



Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Muriel de Pauli

Fenômenos de interfaces e
aplicações em sistemas orgânicos

Tese de Doutorado

Fevereiro 2016

Muriel de Pauli

Fenômenos de interfaces e
aplicações em sistemas orgânicos

Orientador: Prof. Dr. Ângelo Malachias de Souza

Co-orientador (sanduíche): Dr. Hagen Klauk

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA.

Fevereiro 2016

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais José e Salete de Pauli que sempre me apoiaram em meus estudos mesmo cada vez mais longe de casa.

Ao meu noivo Marcos João Correia pelo companheirismo em todos esses anos, sempre presente me incentivando a nunca desistir e ver o lado bom da vida. Seu amor e carinho foram essenciais nessa caminhada.

Ao meu orientador Angelo Malachias de Souza pelo auxílio e interesse em meu trabalho. Obrigado pelas discussões científicas, por toda ajuda com as simulações, criação de figuras e correções de texto.

Aos meus irmãos Cyndi e William e a toda minha família que sempre esteve presente nesses anos apesar da distância.

As meninas da república Laís Godoy, Laís Kelen, Larissa e Thaís obrigado pela amizade, conversas e pela ótima convivência. Vocês foram minha família em BH. Estarão para sempre em meu coração!

Aos professores Rogério Paniago e Gustavo Safar pelas discussões científicas e conselhos em meu trabalho. Ao pessoal do grupo de pesquisa Alejandro, Bárbara Rosa, Lorena, Lucas, Paula, Pedro, Thaís e em especial a Ingrid pela ajuda na fabricação de amostras e nesse trabalho.

Ao meu orientador do sanduíche Hagen Klauk. Obrigado pela disponibilidade e auxílio na realização desse trabalho. A Ute pela paciência e doçura em me ensinar todos os passos da deposição dos transistores orgânicos. Aos integrantes do grupo de eletrônica orgânica do instituto Max Planck de Stuttgart Reinhold, Mahdieh, Mirsada (in memória), Ulrike e Sibani. A Marion pelo auxílio nas deposições de Al_2O_3 .

Ao professor Luiz Alberto Cury pelas medidas de caracterização óptica, Barbara Costa, Paloma e Karolline pela fabricação dos OLEDs. Foi muito bom colaborar com vocês!

Ao professor Mario Sérgio Mazzoni e ao Matheus J. S. Matos pelas simulações de DFT e discussões. Ao professor Bernardo Neves e a Mariana Prado pelo auxílio nas medidas do capítulo 4 e pelas discussões acerca das moléculas auto-ordenadas.

Ao Cesar Boff Buffon pelas discussões científicas e ao Leandro e Stefany pela fabricação das amostras de ftalocianinas.

A Universidade Federal de Minas Gerais em especial ao Departamento de Física e pós-graduação em Física.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton, em particular ao pessoal da linha XRD2.

As agências de fomento CNPq, Capes e Fapemig.

Resumo

Neste trabalho apresentamos estudos de propriedades físicas básicas e aplicadas de materiais orgânicos, com ênfase na compreensão de fenômenos relacionados à interfaces. Diversas técnicas de investigação estrutural foram utilizadas para caracterizar os materiais orgânicos estudados, relacionando suas características físico-químicas e eletrônicas à potenciais usos na construção de dispositivos orgânicos. Moléculas auto-ordenadas de ácidos fosfônicos (com caráter dielétrico), moléculas semicondutoras e polímeros emissores de luz foram investigados nesta tese através das técnicas de refletividade de raios-x, difração convencional e difusa de raios-x, refletividade ressonante na borda do carbono e microscopia de força atômica. Nossos resultados mostraram que em sistemas de multicamadas de ácidos fosfônicos a transição de fase ordem-desordem está relacionada à configuração de ordenamento das moléculas e inicia-se pelas bordas dos domínios cristalinos. Além disso, foram observadas diferenças na reatividade química das moléculas de ácido fosfônico posicionadas no interior ou nas bordas expostas destes domínios, resultando em reatividade química diferenciada permitindo selecionar áreas com diferentes características de crescimento via quimissorção sobre esses materiais. Transistores orgânicos também foram fabricados e estudados estruturalmente e eletricamente. Com o intuito de aumentar o número de camadas e maximizar efeitos de interfaces propusemos a construção de dispositivos com dielétrico de multicamadas híbridas (orgânico-inorgânico). Para dispositivos com baixa rugosidade interfacial obtivemos valores consideravelmente maiores para mobilidade eletrônica e estabilidade operacional, se comparados a dispositivos convencionais. Dispositivos orgânicos emissores de luz também foram investigados, com ênfase nas interações eletrônicas que ocorrem na interface entre as camadas doadora e aceitadora. Elucidamos algumas características do fenômeno de transferência de energia excitônica em função da combinação de polímeros e solventes, demonstrando que a interação entre polímeros na interface de dois filmes está relacionada com a afinidade química dos mesmos e tem fraca dependência do solvente utilizado na deposição de cada camada. Finalmente, a distância de interação molecular foi experimentalmente obtida, permitindo concluir que a transferência espacial de energia excitônica ocorre de modo eficiente para distâncias consideravelmente menores que o raio de Förster. Os fenômenos de interface discutidos nessa tese são exemplos de trabalhos possíveis graças à correlação das técnicas de investigação estrutural e de caracterização óptica e/ou elétrica.

Abstract

In this thesis we investigate basic physical properties as well as applications of organic materials. The understanding of interface related phenomena is particularly emphasized. Our choice of experimental techniques is able to reveal structural aspects of our systems, allowing to correlate their physical chemistry and electronic characteristics to potential uses on organic devices. Self-assembled molecules of phosphonic acids (with dielectric behavior), organic semiconductor molecules and light-emitting polymers were investigated in this work using X-ray reflectivity, X-ray diffraction (specular and diffuse), resonant X-ray reflectivity at the carbon K edge and atomic force microscopy. Our results show that the order-disorder transition in phosphonic acid multilayer systems is related to the spatial configuration of the molecules and takes place initially at the borders of crystalline domains. Besides this result, differences in the chemical reactivity of these molecules were found when they are located at the surface or at the edges of domains. Such difference results on selective chemisorption characteristics, allowing the deposition of inorganic oxides on specific areas. Organic transistors were also fabricated and their structure and electric behavior studied. In order to increase the number of layers and maximize interfacial effects we propose the fabrication of organic transistors with hybrid (organic-inorganic) multilayer dielectrics. Devices with reduced interfacial roughness exhibit considerably higher electronic mobility and operational stability, if compared to conventional organic devices using the same compounds. Light-emitting organic devices were also investigated, with particular emphasis on the understanding of electronic interactions that take place at the interface between donor and acceptor layers. Our results show that the excitonic energy transfer phenomenon depends on the chemical affinity of the interacting polymers at the interface, regardless of the combination of solvents used for the layer deposition. Finally, the distance for molecular interactions was obtained experimentally, pointing out to a spatial threshold considerably smaller than the Förster radius. The interface phenomena discussed in this thesis consist on a good example of the possibilities opened by the combination of structural and optical/electric characterization techniques.

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	1
Capítulo 1 - Materiais orgânicos e aplicações	6
1.1 Materiais auto-ordenados	7
1.2 Moléculas semicondutoras	10
1.3 Transistores orgânicos	16
1.4 Polímeros emissores de luz	19
1.5 Dispositivos orgânicos emissores de luz	23
Capítulo 2 – Técnicas para investigação estrutural	26
2.1 Refletividade convencional de raios X	27
2.2 Difração convencional de raios X	34
2.3 Difração difusa de raios X.....	38
2.4 Refletividade ressonante de raios X	39
2.5 Microscopia de Força Atômica	42
Capítulo 3 – Estudo do derretimento de ácidos fosfônicos	
auto-organizados	44
3.1 Derretimento do gelo	44
3.2 Multicamadas de ácidos fosfônicos	46
3.2.1 Auto-organização de multicamadas de ácidos fosfônicos	46
3.2.2 Derretimento de ácidos fosfônicos	51
3.3 Conclusões do capítulo	62

Capítulo 4 – Estudo de alteração das propriedades de multicamadas

orgânicas	64
4.1 Método de deposição de monocamadas atômicas	65
4.2 Deposição de Al ₂ O ₃ sobre moléculas orgânicas	66
4.3 Caracterização estrutural	69
4.4 Investigação da estrutura bidimensional na interface	76
4.5 Conclusões do capítulo	80

Capítulo 5 – Multicamadas dielétricas híbridas e aplicação em

transistores orgânicos	81
5.1 Fabricação de dispositivos orgânicos com dielétrico de multicamada	82
5.2 Investigação da rugosidade interfacial	91
5.3 Conclusões do capítulo	97

Capítulo 6 – Interações moleculares em bicamadas de polímeros

emissores de luz	99
6.1 Conceito de transferência de energia	100
6.2 Difusão molecular e transferência de energia na interface de polímeros conjugados.....	102
6.3 Distância da transferência de energia excitônica	112
6.4 Conclusões do capítulo	120

Conclusões	122
-------------------------	------------

Referências	126
--------------------------	------------

Introdução

O estudo de materiais orgânicos voltados a possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos tem crescido nos últimos anos devido à versatilidade e ao baixo custo envolvido no processo de pesquisa e fabricação em escala. Outra grande vantagem inerente à utilização de materiais orgânicos em dispositivos é a possibilidade de fabricação de sistemas flexíveis. Por fim, materiais orgânicos são em geral beneficiados pela simplicidade das técnicas de deposição necessárias para se obter camadas funcionais. Dispositivos emissores de luz [Zhou14], transistores de efeito de campo [Sekitani10], células fotovoltaicas [Yu14], telas flexíveis enroladas [Crawford05], tecidos e “peles” eletrônicas [Wang13, O’Connor15] são exemplos de aplicações tecnológicas utilizando moléculas orgânicas. Na Fig. 1 vemos alguns exemplos de trabalhos desenvolvidos e dispositivos flexíveis fabricados utilizando semicondutores orgânicos.

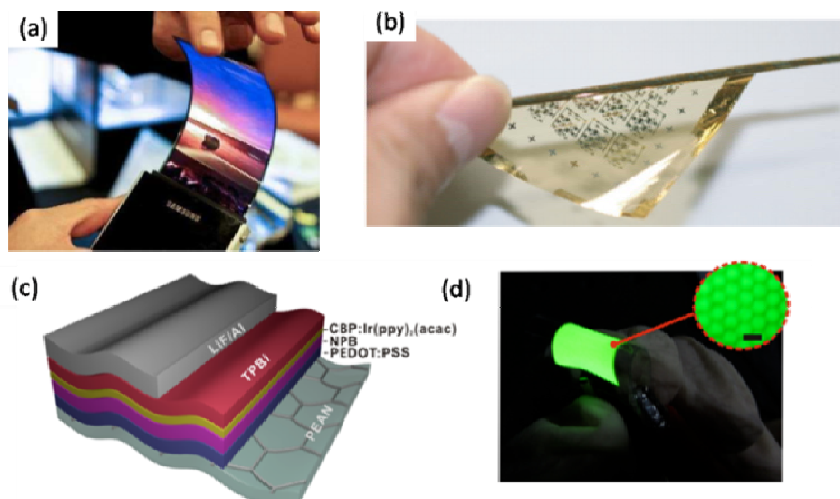


Figura 1: (a) Smartphone com tela flexível construído utilizando a tecnologia de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) [Karzazi14]. (b) Transistor orgânico flexível fabricado sobre plástico [Sekitani10]. Em (c) e (d) estrutura de um OLED de multicamadas e dispositivo em funcionamento com emissão de luz verde [Zhou14].

Os dispositivos orgânicos geralmente são construídos empilhando camadas de materiais distintos – sejam estes apenas materiais orgânicos ou empilhando materiais orgânicos/inorgânicos – com características elétricas (ou ópticas) específicas, a fim de garantir seu funcionamento. Neste tipo de configuração os dispositivos podem possuir várias interfaces, que possuem grande relevância para seu funcionamento, visto que os fenômenos físicos em grande parte ocorrem na interface entre dois materiais. Um exemplo típico é o de transistores orgânicos, onde o acúmulo de cargas ou buracos na camada

semicondutora ocorre na interface dielétrico/semicondutor. Outro exemplo é o de OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*), onde o fenômeno de transferência de energia ocorre na interface na qual há interações entre dois materiais.

A compreensão de fenômenos que ocorrem em interfaces é importante tanto para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos como para identificar propriedades intrínsecas de um material específico. Em particular, há grande relevância na interação substrato/material orgânico e na formação de fases distintas dentro do mesmo material orgânico.

Outras características importantes dos materiais orgânicos são afetadas ou controladas pela presença de interfaces. Expansão térmica, tensão interfacial, módulo de elasticidade e resistividade elétrica são algumas das propriedades físicas que podem apresentar variações de muitas ordens de magnitude em filmes de espessura nanométrica ou em condições de proximidade com uma interface. De modo geral, interfaces induzem variações abruptas (locais) do ordenamento dos átomos e da composição química. Moléculas situadas nas bordas de certos arranjos ou estruturas possuem ligações incompletas, que podem gerar alterações no potencial eletrônico local e conseqüentemente modificar características físicas e/ou químicas de materiais orgânicos na vizinhança de interfaces.

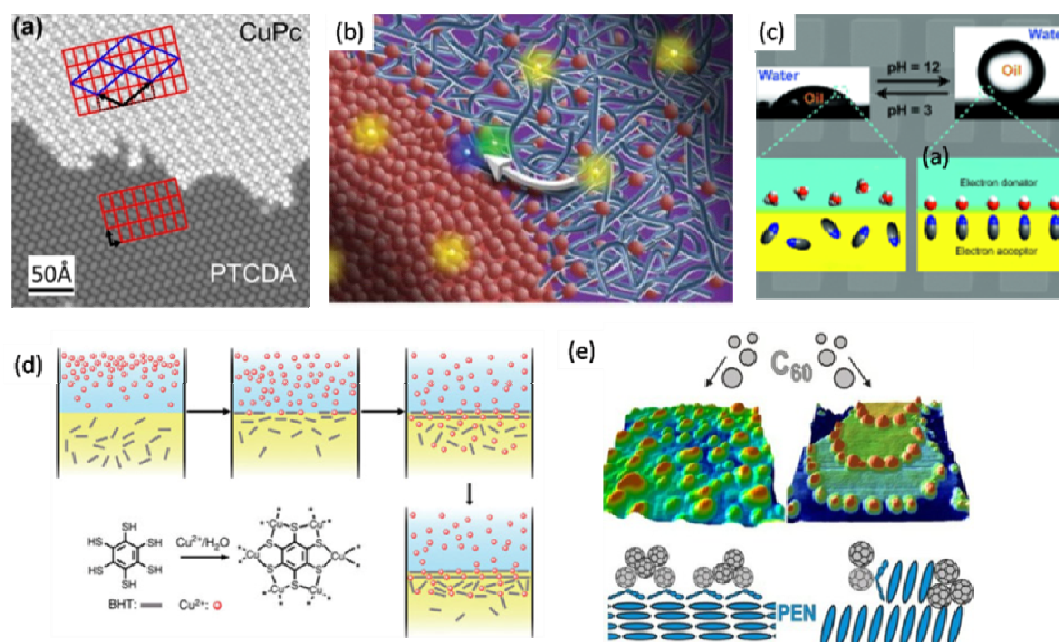


Figura 2: Exemplos de estudos abordando fenômenos em interfaces orgânicas ou orgânico/inorgânica. Em (a) medidas de microscopia de tunelamento mostrando a interface entre moléculas orgânicas de CuPc e PTCDA [Stadtmüller12]. (b) Representação da configuração molecular na interface entre moléculas de PC₇₁BM e PTB7; os pontos amarelos são éxcitons [Collins13] (c) Variação da energia interfacial através do controle de interações polares na interface [Liu12]. (d) Interface entre moléculas de BHT e íons Cu²⁺ e formação de filme devido a interação interfacial [Huang15]. (e) Deposição seletiva de C₆₀ em interfaces formadas por moléculas de PEN [Brauer16]

Alguns fenômenos interfaciais – como difusão, adsorção e segregação – podem ocorrer em uma região muito estreita, da ordem de poucas distâncias atômicas, onde apenas alguns átomos dos dois materiais interagem. Podem ainda depender de características interfaciais que permitem o surgimento de uma maior área (ou volume) de interação entre dois materiais, como a rugosidade interfacial, o aprisionamento ou injeção de cargas e a transferência de energia. Na Fig. 2 são apresentados alguns trabalhos realizados abordando o estudo de interfaces entre materiais orgânicos.

Devido ao avanço científico na síntese de novos materiais orgânicos e no desenvolvimento de técnicas de fabricação de amostras, o desempenho operacional dos dispositivos orgânicos aumentou consideravelmente nos últimos anos. Na Fig. 3 vemos a evolução da mobilidade de carga em transistores orgânicos (OFET – *Organic Field-Effect Transistors*) fabricados com semicondutores orgânicos monocristalinos ou policristalinos. O desempenho dos OLEDs também teve um aumento significativo nos últimos anos, sendo atualmente comparável ao desempenho de dispositivos similares baseados em materiais inorgânicos.

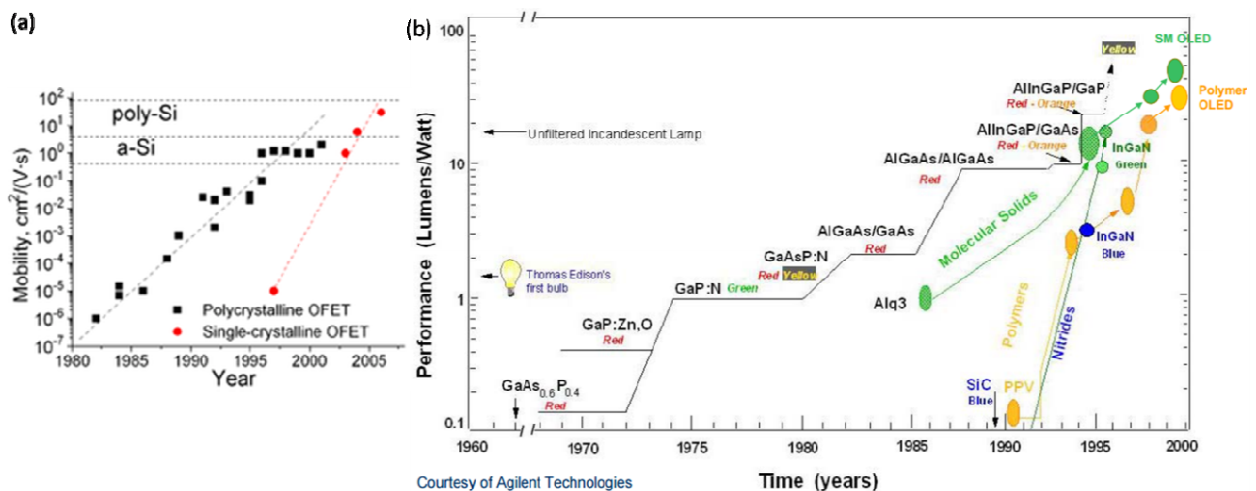


Figura 3: (a) Evolução temporal (em anos) da mobilidade de cargas em transistores orgânicos de efeito de campo fabricados utilizando materiais semicondutores orgânicos monocristalinos (flocos) ou policristalinos (filmes finos) [Hasegawa09]. (b) Evolução da performance dos OLEDs (pontos amarelos) e comparação com dispositivos inorgânicos similares [Shaw01].

Neste trabalho abordamos questões relativas à física básica e a aplicações, sempre relacionadas ao estudo de fenômenos que ocorrem em interfaces. De maneira resumida, são abordados temas de transição de fase influenciada pela interface, deposição seletiva devido a características interfaciais, modificação no desempenho de transistores orgânicos devido à rugosidade entre camadas e entendimento da transferência de energia causada pela interação molecular na interface de dispositivos emissores de luz.

No Capítulo 1 apresentamos as moléculas utilizadas na fabricação de amostras e os dispositivos orgânicos estudados neste trabalho. As características de moléculas auto-ordenadas, polímeros semicondutores e emissores de luz são brevemente discutidas. No Capítulo 2 descrevemos as técnicas utilizadas para caracterizar o ordenamento das moléculas orgânicas e investigar fenômenos de interface.

Um estudo da transição ordem-desordem em ácidos fosfônicos é apresentado no Capítulo 3. A investigação da interface é realizada em moléculas orgânicas auto-ordenadas que apresentam simultaneamente (em uma mesma amostra) fases distintas de ordenamento lamelar e de ordem lateral. Estudamos, em particular, o fenômeno de derretimento (melting), que ocorre na passagem do estado ordenado para o estado desordenado de organização molecular e inicia-se pela interface (bordas) dos domínios moleculares com ordem de longo alcance.

Um estudo mostrando a modificação de características de crescimento (deposição) de materiais inorgânicos nas interfaces ou no *bulk* de um sistema orgânico é apresentado no Capítulo 4. Nesse trabalho demonstramos um método inovador de deposição seletiva que possibilita a fabricação de amostras de ácidos fosfônicos que apresentam ordenamento mesmo em temperaturas acima da temperatura de derretimento do sistema puro. Desta forma, monocamadas de ácidos fosfônicos podem ser utilizadas em dispositivos cujo desempenho requer a manutenção de estados ordenados em altas temperaturas (até 400°C).

A rugosidade interfacial e a relação com o desempenho de transistores orgânicos também foram investigadas e são discutidas no Capítulo 5. No trabalho desenvolvido nesse capítulo propomos a construção de transistores orgânicos com dielétrico de multicamadas, permitindo maximizar o número de interfaces inorgânicas/orgânicas. Esses dispositivos foram caracterizados estruturalmente e eletricamente para diferentes condições relativas ao número de bicamadas no dielétrico. Resultados surpreendentes foram obtidos em relação à mobilidade de cargas e estabilidade operacional. Além disso, foi realizada uma investigação acerca da influência da rugosidade interfacial entre camada dielétrica e semicondutora, gerando um importante diagrama que define um limiar de rugosidade, abaixo do qual um bom desempenho da mobilidade de cargas na camada semicondutora é obtido.

Finalmente o Capítulo 6 mostra uma investigação da interface entre camadas orgânicas empilhadas aplicadas em dispositivos emissores de luz (OLEDs). Para avaliar características estruturais relativas à interface de dois polímeros luminescentes utilizamos refletividade ressonante de raios X na borda de absorção do carbono. Esta técnica, pouco explorada na investigação deste tipo de sistema, faz uso dos diferentes estados de hibridização dos átomos de carbono em moléculas orgânicas. Informações acerca da

espessura da camada de interdifusão – onde ocorrem as interações eletrônicas entre moléculas de diferentes compostos – complementadas por medidas de fotoluminescência possibilitaram a compreensão aprofundada do fenômeno de transferência de energia excitônica na interface entre camadas doadora e aceitadora. Além de estudar diferentes combinações de polímeros, solventes distintos foram investigados. Um estudo complementar, mostrando as condições em que se observa transferência de energia em camadas orgânicas separadas por um material inorgânico de gap largo também é apresentado. Estes estudos são de grande valia no desenvolvimento de dispositivos, afetando a escolha das moléculas orgânicas, solventes e arquitetura de empilhamento. As informações obtidas a partir dos métodos apresentados podem ser extrapoladas para outros sistemas orgânicos.

Capítulo 1

Materiais orgânicos e aplicações

Nesse capítulo são apresentadas as moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho bem como os princípios básicos de funcionamento de dispositivos orgânicos baseados nestes materiais e estudados durante o doutorado.

Moléculas com distintas características químicas, estruturais e optoeletrônicas foram investigadas em relação ao seu ordenamento, propriedades térmicas e/ou interação com outras moléculas e compostos. Inicialmente iremos apresentar as moléculas orgânicas de ácido fosfônico que possuem a importante característica de auto-ordenamento (*self-assembled molecules*). Devido ao excelente recobrimento de superfícies obtido por estas moléculas elas são bastante utilizadas como camada protetora. Além disso, monocamadas de ácido fosfônico são usadas como camadas dielétricas em dispositivos orgânicos.

Na Seção 1.2 são discutidas as características de moléculas orgânicas semicondutoras, cujo uso é disseminado na área de eletrônica orgânica. Serão apresentadas as moléculas semicondutoras utilizadas neste trabalho para fabricar transistores orgânicos. Os componentes básicos de um transistor orgânico bem como os princípios físicos que regem o funcionamento do dispositivo são abordados na Seção 1.3. No Capítulo 5 apresentamos um trabalho que propõe a fabricação de transistores orgânicos com dielétrico de multicamadas, onde moléculas de ácido fosfônico e moléculas semicondutoras são utilizadas.

As características ópticas e estruturais de alguns polímeros emissores de luz, utilizados na fabricação de LEDs orgânicos (OLEDs), também foram estudadas nesse trabalho e são discutidos na Seção 1.4. E finalmente, na Seção 1.5 são apresentadas a estrutura e os princípios básicos de funcionamento dos OLEDs. O conhecimento básico da arquitetura e do funcionamento dos dispositivos orgânicos são essenciais para o entendimento das interações entre os polímeros que compõem os OLEDs, estudados no Capítulo 6.

1.1 Materiais auto-ordenados

Bicamadas lipídicas [Schnur93], cristais moleculares e cristais líquidos [Whitesides02] são exemplos de sistemas formados por estruturas capazes de se auto-organizar. Sistemas auto-ordenados são sistemas que formam estruturas complexas ordenadas devido à associação espontânea entre seus componentes. No caso de moléculas orgânicas, a interação não-covalente entre moléculas próximas é o fator responsável pela organização em estruturas bem definidas. Esta interessante propriedade apresentada por algumas moléculas orgânicas despertou o interesse por parte de cientistas atuando em diferentes áreas do conhecimento na direção de entender os princípios físicos relacionados a tal fenômeno.

O auto-ordenamento de moléculas possibilita a fabricação de estruturas com ordem de longo alcance, poucos defeitos estruturais, bom recobrimento de uma superfície e controle de espessura. Monocamadas de moléculas auto-ordenadas têm sido utilizadas como camada dielétrica na construção de dispositivos optoeletrônicos. Moléculas de ácidos fosfônicos são exemplos de moléculas auto-ordenadas vastamente utilizadas em dispositivos elétricos. Os ácidos fosfônicos são moléculas anfifílicas, formadas por uma cabeça hidrofílica (radical fosfato) e cauda hidrofóbica (terminada em um grupo metil). Na Fig. 1.1 ilustramos a estrutura química de moléculas de ácidos fosfônicos com diferentes comprimentos da cadeia carbônica. Nos trabalhos desenvolvidos durante o doutorado foram utilizados quatro tipos de moléculas fosfônicas: (1) ácido octadecilfosfônico conhecido como OPA, cuja molécula possui comprimento de 25 Å, 18 carbonos na cadeia carbônica (HC₁₈-PA) e fórmula química dada por CH₃(CH₂)₁₇PO(OH)₂; (2) ácido tetradecilfosfônico chamado de TPA, com 14 carbonos na cadeia carbônica (HC₁₄-PA), comprimento de 17 Å e fórmula química dada por CH₃(CH₂)₁₃PO(OH)₂; (3) ácido decilfosfônico, com 10 carbonos na cadeia (HC₁₀), comprimento de 14 Å e fórmula química CH₃(CH₂)₉PO(OH)₂ e (4) ácido octilfosfônico, conhecido como OcPA, com comprimento de 13 Å, 8 carbonos na cadeia carbônica (HC₈-PA) e fórmula química CH₃(CH₂)₇PO(OH)₂.

Usualmente as moléculas fosfônicas são diluídas em um solvente e depositadas sobre um substrato plano. Métodos distintos de deposição podem ser utilizados, como o gotejamento (*drop coating*), em que a solução é depositada utilizando uma pipeta micrométrica; a imersão do substrato na solução (*dip coating*) ou ainda por rotação do substrato (*spin coating*). Nesse trabalho utilizamos a técnica de gotejamento para depositar bicamadas e multicamadas de ácidos fosfônicos (Caps. 3 e 4) e imersão para deposição de monocamadas (Cap. 5).

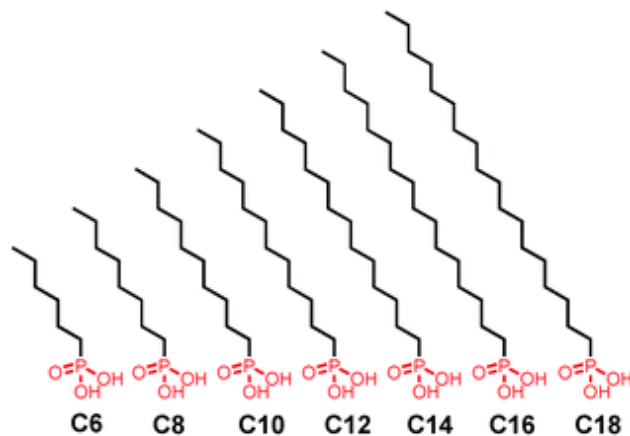


Figura 1.1: Moléculas anfífilas de ácidos fosfônicos com diferentes tamanhos de cadeia carboxílica. Durante o doutorado foi investigado o ordenamento das moléculas C₈, C₁₀, C₁₄ e C₁₈. Figura retirada da ref. [Ma12].

Quando a solução contendo moléculas de ácidos fosfônicos entra em contato com um substrato de Si:SiO₂ ou Al₂O₃ essas moléculas ligam-se ao substrato através da cabeça fosfônica. A interação covalente pode ocorrer por meio de três ligações, sendo duas ligações dos grupos OH e uma do átomo de oxigênio, fazendo com que a molécula possua geometria inclinada formando um ângulo de 34° em relação a substrato. Além disso, a molécula pode ordenar-se perpendicularmente ao substrato devido a apenas uma ligação entre um dos grupos OH e o substrato [Gao96]. As duas formas de ligação entre a molécula de OPA e o substrato são vistas na Fig. 1.2, todas as moléculas de ácido fosfônico seguem o mesmo comportamento.

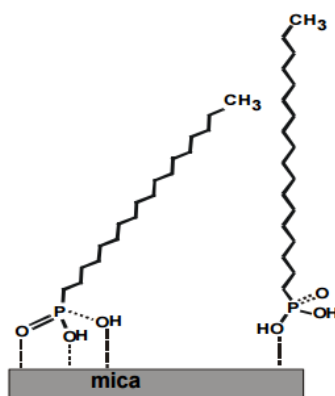


Figura 1.2: Possíveis modos de ligação entre a molécula de OPA com o substrato. Figura retirada da ref. [Fontes02].

Conforme discutido nas refs. [Fontes02, Pauli12b], as moléculas fosfônicas apresentam configurações diferentes de ordenamento dependendo do substrato utilizado, o ordenamento pode ocorrer formando camadas (ou apenas uma camada) ou ainda, as moléculas se organizam em estruturas de bicamadas, conforme ilustrado na Figura 1.3. Polaridade, energia superficial e rugosidade são fatores que influenciam na fixação das

moléculas no substrato. Além do ordenamento das bicamadas empilhadas que acontece na direção perpendicular à superfície do substrato, estudos anteriores mostram a possibilidade do ordenamento das moléculas acontecer de tal forma que as bicamadas apresentem um ângulo de inclinação com relação a normal [Fontes02, Pauli12b]. No Capítulo 3 será discutido em detalhe o ordenamento de bicamadas empilhadas de OPA e OcPA depositadas sobre substrato de silício.

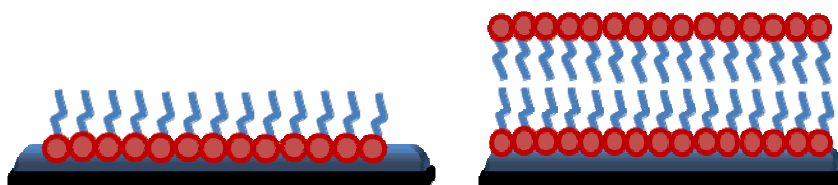


Figura 1.3: Possíveis configurações de ordenamento das moléculas de ácido fosfônico. Figura retirada da ref. [Pauli12b].

Além da ligação covalente entre molécula e substrato, o auto-ordenamento das moléculas fosfônicas depende da interação das cadeias carboxílicas entre moléculas vizinhas. O ordenamento das moléculas formando um determinado ângulo com relação à normal favorece a interação entre as cadeias carbônicas devido ao inter-travamento (*interlock*) dos grupos metis (CH_2) que compõem a cauda das moléculas. No entanto, o inter-travamento só acontece para específicos ângulos de inclinação. Na Fig. 1.4(a) pode ser visto um ordenamento onde não ocorre o inter-travamento das cadeias carbônicas apesar das moléculas estarem inclinadas. Na Figura 1.4(b) é visto a representação de um ordenamento onde ocorre o inter-travamento das cadeias carbônicas devido a geometria de posicionamento das moléculas, onde um grupo metil localiza-se próximo ao espaço vago de um grupo metil de uma molécula vizinha. Estudos anteriores afirmam que a existência de maior interação entre as cadeias carbônicas possibilita um ordenamento mais estável e cristalino [Barrena99].

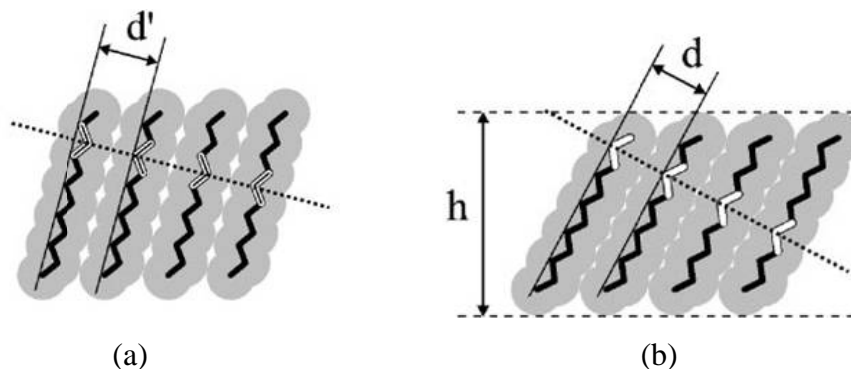


Figura 1.4 – Em (a) caso onde não ocorre o inter-travamento dos grupos metis que compõem as caudas das moléculas apesar dessas estarem inclinadas e em (b) o ângulo de inclinação do ordenamento das moléculas favorece o inter-travamento. Figura retirada da ref. [Barrena99].

Transistores orgânicos são construídos utilizando monocamadas de moléculas orgânicas auto-ordenadas (*self-assembled monolayer* – SAM) como camada dielétrica. Na Fig. 1.5 vemos uma ilustração da estrutura de um transistor em que a camada dielétrica é composta por uma bicamada de Al_2O_3 /SAM de OPA.

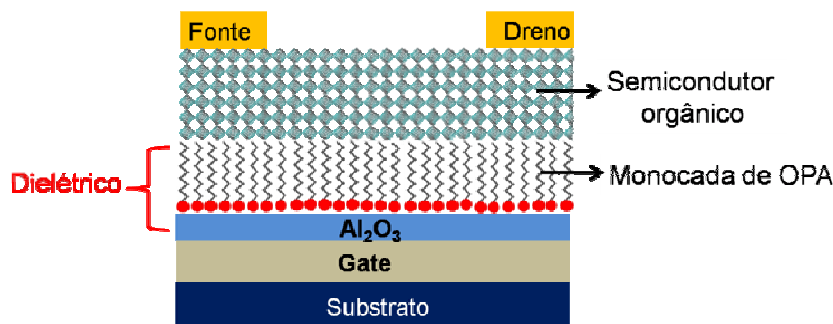


Figura 1.5: Estrutura de um transistor orgânico com dielétrico de bicamada de Al_2O_3 /SAM de OPA.

Um material dielétrico é um isolante, mas a atuação de um campo elétrico externo acima do limite de sua rigidez dielétrica permite o fluxo de corrente elétrica. Alguns dielétricos são compostos por moléculas que possuem momento de dipolo elétrico não-nulo (descrito usualmente como permanente), como a água. Quando um campo elétrico é aplicado sobre o material, os dipolos se orientam na direção das linhas de força do campo externo. Em moléculas que não possuem momento de dipolo permanente, o campo elétrico causa um ligeiro deslocamento no balanço das cargas positivas e negativas na molécula, criando dipolos induzidos.

1.2 Moléculas semicondutoras

Semicondutores orgânicos são moléculas conjugadas que apresentam ao longo de sua cadeia uma alternância de ligações químicas simples e duplas. As ligações simples são também chamadas de ligações σ enquanto que as ligações duplas são chamadas de ligações π . Quando os 4 elétrons de valência dos átomos de carbono estão ligados covalentemente a outros quatro átomos temos uma hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^3 , representada na Fig. 1.6(a). Se os elétrons de valência estão ligados a 3 outros elétrons de átomos vizinhos temos uma hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^2 . Conforme representado na Fig. 1.6(b), na hibridização sp^2 o átomo de carbono realiza uma ligação dupla e duas ligações simples, ou seja, três ligações σ e uma ligação π . Os orbitais π são os responsáveis pelo caráter metálico ou semicondutor do material, dependendo se

estão ou não completamente preenchidos por elétrons, tornando esses materiais fortes candidatos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos [Hummelgen98].

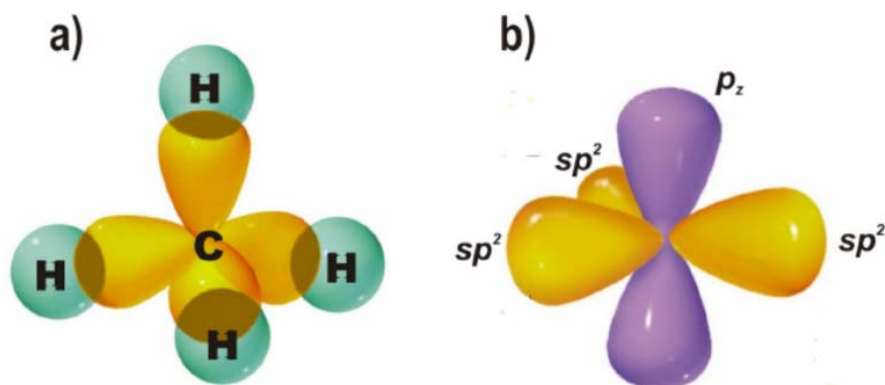


Figura 1.6: Tipos de hibridização para o átomo de carbono que compõe a estrutura química dos semicondutores orgânicos. Em (a) a hibridização do tipo sp^3 e em (b) hibridização sp^2 . Figura retirada da referência [Almeida09].

As moléculas semicondutoras podem ser classificadas como polímeros – que são macromoléculas formadas pela repetição de monômeros – ou moléculas pequenas, que são estruturas químicas de baixo peso molecular. Na Fig. 1.7 são vistos alguns exemplos de semicondutores orgânicos bastante utilizados na fabricação de dispositivos orgânicos.

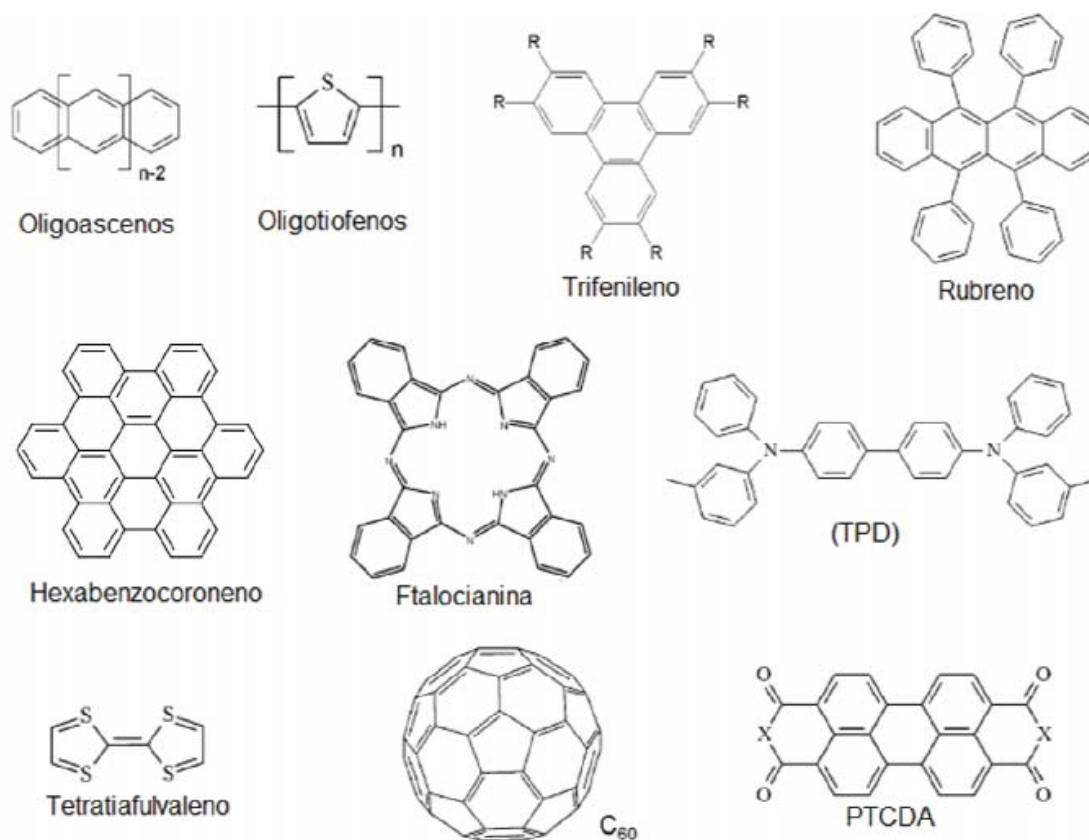


Figura 1.7: Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras. Figura retirada da referência [Santos11].

As propriedades eletrônicas dos semicondutores dependem da sua estrutura de bandas. Existe uma região de energia não acessível aos elétrons entre as bandas de energias permitidas denominada de banda de energia proibida ou *gap de energia*. Em semicondutores inorgânicos com *gap* estreito à temperatura ambiente, elétrons da banda de valência passam para a banda de condução devido à excitação térmica. Se o *gap* é muito grande, os elétrons não conseguem passar para a banda de condução e o material tem o comportamento de um isolante. No caso de moléculas os orbitais do sistema são estendidos sobre toda a rede gerando um intervalo contínuo de níveis de energia causado pela quebra de degenerescência [Padilla11]. O perfil da banda de energia depende das distâncias interatômicas e das ligações químicas; dessa forma, cada molécula possui um perfil de banda característico. A ligação dupla de dois carbonos forma quatro orbitais, dois orbitais ligantes (σ e π) e dois orbitais anti-ligantes (σ^* e π^*), o nível de energia mais alto no conjunto de orbitais ligantes π é chamado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o nível de energia mais baixo no conjunto de orbitais anti-ligantes π^* é chamado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) [Borges01], conforme ilustrado na Fig. 1.8. Os estados HOMO e LUMO seriam, respectivamente, correspondentes ao topo da banda de valência e ao nível mais baixo da banda de condução do semicondutor inorgânico.

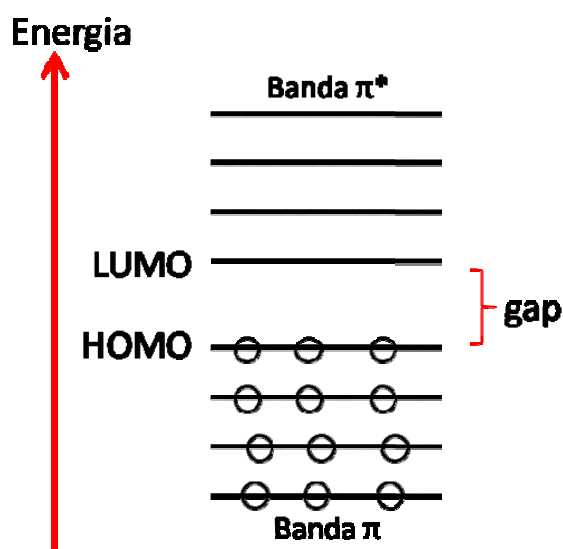


Figura 1.8: Ilustração dos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes. O nível mais alto da banda π é chamado HOMO enquanto o nível mais baixo da banda π^* é chamado LUMO.

Um exemplo de estudo das propriedades eletrônicas e de transporte de moléculas orgânicas é feito na ref. [Jiang14] para moléculas de ftalocianinas. A ftalocianina é uma molécula semicondutora, com uma característica interessante. Átomos metálicos como cobre, zinco e cobalto podem ser inseridos no centro da molécula. Na Fig. 1.9(a) observa-se a estrutura da molécula de ftalocianina pura. A estrutura de bandas das moléculas $F_{16}ZnPc$,

$F_{16}CoPc$ e $F_{16}CuPc$, são apresentadas na Figura 1.9(b). Como observado na estrutura de bandas destas moléculas, a energia de gap muda dependendo do átomo central da molécula variando assim algumas características optoeletrônicas do material.

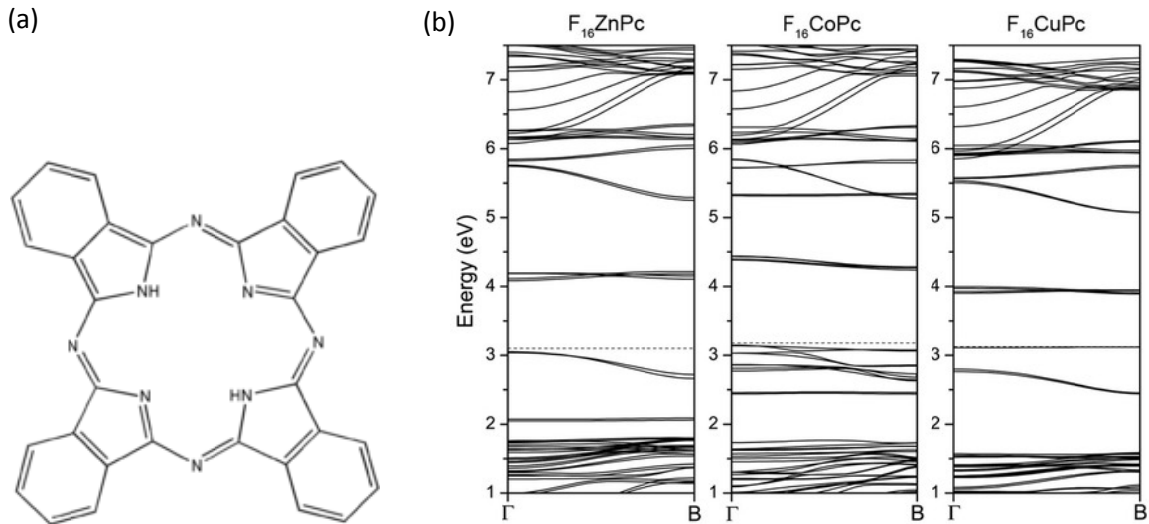


Figura 1.9: (a) Molécula de ftalocianina. (b) Estrutura de banda de moléculas de ftalocianina dopadas com átomos de Zn, Co e Cu, respectivamente. Figura retirada da ref. [Jiang14].

O transporte de portadores em semicondutores orgânicos, assim como em semicondutores inorgânicos, pode ocorrer através de elétrons (semicondutor tipo n) ou através de buracos (semicondutor tipo p). No entanto, devido à reduzida organização estrutural das moléculas orgânicas e ao grande número de defeitos na rede, o transporte de portadores acontece de modo mais lento e pouco eficiente se comparado a semicondutores inorgânicos. A rede cristalina destes materiais não é bem definida, fazendo com que os portadores movam-se de uma molécula para outra saltando ou tunelando barreiras de energia entre estados localizados. Este mecanismo de transporte é conhecido como *hopping* [Montero11, Roth95]. A probabilidade do salto de portadores depende da distância e da diferença de energia entre os estados iniciais e finais.

A mobilidade de portadores de carga depende da velocidade efetiva (v) dos portadores quando o campo elétrico (E) é aplicado segundo a relação:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Analisando de modo macroscópico, quando um campo elétrico é aplicado a um dispositivo construído utilizando moléculas semicondutoras, a mobilidade depende da espessura do filme orgânico (d) como

$$\mu = \frac{d^2}{\tau V} \quad \text{Eq. 1.2}$$

onde a tensão aplicada é dada por $V = d \cdot E$ e τ o tempo para percorrer a espessura do filme ($v = d / \tau$) [Amarante15].

Defeitos estruturais e impurezas podem atuar como armadilhas para os portadores de cargas, prejudicando a mobilidade efetiva. O acúmulo de cargas nas armadilhas e a variação da quantidade de portadores livres causam alterações no campo elétrico interno, resultando em variações no desempenho da mobilidade dos semicondutores orgânicos e no tempo de vida do dispositivo [Lampert56].

