

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
DISSERTAÇÃO DO CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

Leisa Brand Rios

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ÍNDIO-ESTANHO
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ORGÂNICOS
ELETROLUMINESCENTES

Juiz de Fora
Fevereiro de 2017

LEISA BRAND RIOS

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ÍNDIO-ESTANHO
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ORGÂNICOS
ELETROLUMINESCENTES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Legnani

Juiz de Fora
Fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, que são a minha base, Dinorah Brand Rios e Nilton de Oliveira Rios, por todo o apoio, por acreditarem incondicionalmente em mim e me mostrarem o caminho quando eu havia me perdido.

Ao Professor Cristiano Legnani, por aceitar a missão de me orientar, pela paciência e pela compreensão durante o trabalho.

A minha família, principalmente meu filho, João Victor Rios Vieira, que é a razão da minha vida, por ser o meu maior motivador. Ao meu companheiro, Douglas Oliveira Vieira, por me impulsionar e por aceitar a minha ausência quando necessário.

Aos professores e colegas de laboratório pela paciência, ajuda e companheirismo, principalmente aos colegas Alessandro, Hálice, Jefferson e Mônica pela instrução durante todo o trabalho.

Aos colegas Thales Faraco e Thamiris Ranquine pela amizade e por sempre estarem disponíveis a me ajudar.

Aos meus colegas da pós graduação em física pelos momentos de aprendizado vividos em conjunto, pelas brincadeiras no café e pela amizade, em especial aos colegas Afonso, Daniela, Delvany, Eduardo, Everton, Josiel e Lolita.

A todos que me aconselharam e que de alguma forma participaram dessa conquista, em especial a Mônica Menezes Lopim e Helga Maia Salema.

A CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo apoio financeiro e a UFJF pelo espaço físico.

Muito obrigada.

RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de Óxido de Índio-Estanho (ITO) foram crescidos sobre substratos de vidro e de quartzo, pela técnica de deposição por pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante do inglês “*RF Magnetron Sputtering*” à temperatura ambiente. O objetivo do trabalho foi estudar a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais desses filmes. Caracterizações elétricas, ópticas e estruturais foram realizadas, respectivamente, por medidas de Efeito Hall, absorção óptica no UV-VIS e difração de Raios-X. Observou-se que os parâmetros de deposição - potência de pulverização e pressão de trabalho - têm forte influência sobre as propriedades elétricas e estruturais dos filmes finos ITO, mas a transmitância óptica na região visível ($400 < \lambda < 700$) nm sempre esteve acima de 80% para todos os filmes a 550 nm. Por meio das medidas de difração de Raios-X verificamos que os filmes apresentaram pequena orientação na direção [111] e a cristalinidade dos filmes aumentou com o acréscimo da potência de pulverização. A otimização dos parâmetros de crescimento reduziu a resistividade elétrica dos filmes, principalmente devido ao aumento da concentração e da mobilidade dos portadores de carga. Os melhores filmes finos foram obtidos com a potência de pulverização de 140 W, pressão de trabalho de 0,08 mbar e fluxo de argônio de 300 sccm, com baixa resistividade elétrica, e mobilidade e concentração de portadores elevadas de, respectivamente, $8,81 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $9,98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $6,30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, aliados a uma alta transmitância óptica de 97,7% em 550nm e *gap* óptico de 3,78 eV. O filme otimizado foi utilizado como cátodo em um diodo emissor de luz orgânico (OLEDs) que apresentou uma eficiência satisfatória quando comparado a um dispositivo similar feito com ITO comercial. O próximo passo foi produzir um diodo emissor de luz orgânico transparente (TOLED), que emite luz para ambos os lados usando filmes transparentes de ITO para ânodo e cátodo. Para isso, as películas de ITO foram depositadas sobre camadas orgânicas, que são sensíveis a potências de pulverização elevadas. Assim, uma nova série de deposições com diferentes pressões de trabalho foram realizadas mantendo-se a potência fixa em 40 W. O melhor filme com esta potência menor foi obtido com pressão de trabalho de 0,08 mbar e fluxo de argônio de 300 sccm. Estes filmes apresentaram, como resistividade elétrica, mobilidade e concentração de portadores, $3,99 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, $2,07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $7,55 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Eles também

mostraram uma transmitância acima de 92% para $400 < \lambda < 700$ nm e gap óptico de 3,50 eV. Através das medidas de XRD, verificamos que todos os filmes depositados com baixa potência de pulverização apresentaram uma banda amorfa com picos de difração referentes a direção [111] com baixa intensidade, indicando que as películas são praticamente amorfas. Finalmente, serão apresentados os resultados da caracterização de TOLEDs, utilizando os filmes de ITO otimizados fabricados com uma potência de 40 W.

Palavras chave: Filmes Finos, ITO, Pulverização Catódica, Nanotecnologia, Dispositivos Orgânicos Transparentes Emissores de Luz (TOLEDs).

ABSTRACT

In this work, thin films of Indium-Tin Oxide (ITO) were grown onto glass and quartz substrates by R.F. Magnetron Sputtering deposition technique at room temperature. The objective of this work was to study the influence of deposition parameters on the electrical, optical and structural properties of these films. Electrical, optical and structural characterizations were performed, by Hall Effect measurements, UV-VIS optical absorption and X-ray diffraction, respectively. It was observed that the deposition parameters – sputtering power and working pressure– have a strong influence on the electrical and structural properties of ITO thin films, but the optical transmittance in the visible region ($400 < \lambda < 700$) nm was always above 80 % for all films at 550 nm. By means of the XRD measurements, we verified that the films showed small orientation in the direction [111] and the crystallinity of the films increased with the increase of the sputtering power. The optimization of growth parameters reduced the electrical resistivity of the films mainly because of the increase of carrier concentration and carrier mobility. Thin films with the best electrical properties were obtained with sputtering power of 140 W, working pressure of 0.08 mbar and argon flow of 300 sccm. The best ITO thin films had electrical resistivity of $8.81 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, mobility of $9.98 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and carrier concentration of $6.30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ together with a high optical transmittance of 97.7 % at 550 nm and a band gap of 3.78 eV. The optimized film was used as cathode in an organic light-emitting diode (OLEDs) that presented a satisfactory efficiency when compared to a similar device made with commercial ITO. The next step was to produce a Transparent Organic Light Emitting Diode (TOLED), which emits light from both sides by using ITO transparent films for both anode and cathode. To do so, ITO films were deposited on top of organic active layers, which are sensitive to high sputtering powers. So a new series of depositions with different working pressures were performed with a fixed power of 40 W. The best film with this smaller power was obtained with working pressure of 0.08 mbar and argon flow of 300sccm. These films presented, as electrical resistivity, mobility and carrier concentration, $3.99 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, $2.07 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ and $7.55 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectively. They also showed a transmittance above 92 % for $400 < \lambda < 700$ nm and band gap of 3.50 eV. Through X rays diffraction measurements, we verified that all films deposited with low sputtering power presented an amorphous band with diffraction peaks referring to the [111] direction with low intensity, indicating that the films are practically amorphous. Finally, the results of the

characterization of TOLEDs presented, using the optimized ITO films made with a sputtering power of 40 W.

Keywords: Thin Films, ITO, Sputtering, Nanotechnology, Transparent Organic Light Emitting Diodes.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTRUTURA SIMPLIFICADA DAS BANDAS DE ENERGIA A 0 K.	22
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA EM SEMICONDUTORES DOPADOS: (A) TIPO-N E (B) TIPO-P.	23
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA UNITÁRIA DO ITO [19].	24
FIGURA 4: ESTRUTURA DE BANDAS DE ENERGIA DO ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADO COM ESTANHO [24].	25
FIGURA 5: ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE RF <i>MAGNETRON SPUTTERING</i> [32].	28
FIGURA 6: ESQUEMA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE BRAGG.	29
FIGURA 7: DESENHO ESQUEMÁTICO DO EFEITO HALL [43].	34
FIGURA 8: FOTO DO SUPORTE UTILIZADO PARA O MÉTODO DE VAN DER PAUW.	36
FIGURA 9: RESISTÊNCIAS R_A E R_B ASSOCIADAS AOS TERMINAIS.	36
FIGURA 10: EXEMPLO DE OBTENÇÃO DO GAP A PARTIR DO ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA PARA O FILME DE ITO.	39
FIGURA 11: ILUSTRAÇÃO EFEITO BURSTEIN-MOOS.	40
FIGURA 12: ARQUITETURA DO OLED.	43
FIGURA 13: PROCESSO DE FUNCIONAMENTO DE UM OLED BICAMADA.	44
FIGURA 14: LIMPEZA DE SUBSTRATOS UTILIZANDO ÁGUA RÉGIA.	46
FIGURA 15: ETAPAS DE CORROSÃO DO ITO PARA FABRICAÇÃO DOS OLEDS.	48
FIGURA 16: SISTEMA DE DEPOSIÇÃO. (A) GLOVE BOX; (B) CONTROLES DE DEPOSIÇÃO.	49
FIGURA 17: VISTA INTERNA DA CÂMARA DE DEPOSIÇÃO.	50
FIGURA 18: CADINHOS UTILIZADOS PARA DEPOSIÇÃO DE (A) ALUMÍNIO, (B) CUPC E B- NPB E (C) ALQ ₃	52
FIGURA 19: FÓRMULA MOLECULAR DO: (A) CUPC; (B) β -NPB; (C) ALQ ₃	53
FIGURA 20: FOTO DO PERFILÔMETRO KLA TENCOR – MODELO D-100.	54
FIGURA 21: FOTO DO SISTEMA DE MEDIDAS DE EFEITO HALL FABRICADO PELA ECOPIA, MODELO: HMS-3000.	55
FIGURA 22: FOTO DO ESPECTROFOTÔMETRO ÓPTICO UV-VIS FABRICADO PELA SHIMADZU, MODELO: UV-1800.	56
FIGURA 23: FOTO DO DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X FABRICADO PELA BRUKER MODELO D8 ADVANCE.	57
FIGURA 24: FOTO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA MEDIÇÃO DOS OLEDS.	58
FIGURA 25: ESQUEMA DA MONTAGEM DOS SUBSTRATOS PARA DEPOSIÇÃO DO FILME FINO DE ITO.	60
FIGURA 26: VARIAÇÃO DA ESPESURA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA PARA DIFERENTES POSIÇÕES DO CANHÃO DE <i>SPUTTERING</i>	61
FIGURA 27: VALORES DA RESISTIVIDADE EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA PARA DIFERENTES POSIÇÕES DO CANHÃO DE <i>SPUTTERING</i>	62

FIGURA 28: FOTO DOS FILMES FINOS DE ITO CRESCIDOS COM DIFERENTES POTÊNCIAS RF.	63
FIGURA 29: TAXA E TEMPO DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA, PARA FILMES DE ITO DE 200 ±5NM DE ESPESSURA.	64
FIGURA 30: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DE FILMES DE ITO CRESCIDOS COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PULVERIZAÇÃO.	65
FIGURA 31: TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO DOS FILMES FINOS DE ITO OBTIDOS VARIANDO A POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.	66
FIGURA 32: PROPRIEDADES ELÉTRICAS: RESISTIVIDADE (ρ), MOBILIDADE DE PORTADORES (μ) E CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES (N) DOS FILMES DE ITO PARA AS DIFERENTES POTÊNCIAS RF UTILIZADAS.	68
FIGURA 33: ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA DIFERENTES POTÊNCIAS DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.	69
FIGURA 34: GRÁFICO DA ESPESSURA E DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA NO ESPECTRO VISÍVEL EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.	70
FIGURA 35: BANDA PROIBIDA DE FILMES DE ITO DEPOSITADOS COM DIFERENTES POTÊNCIAS DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.	71
FIGURA 36: BANDA PROIBIDA DOS FILMES DE ITO COM INDICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES PARA FILMES CRESCIDOS COM POTÊNCIAS DIFERENTES.	71
FIGURA 37: FIGURA DE MÉRITO DAS AMOSTRAS DE ITO OBTIDAS COM A VARIAÇÃO DA POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.	73
FIGURA 38: IMAGEM DAS AMOSTRAS OBTIDAS VARIANDO A PRESSÃO DE TRABALHO.	74
FIGURA 39: TAXA E TEMPO DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRABALHO, PARA FILMES DE ITO COM ESPESSURA DE 200 ±15NM.	75
FIGURA 40: DIFRATOGRAMA PARA O ITO CRESCIDO COM DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO.	76
FIGURA 41: TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO DOS FILMES FINOS DE ITO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRABALHO.	77
FIGURA 42: PROPRIEDADES ELÉTRICAS: RESISTIVIDADE (ρ), MOBILIDADE DE PORTADORES (μ) E CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES (N) DOS FILMES DE ITO PARA AS DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO UTILIZADAS.	79
FIGURA 43: ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO.	81
FIGURA 44: GRÁFICO DA ESPESSURA E DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA NO ESPECTRO VISÍVEL EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRABALHO.	81
FIGURA 45: BANDA PROIBIDA DE FILMES DE ITO DEPOSITADOS COM DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO.	82
FIGURA 46: FIGURA DE MÉRITO DAS AMOSTRAS DE ITO OBTIDAS COM A VARIAÇÃO DA PRESSÃO DE TRABALHO.	84
FIGURA 47: FOTO DOS FILMES PRODUZIDOS COM POTÊNCIA RF FIXA EM 40 W E VARIANDO A PRESSÃO DE TRABALHO.	85
FIGURA 48: AJUSTE DA ESPESSURA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRABALHO.	85

FIGURA 49: TAXA E TEMPO DE DEPOSIÇÃO PARA DIFERENTES VALORES DA PRESSÃO DE TRABALHO.	86
FIGURA 50: DIFRATOGRAMA PARA O ITO CRESCIDO COM DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO MANTENDO-SE A POTÊNCIA FIXA EM 40 W.	87
FIGURA 51: PROPRIEDADES ELÉTRICAS: RESISTIVIDADE (ρ), MOBILIDADE DE PORTADORES (μ) E CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES (N) DOS FILMES DE ITO PARA AS DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO UTILIZADAS.	89
FIGURA 52: ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO MANTENDO-SE A POTÊNCIA FIXA EM 40 W.	90
FIGURA 53: GRÁFICO DA ESPESURA E DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA NO ESPECTRO VISÍVEL EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DE TRABALHO.	91
FIGURA 54: BANDA PROIBIDA DE FILMES DE ITO DEPOSITADOS COM DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO.	92
FIGURA 55: ARQUITETURA UTILIZADA PARA FABRICAÇÃO DOS OLEDS COM ITO (A) COMERCIAL E (B) OTIMIZADO.	93
FIGURA 56: DENSIDADE DE CORRENTE E DENSIDADE DE POTÊNCIA EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA ITO (A) COMERCIAL E (B) OTIMIZADO.	95
FIGURA 57: EFICIÊNCIA EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE.	96
FIGURA 58: FOTOS DO OLED CRESCIDO COM ITO OTIMIZADO.	96
FIGURA 59: ARQUITETURA UTILIZADA PARA FABRICAÇÃO DOS TOLEDS (A) COM ITO E (B) SEM ITO.	97
FIGURA 60: ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIAS PARA OS TOLEDS FABRICADOS COM E SEM ITO.	98
FIGURA 61: DENSIDADE DE CORRENTE E DENSIDADE DE POTÊNCIA EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA OLED (A) COM ITO E (B) SEM ITO.	100
FIGURA 62: EFICIÊNCIA EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE PARA O OLED (A) COM ITO E (B) SEM ITO.	100

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: NOMES E FÓRMULAS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZADOS.....	53
TABELA 2: VALORES DA RESISTÊNCIA DE FOLHA E DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA (PARA $400 < \lambda < 700\text{NM}$) PARA O CÁLCULO DE Φ	72
TABELA 3: VALORES DA RESISTIVIDADE (ρ), MOBILIDADE DE PORTADORES (μ) E CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES (N) PARA OS FILMES FINOS DE ITO, CRESCIDOS COM DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO.	78
TABELA 4: VALORES DA RESISTÊNCIA DE FOLHA E DA TRANSMITÂNCIA MÉDIA (PARA $400 < \lambda < 700\text{NM}$) PARA O CÁLCULO DE Φ	83
TABELA 5: VALORES DA RESISTIVIDADE (ρ), MOBILIDADE DE PORTADORES (μ), CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES (N) E ESPESSURA (T) PARA OS FILMES FINOS DE ITO, CRESCIDOS COM DIFERENTES PRESSÕES DE TRABALHO.	88
TABELA 6: COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES OBTIDAS PARA O ITO OTIMIZADO COM AS PROPRIEDADES DO ITO COMERCIAL.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

ITO	Óxido de Índio Estanho
RF	Radiofrequencia
XRD	Difratômetro de Raios-X
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
TOLED	Diodo Orgânico Transparente Emissor de Luz
TCO	Óxido Condutor Transparente
DC	Corrente Contínua
UV-VIS	Ultra-Violeta-Visível
UV	Ultra-Violeta
HOMO	Orbitais ocupados de maior energia
LUMO	Orbitais desocupados de mais baixa energia
CIB	Camada Injetora de Buracos
CTB	Camada Transportadora de Buracos
CE	Camada Eletroluminescente

SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
E_g	Energia da Banda Proibida
E_F	Nível de Fermi
V_o	Vacância de Oxigênio
E_c	Banda de Condução
M_{Ar}	Massa Atômica do Argônio
n_r	Ordem de Reflexão
τ	Tamanho Médio do Cristalito
K	Fator de Forma
β	Valor da largura total a meia altura
e	Carga Elementar
E_H	Campo Elétrico Hall
v	Velocidade dos elétrons
B	Campo Magnético
V_H	Tensão Hall
J	Densidade de corrente
I	Corrente
t	Espessura
R_H	Constante Hall
R_{\square}	Resistência de Folha

ρ	Resistividade
μ	Mobilidade de portadores
N	Densidade de Portadores
σ	Condutividade
I_0	Intensidade de Luz Incidente
I	Intensidade de Luz Transmitida
q	Vetor de Onda
T	Transmitância
R	Refletância
α	Coefficiente de absorção
h	Constante de Planck
ν	Frequência
Φ	Fator de Qualidade
T_m	Transmitância Média
l	Livre Caminho Médio

SUMÁRIO

RESUMO	4
1 INTRODUÇÃO.....	18
2 ASPECTOS TEÓRICOS	20
2.1 ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES (TCOs).....	20
2.2 SEMICONDUTORES	20
2.3 ÓXIDO DE ÍNDIO-ESTANHO (ITO)	23
2.4 PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE ITO.....	26
2.4.1 <i>Pulverização Catódica com Radiofrequência Assistida por um Campo Magnético Constante (R.F. Sputtering)</i>	<i>26</i>
2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	28
2.6 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO.....	30
2.7 PROPRIEDADES ELÉTRICAS – MÉTODO DE OBTENÇÃO	30
2.7.1 <i>Resistividade e Condutividade</i>	<i>31</i>
2.7.2 <i>Resistência de folha.....</i>	<i>33</i>
2.8 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA – GAP ÓPTICO	37
2.8.1 <i>Efeito Burstein-Moss</i>	<i>40</i>
2.9 FIGURA DE MÉRITO.....	41
2.10 DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs).....	41
2.10.1 <i>Arquitetura e fabricação de OLEDs</i>	<i>42</i>
2.10.2 <i>Funcionamento.....</i>	<i>43</i>
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	45

3.1 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	45
3.1.1 Substratos para deposição de ITO.....	45
3.1.2 Substratos para Fabricação de OLEDs.....	46
3.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO – CRESCIMENTO DOS FILMES.....	48
3.2.1 Sistema de Deposição.....	48
3.2.2 Materiais Orgânicos Utilizados.....	52
3.3 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE.....	53
3.3.1 Perfilometria.....	54
3.3.2 Medida de Efeito Hall.....	55
3.3.3 Espectroscopia óptica UV-VIS.....	56
3.3.4 Difratômetro de raios-X.....	57
3.3.5 Medidas de corrente e de potência luminosa nos dispositivos.....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1 AJUSTES DA POSIÇÃO DO CANHÃO DE SPUTTERING.....	59
4.1.1 Uniformidade da Espessura.....	61
4.1.2 Uniformidade de Resistividade.....	62
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS DE ITO QUANTO A INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.....	63
4.2.1 Propriedades Estruturais – Difração de Raios X.....	64
4.2.2 Tamanho Médio do Cristalito.....	66
4.2.3 Propriedades Elétricas – Efeito Hall.....	67
4.2.4 Características Ópticas – Transmitância Óptica.....	68
4.2.5 Figura de Mérito.....	72

4.3. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS DE ITO QUANTO A INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE TRABALHO	73
4.3.1 <i>Propriedades Estruturais – Difração de Raios X</i>	76
4.3.2 <i>Tamanho Médio do Cristalito</i>	77
4.3.3 <i>Propriedades Elétricas – Efeito Hall</i>	78
4.3.4 <i>Características Ópticas – Transmitância Óptica</i>	80
4.3.5 <i>Figura de Mérito</i>	83
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE ITO, FIXANDO A POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA EM 40 W E VARIANDO A PRESSÃO DE TRABALHO.	84
4.4.1 <i>Propriedades Estruturais – Difração de Raios X</i>	87
4.4.2 <i>Propriedades Elétricas – Efeito Hall</i>	88
4.4.3 <i>Características Ópticas – Transmitância Óptica</i>	90
4.5 APLICAÇÕES DO ITO OTIMIZADO EM OLEDs	93
4.5.1 <i>OLEDs</i>	93
4.5.2 <i>Medidas de densidade de corrente e densidade de potência vs. tensão</i>	94
4.5.3 <i>TOLEDs</i>	97
4.5.4 <i>Características Ópticas dos Dispositivos</i>	98
4.5.5 <i>Medidas de densidade de corrente e densidade de potência vs. tensão</i>	99
5 CONCLUSÃO	102
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

1 INTRODUÇÃO

O óxido de índio estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), conhecido como ITO é um material semiconductor degenerado, que apresenta comportamento de um condutor, de alto *gap* óptico, transparente a faixa visível do espectro eletromagnético, que pertence a uma classe de materiais intitulados Óxidos Condutores Transparentes (TCOs). Devido à alta transmitância óptica na região do visível, acima de 80 %, e baixa resistividade elétrica $\sim 1,0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ o ITO, é um dos TCOs mais pesquisados e utilizado na indústria de dispositivos opto-eletrônicos [1].

Filmes finos de ITO podem ser produzidos através de diversas técnicas de deposição como: *magnetron sputtering* de corrente contínua (DC) e rádio frequência (RF) [2], spray pirólise [3] e laser pulsado [4]. Dentre essas técnicas, o RF *magnetron sputtering* se destaca devido à possibilidade de deposição uniforme sobre grandes áreas, uso variável de temperaturas para sua deposição, boa reprodutibilidade e aderência dos filmes ao substrato.

Processos de *sputtering* normalmente são realizados com substratos aquecidos, já que esta condição permite a obtenção de melhores propriedades em termos de condutividade e transparência, no entanto para a aplicação em Diodo Emissor de Luz Orgânico Transparente (TOLEDs) não é possível à utilização de altas temperaturas, pois isso danificaria o dispositivo uma vez que, nestes dispositivos, o filme seria crescido sobre materiais orgânicos, que são facilmente degradáveis com altas temperaturas.

Neste trabalho, escolheu-se o ITO com o intuito de produzir um dispositivo (TOLED), além disso, o laboratório ainda não tinha nenhum estudo minucioso sobre esse material, nada que tivesse sido produzido com uma caracterização bem detalhada, daí a importância desse trabalho para o laboratório. O fato de dominarmos a tecnologia de produção de filmes finos de ITO nos permite crescer dispositivos sobre substratos não convencionais, ao invés do vidro. Assim, podemos trabalhar com substratos flexíveis e até mesmo biocompatíveis.

Para o crescimento dos filmes de ITO utilizou-se a técnica de pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante (RF *Magnetron Sputtering*) e neste caso os parâmetros que influenciam fortemente as propriedades dos filmes são: pressão de trabalho, potência de pulverização catódica, fluxo de gás e espessura dos filmes.

Os filmes finos obtidos foram analisados através de caracterização elétrica, estrutural e óptica, com a finalidade de observar os parâmetros ideais de obtenção dos filmes que

apresentassem as melhores propriedades elétricas e ópticas. E posteriormente dispositivos normais com alumínio foram crescidos com os filmes otimizados e com lâminas de ITO comercial para uma análise comparativa de desempenho do ITO que foi otimizado. Também foram confeccionados dispositivos transparentes e analisado a viabilidade da utilização do ITO para confecção dos mesmos.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES (TCOs)

TCOs são uma classe de semicondutores de óxidos metálicos condutores, que possuem alta transparência na região do visível. Esta combinação de propriedades aparentemente contraditórias faz com que os filmes sejam utilizados principalmente como eletrodos transparentes no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos [5,6], Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) [7,8], células solares [9,10,11], painéis de plasma [12], transistor de filme fino [13,14], isolamento térmico [15].

Entre os filmes finos de TCO, o óxido de índio dopado com estanho (ITO) é muito utilizado devido as suas propriedades elétricas e ópticas únicas, tais como, boa condutividade (cerca de $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), alta transmitância na região do espectro eletromagnético visível (~85%) devido a sua energia de banda proibida de cerca de 3,7 eV.

2.2 SEMICONDUCTORES

A condutividade do material depende do número de elétrons que passam para banda de condução, este número é tanto maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a energia que separa as duas bandas, o *gap* [17].

A condutividade dos semicondutores pode ser alterada com a introdução de impurezas, ou seja, de átomos diferentes dos que compõem o cristal puro. O processo de colocar impurezas num semicondutor é chamado dopagem. Semicondutores com impurezas são chamados dopados, extrínsecos ou degenerados. Esse processo possibilita a fabricação de uma variedade de filmes, com propriedades diferentes a partir do mesmo material.

Os semicondutores intrínsecos, ou seja, sem impurezas, são pouco utilizados em dispositivos, entre outras razões, porque sua condutividade é pequena e varia exponencialmente com a temperatura, já os semicondutores dopados têm condutividade que varia pouco com a temperatura e cujo valor é controlado pela quantidade de impurezas [17].

Em todos os condutores, semicondutores e alguns materiais isolantes existem apenas condução eletrônica e a magnitude da condutividade elétrica nesses materiais está fortemente relacionada ao número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução [16]. No entanto, nem todos os elétrons em todos os átomos sofrerão aceleração na presença de um campo elétrico. O número de elétrons disponíveis para condução elétrica está relacionado ao arranjo de estados ou níveis eletrônicos, e deste modo à maneira na qual estes estados são ocupados pelos elétrons.

À medida que os átomos se aproximam para formar o cristal, os níveis eletrônicos se dividem em vários sub níveis. Assim, os elétrons não possuem mais níveis discretos de energia, mas regiões em torno desses níveis, que são as bandas de energia conhecidas como banda de valência (última banda ocupada) e banda de condução (banda seguinte). A energia que separa essas duas bandas é conhecida por *gap* (E_g) e o nível de energia acima do qual não há estados ocupados a temperatura $T = 0$ K é chamado nível de Fermi (E_F).

Em um cristal no estado fundamental, ou seja, em $T = 0$ K existem vários níveis preenchidos com elétrons, sendo o último preenchido parcialmente ou por completo. As propriedades de condução de um cristal estão relacionadas ao fato do último nível estar totalmente preenchido ou não [17].

O fato de um sólido ser um condutor, um semicondutor ou um isolante depende do preenchimento da banda de Valência e do *gap* entre as camadas de valência e de condução [18] como pode ser verificado na Figura1.

Os materiais condutores são os que têm o último nível da banda de valência semipreenchida, além disso, não existem faixas proibidas entre a banda de valência e a de condução, sendo assim, uma pequena quantidade de energia é suficiente para perturbar o sistema. Assim, mesmo em temperaturas baixas, existem elétrons com energia suficiente para serem livres. Os materiais que possuem a banda de valência incompleta tendem a perder facilmente esses elétrons para atingir o equilíbrio químico. São bons condutores de eletricidade, pois possuem elétrons livres em grande quantidade. Em seguida temos os semicondutores que possuem a banda de valência completamente cheia no seu estado fundamental e possuem um *gap* que varia entre 0 e 5 eV. Quando a temperatura é maior que zero Kelvin, elétrons da banda de valência podem ganhar

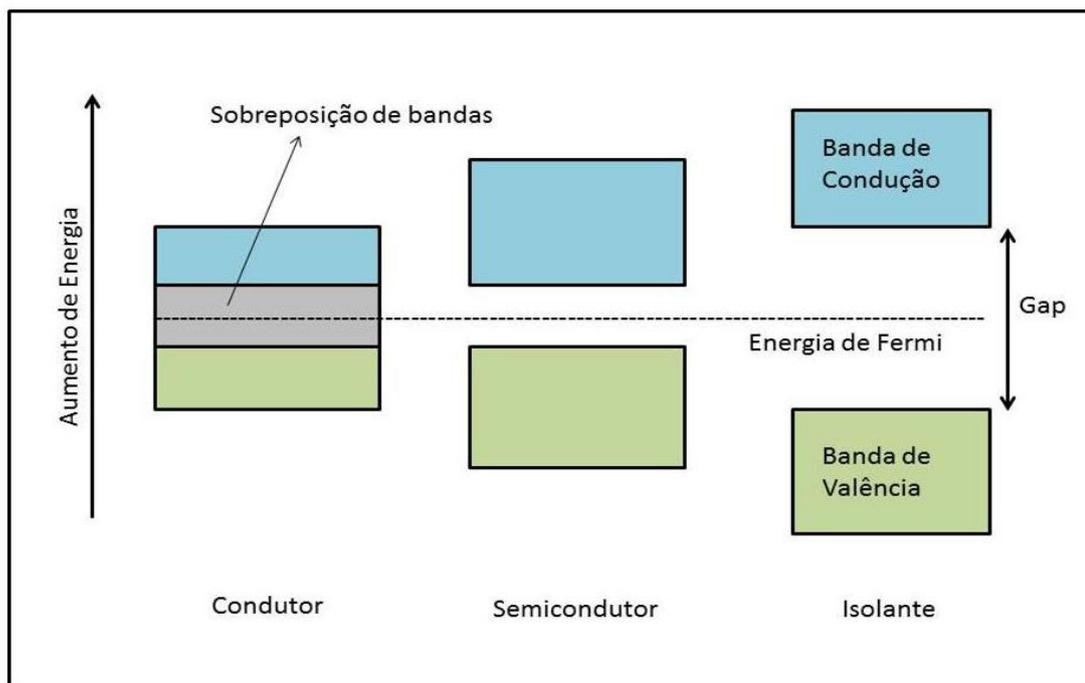


Figura1: Estrutura simplificada das bandas de energia a 0 K.

energia térmica suficiente para atingir a banda de condução, que estava vazia a $T = 0$ K. A passagem de elétrons para banda de condução deixa na banda de valência, estados que se comportam como portadores de carga positiva, chamados buracos. Sob a ação de um campo externo esses elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência dão origem à corrente elétrica [17]. No caso dos isolantes a banda de valência está completa e é separada por um *gap* considerado alto. Assim, para termos um elétron livre é necessário fornecer uma energia muito alta para ele passar para a banda de condução. Neste caso, com a passagem de corrente, o material se decompõe termicamente antes de se atingir a situação energética de superação da banda proibida.

