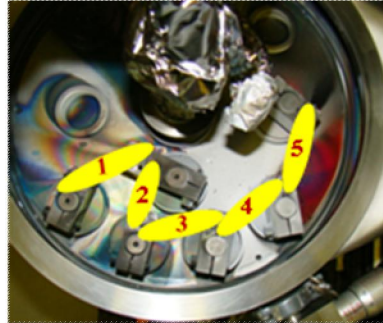
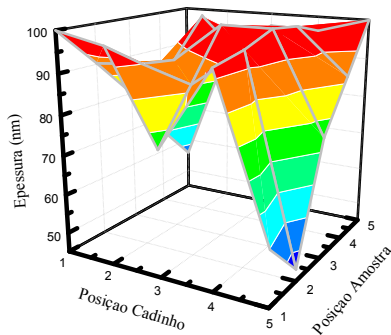


Fig. 3b: Esquema das posições dos cadinhos na câmara de deposição



Fig. 3c – Posições das amostras no porta-substratos

O estudo mostrou que a máxima variação obtida é de 10% quando o porta substrato é mantido numa posição fixa. Esta variação é reduzida a 3% quando o porta substrato é centrado na perpendicular do cadinho com o material que se deseja depositar.



		Posição Cadinho				
		Posição 1	Posição 2	Posição 3	Posição 4	Posição 5
Posição Amostra	Posição 1	100 nm	97,6 nm	75,8 nm	95,3 nm	58,5 nm
	Posição 2	90,3 nm	91,4 nm	87,8 nm	97 nm	48 nm
	Posição 3	80 nm	90,2 nm	100 nm	100 nm	75,6 nm
	Posição 4	66,4 nm	100 nm	88,4 nm	99 nm	87,7 nm
	Posição 5	55,8 nm	89 nm	96,8 nm	96,3 nm	100 nm

Gráfico 1 - Distribuição da espessura em função da posição do cadinho e da amostra no porta-substrato. Na Tabela ao lado os valores usados na construção do gráfico.

2 - Spin-coating

Esta técnica consiste em molhar o substrato com a solução do material a ser depositado e pô-lo em rotação, com velocidade, aceleração e tempo de rotação controlados de tal forma a se obter um filme fino homogêneo – Figura 4.

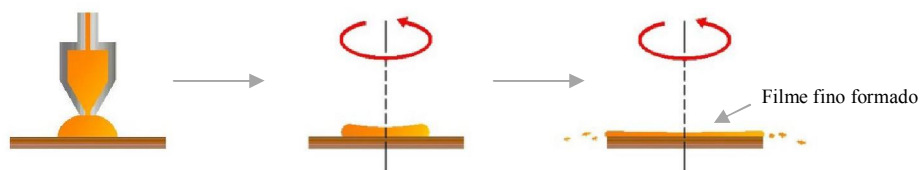


Fig. 4 – Esquema de deposição por Spin-Coating

Em nossos dispositivos, utilizamos um polímero conhecido como PEDOT (Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) para camada transportadora de buracos.

Inicialmente, devido à utilização deste polímero, tivemos alguns problemas de reprodutibilidade do comportamento elétrico dos dispositivos que apresentavam valores de MR muito baixos.

Sendo assim, foi então elaborado um estudo detalhado dos filmes de PEDOT com o objetivo de obter maior controle de sua espessura e obter uma maior homogeneidade. O estudo-se consistiu em depositar os filmes de PEDOT sobre substratos de vidro com filme fino de ITO depositado previamente, seguindo diferentes procedimentos, variando diversos parâmetros como, por exemplo, velocidade de rotação, tempo de rotação e tempo de secagem. Após a secagem, todos os filmes finos de PEDOT foram levados a um perfilômetro para medirmos suas respectivas espessuras.

No primeiro estudo, expusemos a superfície do ITO à luz U.V por 40 minutos e gotejamos o PEDOT sobre o ITO com o auxílio de uma seringa com filtro de 0,45um. Estabelecemos o tempo de rotação em 30 s e aceleração em 10 rpm² e depois deixamos secar por 1h:30min em uma estufa a 100°C.

Observamos, inicialmente, que ao repetir o mesmo procedimento citado acima em dias diferentes, obtivemos resultados diferentes valores de espessura.

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média (Å)
3000	417
2000	228
1300	283
1000	430

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média (Å)
3000	233
2000	160
1300	220
1000	410

O filme não ficou homogêneo e a espessura não estabelecia uma relação coerente com a velocidade de rotação.