Para a fabricação dos transistores orgânicos estudados nesse trabalho utilizamos o dinafto[2,3-b:2',3'-f]tieno[3,2-b]tiofeno (DNTT) como molécula semicondutora. A estrutura química do DNTT é apresentada na Figura 1.10. Moléculas semicondutoras de DNTT são conhecidas pela alta mobilidade dos portadores de carga e boa estabilidade em condições ambientes (baixa tendência à oxidação). Em transistores orgânicos fabricados utilizando silício e um polímero fluoretado amorfo conhecido como CYTOP (bicamada Si/CYTOP) como dielétrico e cristais de DNTT, foram obtidas mobilidades de $8,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [Haas09]. Porém, para filmes de DNTT policristalino são obtidos usualmente mobilidades em torno de $3,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ utilizando-se dielétricos de bicamadas simples $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ de OPA. O DNTT é um semicondutor tipo p, as energias das bandas de HOMO e LUMO do DNTT são de $-5,4 \text{ eV}$ e $-3,0 \text{ eV}$, respectivamente [Klauk07a].

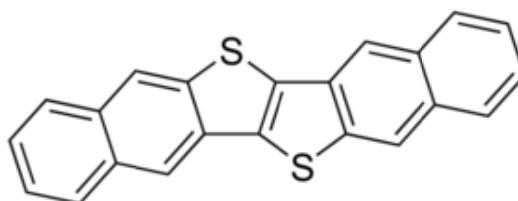


Figura 1.10: Estrutura química da molécula semicondutora de DNTT.

Medidas experimentais apontam para uma baixa anisotropia na mobilidade de cargas em transistores de cristais de DNTT [Uno09]. De acordo com um estudo teórico discutido na ref. [Carrera10], a alta mobilidade medida em transistores de DNTT (baixa anisotropia) depende da presença de interações moleculares do tipo espinha-de-peixe que ocorrem no plano. Além disso, a estrutura química com átomos de enxofre (S) nos anéis aromáticos resulta em forte acoplamento eletrônico entre moléculas vizinhas e diminui a energia de organização intramolecular [Carrera10].

O crescimento do filme semicondutor é realizado através da técnica de deposição térmica em ultra alto vácuo. A deposição térmica consiste na passagem de corrente elétrica através do material (fase sólida), que sublima devido ao aumento da temperatura, aderindo ao substrato (e às paredes da câmara de deposição). Os filmes estudados neste trabalho foram depositados em uma câmara de deposição do laboratório de eletrônica orgânica do

Instituto Max Planck – Stuttgart - Alemanha. O substrato é aquecido para melhorar a aderência e conformação das moléculas. Para o DNTT os melhores resultados de mobilidade, que estão diretamente relacionados ao bom ordenamento das moléculas, foram obtidos para filmes depositados a 60 °C [Zschieschang11]. Diferenças no empacotamento molecular dos filmes de semicondutores foram observadas dependendo da taxa de deposição [Aghamohammadi15]. Na Fig. 1.11 retirada da ref. [Aghamohammadi15] vemos imagens de microscopia de força atômica evidenciando a diferença no tamanho dos domínios formados pelas moléculas de DNTT depositadas com baixa taxa de deposição (0,07 Å/s) e moderada taxa de deposição (0,3 Å/s). Embora a baixa taxa de deposição resulte em maiores domínios de ordenamento, a mobilidade do transistor fabricado utilizando o filme semiconductor de DNTT é mais baixa que a do dispositivo fabricado com o filme crescido com moderada taxa de deposição. Nos filmes de DNTT depositados e estudados nesse trabalho a temperatura do substrato foi mantida em 60 °C e a taxa de deposição fixada em 0,2 Å/s.

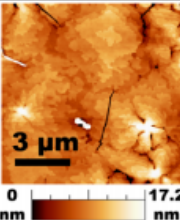
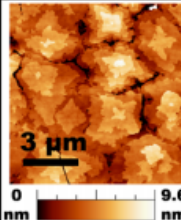
HC ₁₈ -PA SAM	Low deposition rate	Moderate deposition rate
μ	2 cm ² /Vs	2.3 cm ² /Vs
V_{th}	-0.6 V	-0.4 V
Morphology		

Figura 1.11: Imagens de AFM do filme de DNTT depositado com baixa e moderada taxa de deposição. O filme crescido com taxa de deposição maior apresenta menores tamanhos de domínio de ordenamento. Imagem retirada da ref. [Aghamohammadi15].

Nesse trabalho também foram construídos transistores orgânicos utilizando outro semiconductor orgânico, chamado de C₁₀-DNTT e fórmula química dada por 2,9-didecildi-nafto[2,3-b:2',3'-f]tieno[3,2-b]tiofeno conforme representado na Figura 1.12. Assim como o DNTT, o C₁₀-DNTT é um semiconductor que possui grande estabilidade em ar (embora menor que a do DNTT) e alta mobilidade, em torno de 10 cm²/Vs [Nakayama11]. Para a deposição dos filmes de C₁₀-DNTT, o substrato foi aquecido a 80 °C e a taxa de deposição mantida fixa em 0,2 Å/s.

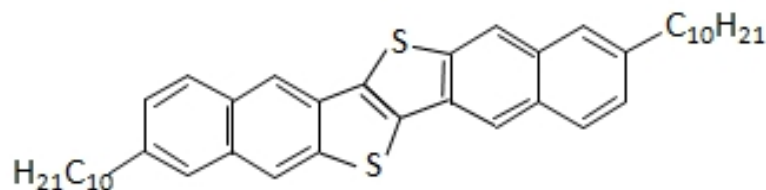


Figura 1.12: Estrutura química da molécula C₁₀-DNTT.

1.3 Transistores orgânicos

Um transistor de filme fino (thin film transistor - TFT) é um dispositivo constituído de uma camada dielétrica, uma camada semicondutora e três terminais (contatos elétricos) chamados de porta (*gate*), fonte (*source*) e dreno (*drain*). Para evitar problemas de tradução dos termos técnicos usualmente utilizados para denominar os terminais do TFT, vamos denominar os terminais por seus respectivos correspondentes em inglês: *gate*, *source* e *drain*. Diferentes geometrias foram desenvolvidas para a fabricação de TFTs orgânicos, as mais comuns são a geometria com contato inferior em que os terminais source e drain são depositados antes da camada semicondutora, e os TFTs com contato superior em que os terminais são crescidos sobre a camada semicondutora, conforme ilustrado na Figura 1.13. A última geometria é mais utilizada devido a questões práticas de crescimento das amostras e resultam em melhores desempenhos dos dispositivos elétricos [Klauk07a].

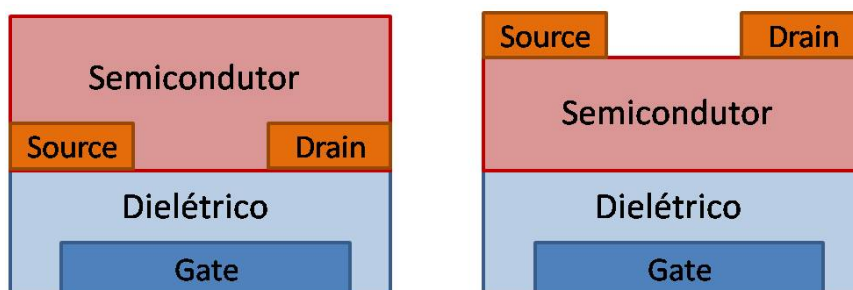


Figura 1.13: Ilustração da geometria de um transistor com contato inferior e com contato superior. Os transistores são formados pela camada dielétrica, camada semicondutora e três terminais: *gate*, *source* e *drain*.

Um transistor é, em poucas palavras, um dispositivo capaz de modular a corrente dependendo da tensão aplicada aos terminais. Quando uma tensão é aplicada entre os terminais *gate* e *source* (V_{GS}) ocorre a indução de cargas nas interfaces do dispositivo, conforme ilustrado na Figura 1.14. Quando uma tensão (V_{DS}) é aplicada entre os terminais *source* e *drain*, as cargas induzidas na interface dielétrico/semicondutor (a maioria das cargas ficam confinadas a poucos nanômetros da interface) são aceleradas na direção do terminal *source* para o *drain*, estabelecendo uma corrente. As medidas de corrente são realizadas em um dos terminais *drain* ou *source*.

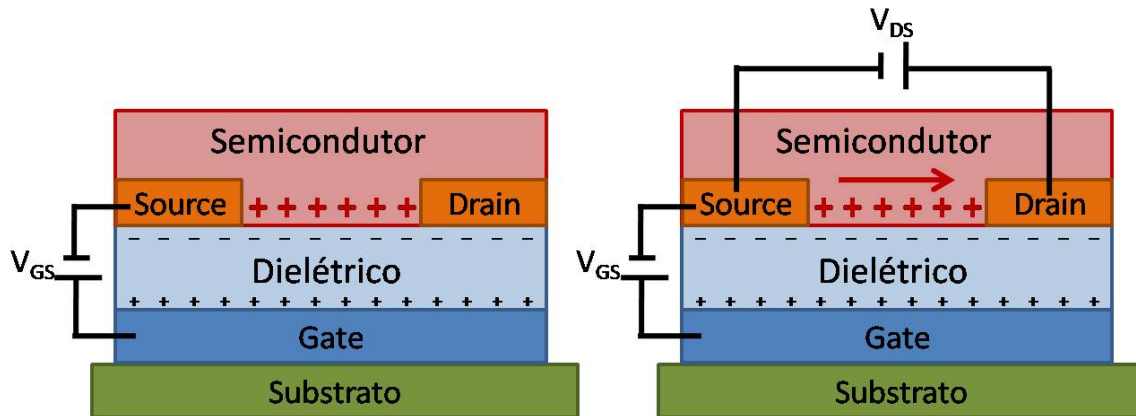


Figura 1.14: Representação esquemática do funcionamento dos transistores orgânicos.

Parâmetros distintos são utilizados para caracterizar um TFT como mobilidade de cargas, tensão de limiar, razão on/off e estabilidade operacional. A mobilidade de portadores de carga caracteriza o quão rápido as cargas podem se mover no canal formado na camada semicondutora e é um parâmetro intrínseco do semicondutor utilizado. Semicondutores orgânicos apresentam mobilidade entre 0,1 e 5 cm²/Vs para dispositivos de filmes finos e entre 1 e 30 cm²/Vs para dispositivos em que o semicondutor é um cristal [Kymissis09]. A tensão de limiar (*threshold voltage* – V_{th}) é a tensão necessária para ligar o dispositivo, quanto mais perto de 0 menor é a energia necessária para colocar o dispositivo em funcionamento. A razão on/off é a relação entre a máxima corrente quando o dispositivo está ligado e a corrente do dispositivo desligado, valores típicos de transistores orgânicos são da ordem de 10⁵ a 10⁸ [Kymissis09]. Por fim, a medida de estabilidade operacional quantifica o valor da corrente do dispositivo em função do tempo de funcionamento, mostrando a possibilidade de utilização do mesmo em aplicações reais com longo tempo de operação.

As curvas de corrente em função da tensão aplicada (curvas I-V) podem ser obtidas variando-se a tensão aplicada no terminal *drain* e mantendo fixa a tensão do *gate*. É possível também variar a tensão do *gate* e manter a tensão no terminal *drain* fixa. Neste trabalho optamos por utilizar a segunda opção de tomada dos dados. As curvas I-V são divididas em dois regimes: regime linear para baixos valores de V_{DS} e regime de saturação quando $V_{DS} > V_{GS}$. As equações que definem a corrente para os dois regimes são dadas por:

$$I_{lin} = \frac{W}{L} C\mu \left[(V_{GS} - V_{th})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad , \quad \text{Eq. 1.3}$$

$$I_{sat} = \frac{W}{2L} C\mu (V_{GS} - V_{th})^2 \quad , \quad \text{Eq. 1.4}$$

onde W e L são respectivamente a largura e o comprimento do canal [Klauk06], conforme visto na Figura 1.15. C é a capacitância do dielétrico, μ é a mobilidade de cargas, V_{th} é a tensão de limiar, V_{GS} a tensão entre *gate* e *source* e V_{DS} a tensão entre os terminais *drain* e *source*, que é mantida fixa.

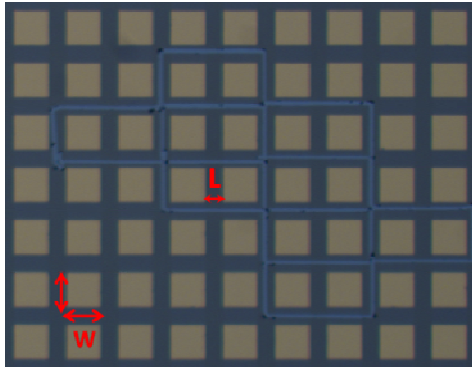


Figura 1.15: Imagem de uma amostra de transistores orgânicos indicando a largura (W) e o comprimento (L) do canal. Nessa amostra a largura do contato é de $200\ \mu\text{m}$ e o comprimento do canal é de $100\ \mu\text{m}$.

Para obter os parâmetros de mobilidade e V_{th} de um dispositivo produz-se um gráfico da raiz quadrada da corrente de saturação em função da tensão do *gate*. Comparando a Eq. 1.4 com a equação de uma reta obtemos por meio do coeficiente angular da reta (inclinação) a informação da mobilidade enquanto o valor de tensão para o qual a reta corta o eixo x corresponde ao valor de tensão de limiar. Na Fig. 1.16(a) vemos um exemplo da linearização feita em uma curva de corrente em função da tensão do *gate* obtida para um transistor com dielétrico de bicamada ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$) e semiconductor DNNT. Um método alternativo de obtenção do valor de V_{th} foi proposto por Wong e co-autores [Wong87]. Neste método a segunda derivada da corrente linear é expressa em um gráfico em função da tensão do *gate*. No modelo de Wong, o valor de V_{th} é dado pelo valor máximo da segunda derivada (pico), como visto na Figura 1.16(b).

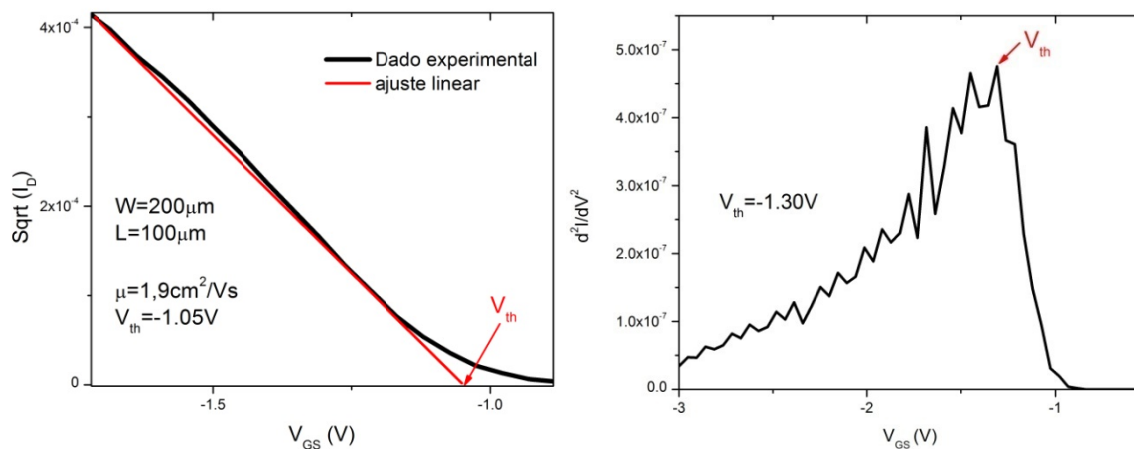


Figura 1.16: (a) Método de obtenção dos valores de mobilidade e tensão de limiar através da linearização da curva de corrente em função da tensão do *gate*. (b) Método alternativo de obtenção da tensão de limiar proposto por Wong [Wong87].

1.4 Polímeros emissores de luz

Polímeros emissores de luz são polímeros que possuem ligações de carbono com hibridização tipo sp^2 , ou seja, ligações duplas, como já discutido na Seção 1.2. O grande interesse nesse tipo de material orgânico é que quando excitados emitem luz. Através da análise do espectro de luz emitido por um material é possível identificar as transições eletrônicas sofridas pelos elétrons que participam de processos radiativos nos materiais em estudo.

Para estudar as características ópticas dos polímeros são realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência. De maneira resumida, a técnica de fotoluminescência baseia-se no estudo de interações radiativas de elétrons que absorvem energia e passam do estado fundamental para um estado excitado. Os elétrons que estão no estado fundamental ocupam orbitais moleculares sendo que o orbital molecular ocupado de maior energia é chamado de HOMO. Quando ocorre a absorção de energia, os elétrons são transferidos para orbitais mais energéticos, o orbital desocupado de menor energia é chamado de LUMO.

O diagrama de Frank-Condon é utilizado para relacionar as transições eletrônicas e o espectro de emissão. Na Fig. 1.17 é apresentado o diagrama ilustrando a absorção e a emissão de fótons entre os estados S_1 (excitado) e S_0 (fundamental). Polímeros conjugados apresentam estados eletrônicos fortemente acoplados aos modos vibracionais [Borges01, Costa14]. Além disso, por possuírem múltiplos segmentos com diferentes comprimentos de conjugação a densidade de estados excitados possui diferentes energias resultando em um espectro de absorção largo e pouco definido. A transição de $S_{00} \rightarrow S_{10}$ é uma transição puramente eletrônica. No entanto, as transições $S_{00} \rightarrow S_{11}$ e $S_{00} \rightarrow S_{12}$ possuem um forte acoplamento entre níveis vibracionais e eletrônicos do material.

Os elétrons podem perder energia através de processos não radiativos alcançando o nível de menor energia S_{10} [Santos14]. A emissão de fótons devido ao processo radiativo de relaxação para o estado fundamental ocorre principalmente devido aos segmentos com maior comprimento de conjugação, resultando em um espectro de energia mais estreito e definido. Além disso, devido à diferença de energia entre os picos de absorção e emissão ocorre um deslocamento do espectro chamado de deslocamento de Stokes. Quanto maior a distribuição dos segmentos com diferentes comprimentos de conjugação maior é o deslocamento de energia.

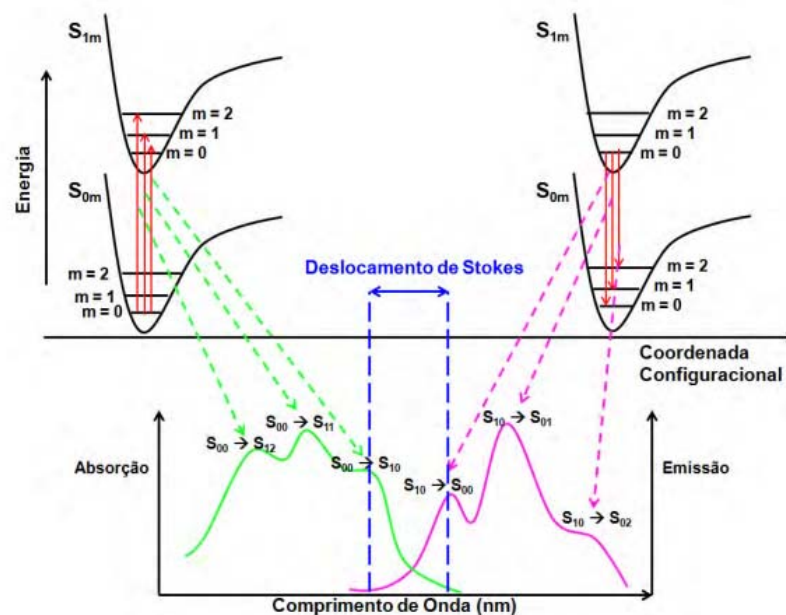


Fig. 1.17: Diagrama de Frank-Condon ilustrando o espectro de absorção (esquerda) e emissão (direita) de fótons nas medidas de fotoluminescência. Figura retirada da ref. [Costa14].

Moléculas orgânicas diluídas apresentam variações em suas características ópticas, dependendo do solvente utilizado na diluição das mesmas. O fenômeno de variação do comprimento de onda de emissão e absorção dependendo do solvente utilizado é chamado de solvatocromo. O deslocamento na posição de uma banda de absorção pode acontecer devido a mudanças de polaridade do meio, ou seja, do solvente em que as moléculas estão diluídas. Quando o deslocamento ocorre para a região do azul é chamado de deslocamento hipsocrômico e acontece devido ao aumento da polaridade do solvente. Se o deslocamento ocorre para a região do vermelho é chamado de deslocamento batocrômico [Lerosen52].

Quando ocorre a absorção de energia, a molécula emissora de luz passa do estado fundamental para um estado excitado. Se a molécula está envolta em um solvente, a energia de excitação do polímero muda [Ribeiro03]. Existem vários métodos para avaliar a energia de solvatação tais como o modelo de área superficial em que a energia de solvatação é expressa como a soma das contribuições atômicas ponderadas pela área exposta ao solvente [Roux99], ou o modelo contínuo que descreve a solvatação eletrostática em que o soluto é considerado uma cavidade dentro de um meio dielétrico [Namba08], ou ainda o modelo de Born generalizado que utiliza a expansão de multipolos representando a distribuição das cargas dos solutos [Still90].

Um polímero eletroluminescente de grande interesse científico é o poli-fenileno vinileno conhecido como PPV. A molécula de PPV consiste de uma cadeia de anéis benzênicos e grupos vinis, representados na Figura 1.18, em que cada unidade de repetição possui 8 elétrons [Silva08]. A energia de *gap* dessa molécula é de 2,50 eV. Os polímeros

Super yellow, BDMO-PPV e MEH-PPV, derivados do PPV, foram utilizados para fabricação de OLEDs estudados nesse trabalho. As características desses polímeros são descritas a seguir.

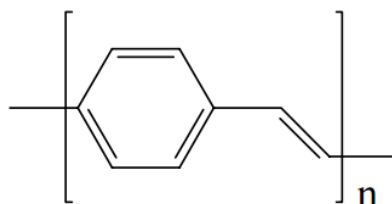


Figura 1.18: Estrutura química da molécula de PPV (poli-fenileno vinileno).

O polímero conjugado poli(*p*-fenileno vinileno) conhecido como “Super yellow” foi utilizado na fabricação de OLEDs. Esse polímero apresenta faixa de absorção entre 400 e 420 nm com energia de *gap* de 2,50 eV, já que a energia de HOMO é -5,10 eV e LUMO -2,60 eV. A emissão ocorre na região do amarelo esverdeada do espectro de luz visível com máximos de emissão em torno de 520 nm e 551 nm, e energias de 2,40 eV e 2,25 eV respectivamente [AlSalhi11]. As moléculas de PPV possuem formato de uma haste rígida e *gap* óptico pequeno, sendo muito utilizadas na fabricação de dispositivos orgânicos emissores de luz e células fotovoltaicas. Filmes finos com razoável cristalinidade são obtidos a partir da deposição de moléculas de *super yellow* em substratos de baixa rugosidade superficial. Esse polímero é facilmente sintetizado e pode ser dopado com o intuito de fabricar materiais com boa condutividade elétrica. Além disso, variações das propriedades eletrônicas e físicas podem ser obtidas através da inclusão de grupos funcionais na estrutura da molécula. Na Fig. 1.19 é visto a estrutura da molécula de *super yellow*.

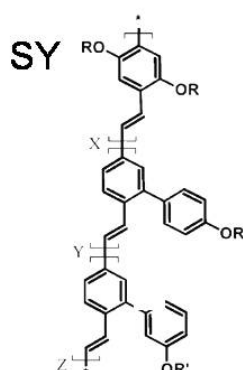


Figura 1.19: Composição química da molécula derivada do PPV, poly(*p*-phenylene vinylene) conhecida como *super yellow*.

Outro polímero derivado do PPV é o BDMO-PPV cuja fórmula química é 2,5-bis(3',7'-dimetiloctiloxi), Figura 1.20(a). Esse polímero apresenta massa dentro do intervalo de 70.000 a 100.000 g/mol [Ferreira13]. A absorção do polímero BDMO-PPV é

máxima em comprimentos de onda em torno de 495 nm enquanto que a emissão ocorre em torno de 555 nm para moléculas diluídas em tolueno. A energia de gap da molécula é de 2,20 eV já que as energias de HOMO e LUMO são, respectivamente, -5,10 eV e -2,90 eV. Na Fig. 1.20(b) são vistas medidas de absorção e fotoluminescência na região do UV-visível para soluções de BDMO-PPV diluídas em clorofórmio; nessa amostra em específico observa-se o máximo de absorção em 495 nm e a emissão em 598 nm.

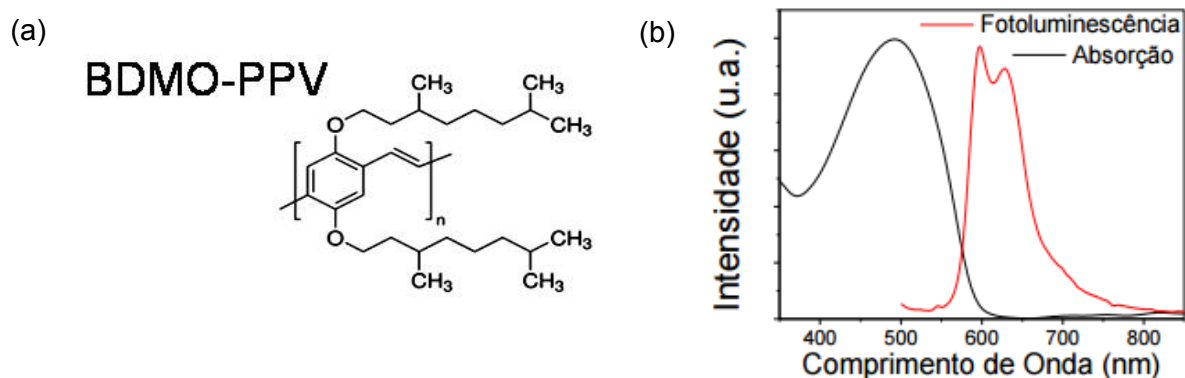


Figura 1.20: (a) Molécula de BDMO-PPV. (b) Medidas de absorção e fotoluminescência de uma solução de moléculas de BDMO-PPV diluídas em clorofórmio. Figura retirada da ref. [Ferreira13].

O polímero MEH-PPV cuja fórmula química é dada por poli[2-metoxi-5-(2'-etilexoxi)-p-fenileno vinileno] possui emissão na faixa do laranja ao vermelho, já que as bandas de HOMO e LUMO possuem energia de -5,30 eV e -3,00 eV. A estrutura química do polímero é mostrada na Figura 1.21(a). Moléculas de MEH-PPV diluídas em tolueno apresentam máximo de absorção para comprimentos de onda em torno de 493nm enquanto que a emissão máxima ocorre em torno de 554 nm [MSDS-SigmaAldrich]. Na Fig. 1.21(b) são vistas medidas de absorção e fotoluminescência para a molécula de MEH-PPV diluída em clorofórmio, onde observamos os máximos de emissão e absorção para os comprimentos de onda de 505 nm e 611 nm, respectivamente [Ferreira13].

Materiais poliméricos derivados do poli-fluoreno possuem várias vantagens tais como estabilidade térmica, alta eficiência de fotoluminescência, facilidade de solubilidade e possibilidade de variação das cores emitidas através da introdução de monômeros com *gaps* de energia distintos. Poli-fluorenos são os únicos polímeros conjugados que podem emitir luz em comprimentos de onda que abrangem todo o espectro visível. Essa característica deve-se à localização espacial dos orbitais na molécula que são influenciados pelas características dos elétrons doadores dos grupos acoplados a molécula, resultando em diferentes energias de *gap* e possibilitando variações na absorção e emissão de luz em diferentes comprimentos de onda [Scherf08, Burns54].

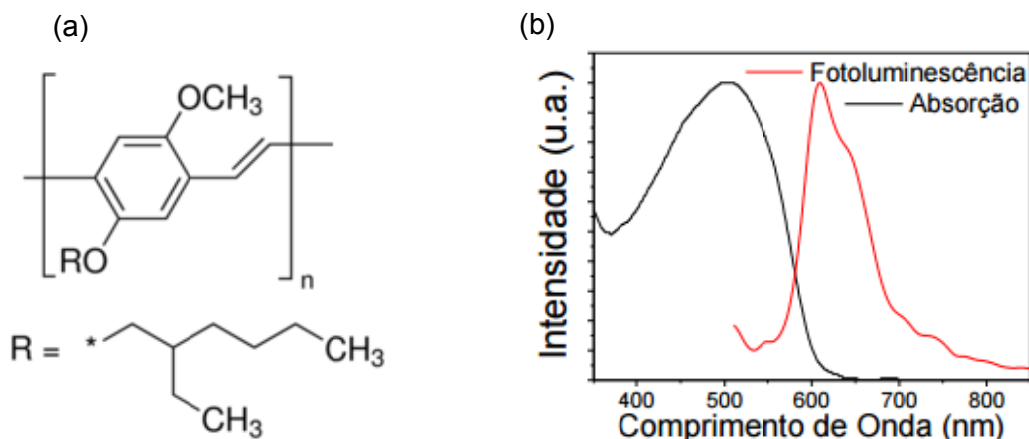


Figura 1.21: (a) Fórmula molecular do polímero MEH-PPV. (b) Medida de absorção e fotoluminescência de moléculas de MEH-PPV diluídas em clorofórmio. Figura retirada da referência [Ferreira13].

Na Fig. 1.22 ilustramos a estrutura química da molécula de PFO utilizada nesse trabalho cuja fórmula é dada por poli(9,9-dioctil-fluoreno-2,7-diyl). As moléculas de PFO são solúveis em clorofórmio e apresentam ótima eficiência de emissão na região do azul. O polímero apresenta máximo de absorção para comprimentos de onda em torno de 374 nm e emissão em torno de 417 nm quando diluído em clorofórmio [MSDS-SigmaAldrich].

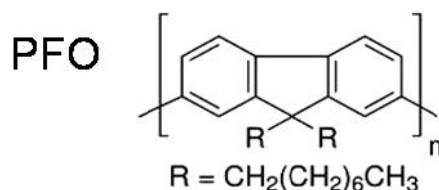


Figura 1.22: Estrutura molecular do polímero PFO.

Medidas de absorção e fotoluminescência são utilizadas para distinguir a conformação das moléculas de PFO. A morfologia das moléculas possui grande implicação no desempenho fotofísico do polímero, sendo que estruturas moleculares mais ordenadas apresentam melhores resultados de desempenho. Para moléculas ordenadas é possível observar picos de emissão mais estreitos deslocados para a região do vermelho (440 nm a 460 nm), bandas de absorção mais estreitas em regiões em torno de 430 nm e aumento do rendimento quântico luminescente [Chen05a, Tapia11].

1.5 Dispositivos orgânicos emissores de luz

Dispositivos orgânicos emissores de luz (*organic light emitting diodes* - OLEDs) são construídos utilizando polímeros que emitem radiação com comprimento de onda na região do espectro visível quando excitados eletricamente. Arquiteturas com formatos distintos e diferentes números de camadas foram propostas para a fabricação desses dispositivos.

Basicamente, um OLED é fabricado sobrepondo camadas orgânicas entre dois terminais, um chamado de cátodo e outro de ânodo. A arquitetura mais simples é a de monocamada, em que a camada de material emissor é depositada entre os eletrodos. No entanto, essa configuração resulta em baixa eficiência, pois a maioria dos materiais orgânicos possui grande disparidade entre a mobilidade no transporte de elétrons e buracos. Deste modo a recombinação fica distribuída por toda a espessura do material, principalmente próximo à interface de um dos eletrodos [Quirino07]. Com o intuito de restringir a região de recombinação ao volume interno da camada ativa, são fabricados dispositivos de multicamadas com materiais injetores de elétrons (buracos), conforme ilustrado na Figura 1.23. Como transportadores de elétrons, é recomendado o uso de materiais com baixa função trabalho como, por exemplo, cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K), lítio (Li) e manganês (Mg). No entanto, são usualmente utilizadas ligas metálicas, já que estes materiais puros são altamente susceptíveis a oxidação; ligas de manganês e prata (Mg:Ag), ou LiF:Al [Tang87] são exemplos de materiais injetores de elétrons. Devido à facilidade de deposição o alumínio também é muito utilizado na fabricação de OLEDs [Quirino07], embora possua uma função trabalho mais alta $\sim 4,28$ V. Por outro lado, a camada transportadora de buracos deve ser de um material com alta função trabalho. A injeção de buracos depende da diferença entre o potencial de ionização do polímero e a função trabalho do anodo. A existência de defeitos de superfície também deve ser considerada. Além disso, como o objetivo de um OLED é emitir luz, a camada injetora de buracos deve ser de um material transparente. Nesse sentido, inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de obter substratos transparentes condutores. Substratos de vidro recoberto por um filme fino de óxido de índio dopado com estanho (ITO) são vastamente utilizados na fabricação de OLEDs [Kim99, Maruyama91, Wu94]. ITO é um semicondutor com função trabalho entre 4,5 e 5,0 V. Os filmes de ITO podem ser depositados por meio de erosão catódica (*sputtering*), vapor químico (*chemical vapor deposition* – CVD), evaporação e deposição via laser pulsado (*pulsed laser deposition* - PLD) [Quirino07]. Durante o crescimento do filme, vacâncias de oxigênio são substituídas por átomos de estanho resultando em um material altamente degenerado com baixa resistência elétrica de $\sim 3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [Kim99]. Outros óxidos transparentes também podem ser usados, como óxido de zinco puro ou dopado com alumínio [Zhao00] e óxido de estanho.

Quando a tensão é aplicada entre os terminais ocorre a injeção de cargas no material orgânico; elétrons são injetados pelo cátodo enquanto buracos são injetados pelo ânodo. A injeção de buracos depende da diferença entre a função trabalho do ânodo e a energia HOMO do material orgânico, enquanto a injeção de elétrons depende da diferença de energia entre a função trabalho do cátodo e a energia LUMO do polímero emissor.

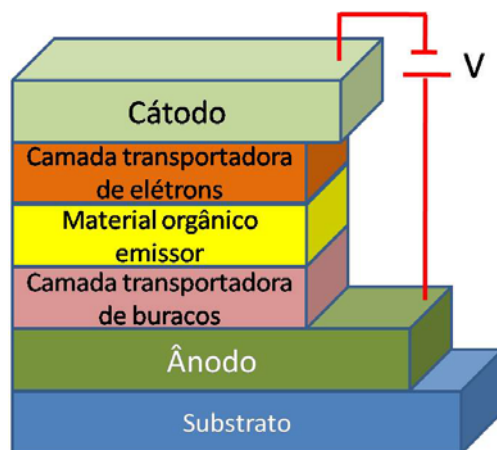


Figura 1.23: Ilustração da arquitetura de um OLED de multicamadas. A camada de moléculas orgânicas emissoras de luz é depositada entre dois terminais chamados de cátodo e ânodo.

Durante o funcionamento do dispositivo, os elétrons são transportados através dos níveis de mais baixa energia dos orbitais desocupados enquanto que os buracos são transportados através dos orbitais ocupados de maior energia. Os buracos da banda de valência interagem com os elétrons da banda de condução criando um éxciton. A energia dos éxcitons pode ser transferida para os estados moleculares de singleto e de tripleto do polímero. O estado singleto é quando a direção do spin do elétron que foi excitado para um nível de maior energia é mantida. Por outro lado, quando a direção do spin do elétron é invertida temos o estado tripleto [Baldo99].

Devido ao rápido decaimento dos estados excitados tem-se a liberação de fótons. A energia do fóton é descrita pela relação $h\nu = E_g$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz emitida e E_g é a energia entre os níveis HOMO e LUMO (energia de *gap*). Esse processo é chamado de eletroluminescência, ou seja, a geração de luz a partir da aplicação de uma diferença de potencial ao material orgânico.

A caracterização de um dispositivo deste tipo inclui medidas de eletroluminescência e de tempo de vida. Para fazer a caracterização eletroluminescente, medidas da eletroluminescência em função do comprimento de onda (excitação por fótons), emissão de luz em função da tensão aplicada e densidade de corrente em função da tensão aplicada são realizadas. Dessa forma, é possível obter informações como a tensão de funcionamento do dispositivo, o máximo de eletroluminescência atingido e a eficiência de emissão de luz. A caracterização do tempo de vida é realizada através de medidas de decaimento de luminosidade utilizando corrente direta ou excitação pulsada [Guevara10]. A caracterização óptica dos materiais estudados nesse trabalho foi realizada pelo grupo de propriedades ópticas e de transporte de polímero conjugados da Universidade Federal de Minas Gerais coordenado pelo professor Luiz Cury.

Capítulo 2

Técnicas para investigação estrutural

Nesse capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização estrutural das amostras e dispositivos estudados nesse trabalho. Dentre as técnicas principais deste trabalho descrevemos em mais detalhe a refletividade e difração convencional de raio X (especular e difusa), refletividade de raio X ressonante e microscopia de força atômica.

Na Seção 2.1 descrevemos os princípios físicos da técnica de refletividade convencional de raio X e o aparato experimental utilizado para a realização das medidas. Exemplos de medidas de refletividade em camadas simples e multicamadas são apresentados. Além disso, na Seção 2.2 discutimos as características da técnica de difração de raios X, utilizada para estudar a estrutura de empacotamento supramolecular de moléculas orgânicas ao longo deste trabalho.

Na Seção 2.3, são discutidas as características das técnicas de difração e refletividade difusa, utilizadas para estudar o empacotamento lateral de moléculas auto-ordenadas. Através dessa técnica é possível obter informações tais como o tamanho lateral dos domínios de longo alcance formados pelas moléculas orgânicas, além da rugosidade média no plano e do comprimento de correlação dos domínios.

Na quarta seção (2.4) apresentamos a técnica de refletividade ressonante de raio X, seguida de exemplos de trabalhos anteriores realizados utilizando esta técnica. A razão de utilizar refletividade ressonante na borda do carbono deve-se à particularidade de possibilitar o estudo de interfaces entre materiais compostos majoritariamente de átomos de carbono e com densidade eletrônica semelhante, como é o caso de interfaces entre camadas orgânicas.

Finalmente, uma descrição resumida da técnica de microscopia de força atômica é feita na Seção 2.5. Esta técnica foi utilizada para a caracterização estrutural da superfície dos filmes finos estudados neste trabalho. Imagens de topografia obtidas por AFM são encontradas ao longo dos capítulos da tese.

2.1 Refletividade convencional de raio X

Medidas de refletividade (*X-ray Reflectivity* - XRR) e difração convencional de raios X (*X-ray Diffraction* - DRX) foram utilizadas para obtenção de informações sobre o ordenamento dos materiais estudados nesse trabalho. XRR e DRX são técnicas não-destrutivas que envolvem o monitoramento da intensidade de radiação refletida em função da variação angular da amostra analisada. O método usual para realizar essas medidas consiste em utilizar um arranjo resolvido em ângulo, com comprimento de onda fixo (monocromático). As medidas de difração monocromática deste trabalho foram realizadas na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A linha é composta por um espelho de Rh, um monocromador onde é feita a definição da energia por dois cristais de silício (111). O feixe possui tamanho de 2 mm (horizontal) x 0,7 mm (vertical) na posição da amostra. Além disso, a linha é equipada com um difratômetro de (4+2 círculos) que permite a movimentação θ - 2θ da amostra e do detector. Um esquema mostrando o setup ótico da linha de luz XRD2 é visto na Figura 2.1.

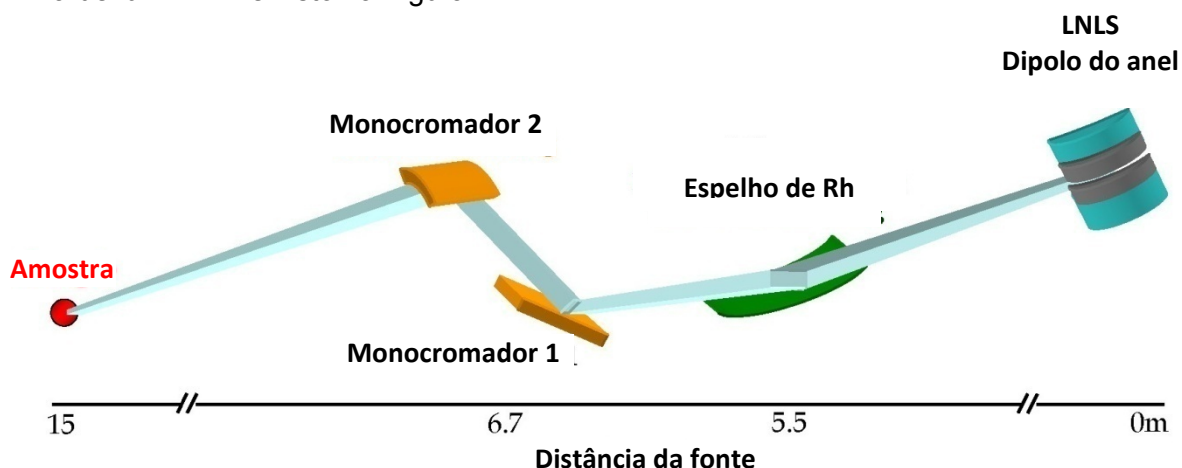


Figura 2.1 – Representação esquemática do arranjo ótico da linha de luz XRD2 utilizada para a realização das medidas de difração monocromática. Figura retirada da ref. [Souza05].

O feixe monocromático incide sobre a amostra e os raios espalhados (sejam eles refletidos ou difratados) são coletados pelo detector. Na Fig. 2.2 apresentamos um esquema ilustrando a refletividade dos raios X em um filme depositado sobre um substrato plano. Considerando \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_r os momentos dos fótons da radiação incidente e refletida, respectivamente, o vetor transferência de momento após o espalhamento é dado por $\mathbf{q} = \mathbf{k}_r - \mathbf{k}_i$. Para a realização das medidas de refletividade utiliza-se geralmente uma geometria especular, também conhecida como coplanar. Nessa geometria, o ângulo θ de inclinação da amostra (ângulo de incidência) e o ângulo do detector 2θ (ângulo de

espalhamento) são variados simultaneamente, mantendo sempre a relação $\theta = 2\theta/2$ [AlsNielsen01]. Realizando medidas nesta geometria obtemos informações da componente vertical do vetor transferência de momento $\mathbf{q} = \mathbf{q}_z$. É possível neste caso obter informações do ordenamento das moléculas ou das camadas na direção fora do plano.

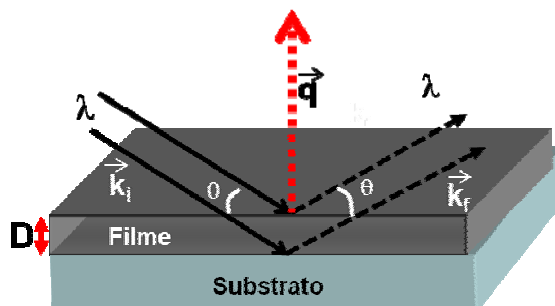


Figura 2.2 – Ilustração da refletividade de raios X em um filme com espessura D depositado sobre um substrato. O vetor transferência de momento \mathbf{q} é dado pela diferença entre o momento dos fótons incidentes e refletidos.

Dependendo do ângulo de incidência, parte da radiação que incide sobre a amostra é refletida na superfície e parte penetra no filme. A refletividade é dada pela relação entre as intensidades do feixe refletido e do feixe incidente [AlsNielsen01, Gibaud00]:

$$R = \frac{I_r}{I_i} \quad \text{Eq. 2.1}$$

A interação dos raios X com a matéria depende do índice de refração do material e dos coeficientes de absorção (β) e de dispersão (δ),

$$n(E) = 1 - \delta(E) - i\beta(E) . \quad \text{Eq. 2.2}$$

A diferença expressa pelos valores de δ e β depende da energia da radiação incidente. O índice de refração dos sólidos para comprimentos de onda na região da luz visível é tipicamente entre 1,2 e 2; sendo maiores que o índice de refração unitário do ar ou do vácuo. Por outro lado, o índice de refração é menor que 1 ($n < 1$) para comprimentos de onda no intervalo espectral dos raios X. Sendo assim, quando um feixe de raio X passa do ar onde $n \sim 1$ para um material onde $n < 1$, pode ocorrer reflexão externa total, desde que o ângulo de incidência seja menor que o ângulo crítico θ_c . Para ângulos maiores que o ângulo crítico a intensidade de refletividade diminui, devido à penetração da radiação no sólido. O ângulo crítico depende do coeficiente de dispersão, sendo em radianos $\theta_c^2 \sim 2\delta$ em radianos. Valores típicos para δ estão entre 10^{-5} e 10^{-6} , fazendo com que sólidos como semicondutores, óxidos e metais tenham um ângulo crítico em torno de $0,2^\circ - 0,5^\circ$.

Considerando uma superfície idealmente com baixa rugosidade e densidade eletrônica contínua, já que as medidas de raios X são realizadas em ângulos pequenos, podemos abordar esse problema como a reflexão de uma onda eletromagnética em uma interface. Escrevendo a continuidade do campo eletromagnético, obtemos a equação clássica de Fresnel dependente do ângulo de incidência [Gibaud00, Jackson99] para um filme composto por uma única camada:

$$R_F(\theta) = \left[\frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}} \right]^2 \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde θ é o ângulo de incidência (reflexão) da radiação sobre a amostra. A refletividade é usualmente expressa em função do vetor transferência de momento $q_z = (4\pi/\lambda) \sin(\theta)$. Escrevendo a Eq. 2.3 em função do vetor transferência de momento temos:

$$R_F(q_z) = \left[\frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - 2\delta - 2i\beta}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - 2\delta - 2i\beta}} \right]^2 \quad \text{Eq. 2.4}$$

Quando a amostra é composta por múltiplas camadas é necessário considerar a contribuição de cada interface. Dessa forma, na década de 50 Parratt propôs um modelo que conecta os coeficientes de transmissão e reflexão de duas ou mais interfaces através de matrizes [Parratt]. O modelo proposto por Parratt para descrever os perfis de refletividade é também conhecido como modelo dinâmico. Neste modelo são consideradas reflexões múltiplas que ocorrem dentro da amostra, conforme representado na Figura 2.3.

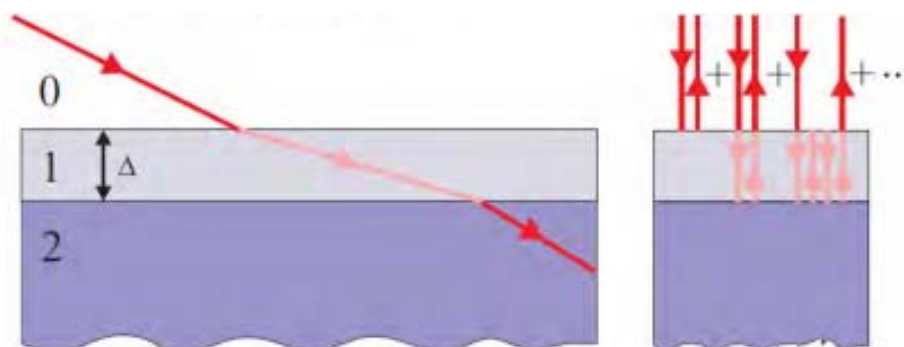


Figura 2.3: Representação do modelo dinâmico que considera as reflexões múltiplas dentro do filme. Figura retirada da ref. [AlsNielsen01].

Em amostras compostas por multicamadas a intensidade total dos raios refletidos é obtida pelo somatório das intensidades dos raios refletidos em cada interface. Entretanto, a intensidade refletida por uma dada interface depende da intensidade incidente e da

intensidade refletida por interfaces mais profundas que esta. Em uma amostra composta por n camadas a equação que descreve o modelo dinâmico é dada pela soma recursiva das intensidades das interfaces do seguinte modo:

$$R_{n-1}(k_z) = \frac{r_n + R_n e^{2id_n k_z, n}}{1 + r_n R_n e^{2id_n k_z, n}} \quad . \quad \text{Eq. 2.5}$$

e

$$r_n = \frac{k_{z, n-1} - k_{z, n}}{k_{z, n-1} + k_{z, n}} \quad . \quad \text{Eq. 2.5A}$$

onde k_z é o vetor de onda.

É importante ressaltar que este modelo requer uma solução numérica, que considera as reflexões de cada interface, não podendo ser resumido a uma única expressão analítica. Exemplos de algoritmos para o modelo de Parratt são fornecidos nas refs. [AlsNielsen01, Parratt32]. Para este trabalho desenvolvemos um algoritmo próprio com algumas alterações (principalmente para medidas de refletividade ressonante e modelos com rugosidade interfacial variável que serão descritos em detalhes nos Caps. 5 e 6).

Na prática, as interfaces não são totalmente lisas, sendo necessário acrescentar uma dependência da rugosidade interfacial ao modelo. Superfícies mais rugosas diminuem a intensidade da radiação refletida por uma função exponencial que expressa a deslocalização da interface. Desta forma, a intensidade da refletividade é dada por:

$$I(q_z) = R(q_z)_{\text{rug}}^2 = |R_n(q_z)|^2 * e^{-k_z^2 * \sigma^2} \quad \text{Eq. 2.6}$$

onde σ é a rugosidade interfacial. Efeito similar de redução da intensidade é obtido quando o contraste dado pela derivada do perfil de densidade eletrônica entre os dois materiais separados pela interface estudada é descrito por uma função Gaussiana, em que σ é a largura a meia altura desta [Gibaud00], como será explicado abaixo.

