Produção e Caracterização de Filmes Finos para Sensores Opto-magnéticos

Aluno: Lucianno Augusto Coddato Antunes e Defaveni
Orientador: Marco Cremona

Introdução

O estudo das propriedades elétricas e ópticas de semicondutores orgânicos aumentou consideravelmente nas últimas décadas. Devido à extensiva pesquisa neste campo, diversos tipos de dispositivos orgânicos podem ser fabricados atualmente como, por exemplo, os OLEDs *(Organic Light Emitting Diodes* ou diodos orgânicos emissores de luz - Figura 1) [1], células fotovoltaicas, transistores e dispositivos de memória.

Tais dispositivos são formados basicamente por heterojunções que possuem duas ou mais camadas de semicondutores orgânicos entre eletrodos. Em particular, apresentam a vantagem de poderem ser desenvolvidos sobre substratos flexíveis. Além disso, apresentam baixo custo produção e baixo consumo, o que contribui fortemente para o desenvolvimento de um novo tipo de eletrônica chamada Eletrônica Orgânica.

Recentemente foi encontrado nos semicondutores orgânicos, seja de pequenas moléculas que poliméricos, um fenômeno conhecido como magnetoresistência (MR). A MR consiste na mudança da resistência elétrica de um material na presença de um campo magnético. No caso dos orgânicos foram encontradas variações de até 20% no valor da resistência elétrica, a temperatura ambiente, para baixos valores de campo magnético [2].

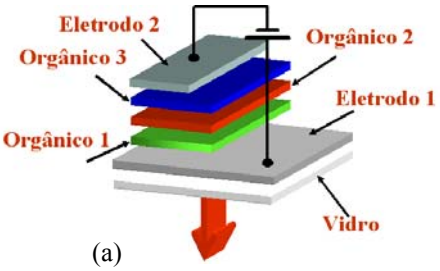

Fig. 1 – (a) Estrutura típica de um OLED. (b) Tela em OLED Flexível Sansung.

Objetivos do projeto

O Objetivo deste projeto é de produzir e caracterizar filmes orgânicos que apresentem propriedades de MR para produção de sensores ópticos sensíveis a campos magnéticos.

Metodologia

Tendo em vista o objetivo descrito anteriormente, iniciamos a investigação das propriedades de MR em filmes finos de tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio (Alq_3) [3] e de Eu(btfa)3bipy:btfa-4,4,4-trifluoro-1-phenyl-2,4-butanedione, bipy=2,2'-bipyridine (Eu(bipy)). Estes materiais são semicondutores orgânicos comumente utilizados na produção de OLEDs nos nossos laboratórios. Em particular, o Eu(bipy) é um material sintetizado no Brasil, no Grupo do Prof. P. Santa Cruz da UFPE.

A produção dos dispositivos começa através do crescimento dos filmes finos orgânicos, em alto vácuo a uma pressão da ordem de 10^{-6} Torr, através da técnica de deposição *térmica*

resistiva. Esta técnica consiste em aquecer o material a ser depositado utilizando o efeito Joule obtido pela passagem de uma corrente elétrica através do recipiente (cadinho) que o contém. Com esse aquecimento, o material evapora chegando até o substrato de maneira controlada.

A espessura do filme depositado é controlada durante a deposição através de uma micro balança de quartzo localizada dentro da câmara de vácuo, cujos parâmetros e ajustes são inseridos em um controlador externo (Figura 2).

Figura 2 – Esquerda: Detalhes da câmara de deposição. Direita: Vista Geral do Sistema.

Os dispositivos produzidos neste trabalho possuem a seguinte estrutura:

- ITO (Óxido de Índio e Estanho) / PEDOT (Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) / Camada orgânica / Eletrodo superior (Cálcio ou Alumínio).

Para a produção dos dispositivos desenvolvemos o seguinte procedimento:

1) Um substrato de vidro com uma camada de ITO é cortado nas dimensões desejadas (25x15mm). Em seguida sobre o substrato é aplicada uma máscara adesiva para formar o padrão de desenho desejado no dispositivo.

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 constituída de água deionizada e HCl concentrado 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.

3) Na seqüência os substratos são transferidos para um becker com solução 9:1 de água deionizada e detergente industrial. 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 isto, transferimos os substratos para outro Becker com água deionizada 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 deionizada.