Como foi dito, as impurezas em materiais semicondutores são propositalmente inseridas na rede cristalina para que forneçam a matriz propriedades características. Existem dois tipos de impurezas: doadoras e aceitadoras.

As impurezas doadoras possuem mais elétrons do que o átomo da matriz do semicondutor fazendo com que elétrons sejam fornecidos para a rede. Semicondutores dopados com impurezas doadoras são semicondutores do tipo-n por apresentarem elétrons como portadores majoritários, como mostra a Figura 2 (a).

Quando impurezas doadoras são incluídas, cria-se um nível de energia dentro da faixa proibida, próximo à banda de condução. Na temperatura ambiente, quase todos os

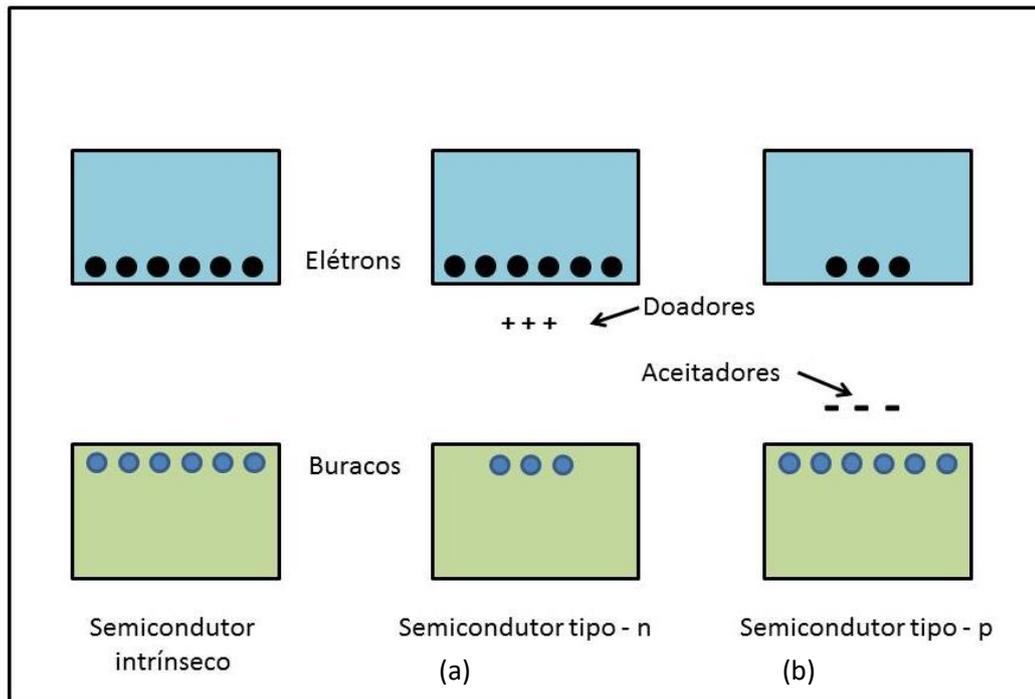


Figura 2: Representação dos níveis de energia em semicondutores dopados: (a) tipo-n e (b) tipo-p.

elétrons têm energia suficiente para passar para a banda de condução e se tornarem livres.

As impurezas aceitadoras têm como característica aceitar os elétrons da rede, isso ocorre porque o material dopante possui um elétron a menos na sua camada de valência. Semicondutores dopados com impurezas aceitadoras são semicondutores do tipo-p por apresentarem buracos como portadores majoritários, conforme a Figura 2 (b).

No caso de impurezas aceitadoras, o nível permitido está próximo da banda de valência. Os elétrons podem passar da banda de valência para o nível dos aceitadores com grande facilidade, deixando buracos na banda de valência.

2.3 ÓXIDO DE ÍNDIO-ESTANHO (ITO)

O ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) é um semicondutor degenerado tipo n transparente ao espectro visível. A rede do ITO é cúbica do tipo bixbyte que é formada por uma rede cúbica de face centrada de íons de índio, onde três quartos dos interstícios tetraédricos são

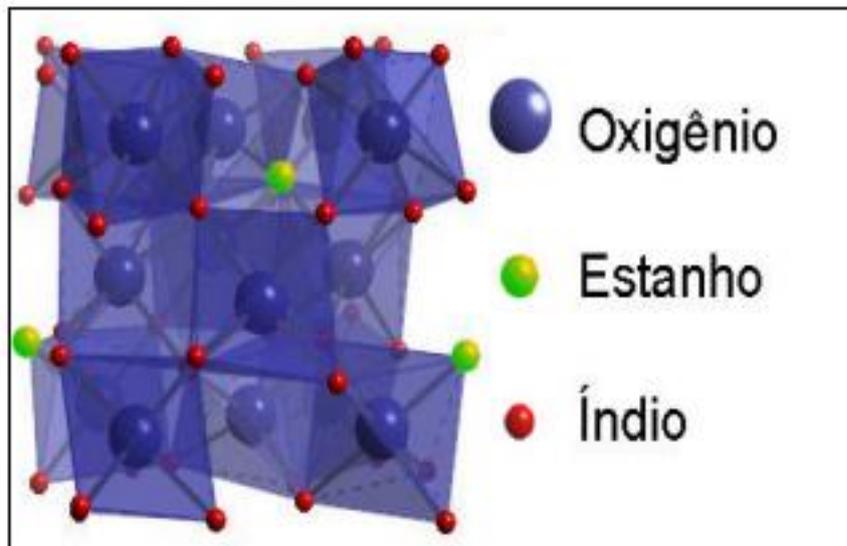


Figura 3: Representação da célula unitária do ITO [19].

ocupados por íons de oxigênio e um quarto permanece vazio [20, 21]. A disposição desses vazios define um modelo que se repete com um parâmetro de rede igual a $10,117 \text{ \AA}$, como ilustrado na Figura 3.

O óxido de índio puro (sem dopagem por estanho) é um material que exibe comportamento isolante em sua forma estequiométrica In_2O_3 [22], no entanto quando produzido com deficiência de oxigênio pode alcançar um alto nível de dopagem do tipo n devido à vacância de oxigênio. Portanto, o óxido de índio não estequiométrico é essencialmente um material tipo n. Quando inserimos o estanho, um elemento tetravalente, este atua como uma impureza doadora ao substituir o índio que é um elemento trivalente.

Assim, dois mecanismos de geração de elétrons livres são possíveis em filmes finos de ITO. O primeiro se dá através da formação de vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de índio fornecendo dois elétrons livres para cada oxigênio retirado [13]. O segundo acontece através da substituição aleatória de íons In^{3+} por íons Sn^{4+} provendo um elétron na camada de condução. O limite de vacâncias de oxigênio deve ser controlado, pois a deficiência de oxigênio no filme diminui a transmitância óptica do mesmo [23].

A estrutura das bandas de energia do ITO está representada na Figura 4. Observa-se que a banda de valência está preenchida pelo orbital O^{2-} : 2p, enquanto a banda de condução possui maior contribuição dos orbitais In: 5s, sendo a banda proibida de 3,5 eV. Os filmes de In_2O_3 geralmente são encontrados no estado reduzido e representados através da fórmula $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, onde x representa a ausência de íons de oxigênio (vacâncias de oxigênio) nos

interstícios tetraédricos da rede cúbica de face centrada do índio. A vacância de oxigênio (V_o) é cercada por $In^{+3}:5s$ que se estabiliza em $In:5s$ por falta de ligação covalente com a ausência do íon O^{2-} . Em simetria, orbitais $In:5s$ para cada V_o formam pequenos estados doadores abaixo da banda de condução (E_c) que aprisionam dois elétrons por vacância de oxigênio. Para pequenas quantidades de vacância de oxigênio forma-se um nível doador de dois elétrons em torno de 0,03 eV abaixo da banda de condução e o nível de Fermi (E_F) do condutor sobe. Para altas concentrações de vacâncias as bandas de impureza formadas sobrepõem à banda de condução e o E_F do semiconductor sobe produzindo um semiconductor degenerado [13]. O In_2O_3 pode ser dopado com uma impureza doadora quando um átomo de estanho substitui um átomo de índio. Como em um semiconductor convencional, o átomo doador tem carga nuclear maior, havendo uma estabilização do nível $Sn:5s$ pouco abaixo da banda de condução. Este nível difere do nível doador de dois elétrons das vacâncias de oxigênio, por ser um nível doador de um elétron. Em filmes de $In_2O_3:Sn$, tanto as vacâncias de O_2 como os átomos doadores (Sn) contribuem para a condução de elétrons.

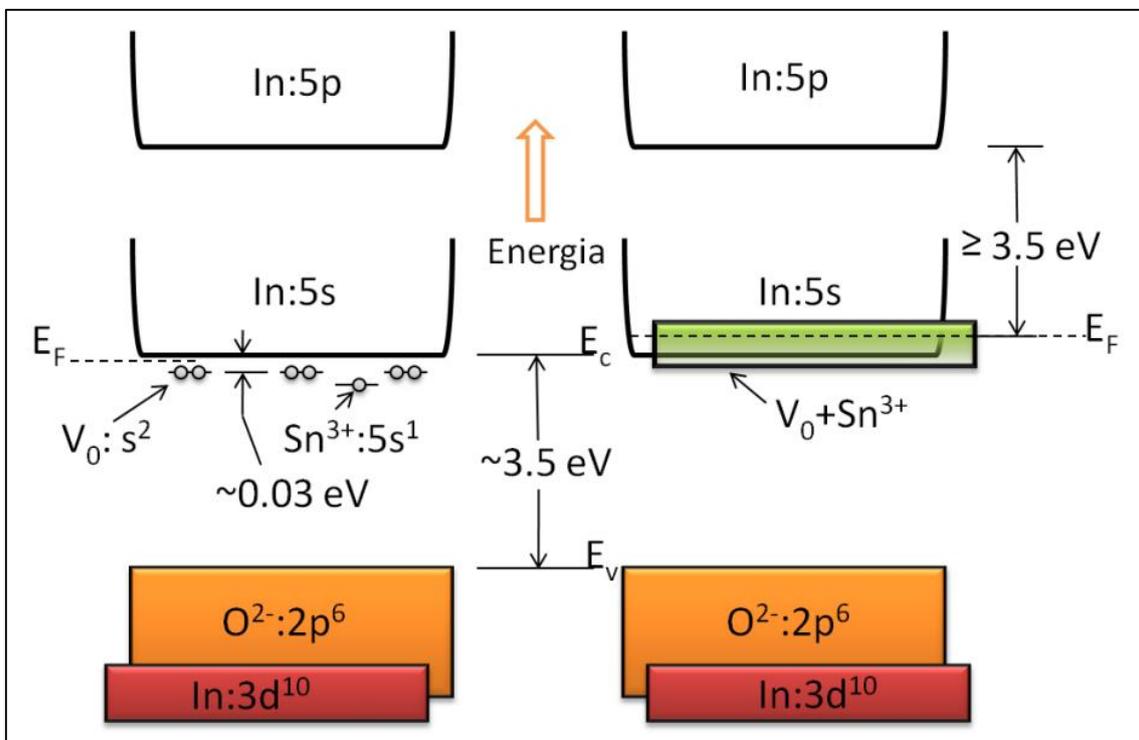


Figura 4: Estrutura de bandas de energia do óxido de índio dopado com estanho [24].

2.4 PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE ITO

A escolha da técnica de crescimento dos filmes é de grande importância, pois os filmes podem apresentar diferentes propriedades ópticas e elétricas quando crescidos por diferentes técnicas. Existe uma variedade de técnicas para o crescimento dos filmes finos de óxidos, tais como: Deposição Química por Vapor [25], Sol-Gel [26], *spin coating* [27], Pulverização catódica (*Sputtering*) [28], entre outras.

A técnica mais utilizada para o crescimento de filmes de ITO é a Pulverização Catódica [29], pois filmes obtidos por esta técnica adquirem alta qualidade, que é determinada por uma série de fatores, tais como: uniformidade de espessura, morfologia da superfície, transparência óptica, e condutividade elétrica [30]. Além disso, esta técnica permite depositar materiais densos com elevada adesão à vários tipos de substratos a baixas temperaturas a partir de diferentes materiais, como óxidos ou metais. A possibilidade de inserir gases reativos durante o processo de pulverização representa outra grande vantagem em termos de processabilidade.

2.4.1 Pulverização Catódica com Radiofrequência Assistida por um Campo Magnético Constante (R.F. *Sputtering*)

O processo de *Sputtering* ocorre em uma câmara de deposição onde é efetuado vácuo. A técnica consiste no transporte de átomos ou moléculas ejetadas do alvo para o substrato. Na câmara há dois eletrodos, onde são posicionados o alvo, composto pelo material que se deseja depositar e o substrato.

Na técnica de pulverização catódica, para a geração do campo elétrico, normalmente é utilizada uma fonte DC (corrente contínua) ou RF (radiofrequência). A preparação de filmes finos produzidos com alvos de materiais isolantes através da utilização da fonte DC resulta em insucesso devido à formação de uma superfície de íons positivos na superfície do alvo, o que interrompe o bombardeio do mesmo. Por esse motivo, quando é utilizado um alvo composto por material isolante deve-se utilizar uma fonte RF, pois nessa nova situação de tensão alternada o sistema pode ser visto como uma sucessão de descargas de tensão direta de vidas curtas, com alternância de polaridade, ou seja, a utilização da tensão alternada elimina o acúmulo de cargas, se mostrando adequada para a pulverização de alvos isolantes. Assim sendo, os sistemas RF são mais versáteis, pois permitem a deposição de materiais isolantes ou condutores.

No processo de pulverização catódica, uma diferença de potencial de corrente contínua ou alternada é aplicada entre dois eletrodos (planos e paralelos) sobre uma atmosfera de gás inerte, com pressões entre 0,1 Pa e 1300 Pa. A diferença de potencial gera uma pequena circulação de corrente nos eletrodos. A corrente é quase constante devido ao fato de que todas as cargas presentes estão se movimentando. À medida que a diferença de potencial é aumentada, os elétrons são acelerados pelo campo elétrico, ganhando energia cinética suficiente para arrancar outros elétrons dos átomos e moléculas da atmosfera residual ao sofrer contínuas colisões no sistema. Dessas colisões, surgem íons e mais elétrons que se somam também às colisões num processo de avalanche, estabelecendo assim um plasma. Como consequência, íons serão formados e acelerados através do campo elétrico na direção oposta à do movimento dos elétrons, produzindo uma corrente iônica que se dirigirá ao alvo. Os íons energéticos do gás que são acelerados nessa direção chocar-se-ão com o alvo, ocorrendo uma transferência de momento linear entre os íons incidentes e os átomos do alvo, que adquirem energia se despreendendo da superfície do alvo. Posteriormente, parte destes átomos irão se depositar na superfície de um substrato formando um filme. É possível aumentar a eficiência da ionização do gás de trabalho em uma região próxima ao alvo. Para isso, faz-se uso de um campo magnético gerado por ímãs para melhorar o processo de ionização e consecutivamente aumentar a taxa de deposição [31] conforme o esquema da Figura 5. Quando se utiliza um campo magnético para aumentar a taxa de pulverização, o processo é chamado de Pulverização Catódica com Radiofrequência assistida por um Campo Magnético Constante, nesse processo como poucos elétrons escapam do campo magnético, o bombardeamento do substrato é minimizado, diminuindo seu aquecimento.

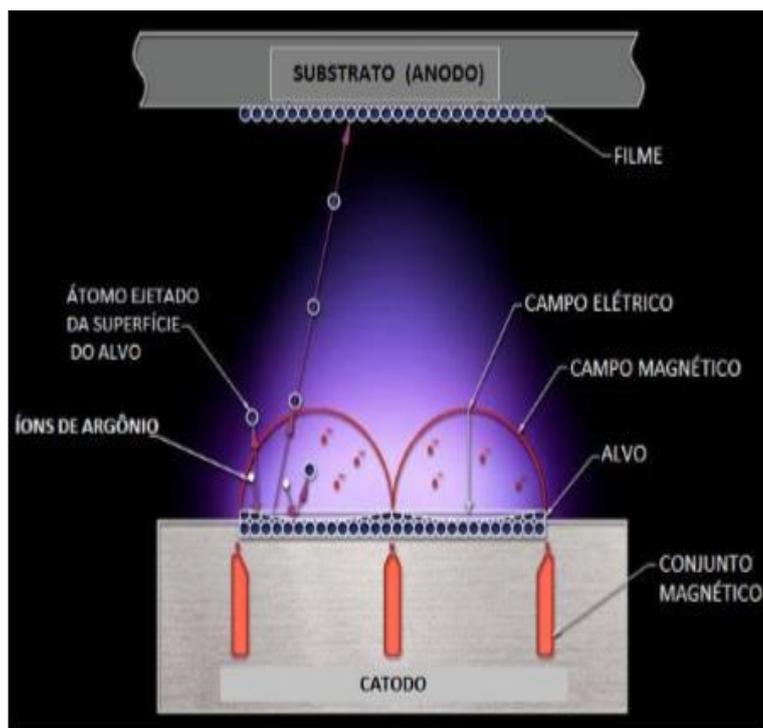


Figura 5: Ilustração do processo de RF Magnetron Sputtering [32].

O gás utilizado, neste trabalho, para geração do plasma foi o argônio devido a sua pouca reatividade química, baixo custo de obtenção e elevada massa atômica ($M_{Ar} = 40$ u.m.a) garantindo que seus íons possuam energia suficiente para arrancar qualquer material durante o processo de *sputtering*.

As propriedades físicas dos filmes depositados utilizando a técnica de pulverização catódica são fortemente afetadas pelos parâmetros de deposição tais como: pressão do gás de argônio, potência de pulverização catódica, temperatura do substrato e distância do alvo ao substrato [33]. O controle desses parâmetros é fundamental para a qualidade dos filmes.

2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Em 1913, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg demonstraram a relação hoje conhecida como Lei de Bragg, usada para prever os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração, que

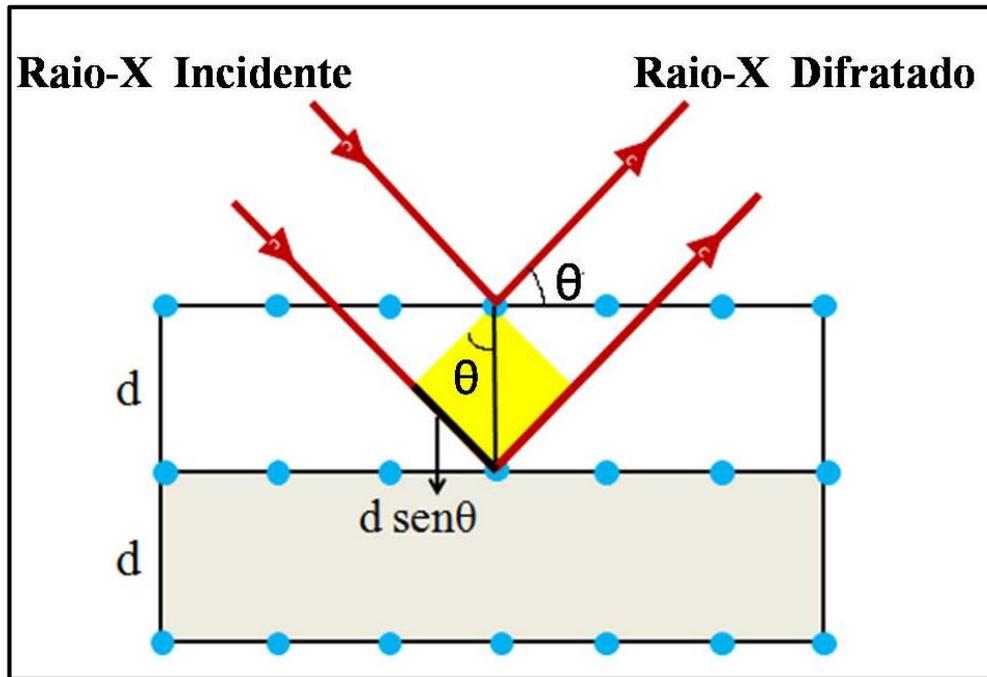


Figura 6: Esquema Difração de Raios-X na condição de Bragg.

ocorre quando há interferência construtiva no processo de espalhamento dos fótons de raios-X pelos planos dos átomos de uma estrutura cristalina.

A Figura 6 ilustra a difração de raios-X, de comprimento de onda λ , pela sua difração em planos cristalinos espaçados de uma distância d . O máximo de difração se dá pela interferência construtiva entre raios-X difratados em planos cristalinos consecutivos.

A diferença de caminho óptico entre o raio que sofre difração no primeiro plano e aquele difratado no segundo plano é igual a $2d \sin \theta$. Se esta diferença corresponder a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente haverá a interferência construtiva e um máximo de intensidade será observado em $\phi = 2\theta$, nas direções em que essa relação não se verifica a interferência entre as ondas espalhadas é destrutiva e não é observada intensidade de espalhamento.

A Lei de Bragg é dada pela equação (1), com n_r a ordem de difração, e a relação de Bragg pela equação (2)

$$2d \sin \theta = n_r \lambda \quad (1)$$

$$\phi = 2\theta \quad (2)$$

A intensidade difratada depende do número de elétrons no átomo. Cada estrutura irá produzir um padrão de difração característico, assim sendo, para interpretação de resultados, recorre-se a um banco de dados, e fazem-se as comparações com os padrões produzidos por estruturas previamente analisadas.

2.6 TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO

Um cristalito apresenta um número de células minuciosamente agrupadas para formar um domínio de difração coerente. Se as células não são idênticas, mas mostram variação nas posições atômicas, o material é denominado amorfo. Um material de estrutura cristalina apresenta células individuais altamente organizadas e é formada por um grande número de cristalitos.

O tamanho médio do cristalito (τ) foi determinado pela fórmula de Scherrer utilizando um pico padrão de difração de raios-X [34]. A fórmula de Scherrer está representada pela equação (3).

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

onde k corresponde a um fator de forma, λ é o comprimento de onda de raios-X, β o valor da largura total a meia altura do pico de difração e θ o ângulo de Bragg. Considerando a forma do cristalito como um círculo, o fator de forma tem valor típico de 0,89.

2.7 PROPRIEDADES ELÉTRICAS – MÉTODO DE OBTENÇÃO

Investigações acerca das propriedades elétricas de óxidos condutores transparentes, incluindo o ITO, têm sido feitas. É conhecido que as diferentes formas de crescimento dos filmes finos têm forte influência nas propriedades e por este motivo trabalhos foram realizados, a fim de otimizar estes resultados [35, 36, 37]. O método de medida das propriedades elétricas será descrito a seguir.

2.7.1 Resistividade e Condutividade

A condutividade elétrica (σ) é definida como a capacidade de um material de conduzir corrente elétrica, de modo a não depender da geometria [38]. A condutividade de um material semicondutor é dada pela equação (15)

$$\sigma = Ne\mu \quad (15)$$

onde N representa a concentração de portadores livres, e a carga do elétron e μ a mobilidade dos portadores [39]. Portanto, a condutividade depende diretamente da mobilidade e da concentração de portadores.

A resistividade (ρ) é definida como a capacidade de um material de se opor a passagem da corrente, e é expressa como o inverso da condutividade, como descrito na equação (16).

A resistividade é o parâmetro geralmente encontrado na literatura para designar propriedades elétricas dos filmes.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (16)$$

Para aplicações de filmes finos de ITO como eletrodo transparente, é aconselhável que a resistividade seja da ordem de pelo menos $10^{-3} \Omega\text{cm}$, embora filmes com resistividade da ordem de $10^{-5} \Omega\text{cm}$ já tenham sido obtidos [5].

2.7.2 Concentração de portadores

A concentração de portadores (N) expressa o número de partículas livres portadoras de carga elétrica por unidade de volume. No caso do ITO, que é um semicondutor tipo n, os portadores em questão são os elétrons.

De acordo com a equação (15) valores elevados de N favorecem o aumento da condutividade do material, mas a transmitância óptica, em geral, é prejudicada, pois uma densidade alta de portadores resulta em uma alta refletância da luz visível, prejudicando a

transmitância óptica dos filmes. No caso do ITO, deficiências de oxigênio resultam em altas concentrações de portadores e filmes com baixa transmitância [23].

Para filmes de ITO, valores da ordem de 10^{20} a 10^{21} cm^{-3} para concentração de portadores, são comumente encontrados na literatura [40]. Estes valores permitem que os filmes de ITO sejam utilizados como condutores em aplicações que exijam condutores transparentes.

2.7.3 Mobilidade de portadores

A mobilidade de portadores (μ) indica a facilidade com que os portadores se movimentam, e é definida como a constante de proporcionalidade entre a velocidade de arraste dos portadores (\vec{v}) e o campo elétrico (E) que os coloca em movimento, de acordo com a equação (17)

$$\mu = \frac{\vec{v}}{\vec{E}} \quad (17)$$

Portanto, altos valores de μ favorecem o aumento da condutividade do material, conforme foi visto na equação (15). A condutividade dos filmes finos de ITO ainda é significativamente menor do que a condutividade de metais típicos, isto ocorre porque a densidade de portadores normalmente é alta, mas a mobilidade é bem menor do que a de semicondutores convencionais, em torno de $5 - 70 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. A razão pela qual a mobilidade desses filmes é baixa é devido à presença, em grande concentração, de defeitos estruturais tais como: vacâncias, átomos intersticiais e contorno de grãos, pois estes defeitos atuam como centros de espalhamento e aprisionamento de elétrons [41]. Por isso, a mobilidade de portadores é uma das propriedades elétricas mais delicadas de ser controlada e prevista, devido à grande influência de outros fatores que caracterizam o filme.

Em geral, há um aumento no valor da mobilidade com uma melhora na cristalinidade dos filmes devido a redução do espalhamento causado por defeitos no filme. No entanto, μ pode diminuir com o aumento de N , pois uma grande densidade de portadores geralmente implica em alta concentração de vacância no filme.

2.7.4 Resistência de folha

A resistência de folha (R_{\square}) é um parâmetro que indica o valor da resistência do filme por uma superfície qualquer de área quadrada, como vimos na seção 3.7.2 (eq. 12), R_{\square} pode ser expressa como a razão entre a resistividade do material e a espessura do filme.

Em geral o valor da resistência de folha diminui conforme a espessura do filme aumenta, pois a resistividade do material tende a se manter constante, embora também seja influenciada [40]. No entanto, a equação (12) mostra a necessidade de se ter uma baixa resistividade para se obter um valor baixo de resistência de folha, a não ser que a espessura tenha um valor muito alto. Entretanto, com o uso de um filme muito espesso, na maioria dos casos, absorveria muita luz, diminuindo assim a transmitância óptica do filme [42].

2.7.5 Efeito Hall

Para medir as propriedades elétricas dos filmes, tais como resistividade, resistência de folha, mobilidade e concentração de portadores e tipo de portador utilizamos uma ferramenta conhecida como Efeito Hall. Esse efeito foi observado por Edwin H. Hall em 1879 quando este submeteu um condutor elétrico a um campo magnético perpendicular à direção da corrente elétrica aplicada no condutor e verificou-se o aparecimento de uma diferença de potencial elétrico nas laterais do condutor.

O efeito consiste na produção de uma diferença de potencial entre as superfícies opostas do material na direção transversal às do campo e da corrente, efeito este devido as cargas sofrerem deflexão pela ação da força de Lorentz, causando um acúmulo de cargas positivas de um lado e cargas negativas do lado oposto, gerando assim, um campo elétrico perpendicular a direção magnética, mas em sentido contrário conforme é mostrado na Figura 7.