Embora o método de Parratt descreva rigorosamente o fenômeno de refletividade especular, o uso desse modelo para analisar amostras com alta rugosidade não é aconselhável devido ao alto grau de complexidade envolvido na solução. Neste sentido, uma aproximação do modelo, conhecida como aproximação de Born é proposta com o intuito de facilitar a análise. Esta aproximação também é conhecida como modelo cinemático e baseia-se no contraste de densidade eletrônica entre as camadas que compõem a amostra. Para compreender melhor esse modelo proposto utilizamos como

exemplo uma amostra de bicamadas de óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de háfnio (HfO_2) empilhadas sobre substrato de silício (cada composto possui uma densidade eletrônica específica). Na Fig 2.4(a) temos uma representação do contraste de densidade eletrônica dos materiais que compõem a amostra, juntamente com a espessura de cada camada. As rugosidades das interfaces são representadas pela largura das gaussianas que, por sua vez, relacionam-se às derivadas da função densidade eletrônica, conforme visto na Figura 2.4(b).

O contraste eletrônico entre os materiais das camadas que compõem a amostra a ser analisada é muito importante na técnica de refletividade. A diferença na densidade eletrônica determina quão pronunciados são os máximos e mínimos na curva de refletividade. Em amostras com camadas de materiais similares, como em multicamadas de materiais orgânicos, a técnica de refletividade convencional não consegue distinguir os dois materiais, sendo possível apenas obter informações da espessura total do filme.

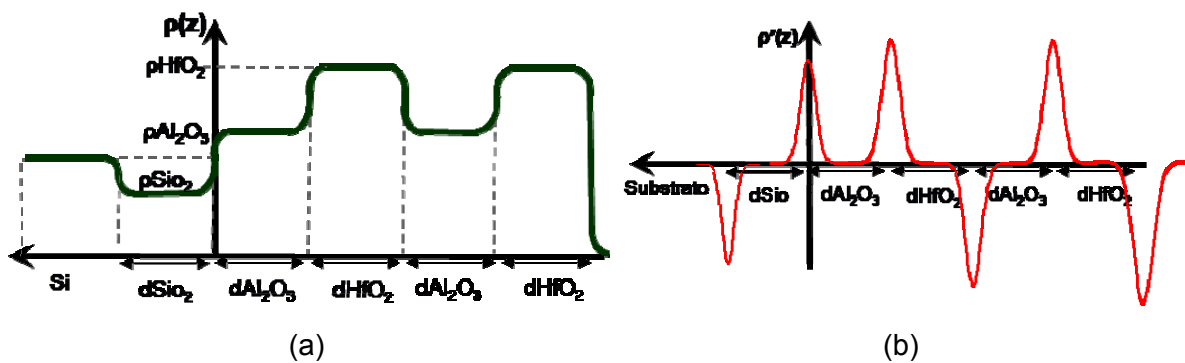


Figura 2.4: (a) Representação do contraste de densidade eletrônica em uma amostra de bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ empilhadas sobre substrato de silício. (b) As rugosidades interfaciais são representadas pela largura das gaussianas.

No modelo cinemático não são consideradas reflexões múltiplas nem a refração do feixe devido à mudança de fase da radiação ao penetrar no filme, dessa forma, a validade desse modelo para ângulos baixos próximos ao ângulo crítico é limitada. No entanto, para ângulos de incidência grandes comparados ao ângulo crítico esse modelo fornece excelentes resultados e possibilita a obtenção dos parâmetros estruturais de caracterização do filme de uma forma mais simples e prática já que esse método é mais acessível que o modelo dinâmico.

Em um filme de monocamada depositada em um substrato semi-infinito, a refletividade total é dada pela soma das refletividades em cada interface. Em outras palavras, parte da radiação incidente é refletida na superfície, e outra parte penetra no material, sendo refletida pela interface filme/substrato. Na Fig. 2.5 temos um esquema onde é possível observar a diferença de caminho entre os raios que sofrem reflexão na camada 1 e os raios que penetram a camada 1 e são refletidos pela camada 2 (substrato).

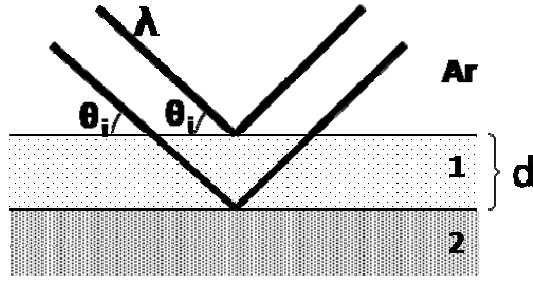


Figura 2.5: Ilustração da refletividade em um filme de camada simples com espessura d .

A equação simplificada que descreve a refletividade neste sistema é dada por:

$$I(q_z) = |r_{\text{mono}}|^2 = \left| \frac{r_1 + r_2 \cdot e^{-2q_z d}}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot e^{-2q_z d}} \right|^2 \quad \text{Eq. 2.7}$$

e devido às simplificações do espalhamento múltiplo e à ausência de refração podemos estender a equação de refletividade de um filme de camada simples para um grande número de camadas. Para fazer isso escrevemos [Pauli09],

$$r = \sum_{j=1}^n r_{j,j+1} * e^{iq_z \sum_{m=0}^{j-1} d_m} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Considerando um número infinito de camadas (ou uma densidade eletrônica descrita por uma função contínua) e adicionando a refletividade de Fresnel do substrato transformamos a Eq. 2.8 em uma integral. A intensidade da refletividade é então dada pela equação abaixo,

$$I(q_z) = R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho_s} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad \text{Eq. 2.9}$$

onde R_F é a refletividade de Fresnel, ρ é a densidade eletrônica e ρ_s é a densidade eletrônica do substrato. Se as camadas têm interfaces bem definidas (variam de modo abrupto) a Eq. 2.9 pode ser re-escrita como:

$$I(q_z) = R_F \left| \sum_{n=1}^N (\rho_n - \rho_{n+1}) e^{iq_z n d_n} e^{-\frac{q_z \sigma}{2}} \right|^2 \quad \text{Eq. 2.10}$$

Para amostras de multicamadas o perfil de refletividade pode revelar diretamente algumas variáveis do sistema (principalmente as relacionadas à espessura). Na Fig. 2.6(a) vemos a medida de refletividade para uma amostra de multicamadas com 8 bicamadas de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ empilhadas sobre substrato de silício. Analisando o gráfico, podemos perceber que além das oscilações, observadas também em medidas de um filme simples – que se devem à espessura total do conjunto de camadas – picos estreitos e mais pronunciados podem ser vistos. A espessura total pode ser deduzida destas oscilações de curto período como $D = 2\pi / \Delta q_z$, como destacado na Figura 2.6(b). Os picos de super-estrutura (ou picos satélites) fornecem informações acerca do ordenamento (estrutura de repetição) das camadas. Nesse caso, a espessura da estrutura de repetição, que geralmente é uma bicamada, pode ser obtida pela relação $d = 2\pi / \delta q_z$ onde δq_z é a distância entre dois picos de super-estrutura, visto na Figura 2.6(b).

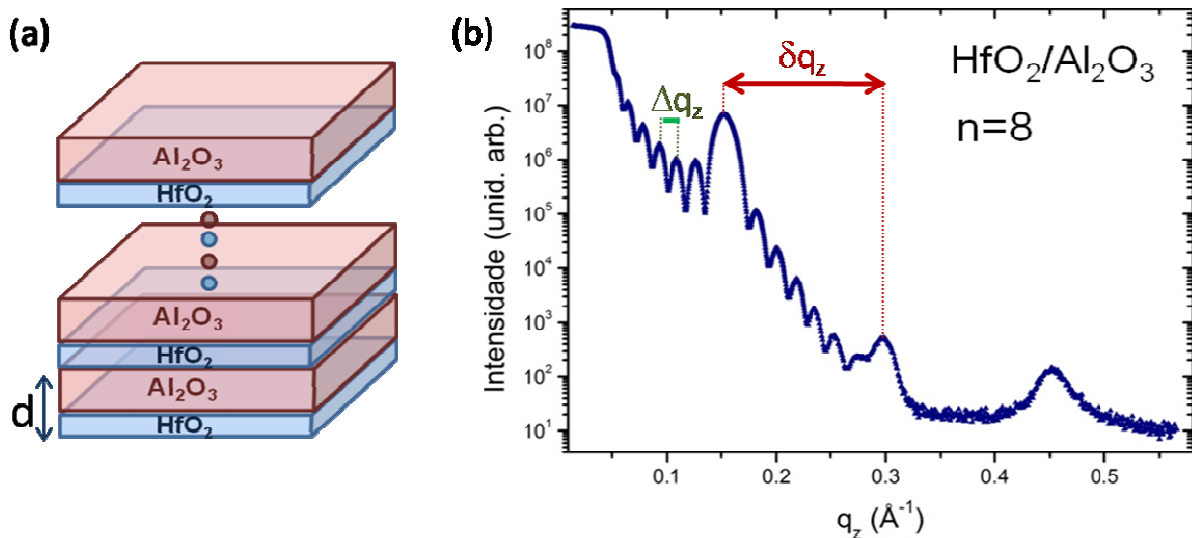


Figura 2.6 – (a) Representação esquemática de uma amostra de multicamadas de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (b) Perfil de refletividade para uma amostra de multicamadas com 8 repetições de bicamadas $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Na Fig. 2.7 observa-se o ajuste teórico das medidas de XRR em amostras de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 2, 4, 20 e 40 bicamadas. Embora para valores de q_z mais altos o modelo cinemático descreva perfeitamente aos dados experimentais, para baixos ângulos o ajuste é ruim, pois reflexões múltiplas não são consideradas. Como para baixos ângulos o fenômeno de reflexão múltipla dentro do filme é mais pronunciado, o modelo dinâmico precisa ser utilizado para ajustar o início da curva. Os ajustes apresentados nos próximos capítulos foram feitos utilizando códigos próprios baseados nas equações de refletividade apresentadas nesta seção. Ajustes cinemáticos foram utilizados nos Capítulos 4 e 5 enquanto ajustes utilizando o modelo dinâmico foram utilizados no trabalho apresentado no Capítulo 6. As simulações utilizando os dois modelos foram feitas usando os softwares Mathematica e Matlab.

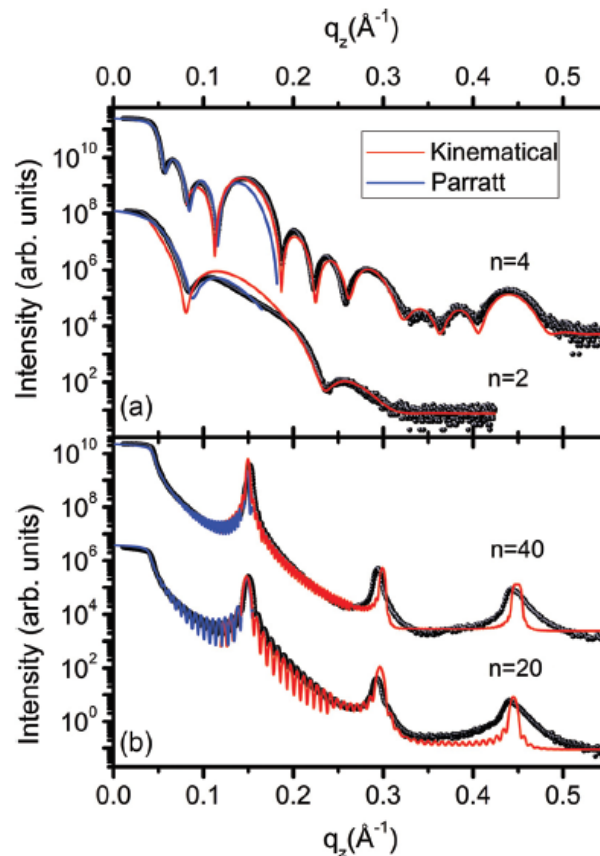


Figura 2.7: Ajuste dinâmico (linha azul) e cinemático (linha vermelha) das medidas de XRR para amostras de multicamadas de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em (a) amostras com 2 e 4 bicamadas. Em (b) amostras com 20 e 40 bicamadas. Imagem retirada da ref. [Pauli2011].

2.2 Difração convencional de raios X

Medidas de refletividade são realizadas em baixos valores de q_z e possibilitam a obtenção de informações do contraste de densidade eletrônica nas interfaces e da organização (empilhamento) de camadas de filmes finos. Por outro lado, medidas de difração de raios X são realizadas em valores altos do vetor transferência de momento, descrevendo a organização do sistema em estruturas menores e fornecendo informações acerca dos arranjos atômicos ou moleculares (célula unitária) dos materiais.

Quando fótons de raios X colimados em uma direção específica interagem com os elétrons do material analisado esses primeiros podem ser espalhados elasticamente, mudando sua trajetória. Cada elétron atua como um centro espalhador de raios X. Se os átomos estiverem organizados em estruturas cristalinas com distâncias fixas e de simetria bem definida os espalhamentos são periódicos. Neste caso, os fenômenos de interferência construtiva e de difração podem ser observados. A difração depende do comprimento de onda (λ), da distância entre dois planos cristalinos (d) e do caminho percorrido pela radiação

relacionadas através da equação de Bragg, $\lambda = 2d \sin(\theta)$, onde θ é o ângulo de incidência da radiação no plano cristalino. O padrão de difração observado está sempre relacionado à simetria da estrutura que o produziu.

Para exemplificar a técnica de difração de raios X discutimos brevemente nesta seção medidas realizadas em amostras de bicamadas empilhadas de ácidos fosfônicos. No estudo realizado com multicamadas de OPA e OcPA a distância entre os planos equivale à periodicidade de repetição – cabeça-cauda-cauda-cabeça – das moléculas ordenadas em bicamadas. Na Fig. 2.8(a) são apresentadas as possíveis configurações de ordenamento das bicamadas posicionadas perpendicularmente ao substrato ou formando um ângulo de inclinação com relação à normal. Na mesma amostra observa-se a coexistência das configurações perpendiculares e inclinadas. As medidas de DRX em temperatura ambiente para amostras compostas de multicamadas das duas moléculas estudadas são vistas na Fig. 2.8(b) para o OPA e na Fig. 2.8(c) para o OcPA.

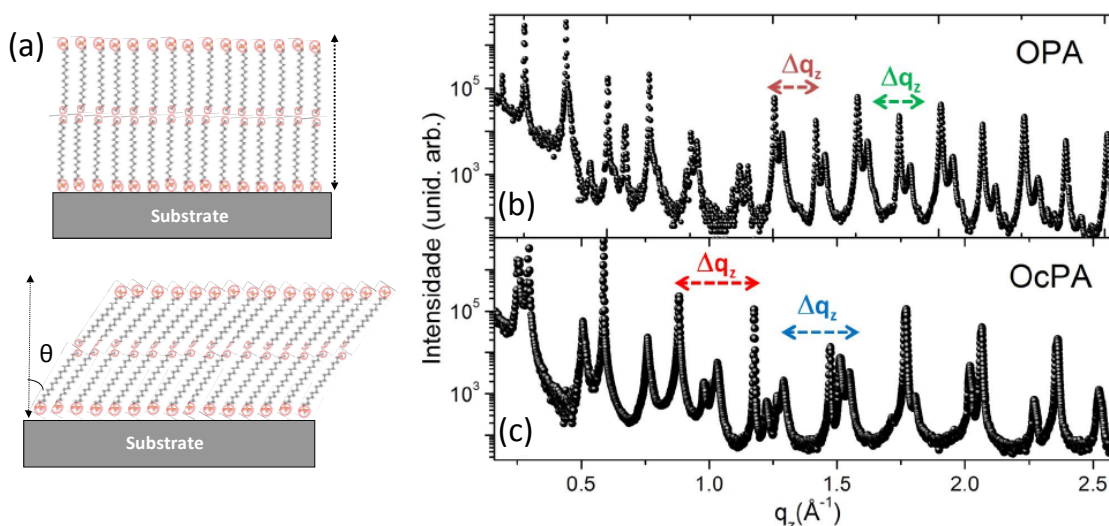


Figura 2.8 – (a) Possíveis configurações de ordenamento das bicamadas de ácidos fosfônicos. Medida de DRX à temperatura ambiente em amostras com multicamadas de (b) OPA e em (c) OcPA.

A intensidade da difração correspondente a uma posição \mathbf{r} em um pequeno volume dV é proporcional a densidade eletrônica do átomo e é defasada por uma fase. Para obter a amplitude total de espalhamento de um átomo é realizado o somatório sobre todos os elétrons que compõem essa estrutura. Assim o fator de espalhamento atômico é calculado utilizando a equação abaixo [Warren69, AlsNielsen01].

$$f(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV \quad \text{Eq. 2.11}$$

O espalhamento total da célula unitária contendo todos os átomos e a simetria da rede real é chamado de fator de estrutura. O fator de estrutura é calculado como a sobreposição de ondas espalhadas com amplitude que depende do número de elétrons do átomo espalhador e uma fase que depende da posição do átomo dentro da célula unitária. Considerando o espalhamento apenas na direção z (coplanar) temos:

$$I_e = \left| \sum_{k=0}^{NA} f_k e^{iq_z r_k} \right|^2, \quad \text{Eq. 2.12}$$

onde f_k é o fator de espalhamento atômico do átomo k, q_z o vetor transferência de momento na direção z, r_k a posição do átomo k na célula unitária.

Em sistemas de bicamadas orgânicas auto-ordenadas estudadas neste trabalho modificamos a Eq. 2.12 de modo a descrever a estrutura de bicamadas formadas por duas moléculas e a variação de densidade eletrônica em função da posição dentro de cada molécula. Desta forma, duas moléculas sobrepostas são descritas como:

$$I_e = \left| \sum_{k=0}^{NA} f_k e^{iq_z(y_f - y_k)\cos\varphi} + \sum_{k=0}^{NA} f_k e^{iq_z(y_k + y_f + \delta)\cos\varphi} \right|^2, \quad \text{Eq. 2.13}$$

sendo δ o espaçamento entre as caudas, φ o ângulo de inclinação das bicamadas em relação à direção normal ao substrato e as variáveis y representam a posição (sítio) dentro de cada molécula.

O fator de forma determina o espalhamento da superestrutura (cristal completo) formado pela repetição de NC (número de camadas) vezes da célula unitária.

$$I_f = \left| \sum_{m=1}^{NC} e^{imq_z \cdot r_k} \right|^2 \quad \text{Eq. 2.14}$$

Na Fig. 2.9(a) vemos um exemplo do padrão de espalhamento determinado apenas pelo fator de estrutura (Eq. 2.13) enquanto a Fig. 2.9(b) mostra o resultado da simulação apenas do fator de forma (Eq. 2.14). Este resultado foi gerado para multicamadas de OPA com diferentes distância entre os planos cristalinos 50 Å (bicamada perpendicular) e 34 Å (bicamada inclinada). Devido à diferença de organização molecular observamos diferentes padrões tanto para o fator de estrutura como para o fator de forma.

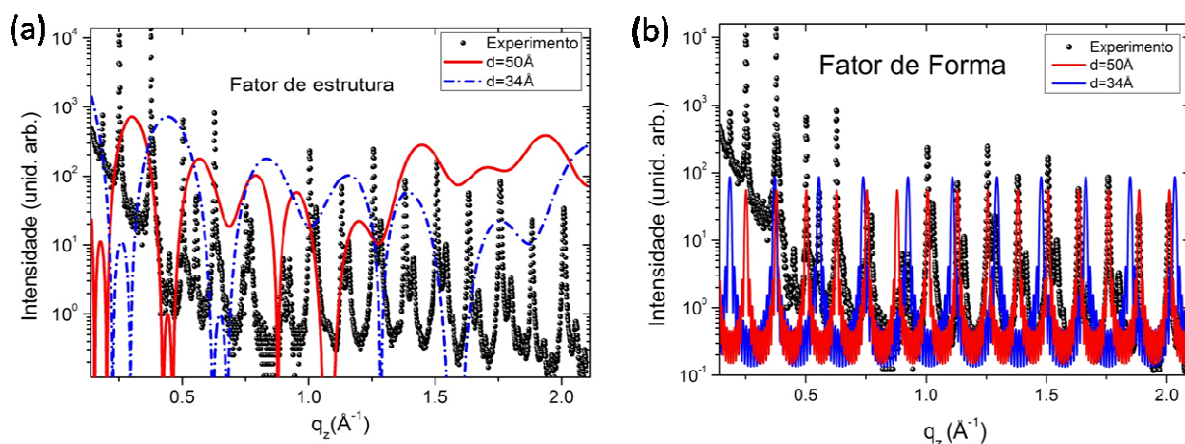


Figura 2.9: Simulações de (a) fator de estrutura e (b) fator de forma para bicamadas de OPA com distâncias diferentes entre os planos cristalinos (repetição das bicamadas). Em preto os dados experimentais, o ajuste em vermelho é para a periodicidade de repetição de 50 Å enquanto que o ajuste em azul é a periodicidade de 34 Å.

A intensidade total da difração de raios X é dada pela multiplicação do fator de estrutura e do fator de forma. Na Fig. 2.10 é possível ver o ajuste usando as Eq. 2.15 para multicamadas de OPA e OcPA.

$$I_t = I_e \cdot I_f \quad \text{Eq. 2.15}$$

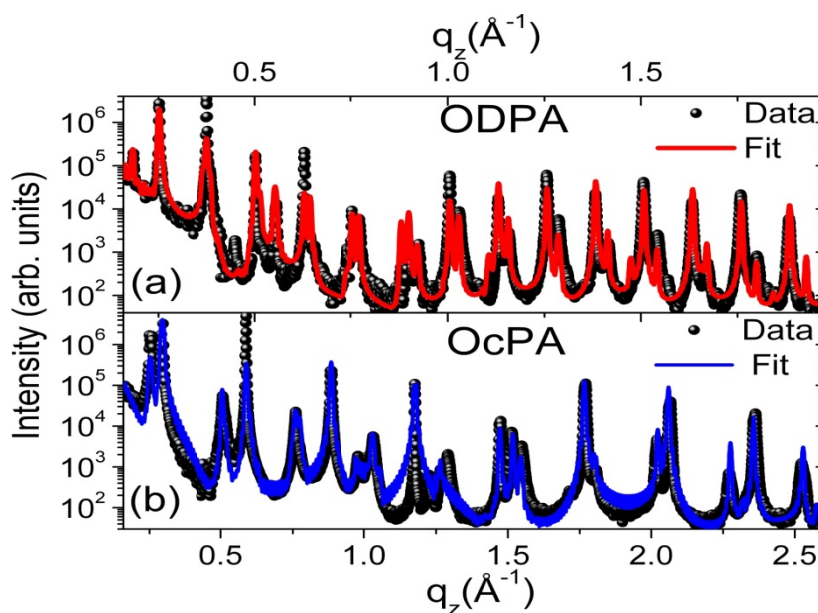


Figura 2.10: Ajuste utilizando a Eq. 2.15 para multicamadas de (a) OPA e (b) OcPA. Figura retirada da ref. [Pauli14a].

No Capítulo 3 será discutido em detalhes o ordenamento de bicamadas orgânicas de OPA e OcPA.

2.3 Difração e refletividade difusa

Além de apresentar ordem lamelar (empilhamento na direção vertical ou normal ao plano do substrato), as moléculas orgânicas podem se organizar formando domínios com ordem lateral, ou seja, arranjos de moléculas que interagem com as moléculas vizinhas no plano. Em uma mesma amostra pode-se observar a existência de inúmeros domínios com dimensões variadas e cujo tamanho médio que pode ser medido experimentalmente. O comprimento lateral de um domínio é conhecido como comprimento de correlação, e relaciona-se com a distância máxima ao longo da qual as moléculas são capazes de interagir com moléculas vizinhas agrupando-se para formar estruturas coerentemente organizadas [Sinha88].

Para acessar as informações acerca da organização lateral das moléculas é necessário realizar medidas de difração/refletividade difusa. Esta medida é executada utilizando o setup experimental da difração monocromática descrito anteriormente. Realizam-se varreduras transversais, varrendo-se o ângulo de incidência do feixe de raios X para valores próximos à condição de Bragg (ou especular) com o ângulo de espalhamento (detector) fixo. A medida é feita para picos selecionados em q_z . Na Fig. 2.11 apresentamos um esquema mostrando o corte transversal no mapa de espaço recíproco. A linha pontilhada em vermelho ilustra o resultado experimental da varredura em θ . No entanto, com as medidas realizadas pretendemos nos aproximar de uma varredura a q_z constante ilustrada pela linha pontilhada em azul que é uma aproximação razoável.

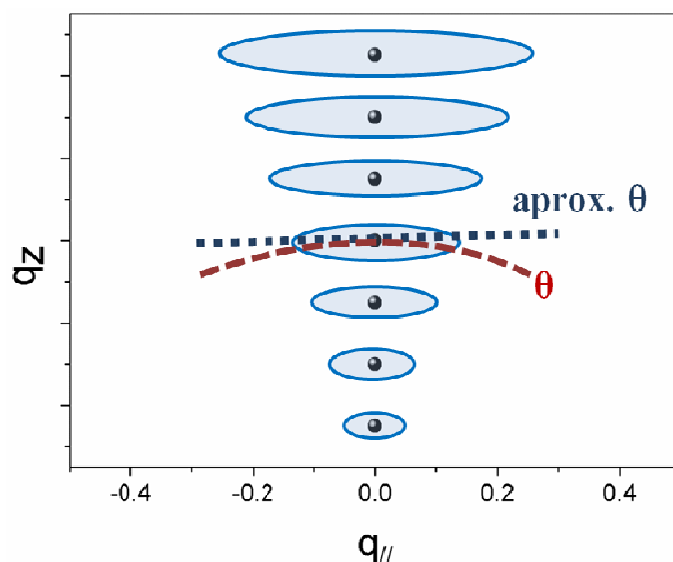


Figura 2.11: Esquema ilustrando a direção das varreduras em θ utilizadas neste trabalho. Os picos de Bragg (ou de superestrutura) são os pontos pretos e seu perfil de espalhamento difuso a área em azul. A linha pontilhada em vermelho ilustra o mapeamento transversal (varredura θ) enquanto que a linha em azul ilustra a direção de uma varredura em $q_{//}$ para q_z fixo que queremos aproximar pela medida de refletividade difusa descrita anteriormente.

O modelo teórico utilizado para avaliar as medidas experimentais é apresentado na referência [Sinha88] e será discutido em detalhes no Capítulo 3. Com esse modelo é possível obter informações do tamanho lateral dos domínios, comprimento de correlação e rugosidade média no plano.

2.4 Refletividade ressonante de raios X

Para obter informações da interface entre camadas orgânicas, ou seja, materiais que apresentam densidade eletrônica semelhante, precisamos utilizar uma técnica diferente da difração/refletividade de raio X convencional. A ausência de contraste eletrônico entre materiais orgânicos, compostos principalmente de átomos de carbono e hidrogênio, requer a utilização de uma técnica sensível que possibilite a diferenciação entre esses materiais. Para isso, utilizamos a técnica de refletividade ressonante de raios X moles (RSoXR – *Resonant Soft X-ray Reflectivity*). Medidas de refletividade realizadas em energias próximas a uma borda de absorção de um dado elemento químico são chamadas de ressonantes. Realizando medidas de refletividade ressonante na(s) borda(s) de absorção do(s) material(is) que compõem o material podemos acessar informações da interface das camadas orgânicas. Dentre as bordas úteis para este tipo de estudo estão as bordas K do carbono (284,2 eV), nitrogênio (409,9 eV) e oxigênio (543,1 eV). Devido à baixa energia dos raios X moles (de 0,12 eV a 2 Kev), a penetração da radiação no material é menor [Wang2005].

Medidas de estrutura fina de absorção de raios X próximo a borda (NEXAFS – *Near-edge extended absorption fine spectroscopy*) são realizadas separadamente em cada material que compõe o sistema de bicamadas ou multicamadas orgânicas de interesse com o intuito de obter parâmetros de estrutura eletrônica importantes na caracterização do material e que são utilizados no ajuste teórico das medidas de RSoXR. Com a medida de NEXAFS obtemos informações do fator do coeficiente de absorção β (parte imaginária de n). O índice de refração do material possui dependência com a energia, a relação que define o índice de refração é dada pela Eq. 2.2.

Os coeficientes δ e β estão relacionados ao fator de espalhamento atômico complexo por:

$$\delta + i\beta = \left(\frac{n_a r_e}{2\pi}\right) \lambda^2 (f_1 + if_2) \quad , \quad \text{Eq. 2.16}$$

sendo λ é o comprimento de onda da radiação, n_a a densidade de átomos e r_e o raio clássico do elétron. Os coeficientes δ e β (f_1 e f_2) estão relacionados através da transformada de Kramers-Kronig [Jackson99, Stone2012].

Os perfis de absorção obtidos por NEXAFS apresentam padrões distintos que dependem da estrutura química da molécula. Com esta assinatura espectroscópica, a técnica de NEXAFS (e, por extensão RSoXR) permite identificar e distinguir grupos funcionais e espécies químicas específicas [Dhez03, Hähner06]. Na Fig. 2.12 são apresentados alguns exemplos de medidas de NEXAFS para diferentes polímeros. Analisando a figura é possível observar o padrão de absorção de várias espécies químicas, polímeros derivados de um mesmo monômero apresentam picos de absorção para energias próximas. Cada grupo funcional é identificado por um pico de absorção em uma energia específica. Os picos variam de formato e posição de acordo com a quantidade de diferentes ligações de carbono (entre átomos de C ou átomos de C e outros átomos) existentes no material estudado.

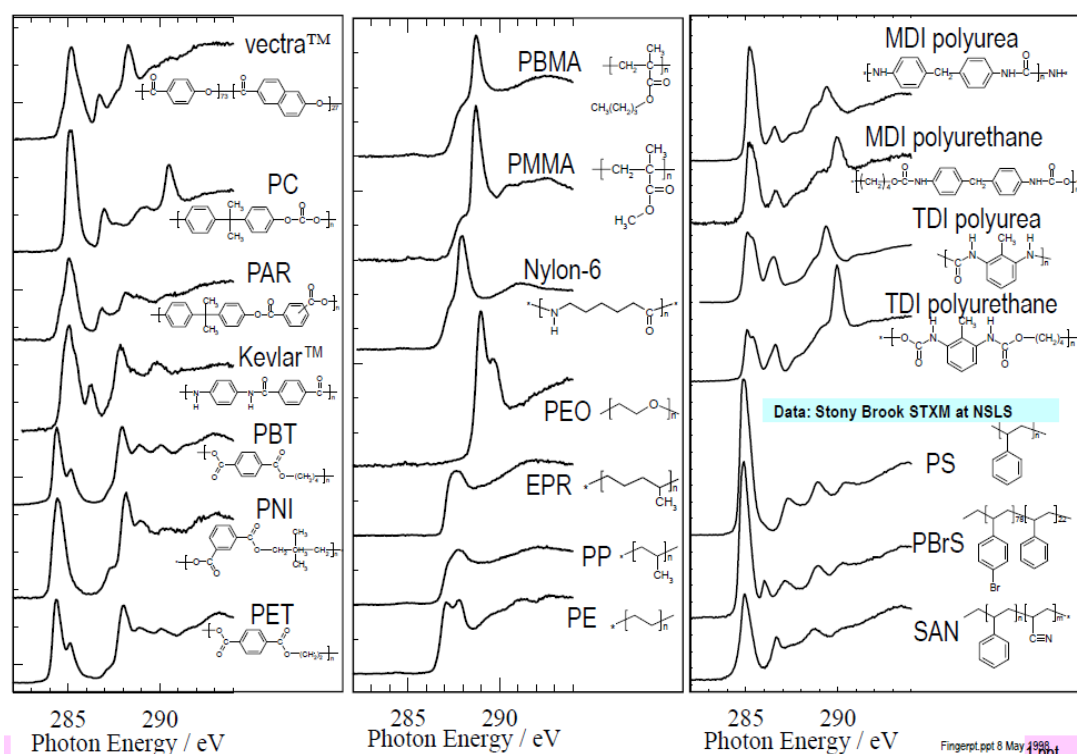


Figura 2.12: Medidas de NEXAFS para vários polímeros, evidenciando a variação do padrão de absorção dependendo do caráter das ligações químicas das moléculas. Figura retirada da ref. [Dhez03].

Na ref. [Ade2012] Ade e co-autores apresentam medidas de NEXAFS realizadas em energias próximas à borda K do carbono para três polímeros distintos: poliestireno (PS), poli-metil metacrilato (PMMA) e poli-vinil pirrolidona (P2VP). Através destas medidas é possível obter informações do coeficiente de absorção β das moléculas orgânicas, conforme

observado na Fig. 2.13(a). Além disso, fazendo a transformada de Kramers-Kronig da medida de absorção obtém-se o coeficiente de dispersão δ [Yan2011]. Como podemos observar nas Figs. 2.13(a-b), para energias próximas à borda de absorção do carbono (284 eV), a variação dos coeficiente β e δ é muito significativa. As medidas destes coeficientes constituem uma assinatura espectroscópica específica para cada molécula, que contém átomos de carbono com diferentes tipos de ligação (coordenação química) e em sítios com geometrias diferentes. Desta forma, quando medidas de refletividade são realizadas em energias ao longo desta faixa, é possível acessar informações das interfaces que compõem o sistema devido ao contraste existente entre os coeficientes de dispersão e absorção de cada um dos materiais que compõem a amostra, conforme visto na Fig. 2.13(c). O contraste de espalhamento entre dois materiais diferentes é obtido pela relação:

$$\frac{(\Delta\delta^2 + \Delta\beta^2)}{4}, \quad \text{Eq. 2.17}$$

onde $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ e $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$.

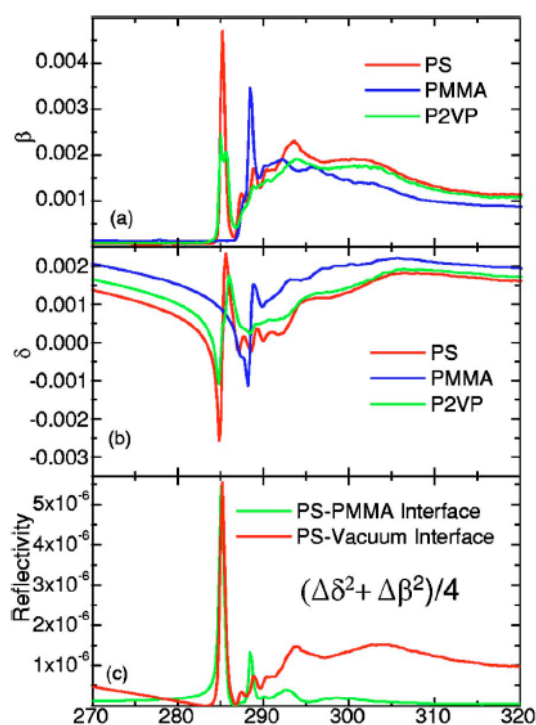


Figura 2.13: (a) Coeficiente de absorção β obtido através de medidas de NEXAFS para diferentes filmes finos de moléculas orgânicas. (b) Coeficiente δ obtido através da transformada de Kramers-Kronig. (c) Contraste calculado para a interface entre materiais em medidas de refletividade ressonante, onde é possível estudar as interfaces entre as camadas orgânicas que compõem a amostra de filmes empilhados. Figura retirada da ref. [Ade12]

Conforme observado na Fig. 2.13(c), dependendo da energia em que as medidas de refletividade são realizadas informações de diferentes interfaces podem ser acessadas. Na Fig. 2.14 são vistas medidas de refletividade feitas em uma amostra de bicamada – 10 nm de PS (poliestireno) e 30 nm de PMMA (poli-metil-metacrilato). Nas medidas realizadas em 320 eV e 8 KeV (raios X duro) podemos observar franjas de interferência (oscilações de espessura) nos perfis de refletividade relacionados com a espessura total da bicamada. No entanto, para as outras energias observamos grande variação no padrão das franjas de interferência dependendo da energia utilizada, evidenciando assim grande sensibilidade da técnica na obtenção de informações da interface polímero-polímero.

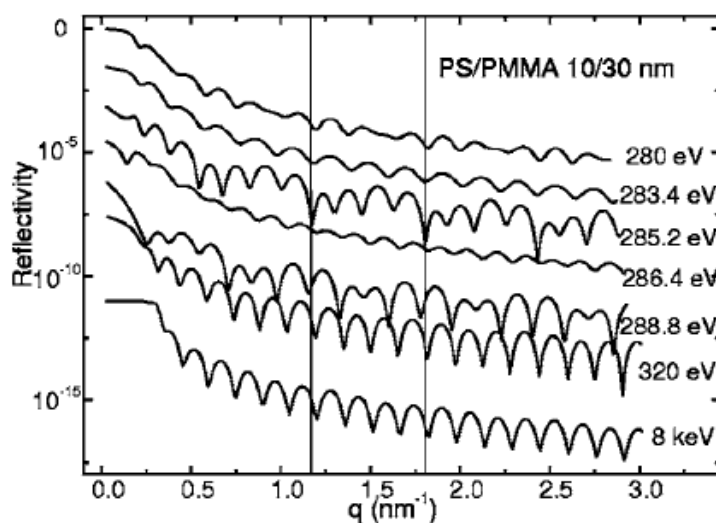


Figura 2.14: Medidas de refletividade em uma amostra de bicamada de PS/PMMA. Observamos a variação dos perfis de refletividade em função da energia. Figura retirada da ref. [Ade12].

Através de ajustes teóricos das curvas de refletividade é possível obter informações de diferentes parâmetros como espessura das camadas, rugosidades superficial e interfacial e ainda, dependendo do sistema estudado, a espessura da camada de interdifusão entre os polímeros [Yan11]. No Capítulo 6 será apresentado o trabalho desenvolvido utilizando a técnica de RSoXR com o intuito de estudar a interdifusão de moléculas na interface de dispositivos emissores de luz.

2.5 Microscopia de Força atômica

A técnica de Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) fornece informações sobre a topografia da superfície. O mapeamento da superfície é realizado através de uma sonda (com ~ 100 Å de raio na extremidade) posicionada sobre

uma alavanca (com cerca de 100 a 200 μm de comprimento) que varre a superfície da amostra, Figura 2.15(a).

As forças de interação entre a sonda e a amostra induzem modificações na deflexão da alavanca. A deflexão é monitorada por um foto-detector à medida que a sonda faz a varredura da superfície da amostra. A variação do sinal no detector é convertido por um computador em informação de variação de altura e assim é possível construir um mapa de topografia da superfície da amostra. Na Fig. 2.15(b) é mostrado um esquema ilustrando os componentes responsáveis pela aquisição e conversão do sinal de topografia.

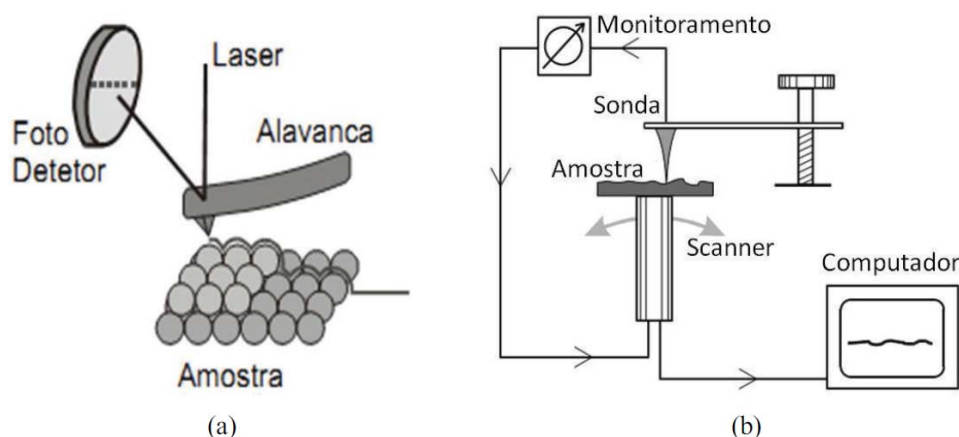


Figura 2.15: (a) Componentes responsáveis pelo funcionamento das medidas de AFM. (b) Esquema ilustrando a aquisição e conversão do sinal de topografia. Figura retirada da ref. [Fontes06].

Dependendo da distância entre a sonda e a amostra, as forças de interação podem ser atrativas ou repulsivas. Três modos de operação podem ser utilizados dependendo do caráter da interação: Modo Contato, com interação repulsiva entre a sonda e a amostra; modo Não-Contato, interação atrativa; e modo Contato Intermitente, sendo o regime ora atrativo, ora repulsivo. Cada modo deve ser utilizado de acordo com as características da superfície e as propriedades que se quer analisar. Nesse trabalho utilizamos o modo contato intermitente, pois materiais orgânicos podem ser removidos com facilidade durante a realização de medidas no modo contato.

Capítulo 3

Estudo do derretimento de ácidos fosfônicos auto-organizados

Neste capítulo será apresentado o trabalho desenvolvido em amostras de multicamadas auto-organizadas de ácidos fosfônicos. As moléculas orgânicas se empacotam formando domínios com ordem posicional de longo alcance. Domínios com diferentes fases (empacotamentos) coexistem no mesmo sistema (amostra). A evolução do ordenamento de multicamadas de ácidos fosfônicos em função da temperatura foi estudada em detalhe com o intuito de investigar transições de fase em multicamadas orgânicas compostas por um único tipo de molécula. Duas moléculas de ácidos fosfônicos com diferentes tamanhos de cadeia carbônica foram estudadas para avaliar a importância do comprimento da cadeia no processo de transição de fase. No entanto, como será discutido na segunda parte deste capítulo, observamos que as modificações no processo observado (derretimento) estão relacionadas a configurações de ordenamento das moléculas orgânicas e não ao comprimento da cadeia carboxílica. Este estudo aponta para importantes desenvolvimentos futuros já que este tipo de molécula é muito utilizada em dispositivos eletrônicos como transistores. Além disso, o conhecimento da evolução do ordenamento em função da temperatura é indispensável para o bom funcionamento desses dispositivos.

Abordamos inicialmente o derretimento do gelo, considerado um sistema modelo, e a importância das interfaces e da superfície próximo à temperatura de derretimento, que é um tipo de transição de fase de primeira ordem. O estudo do derretimento do gelo é utilizado como modelo para outros sistemas que apresentam comportamento similar próximo à temperatura de derretimento.

3.1 Derretimento do gelo

O fenômeno de derretimento (*melting*) tem despertado historicamente o interesse de diversas comunidades científicas [Dash99]. Estudos de investigação de derretimento têm sido realizados em sistemas de compostos inorgânicos em condição de volume (*bulk*), além

de superfícies e interfaces [Lied94, Engemann04]. Sistemas orgânicos também têm sido investigados e revelam que em algumas condições particulares, a espessura do filme e a quantidade de camadas de moléculas empilhadas afetam fortemente a ocorrência de transições de fase [Fontana99, Mukhopadhyay04, Angelescu, Wildes11].

O derretimento do gelo foi intensivamente estudado e é utilizado como modelo para entender a importância das interações moleculares nas interfaces e superfície do cristal próximo à temperatura de derretimento [Lied94, Rühm03, Engemann04]. Esse sistema foi escolhido porque embora outros materiais também apresentem o fenômeno de indução superficial de derretimento, no caso do gelo, esse fenômeno é bastante pronunciado.

A transição de um material inicialmente em estado sólido para líquido é determinada pela perda de ordem de longo alcance entre as moléculas que compõem o sistema. O derretimento de um sólido volumétrico (*bulk*) é tipicamente uma transição de primeira ordem, em que a transição de sólido para líquido em uma pressão fixa ocorre a uma dada temperatura seguindo a regra de fase de Gibbs [Sinha88]. Segundo esta regra o número de fases P de um sistema é igual ao número de componentes C menos o número de graus de liberdade F mais 2, ou seja, $P = C - F + 2$. No caso de um sistema composto de $C = 1$ teremos que $P = 3 - F$. Isso significa que se o sistema está em uma única fase (dita sólida) com $P = 1$ apenas duas variáveis podem ser modificadas (ex, para $F = 2$, temperatura e pressão). Entretanto, se duas fases coexistem (ex. sólido e líquido) $P = 2$, portanto $F = 1$, apenas um grau de liberdade (temperatura ou pressão) pode ser variado. Nesse cenário, para uma condição de pressão fixa as duas fases irão coexistir apenas em uma única temperatura. Essa regra de fase não proíbe, entretanto, a possibilidade de derretimento na borda de domínios ou superfícies (também conhecido como pré-derretimento), desde que a tensão de superfície do sistema seja considerada.

Conforme apresentado por Engemann e co-autores [Engemann04], para estudar as modificações causadas pela presença de interfaces no derretimento do gelo foi construído um sistema composto de um cristal de gelo de alta pureza sobre uma camada de óxido de silício (SiO_2), conforme mostrado na Figura 3.1. Esse sistema foi escolhido para servir como modelo de uma situação real da natureza em que o gelo se deposita sobre uma rocha. Para temperaturas próximas à temperatura de derretimento foi observada a presença de uma camada de gelo derretida, chamada de quase-líquida entre as interfaces gelo/ SiO_2 . O nome quase-líquida deve-se ao fato que esse material não é água nem gelo, e sim, um estado intermediário de super resfriamento da água [Lied94].

Na ref. [Lied94] a variação da espessura da camada quase-líquida em função do aquecimento e resfriamento do sistema apresentado é acompanhado através de medidas de refletividade de raio X. Para temperaturas (T) da amostra próximas À temperatura de

derretimento (T_m) foi observado o aumento na espessura (d) da camada quase-líquida, seguindo uma lei logarítmica do tipo $d \sim 1/\ln(T - T_m)$.

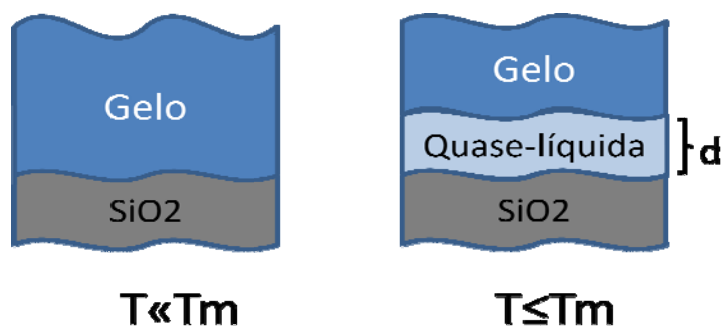


Figura 3.1: Sistema montado para estudar modificações no derretimento do gelo causadas pela presença de interfaces. Para temperaturas próximas à temperatura de derretimento (T_m) foi observada a presença de uma camada chamada de quase-líquida.

O entendimento deste caso abre diversas opções de estudo para outros tipos de sistemas que apresentam modificações estruturais próximos a temperatura de derretimento iniciadas nas regiões superficiais ou de interface.

3.2 Multicamadas de ácidos fosfônicos

3.2.1 Auto-organização de multicamadas de ácidos fosfônicos

Moléculas anfífilas têm sido intensivamente estudadas nas últimas décadas devido à grande quantidade de possíveis aplicações em diversas áreas de conhecimento. Sua capacidade de auto-organização possibilita a fabricação de estruturas ordenadas com ordem de longo alcance, boa cobertura do substrato e controle da espessura [Pauli12]. Modificações e funcionalizações de superfícies podem ser obtidas através do revestimento com moléculas orgânicas específicas [Barrett09, Kopnov10, Su11, Gomes11]. Além disso, sistemas orgânicos auto-estruturados têm sido usados na fabricação de dispositivos ópticos e eletrônicos [Klauk10, Fukuda09, Sharma08, Bardecker08] ou ainda na fabricação de adesivos e colas [Maxisch11]. Além disso, esse sistema pode ser usado como modelo para o estudo das interações de ácidos graxos, sendo que a estrutura pode variar desde micelas até filmes finos que são compatíveis com membranas celulares [Fabre12].

O derretimento de multicamadas de moléculas fosfônicas com dois diferentes comprimentos da cadeia carbônica foi estudado neste trabalho. Outros grupos estudaram o comportamento de transição de pré-derretimento (*premelting*) para ácidos graxos e seus resultados apontam para uma independência desse comportamento em relação ao tamanho

da cadeia carbônica [Barman06]. Alguns estudos do derretimento de moléculas com distintas morfologias e tamanhos de cadeia podem ser encontrados nas refs. [Maeda00, Fragiadakis11].