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

5) Depois que os substratos estão limpos e prontos para serem utilizados, depositamos um filme fino de PEDOT utilizando a técnica conhecida como *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 para obter um filme homogêneo.

6) Em seguida depositamos a camada orgânica e o eletrodo metálico com diferentes espessuras e geometria (Figura 4).

7) Por fim, após a produção dos dispositivos realizamos seu encapsulamento dentro de uma *glove-box* que mantém temperatura e umidades controladas afim de minimizar a degradação das camadas orgânicas.

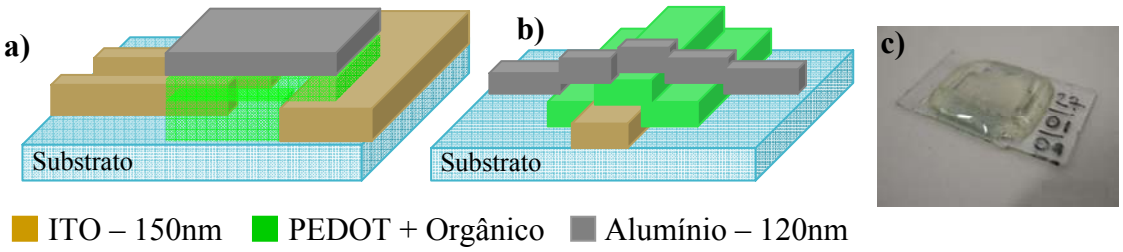

Figura 4 – (a) Esquema do dispositivo tipo 1. (b) Esquema do dispositivo tipo 2. (c) Foto do dispositivo encapsulado.

Para a investigação da MR nestes dispositivos é necessária a utilização da técnica de modulação do campo magnético (TMCM). Nesta técnica coloca-se o dispositivo dentro de uma bobina, em seguida a bobina é posicionada entre pólos de um eletroímã. Além disso, um amplificador do tipo *lock-in* é conectado ao dispositivo para medir as variações da corrente elétrica geradas no dispositivo pelo campo magnético (Figura 5).

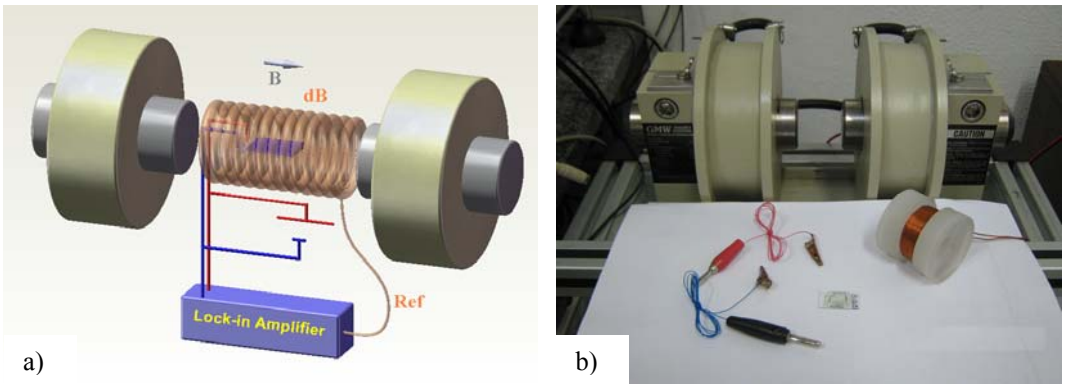

Figura 5 – (a) Desenho esquemático da técnica TMCM. (b): Foto do sistema de medidas de MR.

Os dados experimentais obtidos com este sistema permitem gerar gráficos do tipo *Variação de Corrente em função do Campo Magnético*.

Desenvolvemos diferentes dispositivos utilizando os dois tipos de compostos orgânicos mencionados anteriormente: Alq_3 e Eu(bipy). O primeiro foi utilizado na fabricação de dispositivos similares com os da literatura. O segundo permitiu a verificação da existência do efeito da MR em compostos orgânicos baseados em íons de terras raras.

Nos dois casos variamos as espessuras dos filmes orgânicos (PEDOT, Alq_3 e Eu(bipy)), bem como suas geometrias em busca dos melhores resultados. A partir disto foram fabricados dispositivos otimizados cujos resultados são mostrados na Figura 6.