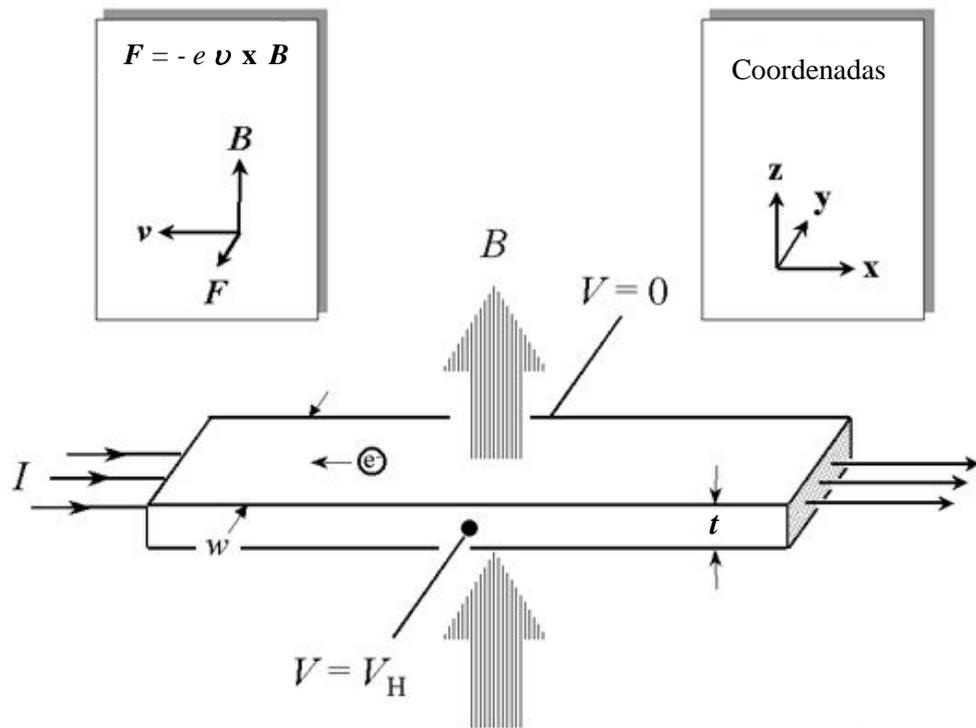


Figura 7: Desenho esquemático do efeito Hall [43].

Quando as forças elétricas e magnéticas se igualam, temos:

$$e\vec{E}_H = e\vec{v} \times \vec{B} \quad (4)$$

onde e é a carga elementar do elétron, \vec{E}_H é o campo elétrico Hall, \vec{v} é a velocidade dos elétrons ao longo da amostra e \vec{B} é o campo magnético.

A tensão Hall será negativa se o semicondutor for do tipo n e positiva se este for do tipo p, e será dada por:

$$|V_H| = E_H w \quad (5)$$

Com w sendo a largura da amostra.

Da relação entre a equação (4) e a equação (5) obtêm-se:

$$|V_H| = vBw \quad (6)$$

Escrevendo a densidade de corrente como:

$$\vec{J} = ne\vec{v} \quad (7)$$

com n igual a densidade volumétrica de carga. E usando a definição de corrente é possível obter a seguinte relação para \vec{v} :

$$\vec{v} = \frac{\vec{I}}{wtne} \quad (8)$$

onde t é a espessura do filme.

Assim, a tensão Hall para portadores de cargas será dada por:

$$|V_H| = \frac{IB}{net} \quad (9)$$

ou

$$|V_H| = R_H \frac{IB}{t} \quad (10)$$

onde $R_H = 1/en$ é chamado de constante de Hall do material considerado, sendo negativo quando a maioria dos portadores de carga são elétrons e positivo quando são buracos, ou seja, a polaridade da tensão Hall (V_H) depende do tipo de portador presente no material. Assim, o efeito Hall pode ser usado para determinar o tipo de portador presente no material.

2.7.6 Método de Van der Pauw

O método de Van der Pauw é utilizado para obter as propriedades elétricas de um material, com a aplicação deste método é possível realizar toda caracterização elétrica com o mesmo sistema. O método foi aplicado utilizando o suporte contido na Figura 8.

O suporte utilizado possui quatro pontas de prova, igualmente espaçadas que entram em contato com a superfície da amostra no momento da medição, como mostrado na Figura 8.

Van der Pauw mostrou que existem duas resistências R_A e R_B associadas aos terminais correspondentes mostrados na Figura 9.

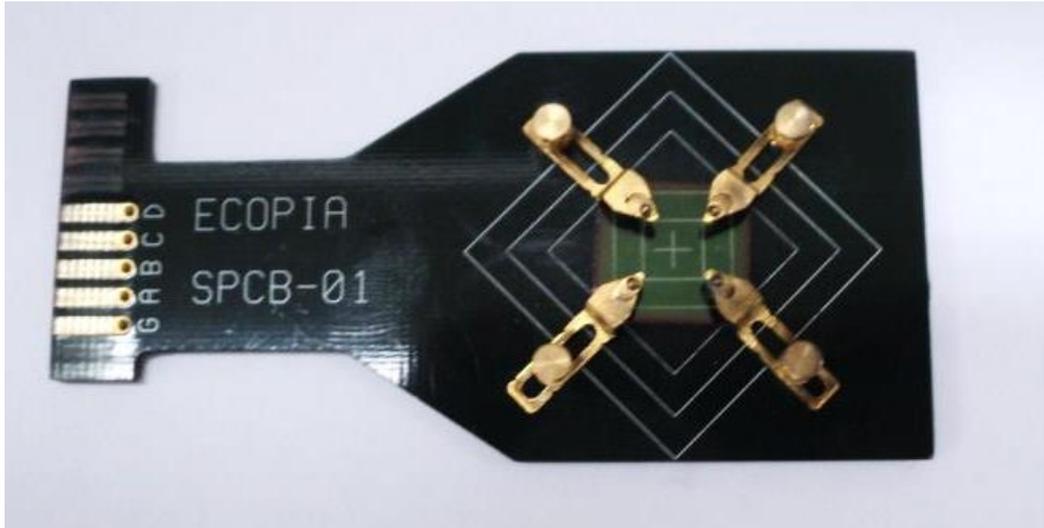


Figura 8: Foto do suporte utilizado para o método de Van der Pauw.

Van der Pauw mostrou que existem duas resistências R_A e R_B associadas aos terminais correspondentes mostrados na Figura 9.

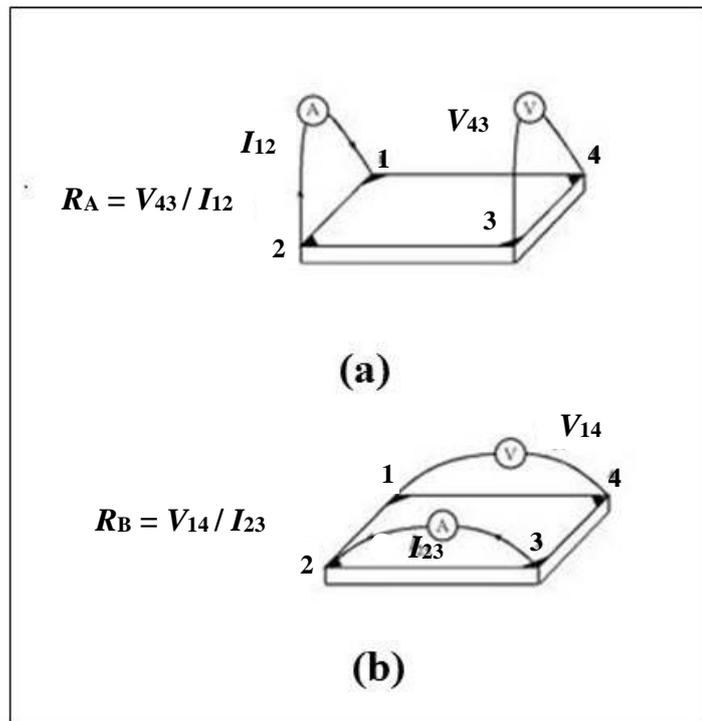


Figura 9: Resistências R_A e R_B associadas aos terminais

A resistência de folha (R_{\square}), que será descrita na seção 2.7.5, pode ser obtida através da equação de Van der Pauw [43].

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_{\square}}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_{\square}}\right) = 1 \quad (11)$$

com: $R_A = \frac{V_{34}}{I_{12}}$ e $R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}}$

Para obter-se as duas resistências características R_A e R_B , aplica-se uma corrente direta I_{12} entre os contatos 1 e 2 e mede a tensão V_{34} entre os contatos 3 e 4 como mostrado na Figura 9(a). Em seguida, aplica-se a corrente I_{23} entre os contatos 2 e 3 e mede-se a tensão V_{14} entre os contatos 1 e 4 como mostrado na Figura 9(b).

Uma vez calculada a resistência de folha pode-se obter a resistividade do material por:

$$\rho = R_{\square} t \quad (12)$$

Com o valor da resistência de folha e do coeficiente Hall, que também pode ser medido pelo mesmo sistema, é possível determinar-se a mobilidade dos portadores (μ), assim como o concentração de portadores (N) com as expressões:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_{\square} I B} \quad (13)$$

e

$$N = \frac{1}{e R_H} \quad (14)$$

As medidas elétricas são de grande importância no estudo dos semicondutores, pois auxiliam no estudo das possibilidades de aplicação destes.

2.8 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA – GAP ÓPTICO

A espectroscopia óptica é uma ferramenta muito importante para caracterizações ópticas e determinação das estruturas de bandas de um cristal. Medidas da transmitância e refletância da radiação eletromagnética servem para medir a fração da radiação absorvida, em função do comprimento de onda da radiação. O processo de absorção mais importante que envolve a

transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, refere-se à absorção fundamental.

Um espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. Se um raio de luz monocromática atravessar uma amostra capaz de absorver luz neste comprimento de onda, uma parte dessa luz incidente (I_0) será absorvida, uma parte será transmitida (I) e parte desta luz sofrerá dispersão. A transmitância da amostra é definida pela razão entre a luz transmitida e a intensidade da luz incidente, como mostra a equação a seguir:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (18)$$

onde T é a transmitância e t é a espessura do filme.

Os valores da transmitância vão de 0 a 1, mas ela é normalmente expressa em porcentagem de transmitância, assim sendo, os valores vão de 0 a 100%.

O processo de absorção fundamental envolve a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, devido à incidência de fótons, conservando tanto a energia quanto o vetor de onda. Este processo ocorre quando um fóton com energia da ordem da banda proibida incide sobre um material, o que faz com que haja um significativo aumento da absorção, porque os fótons incidentes possuem energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Existem dois mecanismos possíveis de absorção: absorção direta e absorção indireta. No processo de absorção direta um fóton é absorvido pelo cristal com a criação de um par elétron-buraco. Neste processo, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem no mesmo valor do vetor de onda, assim o elétron não modifica o seu momento ao passar da banda de valência para a banda de condução, e dessa forma, as leis de conservação de energia e do vetor de onda são observadas.

No processo de absorção indireta o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência encontram-se localizados em diferentes valores do vetor de onda. Nestes casos, não existe a possibilidade de a transição ser direta ($\Delta q = 0$), ocorrendo à necessidade de interação do elétron com um fônon da rede cristalina. As transições indiretas envolvem ou a absorção de um fóton e um fônon, ou a absorção de um fóton e a emissão de um fônon, dependendo da intensidade da energia da radiação incidente.

A absorção pode ser calculada usando a fórmula (19) [44, 45]

$$T - R = \exp(-\alpha t) \quad (19)$$

onde T e R são a transmitância e a refletância, respectivamente, e t é a espessura do filme. Uma vez que a refletância dos filmes finos de óxido condutor é muito baixa na gama visível e ultravioleta, esta pode ser negligenciada [44, 46], e então o coeficiente de absorção pode ser calculado através da equação (20)

$$\alpha = -\frac{\ln T}{t} \quad (20)$$

Sabendo que o óxido de índio tem uma transição direta, a diferença de energia entre as bandas pode ser calculada por extrapolação da porção linearmente crescente do gráfico de α^2 , em função da energia $h\nu$, conforme a Figura 10.

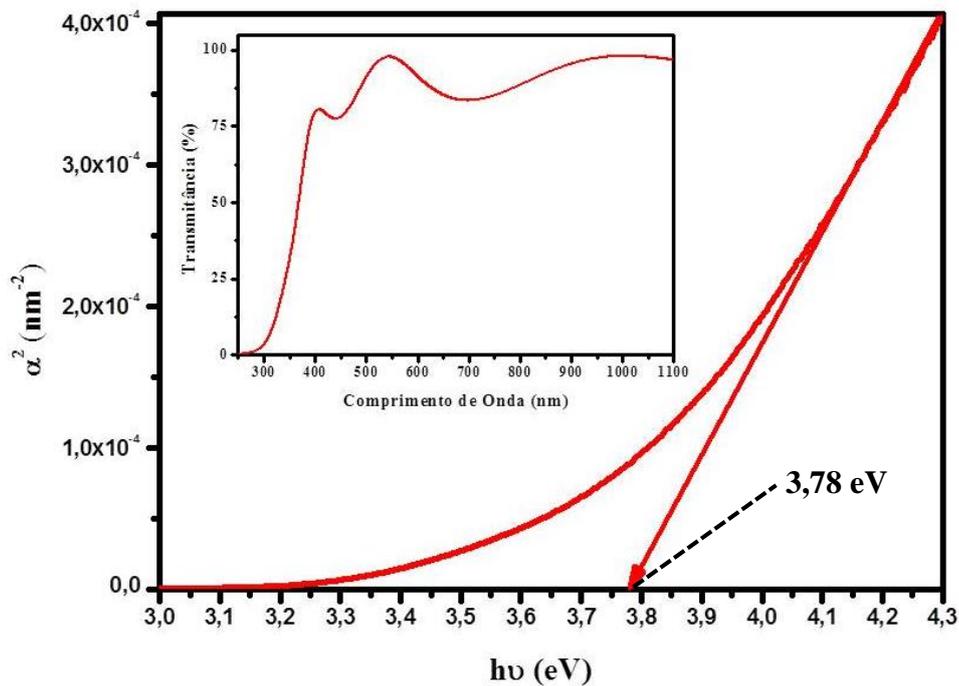


Figura 10: Exemplo de obtenção do gap a partir do espectro de transmitância para o filme de ITO.

2.8.1 Efeito Burstein-Moss

O efeito ocorre quando a concentração de portadores é alta ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), fazendo com que o Nível de Fermi (E_F) se desloque para dentro da banda de condução [47]. O intervalo de banda "aparente" de um semiconductor pode ser medido utilizando espectroscopia de transmissão / reflexão.

O efeito Burstein-Moss é o fenômeno onde o *gap* de banda aparente de um semiconductor aumenta à medida que a borda de absorção é deslocada para energias mais altas, isto ocorre devido ao fato de que todos os estados, próximos à banda de condução, estarem preenchidos e é observado para uma distribuição de elétrons degenerada tal como a encontrada em alguns semicondutores [47].

No caso de um semiconductor degenerado, um elétron do topo da banda de valência só pode ser excitado para a banda de condução acima do nível de Fermi (que agora está dentro da banda de condução), uma vez que todos os estados abaixo do nível de Fermi são estados ocupados. O princípio de exclusão de Pauli proíbe a excitação nesses estados ocupados. Assim, observamos um aumento no *gap* de banda aparente, ou seja, o intervalo de banda aparente = intervalo de banda real + deslocamento de Burstein-Moos, como mostrado na Figura 11.

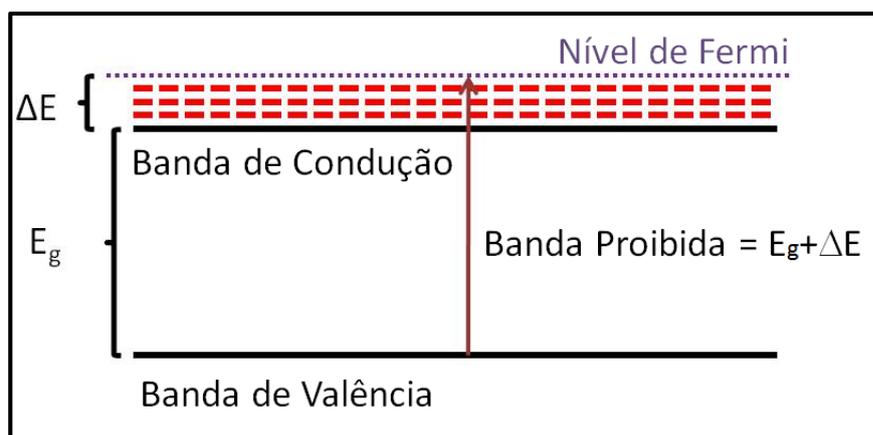


Figura 11: Ilustração Efeito Burstein-Moos.

2.9 FIGURA DE MÉRITO

Figura de mérito é uma expressão numérica utilizada para descrever o desempenho de dispositivos ou materiais em relação a outros que apresentem a mesma natureza. O fator de qualidade (Φ) deve relacionar os parâmetros mais significativos para o desempenho do dispositivo em questão.

Como um filme de ITO eficiente deve exibir alta condutividade elétrica associada à alta transmitância no espectro visível, uma figura de mérito simples para medir a eficiência do filme foi proposta por Haake [48], e é dada pela equação (21).

$$\Phi = \frac{T_m^{10}}{R_{\square}} \quad (21)$$

onde T_m é a transmitância média na faixa do espectro visível e R_{\square} é a resistência de folha. A T_m é obtida através do cálculo da média das transmitâncias para os comprimentos de onda de 400 à 700 nm.

Essa figura de mérito é amplamente utilizada na literatura [49, 50, 51], e será usada nesse trabalho para medir a qualidade dos filmes de ITO, depositados sobre substratos de vidro, já que este trabalho visa utilizá-lo como eletrodo transparente, testando a eficiência dos filmes em OLEDs.

Os valores de Φ para filmes comerciais encontram-se geralmente na ordem de $10^{-2} \Omega^{-1}$, sendo que quanto mais alto for o valor de Φ , melhor é a qualidade do filme, levando em conta apenas duas das principais propriedades, ópticas e elétricas. Entretanto, deve-se considerar o valor de Φ apenas como referência, e não como um fator decisivo para afirmar qual é o filme de melhor qualidade, pois outras características podem ser relevantes para escolha do filme dependendo da aplicação desejada.

2.10 DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs)

Os OLEDs são dispositivos eletroluminescentes, baseados em conversão de energia (Eletricidade-luz). Em 1987, C. Tang e Van Slyke, desenvolveram um dispositivo de dupla camada de heteroestruturas formado por filmes finos de “pequenas moléculas” ativas, que

combinava uma tensão de operação baixa (tensão menor que 10 V), com boa luminosidade (luminosidade acima de 1.000 candelas por metro quadrado (cd/m^2) e eficiência luminosa ($1,5 \text{ lm/w}$) [7]. Com isso, deu-se início a intensas pesquisas na aplicação de semicondutores orgânicos em OLEDs.

Um semicondutor orgânico é um composto que possui propriedades semelhantes aos semicondutores inorgânicos, como a existência de uma banda de energia proibida e a condução de buracos e de elétrons. Eles são divididos em dois tipos, dependendo do tipo de portador majoritário que possuam: tipo n (elétrons como portadores de carga majoritária) e tipo p (buracos como portadores de carga majoritária).

Quanto a sua estrutura os semicondutores orgânicos podem ser de dois tipos: oligômeros ou polímeros conjugados (possuem alternância entre ligações simples e duplas). Possuem estrutura eletrônica descrita em termos da sobreposição de orbitais p_z provenientes da hibridação $sp^2 + p_z$ dos seus átomos de carbono [52]. Nesse caso, ligações σ , formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 , unem os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, enquanto ligações π , formadas pela sobreposição dos orbitais p_z , dão origem a orbitais ocupados π e vazios π^* . Em uma cadeia polimérica conjugada infinita, a interação entre os orbitais π irá fazer com que o elétron fique totalmente de-localizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre sistemas π irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A interação entre orbitais π ligantes (ocupados) produzirá o análogo da banda de valência (HOMO) e a interação entre os orbitais π antiligantes (desocupados) irá produzir o análogo da banda de condução (LUMO)

Para os semicondutores orgânicos, os níveis de energia relevantes são: o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). O mecanismo de condução é efetuado principalmente através de saltos “*hopping*” dentro dos orbitais ocupados de maior energia e dos orbitais desocupados de mais baixa energia.

2.10.1 Arquitetura e fabricação de OLEDs

Um OLED consiste de uma ou mais camadas semicondutoras orgânicas crescidas entre dois eletrodos: o ânodo transparente, responsável pela injeção de buracos, e o cátodo metálico

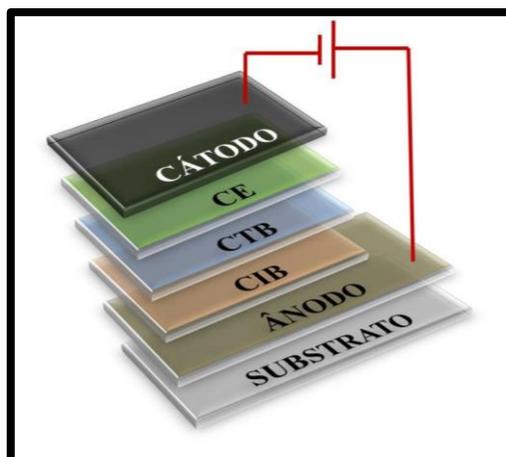


Figura 12: Arquitetura do OLED.

responsável pela injeção de elétrons. Entretanto, para a fabricação de um dispositivo com maior eficiência, geralmente é necessária a utilização de mais camadas orgânicas. Neste trabalho, os dispositivos serão compostos por uma camada injetora de buracos (CIB), por uma camada transportadora de buracos (CTB) e por uma camada eletroluminescente, que também tem a função de transportar os elétrons (CE). Existe uma variedade de arquiteturas possíveis, podendo-se variar o número de camadas, a espessura de cada camada, o material utilizado em cada camada e o substrato (que pode, inclusive, ser flexível). Estas camadas podem ser depositadas através de diversas técnicas, mas alguns métodos são mais utilizados, tais como: deposição térmica resistiva, Langmuir-Blodget, deposição via técnica de spin-coating, etc [53, 54, 55]. As arquiteturas escolhidas para este trabalho estão representadas na Figura 12.

2.10.2 Funcionamento

O princípio de funcionamento de um OLED pode ser descrito em quatro etapas: conforme representado na Figura 13.

1. Injeção: é aplicada uma tensão entre os eletrodos fazendo com que os buracos sejam injetados através do ânodo e os elétrons através do cátodo.
2. Transporte: os buracos são transportados através das camadas contidas no dispositivo, desde o ânodo até a camada eletroluminescente, este transporte ocorre através do HOMO (análogo a banda de valência nos semicondutores). Já os elétrons são

transportados através do LUMO (análogo a banda de condução), desde o cátodo até a camada eletroluminescente.

3. Formação do éxciton: deve ocorrer na camada eletroluminescente. É a região onde os elétrons e os buracos se encontram, conhecida como zona de recombinação, nesta região ocorre a formação dos éxcitons. O éxciton é chamado de quase-partícula neutra por ser um estado ligado elétron-buraco que transporta energia, porém não possui carga.
4. Emissão: a energia proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados excitados do material eletroluminescente. A emissão ocorre através do decaimento destes estados excitados para estados de menor energia, geralmente, o estado fundamental. A separação em energia entre eles é que define a cor a ser emitida

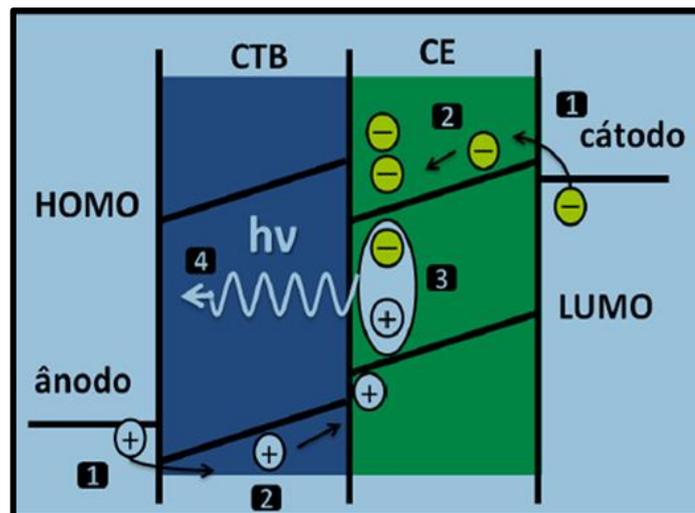


Figura 13: Processo de funcionamento de um OLED bicamada.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentados os métodos e equipamentos utilizados para crescimento e caracterização dos filmes finos de ITO. Serão descritos: procedimento experimental realizado para limpeza dos substratos, crescimento de filmes finos de ITO sobre substratos de vidro e de quartzo e fabricação dos dispositivos orgânicos emissores de luz, assim como os procedimentos de caracterização tanto dos filmes de ITO como dos dispositivos fabricados.

3.1 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Serão descritos os procedimentos de limpeza e preparação dos substratos que foram usados para deposição dos filmes finos de ITO e para o crescimento dos OLEDs.

3.1.1 Substratos para deposição de ITO

O crescimento dos filmes finos de ITO foi realizado sobre substratos de vidro (Global Glass – 7102 lisa) com espessura de 1mm e dimensões de 1,25cm x 1,25cm e substratos de quartzo com espessura de 1,5mm com dimensões de 1,25cm x 2,50cm, onde este último foi utilizado para medir as propriedades ópticas. Para uma boa aderência dos filmes, os substratos devem ser devidamente limpos.

Foi utilizado o processo de limpeza com solução de água régia. O preparo da solução de água régia consiste na mistura de uma parte (volume) de ácido nítrico em três partes de ácido clorídrico. Esta mistura deve descansar por no mínimo 20 minutos ou até atingir a coloração alaranjada. A limpeza é feita adicionando essa solução juntamente com os substratos em uma placa de Petri conforme a Figura 14, a utilização dessa placa garante que a mistura cubra toda superfície dos substratos. Os substratos devem permanecer imersos na solução por 20 minutos ou até que a coloração do líquido fique mais clara (amarelada) indicando que houve a limpeza dos substratos, mas essa



Figura 14: Limpeza de substratos utilizando Água Régia.

mudança de cor só ocorrerá quando os substratos estiverem muito sujos. Em seguida foi feita a retirada dos substratos e a limpeza com água deionizada (*Milipore – MilliQ™ System*), após o banho com água os substratos são colocados em um Becker com álcool iso-propílico no agitador ultrassônico por 10 minutos e guardados em álcool iso-propílico até o momento da utilização.

A secagem dos substratos é feita utilizando um jato de nitrogênio. Em seguida os mesmos são tratados com ozônio a temperatura de 100°C por 15 minutos no PSD Sistema de Ozônio Pro Series-Digital UV da Novascan. Após esse processo, os substratos estão prontos para receberem os filmes de ITO.

3.1.2 Substratos para Fabricação de OLEDs

Para fabricação dos OLEDs foram utilizados substratos de vidro com um padrão de 1,25 cm x 2,50 cm recobertos com o ITO otimizado, ou seja, o ITO depositado com os melhores parâmetros, cujos dados de otimização estarão no próximo capítulo, e ITO comercial (ITO glass15Ω–Produzidos pela-Lumitec). Para obtenção dos padrões geométricos de ITO realizamos o processo de corrosão do ITO comercial, pois para o OLED fabricado com ITO otimizado este já foi depositado com o auxílio de máscaras com o padrão já estabelecido, esse padrão serve para estabelecer os contatos de ITO.

Para a corrosão do ITO comercial, este recoberto com fita isolante, em seguida recorta-se a fita, utilizando um bisturi, com o padrão geométrico desejado e removem-se os pedaços de fita indesejados, deixando exposto o ITO que em sequência será corroído (Figura 15 (a)), esse padrão é importante para que seja delimitada a área do dispositivo e onde serão posicionados os contatos. Após delimitarmos a área a ser protegida, prepara-se uma pasta de zinco em pó com água deionizada e aplica-se sobre o ITO a ser corroído (Figura 15 (b) e (c)), espera-se o tempo necessário para que essa pasta seque, cerca de 10 minutos, e em seguida com um bastão de algodão embebido em ácido clorídrico é realizada a fricção para retirada da pasta de zinco e por consequência a corrosão do ITO através da reação do ácido com o Zn/ITO (Figura 15 (d)). Os substratos são colocados em um Becker com água (Figura 15 (e)) para cessar a corrosão e é feita uma verificação com a ajuda do multímetro para que se tenha certeza que todo o ITO foi corroído onde se deseja para só então retirarmos a fita, após a retirada das fitas os padrões com ITO são evidenciados.

O grau de limpeza dos substratos interfere diretamente na eficiência do dispositivo e por isso o processo de limpeza dos substratos deve ser minucioso. Os substratos são, então, limpos com uma toalha *Non-wovenpolyester/celulose* da *Berkshire engineered clean* embebida em acetona para retirada de possíveis resíduos de cola da fita isolante. Feito isso, os substratos são mergulhados em um Becker contendo água deionizada e submetidos a um banho de ultrassom por 10 minutos. Por fim, os substratos são colocados em outro becker com álcool iso-propílico onde também permanecerão no agitador ultra-sônico por 10 minutos. Finalmente, antes da utilização do substrato, este é seco aplicando-se um jato de nitrogênio e submetidos ao tratamento com ozônio como descrito na seção 3.1.1. Após esse procedimento o substrato está pronto para ser utilizado.