Dois ácidos fosfônicos com diferentes comprimentos da cadeia carbônica foram investigados – ácido Octadecilfosfônico (OPA) com moléculas de 25 Å de comprimento e ácido Octilfosfônico (OcPA) que tem moléculas com comprimento de 13 Å. As amostras foram preparadas usando uma solução com concentração de 5 mM de moléculas de OPA (ou OcPA) diluídas em etanol. Com o auxílio de uma pipeta micrométrica, a solução foi gotejada, em montantes de 1 µl, sobre um substrato de silício (100) com camada de óxido nativo (SiO₂). O solvente foi evaporado com o auxílio de um fluxo suave de nitrogênio ultra puro. A quantidade total de material depositado foi de 4 µl para o OPA e 9 µl para as amostras de OcPA. Como já discutido em trabalhos anteriores [Fontes03, Nie02, Nie08], o procedimento adotado aqui resulta na formação de bicamadas empilhadas das moléculas estudadas: OPA e OcPA.

Na Fig. 3.2(a) vemos uma imagem de AFM de multicamadas de OPA. A Fig. 3.2 (c) apresenta um perfil de altura ao longo da linha pontilhada marcada na imagem de AFM. O perfil de topografia mostra a presença de camadas de 50 Å de altura relacionada com a altura de uma bicamada de OPA com moléculas alinhadas perpendicularmente à superfície do substrato. A imagem de AFM para a amostra de OcPA é mostrada na Fig. 3.2(b); o perfil de topografia [Fig. 3.2(d)] revela a presença de degraus de 21,4 Å que correspondem a bicamadas inclinadas, formando um ângulo de 34° em relação à direção normal do substrato [Pauli12].

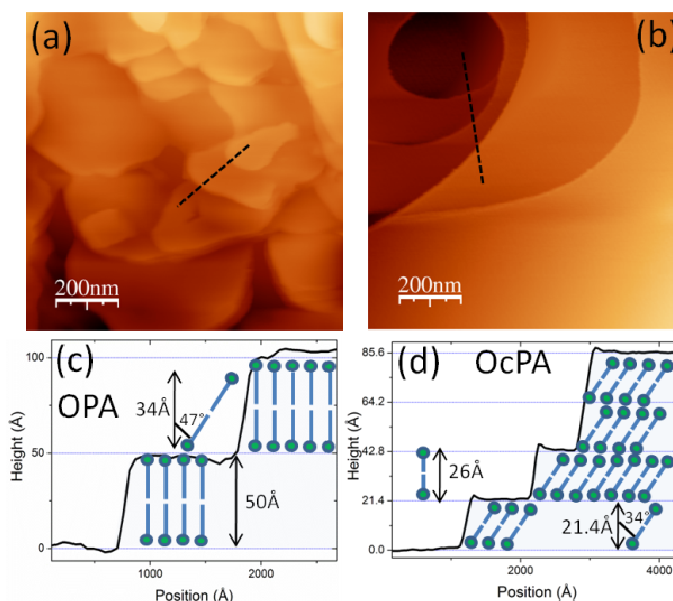


Figura 3.2: Imagens de AFM de multicamadas de (a) OPA e (b) OcPA. Em (c) e (d) os perfis de altura ao longo da linha pontilhada marcada nas figuras principais.

Medidas de AFM fornecem somente informações do empacotamento lamelar superficial das moléculas, dessa forma, se faz necessário a utilização de uma técnica que permita investigar o ordenamento do material como um todo (volume e superfície). Medidas de difração de raios X (DRX), discutidas no Capítulo 2, foram realizadas na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) usando energia fixa de 8,00 keV. Na Fig. 3.3 mostramos medidas de difração para os dois ácidos fosfônicos estudados neste trabalho; além disso, ajustes teóricos obtidos utilizando um modelo cinemático (descrito a seguir) também podem ser observados [Pauli12]. A intensidade da curva de difração é apresentada em função do vetor transferência de momento $q_z = (4\pi/\lambda) \sin(2\theta/2)$. A intensidade de difração simulada é obtida utilizando a equação descrita abaixo:

$$I(q_z) \propto \sum_{n=1}^N V_n \left| \sum_{m=1}^{Nl} \sum_{j=1}^{Na} f_j \exp(iq(r_j + md_n)) \right|^2 \frac{\exp(-(\sigma q_z)^2)}{q_z^2}, \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde Na é o número de átomos dentro de cada molécula, r_j é a posição do átomo j na molécula, Nl o número de bicamadas ordenadas coerentemente em um domínio com uma dada configuração, d_n é a espessura de uma bicamada e σ é a rugosidade interfacial média entre as bicamadas orgânicas dentro da estrutura. A intensidade final neste modelo é dada pela soma incoerente das intensidades das periodicidades que coexistem, onde cada família de periodicidade tem uma fração de volume V_n (sendo $\sum_n[V_n] = 1$). O parâmetro f_j é o fator de espalhamento atômico para o grupo de átomos na posição j . O número de bicamadas empilhadas (Nl na Eq. 3.1) em nossas amostras de multicamadas de ácidos fosfônicos foi determinado como 30 para uma grande faixa de temperatura. Desta forma os empilhamentos perpendiculares ao plano do substrato teriam espessuras variando de 600 Å a 1500 Å, dependendo do tipo da molécula e do empacotamento (projeção fora do plano).

Ajustes realizados utilizando a Eq. 3.1 revelam a presença de três periodicidades relacionadas a diferentes ângulos de inclinação das moléculas ordenadas. Para as moléculas de OPA as periodicidades encontradas foram: $d_1 = 50$ Å que representa a configuração de bicamada ordenada com o eixo longo da molécula disposto perpendicularmente ao plano do substrato, periodicidade $d_2 = 48,9$ Å relacionada com a bicamada inclinada por um ângulo de 12° em relação à normal ao substrato e $d_3 = 34$ Å que corresponde a uma periodicidade em que as moléculas ordenam-se inclinadas de 47° em relação à normal. A fração de volume relativo de cada periodicidade foi obtida como $V_1 = 0,890(3)$, $V_2 = 0,050(1)$ e $V_3 = 0,060(1)$. Nesse trabalho, estudamos o derretimento de duas principais periodicidades, 50 Å e 34 Å (que serão aqui denominadas de perpendicular

e inclinada, respectivamente). A fase minoritária (V2) apresenta derretimento a uma temperatura mais baixa e parece ser metaestável.

Para multicamadas de OcPA, cujo padrão de difração é visto na Fig. 3.3(b), três diferentes periodicidades também foram encontradas. A periodicidade $d_1 = 25,9 \text{ \AA}$ que corresponde ao empacotamento de bicamadas com moléculas orientadas perpendicularmente ao substrato; a configuração d_2 que apresenta periodicidade de $24,8 \text{ \AA}$ e refere-se à moléculas inclinadas de 17° em relação à normal e a configuração $d_3 = 21,5 \text{ \AA}$, na qual as moléculas estão inclinadas de 34° em relação à normal. Os volumes relativos obtidos nas multicamadas de OcPA foram $V_1 = 0,008(1)$, $V_2 = 0,062(1)$ e $V_3 = 0,930(3)$. As principais periodicidades $24,8 \text{ \AA}$ e $21,5 \text{ \AA}$ foram analisadas nesse trabalho (elas também são mencionadas no texto como configuração perpendicular e inclinada, respectivamente).

Medidas utilizando difração de raio X dispersiva em energia (EDX) foram utilizadas para acompanhar de forma precisa a evolução do ordenamento em função da temperatura. Apesar de fornecer menor resolução angular, a técnica de EDX possibilita a aquisição de medidas em um curto intervalo de tempo favorecendo o acompanhamento das modificações estruturais em função da temperatura. O trabalho sobre o estudo da evolução dos ácidos fosfônicos através da técnica de EDX está descrito na ref. [Pauli12b].

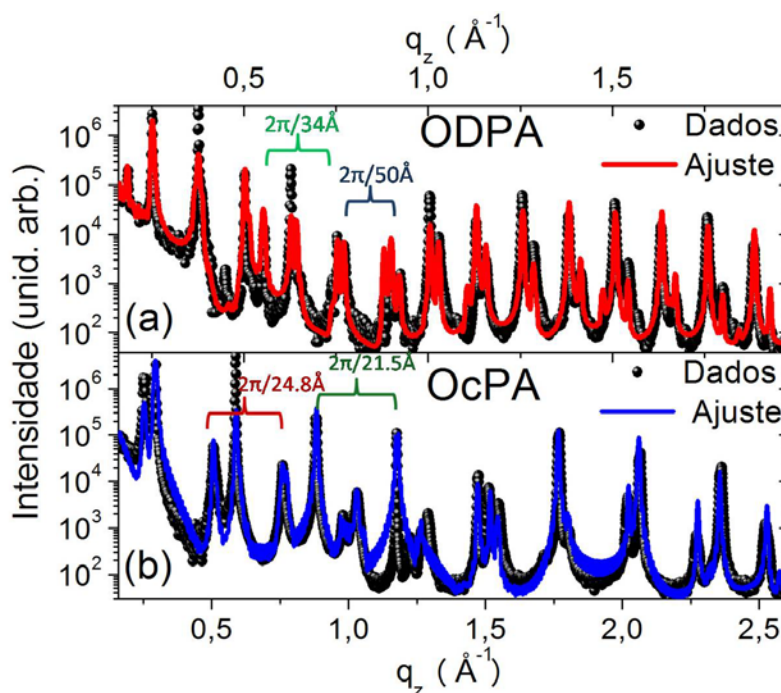


Figura 3.3: Medidas de difração de raios X (pontos) e ajustes (linhas sólidas) para multicamadas de (a) OPA e (b) OcPA. Figura retirada da ref. [Pauli14a].

Na Fig. 3.4(a) são vistas algumas medidas de EDX realizadas em diferentes temperaturas para multicamadas de OPA. As medidas foram realizadas com passos de

temperatura de 0,3 °C variando-se a temperatura entre a temperatura ambiente (25 °C) e 103 °C, totalizando 260 aquisições de 50 s cada (com intervalo de termalização de 60 s). A amostra foi mantida em atmosfera de nitrogênio e posicionada em uma condição fixa $\theta = 2,5^\circ$, $2\theta = 5^\circ$. Para as amostras de multicamadas de OcPA, cujas medidas são vistas na Fig. 3.4(b), foram utilizados dois passos de temperatura: de 45 °C a 75 °C em passos de 0,8 °C e de 75 °C a 100 °C em passos de 0,1 °C, totalizando 312 aquisições. A configuração de medida foi mantida fixa com a amostra posicionada em $\theta = 3,5^\circ$, $2\theta = 7^\circ$.

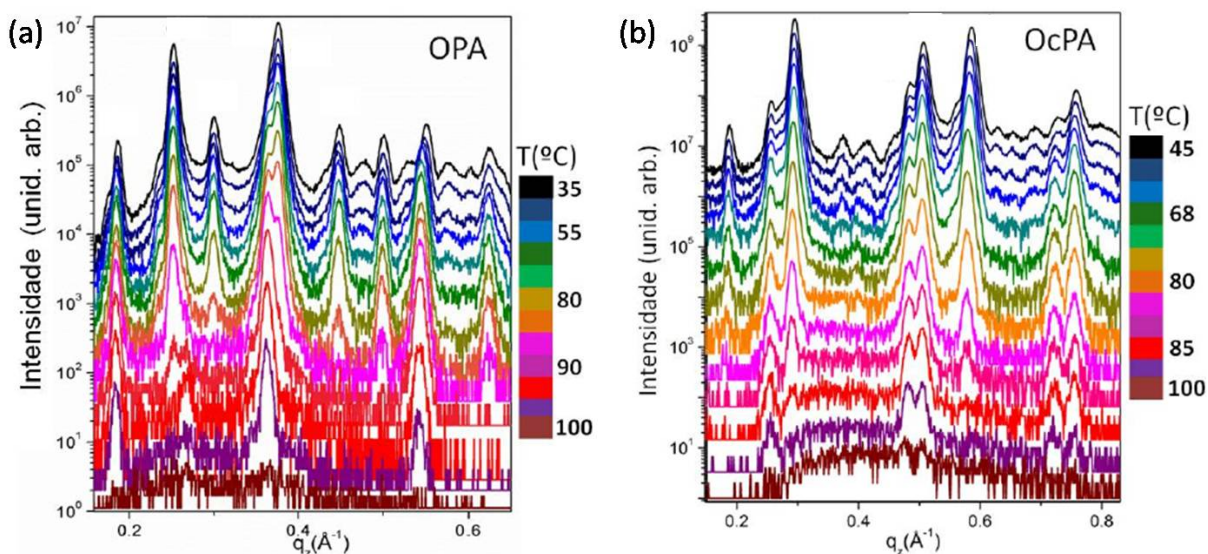


Figura 3.4: Medidas de EDX para multicamadas de (a) OPA e (b) OcPA em função da temperatura. As curvas foram deslocadas para melhorar a visualização. Figura retirada da ref. [Pauli12b]

A área abaixo dos picos de difração obtidos por EDX fornece informações sobre a evolução do volume relativo de cada configuração de ordenamento lamelar. Dessa forma, analisando a área integrada em função da temperatura podemos entender as modificações estruturais sofridas pelos ácidos fosfônicos. Agrupando os dados do volume relativo das configurações lamelares com informações obtidas através da técnica de espalhamento de raios X a alto ângulo (WAXS), que fornecem informações sobre o ordenamento das moléculas na direção paralela ao plano do substrato, podemos construir um diagrama de fases dessas configurações. Nas Figs 3.5(a) e (b) são vistos os diagramas de fase para as moléculas de OPA e OcPA, respectivamente (para detalhes ver ref. [Pauli12a]).

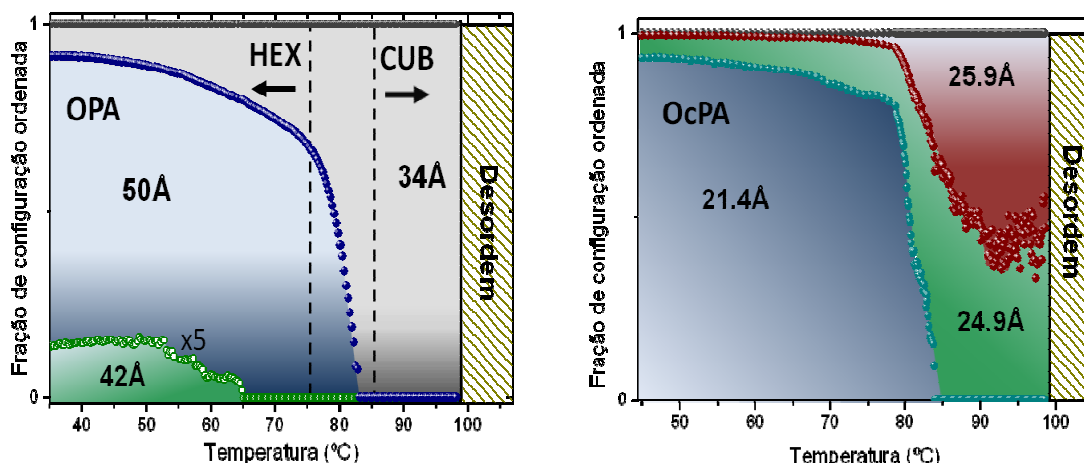


Figura 3.5: Diagramas de fase ilustrando a evolução do ordenamento lamelar e planar das bicamadas de OPA e OcPA, respectivamente, em função da temperatura. Para as moléculas de OPA, a configuração vertical (50 Å) é predominante a baixa temperatura e a configuração inclinada (34 Å) é mais estável em temperaturas mais altas. Para o OcPA, a configuração inclinada (21,4 Å) é predominante para temperaturas baixas enquanto as configurações com menor ângulo de inclinação são mais estáveis a altas temperaturas.

3.2.2 Derretimento de ácidos fosfônicos

Em amostras de multicamadas de OPA a configuração inclinada (34 Å) é termicamente mais estável em relação à orientação perpendicular. Por outro lado, nas amostras de OcPA, moléculas com a cadeia carbônica menor, a configuração mais estável é a com menor ângulo de inclinação. A evolução térmica do empacotamento lamelar não apresenta nenhuma evidência de redistribuição de material entre as diferentes configurações ordenadas.

Com o objetivo de determinar a evolução do tamanho dos domínios de ordenamento de cada uma das fases das moléculas fosfônicas, medidas de difração difusa de raios X foram analisadas nas proximidades de picos de Bragg. Além do comprimento de correlação, foi possível determinar a rugosidade interfacial (entre domínios), o expoente de rugosidade interfacial e inferir a ocorrência de pré-derretimento nas moléculas de ácidos fosfônicos.

Seguindo o formalismo de Sinha e co-autores [Sinha88] e Geer e co-autores [Geer93, Shashidhar00] o fator de estrutura do espalhamento difuso é dado por:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{q_z^2} F(q_z) \left[G(q_z) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\sigma^2 q_z^2)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-n(|x|/\xi)^{2h}} e^{-iq_x x} \right], \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde $G(q_z)$ é uma função gaussiana centrada na posição do pico (para compensar a intensidade da refletividade especular para valores de q_x abaixo de $0,0003 \text{ \AA}^{-1}$), σ é a rugosidade média (rms) entre as camadas, ξ é um comprimento de correlação entre as

camadas paralelas à superfície (tamanho do domínio) e h o expoente de rugosidade interfacial [Geer93]. De acordo com Sinha e co-autores h fornece a dimensão fractal D de uma superfície ou interface, dada por $D = 3 - h$ [Sinha88]. Dessa forma, valores que se aproximam de 1 são esperados para interfaces lisas bidimensionais enquanto valores próximos de zero apontam para a presença de interfaces com alta rugosidade.

Em todos os ajustes realizados usando a Eq. 3.2, o parâmetro de rugosidade (σ) foi mantido fixo. O valor de σ foi obtido dos ajustes das varreduras longitudinais θ - 2θ (Fig. 3.3). Assim, apenas ξ e h foram variados, conduzindo a um confiável procedimento de análise de dados. Perfis assimétricos foram observados experimentalmente como vistos nas Figs. 3.6(a, b) e 3.7(a, b). Esse efeito surge para valores pequenos de q_z nos picos investigados devido a mudanças na iluminação da amostra sob um ângulo positivo ou negativo em relação à condição de Bragg. Assim, incluímos uma correção de iluminação no modelo que pode ser observada nos ajustes que serão discutidos nos próximos parágrafos.

Os resultados dos ajustes observados a temperatura de 313 K para picos de Bragg correspondendo a duas configurações de bicamadas de OPA com moléculas ordenadas verticalmente ou inclinadas são vistos nas Fig. 3.6(a) e 3.6(b), respectivamente, com $\sigma = 1,1 \text{ \AA}$ fixo. Ajustes similares aos perfis dos picos mostrados em (a, b) foram obtidos para cada temperatura investigada e são representados em um gráfico log-log para diferentes temperaturas, em 3.6(c) para um pico de difração referente à configuração vertical e em 3.6(d) para um pico referente à configuração inclinada. Por meio dos ajustes mostrados nas Figs. 3.6(c) e 3.6(d) é possível a obtenção dos parâmetros ξ e h . A variação de ξ modifica o ajuste aumentando/diminuindo a diferença de intensidade observada para valores de baixo e alto $q_{//}$. Por outro lado, valores de h afetam principalmente o decaimento do ajuste de $q_{//}$ (fazendo este mais ou menos pronunciado), resultando em diferentes inflexões à medida que distancia-se da condição de Bragg.

Resultados similares, obtidos para multicamadas de OcPA são vistos na Fig. 3.7. A Fig. 3.7(a) mostra uma varredura de $q_{//}$ em $T = 305 \text{ K}$ para um pico posicionado em $q_z = 0,507 \text{ \AA}^{-1}$ relacionado à configuração vertical enquanto a Fig. 3.7(b) mostra uma varredura similar em um pico relacionado ao empacotamento inclinado de bicamadas em $q_z = 0,589 \text{ \AA}^{-1}$. Ajustes para várias temperaturas, com $\sigma = 1,2 \text{ \AA}$, são vistos nas Figs. 3.7(c) e 3.7(d) para a mesma posição do espaço recíproco de (a-b), respectivamente. O comportamento dos parâmetros de correlação extraídos dos ajustes das Figs. 3.6 e 3.7 são discutidos nas próximas páginas.

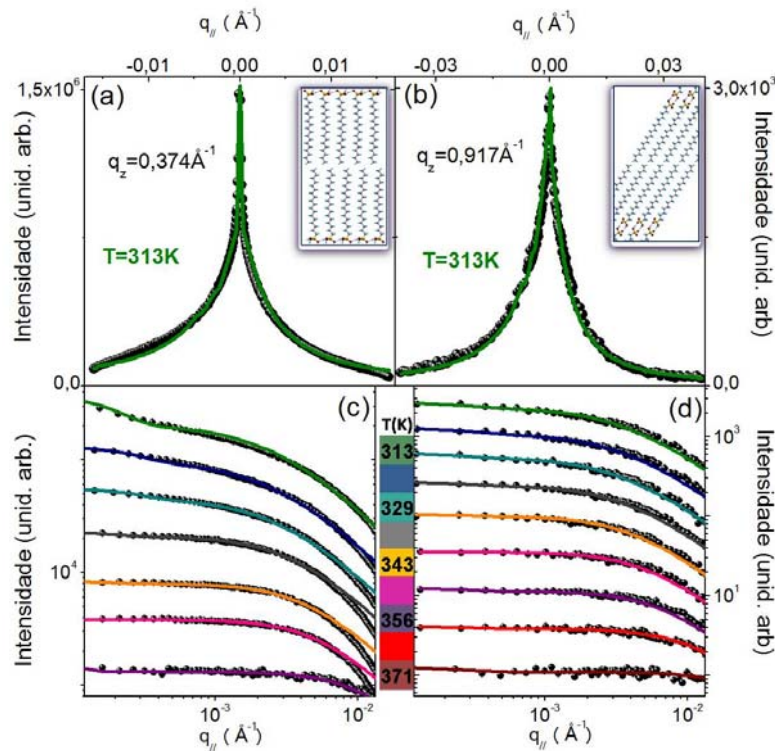


Figura 3.6: Varreduras transversais em multicamadas de OPA realizadas em torno dos picos (a) $q_z = 0,374 \text{ \AA}^{-1}$ (configuração vertical da bicamada) e (b) $q_z = 0,917 \text{ \AA}^{-1}$ (configuração inclinada da bicamada). Os insets de (a, b) mostram representações gráficas das configurações de ordem lamelar. (c) e (d) mostram ajustes para picos representados em (a) e (b), respectivamente, para diferentes temperaturas em um gráfico com eixos em escala logarítmica. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

Distintas configurações de empacotamento estudadas para multicamadas de OPA e OcPA exibem diferentes temperaturas de derretimento (o comportamento de pré-derretimento será discutido posteriormente). A temperatura de derretimento da configuração vertical de OPA [Fig. 3.6(c)] é $T_m = 356 \text{ K}$. Para a configuração inclinada [Fig. 3.6(d)], termicamente mais estável, a ordem lamelar permanece até $T_m = 371 \text{ K}$. Em multicamadas de OcPA, a configuração vertical é mais estável [Fig. 3.7(c)], apresentando $T_m = 371 \text{ K}$ enquanto a temperatura de derretimento para a configuração inclinada é $T_m = 357 \text{ K}$ [Fig. 3.7(d)].

A largura das varreduras transversais pode variar se o tamanho do domínio ordenado for semelhante ao comprimento de coerência da fonte de raios X. Esse fenômeno foi estudado por fontes de raios X de laboratório por Stömer e Pietsch [Stömm96], em que foi verificada a variação de largura do pico em função da posição no espaço recíproco quando o comprimento coerente da fonte é aproximadamente igual ao tamanho do domínio. Em nosso caso, o uso de radiação síncrotron com comprimento coerente muito maior que o tamanho de domínio e com um setup com grande resolução em espaço recíproco possibilitou condições experimentais que minimizam ou excluem tal possibilidade.

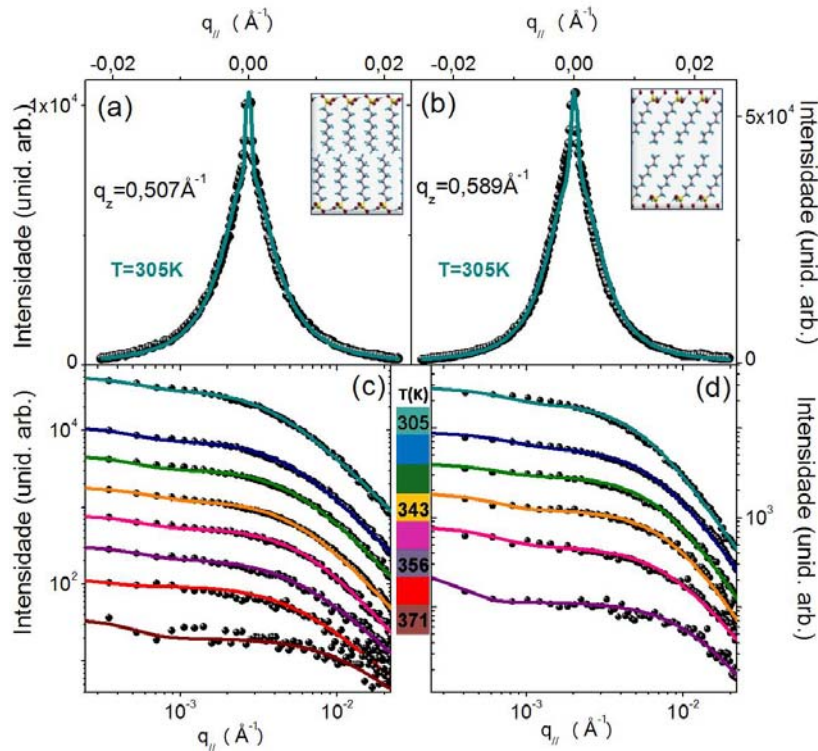


Figura 3.7: Varreduras transversais para multicamadas de OcPA realizadas nos picos posicionados em (a) $q_z = 0,507 \text{ \AA}^{-1}$ (configuração vertical de bicamadas) e (b) $q_z = 0,589 \text{ \AA}^{-1}$ (configuração inclinada de bicamadas). Os insets de (a, b) mostram representações gráficas de configurações de ordenamento lamelar. (c) e (d) mostram ajustes em um gráfico com eixos logarítmicos para diferentes temperaturas (as curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização).

Até aqui mostramos apenas as análises que permitem extrair os parâmetros ξ e h dos picos escolhidos de cada tipo de empacotamento dos ácidos fosfônicos. Uma questão que pode surgir é se o modelo de Geer e co-autores [Geer93] é válido para descrever as curvas mostradas nas Figs. 3.6 e 3.7 de maneira robusta. Além disso, os valores de ξ e h em nosso modelo podem também ser utilizados para excluir a existência de limitações devido ao comprimento de coerência. Na Fig. 3.8, dados experimentais obtidos de multicamadas de OPA e OcPA em diferentes condições de Bragg para cada tipo de configuração de empacotamento e para duas temperaturas – 48 °C e 79 °C – são vistos. Em todos os casos os dados foram ajustados com a Eq. 3.2. No painel superior podemos observar dados experimentais (pontos) e ajustes (linhas sólidas) para o espalhamento difuso de um pico de ordenamento vertical e outro inclinado de baixo índice e um de alto índice para multicamadas de OPA. Para cada temperatura, os mesmos valores de ξ e h foram obtidos pelo procedimento de ajuste, independente da ordem de superestrutura do pico (também mostrada na figura). Para altas temperaturas, como ilustrado pelos dados na Fig. 3.8, o comportamento do espalhamento difuso muda, assim são necessários diferentes

valores dos parâmetros para realizar o ajuste. Entretanto, embora a dependência com a temperatura de ξ e h exista, modificações nos valores desses parâmetros de acordo com a posição no espaço recíproco não foram observados. Os painéis inferiores da Fig. 3.8 mostram dados similares para multicamadas de OcPA.

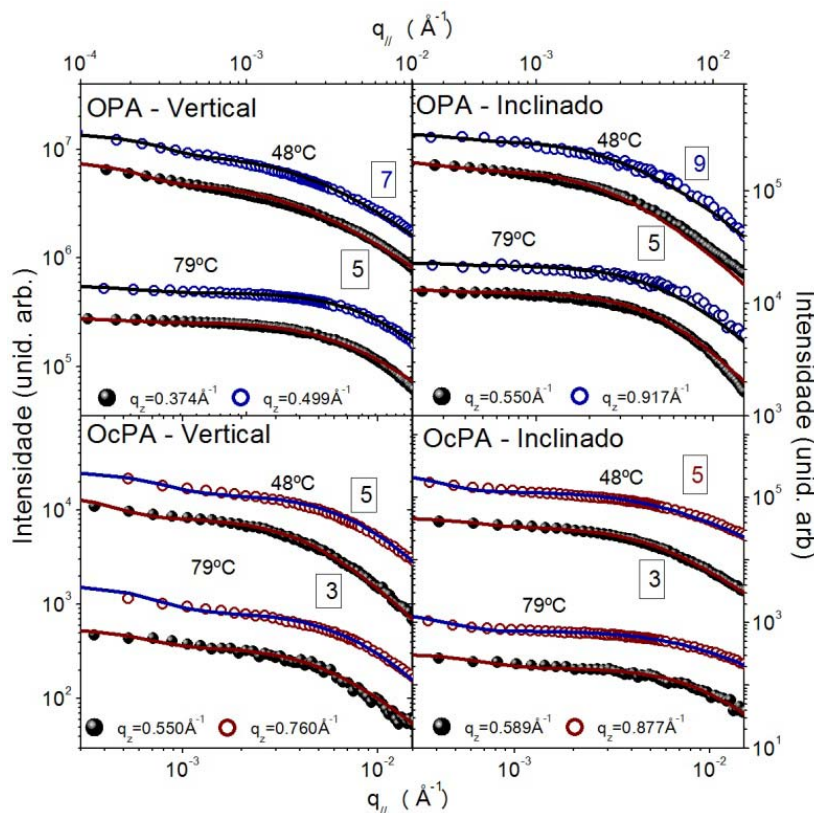


Figura 3.8: Painéis superiores: Dados experimentais (pontos) e ajustes (linhas sólidas) usando a Eq. 3.2 para diferentes picos de Bragg de multicamadas de OPA e diferentes configurações de empacotamento para duas temperaturas (48 °C e 79 °C). Painéis inferiores: dados similares e ajustes para multicamadas de OcPA. Os painéis da esquerda referem-se ao empacotamento vertical enquanto os painéis da direita mostram os dados para o empacotamento inclinado. Para cada temperatura e empacotamento os parâmetros ξ e h usados são os mesmos, mostrando que as análises independem da posição do espaço recíproco.

Embora o comprimento da cadeia carbônica seja diferente para os dois ácidos, a expansão térmica na direção fora do plano apresenta tendência similar. O empacotamento molecular em ácidos fosfônicos pode ser entendido como uma competição energética entre ligações de hidrogênio (HB), presentes nas cabeças fosfônicas [Pauli12] e interações de van der Waals (vdW) entre as cadeias carbônicas que podem conduzir a um intertravamento dos grupos CH_2 [Pauli12, Barrena99].

Ajustes das medidas de difração das varreduras longitudinais θ - 2θ foram realizados para uma série de temperaturas para os dois ácidos fosfônicos estudados nesse trabalho. A posição dos picos na curva de difração foi utilizada para calcular a evolução da espessura lamelar (espaçamento das bicamadas) em função da temperatura. A Fig. 3.9 mostra estes

resultados para as configurações verticais e inclinadas em multicamadas de OPA e OcPA. O coeficiente de expansão térmica α para uma dada configuração de bicamada pode ser calculado como $\alpha = \Delta L / (L_0 \Delta T)$, onde L_0 é a espessura da bicamada na temperatura de referência, ΔL a variação de espessura e ΔT o intervalo de temperatura. No caso das configurações inclinadas, as interações HB e vdW estão presentes e sua influência contínua em ambas as multicamadas de moléculas conduzem para uma expansão linear das bicamadas no intervalo de temperatura observado. Embora os valores de α sejam diferentes, podem ser melhor compreendidos considerando a inclinação da camada e a projeção do comprimento da molécula ao longo da direção fora do plano. Assim, considerando a razão entre a projeção das moléculas fora do plano e os valores de α como uma expansão térmica renormalizada ao longo do eixo longitudinal da molécula, dilatações similares foram encontradas para OPA e OcPA (Fig. 3.9).

A configuração vertical de ambos os ácidos mostra um comportamento bem distinto. A expansão térmica é medida até $T/T_m = 0,88$. Para temperaturas mais altas nenhuma mudança no espaçamento das bicamadas foi observada. Nesse tipo de configuração, as interações HB das cabeças fosfônicas prevalecem sobre as interações de vdW das cadeias carbônicas.

O comportamento observado é compatível com o fenômeno de pré-derretimento conforme descrito na ref. [Rühm03]. Nesse intervalo de temperatura mudanças no parâmetro de rede no plano acontecem. Nos insets no painel superior da Fig. 3.9 mostramos o parâmetro de rede no plano (d) para multicamadas de OPA obtido através de medidas de WAXS. O aumento contínuo no parâmetro de rede no plano em função da temperatura reforça a existência de um cenário de pré-derretimento. O parâmetro de rede no plano não pode ser obtido para multicamadas de OcPA pois nessa molécula provavelmente existe um estado de maior desordem no plano e o sinal de WAXS não é medido para a quantidade de material e método de crescimento das multicamadas utilizados aqui [Pauli12]. Dados as similaridades dos dois sistemas, nós podemos assumir que o pré-derretimento ocorre em multicamadas de ambas as moléculas para configurações de ordenamento vertical.

O coeficiente α obtido para as configurações verticais não pôde ser quantitativamente comparado com os valores obtidos para as configurações inclinadas devido ao pequeno número de pontos. Entretanto, podemos inferir durante o intervalo de temperatura onde a expansão é observada que a razão entre a projeção das moléculas fora do plano e os valores de α são similares para os empacotamentos vertical e inclinado nas moléculas de OPA. Esse resultado é um indicador de que a dilatação térmica é independente das interações molécula-molécula e pode ser descrita como a expansão linear de moléculas individuais. A descontinuidade da expansão térmica para configurações

verticais pode ser devido à forte interação HB (cabeça-cabeça) em relação à interação de vdW, indicada pela dilatação no plano da fase inclinada de OPA.

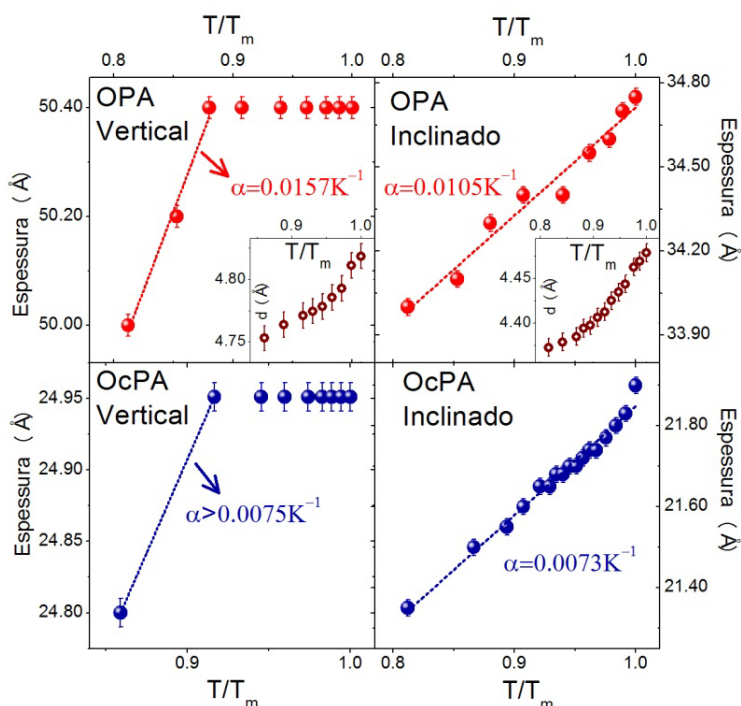


Figura 3.9: Evolução do espaçamento lamelar das bicamadas para OPA (painéis superiores) e OcPA (painéis inferiores) em função da temperatura. A configuração vertical exhibe o comportamento de pré-derretimento antes da temperatura de derretimento ser alcançada. Os insets no painel superior mostram a evolução do parâmetro de rede no plano em função da temperatura para multicamadas de OPA.

A evolução dos parâmetros ξ e h para multicamadas de OPA é vista na Fig. 3.10, enquanto dados similares extraídos de multicamadas de OcPA estão expostos na Fig. 3.11. A tendência geral de ξ para todas as moléculas e configurações é compatível com um comprimento de correlação entre camadas quase constante para uma ampla faixa de temperatura seguido de uma queda brusca próximo a $T/T_m = 0,95$. Por outro lado, valores de h extraídos dos ajustes mostram um pequeno aumento no expoente de rugosidade para multicamadas de OPA para $T/T_m > 0,90$ enquanto uma redução dos valores de h é observada para multicamadas de OcPA em temperaturas próximas à temperatura de derretimento.

O comportamento descrito acima mostra que, à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de derretimento, a superfície das multicamadas de OPA torna-se mais lisa, enquanto a superfície do OcPA torna-se mais rugosa. Isso indica que para o OcPA a cadeia de CH_2 pode perder registro dentro de cada lamela mas a interação entre cabeças, muito mais forte, é mantida. No caso do OPA a cadeia carbônica é mais comprida e as interações de cauda são mediadas através de uma grande área de contato que estabiliza a estrutura no plano.

O fenômeno de pré-derretimento exibe um comportamento que segue uma lei de potência do tipo $\xi(T) = C_0 \cdot |T - T_m|^\phi$ próximo à temperatura de derretimento. Em resumo, quanto menor for o expoente ϕ maior é o intervalo de temperatura em que o pré-derretimento é observado. O pré-derretimento para configurações de bicamadas verticais em ambos os ácidos é mais pronunciado que para as fases de bicamadas inclinadas. Tal fato se deve provavelmente ao intertravamento dos grupos CH_2 presentes nas configurações inclinadas [Barrena99] que fornece mais estabilidade para o arranjo molecular. Assim, o expoente de pré-derretimento ϕ fornece medida das interações no plano dentro de cada lamela.

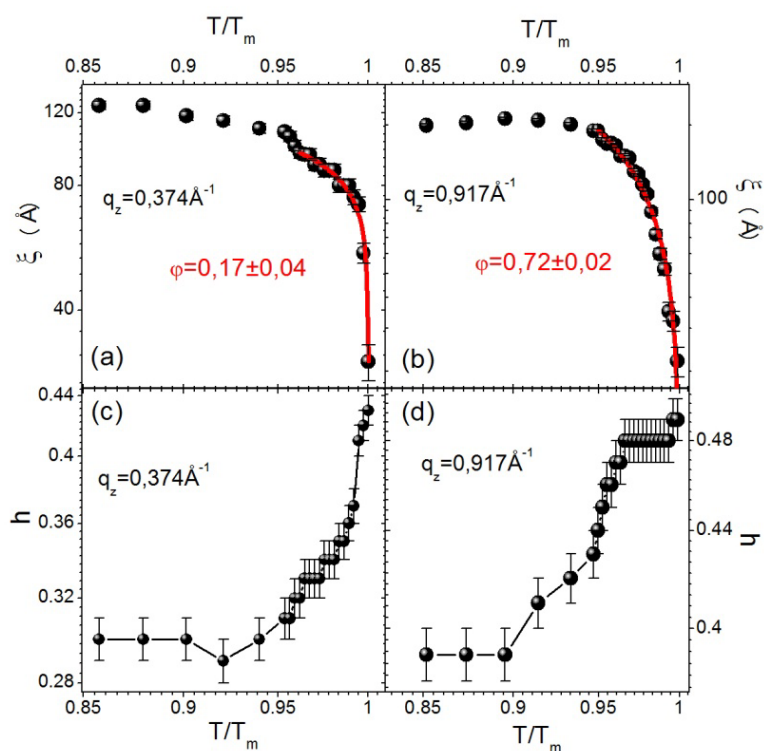


Figura 3.10: Resultados em multicamadas de OPA: comprimento de correlação em função da temperatura para (a) configuração vertical de bicamadas e (b) configuração inclinada. Linhas sólidas próximo a $T/T_m = 1$ são ajustes de lei de potência do tipo $\xi(T) = C_0 \cdot |T - T_m|^\phi$. (c) e (d) mostram o expoente de rugosidade h em função da temperatura para empacotamento vertical e inclinado, respectivamente. Algumas barras de erro podem ser menores que os símbolos.

Para amostras de OPA comprimentos de correlação ξ de 120 Å e 200 Å foram observados a temperatura ambiente em empacotamentos verticais e inclinados, respectivamente. O maior tamanho de domínio obtido para a configuração inclinada está de acordo com a maior estabilidade térmica desse arranjo molecular conforme discutido anteriormente. O ajuste da lei de potência da correlação entre camadas da configuração vertical conduziu a um expoente $\phi = 0,17(4)$ [Fig. 3.10(a)], muito menor que o expoente obtido para a configuração inclinada [$\phi = 0,72(2)$, Fig. 3.10(b)]. Os valores de h encontrados

são similares para cada configuração tanto em magnitude como em comportamento em função da temperatura, variando pouco entre 0,3 ~ 0,4 em temperatura ambiente e 0,44 ~ 0,49 próximo a T_m .

Os altos valores do expoente φ obtidos para multicamadas de OcPA nas Figs. 3.11(a-b) indicam um pré-derretimento mais abrupto. Essas moléculas mais curtas apresentam valores de φ de 0,42(3) e 1,33(2) para configurações verticais e inclinadas, respectivamente, maiores do que os valores correspondentes encontrados para multicamadas de OPA. Este comportamento pode acontecer devido a um menor comprimento da cadeia carbônica e conseqüente redução relativa das interações de vdW (por unidade de volume) em relação às HBs nas cabeças fosfônicas. Grandes tamanhos de domínio em temperatura ambiente também são observados para o empacotamento mais estável das bicamadas verticais. Contrariando os resultados em OPA, valores de h mostram uma pequena queda em módulo para a configuração vertical. Por outro lado, uma variação mais pronunciada é vista para a configuração inclinada próximo a T_m . Isso sugere que para bicamadas inclinadas de OcPA o comportamento de pré-derretimento pode ser mediado por interações ao longo de diferentes lamelas, que é um cenário plausível para moléculas curtas (reduzido espaçamento entre lamelas).

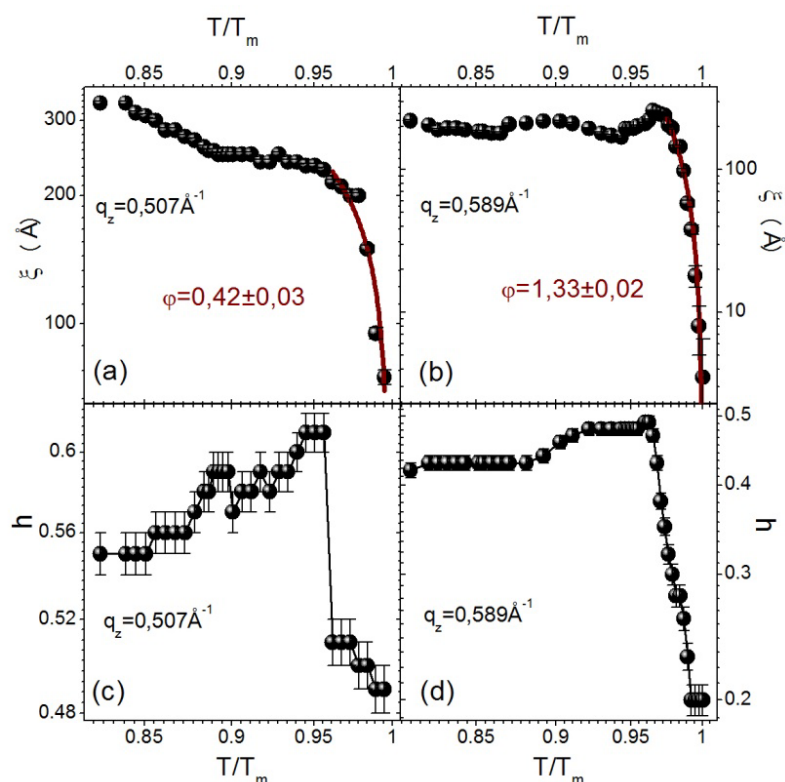


Figura 3.11: Resultados para multicamadas de OcPA: comprimento de correlação ξ em função da temperatura para (a) configuração vertical de bicamadas e (b) configuração inclinada. Linhas sólidas próxima a $T/T_m = 1$ são ajustes de lei de potência. (c) e (d) exibem decaimento de correlação em função da temperatura. Nas figuras acima algumas barras de erro podem ser menores que os símbolos.

Até temperaturas em que as configurações ordenadas são destruídas, o termo da entropia prevalece sobre qualquer possibilidade de estabelecer outro tipo de empacotamento estável. Além disso, as bordas e o tamanho dos domínios podem ser afetados pela temperatura ao longo da evolução do pré-derretimento, como observado pelas mudanças em ξ e h . Em particular, para a configuração inclinada das moléculas de OcPA o fator h apresenta valores que podem ser atribuídos a uma interface bidimensional ($h \sim 0,5$) ou tridimensional ($h \sim 0,2$). Tais mudanças na rugosidade não são devidas a variações na quantidade de moléculas de OcPA inclinadas e sim provavelmente ao fraco intertravamento das cadeias carbônicas curtas, que representam uma pequena barreira de energia em relação à interação cabeça-cabeça. As interações cabeça-cabeça são maximizadas à medida que a interface se torna menos definida, aumentando a relevância da interação de curto alcance entre as cabeças das moléculas em domínios vizinhos (que se torna menor para temperaturas mais altas).

Um cenário geral do pré-derretimento observado para multicamadas de ácidos fosfônicos estudados nesse trabalho é descrito abaixo e explicado no esquema das Figs. 3.12(a-c). Para baixas temperaturas as moléculas de ácidos fosfônicos são ordenadas em lamelas compostas de bicamadas que podem apresentar ordenamento vertical ou inclinado. Enquanto em multicamadas de OPA a fase vertical é a fase dominante na superfície da amostra, fase inclinada de OcPA aparece na superfície [Figs. 3.2(a,b); Fig. 3.12(a)]. Domínios da fase dominante de *bulk* (inclinada para OPA, vertical para OcPA) possuem interfaces com domínios da fase dominante de superfície (vertical em OPA, inclinada em OcPa), dada a suas dimensões finitas nas direções perpendicular e no plano do substrato. Bordas entre domínios com mesma configuração lamelar podem também existir ao longo da direção do plano, assim espalhamento de multicamadas produz anéis de intensidade isotrópicos nas medidas de WAXS (paredes de domínios são representadas por linhas pontilhadas na Fig. 3.12).

Conforme a temperatura se aproxima da temperatura de derretimento da fase vertical dos dois ácidos – próximo a $0,9T_m$ – o parâmetro de rede no plano aumenta enquanto que o parâmetro fora do plano (lamelar) permanece com um espaçamento constante. O pré-derretimento é também seguido por uma diminuição no tamanho de domínio lateral ξ nessas fases. Isso é consistente com o começo de uma grande desordem nas paredes dos domínios das configurações verticais, representado por moléculas vermelhas na Fig. 3.12(b). Essas paredes de domínio tornam-se cada vez mais largas para altas temperaturas, implicando em uma evolução da desordem unidimensional nas bordas como observada por microscopia de vídeo em sistemas coloidais [Peng11]. Finalmente, assim que

a temperatura de derretimento das duas fases é alcançada, o arranjo supramolecular de ambos os sistemas passa para o estado totalmente desordenado [Fig. 3.12(c)].