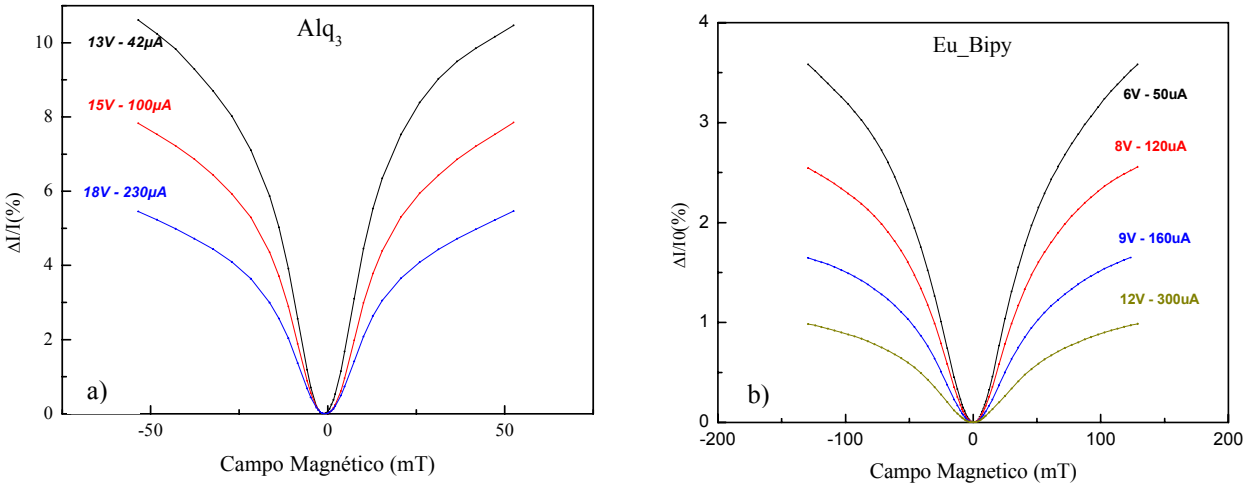

Figura 6: a) MR em dispositivos de Alq_3; b) MR em dispositivos de Eu(bipy);

Podemos observar para os dois casos, (a) e (b), que o efeito de magnetoresistência apresenta o mesmo tipo comportamento, ou seja, aumentando os valores de campo magnético o efeito de MR aumenta e aumentando os valores da tensão aplicada no dispositivo, a MR diminui.

Alem disso, observamos uma simetria com respeito à variação do campo magnético aplicado e, para baixos valores de campo os valores de MR aumentam rapidamente.

No entanto, o efeito de MR no dispositivo baseado no Eu(bipy) somente aparece para valores mais altos de campo magnético e a forma das curvas é mais "aberta" (Fig. 6b). Este fato encontrado experimentalmente é bastante relevante para o nosso estudo para um melhor entendimento do efeito de MR em semicondutores orgânicos [4].

Conclusões

Tendo em vista o objetivo de produzir e caracterizar filmes orgânicos para desenvolver sensores opto-magnéticos, iniciamos a investigação da magnetoresistência nestes materiais.

Os nossos resultados preliminares são muito promissores já que não somente conseguimos reproduzir o efeito em dispositivos baseados em Alq_3, mas encontramos o efeito em dispositivos fabricados a partir de um composto orgânico baseado em íons de Eu. Este resultado é uma novidade neste campo e será argumento de uma publicação. Além disso, o nosso estudo desenvolveu uma técnica de encapsulamento que permitiu a medida destes dispositivos a temperatura e atmosfera ambiente diminuindo a degradação dos compostos orgânicos e aumentando o tempo de vida.

Atualmente a pesquisa encontra-se no estágio de otimização dos dispositivos produzidos e também de pesquisa e investigação da MR utilizando outros compostos orgânicos com objetivo de desenvolver um protótipo de sensor.

Além disso, a minha participação efetiva nas atividades laboratoriais está sendo muito importante para a realização de trabalhos em artigos e exposição do trabalho em conferências nacionais e internacionais.

Referências

1 – TANG M C.W., VANSLYKE S.A., Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913

2 – FRANCIS T L, MERMER O., VEERARAGHAVAN G. and WOHLGENANNT M, New. J. J.Phys. 6, 185, 2004.

3 – VEERARAGHAVAN G., NGUYEN Tho Duc, SHENG Y., MERMER O., WOHLGENANNT M., Advance in Science and Technology, vol. 52, 53-61, 2006.

4 - RYBICKI J. and WOHLGENANNT M., Phy. Rev. B 79, 153202, 2009.