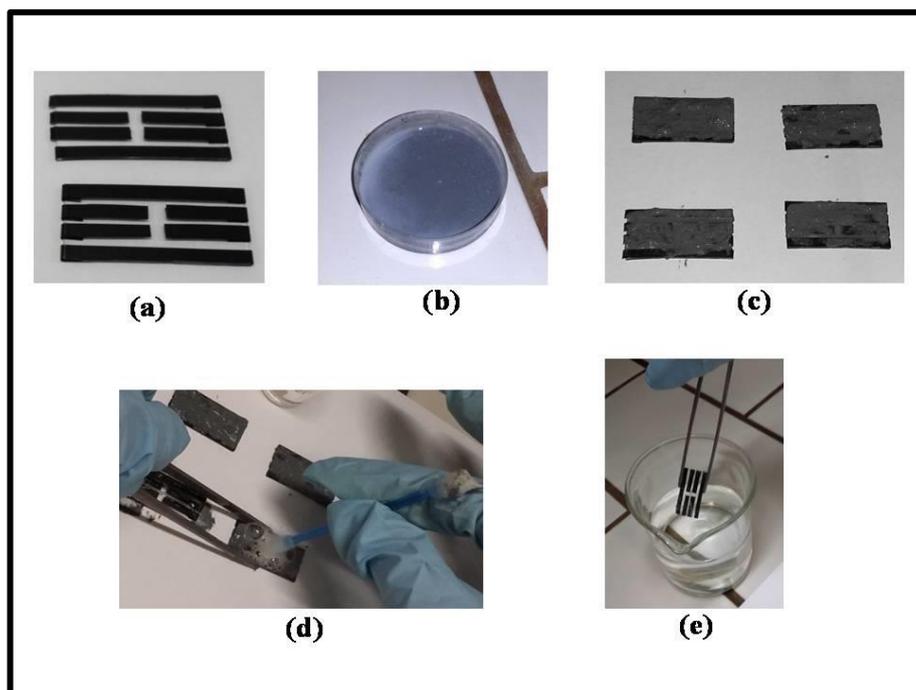


Figura 15: Etapas de corrosão do ITO para fabricação dos OLEDs.

3.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO – CRESCIMENTO DOS FILMES

Nessa seção serão descritos os equipamentos, assim como as formas de deposição utilizadas para fabricação tanto dos filmes de ITO para otimização quanto dos OLEDs.

3.2.1 Sistema de Deposição

Os filmes de ITO foram crescidos utilizando-se a técnica de pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante e os filmes de materiais orgânicos foram crescidos através da técnica de evaporação térmica resistiva, ambas contidas na mesma câmara de deposição. A Figura 16 mostra externamente o sistema que foi utilizado que se encontra no Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF-MG.

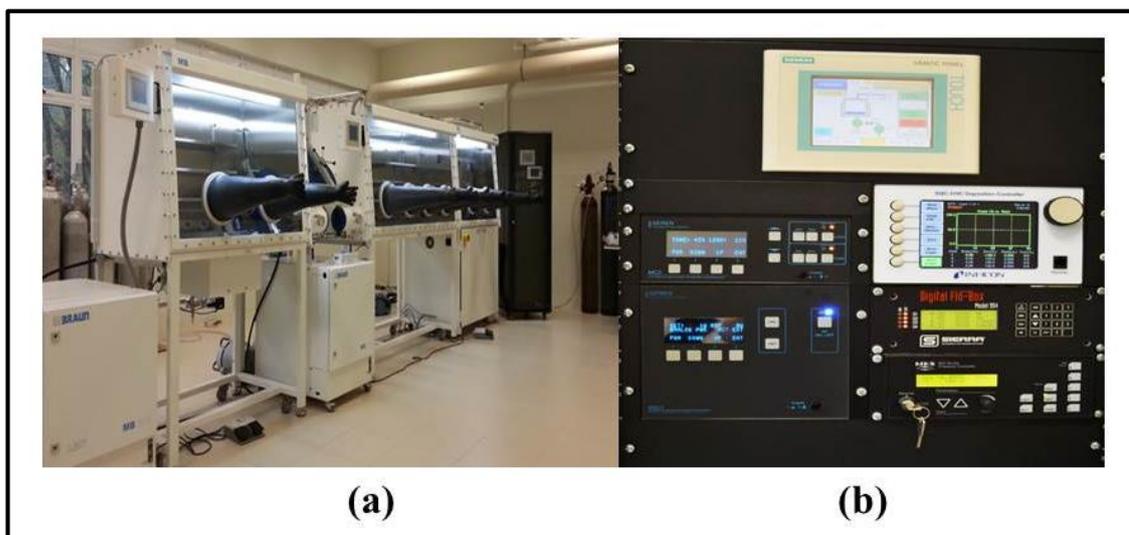


Figura 16: Sistema de Deposição. (a) Glove Box; (b) Controles de Deposição.

Esse sistema de deposição é composto por: uma câmara de vácuo, duas bombas de vácuo (mecânica e turbo molecular) e pelos controladores de deposição. Na Figura 17 podemos ver a câmara de deposição internamente onde estão localizados os eletrodos: o cátodo, onde fica o alvo, e o ânodo, onde fica o porta-substrato, separados por uma distância de 11 cm. Durante a deposição o porta-substrato possui um movimento de rotação, necessário para garantirmos a uniformidade dos filmes depositados. Também é possível observar os eletrodos em que os cadinhos contendo material orgânico são posicionados para deposição por evaporação térmica.

Para o crescimento dos filmes finos utilizando *sputtering* ou evaporação térmica é necessária que a pressão dentro da câmara esteja em 10^{-6} mbar essa pressão é alcançada através das bombas de vácuo: uma mecânica, utilizada para o baixo-vácuo, que é responsável por levar o sistema a uma pressão de 10^{-3} mbar e uma bomba turbo molecular, que é responsável pelo alto-vácuo, ou seja, por baixar a pressão até 10^{-6} mbar, que é a pressão base do sistema.



Figura 17: Vista interna da Câmara de Deposição

3.2.1.1 Deposição por RF *Magnetron Sputtering*

Para iniciar o processo de crescimento dos filmes, o alvo de ITO é colocado no canhão que fica localizado dentro da câmara e os substratos são colados, no porta-substrato que será introduzido dentro da câmara de vácuo. Após isso, a câmara é evacuada.

Ao atingirmos a pressão de 10^{-6} mbar precisamos garantir que a atmosfera residual predominante dentro da câmara seja de argônio, por isso efetuamos o pré-sputtering. Para isso, acoplado ao sistema de pulverização catódica encontra-se um cilindro contendo Argônio com purezas de 99,999 %, que é introduzido na câmara de vácuo tanto para o pré-sputtering, quanto para a formação do plasma (formando íons Ar^+).

Para o controle do fluxo de Ar que será injetado na máquina há um controlador de fluxo, *MassFlow* fabricado pela SIDE-TRAK. O acesso dos gases à câmara é controlado por uma válvula conectada a esse controlador, responsável por abrir e fechar o fluxo de Argônio. Para dar início ao pré-sputtering introduzimos gás de Argônio com um fluxo fixo, no caso do nosso trabalho, em 300 sccm durante 2 minutos, interrompemos a entrada do gás e aguardamos até

que a pressão atinja 10^{-6} mbar, esse processo é repetido por mais duas vezes. Após ser feito a purga do sistema, que serve para remover a atmosfera residual introduzimos o gás de argônio novamente na câmara de vácuo para iniciar o procedimento de ignição do plasma.

Para ligar o plasma a potência deve ser elevada para o valor desejado, em uma taxa máxima de 20 W/min, conforme especificado pelo fabricante, evitando assim danificar o alvo, pois taxas maiores podem causar trincas no alvo decorrentes de variações bruscas de temperatura. Após o controle da potência, fixa-se a pressão no valor desejado, entre 10^{-1} e 10^{-2} mbar. Antes de iniciar a deposição, deve-se esperar cerca de 5 minutos, para que a pulverização retire eventuais resíduos da superfície do alvo. Após isso, abre-se o obturador (*Shutter*), iniciando assim, o processo de deposição.

Espera-se o tempo necessário para o crescimento do filme, fecha-se o obturador do porta-substratos e inicia-se o processo de desligamento do plasma, retornando à potência de 1 W com a mesma taxa de 20 W/min, fecha-se o fluxo de gás e inicia-se o processo de refil, ou seja, o aumento da pressão dentro da câmara de vácuo até que se chegue à pressão atmosférica.

3.2.1.2 Deposição por Evaporação Térmica Resistiva

A evaporação térmica resistiva consiste em um processo de evaporação física em fase por vapor (PVD). Neste processo aplica-se uma corrente elétrica a um cadinho contendo o material a ser depositado, o qual é aquecido por efeito Joule, fazendo com que o material orgânico evapore e forme um filme sobre o substrato. Na deposição, o livre caminho médio das partículas é maior que a distância fonte-substrato, ou seja, o material atinge o substrato sem colisões prévias com moléculas de gás. O ambiente de vácuo é necessário, pois além de reduzir a contaminação de gases no sistema, também é responsável por diminuir a pressão de vapor do material a ser depositado [56].

Os cadinhos ideais não devem reagir, contaminar ou liberar gases que possam afetar as características dos filmes produzidos, além de possuírem uma pressão de vapor desprezível em comparação ao material que será depositado [57]. A sua composição e forma dependem do material a ser depositado. Neste trabalho foram utilizados três tipos de cadinhos, mostrados na Figura 18.

A taxa de deposição dos filmes é controlada por dois sensores. O funcionamento destes baseia-se na frequência de oscilação de um cristal de quartzo que é inversamente proporcional

à massa depositada sobre o cristal. O sistema de monitoramento necessita de alguns parâmetros de entrada, são eles: densidade do material (encontrada facilmente na literatura) e *ToolingFactor*.

O Tooling Factor é um fator empírico utilizado para compensar a diferença geométrica entre a posição do sensor e os substratos. Para o cálculo desse fator de correção é necessário o uso de um perfilômetro para realização da medida de espessura dos filmes. O valor obtido é comparado com o valor (nominal) fornecido pelo cristal e o novo valor do Tooling Factor é calculado através da equação (22).

$$TF_{\text{novo}} = TF_{\text{inicial}} \frac{t_{\text{real}}}{t_{\text{nominal}}} \quad (22)$$

onde t_{real} é a espessura medida pelo perfilômetro e t_{nominal} é a espessura medida pelo cristal de quartzo. Após a calibração do sensor não é mais necessário a medição das espessuras com o uso do perfilômetro, entretanto, periodicamente é verificada a calibração.

3.2.2 Materiais Orgânicos Utilizados

Os materiais orgânicos utilizados nos dispositivos fabricados neste trabalho, assim como suas respectivas fórmulas moleculares são mostrados na Figura 19.

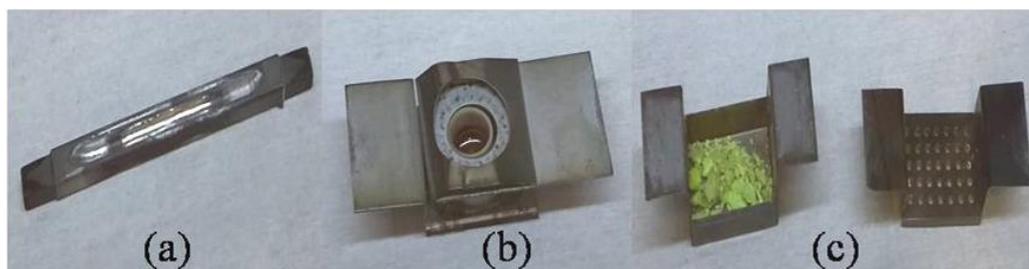


Figura 18: Cadinhos utilizados para deposição de (a) alumínio, (b) CuPc e b- NPB e (c) Alq₃.

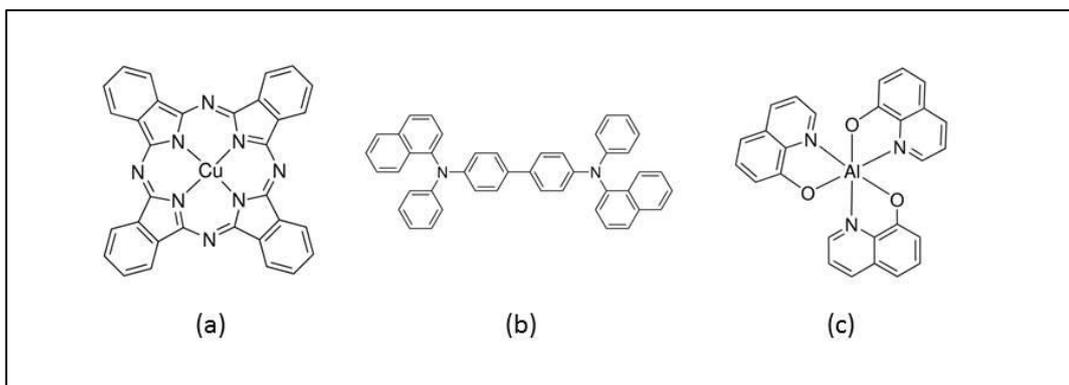


Figura 19: Fórmula molecular do: (a) CuPc; (b) β -NPB; (c) Alq₃.

Na Tabela 1 encontram-se listados os nomes e as fórmulas químicas desses compostos orgânicos [58].

Tabela 1: Nomes e fórmulas dos compostos orgânicos utilizados.

Composto	Nome	Fórmula
CuPC	Fitalocianina de Cobre (III)	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Cu
β -NPB	N,N' -Bis(naftaleno-2-yl)N,N' -bis(fenil)-benzidino	C ₄₄ H ₂₂ N ₂
Alq ₃	Tri(8-hidroxi-quinolato)alumínio	C ₂₇ H ₁₈ AlN ₃ O ₃

3.3 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE

São descritos aqui as técnicas e os equipamentos utilizados para realização das medidas nos filmes de ITO e nos OLEDs e TOLEDs produzidos.

3.3.1 Perfilometria

A medida da espessura é de grande importância, pois muitas propriedades dos filmes são dependentes da espessura, tais como: resistividade, mobilidade de portadores, concentração de portadores, transmitância óptica, entre outras.

Para medida de espessura dos filmes de ITO foi utilizado o perfilômetro KLA Tencor, modelo D-100, mostrado na Figura 20.

O funcionamento do equipamento dá-se eletronicamente, por meio da varredura da superfície do filme por uma agulha com ponta de diamante. O movimento faz com que a agulha percorra o filme e com isso seja movida verticalmente devido a variações da altura entre a região que foi recoberta pelo filme e o substrato.

Para que seja possível a realização de medidas de espessura através do perfilômetro, é necessário que haja um degrau formado pelo filme de ITO e o substrato na amostra, para isso quando o substrato é colocado no porta amostra é feito, com o auxílio de uma caneta um ponto diretamente sobre o vidro, assim após o substrato ser recoberto pelo filme de ITO ele será colocado em um Becker juntamente com álcool iso propílico e esse será submetido ao agitador ultrassônico para que seja removida a tinta da caneta formando assim um degrau entre o filme de ITO e o substrato.

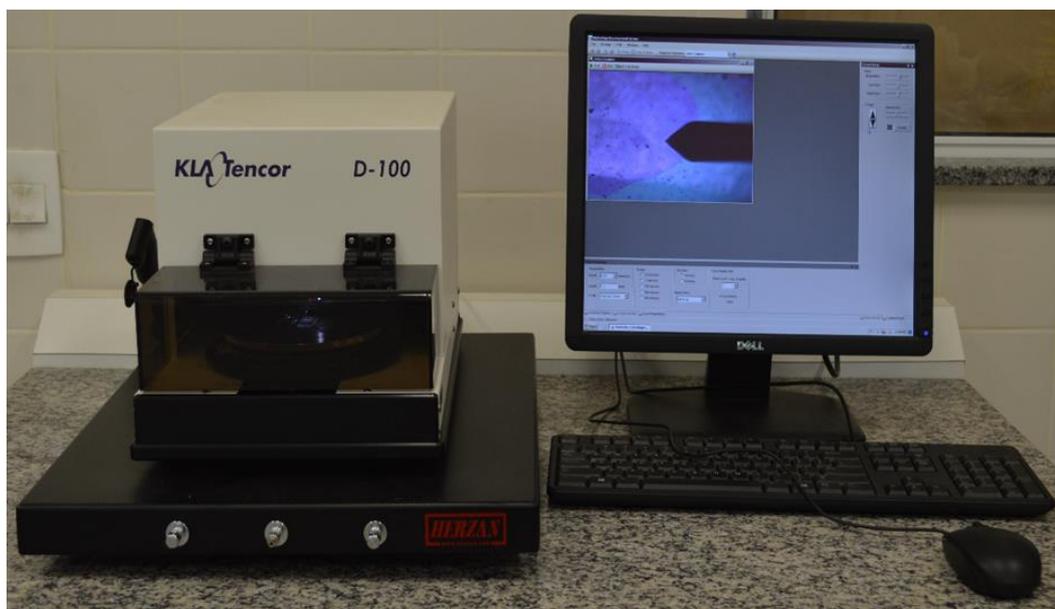


Figura 20: Foto do Perfilômetro KLA Tencor – modelo D-100

Foram realizadas cinco medições da espessura para cada amostra produzida em diferentes regiões do degrau, e calculada a média aritmética para obter o valor médio da espessura do filme.

Todas as medidas de espessura feitas no nosso laboratório foram realizadas com os seguintes parâmetros: 2 mm de comprimento de varredura, 0,5mN de força da ponta, velocidade média de 40 $\mu\text{m/s}$, range vertical de medida e perfil de medida de descida de degrau de 2,5 μm .

3.3.2 Medida de Efeito Hall

A caracterização elétrica, ou seja, a obtenção da resistividade elétrica, resistência de folha, mobilidade e número de portadores de carga, foi feita utilizando a técnica de Efeito Hall e o método de Van der Pauw, que foram descritos na seção 2.7.1 e 2.7.2, através do equipamento desenvolvido pela ECOPIA (HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM, modelo: HMS-3000), mostrado na Figura 21.

A análise Hall é feita levando-se em consideração o campo magnético, a corrente elétrica e a espessura dos filmes, que foram obtidas previamente por perfilometria. O campo magnético e a corrente elétrica usada foram, respectivamente, iguais a 0,564 T e 2mA.

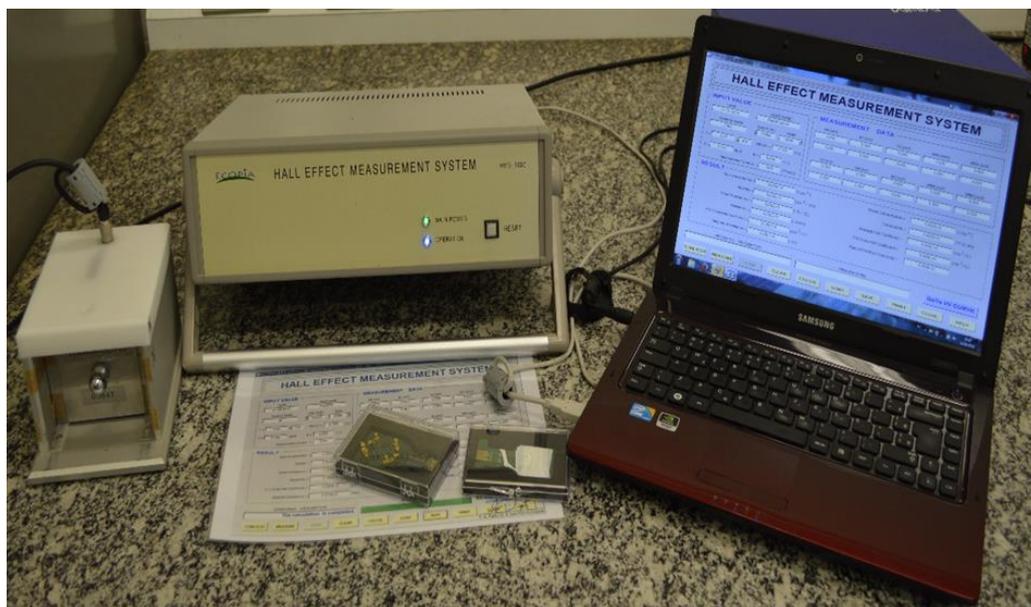


Figura 21: Foto do sistema de medidas de Efeito Hall fabricado pela ECOPIA, modelo: HMS-3000.

3.3.3 Espectroscopia óptica UV-VIS

Para a caracterização óptica dos filmes finos de ITO e dos TOLEDs foi obtido o espectro de transmitância óptica, utilizando-se o espectrofotômetro óptico UV-VIS fabricado pela SHIMADZU, modelo UV-1800, mostrado na Figura 22, do NUPEQ (Núcleo de Pesquisas Químicas) do Departamento de Química da UFJF-MG.

O espectrofotômetro é um equipamento geralmente utilizado para fazer medidas de transmitância, absorbância e refletância. Na configuração utilizada para medidas de transmitância (e também absorbância), a medida se dá através de uma fonte de radiação que emite sobre a amostra ondas eletromagnéticas de comprimento de onda específicos, e de um fotodetector, que capta a intensidade luminosa que atravessa a amostra.

A aquisição da transmitância é feita por um software que permite tomar como base o substrato e o gráfico de T em função do comprimento de onda aplicado é automaticamente gerado.

As medidas foram realizadas utilizando substratos de quartzo recobertas pelo filme de ITO e eliminando perdas por absorção e reflexão devida ao substrato através da obtenção da linha de base. As varreduras foram realizadas no intervalo de 1100 nm a 190nm, em passo de 0,2 nm permanecendo 0,33 segundos em cada passo.

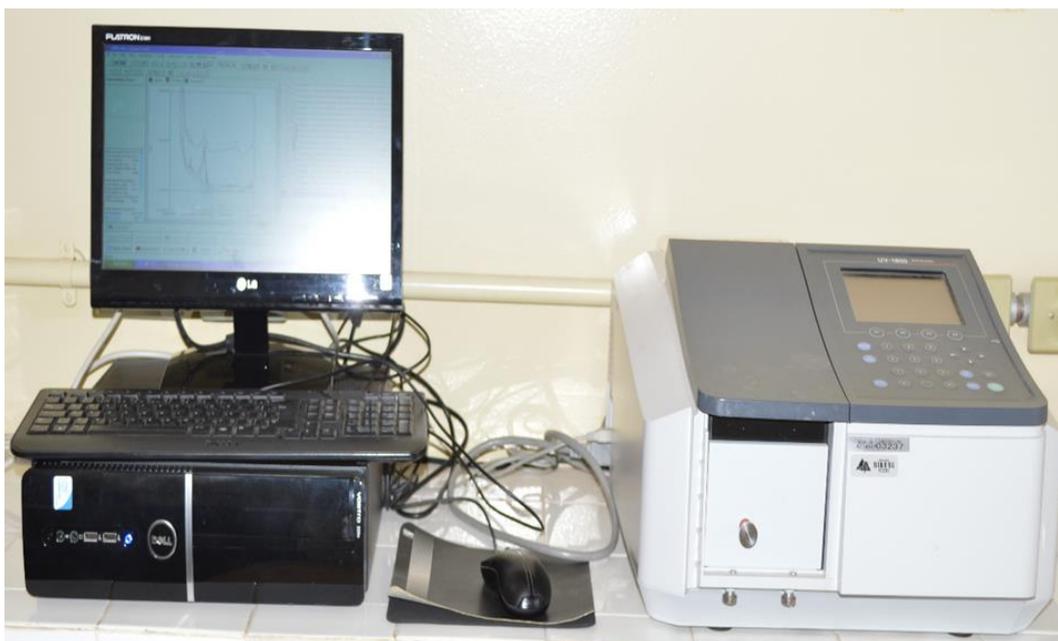


Figura 22: Foto do espectrofotômetro óptico UV-VIS fabricado pela SHIMADZU, modelo: UV-1800.

3.3.4 Difratorômetro de raios-X

Para as medidas de difração de raios-X utilizou-se o difratômetro de Raios-X da BRUKER modelo D8 ADVANCE do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Química, mostrado na Figura 23, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), com detecção em 2θ , de 20° a 50° , com passo de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$.

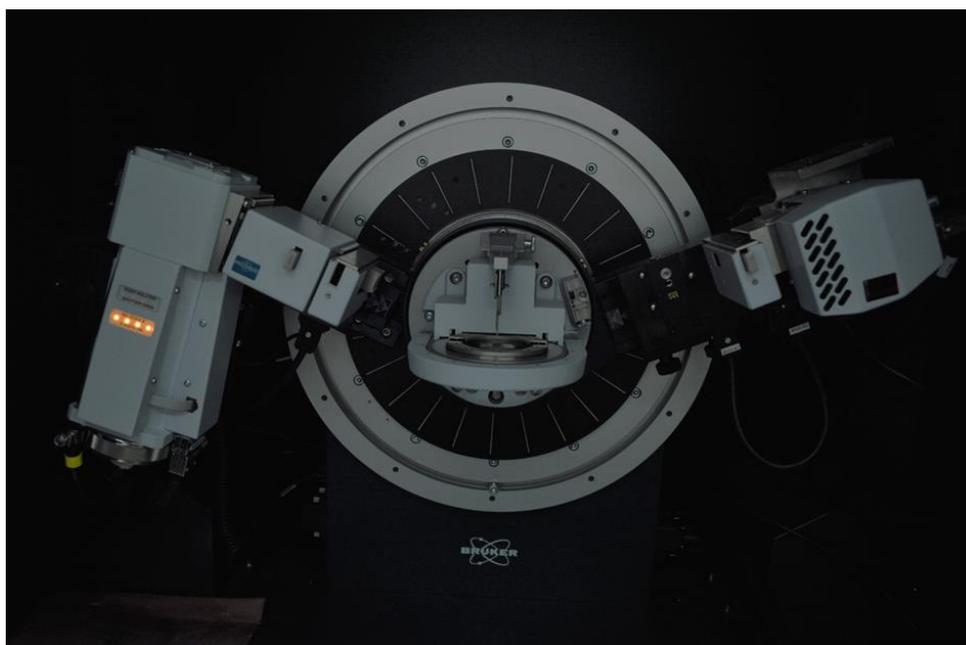


Figura 23: Foto do difratômetro de Raios-X fabricado pela BRUKER modelo D8 ADVANCE.

3.3.5 Medidas de corrente e de potência luminosa nos dispositivos

As medidas de corrente como função da tensão aplicada no dispositivo, e da potência luminosa em função da tensão aplicada, foram realizadas utilizando a fonte de tensão programável *Source Meter* da marca Keithley, um medidor de potência óptico da Newport modelo 918D-SL-OD3 acoplado ao *Power Mitter* também da Newport modelo 1936-C, Figura 24. O software, programado em *Labview*, controla, simultaneamente, a aquisição da corrente e da potência luminosa em função da tensão aplicada no dispositivo. Com os dados obtidos e a área média dos dispositivos, é possível fazer os gráficos de densidade de corrente e densidade de potência em função da tensão aplicada e efetuar os cálculos de eficiência dos dispositivos.



Figura 24: Foto dos equipamentos utilizados para medição dos OLEDs.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em cinco seções. Na primeira, serão apresentados os resultados da otimização da espessura e da resistividade do ITO depositado com potência e pressão fixas, com os substratos localizados em posições diferentes do porta substratos, que possui dimensões 10 cm x 10 cm. Na segunda seção serão apresentadas as características ópticas, elétricas e estruturais em função da variação da potência de pulverização catódica. As propriedades elétricas foram analisadas através de medidas de Efeito Hall, as propriedades ópticas a partir de gráficos de transmitância e cálculo do *gap* óptico e, por fim, as propriedades estruturais que foram obtidas através de medidas de Raios-X. Na terceira seção analisaremos os efeitos da variação da pressão de trabalho, ou seja, a pressão com a qual os filmes são depositados. Essa análise será feita como descrito acima. Em nenhum dos casos foi realizado o estudo da variação do fluxo de argônio, uma vez que, em trabalho anterior foi determinado que o melhor fluxo para obtenção dos melhores filmes foi o de 300 sccm [59]. Na quarta seção analisaremos a influência da pressão de trabalho a uma potência fixa a 40 W. O objetivo foi o de encontrar as condições para se obter um filme de ITO com propriedades adequadas para ser utilizado como cátodo em um dispositivo transparente. Por fim, serão apresentados os resultados de dois estudos referentes aos dispositivos (OLEDs) fabricados com o ITO otimizado: (i) comparação de um OLED crescido sob ITO depositado com os melhores parâmetros obtidos nas seções 4.2 e 4.3 e um OLED crescido sob ITO comercial. Nesse caso os dispositivos produzidos foram analisados através de medidas de densidade de corrente e densidade de potência em função da tensão aplicada e eficiência em função da densidade de corrente. (ii) Já no segundo estudo, fabricamos dispositivos transparentes (TOLEDs) utilizando ITO comercial como ânodo e ITO otimizado como cátodo. Estes dispositivos foram analisados da mesma maneira que os OLEDs do caso (i).

4.1 AJUSTES DA POSIÇÃO DO CANHÃO DE *SPUTTERING*

Tendo em vista que o objetivo desta seção é saber qual a melhor posição para o canhão de *sputtering*, no que diz respeito à uniformidade dos filmes. Observamos como varia a espessura e a resistividade dos filmes finos de ITO crescidos em diferentes posições no porta

substratos. Tais, filmes foram crescidos em uma única deposição para garantirmos que todos os parâmetros de deposição fossem constantes.

Os parâmetros de deposição utilizados foram:

Pressão de trabalho: 0,08 mbar; Potência: 120 W; Fluxo de Argônio: 300 sccm; Tempo de deposição: 30 min. As deposições foram realizadas com os substratos posicionados na diagonal do porta substratos, conforme a Figura 25, onde a seta indica a direção e o sentido de como foi realizada a medida da distância.

Foram realizadas três deposições mantendo esses mesmos parâmetros, mas modificando a posição do canhão de *sputtering*. Na primeira utilizamos o canhão na posição em que ele se encontrava a 10 cm do alvo e com uma inclinação de 30° com a vertical, na segunda deposição inclinamos o canhão a 45° com relação a vertical para que este se posicionasse na direção do centro do porta substratos e na terceira deposição mantivemos essa inclinação e elevamos o canhão em 1 cm, diminuindo assim, a distância entre o canhão e o porta amostras.