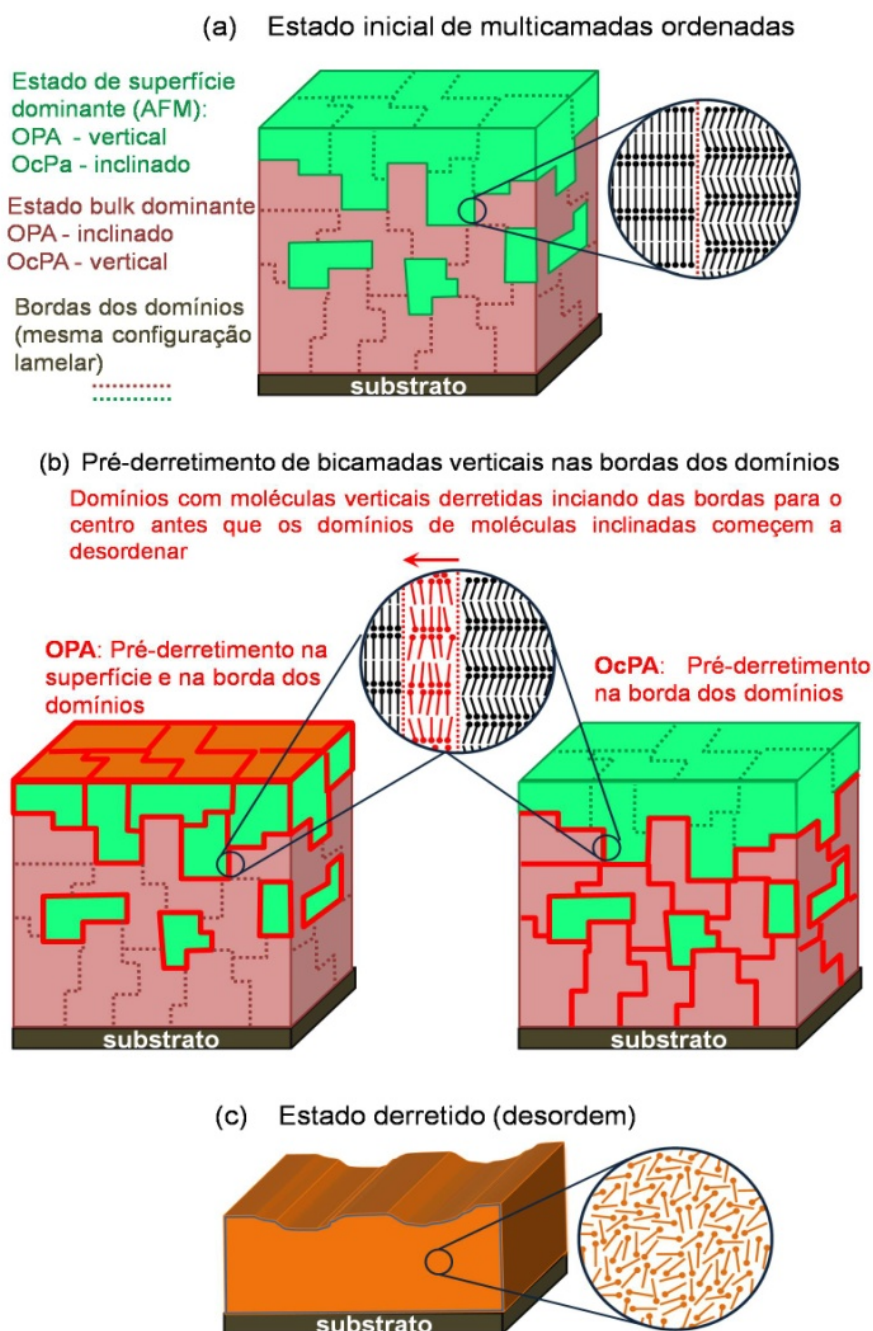


Figura 3.12: Representação esquemática dos passos do derretimento de multicamadas de OPA deduzidos dos resultados do nosso trabalho. Em (a) domínios de moléculas ordenadas coexistem em baixas temperaturas. O início do pré-derretimento afeta as bordas dos domínios com empacotamento vertical de moléculas como mostrado em (b). Essas bordas aumentam de espessura conforme a temperatura aumenta, reduzindo o tamanho do domínio ordenado verticalmente antes dos domínios com empacotamento inclinado serem afetados. Para temperaturas acima da temperatura de derretimento o sistema está derretido (c).

Da Fig. 3.12(b) é claro observar que a principal diferença entre os dois sistemas é a localização das bicamadas de ácidos fosfônicos com configuração vertical. Elas aparecem

na superfície para multicamadas de OPA e no *bulk* para amostras de OcPA. A existência de configuração vertical na superfície implica para o sistema de OPA em uma maior área efetiva de interfaces onde o pré-derretimento pode ocorrer. Tal cenário é compatível com o baixo valor de φ em relação ao OcPA. À medida que o pré-derretimento se inicia na superfície para as bicamadas de OPA o expoente de rugosidade h aumenta com a temperatura, como um resultado da suavização da interface moléculas orgânicas/ar. Para as multicamadas de OcPA o pré-derretimento ocorre inicialmente no estado *bulk*. A redução dos valores de h à medida que a temperatura aumenta reflete um aumento da rugosidade devido à uma grande desordem no *bulk* ao longo dos domínios.

3.3 Conclusões do capítulo

Sabe-se que o comportamento de derretimento pode depender da presença de interface no sistema. Neste trabalho mostramos que o pré-derretimento em ácidos fosfônicos se inicia nas bordas (interfaces) dos domínios ordenados. Embora apenas uma fraca dependência com relação ao comprimento da molécula tenha sido observada, a ocorrência de pré-derretimento claramente depende do empacotamento da molécula. Para moléculas ordenadas verticalmente o pré-derretimento é indicado pela ausência de variação da periodicidade lamelar das bicamadas em um grande intervalo de temperatura, em que o parâmetro de rede no plano muda. Isso não é observado para moléculas inclinadas, em que quase nenhum pré-derretimento (ou apenas pré-derretimento em um pequeno intervalo de temperatura) acontece. Esse comportamento pode ser descrito por diferentes balanços entre interações de VdW e HBs presentes em cada geometria de ordenamento. Uma lei de potência do tipo $\xi(T) = C_0 \cdot |T - T_m|^\varphi$ é encontrada para a dependência do tamanho do domínio em função da temperatura, diferentemente do pré-derretimento observado em sistemas com outras dimensões.

A ausência de expansão térmica nas moléculas alinhadas verticalmente pode ser adequada para dispositivos construídos com monocamadas (ou poucas camadas) de moléculas. Nesses sistemas, a espessura da camada de ácidos fosfônicos precisa ser preservada ao longo de um intervalo de temperatura entre 45 °C e 80 °C, compatível com a janela de temperatura de operação de dispositivos eletrônicos de estado sólido (permitindo tecnologias híbridas orgânico/inorgânico). Comportamento similar de pré-derretimento pode ser encontrado em outros sistemas orgânicos de interesse. Além disso, esse comportamento pode ser considerado potencialmente interessante para novas possibilidades de integração de tecnologias orgânicas-inorgânicas em pesquisa aplicada.

Capítulo 4

Estudo da alteração de propriedades de multicamadas orgânicas

Nesse capítulo será apresentado um trabalho desenvolvido com o objetivo de estudar as modificações induzidas por moléculas precursoras de reações de ALD em sistemas orgânicos auto-ordenados. Através dessa metodologia é possível estudar alterações químicas que ocorrem nas interfaces de um material orgânico. Multicamadas de ácido octadecilfosfônico (OPA) foram expostas às moléculas dos gases precursores utilizados na deposição de Al_2O_3 , conforme discutido na Seção 4.1. Moléculas fosfônicas são comumente utilizadas como camada isolante em dispositivos orgânicos e o OPA, em particular, forma empacotamentos com ordem hexagonal ao longo da direção paralela à superfície. A existência dessas configurações bem definidas, com distâncias fixas entre as moléculas, faz desse sistema uma ótima escolha para a investigação das modificações em escala atômica induzidas pelo ALD.

Devido à exposição aos gases precursores do ALD observamos a deposição seletiva de Al_2O_3 nas bordas dos domínios e evidências da criação de uma rede inorgânica artificial na superfície das camadas orgânicas. Após o tratamento por ALD observou-se também uma grande melhora nas propriedades térmicas das moléculas. A existência de bordas (degraus) no sistema influencia a quimisorção dos precursores de ALD, conduzindo a diferentes tipos de crescimento na mesma espécie molecular.

Medidas de refletividade (XRR) e difração de raios X (XRD), além de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas para evidenciar as mudanças estruturais nas amostras estudadas. Análises de DFT foram realizadas em parceria com o grupo do Prof. Mario Sergio de Carvalho Manzoni - UFMG e sugerem que os resultados experimentais podem ser explicados pela formação de uma rede de ligações químicas inter-moleculares.

4.1 Método de deposição de monocamadas atômicas

A técnica de deposição de monocamadas atômicas (*atomic layer deposition* – ALD) tem sido vastamente utilizada para recobrir substratos diversos com filmes de óxidos. A deposição de um filme fino por ALD ocorre devido a reações químicas auto-limitadas entre os gases precursores, que são introduzidos separadamente na câmara de reação, e a superfície (substrato) com afinidade química. O controle preciso da espessura do filme, o recobrimento conforme e a larga janela térmica de quimisorção faz com que esta técnica possa ser aplicada para diferentes classes de materiais [George10]. Além disso, a técnica de ALD fornece a possibilidade de deposição de filmes a baixas temperaturas quando os compostos envolvidos apresentam reações químicas favoráveis (exotérmicas) em tais condições. Filmes de óxidos obtidos a partir de reações exotérmicas e completas tal como óxido de alumínio (Al_2O_3) são largamente utilizados como recobrimentos protetores [Alaboson11, Dube07], barreiras isolantes em dispositivos eletrônicos bem como em camadas de passivação e espaçamento em sistemas orgânicos.

O processo de deposição consiste em etapas (ou ciclos) que garantem o crescimento controlado do filme. Inicialmente é realizada a purga da câmara de deposição utilizando um gás inerte. A câmara é então preenchida com um gás precursor 1. Na segunda etapa ocorre a purga do gás 1 e posteriormente o preenchimento da câmara com o gás precursor 2. O processo de preenchimento é realizado concomitantemente com a evacuação da câmara, e a deposição ocorre sob pressão residual dos gases precursores. Os parâmetros relevantes durante o processo de deposição são: temperatura de aquecimento do substrato e tempo de preenchimento/purga da câmara.

Para exemplificar o processo de deposição podemos descrever a formação de óxido de alumínio (Al_2O_3), cujos precursores são o Trimetil-alumínio [$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ - TMA] e vapor de água (H_2O). Na Fig. 4.1 é apresentado um esquema mostrando cada etapa da deposição. Inicialmente a superfície do substrato é recoberta por radicais hidroxilas, obtidos pela adsorção de vapor de água do ambiente ou por passivação química. Durante o preenchimento da câmara com o gás precursor $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, moléculas desse gás reagem quimicamente com as hidroxilas ligando-se quimicamente ao substrato e recobrendo toda a superfície do mesmo [Figs. 4.1(a-c)]. Como resultado deste processo tem-se a liberação de moléculas de metano (CH_4). Na segunda etapa do processo ocorre o preenchimento da câmara com o gás precursor 2, neste caso moléculas de H_2O [Fig. 4.1(d)]. Uma nova reação química acontece com as moléculas adsorvidas na superfície e novamente ocorre a liberação de gás metano. Assim a superfície é totalmente recoberta por uma camada de Al_2O_3 , conforme visto na Fig. 4.1(e), fechando-se um ciclo completo de deposição. Se o ciclo

for repetido teremos a formação de uma segunda camada de Al_2O_3 e assim sucessivamente.

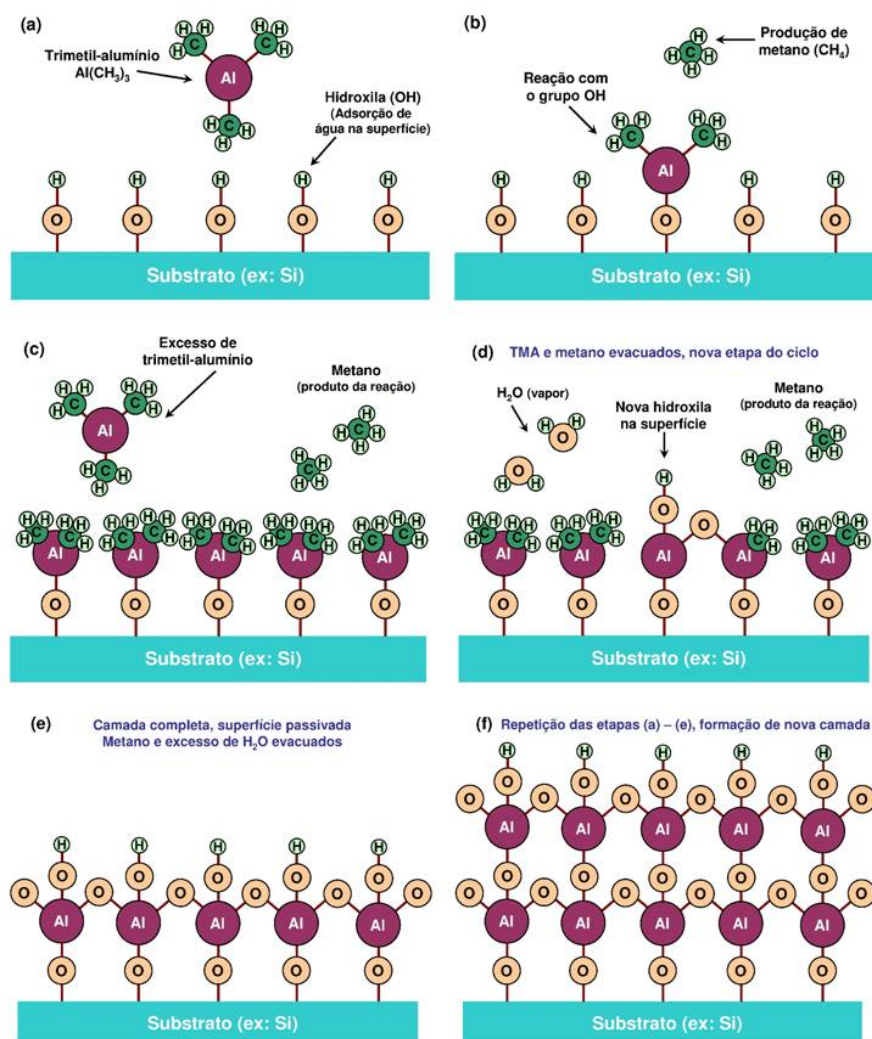


Figura 4.1: Esquema ilustrando o processo de deposição de Al_2O_3 pela técnica de ALD. Em (a-c) moléculas de $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ reagem com as hidroxilas presentes na superfície do substrato, como resultado dessa interação tem-se a liberação de metano. (d) Moléculas de H_2O reagem com as moléculas adsorvidas no substrato e novamente tem-se a formação de metano. (e) Superfície recoberta por uma monocamada de Al_2O_3 . (f) Repetindo o ciclo acontece a deposição da segunda camada de Al_2O_3 .

Este ciclo pode ser repetido tantas vezes quanto necessárias, dependendo da espessura desejada do filme. Na Fig. 4.2 é vista a relação entre a espessura de um filme de Al_2O_3 para as condições de deposição usadas neste capítulo, crescido por ALD sobre substrato de $\text{Si}:\text{SiO}_2$, em função do número de ciclos de TMA/ H_2O . As espessuras das amostras foram obtidas através de medidas de elipsometria.

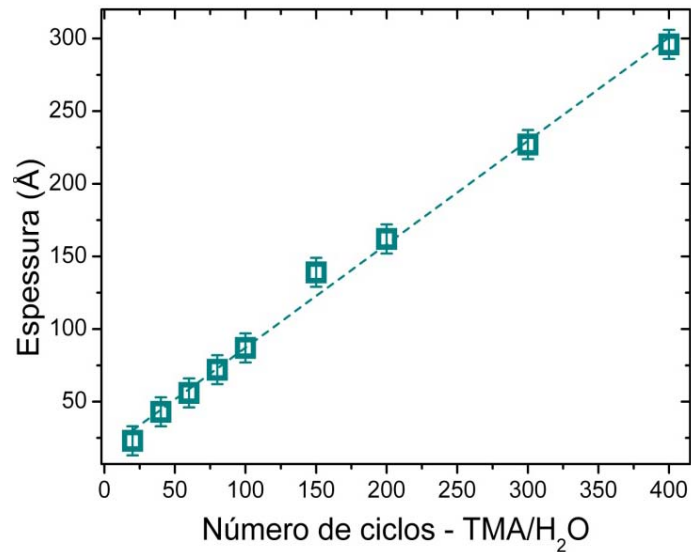


Figura 4.2: Relação entre a espessura e o número de ciclos de TMA/H₂O na deposição de Al₂O₃ sobre substrato de Si:SiO₂. Os valores de espessura foram obtidos por elipsometria.

4.2 Deposição de Al₂O₃ sobre moléculas orgânicas

Diversos trabalhos reportam o uso de moléculas orgânicas como substrato para o crescimento de filmes finos utilizando a técnica de ALD [Alaboson11, Dube07, Ferguson04, Peng07]. A possibilidade de deposição de óxidos em baixa temperatura (ou temperatura ambiente) é um parâmetro crucial para sistemas orgânicos. A deposição de Al₂O₃ em baixa temperatura sobre moléculas orgânicas é descrita na literatura em abundância [Groner04, Kobayashi08, Lu08, Wilson05]. ALD tem sido utilizado para depositar camadas protetoras em substratos plásticos [Meyer09, Dameron08], para o encapsulamento de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – *organic light emitting diodes*), transistores orgânicos e células fotovoltaicas [Ghosh05, Ferrari07, Potscavage07, Yang13]. Além disso, ALD possui papel importante em sistemas híbridos orgânico/inorgânico como em junções p/n de ZnO (tipo n) e filmes de P₃HT (tipo p) [Katsia09], além de células solares de P₃HT/PCBM [Malm10].

Camadas de moléculas orgânicas auto-organizadas podem ser quimicamente receptivas à deposição de filmes por ALD dependendo dos grupos funcionais presentes na molécula [Chen09, Kobayashi08, Li09, Seitz09]. Na escala atômica, estudos de Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) revelam a possibilidade de interação entre moléculas de Trimetil-alumínio (TMA) e H₂O com os grupos OH presentes em diversas moléculas orgânicas [Xu04]. Tal possibilidade é direta já que em substratos inorgânicos as moléculas de TMA reagem com os grupos hidroxilas presentes na superfície. Entretanto, as implicações e rotas para o crescimento de Al₂O₃ podem ser modificadas

dependendo do ordenamento das moléculas orgânicas. Em sistemas mais complexos como camadas de moléculas auto-ordenadas o crescimento de Al_2O_3 pode sofrer considerável modificação. Desta forma, a descrição dos processos de deposição em nível molecular e consequentemente as propriedades ópticas, elétricas e térmicas necessitam de atenção já que moléculas isoladas não representam os cenários usuais. Recentemente estudos mostraram que moléculas orgânicas podem servir como fonte de oxigênio para o início da deposição de óxidos [Ghosh05]. Neste trabalho, nós utilizamos multicamadas de OPA como substrato para depositar Al_2O_3 .

Através de tratamentos sistemáticos com ALD realizados em moléculas de OPA percebemos modificações estruturais e elétricas na camada orgânica. As interações entre TMA e OPA mostraram ser um processo que depende fortemente da vizinhança química, caracterizando-se assim como um cenário promissor para futuras descobertas em eletrônica orgânica. Embora observações experimentais mostrem que o estado *bulk* de multicamadas de OPA permanece estruturalmente o mesmo depois da deposição do óxido, um aumento considerável na estabilidade térmica foi observado, assim como modificações na estrutura de banda de moléculas individuais de OPA com átomos de alumínio adsorvidos. Tal possibilidade de uso de uma técnica de deposição simples para criar modificações em filmes orgânicos sem afetar a configuração estrutural é um importante passo para o processamento em larga escala deste tipo de material. Cálculos de DFT foram realizados para obtenção do cenário geral explicando as interações entre TMA (H_2O) com moléculas superficiais de OPA e as modificações estruturais e elétricas observadas.

Multicamadas de OPA foram depositadas em substrato de silício (001) com óxido nativo SiO_2 utilizando a técnica de gotejamento. Em todas as amostras foram depositados 1 μl de solução de etanol com concentração de 5 mM de OPA. Após a deposição o solvente foi evaporado utilizando um fluxo suave de nitrogênio (N_2). As multicamadas depositadas apresentam grandes terraços, da ordem de centenas de nanômetros, que foram usados como suporte na investigação dos diferentes processos de ALD utilizados neste trabalho. Pulsos consecutivos de TMA foram realizados para modificar apenas as terminações superficiais; além disso, realizamos também pulsos alternados de TMA/ H_2O que são usualmente utilizados na deposição de filmes de Al_2O_3 . Todos os tratamentos com ALD foram realizados utilizando um reator Cambridge Nanotech Savannah 100. A temperatura do substrato foi fixada em 59 °C e os intervalos de pulso e purga para o TMA foram de 0,02 s e 20 s, respectivamente, enquanto para o H_2O o tempo de pulso e purga foram de 0,02 s e 30 s. Em um substrato de Si (001): SiO_2 , utilizando esses parâmetros a taxa de crescimento de Al_2O_3 é de 0,7 Å/ciclo com ciclos alternados de TMA e H_2O .

Diferentes procedimentos de deposição foram realizados sistematicamente para investigar as ligações químicas entre as moléculas precursoras e o sistema de OPA, assim como as modificações nas propriedades eletrônicas e térmicas. O primeiro tratamento de ALD consistiu na repetição de vários pulsos de TMA (amostra tipo Al) com o intuito de induzir uma reação completa entre os precursores e todas as terminações disponíveis (OH) nas moléculas dos ácidos fosfônicos. Um segundo tipo de tratamento foi feito alternando pulsos de TMA e H₂O (amostra tipo Ox). Finalmente, o terceiro e mais completo tratamento foi feito realizando diversos pulsos isolados de TMA seguidos de ciclos de TMA/H₂O (amostra tipo AlOx). Na Tabela 1 são descritos a quantidade de pulsos a que as amostras de multicamadas de OPA foram submetidas.

Amostras	Quantidade de pulsos/ciclos
Tipo-Al	100 de TMA
Tipo-Ox	200 de TMA/H ₂ O
Tipo-AlOx (50)	100 de TMA + 50 de TMA/H ₂ O
Tipo-AlOx (200)	100 de TMA + 200 de TMA/H ₂ O

Tabela 1: Amostras fabricadas e a quantidade de pulsos/ciclos utilizados no tratamento das multicamadas orgânicas.

Na Fig. 4.3 mostramos um esquema da deposição de Al₂O₃ sobre moléculas de OPA representando um sistema simplificado com relação à terminação da cabeça fosfônica em multicamadas de OPA. O primeiro passo consiste em submeter as moléculas de OPA a pulsos isolados de moléculas de TMA. De acordo com resultados descritos na referência [Xu04], as moléculas de TMA tendem a se ligar aos grupos OH das moléculas de OPA, como visto no segundo painel da Fig 4.3. Como produto desta reação obtém-se a formação de metano, que é retirado da câmara através da purga do sistema. Esta configuração é esperada para as moléculas modificadas do tipo-Al. Descrições anteriores dessa reação na literatura não especificam se a ligação P=O também participa da interação com as moléculas de TMA [Xu04]. O passo seguinte pode ser realizado alternando-se os precursores TMA/H₂O para a obtenção de Al₂O₃. Conforme o vapor de água é introduzido na câmara, as moléculas de água reagem com os grupos CH₃ fixados na cabeça fosfônica da molécula (painel 3). Outro pulso com moléculas de TMA e estas reagem com as hidroxilas permitindo a ligação do oxigênio com os átomos de alumínio e novamente tem-se a formação de metano. Ciclos alternados de TMA/H₂O conduziram à deposição de Al₂O₃ sobre as moléculas orgânicas. O painel mais a direita na Fig. 4.3 mostra uma molécula de OPA modificada após o tratamento de ALD com pulsos de TMA e H₂O.

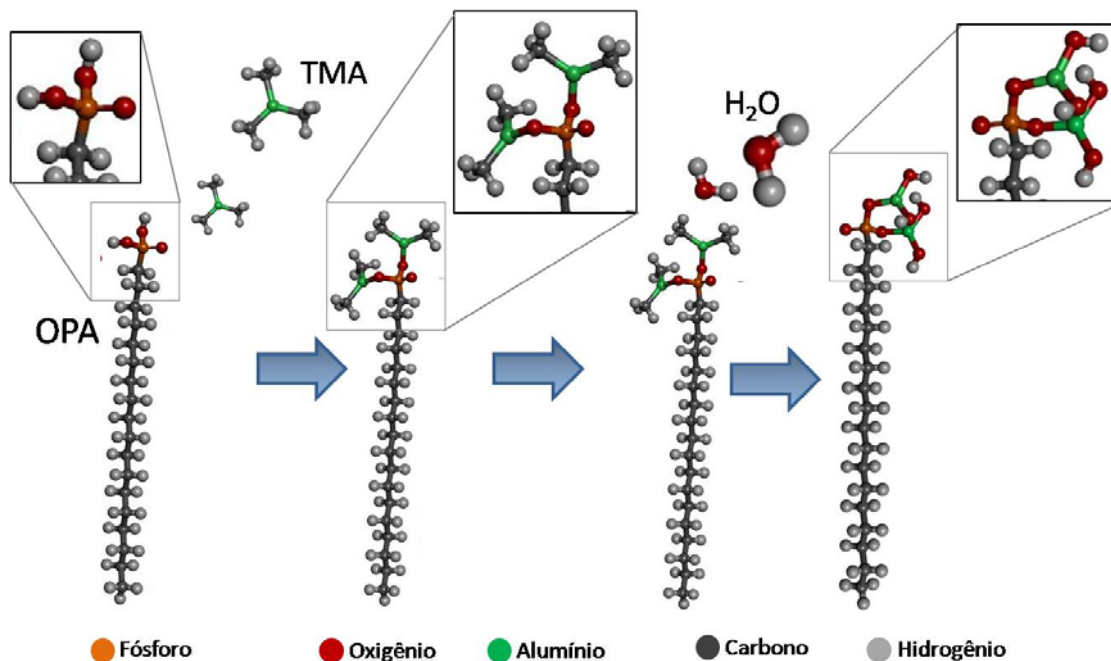


Figura 4.3: Representação dos processos de interação esperado entre TMA e H₂O com as moléculas de OPA. As moléculas de TMA reagem com as cabeças fosfônicas do OPA, trocando as ligações O-H. Quando novas moléculas de H₂O são introduzidas na câmara uma reação deverá acontecer com os grupos CH₃.

4.3 Caracterização estrutural

Imagens de AFM de multicamadas de OPA depositadas em substrato de Si:SiO₂ são vistas na Fig. 4.4(a). A ordem lamelar observada é resultado do empacotamento vertical formando degraus de bicamadas de OPA, conforme discutido no Capítulo 3. Na Fig. 4.4(b) mostramos uma imagem de AFM de uma multicamada de OPA após tratamento com 100 pulsos de TMA. Nas imagens de AFM das amostras do tipo-Al não é possível observar modificações superficiais embora as moléculas tenham provavelmente terminações modificadas, como ilustrado no segundo painel da Figura 4.3.

Por outro lado, multicamadas de OPA submetidas a 100 pulsos de TMA seguidos por 50 e 200 ciclos alternados de TMA/H₂O apresentam modificações na topografia da superfície. Multicamadas do tipo-AlOx são vistas nas Figs. 4.4(c-d). Nesse caso é possível observar a formação de Al₂O₃, embora o crescimento do material não apresente recobrimento homogêneo sobre toda a superfície. Nas amostras com 100 pulsos de TMA e 50 ciclos de TMA/H₂O a formação de Al₂O₃ está ainda no início. Alguns depósitos maiores são observados na superfície enquanto linhas finas são detectadas ao longo das bordas dos terraços. No caso da amostra vista na Fig. 4.4(d) uma considerável espessura de Al₂O₃ foi obtida (aproximadamente 150 Å). Nesse caso, depósitos pontuais estão presentes dentro dos terraços de OPA enquanto linhas de Al₂O₃ formam contornos dos terraços.

Multicamadas de OPA do tipo-Ox, submetidas a 200 ciclos de TMA/H₂O, sem os pulsos iniciais de TMA, apresentaram morfologia superficial similar ao observado na Figura 4.4(d).

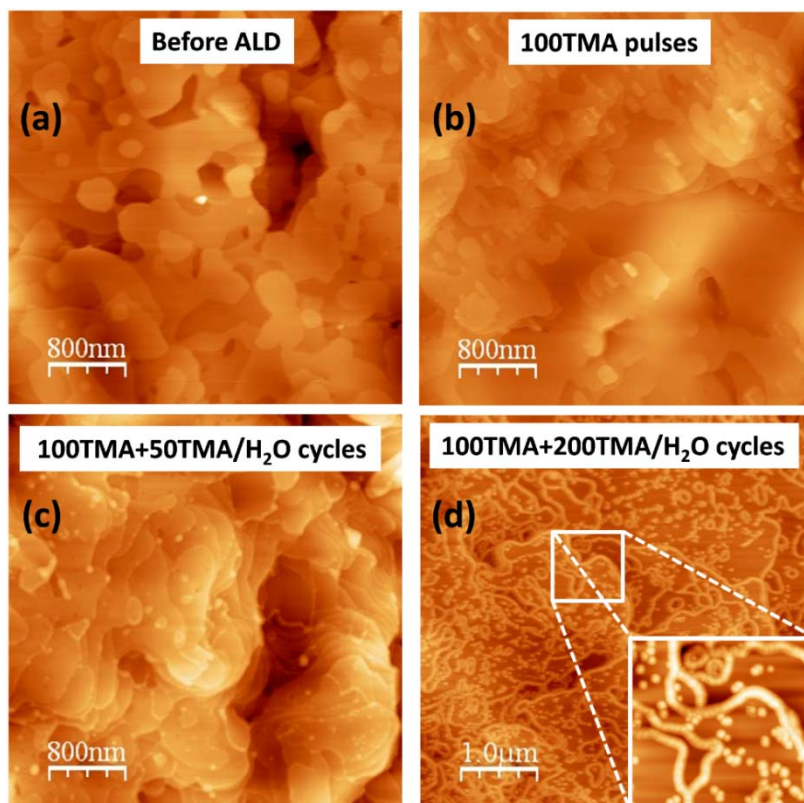


Figura 4.4 – Imagens de AFM de (a) multicamadas de OPA antes do tratamento de ALD. (b) Multicamadas de OPA após 100 pulsos de TMA (tipo-Al). Após 100 pulsos de TMA as amostras de multicamadas de OPA do tipo-AlOx foram submetidas a (c) 50 e (d) 200 ciclos de TMA/H₂O. O zoom mostra em detalhes a deposição de Al₂O₃ nas bordas dos terraços e em pontos localizados. A escala das imagens (a) e (b) é de 110 nm enquanto que (c) e (d) é de 135 nm.

Medidas de AFM em função da temperatura foram realizadas nas amostras dos tipos -Al e -AlOx. Embora, em multicamadas puras de OPA tenhamos observado a formação de grandes gotas desordenadas em temperaturas maiores que 60 °C [Fontes04, Pauli12], em amostras que foram submetidas ao tratamento com ALD observamos ordem lamelar até temperaturas mais altas. Na Fig. 4.5 observamos medidas de AFM para algumas temperaturas realizadas em uma amostra do tipo-AlOx (200 ciclos de TMA/H₂O). Em temperatura ambiente observamos moléculas ordenadas de OPA formando vários terraços bem definidos e com bordas apresentando Al₂O₃. Conforme a temperatura aumenta, as moléculas permanecem ordenadas. Uma evidência clara do aumento da estabilidade térmica é observada na medida realizada a 70 °C, onde usualmente camadas ordenadas de OPA não são observadas. Em 90 °C moléculas de OPA enterradas que não interagiram com as moléculas de TMA (H₂O) apresentam desordem, formando gotas. Medidas similares

realizadas em multicamadas de OPA do tipo-Al (100 TMA) apresentaram o mesmo comportamento.

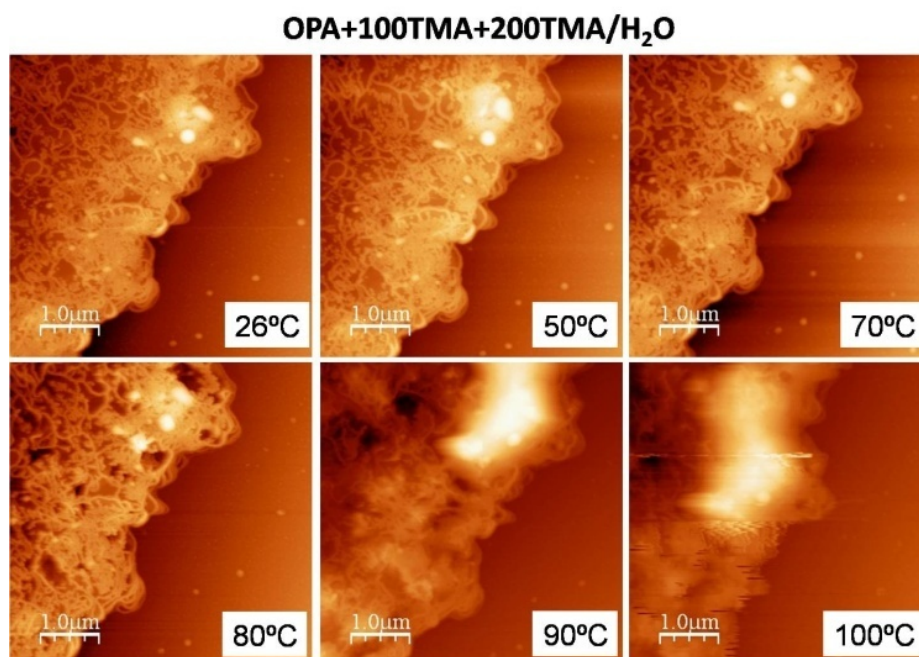


Figura 4.5: Imagens de AFM *in-situ* em função da temperatura para multicamadas de OPA do tipo-AlOx submetidas a 100 pulsos de TMA seguidos por 200 ciclos de TMA/H₂O.

As imagens de AFM permitiram investigar modificações morfológicas superficiais apenas nas amostras submetidas a ciclos de TMA/H₂O. Para investigar as modificações estruturais em bicamadas de OPA dos tipos -Al e -AlOx, antes e após o tratamento com pulsos de TMA (e H₂O), amostras com quantidades reduzidas de moléculas de OPA foram preparadas. As amostras foram preparadas com 1 μl de solução de OPA com concentração de 48 μM em substrato de Si:SiO₂. Na Fig. 4.6(a) mostramos as medidas de refletividade de raios X de uma amostra de OPA antes do tratamento por ALD. O perfil de refletividade mostra mínimos de interferência espaçados por $\Delta q_z = 0,126 \text{ \AA}^{-1}$ apontando para um filme de OPA com espessura de $\sim 50 \text{ \AA}$ (comprimento da bicamada de OPA). Uma imagem de AFM de uma bicamada de OPA antes do tratamento com ALD é vista na Fig. 4.6(b); a rugosidade superficial foi avaliada como 1 Å. Após 100 pulsos de TMA observamos modificações na curva de refletividade. As bicamadas de OPA tornam-se mais longas, com $\sim 60 \text{ \AA}$, devido aos grupos $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ ligados à cabeça fosfônica. Embora a espessura possa ser obtida diretamente através da análise de dois mínimos (ou máximos) consecutivos, simulações cinemáticas foram realizadas nas curvas de refletividade com o intuito de obter a rugosidade superficial do filme [Pauli11, Fontes03]. A rugosidade superficial obtida com a simulação foi de 8 Å. Finalmente, o perfil de XRR para uma amostra do tipo-AlOx com 100 pulsos de TMA e 200 ciclos de TMA/H₂O mostra oscilações que correspondem à deposição de um filme de

248 Å de Al_2O_3 nas regiões expostas do substrato e rugosidade superficial de 6 Å (extraído da simulação representada pela linha vermelha). Esse valor está em acordo com o valor de rugosidade rms de 7 Å obtido pela análise da imagem de AFM da Fig. 4.6(c) realizado no topo de uma região com bicamada de OPA, onde é possível observar a formação de aglomerados de Al_2O_3 em áreas pontuais devido a defeitos na camada orgânica como, por exemplo, regiões com falta de moléculas.

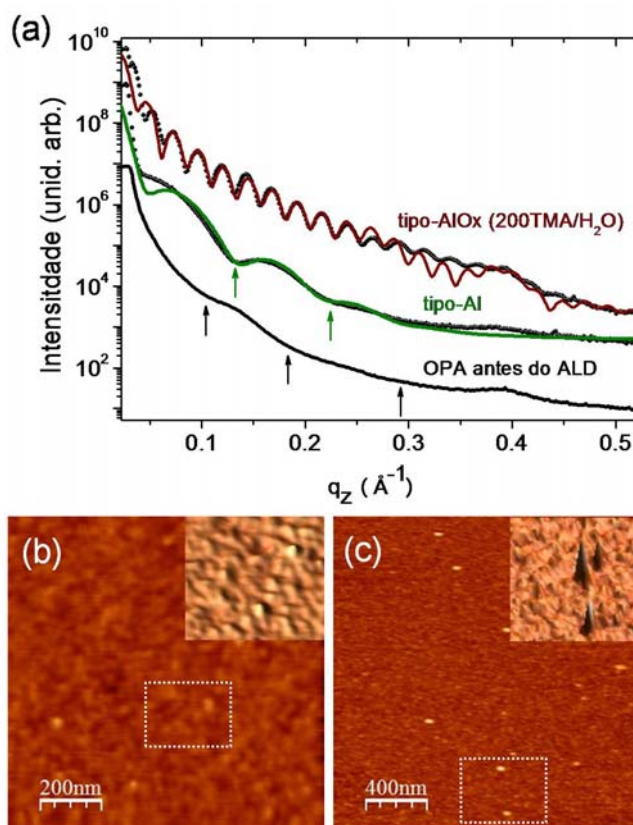


Figura 4.6: (a) Medidas de refletividade de raios X em amostras de bicamadas de OPA antes e depois dos tratamentos por ALD. A curva inferior refere-se ao perfil de refletividade de moléculas de OPA antes do procedimento com ALD. Depois de 100 pulsos de TMA as moléculas de OPA aumentam de tamanho. A curva superior mostra o perfil de refletividade após a deposição de Al_2O_3 sobre as bicamadas de OPA. As curvas foram deslocadas para melhor visualização. Imagens de AFM de bicamadas de OPA (b) antes do tratamento por ALD e (c) após 100 pulsos de TMA e 200 ciclos de TMA/ H_2O . A escala em z é de 3 nm em (b) e 15 nm em (c). Os *insets* mostram representações tridimensionais da topografia dentro dos retângulos.

As mudanças na espessura das bicamadas de OPA são uma simplificação do que poderia ser esperado do sistema de multicamadas, uma vez que a superfície disponível para a reação é mais suave e tem domínios de OPA morfologicamente bem comportados. Além disso, é crucial entender que as reações entre as moléculas de TMA e as terminações O-H que acontecem antes da formação de Al_2O_3 ocorrem apenas na superfície e nas bordas dos domínios de OPA e não entre as sucessivas lamelas. Para a investigação de multicamadas

é necessário realizar medidas de DRX, em que maiores vetores de transferência de momentos são abrangidos (maiores valores de q_z).

Medidas de DRX em multicamadas de OPA foram realizadas com o intuito de entender a evolução no ordenamento em função da temperatura [Pauli12]. Um forno capaz de atingir temperaturas de até 350 °C foi utilizado para realizar medidas de DRX *in-situ*. A taxa de aquecimento foi fixada em 3 °C/min e as amostras foram mantidas sob fluxo de N₂ puro durante todo o aquecimento para evitar degradação da amostra. Além disso, medidas de DRX *ex-situ* foram realizadas nas amostras de multicamadas para temperaturas mais altas de 400, 500 e 600 °C.

De acordo com trabalhos prévios sabemos que as bicamadas de OPA permanecem ordenadas até ~100 °C [Pauli12, Pauli13]. Para temperaturas mais altas não foi observado empacotamento molecular. Da temperatura ambiente até aproximadamente 75 °C três configurações coexistem, cada uma com uma inclinação em relação à direção normal. As configurações (discutidas no Capítulo 3 e estudadas na ref. [Pauli12]) são esquematicamente representadas na Fig. 4.7.

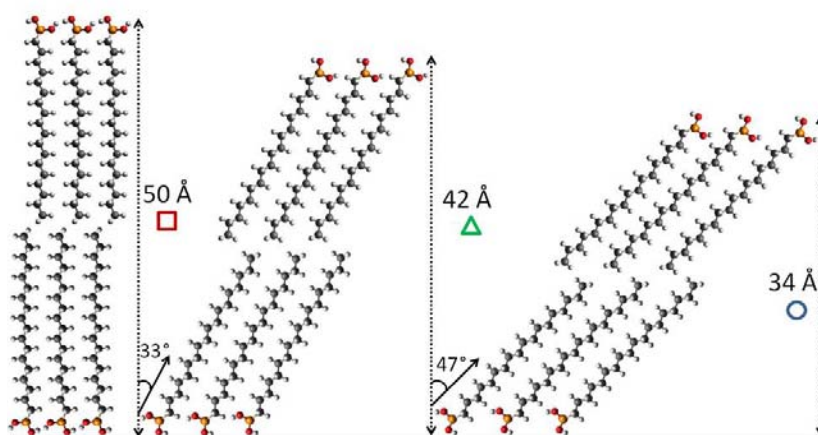


Figura 4.7: Representação das configurações de ordenamento lamelar de multicamadas de OPA, de acordo com a ref. [Pauli12].

Picos de difração associados a cada um dos empacotamentos lamelares são identificados na Fig. 4.8 na intenção de mostrar como as configurações de ordenamento das moléculas de OPA desaparecem para temperaturas mais altas que 100 °C. Além disso, é importante mencionar que a organização hexagonal das moléculas no plano acontece até 80 °C. As medidas de DRX realizadas em multicamadas de OPA sujeitas a todos os tipos de tratamento envolvendo TMA e/ou TMA/H₂O discutidos aqui apresentam aumento da estabilidade térmica das moléculas superficiais de cada amostra.

No painel superior da Fig. 4.8 são apresentadas as medidas de DRX realizadas sob condição de aquecimento *in-situ* para uma amostra de multicamadas do tipo-AlOx com 200

ciclos de TMA/H₂O. As curvas mostram picos de difração à temperatura ambiente (28 °C) evidenciando diferentes periodicidades de ordenamento presentes na estrutura supramolecular das multicamadas [Pauli12]. Nessa amostra não foi observado aumento no tamanho da bicamada superficial de OPA, isso ocorre, pois a quantidade de moléculas superficiais é pequena em comparação com o volume de bicamadas enterradas, lembrando que as reações induzidas pelo TMA (e H₂O) são restritas à superfície. Além disso, para baixos valores de q_z observamos franjas de interferência da refletividade relacionadas ao Al₂O₃ depositado que apresenta espessura de 155 Å, em concordância com os valores esperados.

Conforme a temperatura aumenta, muitos picos de difração desaparecem. A 100 °C podemos observar uma diferença significativa em relação ao ordenamento de multicamadas de OPA. Enquanto em amostras de multicamadas pura nenhum pico de difração relacionado a ordem lamelar é observado, após o tratamento por ALD podemos observar ainda a presença de picos relacionados com uma periodicidade de ordenamento de 46,8 Å, correspondendo a bicamadas ordenadas de OPA. Em 150 °C, os picos de difração são pouco visíveis, indicando que regiões ordenadas estão imersas em uma matriz de moléculas que derreteram (moléculas pertencentes às camadas enterradas que não interagiram com os precursores do ALD). À medida que a temperatura continua subindo as moléculas derretidas tendem a se juntar sob a forma de gotas [Fontes04], deixando frações do substrato livres de aglomerados de moléculas. Assim, em temperaturas altas (>200 °C) observamos novamente picos de difração, apontando agora para uma periodicidade de 28,6 Å. Esta periodicidade corresponde ao comprimento de uma molécula de OPA modificada. Visto que para existir tal sinal grandes áreas da superfície devem estar cobertas com essas moléculas, acreditamos que plaquetas de monocamadas de OPA modificadas permanecem ordenadas na faixa de temperatura de 200 °C – 500 °C. A energia térmica existente nessa faixa de temperaturas é suficiente para quebrar as interações cauda-cauda, deixando assim de existir o ordenamento em bicamadas.

Medidas de DRX *ex-situ* (aquecimento das multicamadas realizado em forno fora da linha de luz) são apresentadas no painel inferior da Fig. 4.8. Moléculas de OPA do tipo-AlOx permanecem ordenadas até T ~ 500 °C. Em 600 °C observamos apenas o perfil de refletividade do Al₂O₃ que é termicamente estável. A periodicidade observada na medida *ex-situ* a 400 °C é menor do que a periodicidade encontrada a 330 °C (*in-situ*) já que as medidas foram realizadas em temperatura ambiente após o tratamento térmico (o sistema foi resfriado, impedindo a observação da expansão térmica).

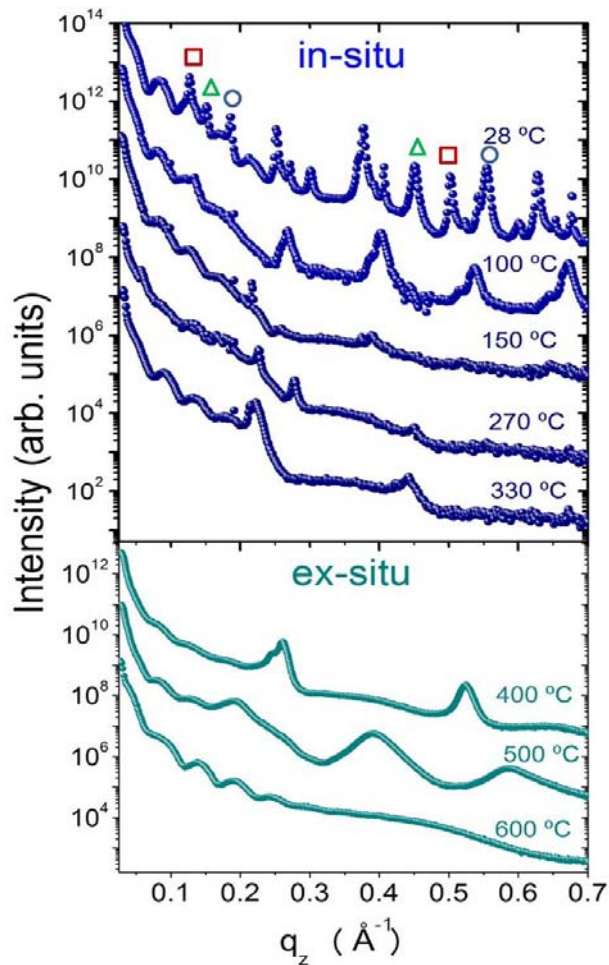


Figura 4.8: Medidas de difração de raios X em multicamadas de OPA do tipo-AIOx em algumas temperaturas. O painel superior mostra medidas *in-situ* enquanto o painel inferior apresenta medidas *ex-situ*. Os empacotamentos observados a 28 °C são identificados com símbolos mostrados na Figura 4.7. As curvas foram deslocadas para melhor visualização.

De acordo com os resultados expostos três regimes de ordenamento podem ser identificados: (i) até 100 °C, a coexistência de bicamadas ordenadas de OPA e bicamadas modificadas pelo tratamento de ALD. (ii) de 100 °C até ~200 °C, a existência apenas de bicamadas modificadas por ALD e (iii) de 200 °C até ~500 °C, apenas monocamadas modificadas de OPA. Para temperaturas mais altas todas as moléculas estão no estado desordenado. Os regimes mencionados são representados na Figura 4.9. É importante salientar que as multicamadas de OPA tipo-Al apresentam o mesmo comportamento mostrado para o tipo-AIOx da Figura 4.8

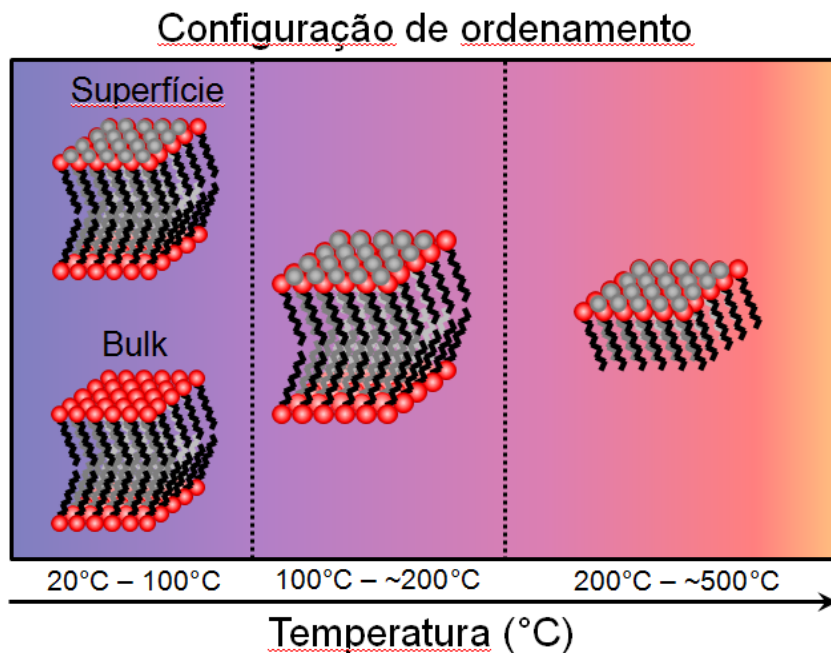


Figura 4.9: Representação simplificada dos regimes de ordenamento das moléculas de OPA em função da temperatura para amostras tratadas por ALD.