No segundo estudo, variamos somente a aceleração:

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média(Å) para aceleração 0	Espessura média(Å) para aceleração 10
1000	1030	1068
2000	310	525
3000	333	475
4000	328	396

Repetimos o segundo estudo com os mesmos parâmetros para duas velocidades de rotação diferentes e novamente os valores de espessura encontrados foram diferentes.

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média(Å) para aceleração 0	Espessura média(Å) para aceleração 10
1000	670	945
2000	638	844

Fizemos um terceiro estudo comparativo entre os filmes gotejados com o auxílio da seringa e do filtro e dos filmes gotejados sem filtro, mantendo o tempo de 30s a aceleração 10.

Filtrados

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média(Å)
1000	712
2000	480
3000	358
4000	254

Não-filtrados

Velocidade de rotação(rpm)	Espessura média(Å)
1000	1093
2000	733
3000	500
4000	357

Tendo em vista que não obtivemos resultados satisfatórios, desenvolvemos novos procedimentos de preparação dos substratos com intuito de melhorar sua superfície.

O quarto estudo consistiu-se então do seguinte procedimento:

- 1) Aquecer por 10 minutos a 80°C os substratos em uma solução 4:1:1 de água destilada, peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio;
- 2) Aquece-los em água destilada, depois transferir pra um Becker com álcool e levá-los a ao banho de 5 min no ultra-som.
- 3) Finalmente voltamos a expor os substratos por 40 minutos na U.V e variamos a velocidade de rotação e o tempo de rotação para cada amostra da seguinte maneira: Começar a girar a 500 rpm por 5s,aumentar para x rpm por 2 min seguidos por $x+1000$ rpm por mais 2min, onde x é a velocidade desejada.

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média (Å)
500 rpm-5s + 1000 rpm-2min + 2000 rpm-2min	535
500 rpm-5s + 2000 rpm-2min + 3000 rpm-2min	520
500 rpm-5s + 3000 rpm-2min + 4000 rpm-2min	360
500 rpm-5s + 4000 rpm-2min + 5000 rpm-2min	272

Repetimos o novo procedimento variando as velocidades de rotação

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média (Å)
500 rpm-5s + 800 rpm-2min + 1200 rpm-2min	390
500 rpm-5s + 1000 rpm-2min + 2000 rpm-2min	430
500 rpm-5s + 1000 rpm-2min + 1500 rpm-2min	340

No quarto estudo obtivemos uma maior homogeneidade nas espessuras dos filmes, porém ao refazer continuamos obtendo valores diferentes de espessura.

Sendo assim, realizamos um quinto estudo utilizando as mesmas técnicas utilizadas no quarto, porém antes de gotejar a solução de PEDOT na amostra filtramos todo o PEDOT em um Becker com um agitador magnético e o deixamos por 1 hora a 60°C em uma placa aquecedora com a finalidade de remover um pouco de água existente na solução de PEDOT na tentativa de obter filmes mais espessos após a rotação.

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média (Å)
500rpm-5s + 800rpm-2min + 1000rpm-2min	1160
500rpm-5s + 1000rpm-2min + 2000 rpm-2min	550
500rpm-5s + 2000rpm-2min + 3000 rpm-2min	245

Refizemos o mesmo procedimento e encontramos valores aproximadamente iguais.

Velocidade de rotação (rpm)	Espessura média (Å)
500rpm-5s + 800rpm-2min + 1000rpm-2min	1150

Os valores de espessura encontrados neste quinto estudo se repetem e respeitam uma relação proporcionalmente inversa com a velocidade, ou seja, quanto maior a velocidade menor a espessura o que torna o método coerente.

Conclusões

Este período foi fundamental para adquirir a experiência necessária para dar continuidade aos trabalhos da iniciação científica e, simultaneamente, foi possível desenvolver estudos que foram importantes para o desenvolvimento das pesquisas do nosso laboratório.

Atualmente a pesquisa encontra-se no estágio de aprendizagem da técnica de investigação da MR utilizando os compostos orgânicos já estudados para em seguida continuar a investigação em novos compostos orgânicos. Além disso, a minha participação efetiva nas atividades laboratoriais está sendo muito importante no auxílio em projetos de pesquisa do laboratório e nas atividades dos alunos de doutorado e de mestrado.

Além das atividades de pesquisa, o laboratório LOEM (Laboratório de Optoeletrônica Molecular) 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 tenho a oportunidade de entrar em contato com trabalhos científicos.

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.

[3] – T L Francis, O Mermer, G Veeraraghavan and M Wohlgenannt, New. J. Phis. 6, 185, 2004.