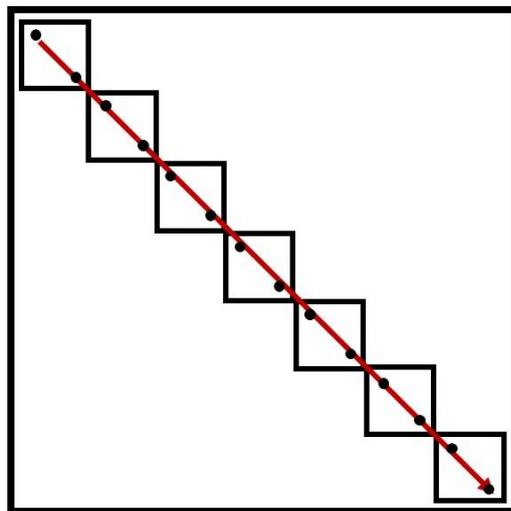


Figura 25: Esquema da montagem dos substratos para deposição do filme fino de ITO.

4.1.1 Uniformidade da Espessura

Os resultados para a variação de espessura, com seus respectivos desvios, obtida nessa série de deposições variando a posição do canhão de *sputtering* estão apresentados na Figura 26.

Foi obtido o desvio padrão para as medidas de espessura dos filmes crescidos com as três variações da posição do canhão de *sputtering*, e foram obtidos os seguintes valores para as posições 1, 2 e 3, respectivamente: 38,10 nm; 38,21 nm e 55,53 nm.

Analisando o gráfico, Figura 26, observamos que para as três diferentes posições para o canhão de *sputtering* os filmes mais espessos são obtidos para os substratos posicionados no centro do porta amostra, porém uma melhor uniformidade é obtida para filmes crescidos com a posição 1 e 2. Assim, com a diminuição da distância alvo-substrato mais espessos serão os filmes, porém a uniformidade com relação à espessura desses filmes será prejudicada. Com relação à inclinação, concluiremos baseado na resistividade dos filmes, já que os resultados do desvio padrão para a espessura foi muito próximo.

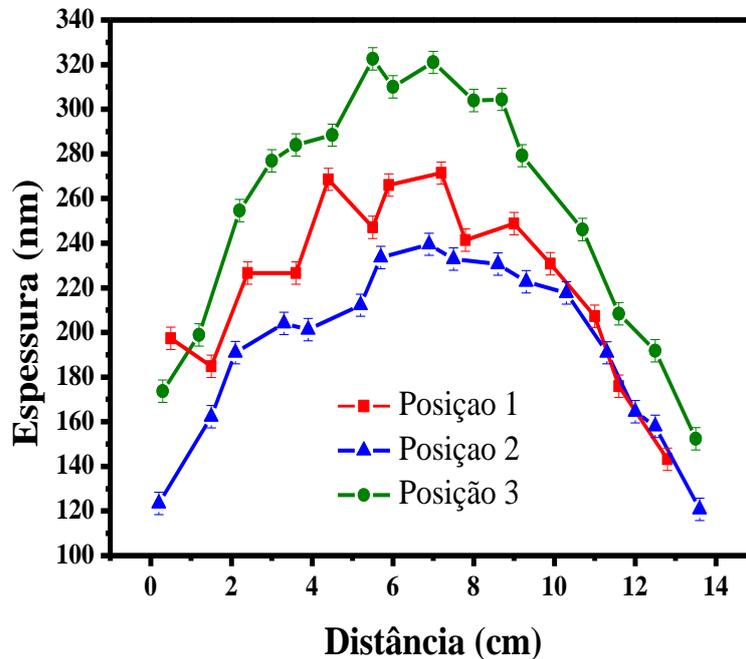


Figura 26: Variação da espessura em função da distância para diferentes posições do canhão de *sputtering*.

4.1.2 Uniformidade de Resistividade

Os resultados para a variação da resistividade, com seus respectivos desvios, obtida nessa série de deposições variando a posição do canhão de *sputtering* estão apresentados na Figura 27.

Analisando o gráfico, Figura 27, observamos que os menores valores para a resistividade são obtidos quando os substratos são posicionados no centro do porta amostra e para o canhão na posição 1, ou posicionado no canto superior esquerdo para o centro na posição 3, porém o objetivo desta seção é encontrar a melhor posição para que a uniformidade dos filmes seja mantida e por este motivo foi calculado o desvio padrão, onde obtivemos os valores de: $3,05 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para a posição 1; $2,55 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para a posição 2 e $3,00 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para a posição 3, ou seja, a posição 2 forneceu filmes com valores maiores para resistividade, mas com uma uniformidade melhor.

Como o objetivo era obtermos filmes que mantivessem a uniformidade tanto para espessura, quanto para a resistividade optamos por deixar o canhão na segunda posição, com 10 cm de altura e 45° de inclinação com a vertical.

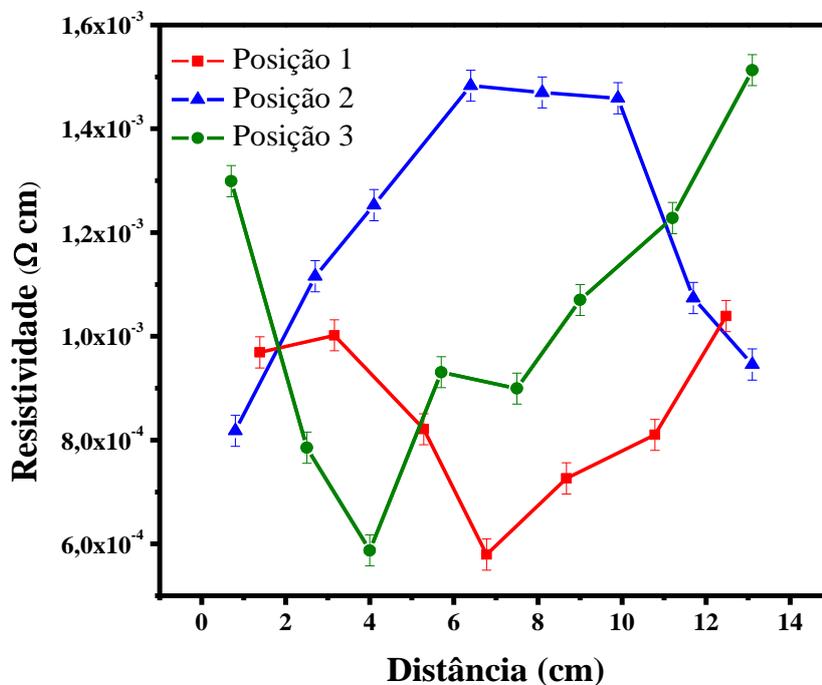


Figura 27: Valores da resistividade em função da distância para diferentes posições do canhão de sputtering.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS DE ITO QUANTO A INFLUÊNCIA DA POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

Uma vez fixada à posição do canhão de *sputtering* nosso objetivo passa a ser determinar os melhores parâmetros de deposição para o ITO, a fim de obtermos filmes com baixa resistividade elétrica e alta transmitância óptica na região do visível. Como mencionado anteriormente é conhecido que as propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes finos produzidos por pulverização catódica são fortemente influenciadas pelos parâmetros de deposição [60, 61]. Nessa seção optamos por variar a potência de pulverização catódica mantendo o fluxo de argônio e a pressão de trabalho fixa em todas as deposições.

A segunda série de deposições foi realizada para avaliar o efeito da potência de pulverização catódica nas propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes finos de ITO. A potência foi variada de 40 W a 280 W em passos de 20 W. A pressão de trabalho foi fixada em 0,08 mbar e o fluxo de argônio em 300 sccm, a Figura 28 contém a foto dos filmes finos de ITO depositados.

Como foi visto na seção 2.7.1 e 2.7.2 a espessura dos filmes influencia nas propriedades elétricas, portanto, para uma melhor análise, em todas as deposições, o tempo de deposição foi calculado a fim de se manter uma espessura em torno de 200 ± 15 nm, apenas o filme depositado com 40 W apresentou uma espessura abaixo da desejada (107 nm) devido a taxa de deposição ser muito menor. A Figura 29 apresenta as respectivas taxas de deposição para as potências acima mencionadas.

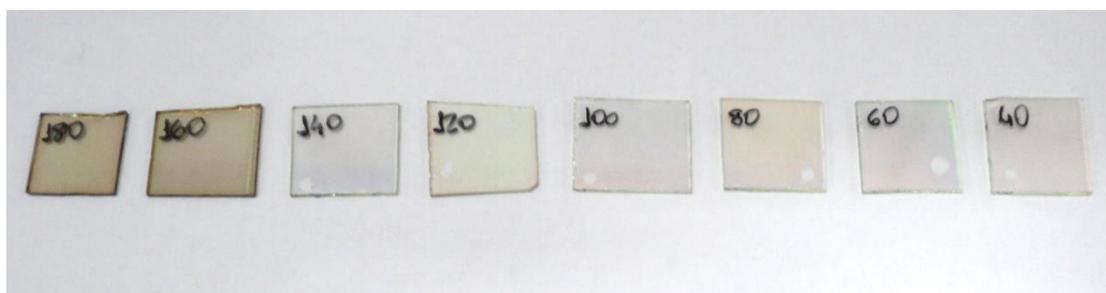


Figura 28: Foto dos filmes finos de ITO crescidos com diferentes potências RF.

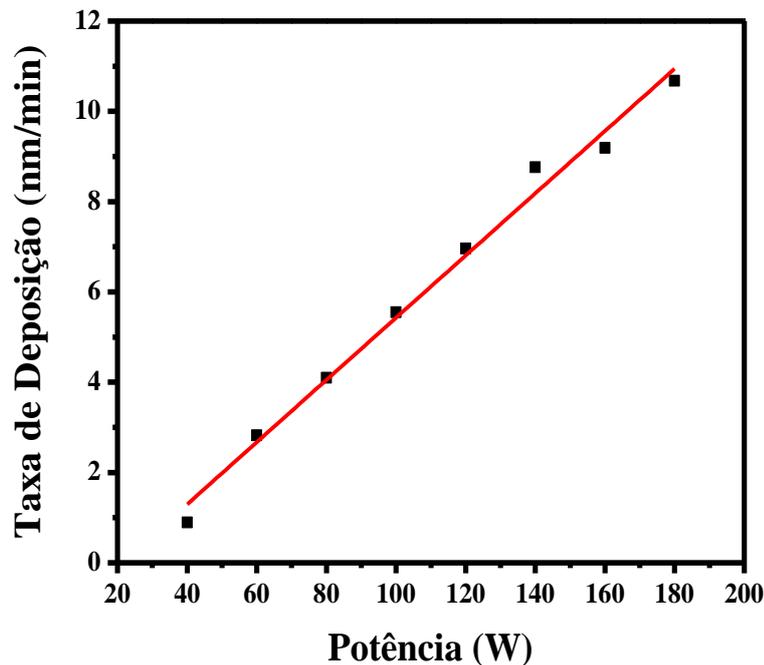


Figura 29: Taxa e tempo de deposição em função da potência, para filmes de ITO de 200 \pm 5nm de espessura.

Como é conhecido, existe uma dependência linear entre a taxa de deposição e a potência RF para uma pressão fixa [62, 63]. Como é possível observar no gráfico da Figura 29 a dependência linear é mantida nesse caso.

Também foi possível observar que como previsto, a taxa de deposição aumenta linearmente com o aumento da potência RF, devido ao maior bombardeamento do alvo [37]. A reta de ajuste linear não passa pela origem do gráfico porque há uma potência mínima necessária para a ignição do plasma, no nosso caso essa potência é de 7 W, calculada através do ajuste da reta. Portanto abaixo dessa potência não há deposição.

4.2.1 Propriedades Estruturais – Difração de Raios X

Os difratogramas para as amostras de ITO/vidro obtidos variando a potência de pulverização catódica são mostrados na Figura 30. Para melhor análise optou-se por trabalhar com os filmes crescidos com potência de pulverização de 40 W, 100 W e 160 W devido à pequena intensidade dos picos observados.

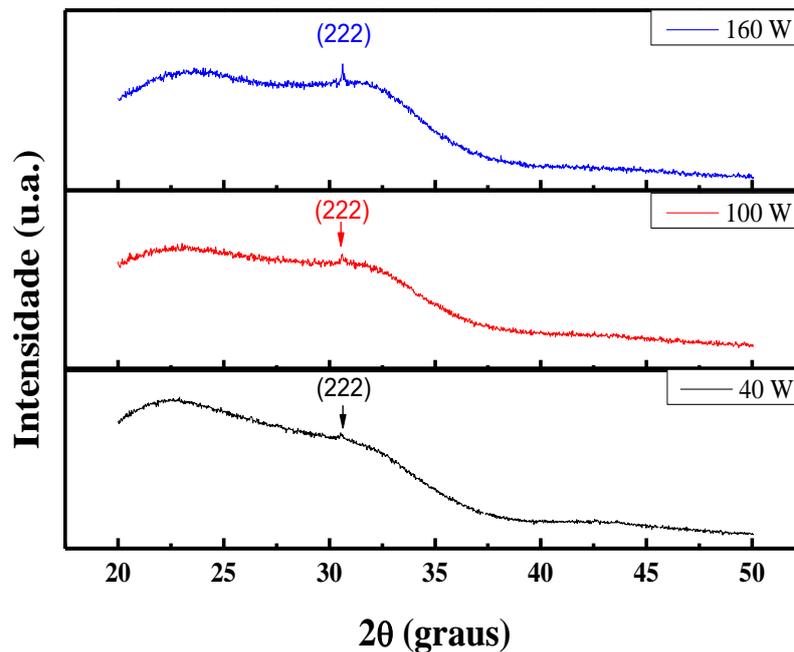


Figura 30: Difratoograma de Raios-X de filmes de ITO crescidos com diferentes potências de pulverização.

Os filmes apresentaram além de uma banda amorfa, característica dos filmes de ITO, um pico de difração em $2\theta = 30,5^\circ$ referente ao plano (222), que indica uma orientação cristalográfica preferencial ao longo da direção [111], o que está de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) 06-0416. Foi observado que o acréscimo da potência de pulverização acarretou no aumento do pico de difração, o que está de acordo com a literatura [37, 45]. O aumento no pico de difração está relacionado com o acréscimo de energia cinética que o material pulverizado possui ao chegar ao substrato para formar o filme, pois assim o material terá mais capacidade de se rearranjar ao longo de um plano, mesmo em baixas temperaturas. Estes resultados estão de acordo com o conceito de que o aumento da potência favorece a cristalinidade dos filmes [37, 45].

Os filmes foram crescidos em temperatura ambiente e não sofreram tratamento térmico, fatores que influenciam diretamente a cristalinidade dos filmes [64]. Devido a isto, os filmes apresentaram uma intensidade baixa para os picos de difração o que os classifica como amorfos ou nanocristalinos.

4. 2. 2 Tamanho Médio do Cristalito

O tamanho médio do cristalito dos filmes finos de ITO foi calculado utilizando-se a fórmula de Scherrer, apresentado na seção 2.6, onde a largura à meia altura é inversamente proporcional ao tamanho médio do cristalito e pode ser relacionada à qualidade da cristalinidade dos filmes finos [65]. A largura à meia altura foi calculada a partir dos espectros de Raios-X, mostrados na Figura 30. Os tamanhos médios dos cristalitos em função da potência de pulverização catódica são apresentados na Figura 31. A dependência da cristalinidade dos filmes com a potência de pulverização catódica pode ser explicada pela consideração da energia cinética das espécies ejetadas pela pulverização conforme foi mencionado na seção 4.2.1.

É possível observar que o acréscimo da potência de pulverização catódica acarreta em um aumento do tamanho médio do cristalito, embora o desvio médio seja grande devido aos ruídos presentes no espectro. O filme depositado em 160 W apresentou o maior tamanho médio do cristalito, e conseqüentemente, o maior grau de cristalinidade, embora esse tamanho médio de cristalito ainda seja considerado pequeno, da ordem de dez vezes menor que o esperado [66].

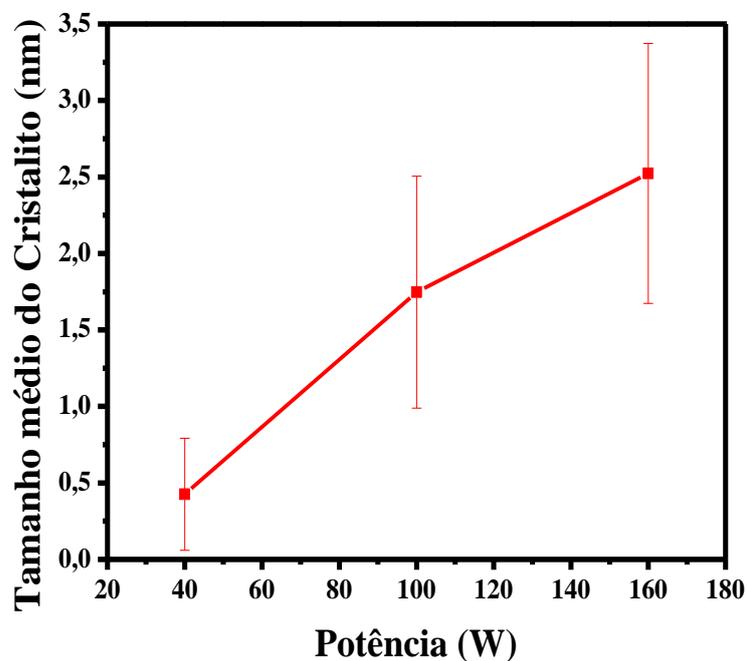


Figura 31: Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de ITO obtidos variando a potência de pulverização catódica.

4.2.3 Propriedades Elétricas – Efeito Hall

Características elétricas como: concentração de portadores (N), mobilidade de portadores (μ), resistividade (ρ) e a resistência de folha (R_{\square}) foram obtidos através de medidas de efeito Hall nos filmes de ITO como descrito na seção 3.4.2. A Figura 32 apresenta alguns destes valores e seus respectivos erros para as diferentes potências em estudo, todos os filmes possuem espessuras próximas, em torno de 200 ± 15 nm exceto o filme crescido com 40 W que apresentou espessura de 107 nm e por esse motivo optou-se por não compará-lo com os demais.

Podemos observar que o erro relativo à resistividade não aparece no gráfico, embora tenha sido inserido. O fato ocorre devido à escala, pois se trata de um erro muito pequeno no valor de $\pm 4,795 \times 10^{-6}$ (Ω cm).

Observou-se que a resistividade dos filmes finos de ITO tende a diminuir com o aumento da potência de pulverização catódica. Também foi observado que para potências superiores a 60 W há um aumento gradativo da concentração de portadores até atingir seu máximo em 140 W, esse aumento está relacionado com o número de defeitos no filme, inclusive, um aumento do número de vacâncias de oxigênio, que é favorecida pelo acréscimo da potência.

Já a mobilidade não sofre grandes variações, fato que pode estar relacionado à cristalinidade dos filmes, pois estes não apresentam uma variação considerável do tamanho médio do cristalito como foi observado na seção 4.2.2.

O filme que apresentou menor resistividade, $8,81 \times 10^{-4} \Omega$ cm, foi o filme depositado com 140 W, que associou uma concentração de portadores de $7,85 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ com uma mobilidade de $9,98 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

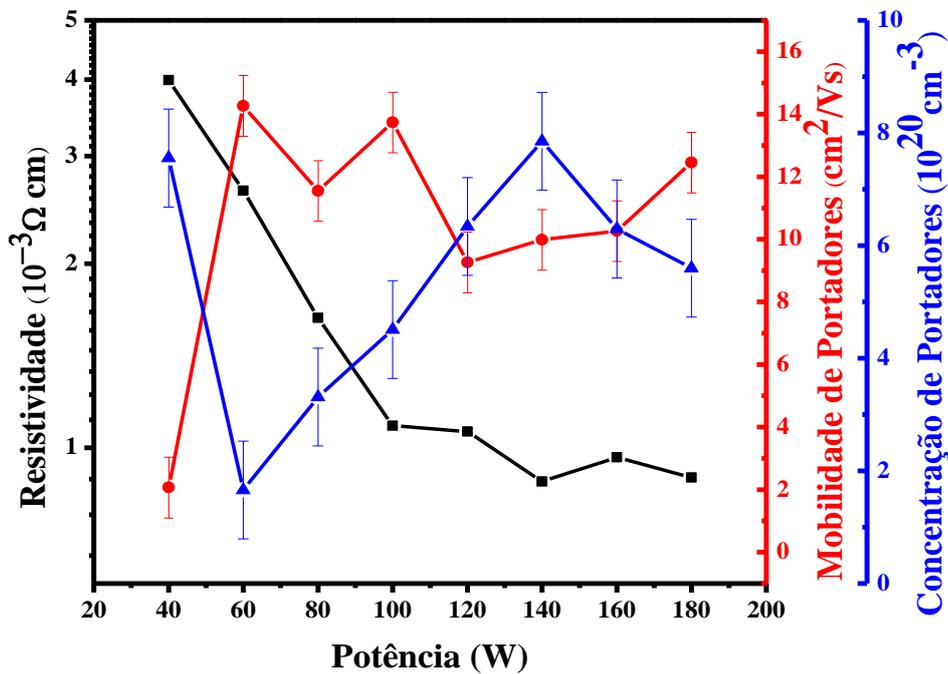


Figura 32: Propriedades elétricas: Resistividade (ρ), mobilidade de portadores (μ) e concentração de portadores (N) dos filmes de ITO para as diferentes potências RF utilizadas.

4.2.4 Características Ópticas – Transmitância Óptica

Os espectros de transmitância óptica em função do comprimento de onda para os diferentes valores da potência de pulverização catódica estão apresentados na Figura 33. Todos os espectros foram obtidos a partir de deposições realizadas sobre substratos de quartzo e estão representados apenas os espectros relativos aos filmes de ITO, pois perdas por absorção e reflexão devida ao substrato foram eliminados através da obtenção da linha de base.

Observamos que todos os filmes apresentam franjas de interferência, que estão diretamente ligadas à espessura dos filmes de ITO. Quanto mais espesso maior será o número de franjas.

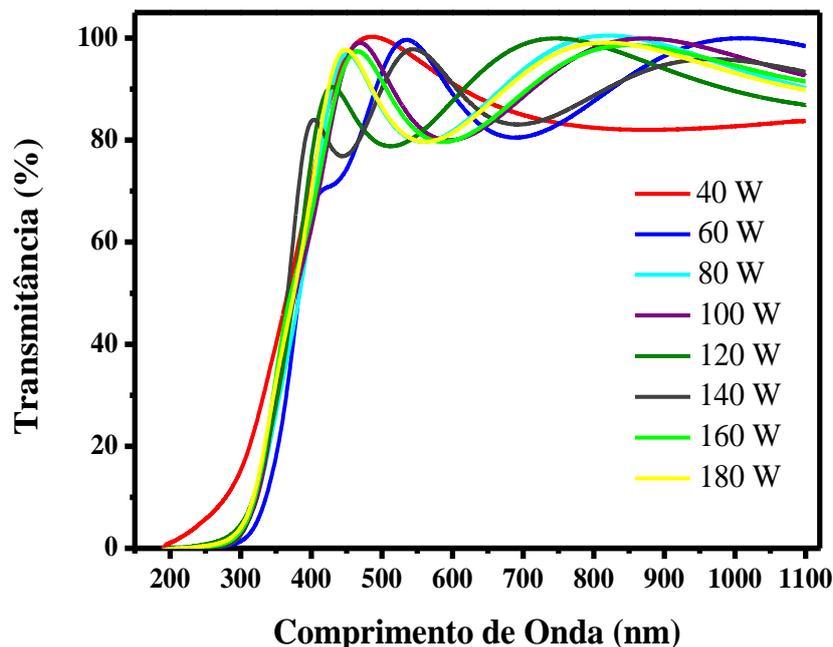


Figura 33: Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para diferentes potências de pulverização catódica.

Todos os espectros apresentam forte absorção próxima ao comprimento de onda de 350 nm. Os espectros apresentados mostram, também, que na região do visível ($400 < \lambda < 700$ nm), todos os filmes de ITO são transparentes, apresentando uma transmitância óptica entre 79,8 % e 98,7 % em $\lambda = 550$ nm (onde o olho humano é mais sensível). Os filmes também são transparentes na região do infravermelho próximo ($\lambda > 700$ nm).

A Figura 34 relaciona a espessura dos filmes de ITO com as transmitâncias médias no intervalo do comprimento de onda do espectro visível.

Como as transmitâncias médias foram calculadas para todos os valores entre $400 < \lambda < 700$ nm obtivemos um erro relativamente grande, mas que garante que para deposições realizadas com potências acima de 60 W a transmitância dos filmes praticamente não varia e estão sempre acima de 80 %. O fato do filme de ITO crescido com 40 W apresentar uma transmitância elevada está diretamente relacionado ao fato de ele possuir uma espessura bem menor em comparação aos outros filmes.

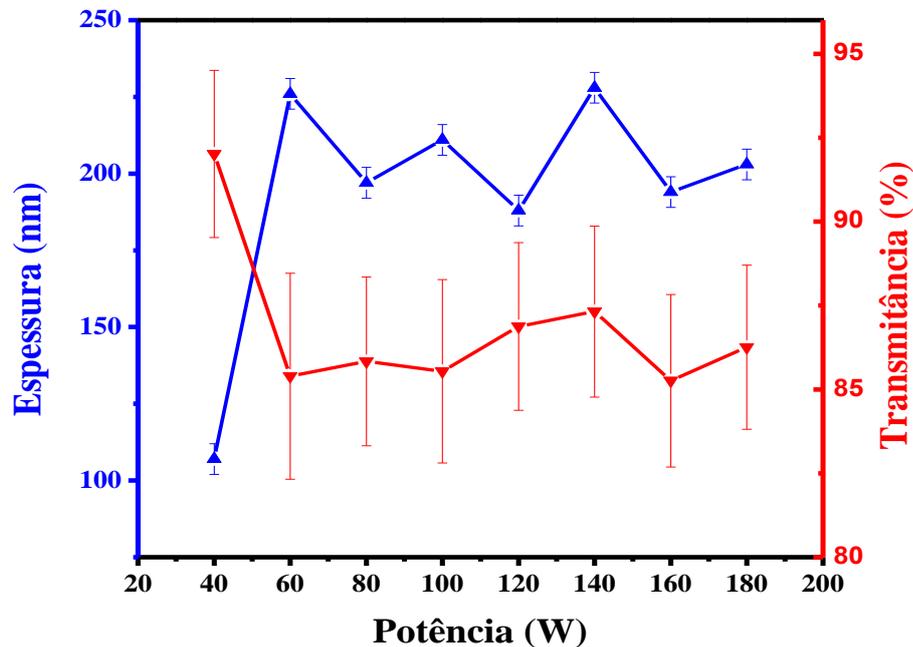


Figura 34: Gráfico da espessura e da transmitância média no espectro visível em função da potência de pulverização catódica.

5.2.4.1 *Gap* óptico em função da variação da potência de pulverização catódica.

Os *gaps* ópticos das amostras de ITO apresentado na Figura 35 foram obtidos através do método descrito na seção 2.8, utilizando os dados de transmitância obtidos.

A análise do gráfico sugere que filmes depositados com maiores potências tendem a apresentar maiores valores para o *gap* óptico com exceção do filme crescido com 140 W que apresentou o maior *gap*.

Este fato está relacionado com a concentração de portadores do filme, que neste caso, foi a maior encontrada, permitindo assim, a observação do Efeito Burstein-Moss descrito na seção 2.8.1, pois o aumento no número de portadores acarretou no acréscimo do *gap* óptico calculado. Fato que pode ser observado no gráfico da Figura 36, onde foi plotado apenas o gráfico para obtenção do *gap* para os filmes crescidos com potência de pulverização catódica de 60, 100 e 140 W, para uma melhor observação, seus respectivos *gaps* ópticos e concentração de portadores.

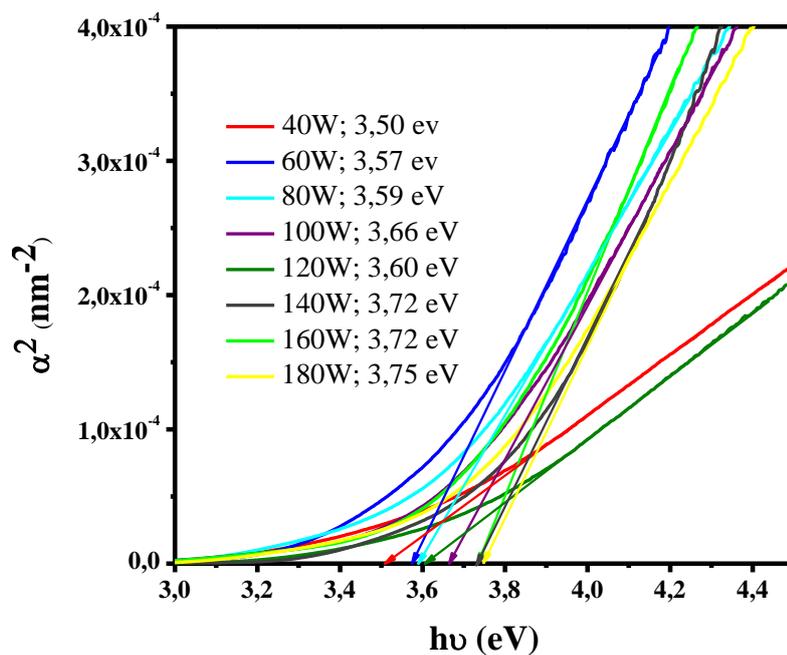


Figura 35: Banda proibida de filmes de ITO depositados com diferentes potências de pulverização catódica.