4.4 Investigação da estrutura bidimensional na superfície

A estabilidade química indicada pela ausência da deposição de Al_2O_3 na superfície dos terraços, observada pelas imagens de AFM, é um ponto crucial que deve ser levado em consideração se queremos entender a configuração atômica das moléculas de OPA após o tratamento com ALD. Além disso, as observações através de DRX do ordenamento das moléculas a altas temperaturas sugerem que a interação entre as moléculas modificadas pode ter mudado após o tratamento com os precursores TMA e H_2O . As interações de Van der Waals em camadas de OPA puro, entre as cadeias carbônicas, e de hidrogênio entre as cabeças fosfônicas são dominantes. Porém, a criação de ligações covalentes mais fortes pode ser uma possível explicação para o comportamento observado. Cálculos de DFT foram executados com o intuito de investigar as possíveis ligações químicas que criariam uma estrutura quimicamente inerte e termicamente estável. Nossos cálculos apontaram para um resultado interessante em que um composto covalente bidimensional organizado em uma rede hexagonal pode ser o responsável pelos resultados experimentais observados.

A estrutura proposta, chamada de terraço superficial na Fig. 4.10(a), permanece com a simetria e a distribuição molecular planar dos domínios de OPA puro. Essa nova estrutura possui átomos de alumínio regularmente espaçados, sendo que cada Al conecta as cabeças fosfônicas de três moléculas de OPA. Nessa configuração todos os átomos de oxigênio são

ligados a um átomo de alumínio e um átomo de fósforo no topo dos terraços de OPA. Os possíveis mecanismos de formação dessa estrutura envolvem a reação de TMA com dois grupos $-\text{CH}_3$, que por sua vez, combinam-se com dois átomos de hidrogênio das cabeças fosfônicas e deixam o sistema em forma de moléculas de CH_4 . Nossos cálculos indicam que essa reação é altamente exotérmica sendo favorável por 4,49 eV para cada cabeça fosfônica. Esse valor inclui a reação com a dupla ligação de oxigênio, não considerada em cálculos de DFT anteriores [Xu04].

Para descrever esse cenário é necessária a formação de uma rede superficial de ligações, condição necessária para preservar as monocamadas conforme observado experimentalmente. O estado de energia final é encontrado como sendo de organização hexagonal de moléculas de OPA com parte das moléculas de TMA na superfície: átomos de Al ligam covalentemente três átomos de oxigênio, mas mantêm uma terminação simples $-\text{CH}_3$ no centro da superfície do terraço. Tal empacotamento molecular preserva a configuração original das moléculas de OPA no plano, agora, ligadas através de uma estrutura rígida criada pelo tratamento com ALD. A Fig. 4.10(b) mostra em detalhes as cabeças fosfônicas das moléculas centrais (terraço superficial) de OPA da Fig. 4.10(a) (as cadeias carbônicas foram removidas para maior clareza), nessa representação é possível observar as ligações que podem ser criadas devido à inserção de átomos de Al com o tratamento de ALD.

O Al_2O_3 formado por ALD no topo das multicamadas de OPA deposita-se preferencialmente nas bordas dos terraços ou em defeitos localizados onde moléculas estão faltando. Nessas regiões, o arranjo que conecta as moléculas é interrompido e os átomos de alumínio podem se ligar a dois grupos $-\text{CH}_3$, conforme representado na Fig. 4.10(a). Quando moléculas de H_2O entram em contato com estes grupos, a reação ocorre trocando as terminações metil- dos átomos de Al nas bordas por grupos $-\text{OH}$, mantendo as condições necessárias para a deposição de Al_2O_3 , visto que estes sítios se tornam sítios favoráveis para a reação com moléculas de TMA adicionais. A deposição de Al_2O_3 também foi observada por AFM em regiões pontuais nas áreas planas das amostras do tipo- AlOx . Neste caso, a presença de defeitos na rede (ausência de uma ou mais moléculas) é suficiente para quebrar a periodicidade da superfície. Como consequência, uma grande quantidade de terminações $-\text{CH}_3$ ficam disponíveis, permitindo o depósito do óxido.

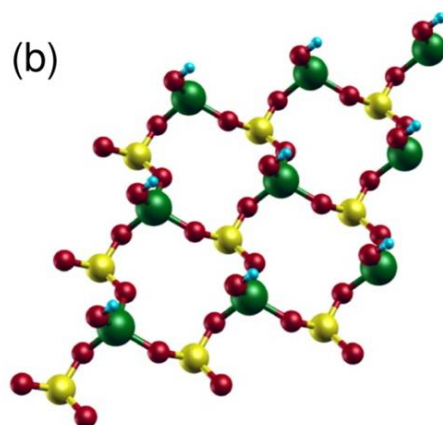
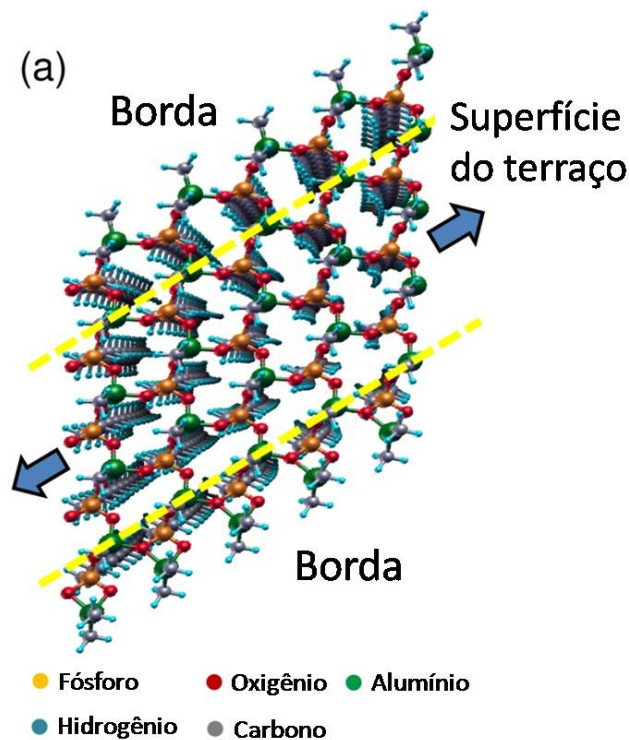


Figura 4.10: (a) Estrutura de terraços e bordas de OPA tipo-Al obtidas através de cálculos de DFT. As flechas indicam as condições de contorno periódicas utilizadas nas simulações de DFT das estruturas modificadas de OPA. As ligações covalentes Al-O-P no topo dos terraços fornece estabilidade química contra possíveis reações no bulk causadas pelos precursores do ALD e aumenta a estabilidade térmica das moléculas de OPA. Nas bordas o arranjo covalente é descontínuo. (b) Representação detalhada das cabeças fosfônicas no centro dos terraços mostrados em (a), com o arranjo de ligações de Al, mas sem as cadeias carbônicas (para simplificação da figura).

Por outro lado, no centro da estrutura, um único grupo -CH_3 está posicionado para cima. Moléculas de OPA apresentam ordenamento no plano bem definido ao longo de amplos terraços e domínios [Pauli13], favorecendo a formação de ordenamentos supramoleculares após o tratamento de ALD. A rigidez do empacotamento no plano aumenta para moléculas mais longas [Chen05], também sendo um fator importante na formação de uma estrutura molecular bidimensional quimicamente e termicamente estável.

A coexistência de sítios inertes e reativos quimicamente foi também observada em terraços e bordas (defeitos) de grafeno, onde o crescimento de óxido ocorre apenas nas bordas [Xuan08, Wang08].

No intuito de quantificar os possíveis impactos das modificações induzidas por ALD nas camadas de OPA para futuras aplicações em dispositivos eletrônicos orgânicos, realizamos um cálculo detalhado da estrutura eletrônica dos arranjos moleculares de OPA original e modificado. A Fig. 4.11(a) mostra que moléculas de OPA apresentam caráter isolante com gap de energia bem definido de 5,4 eV. Após o tratamento com ALD, as moléculas nas superfícies do terraço apresentam um valor similar de gap, de 5,2 eV, como visto na Figura 4.11(b). Assim, vemos que as moléculas modificadas de OPA podem continuar sendo utilizadas em aplicações eletrônicas conforme sua funcionalidade original como camada dielétrica, mas com aumento da estabilidade térmica. O fator de estabilidade térmica é importante em especificações operacionais de dispositivos baseados em moléculas ou compostos similares.

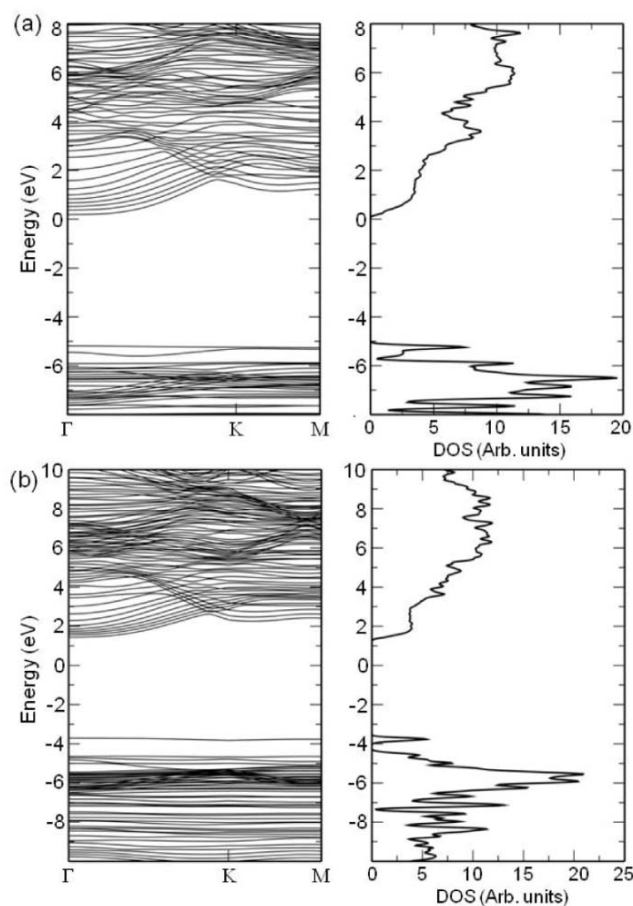


Figure 4.11: Estrutura de bandas (esquerda) e densidade de estados (direita) para um empacotamento supramolecular de moléculas de OPA (a) originais e (b) modificadas pelo tratamento com ALD (tipo-AI).

4.5 Conclusões do capítulo

O tratamento de ALD utilizando TMA em moléculas de ácidos fosfônicos de cadeia longa produz arranjos supramoleculares bidimensionais quimicamente e termicamente estáveis. Medidas de DRX mostram que configurações estáveis podem ser observadas até 500°C. Para temperaturas intermediárias, bicamadas de OPA podem coexistir com o composto híbrido (orgânico-inorgânico) até 100 °C. Nosso diagrama de configuração simplificada mostra que bicamadas de OPA com uma camada superficial contendo ligações de Al existem até 200 °C. Cálculos de DFT foram usados para investigar as ligações químicas nas camadas tratadas, sugerindo a estabilização de uma rede bidimensional estável na superfície de terraços de OPA. Neste trabalho, o empacotamento de OPA pré-existente tem distâncias moleculares que favorecem a reação com TMA e conseqüentemente favorecem a deposição de átomos de Al na superfície, com distâncias atômicas próximas às conhecidas para o Al_2O_3 .

A formação de tais compostos pode ser explorada em superfícies padronizadas e preparadas através de processos de deposição com seleção de área já que as bordas são reativas enquanto os terraços são quimicamente estáveis. As moléculas tratadas com TMA podem também servir como camada de transição entre materiais orgânico/inorgânico em sistemas híbridos. Finalmente, o *gap* das moléculas modificadas é similar ao valor calculado para as moléculas de OPA não tratado. Essa propriedade mantém o sistema adequado para aplicações em camadas dielétricas, que podem necessitar de melhores performances térmicas em aplicações de alta potência ou com grande dissipação de calor.

Capítulo 5

Multicamadas dielétricas híbridas e aplicação em transistores orgânicos

Neste capítulo descrevemos um trabalho que investiga o uso de multicamadas orgânicas/inorgânicas em transistores orgânicos de filmes finos. Esse trabalho foi idealizado durante o período de doutorado no Brasil e realizado durante o estágio de doutorado sanduíche no Instituto Max Planck em Stuttgart - Alemanha no grupo de eletrônica orgânica sob coordenação do Dr. Hagen Klauk.

Na Seção 5.1 discutiremos a proposta de fabricação dos dispositivos em que a camada dielétrica é composta por bicamadas híbridas. Nesta abordagem as camadas dielétricas foram construídas alternando-se camadas inorgânicas de Al_2O_3 e monocamadas orgânicas de ácidos fosfônicos. Para a caracterização dos dispositivos foram realizadas medidas elétricas para a obtenção dos parâmetros de mobilidade de cargas, tensão de limiar e estabilidade operacional. Além disso, são apresentadas medidas de topografia da camada do semicondutor orgânico e medidas de rugosidade superficial do dielétrico de multicamadas. Uma interessante observação do aumento da mobilidade de carga e da estabilidade no funcionamento dos dispositivos foi obtida para amostras com dielétrico com maior número de bicamadas e que foram construídas utilizando um ácido fosfônico específico.

Medidas de refletividade de raios X foram realizadas com o intuito de investigar a qualidade das interfaces entre as camadas que compõem o dispositivo e assim identificar possíveis modificações estruturais responsáveis pela melhora no desempenho de alguns dispositivos. Os resultados obtidos e as discussões acerca dos princípios físicos relacionados a esse fenômeno são apresentados na Seção 5.2. Combinando as medidas estruturais e elétricas dos dispositivos, foi possível concluir que a rugosidade interfacial é o fator chave responsável pelas variações de mobilidade e estabilidade dos transistores. Os efeitos de aprisionamento de cargas e tamanho de grão (domínios) das moléculas semicondutoras são discutidos baseados na rugosidade das interfaces. Além disso, o fenômeno de polarização do dielétrico atrelado à baixa rugosidade interfacial foi identificado como principal responsável pelo aumento da estabilidade operacional dos dispositivos. Finalmente, na Seção 5.3 são apresentadas as conclusões do capítulo.

5.1 Fabricação de dispositivos orgânicos com dielétrico de multicamadas

A combinação de materiais orgânicos e inorgânicos de caráter isolante com rugosidade reduzida, baixa energia de superfície e pouca corrente de fuga têm sido discutidas na literatura como fator chave na fabricação de dielétricos para aplicação em transistores de filmes finos (TFTs) [Dong12]. As bicamadas dielétricas em uso atualmente são formadas por uma camada de óxido, preferivelmente um óxido com alta constante dielétrica como SiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 ou ZrO_2 , e uma monocamada de moléculas anfifílicas auto ordenada (SAM – *Self-Assembled Monolayer*). Esta estrutura é capaz de melhorar consideravelmente parâmetros cruciais para o desempenho de dispositivos orgânicos tal como variação da tensão de limiar (*threshold voltage* - V_{th}) [Aghamohammadi15, Kobayashi04, Pernstich04, Possanner09, Zschieschang10], produção de TFTs com baixa voltagem de operação [Wöbkenberg08], controle da densidade de portadores de cargas [Kobayashi04] e redução da corrente de fuga através da camada dielétrica [Klauk07]. Entretanto, a interação entre as camadas inorgânica e orgânica é ainda pouco explorada. Neste trabalho, mostramos que o uso de um dielétrico de multicamadas híbrido (HMD - *Hybrid Multilayer Dielectric*) obtido através do empilhamento de sucessivas bicamadas de Al_2O_3 /SAM pode aumentar significativamente a mobilidade de portadores de carga e a estabilidade operacional de TFTs orgânicos. Enquanto Yoon et al. [Yoon05], DiBenedetto et al. [DiBenedetto09] e Ha et al. [Ha11] mostraram que dielétricos de multicamadas híbridas são uma ferramenta eficiente para produzir dielétricos com diferentes espessuras (entre 5 e 12 nm) e capacitâncias que variam entre 100 a 700 nF/cm², a influência do número de bicamadas inorgânicas/orgânicas não foi explorada em trabalhos anteriores.

Para preparar HMDs é importante que a camada inorgânica possa ser depositada a baixas temperaturas e que, mesmo assim, o óxido possua recobrimento conforme e baixa rugosidade. Uma técnica de deposição que possibilita o crescimento de óxidos nessas condições é o ALD. Utilizando gases precursores específicos é possível a obtenção de reações químicas exotérmicas que ocorrem a baixa temperatura [George10, Groner04]. Um exemplo disso é o Al_2O_3 obtido da reação dos precursores trimetil-alumínio [$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$] e água, já discutido anteriormente no Capítulo 4. Moléculas de ácidos fosfônicos (PAs) formam monocamadas auto-estruturadas com excelente qualidade de ordenamento quando depositadas sobre superfície de filme de Al_2O_3 crescido pela técnica de ALD [Lushtinetz08].

Na Fig. 5.1 é visto um esquema ilustrando a estrutura do transistor orgânico fabricado usando dielétrico de multicamada híbrida. Todos os dispositivos estudados nesse trabalho foram fabricados sobre substrato de silício dopado, que também atua como eletrodo inferior do dispositivo chamado de *gate*. Moléculas de ácidos fosfônicos de 3

diferentes comprimentos de cadeia carbônica foram investigados com o intuito de aperfeiçoar a qualidade do dielétrico: 1,3 nm (HC₁₀-PA), 1,7 nm (HC₁₄-PA) e 2,1 nm (HC₁₈-PA) [Jedaa09]. Os dispositivos de HMDs consistem de uma combinação de filmes de Al₂O₃ com 9 nm de espessura crescidos a temperatura de 60 °C e SAMs depositadas via solução (*dip coating*) [Chung10]. A qualidade das monocamadas produzidas, capazes de recobrir toda a superfície com empacotamento compacto e poucos defeitos em relação ao sistema de multicamadas, permite o crescimento de um filme homogêneo de Al₂O₃ via ALD (não há acúmulos pontuais de óxido detectáveis por medidas de AFM).

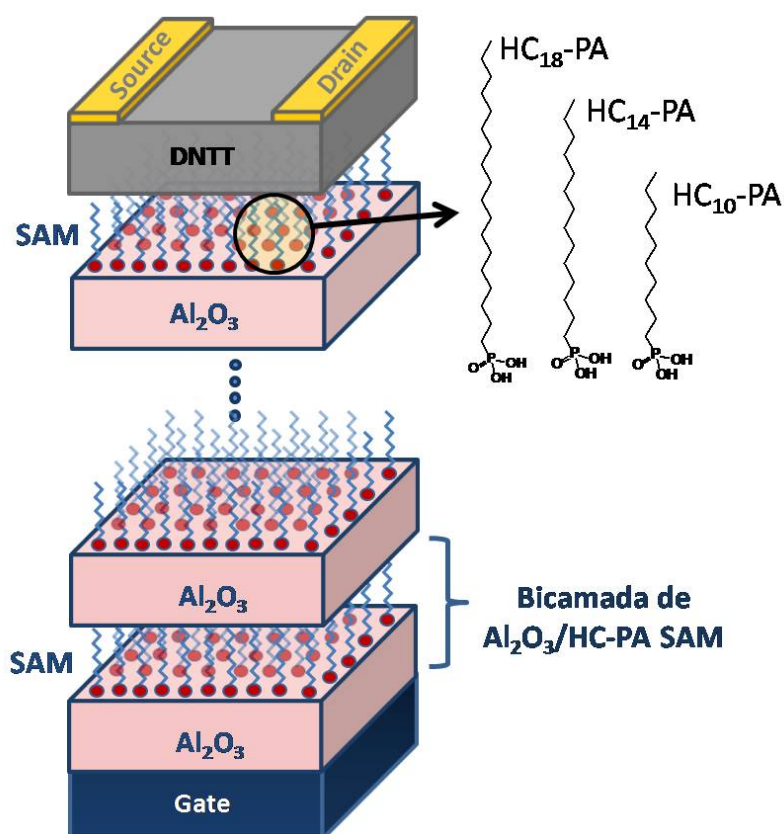


Figura 5.1: Estrutura dos dispositivos orgânicos estudados nesse trabalho. O substrato de silício dopado atua como *gate*, a camada dielétrica é constituída de multicamadas híbridas Al₂O₃/SAM. Sobre o dielétrico é depositada uma camada de moléculas semicondutoras (DNTT) e os contatos de Au (source e drain). Foram investigadas amostras com 3 diferentes moléculas fosfônicas com comprimentos diferentes da cadeia carbônica: HC₁₀, HC₁₄ e HC₁₈-PA.

O comprimento da cadeia carbônica não determina somente a espessura da camada orgânica, mas também influencia o empacotamento molecular da SAM [Fukuda09, Pauli12, Pauli12a, Spori07]. A diferença de ordenamento das moléculas pode mudar a estrutura das multicamadas devido à variação na rugosidade interfacial e/ou presença de defeitos no ordenamento de longo alcance [Fukuda09, Zschieschang11]. Foram estudadas amostras com diferentes números de bicamadas de Al₂O₃/SAM - 1 a 6 repetições. Sobre o dielétrico

de multicamada foi depositado uma camada de 25 nm de semicondutor orgânico dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiopheno conhecido como DNNT. Este semicondutor foi escolhido devido a sua alta mobilidade de cargas e boa estabilidade no ar [Zschieschang11]. Para finalizar o crescimento das amostras, contatos superiores de Au foram depositados utilizando máscaras de sombra, servindo como fonte (*source*) e dreno (*drain*).

Medidas elétricas foram efetuadas em todas as amostras e seu desempenho foi comparado aos dispositivos fabricados com apenas uma bicamada dielétrica de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$, que é a estrutura convencionalmente utilizada na fabricação de transistores orgânicos. Medidas de capacitância do dielétrico, curvas I-V e de stress (aplicação contínua de tensão) foram realizadas com o intuito de investigar a resposta e o funcionamento dos dispositivos.

Na Fig. 5.2 vemos a mobilidade dos dispositivos em função do número de bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ empilhadas para amostras com $\text{HC}_{10}\text{-PA}$ (quadrados azuis), $\text{HC}_{14}\text{-PA}$ (círculos vermelhos) e $\text{HC}_{18}\text{-PA}$ (triângulos verdes). A mobilidade de carga foi determinada utilizando a Eq. 1.3 e ajustando as curvas I-V para cada dispositivo. Os valores de mobilidade apresentados no gráfico são valores médios obtidos de medidas de 25 TFTs em cada amostra e as barras de erro são menores que os pontos. Além disso, os valores de capacitância utilizados no cálculo foram obtidos das medidas experimentais para a frequência de 100 Hz.

Nas amostras de $\text{HC}_{14}\text{-PA}$ a mobilidade dos dispositivos aumenta em função do número de bicamadas, passando de $2,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ no dispositivo de uma bicamada para $6,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ no dispositivo com 6 bicamadas. Esta é a maior mobilidade que já foi reportada para TFTs utilizando o semicondutor DNNT. Por outro lado, nos TFTs fabricados com bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA SAM}$ a mobilidade aumenta para $4,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ na amostra com 4 bicamadas mas apresenta uma queda para 5 e 6 bicamadas. Finalmente, nos TFTs com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA SAM}$ a mobilidade diminui conforme o número de bicamadas aumenta.

No intuito de entender porque a dependência da mobilidade de cargas em função do número de bicamadas é tão diferente para cada um dos ácidos fosfônicos estudados utilizamos medidas de microscopia de força atômica (AFM) para estudar a morfologia do filme semicondutor orgânico depositado nas amostras de HMDs. Na Fig. 5.2 são vistos mapas de topografia da superfície da camada de DNNT depositada sobre 6 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA SAM}$ assim como sobre 6 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA SAM}$.

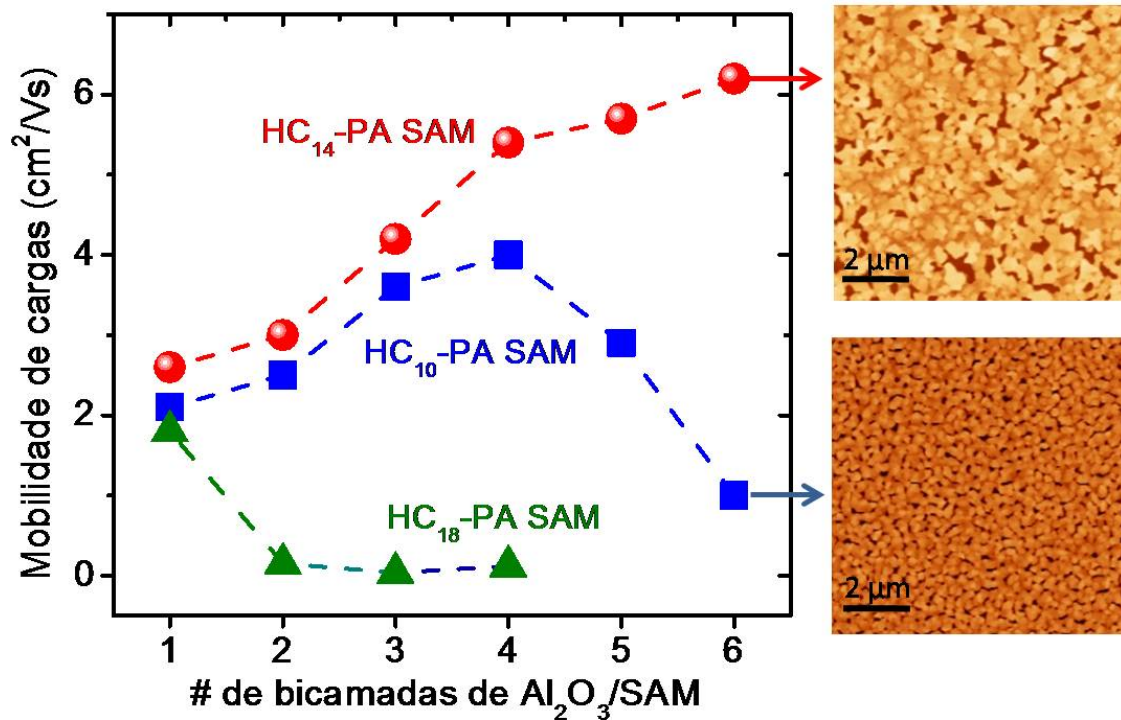


Figura 5.2: Valores de mobilidade dos transistores orgânicos em função do número de bicamadas de Al₂O₃/SAM. Os dados mostram o comportamento de amostras fabricadas com cada um dos 3 ácidos estudados. Amostras de HC₁₀-PA são representadas por quadrados azuis, sistemas usando HC₁₄-PA por círculos vermelhos e triângulos verdes ilustram os valores da mobilidade para as amostras com HC₁₈-PA. Mapas de topografia obtidos na superfície da camada semicondutora de DNTT na amostra de 6 bicamadas de Al₂O₃/HC₁₄-PA (superior) e de 6 bicamadas de Al₂O₃/HC₁₀-PA (inferior) São vistos à direita. A escala de altura é de 90 nm para as duas imagens.

Com o intuito de investigar se o aumento da mobilidade está relacionado com o aumento da espessura do dielétrico, uma amostra de referência consistindo de 62 nm de espessura de Al₂O₃ e HC₁₄-PA SAM (mesma espessura total do dielétrico de um TFT com 6 bicamadas de Al₂O₃/HC₁₄-PA SAM) foi fabricada. Nesse dispositivo foi medido um valor de mobilidade de 3,3 cm²/Vs. Conforme discutido na referência [Aghamohammadi15], a mobilidade para uma bicamada simples de Al₂O₃/HC₁₄-PA SAM não depende da espessura do Al₂O₃. Dessa forma, verificamos que a dependência da mobilidade não está relacionada com a espessura total do dielétrico e sim com o aumento do número de interfaces inorgânico/orgânico.

As amostras de Al₂O₃/HC₁₀-PA SAM apresentaram duas tendências de comportamento da mobilidade em relação ao número de bicamadas. Nas amostras de 1 a 4 bicamadas, a mobilidade aumenta e nas amostras com 5 e 6 bicamadas no dielétrico, a mobilidade diminui. Dessa forma, realizamos uma investigação utilizando medidas de AFM da superfície das amostras para verificar possíveis alterações na camada semicondutora. Imagens de topografia vistas na Fig. 5.3 mostram que o tamanho de grão do DNTT é grande

(aproximadamente 2 μm) nas amostras com até 3 bicamadas no dielétrico. No entanto, nas amostras com 5 e 6 bicamadas o tamanho do grão é reduzido para valores em torno de 200 nm. A superfície do dielétrico de multicamadas foi medida antes da deposição da camada de DNTT, os insets das Figs. 5.3(a) e (f) mostram as imagens de AFM e a rugosidade média da superfície: 1,15 nm na amostra de 1 bicamada e 5,98 nm para a amostra de 6 bicamadas. Menores tamanhos de grãos do semiconductor observados nas amostras com 5 e 6 bicamadas estão relacionados com a alta rugosidade na interface entre dielétrico e semiconductor. Tal relação entre rugosidade do dielétrico, tamanho de grão do semiconductor e mobilidade dos dispositivos orgânicos foi reportada previamente em diferentes trabalhos [Fritz05, Lee09, Lin15, Steudel04, Suemori08].

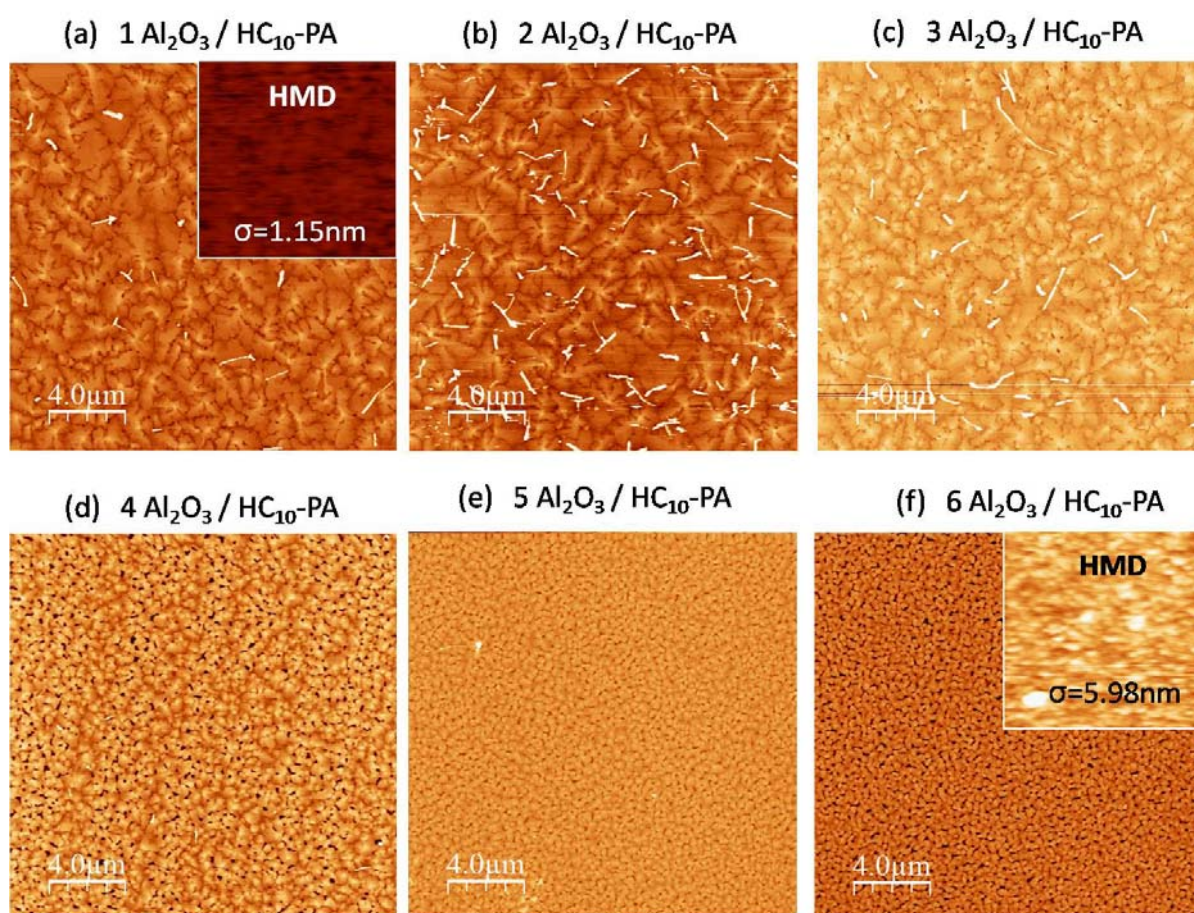


Figura 5.3: Imagens de topografia obtidas por AFM para as amostras com dielétricos de multicamadas de Al₂O₃/HC₁₀-PA SAM. Observamos que à medida em que mais bicamadas são empilhadas o tamanho de grão do DNTT diminui devido ao aumento da rugosidade na interface dielétrico/semiconductor. Os insets das figuras (a) e (f) mostram medidas de AFM da superfície do dielétrico e a rugosidade antes da deposição do DNTT.

A baixa mobilidade observada nas amostras com multicamadas de Al₂O₃/HC₁₈-PA SAM também está relacionada com a alta rugosidade da camada dielétrica e consequentemente a pequenos tamanhos de grão do DNTT (semiconductor). Para a amostra com uma bicamada de Al₂O₃/HC₁₈-PA SAM a rugosidade superficial do dielétrico encontrada

foi 2,6 nm, resultando em um tamanho de grão de DNTT de 2 μm , enquanto para a amostra com 2 bicamadas a rugosidade superficial medida chegou a 11,2 nm e o tamanho de grão reduziu-se para 200 nm, como visto na Figura 5.4.

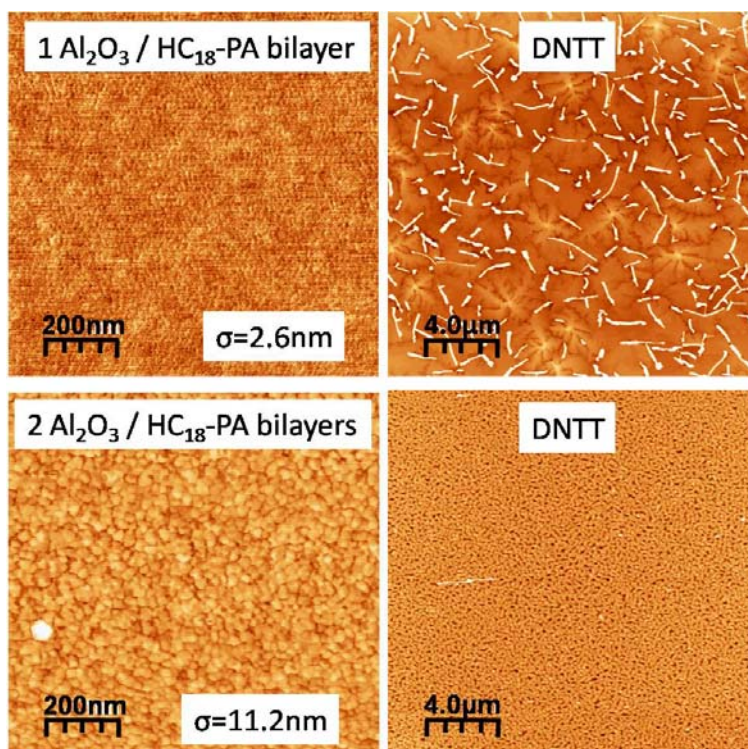


Figura 5.4: Direita: Medidas de topografia de HMDs consistindo de 1 ou 2 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA}$ SAM. As rugosidades superficiais medidas nos dielétricos foram 2,6 nm e 11,2 nm para 1 e 2 bicamadas, respectivamente. Esquerda: Topografia da camada de DNTT (25 nm de espessura) depositada sobre a HMDs.

Medidas de stress foram realizadas para caracterizar o desempenho operacional dos TFTs com dielétrico de múltiplas bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA}$. Estas medidas são realizadas aplicando-se uma tensão fixa entre os terminais gate e source (V_{GS}) e entre os contatos *drain* e *source* (V_{DS}) e monitorando-se a corrente em função do tempo. Para possibilitar a comparação das medidas entre as amostras, escolhemos valores de V_{GS} e V_{DS} tais que a corrente medida no terminal *drain* era inicialmente de $-3 \mu\text{A}$, assim podemos assegurar que a resistência no canal é similar em todas as medidas [Hekmatshoar09]. A Fig. 5.5 mostra as medidas de corrente em função do tempo para TFTs fabricados com bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA}$. De acordo com trabalhos anteriores, sabe-se que o aprisionamento de cargas ocorre principalmente na camada dielétrica ou na interface dielétrico/semicondutor. Desta forma, acontece uma redução da corrente em função do tempo devido às cargas aprisionadas. O comportamento de aprisionamento de cargas é claramente observado para a amostra com 1 bicamada, para a qual observa-se a diminuição da corrente em função do tempo. Entretanto, a adição de mais uma bicamada causa um aumento inicial na corrente durante as medidas de stress, seguido de um decaimento mais

lento para os dispositivos com maior número de bicamadas. Para a amostra com 5 bicamadas, a corrente permanece aumentando durante 60min, tempo total da medida.

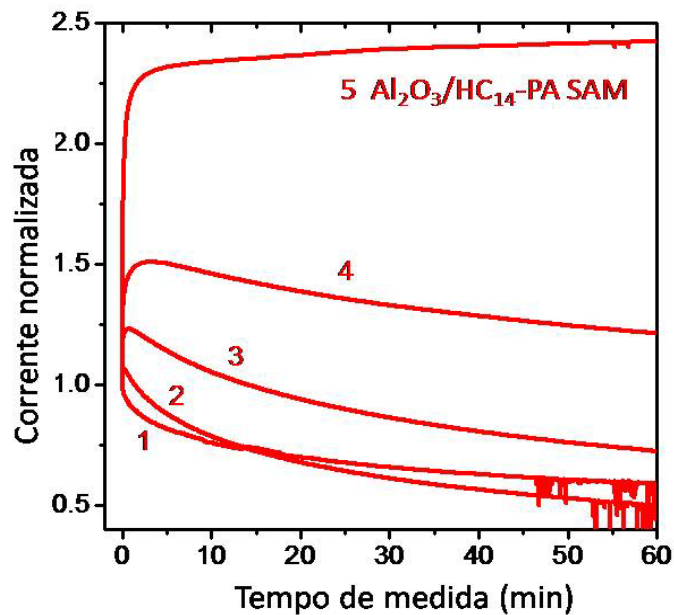


Figura 5.5: Medidas de stress realizadas em TFTs com HMDs variando de 1 a 5 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA}$ SAM. As medidas foram realizadas aplicando tensão aos terminais *gate-source* e *drain-source* de modo que a corrente inicial para todos os dispositivos fosse de $-3 \mu\text{A}$.

As mesmas medidas foram realizadas para os dispositivos de bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA}$ SAM e são apresentadas na Fig. 5.6. Nas amostras de $\text{HC}_{10}\text{-PA}$ com mais de uma bicamada podemos observar um pequeno aumento da corrente no início da medida seguido do decaimento em função do tempo. Para os dispositivos com multicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA}$ observamos apenas o decaimento da corrente em função do tempo.

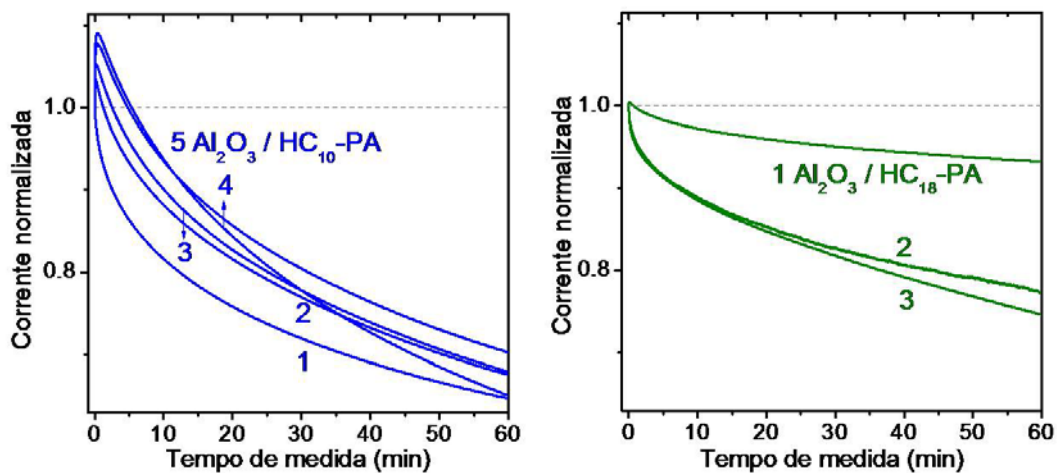


Figura 5.6: Medida de stress em TFTs com HMDs de bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA}$ SAM e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA}$ SAM. Para as amostras contendo de 2 a 5 bicamadas de $\text{HC}_{10}\text{-PA}$ observamos um pequeno aumento da corrente durante a medida de stress, comportamento não observado para os dispositivos com multicamadas de $\text{HC}_{18}\text{-PA}$.

O aumento da corrente durante as medidas de stress nos TFTs pode estar relacionado a duas possíveis causas: polarização na camada dielétrica ou injeção de carga do eletrodo inferior (*gate*) [Egginger09, Hwang11]. Para identificar o mecanismo responsável pelo aumento inicial da corrente realizamos medidas da variação de corrente do *gate* em função do tempo. Com essa medida foi possível verificar que a corrente do *gate* é muito baixa, da ordem de 10^{-11} A. Tal fato é visto na Fig. 5.7 para dispositivos de 5 bicamadas de HC₁₀-PA e HC₁₄-PA, excluindo desta forma a injeção de cargas como razão para o aumento da corrente.

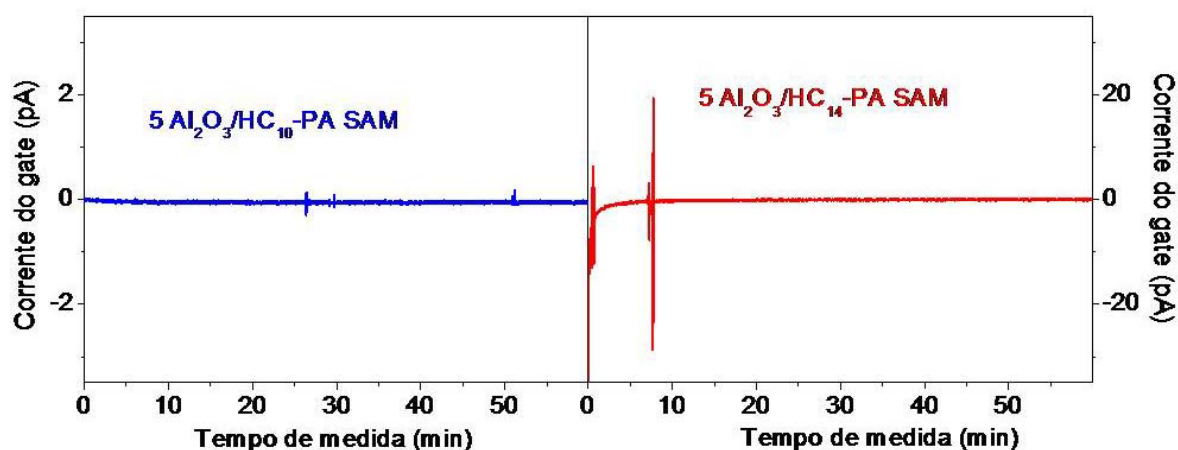


Figura 5.7: Corrente do *gate* em função do tempo durante a medida de stress para dispositivos com 5 bicamadas de Al₂O₃/HC₁₀-PA (esquerda) e Al₂O₃/HC₁₄-PA (direita). Como pode ser observado, a corrente é muito pequena, dessa forma, a possibilidade de injeção de cargas pelo *gate* pode ser excluída como razão para o aumento inicial da corrente durante a medida de stress.

Excluindo a injeção de cargas, supomos que o efeito de polarização nas camadas dielétricas deve ser a razão principal para o aumento inicial da corrente observado principalmente nas medidas de stress para os dispositivos de bicamadas de Al₂O₃/HC₁₄-PA, Figura 5.5. A polarização pode se tornar mais efetiva devido à presença de grupos dipolares remanescentes da reação química incompleta durante a deposição por ALD das camadas de Al₂O₃ [Egginger09, Hwang11, Li15]. Quando a tensão é aplicada ao dispositivo, o campo elétrico criado pode modificar a orientação dos grupos dipolares durante os primeiros minutos da medida. Devido ao alinhamento dos grupos a polarização é maximizada explicando o aumento da corrente durante os momentos iniciais da medida.

Para identificar se o aumento inicial da corrente observado nas medidas de stress está relacionado a efeitos na camada dielétrica ou no semiconductor adotado, realizamos medidas de stress em dispositivos fabricados com mesmo dielétrico de bicamadas de Al₂O₃/HC₁₀-PA SAM, mas com outro semiconductor: 2,9-didecyl-DNTT chamado de C₁₀-DNTT [Hofmockel13]. Os resultados das medidas de stress para essas amostras são vistos na Fig. 5.8, na qual observamos que o comportamento da corrente é semelhante ao

obtido para as amostras com DNTT, reforçando a hipótese de que a polarização ocorre na camada dielétrica e é responsável pelo aumento significativo da estabilidade dos dispositivos. Para o TFT com uma bicamada de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA}$ SAM, a corrente começa a diminuir imediatamente após o início da medida e diminui monotonicamente durante toda a medida enquanto que para o TFT com 6 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA}$ SAM a corrente aumenta continuamente durante todo o intervalo da medida de 60 min. Embora nos dispositivos de HMD com $\text{HC}_{10}\text{-PA}$, discutidas anteriormente, tenhamos observado uma redução da mobilidade para os dispositivos com 5 e 6 bicamadas, utilizando o semiconductor $\text{C}_{10}\text{-DNTT}$ observamos um aumento considerável da mobilidade se compararmos os TFTs com 1 e 6 bicamadas. As moléculas de $\text{C}_{10}\text{-DNTT}$ são maiores do que as moléculas de DNTT e assim menos sensíveis à rugosidade da superfície onde são depositadas.

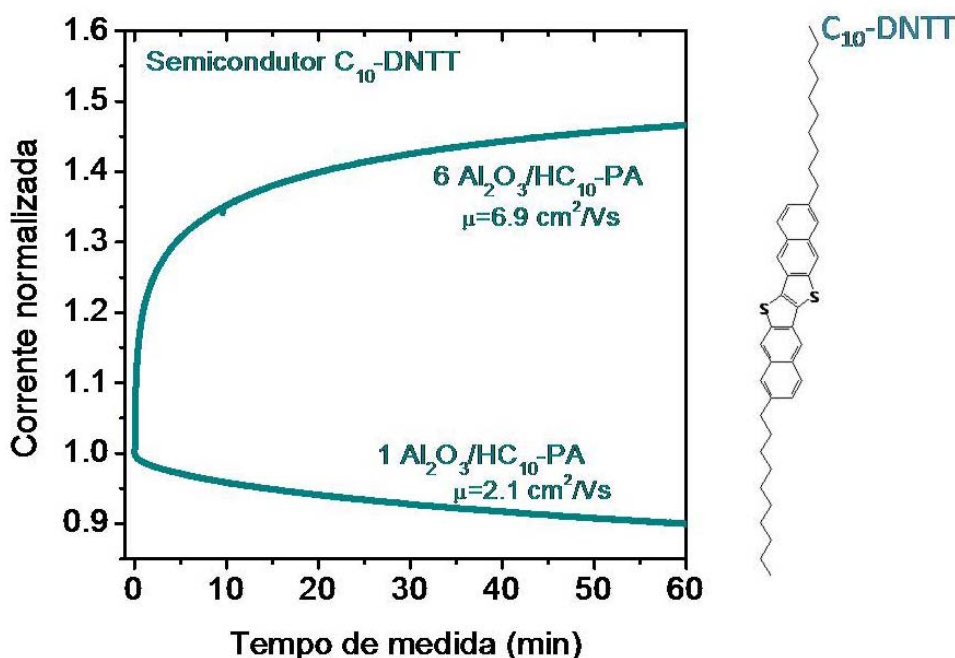


Figura 5.8: Medidas de stress em TFTs fabricados utilizando o semiconductor $\text{C}_{10}\text{-DNTT}$. O dielétrico consiste de 1 ou 6 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA}$ SAM. A molécula semicondutora $\text{C}_{10}\text{-DNTT}$ é maior que a molécula de DNTT sendo assim menos sensível à rugosidade da superfície em que é depositada.

Na Fig. 5.9 são vistas medidas da corrente do dreno (*drain current*) e do *gate* (*gate current*) em função da tensão V_{GS} para TFTs com dielétricos com 1 e 4 bicamadas híbridas de HC_{10} , HC_{14} e $\text{HC}_{18}\text{-PA}$ SAM. Para os dispositivos com 4 bicamadas podemos observar que os TFTs com $\text{HC}_{14}\text{-PA}$ SAM apresentam tensão de limiar (V_{th}) mais baixa indicando menor aprisionamento de cargas, que ocorre principalmente no dielétrico ou na interface entre as camadas dielétricas e o semiconductor [Mathijssen08, Liu54]. Além disso, observamos que os dispositivos fabricados com multicamadas de $\text{HC}_{14}\text{-PA}$ apresentam uma pequena histerese na curva de corrente em função da tensão aplicada, que é mais uma indicação da polarização no dielétrico [Egginger09].