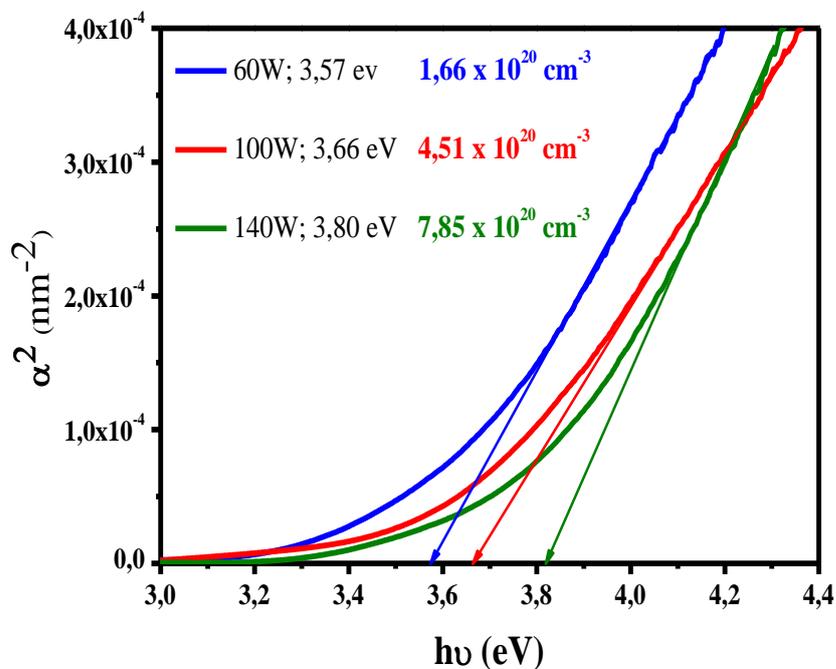


Figura 36: Banda proibida dos filmes de ITO com indicação da concentração de portadores para filmes crescidos com potências diferentes.

4.2.5 Figura de Mérito

A figura de mérito (Φ) das amostras de ITO/quartzo obtidas com a variação de potência RF está representada na Figura 37. Os dados para o cálculo do fator de qualidade estão apresentados na Tabela 2, juntamente com os parâmetros utilizados para o cálculo. Os parâmetros são: Resistência de folha (R_s) e Transmitância média no espectro visível (T_m).

Os valores de Φ tendem a aumentar com o aumento da potência de RF como pode ser observado no gráfico da Figura 37. Nota-se que os melhores resultados foram obtidos para os filmes de ITO depositados com a potência de 140 W, pois é o que apresenta as melhores características para ser utilizado como eletrodo transparente, ou seja, baixa resistividade e alta transmitância.

Tabela 2: Valores da Resistência de Folha e da Transmitância média (para $400 < \lambda < 700\text{nm}$) para o cálculo de Φ .

Potência (W)	Resistência de Folha(Ω/\square)	Transmitância média (T_m)	Φ (Ω^{-1})
40	39920	0,920	1,08933E-5
60	114,5	0,854	1,8E-3
80	43,62	0,858	5,02087E-6
100	46,81	0,855	4,46E-3
120	59,37	0,868	4,12E-3
140	38,63	0,873	6,66E-3
160	41,96	0,852	4,85E-3
180	38,90	0,862	5,86E-3

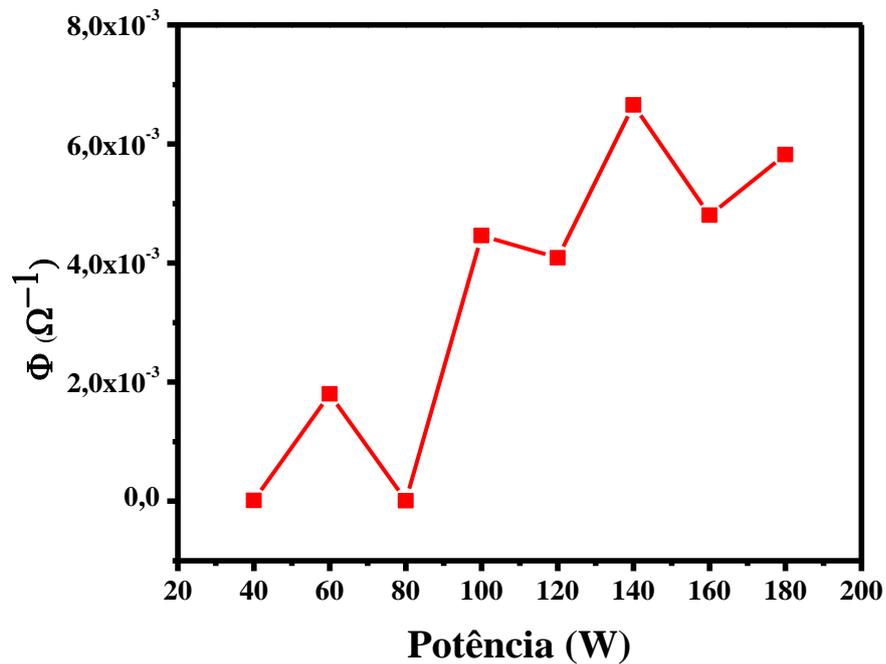


Figura 37: Figura de mérito das amostras de ITO obtidas com a variação da potência de pulverização catódica.

No entanto, é válido lembrar que, por ser um cálculo simples que envolve apenas dois parâmetros, Φ não deve ser considerado um dado decisivo para escolha da melhor amostra, e sim ser analisado como referência.

4.3. CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES FINOS DE ITO QUANTO A INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE TRABALHO

A terceira série de deposições foi feita para avaliar o efeito da pressão de trabalho nas propriedades elétricas, estruturais e ópticas dos filmes finos de ITO, variando-a de 0,04 mbar a 0,12 mbar, em passos de 0,02 mbar, fixando o fluxo de argônio em 300 sccm e a potência de pulverização catódica em 160 W. Essa potência foi escolhida, pois acreditávamos ser a melhor dentre as testadas na seção anterior.

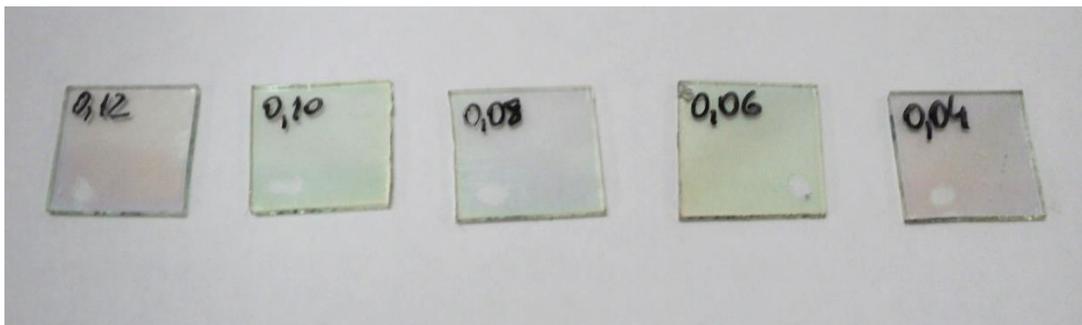


Figura 38: Imagem das amostras obtidas variando a pressão de trabalho.

Como as propriedades elétricas dependem da espessura, a análise que a envolve foi feita posteriormente, pois alguns filmes tiveram que ser repetidos para que fosse realizado um ajuste na espessura, a fim de analisarmos as propriedades elétricas, estruturais e ópticas para filmes com espessuras próximas, sendo assim nos baseamos nas medidas de Raios-X para essa escolha por ter sido essa potência a que apresentou o filme de ITO com maior grau de cristalinidade.

Portanto, a otimização da pressão de trabalho foi realizada com uma potência diferente da melhor encontrada na seção anterior, mas acreditamos que isso não interfira no resultado desta seção, já que ele se destina a verificar como a pressão de trabalho interfere nas propriedades dos filmes finos de ITO. A Figura 38 contém a foto das amostras obtidas variando a pressão de trabalho.

Como já foi visto anteriormente, a espessura influencia diretamente nas propriedades elétricas, sendo assim, para uma melhor análise, em todas as deposições o tempo de deposição foi calculado a fim de se manter a mesma espessura para todos os filmes. A Figura 39 apresenta a taxa de deposição em função da variação da pressão de trabalho para filmes de ITO com 200 ± 15 nm.

Foi observada uma redução da taxa de deposição dos filmes de ITO conforme a pressão de trabalho aumenta, pois em altas pressões a taxa de deposição diminui devido ao aumento do número de colisões entre átomos ejetados do alvo e íons de argônio, levando à redução no livre caminho médio dos átomos pulverizados, lembrando que o livre caminho médio é a distância que o material percorre entre duas colisões sucessivas. Devido a isto, a energia cinética média dos átomos pulverizados que chegam ao substrato é menor fazendo com que a taxa de deposição diminua.

No ajuste realizado nos dados (curva em vermelho), observamos que os pontos referentes aos filmes finos de ITO crescidos com potência igual ou superior a 0,06 mbar

encaixam-se em uma exponencial decrescente, o que está de acordo com a equação do livre caminho médio [67], que é dada pela equação (21) [68].

$$l = \frac{5 \times 10^{-3}}{\text{Pressão}} \quad (21)$$

Existe um limite para que a taxa de deposição obedeça à equação do livre caminho médio, isto porque ao diminuirmos muito a quantidade de gás dentro da câmara, haverá uma diminuição da taxa de pulverização, e consecutivamente da taxa de deposição. Este fato pode ser observado, pois a taxa de deposição referente ao filme crescido com a pressão de trabalho de 0,04 mbar não está dentro do ajuste exponencial sugerido, devido à diminuição considerável da quantidade de gás dentro da câmara.

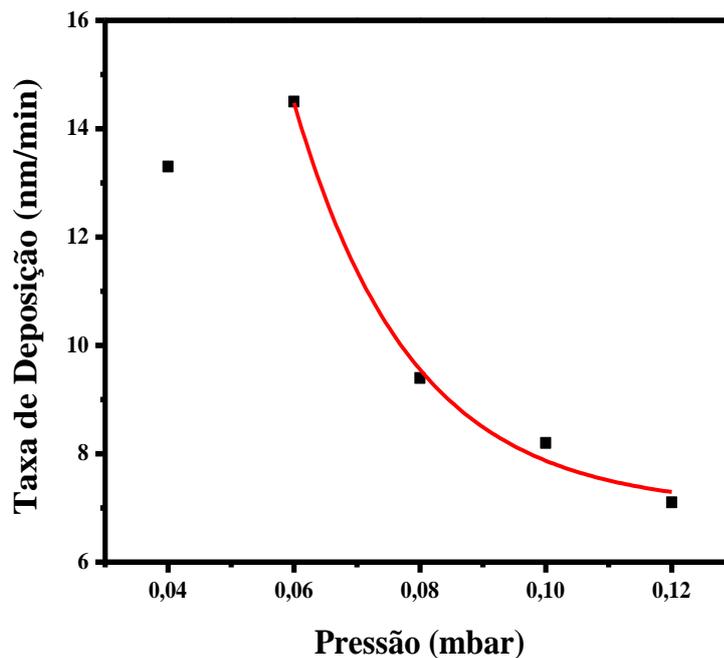


Figura 39: Taxa e tempo de deposição em função da pressão de trabalho, para filmes de ITO com espessura de 200 ± 15 nm.

4.3.1 Propriedades Estruturais – Difração de Raios X

Os gráficos de intensidade de difração em função do ângulo 2θ obtidos pela análise de difração de raios-x para as amostras de ITO, depositados variando a pressão de trabalho são mostrados na Figura 40. Para melhor análise optou-se por plotar, apenas os filmes crescidos com pressão de trabalho de 0,04 mbar, 0,08 mbar e 0,12 mbar devido à pequena intensidade dos picos observados.

A medida apresenta apenas o pico de difração, em $2\theta = 30,5^\circ$ referente ao plano (222), indicando orientação ao longo da direção [111] e uma banda amorfa bem característica do ITO sugerindo que a maior parte dos filmes se encontra em estado amorfo [69].

Foi observada uma forte influência da pressão de trabalho com relação à intensidade dos picos de difração. A diminuição da pressão de trabalho de 0,12 para 0,08 mbar acarretou em um aumento de intensidade do pico de difração referente ao plano (222), isto ocorre porque houve uma diminuição da quantidade de gás dentro da câmara o que leva a um aumento do livre caminho médio, fazendo com que o material tenha energia suficiente para se organizar ao longo de uma direção específica ao chegar ao substrato. Ao diminuirmos ainda mais a pressão de trabalho para 0,04 mbar ainda

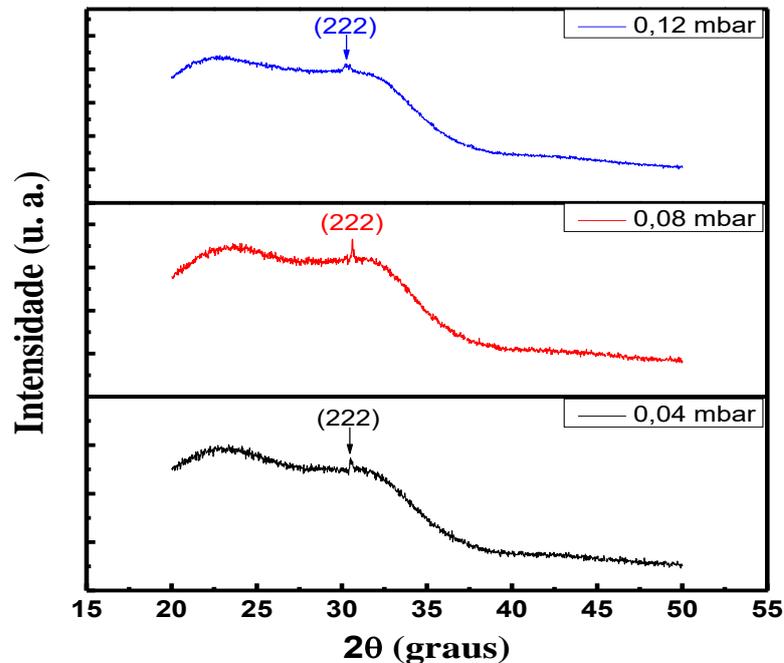


Figura 40: Difratoograma para o ITO crescido com diferentes pressões de trabalho.

observamos o pico de difração referente ao plano (222), porém este apresenta uma intensidade menor, isto ocorre, pois ao diminuirmos a pressão aumentamos o livre caminho médio, que é um fator favorável, mas ao o fazermos em excesso, diminuimos também a quantidade de gás o que prejudica a taxa de pulverização, pois ocorre uma menor ionização dentro da câmara.

4.3.2 Tamanho Médio do Cristalito

Os tamanhos médios dos cristalitos em função da pressão de trabalho são apresentados na Figura 41.

O tamanho médio do cristalito aumentou com a diminuição da pressão de trabalho para 0,08 mbar, onde apresentou o seu maior valor, diminuindo com a redução da pressão para 0,04 mbar. Portanto a diminuição da pressão de trabalho favorece a cristalinidade dos filmes finos de ITO, mas deve-se observar a taxa de deposição, pois esse aumento da cristalinidade ocorrerá com o aumento da taxa de deposição.

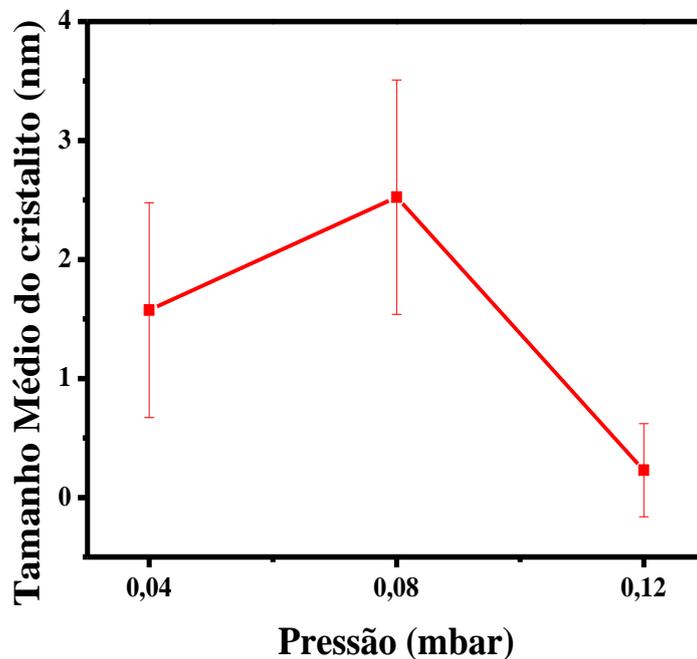


Figura 41: Tamanho médio do cristalito dos filmes finos de ITO em função da pressão de trabalho.

Embora tenha ocorrido essa variação na cristalinidade do filme os tamanhos médios dos grãos encontrados nesse trabalho ainda são considerados pequenos, da ordem de dez vezes menores do que o esperado conforme reportado na literatura [66].

4.3.3 Propriedades Elétricas – Efeito Hall

A Figura 42 contém os dados obtidos através de medidas de efeito Hall para os filmes finos de ITO crescidos com diferentes pressões de trabalho. Assim como na análise feita na seção 4.2.3 o erro da resistividade não aparece no gráfico por se tratar de um erro muito pequeno, da ordem de $10^{-6} \Omega \text{ cm}$.

O eixo referente à resistividade foi plotado na escala \log_{10} para uma melhor visualização da variação da resistividade para pressões de trabalho entre 0,08 mbar e 0,12 mbar. Para melhor comparação desses valores a Tabela 3 contém os dados da resistividade (ρ), mobilidade de portadores (μ) e concentração de portadores (n) para os filmes finos de ITO, crescidos com diferentes pressões de trabalho.

Tabela 3: Valores da resistividade (ρ), mobilidade de portadores (μ) e concentração de portadores (N) para os filmes finos de ITO, crescidos com diferentes pressões de trabalho.

Pressão de Trabalho (mbar)	Resistividade ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	Concentração de Portadores (10^{20} cm^{-3})	Mobilidade de Portadores (cm^2/Vs)
0,04	67,54	3,267	2,83
0,06	170,10	2,494	1,47
0,08	9,65	6,295	10,27
0,10	10,26	3,587	1,57
0,12	6,15	6,836	14,83

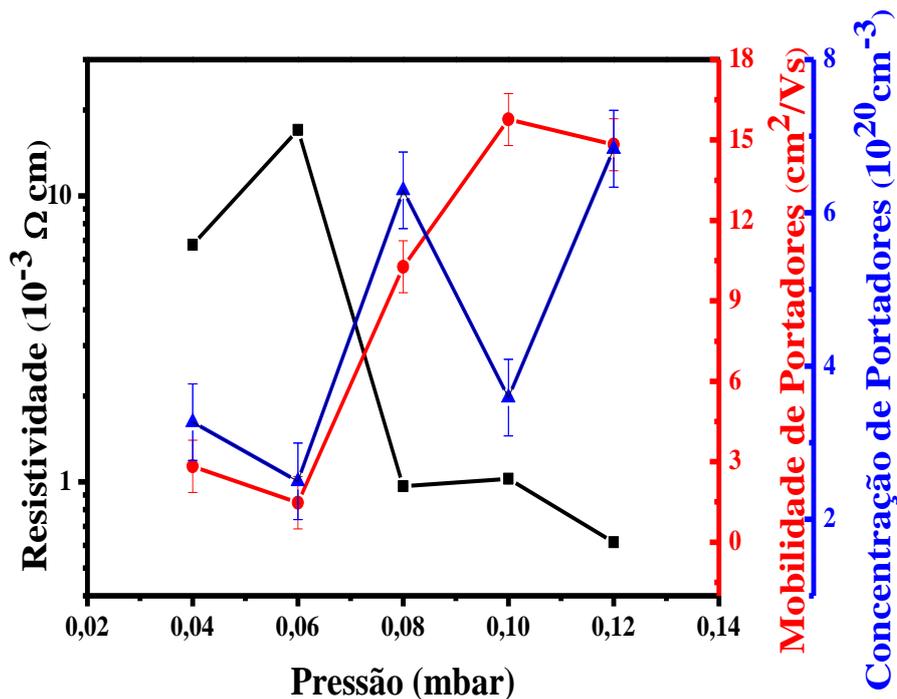


Figura 42: Propriedades elétricas: Resistividade (ρ), mobilidade de portadores (μ) e concentração de portadores (N) dos filmes de ITO para as diferentes pressões de trabalho utilizadas.

De 0,04 para 0,06 mbar observamos um aumento na resistividade devido à queda tanto da mobilidade quanto da concentração de portadores. De 0,06 para 0,08 mbar a resistividade cai significativamente devido ao aumento da concentração e da mobilidade de portadores. De 0,08 para 0,10 mbar a mobilidade continua aumentando, mas a concentração de portadores diminui levando a não observarmos uma mudança considerável da resistividade. De 0,10 para 0,12 mbar a mobilidade diminui, mas a concentração de portadores sofre um aumento considerável o que resulta na diminuição da resistividade, sendo esta a menor resistividade obtida para esta seção.

Ocorreu uma redução da resistividade elétrica com o aumento da pressão de trabalho e o mínimo, $6,15 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ foi obtido em 0,12 mbar para os filmes finos de ITO. A pressão do gás de argônio no sistema de pulverização catódica é um parâmetro crítico que influencia as propriedades físicas dos filmes de ITO [70]. Em menores pressões de trabalho, o livre caminho médio dos átomos pulverizados é maior, conseqüentemente ocorre uma menor frequência de colisões entre átomos ejetados do alvo e íons de argônio.

Em altas pressões, a frequência de colisões entre os átomos ejetados do alvo e os íons de argônio aumenta, levando à redução no livre caminho médio dos átomos pulverizados. Como conseqüência, a energia cinética média dos átomos pulverizados que chegam ao substrato é

menor, ocasionando um aumento na quantidade de defeitos nativos nos filmes, o que explica o aumento da concentração de portadores, e conseqüentemente, a diminuição da resistividade elétrica nos filmes depositados com a pressão de trabalho de 0,12 mbar.

4.3.4 Características Ópticas – Transmitância Óptica

Os espectros de transmitância óptica em função do comprimento de onda para os diferentes valores da pressão de trabalho estão apresentados na Figura 43. Todos os espectros foram obtidos como descrito na seção 3.4.3.

Com a análise da Figura 43, foi possível verificar que todos os filmes apresentam uma forte absorção em λ próximo de 350 nm, e também que todos os filmes são transparentes na região do infravermelho, ou seja, para $\lambda > 700$ nm.

A variação da pressão de trabalho não comprometeu a transparência dos filmes finos na região do visível ($400 < \lambda < 700$ nm), apresentando transmitância óptica em $\lambda = 550$ nm entre 80,32 % e 97,73 % para os filmes finos de ITO.

As espessuras e transmitâncias ópticas médias na faixa do comprimento de onda referente ao visível, obtidas variando a pressão de trabalho, podem ser vistas na Figura 44.

Como as transmitâncias médias foram calculadas para todos os valores entre $400 < \lambda < 700$ nm obtivemos um erro relativamente grande, mas que garante que para

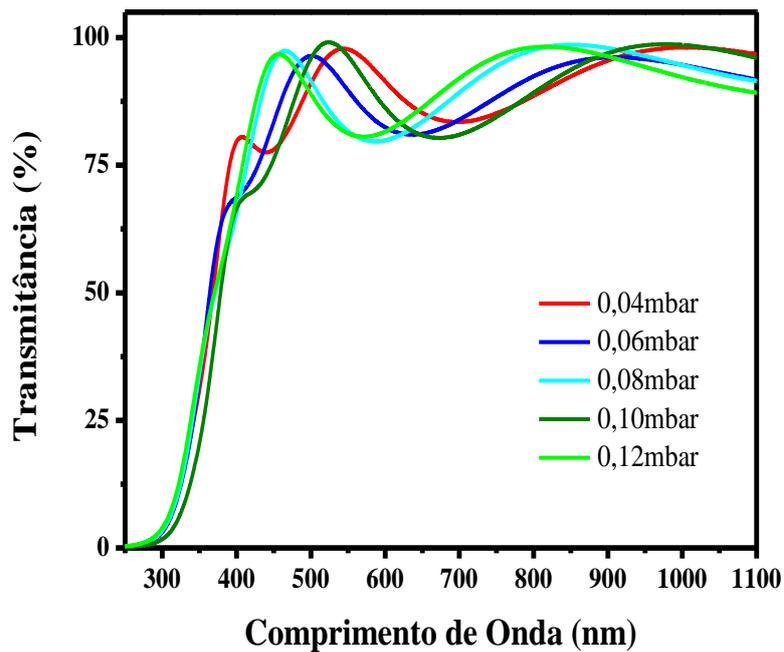


Figura 43: Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para diferentes pressões de trabalho.

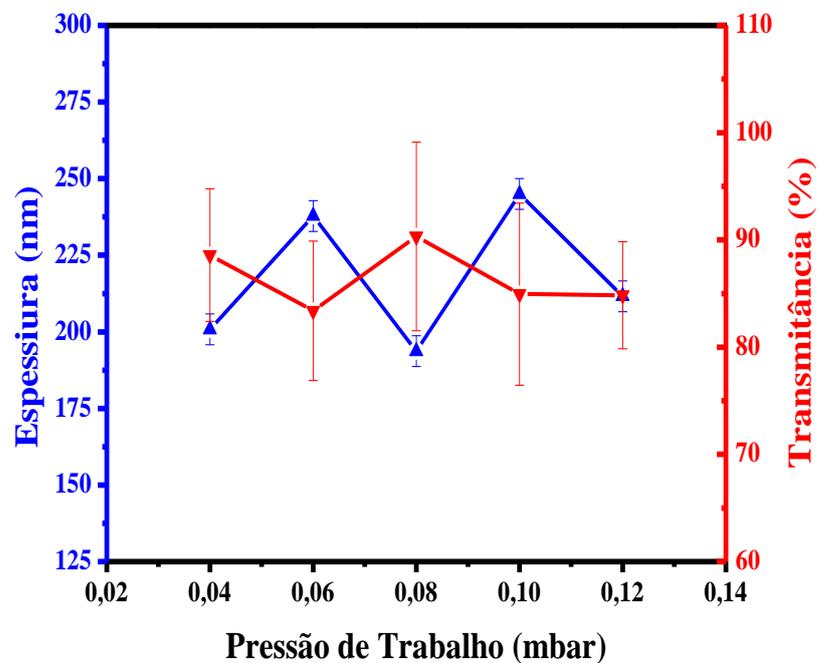


Figura 44: Gráfico da espessura e da transmitância média no espectro visível em função da pressão de trabalho.

Como as transmitâncias médias foram calculadas para todos os valores entre $400 < \lambda < 700$ nm obtivemos um erro relativamente grande, mas que garante que para deposições realizadas com pressões de trabalho entre 0,04 e 0,12 mbar a transmitância dos filmes estão sempre acima de 75 % embora a espessura tenha variado um pouco, pois é bem mais complicado manter as espessuras para variações da pressão, já que esta está diretamente relacionada ao livre caminho médio. O fato do filme de ITO crescido com 0,08 mbar apresentar uma transmitância elevada tem relação com o fato de ele possuir uma espessura menor em comparação aos outros filmes, pois quanto maior a espessura, menor a transmitância.

4.3.4.1 G_{gap} óptico em função da variação da pressão de trabalho

Através da extrapolação da reta contida no gráfico de α^2 em função da energia ($h\nu$) obtivemos o *band gap* das amostras de ITO apresentado na Figura 45. De acordo com a borda de absorção observada no gráfico da transmitância das amostras (Figura 43), esperava-se que os valores da banda proibida (*gap*) fossem similares, com vantagem aos filmes que apresentam maior transmitância, pois de acordo com o gráfico os filmes

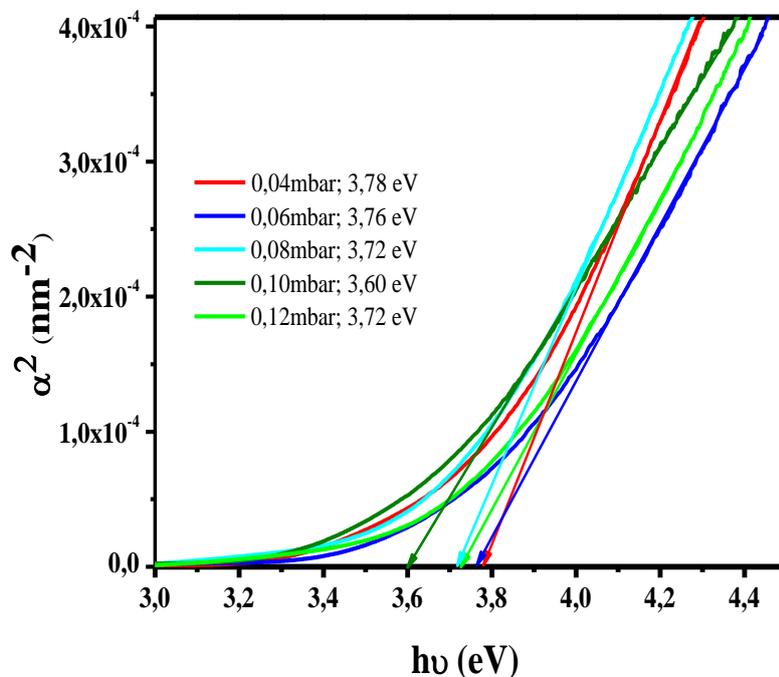


Figura 45: Banda proibida de filmes de ITO depositados com diferentes pressões de trabalho.

apresentaram a borda de absorção para as deposições com diferentes pressões de trabalho similares.

Foi observada uma pequena variação no valor do *gap* óptico, onde, em geral, a diminuição da pressão de trabalho favoreceu o aumento do mesmo. O filme crescido com a pressão de trabalho de 0,10 mbar foi o que apresentou o menor valor de *gap* (3,60 eV) e uma possível explicação para isso ter ocorrido é a diminuição do número de portadores desse filme.

4.3.5 Figura de Mérito

A figura de mérito (Φ) das amostras de ITO obtidas com a variação de potência de pulverização catódica está representada na Figura 46. Os dados para o cálculo do fator de qualidade estão na Tabela 4.

Nota-se que os melhores resultados foram obtidos para as amostras crescidas com pressões de trabalho mais altas na faixa de 0,08 a 0,12 mbar dentre as pressões adotadas, devido à alta transmitância óptica obtida em filmes depositados com pressões mais altas. A amostra obtida com 0,08 mbar apresentou os melhores resultados nesse experimento, dosando qualidades ópticas e elétricas satisfatoriamente.

Tabela 4: Valores da Resistência de Folha e da Transmitância média (para $400 < \lambda < 700\text{nm}$) para o cálculo de Φ .

Pressão de Trabalho (mbar)	Resistência de Folha (Ω/\square)	Transmitância média (T_m)	Φ (Ω^{-1})
0,04	637,7	0,886	4,66719E-4
0,06	717,7	0,834	2,26382E-4
0,08	41,9	0,903	0,00861
0,10	45,1	0,849	0,00434
0,12	29,2	0,848	0,00662

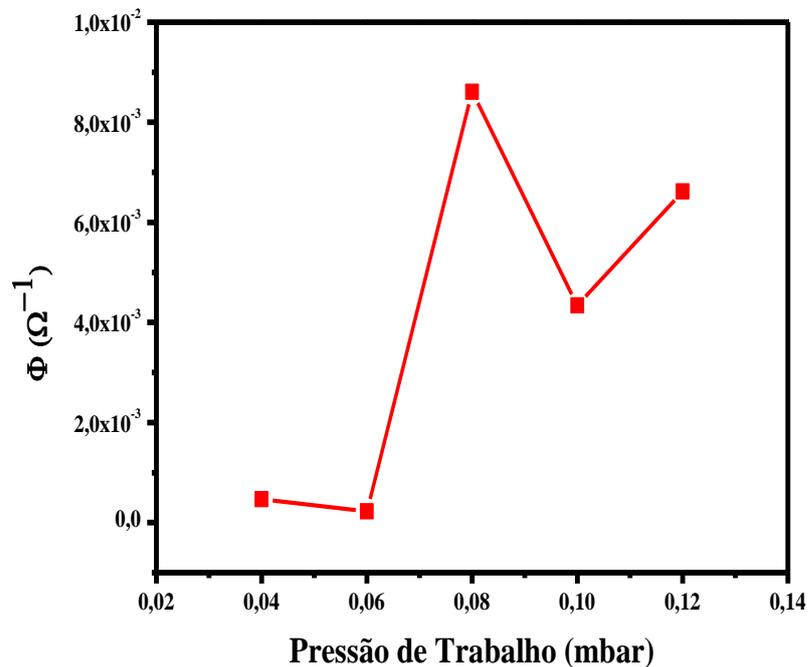


Figura 46: Figura de mérito das amostras de ITO obtidas com a variação da pressão de trabalho.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE ITO, FIXANDO A POTÊNCIA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA EM 40 W E VARIANDO A PRESSÃO DE TRABALHO.

Com o objetivo de produzir um OLED transparente (TOLED), fixamos a potência de pulverização catódica em 40 W, pois a potências maiores aumentaria a probabilidade de quebrar as ligações moleculares, e em consequência danificariam as camadas orgânicas depositadas antes do ITO o que geraria dispositivos em curto circuito e comprometeria o funcionamento do TOLED.

Também foram crescidos filmes de ITO com potências de 20 W, mas à medida que a potência vai sendo diminuída, o tempo de deposição aumenta consideravelmente, superior a 2 horas, portanto concluímos que não seria viável fazermos o estudo, nesse momento, utilizando potências menores que 40W.

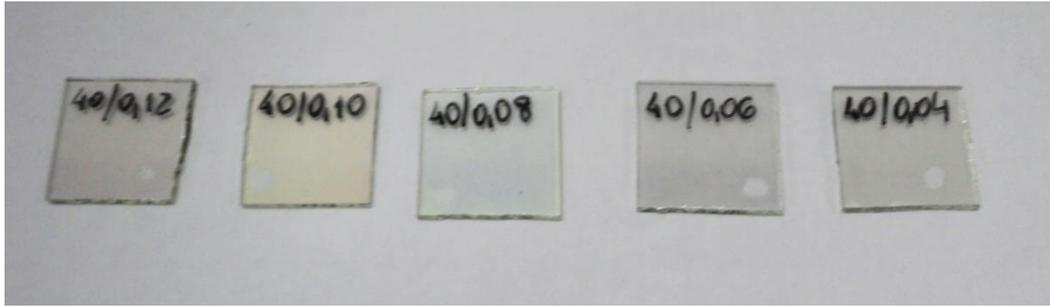


Figura 47: Foto dos filmes produzidos com potência RF fixa em 40 W e variando a pressão de trabalho.

Para essa série de deposição fixamos a potência em 40 W, o fluxo de argônio em 300 sccm e o tempo de deposição em 2 horas para todos os filmes variando apenas a pressão de trabalho entre 0,04 a 0,12 mbar em passo de 0,02 mbar. A Figura 47 contém foto dos filmes produzidos nesta seção.

Foi observado, como pode ser visto na Figura 48, que a espessura dos filmes varia linearmente diminuindo à medida que a pressão de trabalho aumenta. Isso ocorre devido à diminuição do livre caminho médio como já foi discutido anteriormente. Foi observada uma variação muito grande na espessura dos filmes e por esse motivo efetuamos o estudo da taxa de deposição para verificar a viabilidade de se fazer filmes com a mesma espessura para serem analisados.

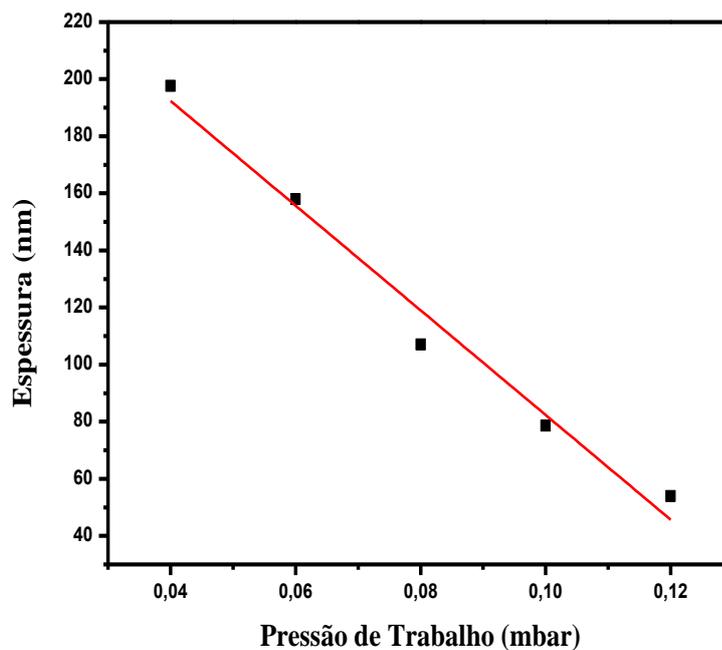


Figura 48: Ajuste da espessura em função da pressão de trabalho.

O estudo da taxa de deposição em função da pressão de trabalho mostrou que era inviável crescer filmes com a mesma espessura, pois teríamos que aumentar consideravelmente o tempo de deposição para filmes depositados com pressões mais altas. O resultado encontra-se na Figura 49.

Também foi observado que a taxa de deposição cai exponencialmente com o aumento da pressão de trabalho, fazendo com que o tempo de deposição aumente consideravelmente, por isso não foram depositados novos filmes para que estes tivessem a mesma espessura, comprometendo assim algumas análises que serão feitas posteriormente.

Conforme observado na seção 4.3 o ponto referente à taxa de deposição para pressão de 0,04 mbar encontra-se fora da curva de ajuste devido à diminuição da quantidade de gás dentro da câmara, o que provoca uma queda na quantidade de gás ionizado, causando uma queda na taxa de pulverização. Nesse caso não foi observado um distanciamento, muito aparente, do ponto até a curva, pois a potência de pulverização já é baixa, ou seja, essa exponencial não é tão acentuada como a da seção 4.3.

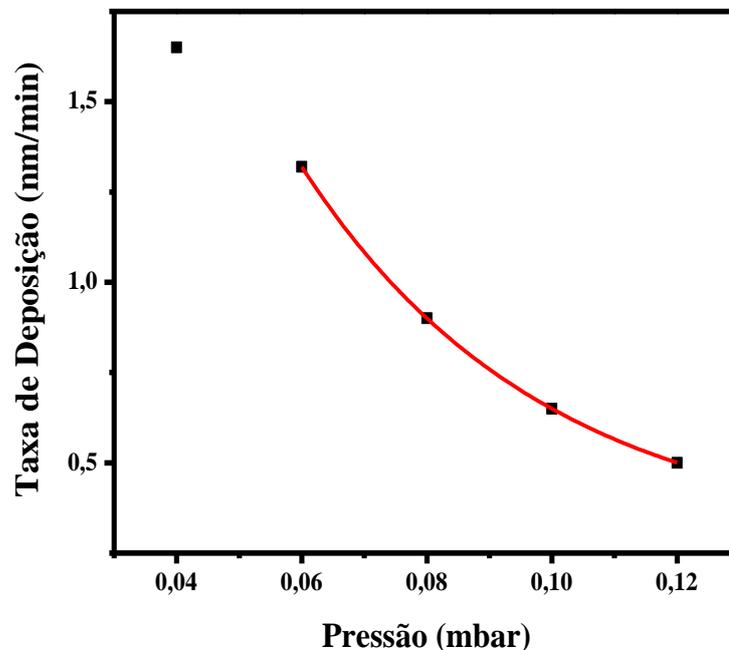


Figura 49: Taxa e tempo de deposição para diferentes valores da pressão de trabalho.

4.4.1 Propriedades Estruturais – Difração de Raios X

Os gráficos de intensidade de difração em função do ângulo 2θ obtidos pela análise de difração de Raios-X para as amostras de ITO, obtidos variando a pressão de trabalho são mostrados na Figura 50. Como podemos observar, todos os filmes apresentam uma banda amorfa com picos de difração referentes ao plano (222) com baixa intensidade, como a banda amorfa sobressai com relação a intensidade dos picos de difração, podemos concluir que os filmes são praticamente amorfos, isto ocorre devido à falta de energia dos átomos de ITO ao serem depositados no substrato como já foi discutido anteriormente.

Nesse caso não foi calculado o tamanho médio do cristalito, pois os filmes apresentam cristalinidade baixíssima, prejudicando o cálculo.

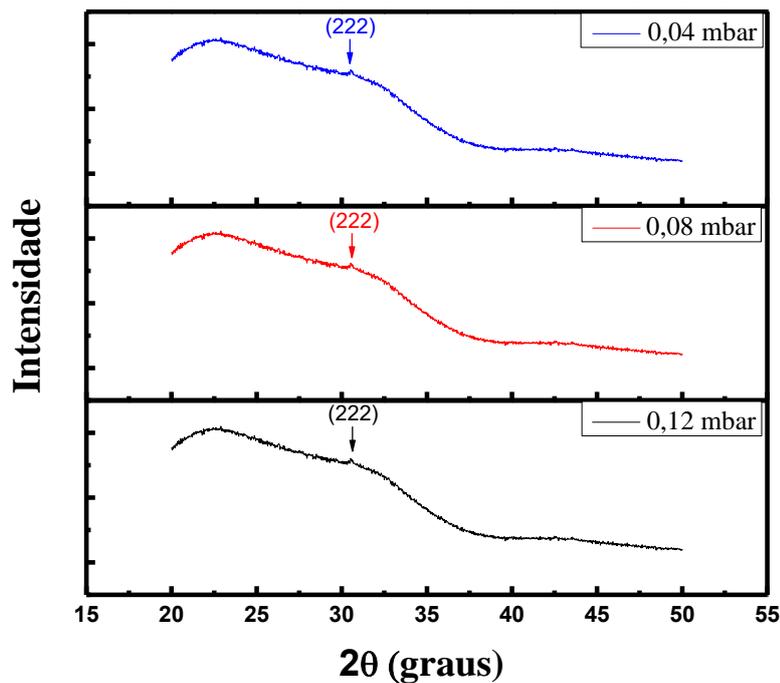


Figura 50: Difratoograma para o ITO crescido com diferentes pressões de trabalho mantendo-se a potência fixa em 40 W.

4.4.2 Propriedades Elétricas – Efeito Hall

As propriedades elétricas para as diferentes pressões de trabalho serão mostradas na Figura 51.

O eixo referente à concentração de portadores foi plotado na escala \log_{10} para uma melhor visualização da sua variação para diferentes valores da pressão de trabalho. Para melhor comparação desses valores a Tabela 5 contém os dados da resistividade (ρ), mobilidade de portadores (μ), concentração de portadores (N) e espessura (t) para os filmes finos de ITO, crescidos com diferentes pressões de trabalho.

Tabela 5: Valores da resistividade (ρ), mobilidade de portadores (μ), concentração de portadores (N) e espessura (t) para os filmes finos de ITO, crescidos com diferentes pressões de trabalho.

Pressão de Trabalho (mbar)	Resistividade ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$)	Concentração de Portadores (10^{20} cm^{-3})	Mobilidade de Portadores (cm^2/Vs)	Espessura (nm)
0,04	2062,0	0,715	0,0423	197,6
0,06	345,0	0,059	3,017	158
0,08	3,992	7,555	2,070	107
0,10	29,75	0,139	15,030	78,6
0,12	260,9	0,021	11,400	53,9

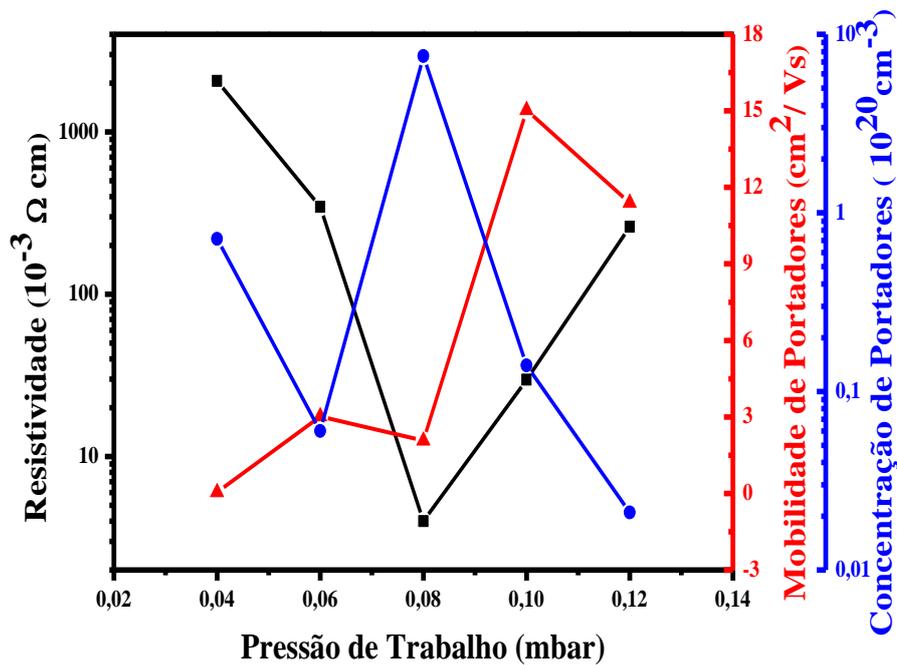


Figura 51: Propriedades elétricas: Resistividade (ρ), mobilidade de portadores (μ) e concentração de portadores (N) dos filmes de ITO para as diferentes pressões de trabalho utilizadas.

Neste caso, nenhuma das propriedades analisadas apresentou um comportamento padrão. Fato que pode ser explicado devido à divergência nas espessuras dos filmes finos de ITO produzidos, pois como já foi mencionada anteriormente a espessura é um parâmetro primordial para o estudo das propriedades elétricas. A análise foi realizada com o intuito de verificar qual seria a melhor pressão de trabalho para produzir filmes com baixa resistividade, nesse caso, podemos observar que a resistividade sofre uma queda de 0,04 para 0,08 mbar, onde apresenta o seu mínimo e a partir daí começa a aumentar novamente. Essa queda da resistividade para filmes crescidos com 0,08 mbar está relacionada ao aumento no número de portadores.

Portando o filme que apresentou a menor resistividade, $3,99 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, foi o filme crescido com 0,08 mbar.

4.4.3 Características Ópticas – Transmitância Óptica

Os espectros de transmitância óptica em função do comprimento de onda para os diferentes valores da pressão de trabalho para os filmes de ITO depositados sobre substratos de quartzo com a potência de pulverização catódica fixa em 40 W estão apresentados na Figura 52.

Analisando a Figura 52, observamos que todos os filmes são transparentes na região do infravermelho ($\lambda > 700$ nm) e que os espectros dos filmes apresentam uma forte absorção em λ próximo de 350 nm.

Observamos também uma redução nas franjas de interferência à medida que a pressão de trabalho aumenta por conta da redução da espessura. As bordas de absorção são baixas, indicando que os filmes possuem boa transmitância para baixos valores de λ no espectro visível, e sugere que os *gaps* ópticos destas amostras sejam altos.

A variação da pressão de trabalho não comprometeu a transparência dos filmes finos na região do visível, apresentando transmitância óptica onde o olho humano é mais sensível ($\lambda = 550$ nm) entre 79,8 % e 95,8 %.

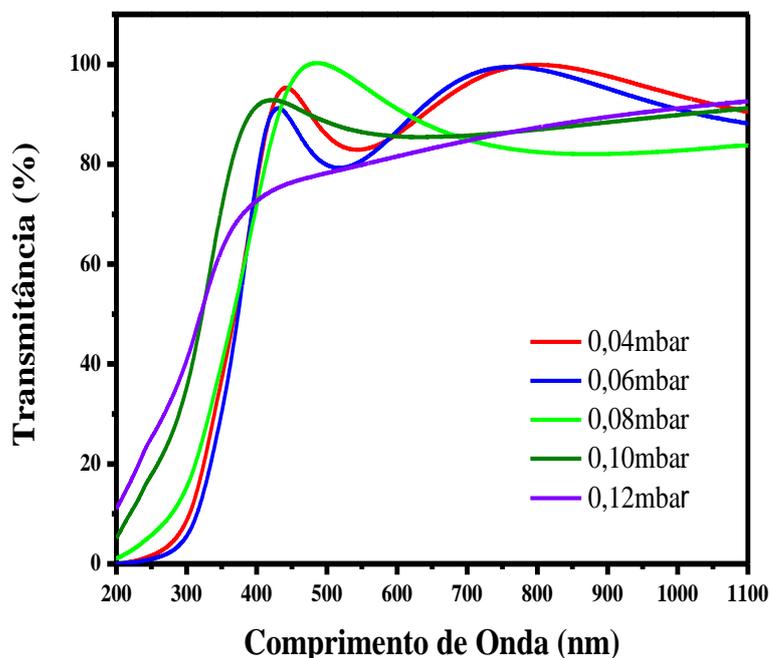


Figura 52: Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para diferentes pressões de trabalho mantendo-se a potência fixa em 40 W.

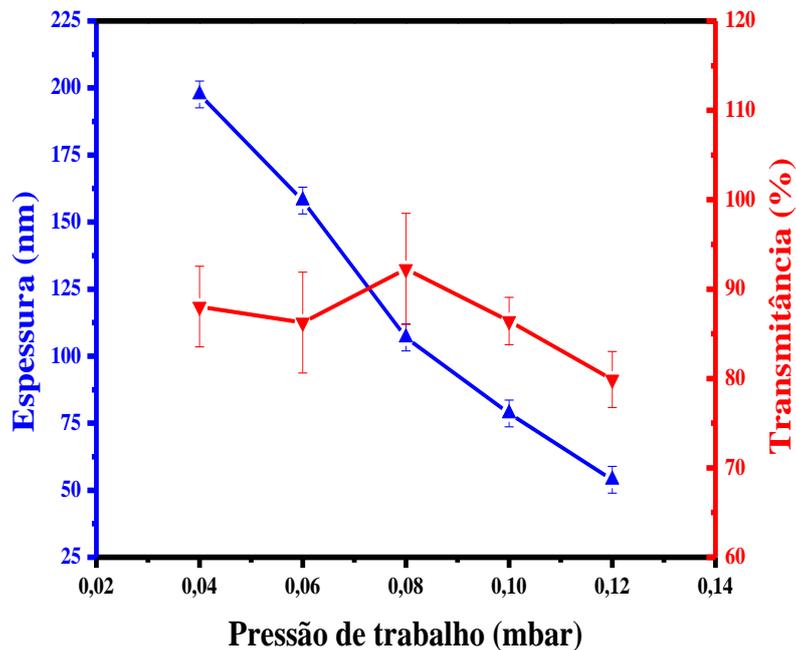


Figura 53: Gráfico da espessura e da transmitância média no espectro visível em função da pressão de trabalho.

As espessuras e transmitâncias ópticas médias na faixa do comprimento de onda referente ao visível, obtidas variando a pressão de trabalho, podem ser vistas na Figura 53.

As transmitâncias médias foram calculadas para todos os valores entre $400 < \lambda < 700$ nm garantindo para deposições realizadas com pressões de trabalho entre 0,04 e 0,12 mbar que a transmitância dos filmes está sempre acima de 75 % embora a espessura tenha variado bastante.

5.4.3.1 *Gap* óptico em função da variação da pressão de trabalho mantendo-se a potência em 40 W

Através da extrapolação da reta contida no gráfico de α^2 em função da energia ($h\nu$) obtivemos o *gap* óptico das amostras de ITO apresentado na Figura 54. Não foi observado um padrão e a possível causa para isso ter ocorrido é o fato de termos variado dois parâmetros nessa série de deposições: espessura e pressão de trabalho, e com isso prejudicando uma análise mais detalhada, contudo, ainda assim obtivemos valores dentro do esperado para os *gaps* ópticos das amostras.

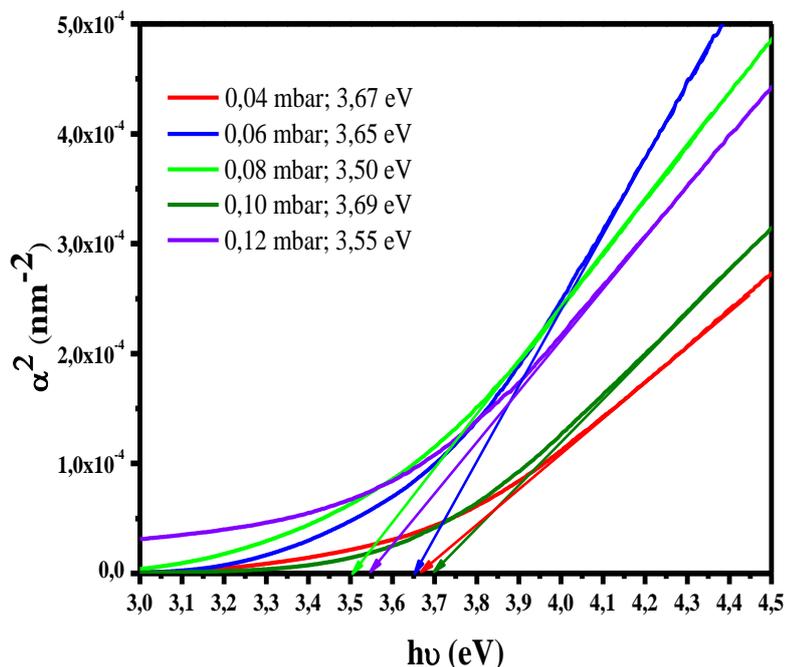


Figura 54: Banda proibida de filmes de ITO depositados com diferentes pressões de trabalho.

Portanto, os melhores parâmetros determinados para deposição do ITO que será utilizado como eletrodo transparente, fazendo o papel de ânodo, foram: 0,08 mbar (pressão de trabalho); 140 W (potência de pulverização catódica); 30 min (tempo de deposição) e 300 sccm (fluxo de argônio). Estes parâmetros foram escolhidos, pois filmes crescidos com eles apresentaram as melhores características ópticas e elétricas, ou seja, resistividade de $8,81 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ e transmitância de 97,7 % em 550 nm.

A Tabela 6 contém os valores das características obtidas para o ITO otimizado e o ITO comercial.

Tabela 6: Comparação entre as propriedades obtidas para o ITO otimizado com as propriedades do ITO comercial.

	Espessura (nm)	Resistência de Folha (Ω/\square)	Resistividade ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	Transmitância em 550 nm (%)
ITO otimizado	230	35	8,81	82
ITO comercial	160	15	2,1	84

Conforme foi observado, a espessura obtida para o ITO otimizado é superior a espessura do ITO comercial, assim como a resistência de folha, mas a resistividade, embora inferior, encontra-se na mesma ordem de grandeza e a transmitância em 550 nm está muito próxima indicando que o ITO otimizado pode ser utilizado como eletrodo transparente.

4.5 APLICAÇÕES DO ITO OTIMIZADO EM OLEDs

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização dos OLEDs fabricados com o ITO otimizado.

4.5.1 OLEDs

Para fabricação do OLED foram utilizados o ITO comercial e o ITO depositado com os melhores parâmetros obtidos nas seções 4.2 e 4.3, pois nesse caso o filme de ITO será aplicado como ânodo, ou seja, o ITO desempenhará o papel de injetar buracos.

A Figura 55 mostra a arquitetura utilizada para fabricação destes OLEDs.

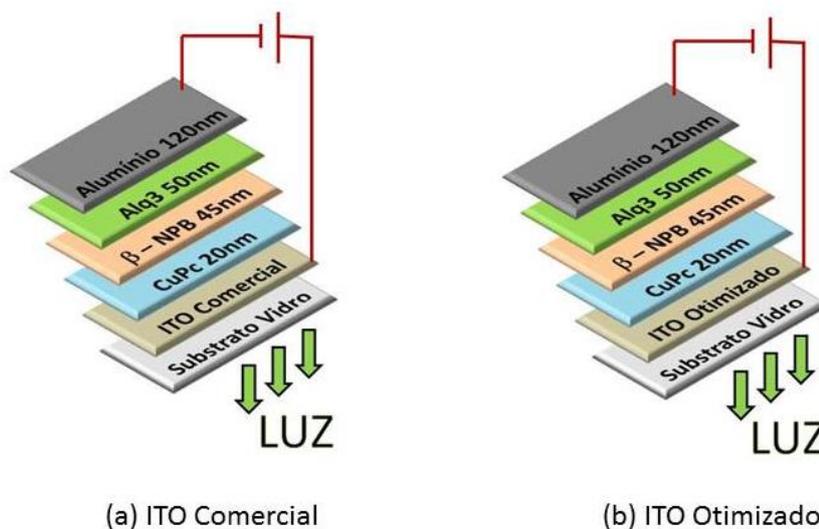


Figura 55: Arquitetura utilizada para fabricação dos OLEDs com ITO (a) comercial e (b) otimizado.

4.5.2 Medidas de densidade de corrente e densidade de potência vs. tensão

As medidas elétricas foram obtidas como descrito na seção 3.4.5. Todas as medidas foram realizadas à temperatura e pressão ambiente. Na Figura 56 são apresentadas as curvas de densidade de corrente e de densidade de potência em função da tensão aplicada nos dispositivos. Os OLEDs crescidos tanto com ITO comercial, quanto com ITO depositado foram produzidos em uma única deposição para garantir que todos os parâmetros fossem mantidos.

Observa-se que a densidade de corrente para o OLED fabricado com ITO otimizado é menor uma ordem de grandeza, o que já era esperado uma vez que este apresenta uma resistência de folha de $35 \Omega/\square$ que é maior que a resistência de folha do ITO comercial, em torno de $15 \Omega/\square$ conforme especificado pelo fabricante.

Outro fator que pode ter influenciado é o fato de que o dispositivo fabricado com ITO comercial além de ter sofrido um processo de tratamento térmico foi devidamente limpo após ter passado pelo processo de corrosão onde os caminhos de ITO foram feitos, enquanto o ITO otimizado foi depositado com o auxílio de fita e não sofreu nenhuma limpeza após ter sido depositado. A fita somente foi removida e o substrato recolocado no porta amostra, específico para fabricação de OLEDs juntamente com o substrato de ITO comercial. É provável que resíduo de cola tenha permanecido no substrato, causando pequenos curtos o que diminui a densidade de corrente.

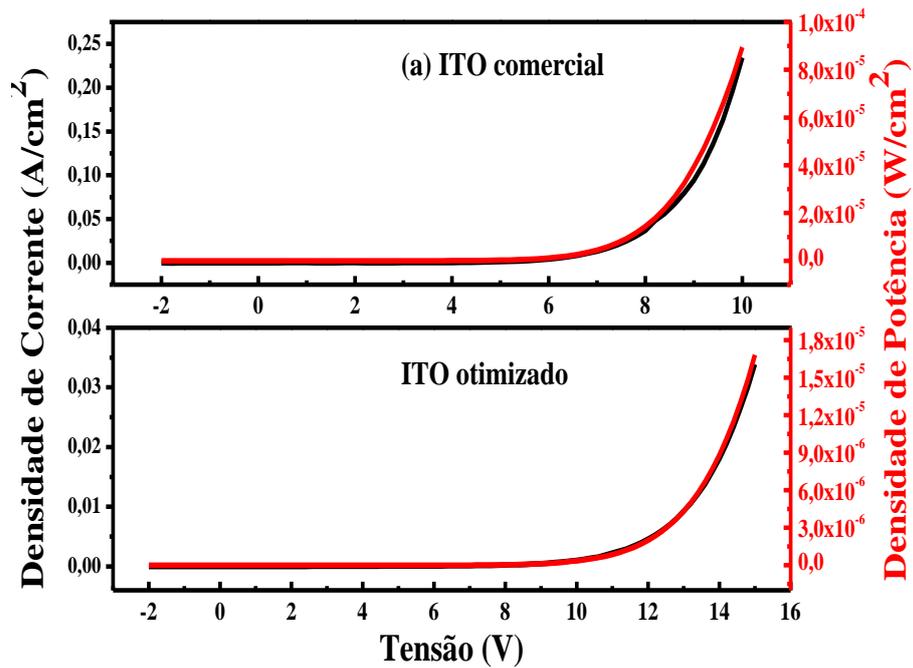


Figura 56: Densidade de corrente e densidade de potência em função da tensão para ITO (a) comercial e (b) otimizado.