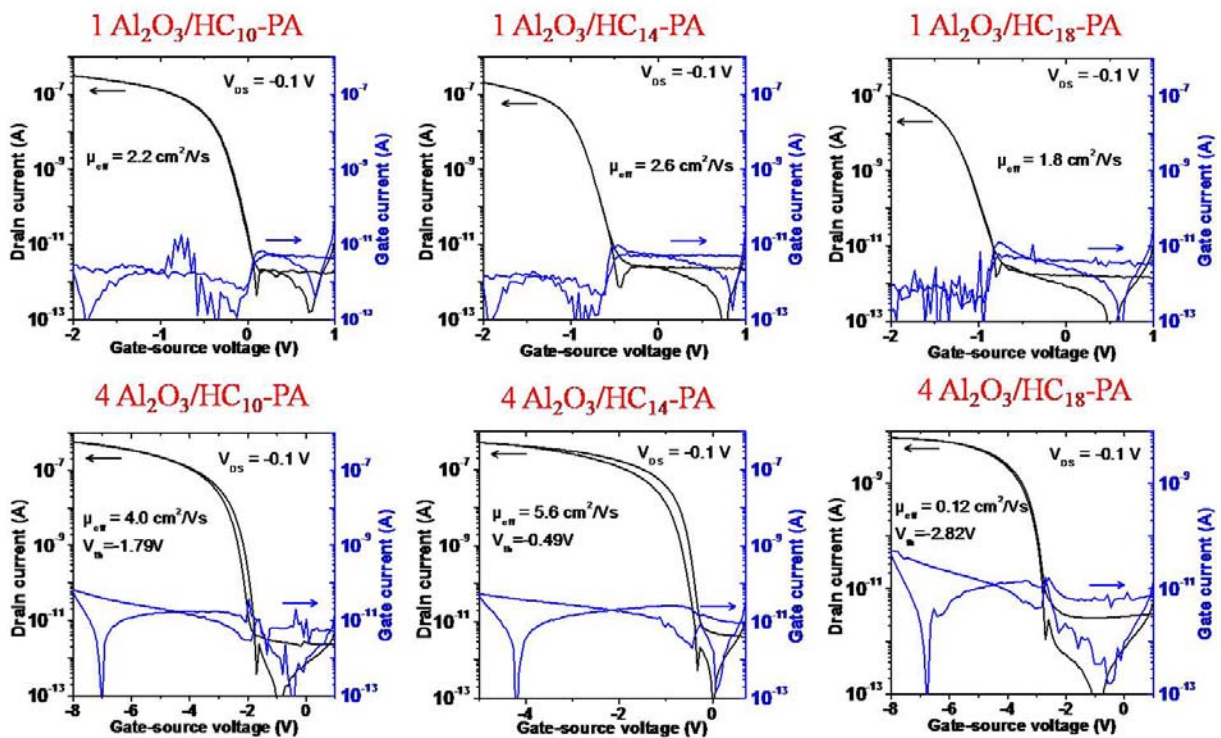


Figura 5.9: Medidas de corrente do dreno (*drain current*) e corrente do *gate* em função da tensão V_{GS} para dispositivos fabricados com dielétrico de 1 bicamada (gráficos superiores) e 4 bicamadas (gráficos inferiores) de Al₂O₃/HC₁₀, Al₂O₃/HC₁₄ e Al₂O₃/HC₁₈-PA SAM.

5.2 Investigação da rugosidade interfacial

Para compreender as diferenças nas características elétricas dos TFTs estudados neste trabalho realizamos medidas de refletividade de raios X (XRR) para investigar a rugosidade interfacial entre as camadas do dielétrico. XRR é uma técnica bastante utilizada para estudar a qualidade das interfaces e a estrutura das camadas dielétricas. As medidas foram realizadas nas bicamadas dielétricas antes da deposição do semicondutor. As curvas de refletividade para todas as amostras são apresentadas na Figura 5.10. A intensidade da refletividade é apresentada em função do vetor transferência de momento vertical sendo que $q_z = 4\pi \sin(2\theta/2)$. As curvas foram deslocadas para facilitar a visualização. Como pode ser visto nos gráficos, aumentando o número de bicamadas de Al₂O₃/SAM surgem nas curvas de refletividade picos mais intensos e estreitos que são chamados de picos satélites. O intervalo entre dois picos satélites (Δq_z) pode ser relacionado à espessura da bicamada d onde $\Delta q_z = 2\pi/d$. Além disso, oscilações de curto período (δq_z) são observadas devido à interferência no espalhamento entre o topo da interface (HMD/ar) e a interface inferior (HMD/substrato). Desse modo, a espessura total do dielétrico D pode ser obtida como $\delta q_z = 2\pi/D$. Todas as medidas de espessura estão de acordo com as espessuras nominais. Para as amostras com bicamadas de Al₂O₃/HC₁₀-PA SAM, Fig. 5.10(a), podemos observar

que os picos satélites são mais largos e que as oscilações de curto período desaparecem para $q_z > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$. A mesma observação pode ser feita para as curvas de refletividade referentes às amostras com bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA SAM}$, vistas na Figura 5.10(c). No entanto, conforme observado na Fig. 5.10(b), as curvas de refletividade das bicamadas com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA SAM}$ exibem picos estreitos e as oscilações de período curto são observadas até valores maiores de q_z .

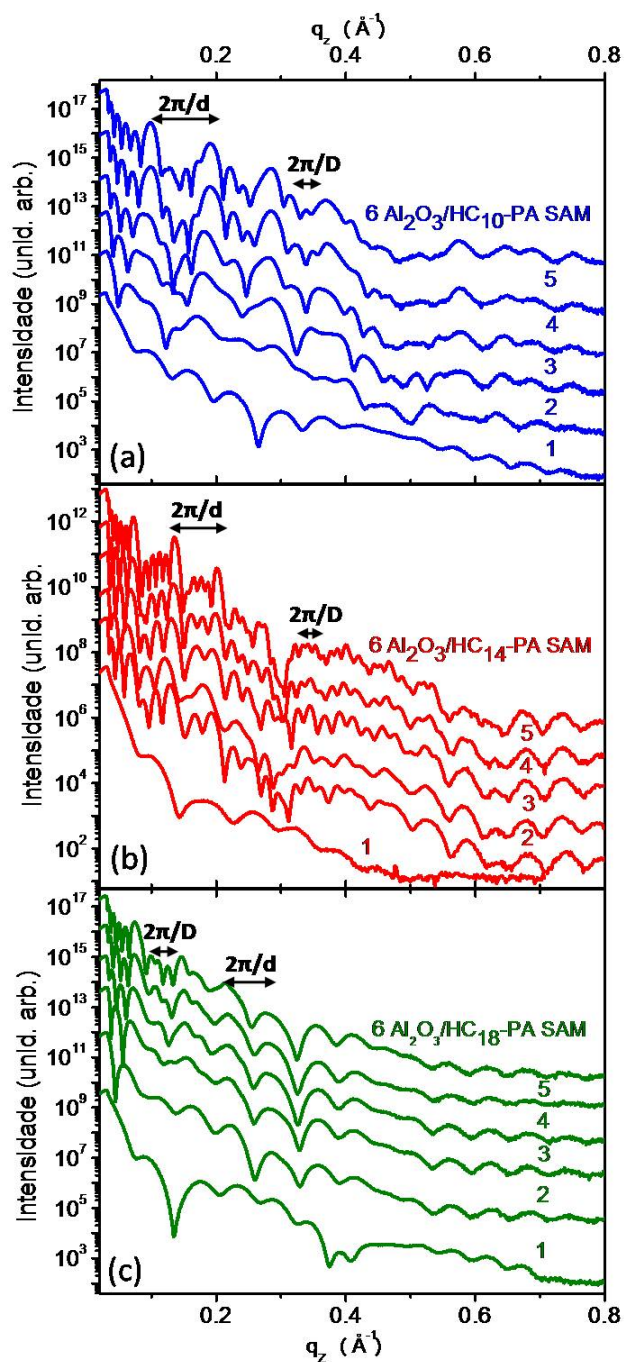


Figura 5.10: Medidas de refletividade de raios X para as amostras com dielétrico de multicamadas híbridas deste trabalho. Em (a) amostras com bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA SAM}$, em (b) bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA SAM}$ e em (c) bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA SAM}$. As curvas foram deslocadas para facilitar a visualização.

A presença de oscilações de curto período para altos valores de q_z , assim como picos satélites estreitos indicam que a rugosidade média nas interfaces entre bicamadas adjacentes no dielétrico de multicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA SAM}$ é menor que nas outras amostras estudadas. Ajustes teóricos utilizando o modelo de Parratt foram utilizados para obter a rugosidade interfacial das bicamadas [Parratt54, Pauli11, Sinha88]. Na Fig. 5.11 observa-se os ajustes feitos para amostras com 4 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ com cada um dos três ácidos fosfônicos. Ajustando as curvas de refletividade encontramos uma dependência da rugosidade interfacial em relação ao número de bicamadas empilhadas. Uma variação linear da rugosidade de cada interface foi incluída para simplificar o modelo utilizado no ajuste, sendo que as camadas mais altas possuem maior rugosidade que as camadas inferiores. No modelo de Parratt modificado, a rugosidade interfacial é dada por $\sigma_n = \sigma_n + (n-1) * \delta\sigma$, onde n é a interface ($n=1$ é a interface inferior) e $\delta\sigma$ é a rugosidade adicional em cada bicamada. Através da modificação feita ao modelo dinâmico de Parratt conseguimos obter o desaparecimento das oscilações para $q_z > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ nas medidas das bicamadas com $\text{HC}_{10}\text{-PA}$ e $\text{HC}_{18}\text{-PA}$. O inset da Fig. 5.11 mostra a rugosidade interfacial ao longo do empilhamento obtido através das simulações. Essa figura mostra que o aumento da rugosidade em cada bicamada é mais pronunciado para as amostras com moléculas de $\text{HC}_{18}\text{-PA}$ e menos pronunciado nas amostras com SAMs de $\text{HC}_{14}\text{-PA}$. Combinando as informações da Fig. 5.2 com o inset da Fig. 5.11 podemos definir um limiar de rugosidade da camada superior, que consiste na interface dielétrico/semicondutor, para nossos TFTs com DNTT. Este limiar tem o valor de aproximadamente 5 nm e é indicado pela linha pontilhada no gráfico. Enquanto a rugosidade superficial da camada superior permanece menor que esse limiar, a adição de uma nova camada de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ aumenta a mobilidade de cargas no semicondutor orgânico devido ao grande tamanho de grãos do DNTT obtidos na deposição sobre a superfície superior. No entanto, quando a rugosidade da superfície é maior que 5 nm uma nova bicamada resulta na redução do tamanho de grão do semicondutor depositado e conseqüente baixa mobilidade do dispositivo. Acreditamos que a relação entre mobilidade e rugosidade discutida aqui pode ser expandida para outros sistemas de TFTs, sendo que o valor do limiar de rugosidade irá depender das propriedades do semicondutor orgânico como, por exemplo, tamanho da molécula, estrutura cristalina, sobreposição de orbitais moleculares, etc.

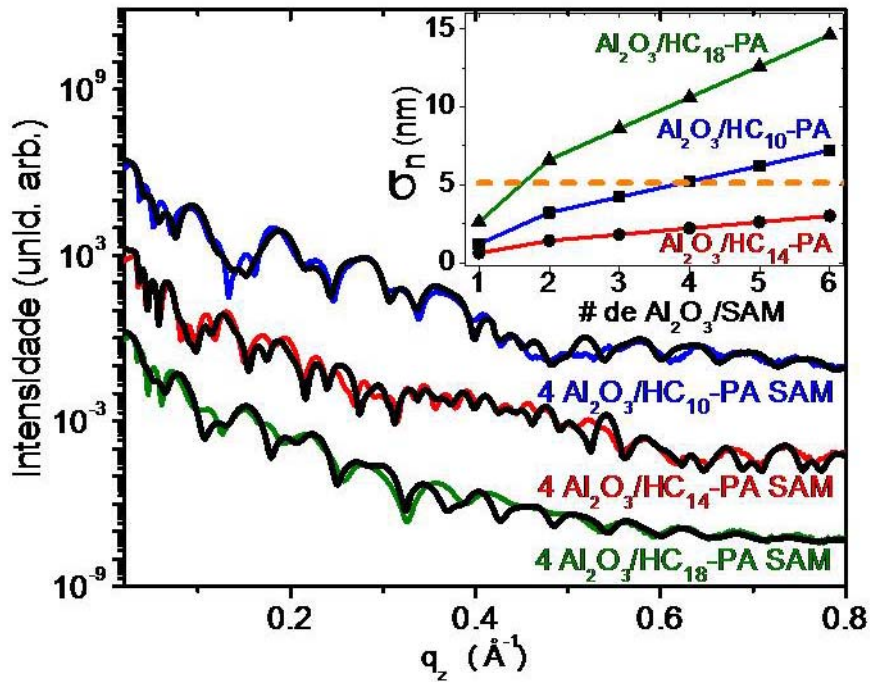


Figura 5.11: Ajuste teórico realizado nas medidas de refletividade para amostras com 4 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$. As linhas coloridas representam a medida experimental enquanto que as linhas pretas mostram o ajuste feito. O *inset* da figura mostra a relação entre a rugosidade e o número de bicamadas na camada dielétrica para os três ácidos fosfônicos estudados. Foi encontrado um limiar de 5nm para a rugosidade interfacial que favorece alta mobilidade no sistema com camada semicondutora de DNTT.

Os efeitos da rugosidade e da polarização discutidos nos parágrafos anteriores são os fatores chaves na correlação entre as características estruturais e elétricas dos TFTs estudados nesse trabalho. Compreendendo estes dois fenômenos é possível explicar o aumento da mobilidade e estabilidade operacional dos TFTs. Em todos os dispositivos fabricados foi observada uma diferença significativa no padrão da capacitância em função da frequência mostradas na figura 5.12. Valores médios de permissividade de $5,1\epsilon_0$; $3,4\epsilon_0$ e $5,0\epsilon_0$ foram medidos nos dielétricos com 1 bicamada de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ de $\text{HC}_{10}\text{-PA}$, $\text{HC}_{14}\text{-PA}$ e $\text{HC}_{18}\text{-PA}$, respectivamente (os valores são expressos em termos de $\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$). Para duas bicamadas todos os sistemas apresentaram permissividade acima de $8\epsilon_0$. Para 4 bicamadas foram obtidas as permissividades de $11,1\epsilon_0$ ($\text{HC}_{10}\text{-PA}$), $9,6\epsilon_0$ ($\text{HC}_{14}\text{-PA}$) e $9,8\epsilon_0$ ($\text{HC}_{18}\text{-PA}$). Os valores de permissividade obtidos indicam um alto grau de polarização nos dielétricos conforme o número de bicamadas aumenta. Embora os valores de capacitância para as amostras com 4 bicamadas sejam similares, a mobilidade de cargas é menor nos TFTs com dielétrico em que a rugosidade interfacial é maior que o limiar de 5 nm. Finalmente, o aprisionamento de cargas é mais efetivo em interfaces com rugosidades elevadas [Egginger09, Hwang11, Mathijssen08], sendo este um fator

importante na estabilidade operacional dos TFTs. Desta forma, a combinação dos efeitos de polarização no dielétrico e o baixo aprisionamento de cargas (devido à baixa rugosidade interfacial) resultam no aumento da mobilidade de cargas e na maior estabilidade dos dispositivos orgânicos em função do tempo.

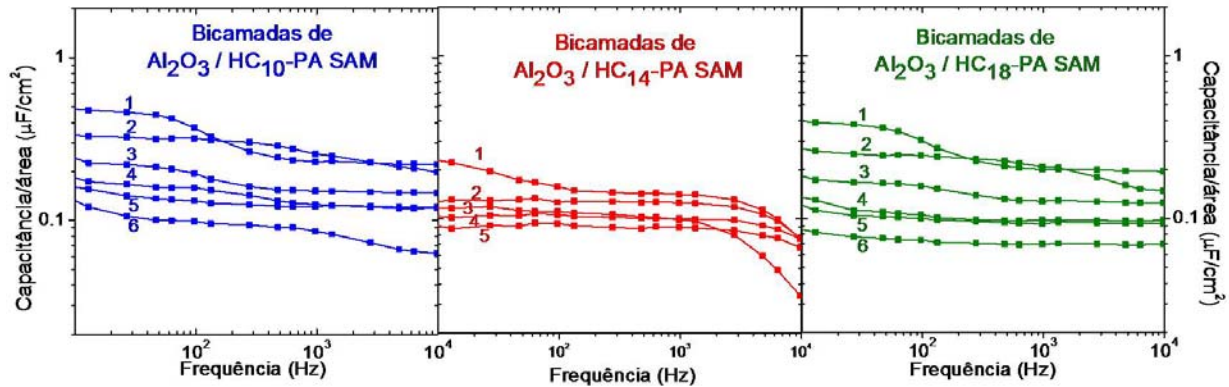


Figura 5.12: Medidas de capacitância em função da frequência (tensão AC) para as bicamadas dielétricas investigadas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{10}\text{-PA}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{14}\text{-PA}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HC}_{18}\text{-PA}$.

Com base nos dados experimentais e na análise dos resultados identificamos a rugosidade interfacial como o fator determinante nas diferenças de mobilidade e estabilidade dos TFTs. Todas as camadas de Al_2O_3 que compõem o dielétrico de multicamadas foram depositadas a 60°C . Utilizando baixas temperaturas é possível a fabricação de TFTs em substratos flexíveis como plástico ou papel. No entanto, a deposição de Al_2O_3 por ALD em baixa temperatura conduz à incorporação de uma quantidade relativamente alta de hidrogênio (20% em espécie atômica) se comparado ao mesmo filme crescido a temperaturas mais altas, aproximadamente 5% em filmes crescidos a 200°C [Groner04]. A alta concentração de hidrogênio sugere a presença de grupos dipolares remanescentes dos gases precursores da deposição, assim como grupos OH oriundos da água. Embora esses grupos não possuam grau de liberdade de translação dentro das camadas de Al_2O_3 , podem polarizar-se localmente quando a tensão é aplicada. Após a tensão V_{GS} ser aplicada, os grupos dipolares alinham seus momentos de dipolo, conforme ilustrado na Fig. 5.13, induzindo uma polarização mais efetiva.

A presença de grupos dipolares apenas dentro da camada de Al_2O_3 não explica a dependência da mobilidade de cargas em função do número de bicamadas. A concentração de grupos remanescentes da deposição é maior nas interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SAM}$ do que dentro das camadas de Al_2O_3 e resulta em um efeito mais pronunciado na polarização conforme o número de interfaces aumenta, conforme representado pelas regiões 1 e 2 da Figura 5.13. As moléculas de ácidos fosfônicos possuem momento dipolar [Aghamohammadi15, Salinas12] e a deposição de Al_2O_3 sobre cada camada de SAM cria condições que permitem maior quantidade de grupos dipolares nas interfaces, aumentando assim a polarização

nessas regiões. Um efeito menos pronunciado acontece dentro das camadas de Al_2O_3 , região 3. A orientação dos grupos dipolares antes e após a aplicação de tensão é representado na Fig. 5.13 para as regiões de interfaces e das camadas de óxido.

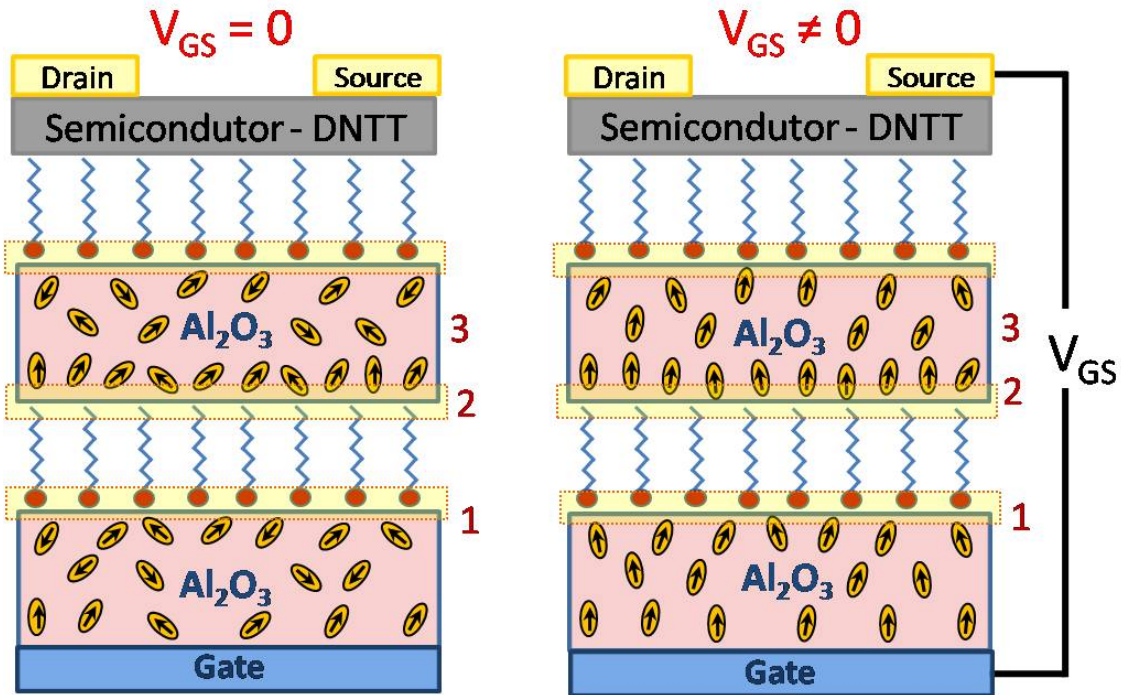


Figura 5.13: Configuração dos grupos dipolares na camada dielétrica antes (esquerda) e após (direita) a aplicação de tensão V_{GS} . A concentração de grupos dipolares é maior nas interfaces entre Al_2O_3 e SAM (regiões 1 e 2) do que dentro da camada de Al_2O_3 (região 3).

Finalmente, uma explicação completa do fenômeno observado pode ser dada baseando-se na análise de rugosidade interfacial do dielétrico, conforme representação esquemática da Figura 5.14. A rugosidade interfacial no dielétrico de multicamadas possui uma influência direta na qualidade da camada semicondutora. Interfaces menos rugosas permitem um melhor ordenamento das moléculas semicondutoras resultando em tamanhos de grãos maiores, que por sua vez resulta na melhora das interações eletrônicas entre moléculas vizinhas e reduz o espalhamento de cargas na camada semicondutora. Por outro lado, quando as moléculas semicondutoras são depositadas sobre superfícies rugosas os tamanhos dos domínios (grãos) formados são muito pequenos e comprometem o transporte de cargas dentro da camada semicondutora resultando em baixa mobilidade. Além disso, interfaces rugosas favorecem o aprisionamento de cargas o que diminui a estabilidade operacional dos TFTs.

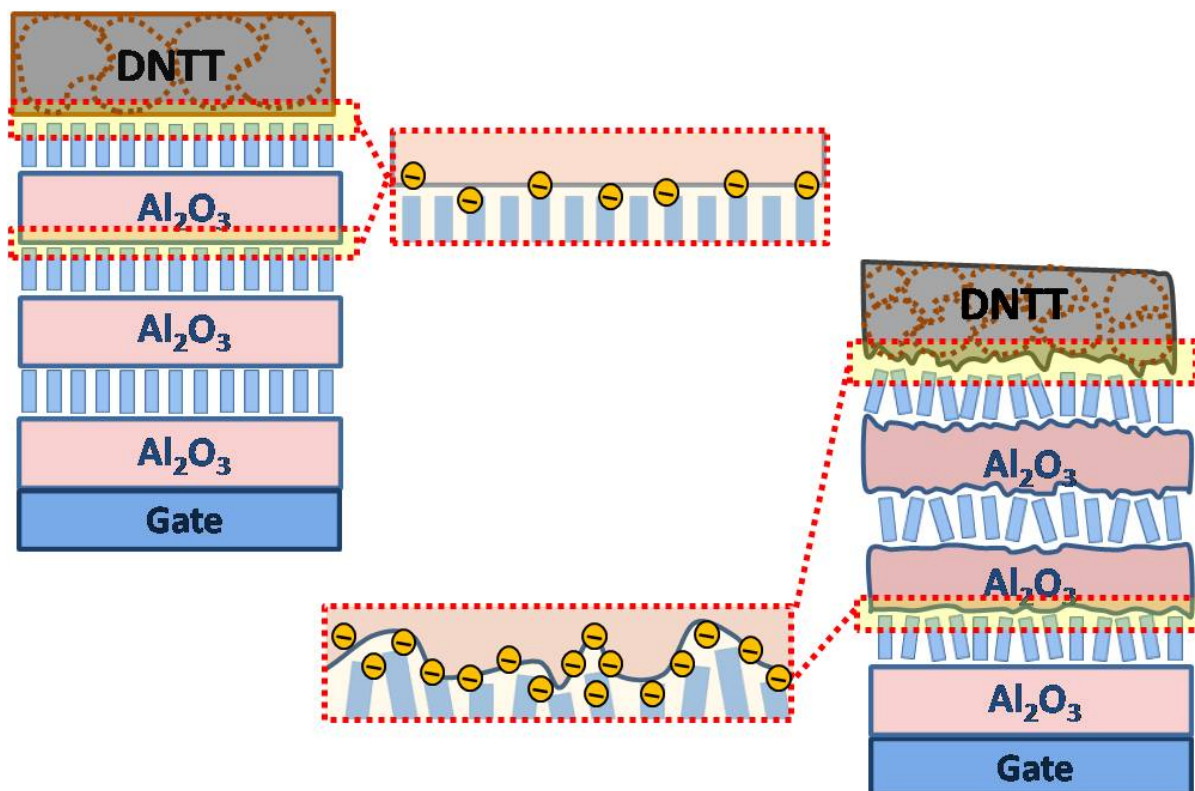


Figura 5.14: Representação esquemática do efeito da rugosidade interfacial nos dispositivos TFTs com multicamadas dielétricas híbridas. Na imagem da esquerda a rugosidade interfacial é baixa, resultando em grandes domínios de ordenamento das moléculas semicondutoras e reduzindo o aprisionamento de cargas nas interfaces. A imagem da direita ilustra um dispositivo com elevada rugosidade interfacial, tamanhos de grãos do semicondutor pequenos e grande aprisionamento de cargas nas interfaces.

5.3 Conclusões do capítulo

Dielétricos de multicamada híbrida compostos de camadas alternadas de Al_2O_3 e monocamadas de ácidos fosfônicos foram utilizados como camada dielétrica em transistores de filmes finos. A baixa rugosidade interfacial e o fenômeno de polarização conduzem a um aumento da mobilidade de cargas e uma melhora na estabilidade operacional dos TFTs, se comparados aos dispositivos com dielétricos de bicamada híbrida única. Nossos resultados mostraram que a polarização ocorre mais significativamente na interface entre as camadas inorgânica/orgânica do dielétrico e é mais pronunciada à medida que o número de bicamadas aumenta. Nos dispositivos com interfaces mais lisas foi observado baixo aprisionamento de cargas, resultando no aumentando da estabilidade do dispositivo. As medidas de XRR (interfaces) e de AFM (superfície) mostraram que os TFTs com dielétrico de multicamadas de $\text{HC}_{14}\text{-PA SAM}$ possuem a menor rugosidade interfacial. Um limiar de rugosidade de 5nm foi encontrado como valor máximo que permite a deposição de grandes tamanhos de grão do semicondutor DNTT e que possibilita obtenção de boa mobilidade em

TFTs com HMDs. Essa variação de rugosidade superficial é aplicada a dispositivos que fazem uso do DNTT como moléculas semicondutoras. Espera-se encontrar uma tendência similar em outros sistemas e este tipo de investigação pode ser realizada sempre que o uso de HMDs for requisitado para aumentar o desempenho dos dispositivos.

Capítulo 6

Interações moleculares em bicamadas de polímeros emissores de luz

Neste capítulo serão apresentados dois estudos realizados em polímeros conjugados frequentemente utilizados em dispositivos orgânicos emissores de luz (*OLEDs*). A investigação acerca da transferência de energia entre polímeros aceitadores e doadores foi realizada utilizando as técnicas de raios X convencional e ressonante além de medidas de fotoluminescência e eficiência quântica.

Inicialmente será feita uma breve revisão dos conceitos relacionados à transferência de energia excitônica entre polímeros com caráter doador/aceitador. O mecanismo de transferência de energia de Förster que descreve a interação dipolo-dipolo entre moléculas será discutido.

A influência do solvente na interação de bicamadas orgânicas foi estudada e é apresentada na Seção 6.2. Os resultados da investigação estrutural foram relacionados a medidas de fotoluminescência. Neste estudo foi possível identificar o processo de acoplamento (ou a ausência do mesmo) das bicamadas como um efeito de transferência de energia do polímero doador para o aceitador na região de interdifusão na interface. Além disso, mostramos que para alguns componentes empilhados a emissão total pode ser dominada pela afinidade da estrutura química na interface de modo independente do solvente usado na deposição de cada camada.

Na Seção 6.3 apresentamos um estudo realizado em colaboração com a aluna Karolline Araújo e o Prof. Luiz Alberto Cury (ambos do depto. de Física da Universidade Federal de Minas Gerais) para investigar a influência da distância de interação entre as moléculas doadoras e aceitadoras. Este estudo é descrito aqui por ser complementar ao resultado da Seção 6.2. Para esta seção (6.3) em particular, as bicamadas de polímeros conjugados foram separadas por camadas de óxido de alumínio com espessuras distintas. Nossos resultados mostram que a transferência de energia excitônica entre moléculas doadoras e aceitadoras ocorre de modo eficiente apenas para distâncias menores que o raio de Förster.

6.1 Conceito de transferência de energia

O entendimento e desenvolvimento de técnicas de caracterização estrutural de interfaces entre polímeros tem importância crucial para a área de dispositivos orgânicos. As características interfaciais e a possibilidade de interações química e eletrônica entre moléculas distintas influenciam diretamente o desempenho dos dispositivos, afetando entre outros parâmetros a eficiência quântica, o tempo de vida e a confiabilidade do dispositivo, além de acarretar na ocorrência de uma variedade de mecanismos de transferência de energia [Yan10, Shao11, Riedel10]. Uma vasta literatura descrevendo a aplicação de polímeros em dispositivos orgânicos está disponível. Em particular, polímeros conjugados são componentes-chave na fabricação de células solares [Yan10], transistores orgânicos de efeito de campo (organic field effect transistor – OFET) [Shao11] e diodos orgânicos emissores de luz (organic light emitting diode - OLED) [Riedel10], além de outros dispositivos eletrônicos, devido a versatilidade, flexibilidade e baixo custo. Muitos pesquisadores fazem uso de medidas ópticas e elétricas para inferir as características químicas, morfológicas e estruturais de uma dada combinação de polímeros. Trabalhos anteriores aos aqui apresentados discutiram diferenças nas medidas de fotoluminescência de camadas adjacentes de polímeros dependendo do solvente utilizado ou do método de processamento do solvente [Niu10, Xiao05]. No entanto, existe uma questão em aberto que diz respeito à interação entre polímeros doadores/aceitadores e a influência desta interação na transferência de energia de um sistema com camadas empilhadas.

Transferência de energia é o termo utilizado para descrever o processo de transferência de excitação eletrônica de um átomo ou molécula para outra. Embora esse assunto tenha sido muito estudado no passado, modificações foram feitas nos modelos propostos inicialmente baseando-se nos avanços do conhecimento e utilizando a abordagem da física quântica. Em meados de 1920, Perrin propôs um modelo de transferência de energia através da ressonância dos dipolos elétricos das moléculas doadoras e aceitadoras. Anos mais tarde, Förster utilizou mecânica quântica e teoria da perturbação para recalcular a distância de transferência de energia e encontrou um valor muito próximo ao observado experimentalmente [Förster48]. Dexter, por sua vez, estendeu o modelo para sistemas multipolares descrevendo interações do tipo dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo que possuem maior dependência da distância entre doador e aceitador. O modelo de Dexter é mais utilizado para sistemas sólidos onde mecanismos de interação dipolo-dipolo não podem ser verificados devido à simetria local ou a pequena distância entre doador e aceitador [Yersin98].

Sistemas de bicamadas ou blendas de materiais conjugados podem ser utilizados para estudar o fenômeno de transferência de energia excitônica entre polímeros aceitadores e doadores [Cury11] ou a formação de estados agregados e seus efeitos na interação entre doador/aceitador [Araujo12]. Para blendas, a interação entre os polímeros é de curto alcance devido à proximidade das moléculas. No entanto, para bicamadas a interação entre os polímeros depende de outros aspectos que devem ser considerados na análise da interação doador/aceitador. O ordenamento das moléculas e a interdifusão dos polímeros na interface são fatores que influenciam a interação entre os polímeros [Pauli14].

O fenômeno de fotoluminescência em moléculas orgânicas descrito no Capítulo 2 é de origem excitônica [Burroughes90]. Éxciton é uma quasipartícula formada por um elétron e um buraco ligados. A formação do éxciton ocorre quando um fóton atinge o material excitando um elétron da banda de valência para a banda de condução. O buraco que fica na banda de valência interage com o elétron através de força coulombiana, gerando assim um éxciton. A absorção de fótons cria éxcitons localizados que podem migrar ao longo da cadeia ou entre cadeias. A transferência de energia ao longo da cadeia ocorre através de múltiplas transferências incoerentes entre estados energéticos localizados e ressonantes, levando à relaxação energética do éxciton através de estados vibracionais [Faceto12]. Os efeitos de transferência de energia ressonante e relaxação são os responsáveis pelo fenômeno de estreitamento dos picos de emissão e deslocamento de Stokes explicados anteriormente. Por outro lado, a transferência de energia entre cadeias pode ocorrer principalmente através do mecanismo de Förster ou por migração via *hopping*, em que existe interação das funções de onda de portadores permitindo a troca de cargas entre as moléculas.

O mecanismo de Förster é uma interação dipolo-dipolo sendo que as moléculas devem estar próximas umas das outras, dentro de uma distância conhecida como raio de Förster. O processo de transferência de energia excitônica não radiativo ocorre de uma molécula doadora que se encontra no estado excitado para uma molécula aceitadora no estado fundamental [Förster48]. De acordo com a teoria de Förster, a taxa de transferência de energia do doador para o aceitador é dada por:

$$E_t = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad \text{Eq. 6.1}$$

onde τ é o tempo de decaimento do estado excitado do doador, R_0 o raio de Förster (definido como a distância para a qual a eficiência da transferência de energia é de 50%) e r a distância entre o doador e o aceitador no sistema estudado.

6.2 Difusão molecular e transferência de energia na interface de polímeros conjugados

A qualidade da interface em uma amostra com duas camadas de polímeros pode depender do tipo de solvente em que as moléculas foram diluídas [Niu10, Xiao05]. A possibilidade de escolha do solvente nem sempre é ampla o suficiente, forçando em alguns casos a deposição de moléculas diluídas em solventes iguais ou com características similares. Deste modo, compreender as alterações que ocorrem na interface de camadas orgânicas é crucial para entender as variações no desempenho dos dispositivos orgânicos.

Neste trabalho desenvolvemos um estudo baseado na dimensionalidade da interface entre dois polímeros. Para abranger diferentes configurações de interface estudamos três condições distintas de deposição dos polímeros: (1) polímeros diluídos em solventes diferentes, sendo este um sistema que deve apresentar interfaces abruptas (lisas) já que a segunda camada de polímero modifica pouco a primeira camada; (2) polímeros diluídos em solventes iguais, onde espera-se que a deposição da segunda camada de polímero sobre a primeira ocorra com uma pequena mistura dos dois polímeros na interface; (3) blendas, que são depositadas sobre um substrato a partir de soluções com os dois polímeros misturados previamente. Através do estudo destes sistemas é possível detectar modificações devido à variações nas interfaces entre os dois polímeros. Na Fig. 6.1 observa-se um esquema ilustrando a variação na dimensão interfacial para os diferentes sistemas estudados nesse trabalho.

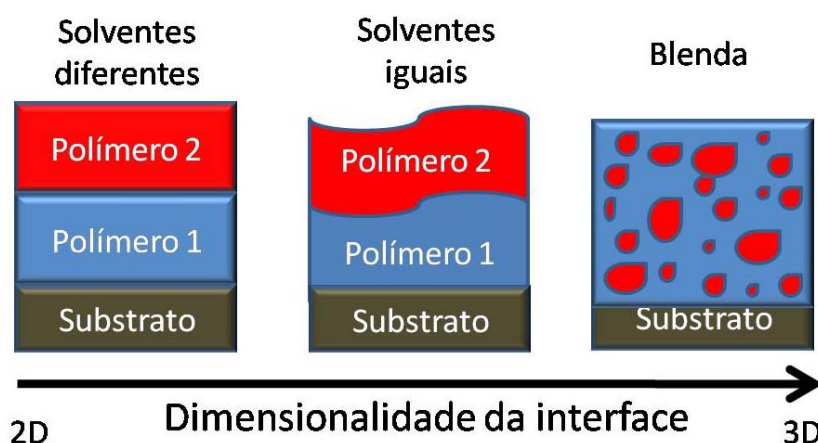


Figura 6.1: Representação dos diferentes sistemas investigados. A dimensionalidade da interface entre polímero-polímero varia de um sistema para outro.

A técnica utilizada para a deposição das bicamadas de polímeros foi a de *spin coating*, em que a solução contendo as moléculas é gotejada sobre um substrato rotacionado em seguida a centenas ou milhares de revoluções por minuto. As bicamadas são depositadas em etapas. Inicialmente a solução contendo o polímero 1 é depositada

sobre o substrato e, através do processo de rotação, o solvente é evaporado. Logo após, é feito o gotejamento da solução contendo o polímero 2 sobre o polímero 1 e novamente o substrato é rotacionado até a evaporação do solvente. Três polímeros foram investigados: (i) poly(9,9-dioctyl-fluorene-2,7-diyl), ao qual nos referimos aqui como PFO; (ii) 2,5-bis(3',7'-dimethyloctyloxy), conhecido como BDMO-PPV e; (iii) poly(para-phenylene vinylene) copolymer, conhecido como “Super Yellow” (SY).

Este trabalho teve como objetivo relacionar a difusão interfacial com a estrutura química dos polímeros e o solvente utilizado em sua diluição. Deste modo usamos dois solventes não-polares diferentes: xileno (xy) e tolueno (tl). A concentração das soluções contendo polímeros foi fixada em 2,6 mg/ml para SY, 2,6 mg/ml para PFO e 4,0 mg/ml para BDMO-PPV.

Todas as amostras foram preparadas em substrato de silício Si (001) com óxido nativo (SiO₂ com espessura de 2 nm). Tanto as amostras de bicamadas como os filmes individuais de SY, PFO e BDMO-PPV foram preparados em uma *glove box* com umidade controlada (menor que 20%) em atmosfera de N₂. A velocidade e o tempo total de rotação foram de 800 rpm e 180 s, respectivamente, para cada camada de filme depositada. Medidas de fotoluminescência foram realizadas em todas as amostras em vácuo e em temperatura ambiente. Os espectros de fotoluminescência foram adquiridos usando um espectrômetro Ocean Optics (modelo USB-4000), e as amostras foram excitadas com um laser CW 375 nm (3 mW).

Medidas de RSoXR e NEXAFS próximas à borda K do carbono foram realizadas na linha de luz SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas-SP. A linha de luz é posicionada em uma fonte de dipolo magnético com fluxo de $\sim 10^{11}$ photons/s a 250 eV. O feixe de raio X monocromático, com resolução de energia de $E/\Delta E = 1000$, é obtido de um monocromador de grade esférica e o tamanho do feixe na posição da amostra é de 500 μm x 500 μm . Medidas de NEXAFS foram realizadas em modo de refletividade com ângulo de incidência fixo de 5° e os dados foram adquiridos usando um fotodiodo instalado em um difratômetro 2-círculos em alto vácuo (10^{-7} torr). O mesmo setup foi utilizado para as medidas de RSoXR.

Para medidas de RSoXR realizadas em energias próximas à borda do carbono (grande comprimento de onda, energia de centenas de eV) a penetração da radiação na matéria é menor, sendo assim, indicada para o estudo de materiais orgânicos que apresentam baixa densidade eletrônica e espalham pouca radiação [Ade12, Wang05]. A importância deste tipo de medida está relacionada à possibilidade de obtenção de contraste eletrônico entre dois materiais com composição química semelhante, como é o caso de camadas de diferentes moléculas orgânicas [Yan11]. Em nosso sistema todos os

componentes possuem densidade eletrônica similar e não poderiam ser estudados pela técnica de refletividade convencional de raios X utilizando raios X de alta energia (alguns keV) [Neuhold13].

Na Fig. 6.2 podemos observar que as moléculas de PFO e SY possuem estrutura química diferente, enquanto que as moléculas de BDMO-PPV e SY são ambas derivadas do PPV e apresentam cadeias carbônicas semelhantes. Nas amostras de bicamada SY/PFO, o uso de um único solvente poderia aumentar a mistura das moléculas na interface quando o PFO for depositado sobre a camada de SY. Por outro lado, a mesma bicamada depositada usando solventes diferentes para cada componente poderia acarretar em uma menor interação na interface, implicando na redução da mistura molecular (interdifusão). No caso da amostra com bicamada de moléculas com estrutura química similar – tal como SY/BDMO-PPV – o uso de solventes iguais para cada camada poderia em princípio aumentar a mistura de moléculas na interface criando uma camada de interdifusão mais espessa. Finalmente, o uso de solventes diferentes nas amostras de SY/BDMO-PPV poderia ter impacto na solubilidade de cada componente, resultando em uma reduzida interdifusão molecular diminuindo a mistura na interface.

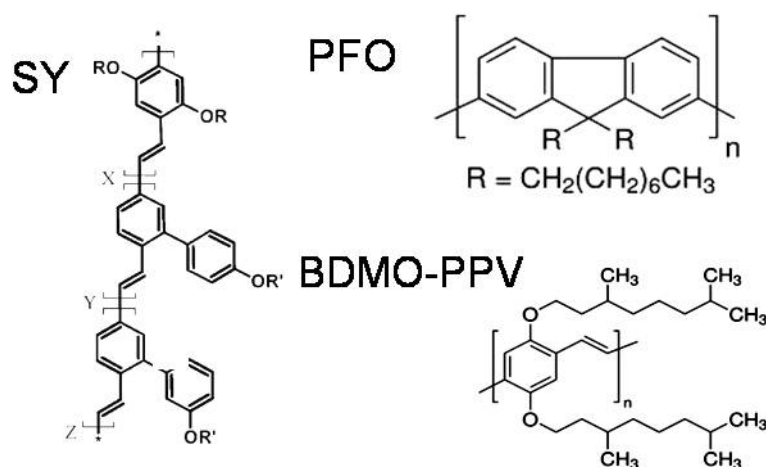


Fig. 6.2: Estrutura química das moléculas de PFO, BDMO-PPV e SY estudadas neste trabalho.

Medidas de fotoluminescência dos filmes individuais de todos os polímeros produzidos usando xileno como solvente são vistas na Fig. 6.3(a). Medidas semelhantes para o PFO e BDMO-PPV diluídos em tolueno são vistas na Fig. 6.3(b). Podemos observar que enquanto o espectro do PFO é claramente influenciado pelo solvente [Niu10, Rickard08, Xiao05], pequenas mudanças são observadas na emissão da camada de BDMO-PPV. O conhecimento da emissão característica de cada polímero é o ponto de partida para analisar a emissão das bicamadas. O resultado da combinação de PFO e SY usando solventes iguais e diferentes é visto na Fig. 6.3(c). Nesta figura é possível observar a diferença no

espectro de fotoluminescência comparando-se os resultados com a resposta óptica dos componentes puros.

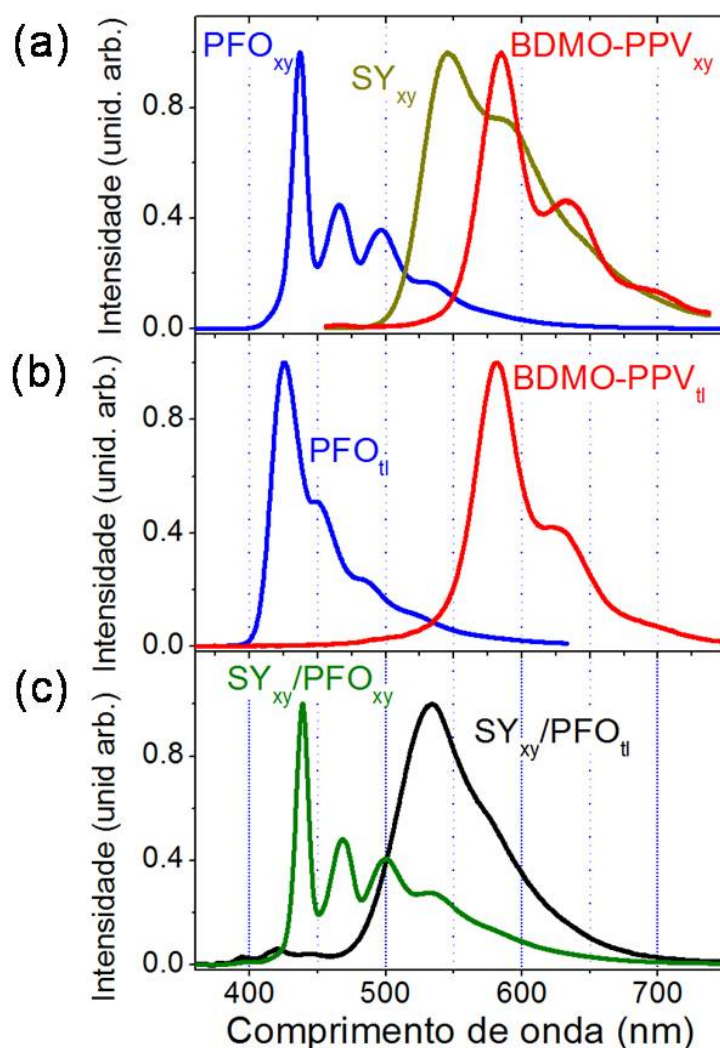


Figura 6.3: (a) Espectro de fotoluminescência normalizado para filmes individuais dos polímeros diluídos em xileno: SY_{xy} , PFO_{xy} and $BDMO-PPV_{xy}$. (b) Espectro de fotoluminescência dos filmes individuais diluídos em tolueno: PFO_{tl} e $BDMO-PPV_{tl}$. (c) Espectro de fotoluminescência normalizado para bicamadas de SY/PFO produzidas com mesmo solvente (SY_{xy}/PFO_{xy}) e solventes diferentes (SY_{xy}/PFO_{tl}).

O espectro de fotoluminescência da amostra SY_{xy}/PFO_{xy} visto na Fig. 6.3(c) tem um perfil que aparenta ser uma soma das intensidades de emissão do PFO (doador) e do SY (aceitador), demonstrando uma fraca interação aceitador/doador. Este resultado não era inicialmente esperado já que um sistema com mesmo solvente, em princípio, aumentaria a mistura na interface favorecendo a interação entre as moléculas e consequentemente a transferência de energia excitônica entre os dois polímeros. A bicamada SY_{xy}/PFO_{tl} apresenta alta transferência de energia do PFO para o SY, que pode ser observado pelo aumento na emissão do SY. Ao contrário do sistema SY/PFO, as bicamadas $SY_{xy}/BDMO-PPV_{xy}$ e $SY_{xy}/BDMO-PPV_{tl}$ constituem um sistema com estrutura molecular dos polímeros

semelhante. Espera-se neste caso uma interface menos abrupta entre o SY (doador) e BDMO-PPV (aceitador).

Para entender a influência da estrutura química do polímero e/ou do solvente nas bicamadas de heterojunção de polímeros, medidas de RSoXR próximas à borda K do carbono foram realizadas em todas as amostras de bicamadas. Para os sistemas estudados, as medidas foram realizadas no intervalo de energia de 270 eV a 300 eV. Nas energias próximas à borda de absorção dos elementos que compõem o material orgânico, o índice de refração $n(E)$ muda abruptamente. n é relacionado aos coeficientes de dispersão (δ) e absorção (β), seguindo a relação $n(E) = 1 - \delta(E) - i\beta(E)$. Medidas de NEXAFS devem ser realizadas em todos os compostos puros com o intuito de obter experimentalmente os coeficientes δ e β . Como NEXAFS apenas fornece diretamente o coeficiente de absorção β , o coeficiente de dispersão δ é obtido através da relação de Kramers-Kronig [Yan13]. Na Fig. 6.4(a) são vistas as medidas experimentais de β em função da energia na vizinhança da borda do carbono. Figura 6.4(b) mostra o coeficiente δ obtido para todas as amostras.