Também observamos que a densidade de potência para o ITO comercial ($8,8 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$) é da mesma ordem de grandeza que a densidade de potência para o ITO otimizado ($1,5 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$), embora ainda seja menor, fato que já era esperado uma vez que a injeção de portadores para o ITO otimizado é menor. Também foi observado que o OLED fabricado com ITO comercial acende quando submetido à tensão superior a 8 V enquanto que o OLED fabricado com ITO otimizado acende com tensões superiores a 12 V, devido a diferença que eles possuem na densidade de corrente causada pela limitação na injeção de portadores.

Realizados os cálculos da eficiência do dispositivo, observamos que o dispositivo crescido com o ITO comercial apresenta uma eficiência de 2,3 cd/A para uma densidade de corrente de $9,0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ enquanto o dispositivo com ITO otimizado atinge 2,6 cd/A para uma densidade de corrente de $9,0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ como podemos verificar na Figura 57.

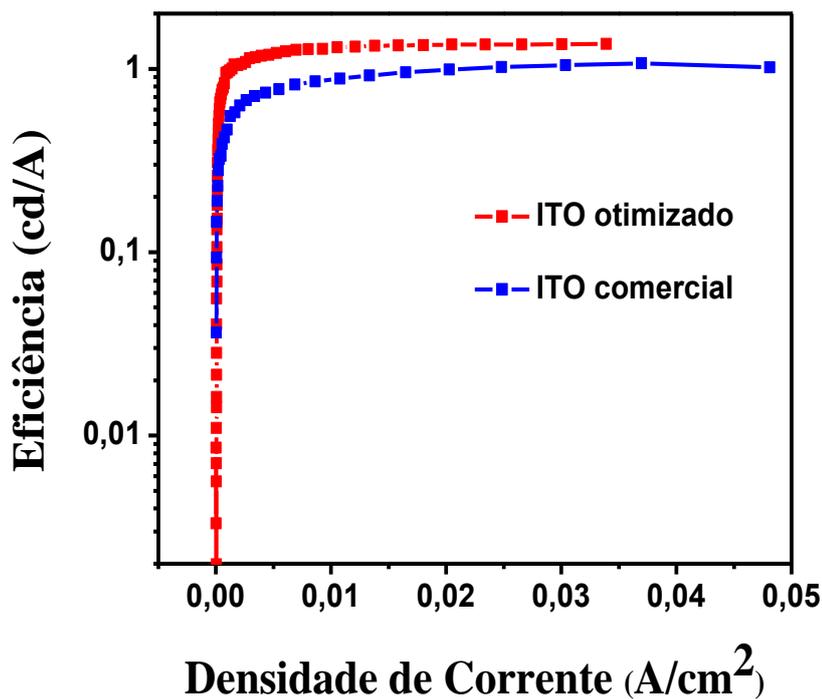


Figura 57: Eficiência em função da densidade de corrente.

Embora a eficiência do dispositivo crescido com ITO otimizado seja superior percebemos uma diferença na densidade de corrente, que pode ter sido causada pelos resquícios de cola que possivelmente contaminaram o dispositivo. Na Figura 58 encontra-se uma foto do dispositivo crescido com o ITO otimizado.



Figura 58: Fotos do OLED crescido com ITO otimizado.

4.5.3 TOLEDs

Para fabricação do TOLED foi utilizado o ITO depositado com 40 W, pois como foi apresentado na seção 4.4 a potência de pulverização para o emprego neste tipo de dispositivo deve ser baixa. Os filmes finos de ITO que foram depositados para a otimização da seção 4.4 foram todos crescidos por duas horas resultando em espessuras bem diferentes como foi visto na própria seção, e por este motivo optamos por utilizar a pressão de trabalho de 0,08 mbar por ser esta a pressão que resultou em um filme com a melhor resistividade ($3,99 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) e que apresentou uma espessura razoável (107 nm). Também foram feitos testes, pois consideramos esta potência de deposição ainda alta para ser depositada sobre as camadas de filmes orgânicos e por esse motivo colocamos antes do filme de ITO um filme com 10 nm de Alumínio para que este tivesse a função de proteger os filmes orgânicos sem interferir significativamente na transparência do dispositivo.

A Figura 59 mostra a arquitetura utilizada para este TOLED.

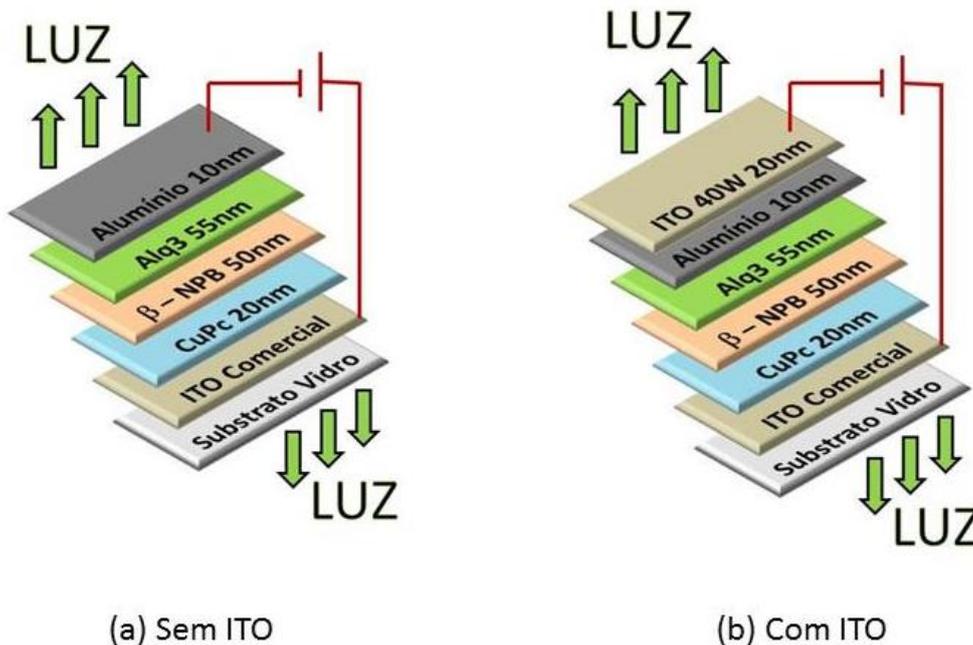


Figura 59: Arquitetura utilizada para fabricação dos TOLEDs (a) com ITO e (b) sem ITO.

4.5.4 Características Ópticas dos Dispositivos.

Foram realizadas medidas de transmitância óptica para os dispositivos transparentes. Os espectros de transmitância óptica em função do comprimento de onda para os dispositivos fabricados sem a camada de ITO e com a camada estão apresentados na Figura 60. Foram representados apenas espectros relativos aos filmes de ITO, sendo as perdas por absorção e reflexão devida ao substrato eliminado através da linha de base. É válido lembrar que a transmitância medida é para o dispositivo e que este possui além do ITO e do Alumínio outras camadas de materiais orgânicos que também interferem na transmitância do dispositivo, diminuindo-a e, por este motivo a transmitância encontrada é bem menor do que a que estávamos observando nos gráficos apenas para o filme de ITO.

Observamos que a transmitância para o OLED fabricado apenas com a camada de 10 nm de Al apresenta uma transmitância em média 15 % superior ao TOLED, onde foi adicionada uma camada de 20 nm de ITO. Ambos possuem uma transmitância baixa e com um padrão de variação semelhante.

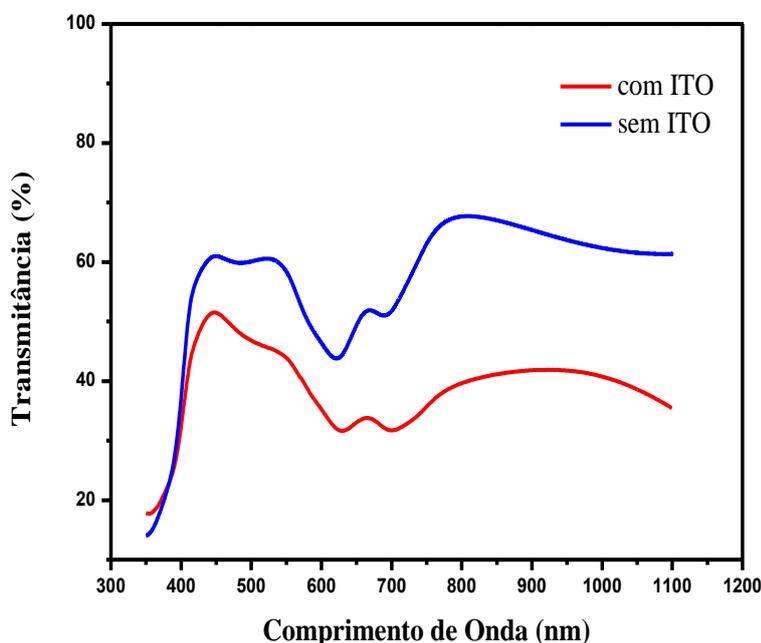


Figura 60: Espectros de transmitâncias para os TOLEDs fabricados com e sem ITO.

4.5.5 Medidas de densidade de corrente e densidade de potência vs. tensão

Todas as medidas foram realizadas à temperatura e pressão ambiente. Na Figura 61 são apresentadas as curvas de densidade de corrente e de densidade de potência em função da tensão aplicada nos dispositivos.

Observamos que o OLED fabricado apenas com 10 nm de alumínio como cátodo acende, mas ao introduzirmos uma camada bem fina de ITO sobre o alumínio, obtemos uma densidade de potência duas ordens de grandeza maior, ou seja, para o dispositivo fabricado apenas com alumínio a densidade de potência atingida foi de $1,35 \times 10^{-9} \text{ W/cm}^2$ para uma tensão de 12,6 V e ao acrescentarmos o filme fino de ITO sobre o alumínio obtivemos uma densidade de potência de $5,03 \times 10^{-7} \text{ W/cm}^2$ para uma tensão de 19,8V. Essa elevação na densidade de potência luminosa ocorre, pois ao introduzirmos o ITO no dispositivo elevamos em 2 ordem de grandeza a densidade de corrente, o que significa que melhoramos a injeção de portadores desse OLED. Entretanto essa elevação na densidade de corrente pode ter sido causada também, por pequenos curtos circuitos devido à exposição das camadas orgânicas a pulverização. Os curtos podem ser observados pelo comportamento ôhmico, parte inicial da curva, presente no gráfico da densidade de corrente (curva em preto).

Também foi observado, na Figura 62, que a camada de ITO melhorou a eficiência do dispositivo, embora esta esteja ainda muito baixa, pois obtivemos $3,90 \times 10^{-3} \text{ cd/A}$ para uma densidade de corrente de $1,93 \text{ mA/cm}^2$ para o OLED fabricado apenas com o alumínio e $8,96 \times 10^{-3} \text{ cd/A}$ para uma densidade de corrente de 294 mA/cm^2 para o OLED com a camada de ITO.

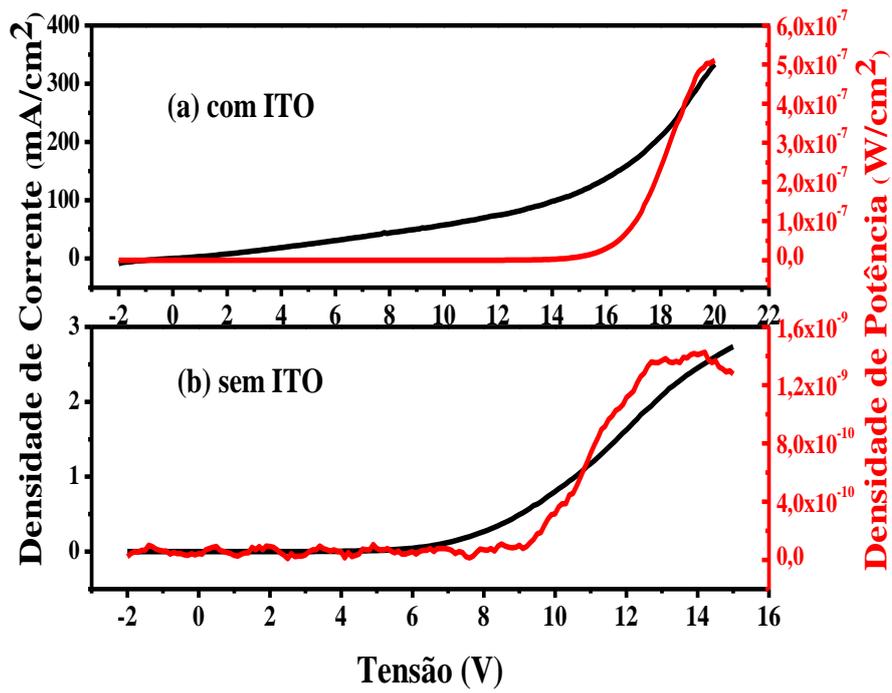


Figura 61: Densidade de corrente e densidade de potência em função da tensão para OLED (a) com ITO e (b) sem ITO.

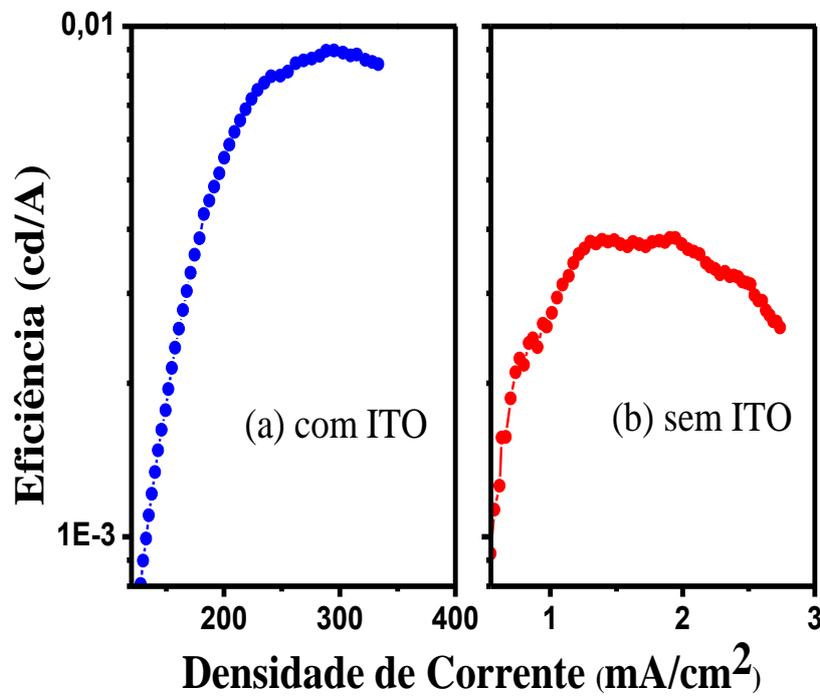


Figura 62: Eficiência em função da densidade de corrente para o OLED (a) com ITO e (b) sem ITO.

Foi demonstrado que a eficiência dos dispositivos transparentes fosse bem inferior às eficiências dos dispositivos fabricados na seção 4.5.1 devido ao fato de a espessura do filme de ITO ser muito pequena, em torno de 20 nm, pois a taxa de deposição do ITO para potência de 40 W é 0,9 nm/min. A energia de chegada dos átomos de ITO é proporcional à potência de pulverização catódica, o que impossibilita a utilização de potências mais altas. No entanto, empregar baixa potência também é prejudicial, pois implica tempos longos de exposição ao plasma para atingirmos espessuras razoáveis.

5 CONCLUSÃO

Os parâmetros de deposição têm uma forte influência nas propriedades elétricas e estruturais dos filmes finos de ITO, depositados por pulverização catódica. Entretanto, não apresentaram grande influência nas propriedades ópticas, uma vez que variando os parâmetros de deposição, todos os filmes apresentaram alta transmitância óptica na região do visível acima de 79,8%.

Os filmes, em sua maioria, apresentaram estrutura cristalina orientada no plano (222), onde foi observado que a intensidade do mesmo depende dos parâmetros de deposição e que o aumento dessa cristalinidade favorece as propriedades elétricas dos filmes finos de ITO.

Foi observado que o tamanho médio do cristalito aumenta à medida que se aumentou a potência de RF, indicando um incremento na intensidade da orientação preferencial na direção [111], ou seja, o grau de cristalinidade desses filmes aumenta com o acréscimo da potência de RF. Com relação à variação da pressão de trabalho, foi observado que a diminuição da mesma acarreta em filmes mais cristalinos, devido à diminuição da quantidade de gás no interior da câmara de deposição que interfere no livre caminho médio, mas essa diminuição da pressão deve ser realizada com cautela observando a taxa de deposição.

A resistência de folha obtida para o ITO otimizado foi de $35 \Omega/\square$, enquanto a do ITO comercial utilizado é de $15 \Omega/\square$. Essa diferença se dá, pois, os filmes finos comerciais são depositados em temperaturas elevadas e possuem uma camada de SiO_2 depositada antes do filme de ITO, enquanto que o filme de ITO otimizado foi depositado a temperatura ambiente e não recebeu a camada de SiO_2 .

Os melhores filmes finos de ITO foram obtidos com a potência de deposição de 140 W, Pressão de trabalho de 0,08 mbar e Fluxo de Argônio de 300 sccm, com resistividade elétrica, resistência de folha e transmitância óptica média em 550 nm de, respectivamente, $8,81 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $34,9 \Omega/\square$ e 97,7 %. Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura, conforme referenciados na seção 3.7. Assim, o processo de otimização desenvolvido resultou na escolha dos melhores parâmetros de deposição do filme de ITO para que este pudesse ser utilizado como eletrodo transparente, visando à fabricação de dispositivos.

O OLED crescido sobre o filme de ITO otimizado apresentou uma densidade de potência de $1,5 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ e uma eficiência de 2,6 cd/A, enquanto que o OLED crescido sobre o ITO comercial exibiu uma densidade de potência de $8,8 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ e uma eficiência de 2,3 cd/A, mostrando que o ITO otimizado pode ser utilizado como eletrodo transparente.

O melhor filme de ITO para fabricação do TOLED foi obtido com a Potência de deposição de 40 W, Pressão de trabalho de 0,08 mbar e Fluxo de Argônio de 300 sccm, com resistividade elétrica e transmitância óptica média em 550 nm de, respectivamente, $3,9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ e 85 %.

Observou-se que o TOLED fabricado com o ITO otimizado sobre a camada de 10 nm de alumínio aumentou em duas ordens de grandeza a densidade de potência melhorando, portanto, a eficiência do dispositivo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Kim, H., et al. "Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices." *Journal of Applied Physics* 86.11 (1999): 6451-6461.
- [2] Deng, Wenli, et al. "Characteristics of indium tin oxide films deposited by DC and RF magnetron sputtering." *Japanese Journal of Applied Physics* 40.5R (2001): 3364.
- [3] Benamar, E., et al. "Structural, optical and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by spray pyrolysis." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56.2 (1999): 125-139.
- [4] Kim, H., et al. "Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices." *Journal of Applied Physics* 86.11 (1999): 6451-6461.
- [5] LATZ, Journal of Applied Physics, v. 30, dez.1991 Ron et al. High conducting large area indium tin oxide electrodes for display prepared by DC magnetron sputtering.
- [6] Minami, Tadatsugu. "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes." *Semiconductor Science and Technology* 20.4 (2005): S35.
- [7] Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, 51(12), 913-915.
- [8] Tak, Yoon-Heung, et al. "Criteria for ITO (indium–tin–oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode." *Thin Solid Films* 411.1 (2002): 12-16.
- [9] Li, G., et al. "Efficient inverted polymer solar cells." *Applied Physics Letters* 88.25 (2006): 253503-253503.
- [10] Hau, Steven K., et al. "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer." *Applied Physics Letters* 92.25 (2008): 253301.
- [11] Zhao, Liang, et al. "Indium tin oxide thin films by bias magnetron rf sputtering for heterojunction solar cells application." *Applied surface science* 252.2 (2005): 385-392.
- [12] Whang, Ki-Woong, and JoongKyun Kim. "Discharge physics of alternating current plasma display panels (PDPs)." *Journal of Display Technology* 1.2 (2005): 295.
- [13] Presley, R. E., et al. "Tin oxide transparent thin-film transistors." *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.20 (2004): 2810.
- [14] Chang, Y-J., et al. "High-performance, spin-coated zinc tin oxide thin-film transistors." *Electrochemical and solid-state letters* 10.5 (2007): H135-H138.
- [15] Bräuer, G. "Large area glass coating." *Surface and Coatings Technology* 112.1 (1999): 358-365.

-
- [16] Sondheimer, E. Hi. "The mean free path of electrons in metals." *Advances in physics* 50.6 (2001): 499-537.
- [17] Rezende, Sergio Machado. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [18] Callister Jr, W. C. "Ciência e engenharia de materiais: a estrutura de sólidos cristalinos." (2002): 20-44.
- [19] LEGNANI, C. "Propriedades de filmes finos de óxido de índio-estanho produzidos por pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante." *Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia* (2002).
- [20] Tahar, RadhouaneBelHadj, et al. "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties." *Journal of Applied Physics* 83.5 (1998): 2631-2645.
- [21] Wyckoff, Ralph Walter Graystone, and Ralph WG Wyckoff. *Crystal structures*. Vol. 2. New York: Interscience, 1960.
- [22] Jimenez, B., et al. "Production and characterization of indium oxide and indium nitride." *Brazilian journal of physics* 36.3B (2006): 1017-1020.
- [23] Jarzebski, Z. M. "Preparation and physical properties of transparente conducting oxide films." *Physica status solidi (a)* 71.1 (1982): 13-41.
- [24] Bayona, Gustavo Adolfo Lanza. *Desenvolvimento de filmes de ITO para dispositivos orgânicos eletroluminescentes invertidos (IOLEDs) e transparentes (TOLEDs)*. Diss. PUC-Rio, 2012.
- [25] Kane, J., Schweizer, H. P., & Kern, W. (1975). Chemical vapor deposition of transparent electrically conducting layers of indium oxide doped with tin. *Thin Solid Films*, 29(1), 155-163.
- [26] Alam, M. J., & Cameron, D. C. (2002). Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres. *Thin Solid Films*, 420, 76-82.
- [27] Ederth, J., Hultåker, A., Heszler, P., Niklasson, G. A., Granqvist, C. G., van Doorn, A., ... & Burgard, D. (2002). Electrical and optical properties of thin films prepared by spin coating a dispersion of nano-sized tin-doped indium oxide particles. This paper was presented at the BioMEMS and Smart Nanostructures SPIE Conf. (Adelaide, 2001). *Smart materials and structures*, 11(5), 675.
- [28] Ray, S., Banerjee, R., Basu, N., Batabyal, A. K., & Barua, A. K. (1983). Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 54(6), 3497-3501.
- [29] HARTNAGEL, Hans. *Semiconducting Transparent Thin Films*. London: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995.

-
- [30] Zhigang, L., & Hong, M. (2007). *Organic light-emitting materials and devices*. Tylor and Fransis LLC.
- [31] Heavens, Oliver S. *Optical properties of thin solid films*. Courier Corporation, 1991.
- [32] Silva, Erica Pereira da. "Síntese e caracterização de filmes finos de óxido de zinco." (2012): 73-f.
- [33] Duygulu, N. Evcimen, A. O. Kodolbas, and A. Ekerim. "Effects of argon pressure and rf power on magnetron sputtered aluminum doped ZnO thin films." *Journal of Crystal Growth* 394 (2014): 116-125.
- [34] Scherrer, P. "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination." *GöttingerNachrichten* 2 (1918): 98-100.
- [35] Thilakan, P., et al. "Investigations on the crystallisation properties of RF magnetron sputtered indium tin oxide thin films." *Thin Solid Films* 388.1 (2001): 34-40.
- [36] Terzini, E., P. Thilakan, and C. Minarini. "Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature." *Materials Science and Engineering: B* 77.1 (2000): 110-114.
- [37] Kulkarni, A. K., et al. "Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques." *Thin solid films* 345.2 (1999): 273-277.
- [38] Roditi, Itzhak. *Dicionário Houaiss de física*. Objetiva, 2005.
- [39] Edwards, Peter P., et al. "Basic materials physics of transparent conducting oxides." *Dalton Transactions* 19 (2004): 2995-3002.
- [40] Hamberg, Ivar, and Claes G. Granqvist. "Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows." *Journal of Applied Physics* 60.11 (1986): R123-R160.
- [41] Keshmiri, Sayyed-Hossein, MahmoodRezaee-Roknabadi, and S. Ashok. "A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films." *Thin solid films* 413.1 (2002): 167-170.
- [42] Porch, Adrian, et al. "Electromagnetic absorption in transparent conducting films." *Journal of applied physics* 95.9 (2004): 4734-4737.
- [43] <https://www.nist.gov/pml/engineering-physics-division/hall-effect>
- [44] Lee, Ho-Chul, and O. Ok Park. "Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films: grain boundary and ionized impurity scattering." *Vacuum* 75.3 (2004): 275-282.
- [45] Sanon, Geeta, Raj Rup, and AbhaiMansingh. "Band-gap narrowing and band structure in degenerate tin oxide (SnO₂) films." *Physical Review B* 44.11 (1991): 5672.

-
- [46] Zhang, Keran, et al. "Indium tin oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering method at a low processing temperature." *Thin Solid Films* 376.1 (2000): 255-263.
- [47] Wohlmuth, Walter, and Ilesanmi Adesida. "Properties of RF magnetron sputtered cadmium–tin–oxide and indium–tin–oxide thin films." *Thin Solid Films* 479.1 (2005): 223-231.
- [48] Haacke, G. "New figure of merit for transparent conductors." *Journal of Applied Physics* 47.9 (1976): 4086-4089.
- [49] Nisha, M., et al. "Effect of substrate temperature on the growth of ITO thin films." *Applied Surface Science* 252.5 (2005): 1430-1435.
- [50] You, Y. Z., et al. "Electrical and optical study of ITO films on glass and polymer substrates prepared by DC magnetron sputtering type negative metal ion beam deposition." *Materials Chemistry and Physics* 107.2 (2008): 444-448.
- [51] El Akkad, F., A. Punnoose, and G. Prabu. "Properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering." *Applied Physics A* 71.2 (2000): 157-160.
- [52] Greenham, Neil C., and Richard H. Friend. "Semiconductor device physics of conjugated polymers." *Solid State Physics* 49 (1996): 1-149.
- [53] Ulman, Abraham. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic press, 2013.
- [54] Lindo, Vinicius DB, and Jorge Tomioka. "Estudo sobre preparação de dispositivos eletroluminescentes OLED (Organic Light Emitting Diodes) e das principais técnicas de caracterizações."
- [55] Bayerl, Michael S., et al. "Crosslinkable hole-transport materials for preparation of multilayer organic light emitting devices by spin-coating." *Macromolecular rapid communications* 20.4 (1999): 224-228
- [56] Donald M. Mattox. Physical vapor deposition (pvd) processes. *Metal Finishing*, 100 (supplement 1): 394 – 408, 2002. 3.3.1
- [57] M.Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. San Diego, 1991. 3.4, 3.4.1
- [58] Luminescence Technology Corp. <http://www.lumtec.com.tw>, 2016 Product Catalog
- [59] Silva, H. X. O. *Desenvolvimento de Filmes Finos de óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio para Aplicação em OLEDs*. Diss. UFJF-MG, 2015.
- [60] Cruz, L. R., et al. "Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films." *Materials Research Bulletin* 39.7 (2004): 993-1003.
- [61] Baia, I., et al. "Performances exhibited by large area ITO layers produced by rf magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 337.1 (1999): 171-175.

-
- [62] Canhola, P., et al. "Role of annealing environment on the performances of large area ITO films produced by rf magnetron sputtering." *Thin Solid Films* 487.1 (2005): 271-276.
- [63] Lin, Yi-Cheng, J. Y. Li, and W. T. Yen. "Low temperature ITO thin film deposition on PES substrate using pulse magnetron sputtering." *Applied surface science* 254.11 (2008): 3262-3268.
- [64] Deng, W., et al. "Development of conductive transparent indium tin oxide (ITO) thin films deposited by direct current (DC) magnetron sputtering for photon-STM applications." *Applied Physics A* 72.5 (2001): 595-601.
- [65] Maniv, S., and A. Zangvil. "Controlled texture of reactively rf-sputtered ZnO thin films." *Journal of Applied Physics* 49.5 (1978): 2787-2792.
- [66] Lourenço, A., et al. "FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ÍNDIO DOPADOS COM ESTANHO (ITO): CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO." *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 12.1-2 (2008): 5-7.
- [67] Mecânica I (Física IV). Disponível em <http://www.ief.ita.br/~rrpela/downloads/fis14/FIS14-2012-aula23.pdf> . Acesso em: 02 de janeiro de 2017.
- [68] Moutinho, M. C. et al. Tecnologia de Vácuo. Serviços gráficos da Universidade de Lisboa. Lisboa. 1980
- [69] Mei-Zen, Gao, et al. "Substrate dependence of properties of sputtered ITO films." *Chinese Physics Letters* 22.5 (2005): 1228
- [70] Cardoso, W. D. S., Longo, C., & De Paoli, M. A. (2005). Preparação de eletrodos opticamente transparentes. *Química Nova*, 28(2), 345-349.