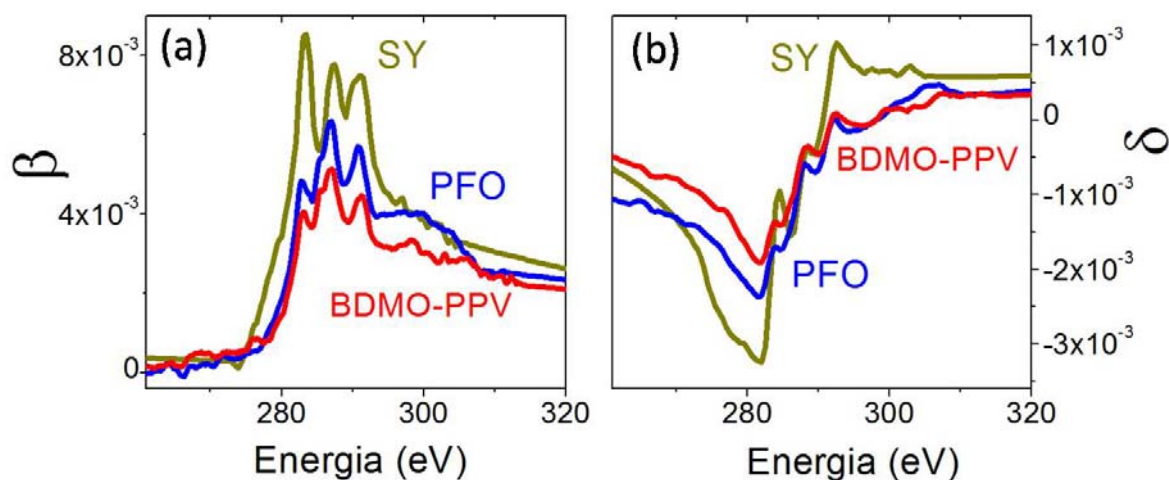


Figura 6.4: (a) Coeficiente de absorção β e (b) coeficiente de dispersão δ em função da energia. As medidas foram realizadas em filmes finos de cada um dos polímeros estudados nesse trabalho: PFO, SY e BDMO-PPV. Todas as medidas varreram uma faixa de energias próximas a borda K do carbono.

Medidas de refletividade de raios X realizadas em energias fixas ao longo do intervalo de energia analisado fornecem informações do contraste eletrônico dependente da energia entre os polímeros de cada camada, dado por $(\Delta\delta^2 + \Delta\beta^2)/4$, onde $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$ e $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$ são as diferenças dos coeficientes dispersão e absorção das camadas dos polímeros para cada valor de energia dos fótons incidentes. O contraste ressonante discutido anteriormente é diretamente visto na Figura 6.5. Podemos observar, no caso das

amostras com SY/PFO que a refletividade na interface entre as camadas dos polímeros é maior do que a interface PFO/vácuo (ou ar) no intervalo de energia entre 270 eV e 283 eV. Como o perfil de absorção visto na Fig. 6.4(a) para o BDMO-PPV é similar ao perfil do PFO o contraste na interface entre os polímeros para a bicamada SY/BDMO é também maior no mesmo intervalo de energia.

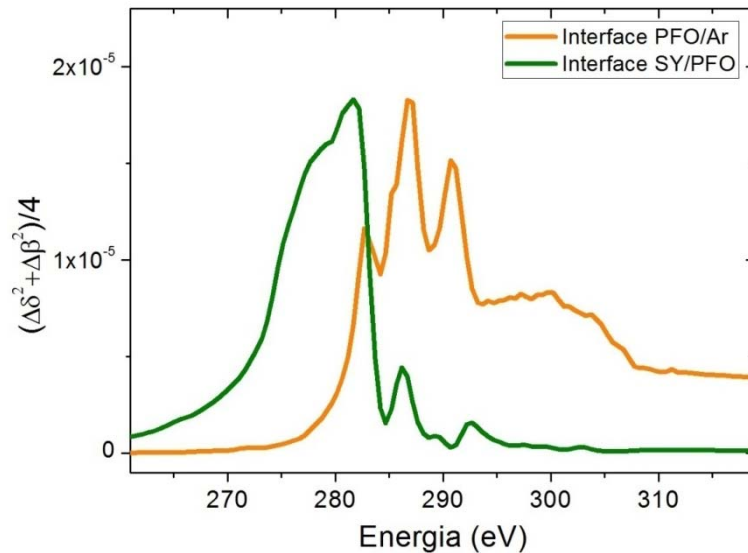


Figura 6.5: Contraste ressonante entre as interfaces SY/PFO e PFO/ar (vácuo) em função da energia no intervalo das medidas de RSoXR.

As medidas de RSoXR mostradas nas Figs. 6.6(a) e (b) apresentam perfis distintos de oscilação e decaimento para cada energia devido à variação de δ e β próximo à borda do carbono. Ajustes das curvas de refletividade foram realizados para obter parâmetros tais como espessura do filme e as rugosidades da superfície, da interface entre os polímeros e entre polímero/substrato. O ajuste foi feito para diferentes energias (15 energias para cada amostra) no intervalo entre 270 eV e 300 eV. Inicialmente a espessura total da bicamada D , assim como a rugosidade substrato/polímero e polímero/ar (vácuo) foram obtidas nas curvas de 270 e 300 eV (extremos do intervalo de energia). Após esse passo, foi realizado o ajuste das curvas de refletividade medidas nas energias intermediárias. Os parâmetros estruturais nas interfaces mencionadas anteriormente foram fixados e apenas a espessura dos polímeros (d_1 e d_2) foram variadas, mantendo-se a espessura total $D = d_1 + d_2$. Na Fig. 6.6 mostramos alguns perfis experimentais de refletividade em energias selecionadas e os respectivos ajustes feitos utilizando o modelo de Parratt [AlsNielsen01, Parratt54] em duas amostras: (a) SY_{xy}/PFO_{ti} e (b) $SY_{xy}/BDMO-PPV_{xy}$. A interdifusão na interface polímero/polímero é obtida como o parâmetro de rugosidade entre as camadas poliméricas [Yan10]. Todos os parâmetros obtidos dos ajustes das curvas de RSoXR são apresentados na Tabela 2. As incertezas dos parâmetros estruturais em função da energia são utilizadas

como barra de erros na tabela. Por fim, as oscilações de curto período vistas nas proximidades de $q_z=0$ devem-se a uma fraca contaminação do feixe pelo terceiro harmônico do monocromador (interferências devido à passagem de feixe com comprimento de onda $\lambda/3$). Estas oscilações não foram simuladas e não interferem nos resultados discutidos a seguir.

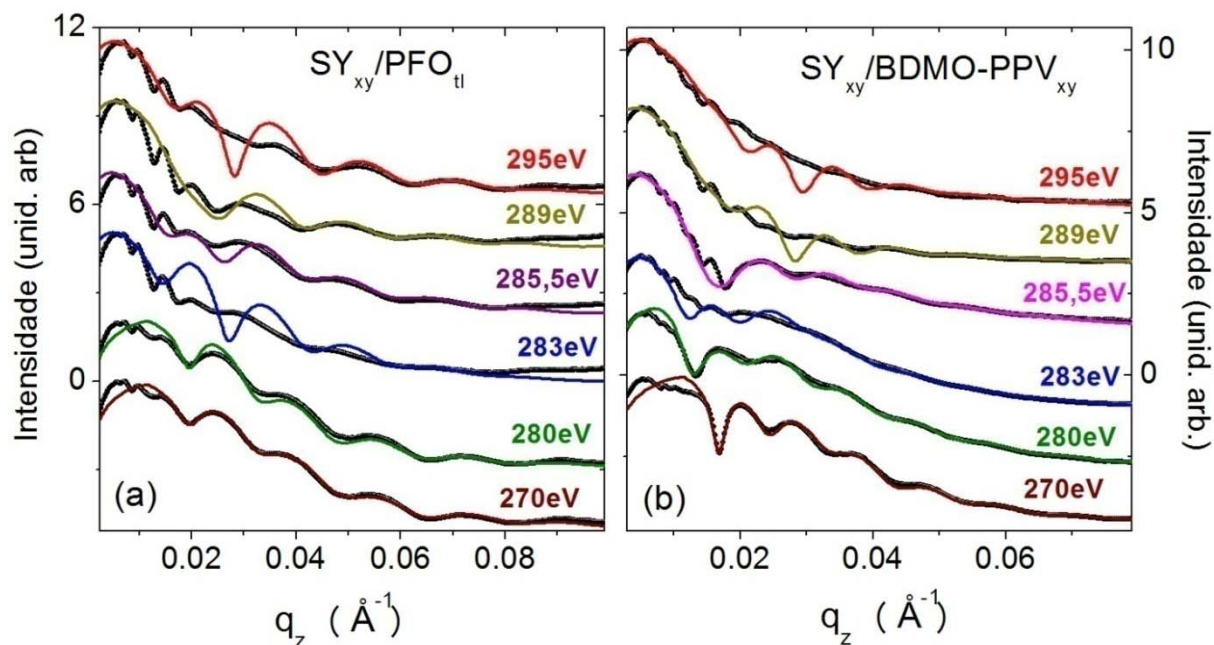


Figura 6.6: Perfis experimentais de RSoXR (linhas pretas) e ajustes teóricos realizados em diferentes energias em amostras de (a) SY_{xy}/PFO_{tl} e (b) SY_{xy}/BDMO-PPV_{xy}.

A espessura final da camada de SY apresentou diferenças entre as amostras com mesmo solvente e com solventes diferentes. Para solventes diferentes obtivemos 17 nm de espessura da camada de SY, enquanto que para a configuração com mesmo solvente a espessura da camada foi de 24 nm, independente da estrutura química do polímero (PFO ou BDMO-PPV). Embora a redução da espessura do SY seja relevante, a interdifusão das moléculas doadoras e aceitadoras na interface da heterojunção é o parâmetro mais importante na investigação das bicamadas, considerando a correlação entre configuração da interface e propriedades ópticas. Comparando os dados de espessura das camadas de interdifusão com os resultados de fotoluminescência, é possível inferir que para maior interdifusão, maior é a probabilidade de transferência de energia excitônica. Tal transferência de energia é uma consequência do mecanismo de Förster, que é favorecido devido à mistura interfacial e a consequente proximidade das moléculas doadoras e aceitadoras [Cury11, Lakowicz99].

Amostra	Polímero	Espessura (nm)	Rugosidade superficial (nm)	Largura de interdifusão (nm)
SY/PFO	SY _{xy}	23,0(3)	4,0(5)	1,0(5)
	PFO _{xy}	24,7(3)		
	SY _{xy}	17,5(3)	2,2(5)	7,0(5)
	PFO _{tl}	18,3(3)		
SY/BDMO-PPV	SY _{xy}	24,5(3)	4,6(5)	8,5(5)
	BDMO-PPV _{xy}	30,5(3)		
	SY _{xy}	17,0(3)	3,0(5)	4,0(5)
	BDMO-PPV _{tl}	17,0(3)		

Tabela 2: Parâmetros estruturais obtidos através dos ajustes das curvas de refletividade (descritos no texto).

Enquanto para a amostra SY_{xy}/PFO_{tl} foi encontrada uma espessura da camada de interdifusão de 7 nm na interface polímero/polímero, a espessura desta camada de mistura é de apenas 1 nm na bicamada de SY_{xy}/PFO_{xy}. Tal observação contradiz o comportamento esperado, no qual se especulava que o uso do mesmo solvente conduziria a uma mistura mais efetiva das moléculas na interface da heterojunção. Entretanto, neste caso, a estrutura química das moléculas do polímero é mais relevante que a escolha do solvente. Moléculas de PFO apresentam conformação molecular diferente dependendo do solvente utilizado na diluição [Xiao05], resultando em distintas condições de empacotamento após a secagem do solvente. Uma indicação deste comportamento é o deslocamento na posição do pico principal de emissão nas Figs. 6.3(a) PFO_{xy} e 6.3(b) PFO_{tl}. Podemos observar que a amostra com mesmo solvente apresenta picos de emissão de fotoluminescência finos, relacionados com a transição vibrônica e eletrônica do PFO (bandas azul e verde, 428 nm, 469 nm e 502 nm), e picos fracos da emissão do SY (banda amarela, 535 nm). A redução da espessura da camada de interdifusão nesta amostra (apenas 1nm) resulta em uma fraca interação doador/aceitador e conseqüentemente uma fraca ou inexistente transferência de energia. Entretanto, na amostra com solvente diferente podemos ver um pico largo do SY em 533 nm, com um ombro devido à transição vibrônica em torno de 574 nm e uma pequena emissão do PFO. Isto confirma a transferência efetiva de energia excitônica para sítios do SY, causada pelo aumento da interação entre moléculas do polímero doador e aceitador. Da mesma forma, tal processo é beneficiado pela maior espessura da camada de difusão (7 nm). Podemos destacar ainda que, em ambas as amostras, a camada superior é o PFO, que possui forte absorção no comprimento de onda de 375 nm, descartando diferentes perfis de absorção de luz entre as amostras com solventes iguais ou diferentes.

Com o intuito de compreender se o comportamento observado pode ser generalizado, realizamos medidas e análises similares nas bicamadas de SY/BDMO-PPV (sistema de polímeros com estrutura química similar). Em tais amostras observamos comportamento contrário. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros estruturais obtidos dos ajustes da Fig. 6.6(b). Na Fig. 6.7 é apresentado um esquema relacionando as informações estruturais obtidas nesse trabalho com os espectros de fotoluminescência das amostras.

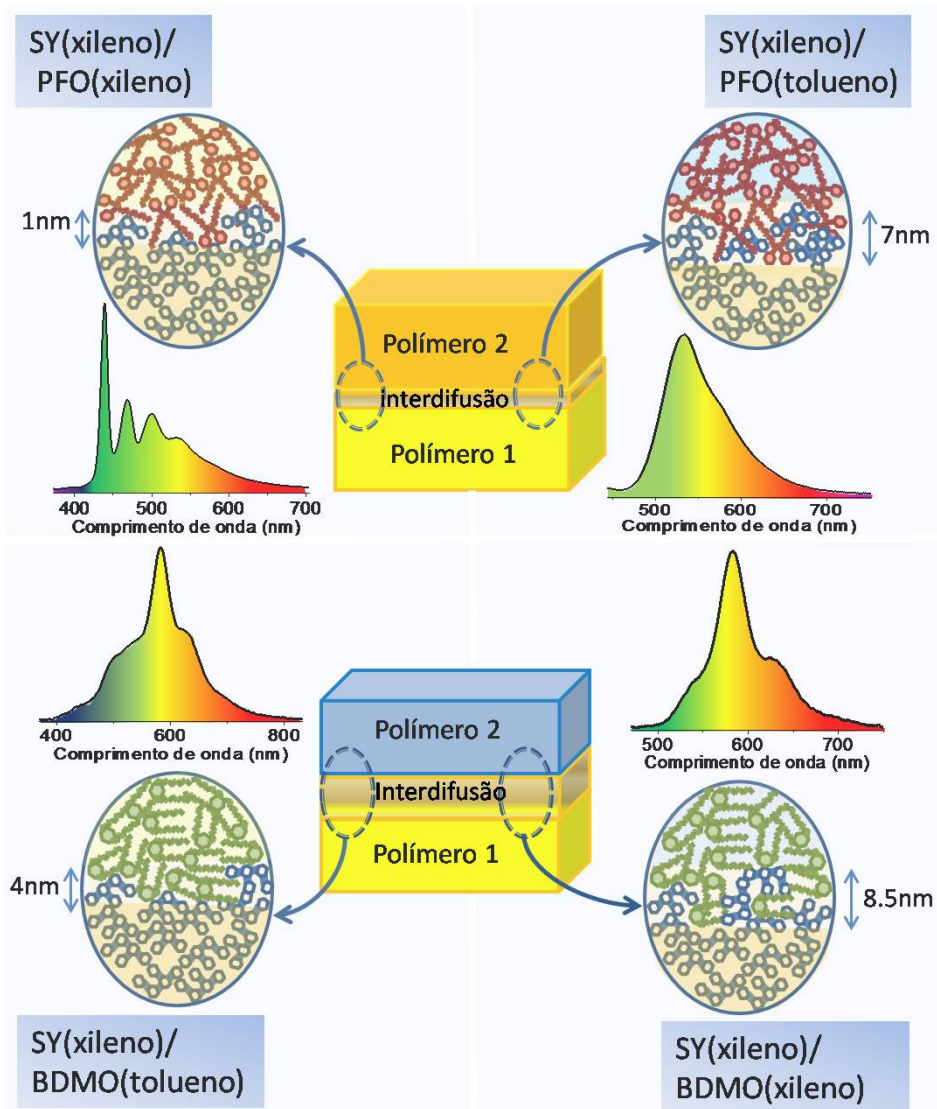


Figura 6.7: Representação da relação entre a espessura da camada de interdifusão na interface das bicamadas de polímeros e as medidas de fotoluminescência. No lado esquerdo os sistemas que apresentam uma fina camada de interdifusão. As amostras com camada de mistura mais espessas são vistas no lado direito, onde mostra-se resultados nos sistemas SY_{xy}/PFO_{tl} e SY_{xy}/BDMO-PPV_{xy}.

Para o sistema SY/BDMO a espessura da camada de interdifusão obtida para a amostra com solventes iguais foi de 8,5 nm enquanto que para a amostra com solventes diferentes a espessura é de 4,0 nm. Os espectros de fotoluminescência para cada amostra

são mostrados na Fig. 6.7. O espectro de emissão para a amostra de solventes diferentes apresenta uma forma dada pela soma das intensidades do SY e BDMO-PPV, enquanto o pico de emissão mais fino para a bicamada com solventes iguais apresenta maior contribuição da camada de moléculas aceitadoras BDMO-PPV devido ao efeito de transferência de energia. Novamente, o maior efeito de transferência de energia excitônica é observado na amostra com maior largura da camada de interdifusão.

Com os resultados apresentados podemos afirmar que a amostra com solventes diferentes e polímeros com estruturas químicas distintas (SY_{xy}/PFO_{tl}), assim como a amostra com mesmo solvente e mesma estrutura química ($SY_{xy}/BDMO-PPV_{xy}$), apresentam maior espessura da camada de interdifusão na interface da heterojunção, e consequentemente, a transferência de energia excitônica entre polímero doador/aceitador é mais efetiva. Por outro lado, amostras com estruturas químicas similares e solventes diferentes assim como amostras com estruturas químicas diferentes e solventes iguais tem um comportamento de sistema de bicamadas não-acopladas, apresentando pequena interdifusão na interface, com fraco (ou inexistente) efeito de transferência de energia excitônica.

Nas medidas de refletividade ressonante de raios X moles realizadas nas amostras de blenda não é possível observar claramente as oscilações de interferência, Fig. 6.8, mesmo sem realizar os ajustes teóricos sabemos que isso é devido em grande parte ao aumento da rugosidade superficial. Além disso, podemos observar pequenas oscilações no perfil de refletividade nas medidas realizadas com energia de 270 eV (energia abaixo da borda K do carbono), no entanto, para energia próximas à borda do carbono (284 eV) as oscilações desaparecem, pois não existe interface bem definida entre os polímeros.

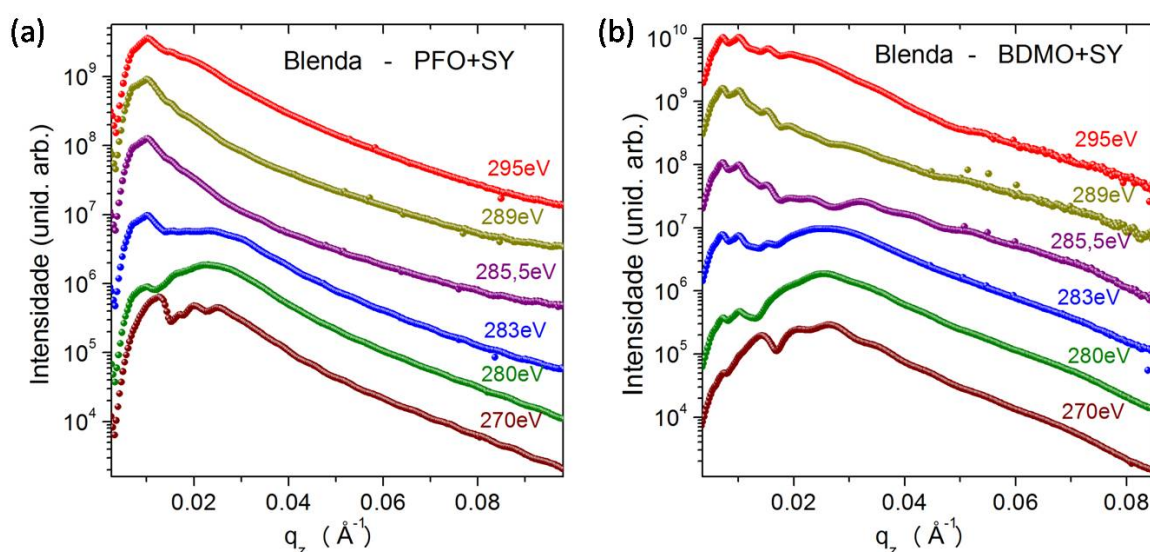


Figura 6.8: Medidas de refletividade de raios X em diferentes energias realizadas em amostras de blenda de polímeros. Em (a) para uma amostra de PFO+SY e em (b) para uma amostra de BDMO+SY. As curvas foram deslocadas para melhor visualização.

6.3 Distância de transferência de energia excitônica

A transferência de energia discutida na primeira parte deste capítulo depende da proximidade entre moléculas emissoras. Entretanto, em alguns sistemas é possível observar transferência de energia mesmo com interfaces abruptas (com pouca ou nenhuma interdifusão). Com o intuito de estudar a distância de interação de polímeros em bicamadas conjugadas, filmes ultra-finos de Al_2O_3 com diferentes espessuras foram depositados entre as camadas de polímeros para o estudo aqui descrito. Além de criar uma barreira entre os polímeros a camada de óxido evita a interdifusão molecular na interface possibilitando a investigação acerca da distância da transferência de energia excitônica (TEE).

Para a fabricação das amostras foram usados os polímeros: poly[9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl] conhecido como PFO e poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] chamado de MEH-PPV. Informações específicas dos polímeros utilizados nesse trabalho foram descritas no Capítulo 1. As moléculas de PFO foram diluídas em tolueno, com concentração de 3,0 mg/ml enquanto as moléculas de MEH-PPV foram diluídas em clorofórmio, também com concentração de 3,0 mg/ml.

Na Fig. 6.9 um esquema mostrando os passos para a deposição das amostras é visto. Inicialmente, a solução contendo MEH-PPV foi depositada por *spin coating* sobre um substrato de vidro. A velocidade de rotação usada para a deposição do filme foi de 1500 rpm. Os filmes foram aquecidos em uma chapa quente a uma temperatura de 60 °C durante 30 min. O filme de Al_2O_3 foi depositado utilizando um reator Cambridge Savannah 100. Para variar a espessura do filme de óxido diferentes quantidades de ciclos de ALD foram utilizadas. Na segunda etapa, representada na Fig 6.9(b), anterior à deposição do filme de Al_2O_3 , a superfície do filme orgânico foi saturada com 200 pulsos de Trimetil-alumínio (TMA) de 0,015 s de duração cada e tempo de purga entre um pulso e outro de 40s. Esse procedimento modifica a superfície tornando-a quimicamente ativa para a deposição da camada de óxido. O filme de Al_2O_3 foi depositado a 50 °C alternando ciclos de TMA e H_2O (pulso 0,015 s e purga 40 s), conforme representado na Fig. 6.9(c). Finalmente, a solução contendo PFO foi depositada sobre a bicamada por *spin coating* com velocidade de 1500 rpm, completando a fabricação das amostras [Fig. 6.9(d)].

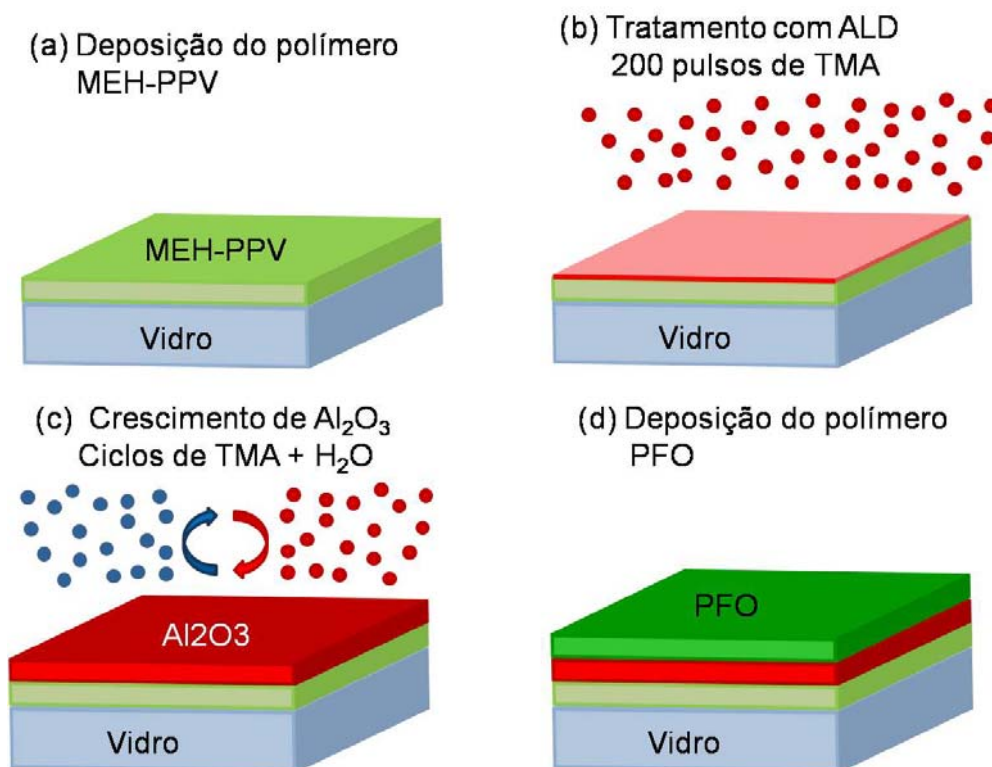


Figura 6.9: Etapas da deposição das amostras estudadas. Em (a) a deposição da camada do primeiro polímero, MEH-PPV. Em (b) o tratamento feito com ALD com o intuito de saturar a superfície e prepará-la para a deposição da camada separadora de Al_2O_3 , esboçada na etapa (c). E finalmente, em (d) a deposição da segunda camada de polímero, PFO.

A espessura da camada de MEH-PPV foi medida em todas as amostras estudadas por duas técnicas distintas: elipsometria e refletividade de raios X. Através da técnica de elipsometria obtivemos espessura da camada 1 de polímero de 59 ± 4 nm enquanto a refletividade resulta em um valor de 52 ± 5 nm. A espessura da camada de PFO obtida por medidas de elipsometria foi de 32 ± 4 nm.

Medidas de refletividade de raios X foram realizadas para todas as amostras de polímero 1 cobertas com a camada de separação de Al_2O_3 assim como as amostras depois da deposição da camada de polímero 2. As medidas foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas - SP. A energia dos fótons utilizada foi 8 KeV. Nesse sistema utilizamos a técnica de raios X convencional já que a diferença de densidade eletrônica entre os polímeros e o óxido é significativa. A Fig. 6.10 ilustra um esquema mostrando o contraste de densidade eletrônica da amostra, partindo da densidade do ar e penetrando na amostra até o substrato. A camada de Al_2O_3 possui maior densidade eletrônica comparada às camadas de moléculas orgânicas.

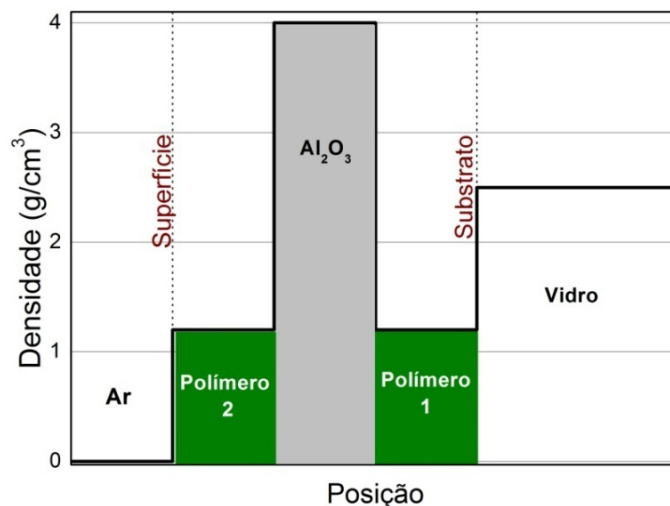


Figura 6.10: Variação de densidade eletrônica ao longo da amostra. A ilustração é feita considerando a amostra da superfície para o substrato. A camada de Al_2O_3 apresenta alta densidade eletrônica e, desta forma, grande contraste eletrônico em relação às camadas de polímeros.

Algumas curvas de refletividade são vistas na Fig. 6.11 para amostras de MEH-PPV cobertas com Al_2O_3 utilizando 20, 40 e 60 ciclos de TMA+ H_2O . As setas apontam para os mínimos de refletividade correspondentes à espessura da camada de óxido, as oscilações observadas para baixos valores de q_z estão relacionadas com a espessura total do filme (polímero+óxido).

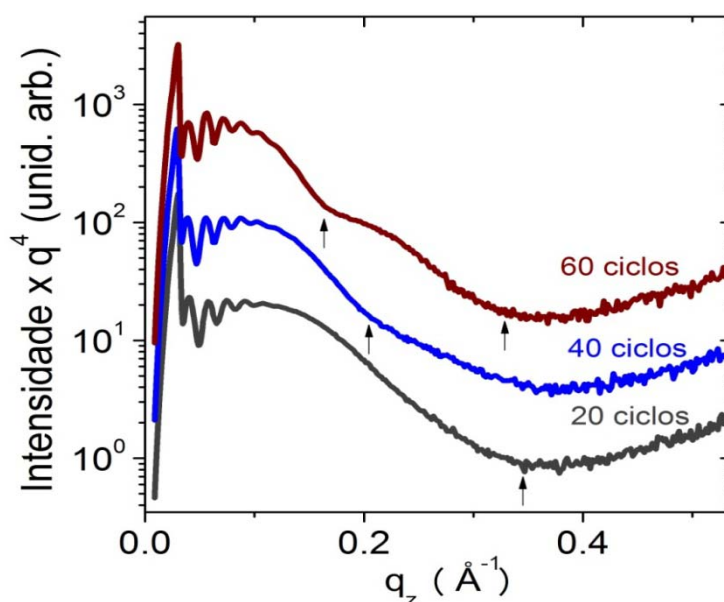


Figura 6.11: Medidas de refletividade de raios X para uma amostra com uma camada de polímero de MEH-PPV e a camada de separação de Al_2O_3 depositada com 20, 40 e 60 ciclos de ALD. As setas indicam o mínimo local correspondendo às oscilações de espessura devido a presença da camada de Al_2O_3 .

A espessura da camada de separação pode ser obtida diretamente das curvas de refletividade como $D = 2\pi/\Delta q_z$, onde Δq_z é a distância entre dois mínimos vizinhos (ou do

primeiro mínimo para $q_z = 0$). As espessuras das camadas de Al_2O_3 medidas por elipsometria e por refletividade são vistas na Fig. 6.12. Por meio das duas técnicas verificamos a dependência da espessura de Al_2O_3 em relação ao número de ciclos de ALD.

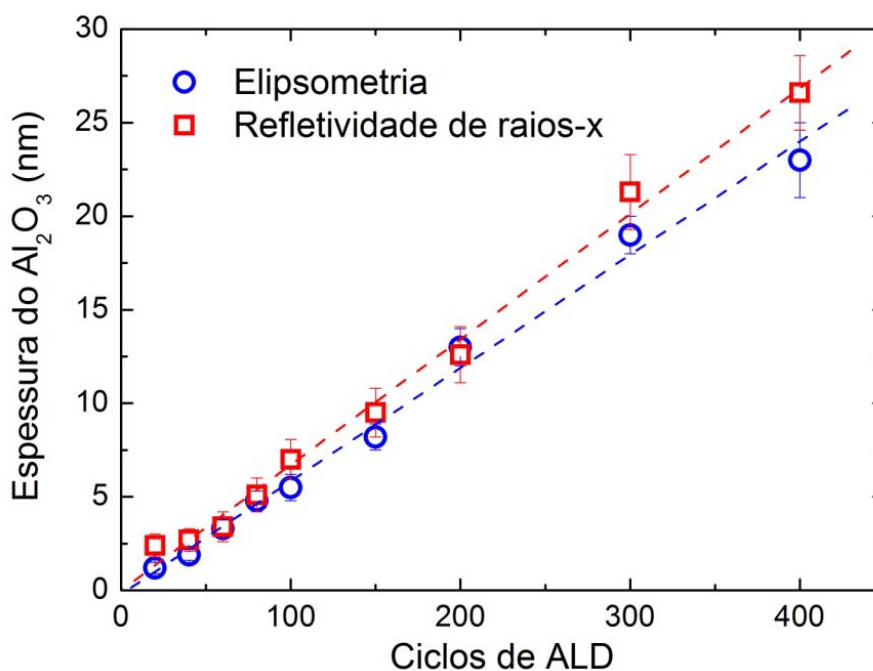


Figura 6.12: Espessura das camadas de Al_2O_3 em função do número de ciclos de ALD medidos pelas técnicas de elipsometria (círculos) e refletividade de raios X (quadrados).

A emissão das bicamadas foi caracterizada por fotoluminescência em temperatura ambiente. Um fato importante para a análise que se segue diz respeito à emissão característica do MEH-PPV não ser alterada após a deposição da camada de Al_2O_3 , apresentando o mesmo formato de emissão antes e após a deposição. Para as medidas de fotoluminescência as amostras de bicamadas foram colocadas dentro de uma esfera integradora da marca Labsphere acoplada a um monocromador Oriel-Newport (15 cm) e uma CCD. As amostras foram excitadas usando $\lambda = 375$ nm de um laser de diodo CW com o feixe laser incidindo nas amostras da camada doadora para a aceitadora. O comprimento de onda do laser é absorvido principalmente pela camada doadora de PFO, que induz efeito de transferência de energia excitônica (TEE) para a camada aceitadora, moléculas de MEH-PPV. Os espectros de fotoluminescência na Fig. 6.13 foram normalizados pelo pico do estado eletrônico puro do PFO. O aumento do pico aceitador do MEH-PPV (aproximadamente 570 nm) devido a TEE do PFO é melhor observado em escala logarítmica.

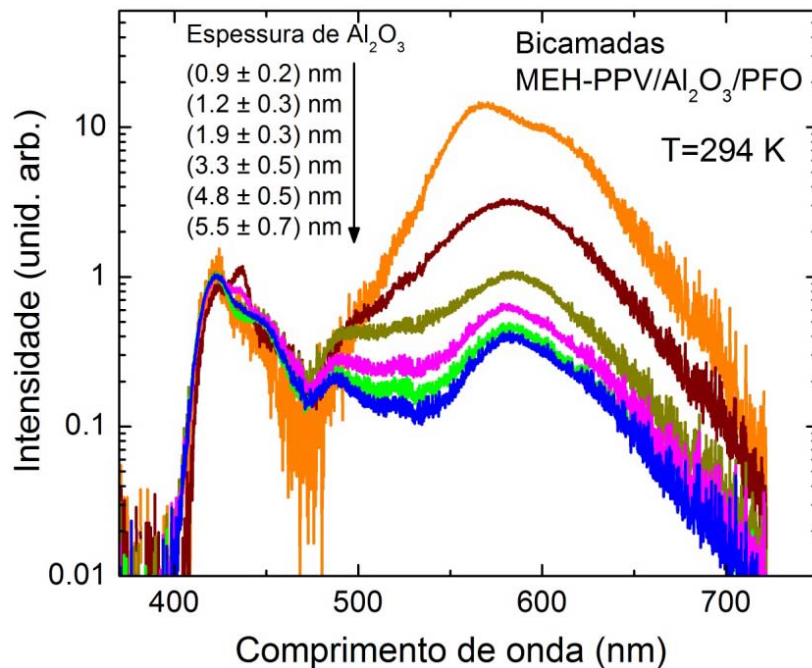


Figura 6.13: Medidas normalizadas de fotoluminescência para as bicamadas de MEH-PPV/ Al_2O_3 /PFO com diferentes espessuras de Al_2O_3 . A excitação das amostras foi feita utilizando um laser com $\lambda = 375$ nm.

Medidas de decaimento temporal da fotoluminescência (PL resolvida no tempo) foram coletadas usando a técnica de *time correlated single photon counting* (TCSPC). Os filmes de bicamadas foram excitados usando um laser harmônico pulsado ($\lambda = 375,15$ nm) de um modo fechado do laser de Ti:safira. As curvas de decaimento mostradas na Fig. 6.14 foram coletadas com um monocromador SR550i-Jobin-Yvon por um diodo de avalanche de fótons PDM-50CT, com comprimento de onda de $\lambda = 424$ nm, que é o comprimento de onda do pico de emissão eletrônico puro da camada de PFO. O decaimento do filme de PFO puro (pertencendo ao grupo A na Fig. 6.14) é usado como curva de referência. Para camadas finas de espaçamento de Al_2O_3 (grupo B na Fig. 6.14) os decaimentos são mais rápidos que a curva de referência do PFO. Esse conjunto de decaimentos exibe um forte efeito de TEE. Para camadas mais grossas de Al_2O_3 (grupo A), entretanto, o decaimento torna-se similar ao obtido para a curva de referência, indicando que camadas espessas de Al_2O_3 ($D \geq 10$ nm) bloqueiam a TEE, conforme esperado.

Com o intuito de determinar os mecanismos responsáveis pelo efeito de TEE, medidas de fotoluminescência de rendimento quântico (PLQY) foram realizadas para a componente MEH-PPV (Φ_{MEH}) de cada bicamada. Isso significa que a PLQY do MEH-PPV é obtida integrando a parte do MEH-PPV do espectro de emissão total, seguindo o mesmo procedimento de integração descrito nas refs. [Mello97, Pallsson02]. O aumento relativo de Φ_{MEH} com a diminuição da espessura do Al_2O_3 foi observado, conforme pode ser visto na Fig. 6.15.

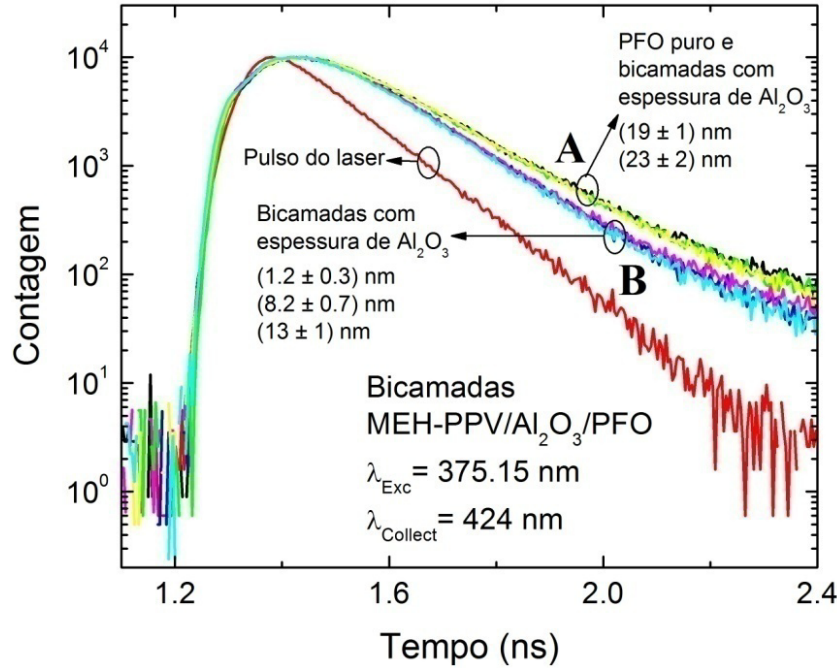


Figura 6.14: Curvas de decaimento coletadas em $\lambda=424$ nm em temperatura ambiente para algumas bicamadas com diferentes espessuras de Al_2O_3 . A excitação foi feita pelo segundo harmônico de um laser pulsado com $\lambda = 375,15$ nm. A curva de laser pulsado corresponde à resolução em tempo do sistema TCSPC.

A difusão de éxcitons doadores de energia longe da interface doador/ Al_2O_3 poderia acontecer antes de transferir suas energias através dos sítios aceitadores do MEH-PPV. Os comprimentos de difusão excitônica dos materiais orgânicos são menores que os observados para materiais inorgânicos [Nasr96]. Eles permanecem da ordem de poucos nanômetros (≤ 10 nm) para polímeros conjugados [Halls96, Stoessel00]. Entretanto, enquanto éxcitons doadores se propagam, os mesmos não transferem suas energias efetivamente como ocorre perto da interface doador/ Al_2O_3 . Transferência de energia excitônica não é observada para as amostras com espaçamento de Al_2O_3 maior que 2,0 nm (Fig. 6.15), que indica uma distância limite para esse efeito. Assim, a espessura da camada de Al_2O_3 é a distância que controla a taxa de TEE.

A razão da taxa da transferência de energia [Hwang11, Stryer67] dos sítios de PFO para as moléculas de MEH-PPV separadas pela camada de Al_2O_3 diminui conforme o modelo:

$$\Phi_{\text{MEH}} = \left[\frac{B}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^P} \right] + \Phi_0 \quad \text{Eq. 6.2}$$

O parâmetro de ajuste R_0 representa a distância média entre moléculas de MEH-PPV e PFO no qual $(\Phi_{\text{MEH}} - \Phi_0)$ alcança metade do valor máximo. É importante mencionar que mesmo com grande porcentagem do laser absorvido pela camada de PFO, verificamos o laser passando pela amostra pela emissão do MEH-PPV mesmo para as camadas mais espessas de Al_2O_3 . Assim, associamos o termo Φ_0 ao sinal de PLQY da camada de MEH-PPV da bicamada com maior espessura D , quando a TEE do PFO doador para o MEH-PPV aceitador não é efetiva. B é um termo (≤ 1) que leva em conta as perdas no processo de transferência de energia. Em princípio, manter os parâmetros Φ_0 e B constantes não representa uma desvantagem do nosso modelo, pois estes parâmetros são fracamente dependentes da espessura. P é o parâmetro que governa a dependência da lei de potência, determinando o processo de TEE entre os polímeros doador/aceitador. Devido às características das bicamadas, o parâmetro P poderia assumir o valor $P = 4$, que representa cromóforos doadores excitados acoplados a uma monocamada de cromóforos aceitadores [Hill03, Postacchini09, Scully06, Scully07], ou $P = 3$ para o caso em que os cromóforos aceitadores acoplam-se em um arranjo 3D [Gonzalez04, Postacchini09, Scully06, Scully07, Shaw08]. O caso $P = 6$ corresponde ao mecanismo de Förster [Förster48] onde tanto o polímero doador excitado como o polímero aceitador são pontuais e randomicamente distribuídos na matriz. O valor do raio de Förster para o sistema de bicamadas MEH-PPV/PFO é apresentado na ref. [Yan10] e equivale a $R_{\text{Förster}} = 4,6$ nm.

No grupo B, representando o conjunto de decaimento nos quais os efeitos de TEE poderiam ocorrer, amostras com $D \geq 2,0$ nm, não exibem as respectivas assinaturas de fotoluminescência para o aumento da intensidade de emissão de MEH-PPV. Podemos observar, por exemplo, o espectro para $D = 3,3$ nm até $D = 5,5$ nm vistos na Fig. 6.13. Os valores de Φ_{MEH} encontrados estão próximos a Φ_0 (Fig. 6.15), implicando que não existe efeito de TEE. Assim, este resultado poderia indicar que o decaimento do tempo de estados doadores pode não ser um método confiável para calcular as restrições espaciais do processo de TEE.

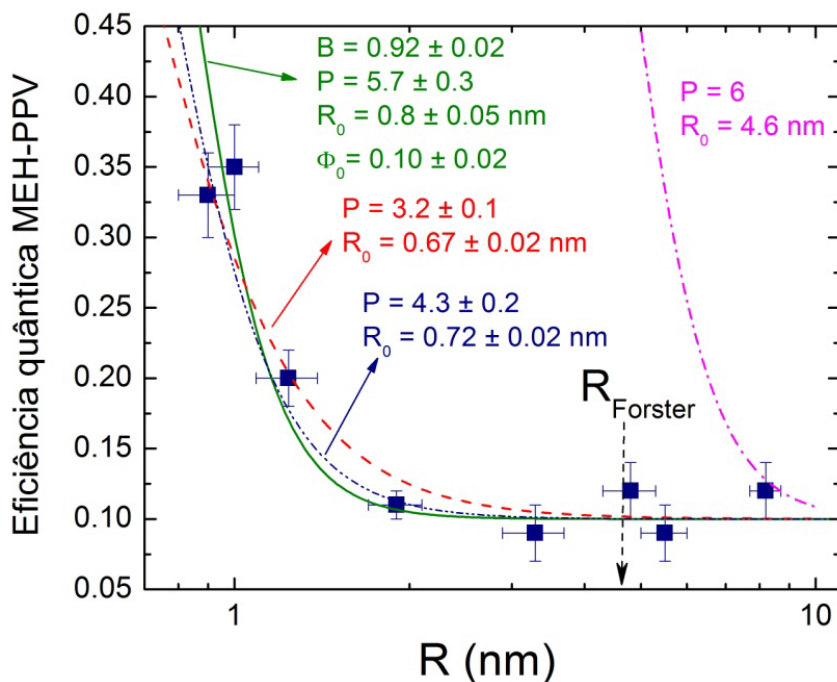


Figura 6.15: Eficiência quântica (Φ_{MEH}) do MEH-PPV obtido pela técnica de esfera de integração como uma função da espessura do Al_2O_3 . Os dados experimentais são representados como pontos sólidos (quadrados). Os ajustes das diferentes curvas foram feitos usando a Eq. 6.2 para diferentes parâmetros P e R_0 descritos na figura. Os parâmetros $B = 0,92 \pm 0,02$ e $\Phi_0 = 0,10 \pm 0,02$ foram mantidos fixos para todos os ajustes.

Os ajustes das curvas usando os parâmetros $P \sim 6$ ($R_0 = 0,8$ nm), $P \sim 4$ ($R_0 = 0,72$ nm) e $P \sim 3$ ($R_0 = 0,67$ nm) são vistos na Fig. 6.14. Para todos os ajustes os parâmetros $B = 0,92 \pm 0,02$ e $\Phi_0 = 0,10 \pm 0,02$ foram mantidos fixos. Os resultados mostram que os valores de R_0 abaixo de 1nm são obtidos independentemente da lei de potência usada para modelar os dados experimentais. A comparação para $P \sim 6$ mostra que o mecanismo de Förster ainda pode explicar a TEE em bicamadas de polímeros conjugados. No entanto, não podemos desprezar os mecanismos de taxa de transferência relacionados a $P \sim 3$ ou $P \sim 4$. A coexistência dos mecanismos relacionados a $P \sim 4$ e $P \sim 6$ ou ainda $P \sim 3$ são improváveis de acontecer nas bicamadas. Isso implica que a organização estrutural das camadas deve ser considerada. Imperfeições causadas pelo empilhamento e/ou defeitos locais das moléculas aceitadoras ou doadoras podem induzir interações dipolares distintas. Por outro lado, a camada de espaçamento de Al_2O_3 é considerada um material modelo para o crescimento por ALD, com um comportamento de quimisorção extensivamente investigado e conhecido [Puurunen05]. As camadas de Al_2O_3 são conformes e não permitem a penetração de moléculas dos polímeros, produzindo interfaces bem definidas e espessura de filme controlada nas amostras de bicamadas.

Os pontos experimentais na Fig. 6.14 mostram que a transferência de energia efetivamente ocorre em distâncias menores que o raio de Förster. Em nosso modelo, o parâmetro R_0 foi encontrado com valor menor que o raio de Förster. As curvas ajustadas

com $P = 6$ e $R_0 = R_{\text{Forster}}$ desviam-se completamente dos pontos experimentais. Levando em consideração os possíveis ajustes das curvas com $P \sim 6$, $P \sim 4$ e $P \sim 3$ o valor médio de R_0 é $(0,73 \pm 0,07)$ nm, que indica que a TEE em bicamadas é um processo de curto alcance. A transferência de energia excitônica em distâncias menores que o raio de Förster pode ser relacionado a interações geométricas de dipolo com uma geometria superficial dipolar (mecanismo $P \sim 4$) provavelmente o que ocorre em sistemas de bicamadas. Nas amostras estudadas observamos, portanto, o processo de transferência de energia excitônica entre as bicamadas como sendo um efeito de curto alcance.

6.4 Conclusões do capítulo

Neste capítulo apresentamos dois estudos realizados em dispositivos orgânicos emissores de luz. Na Seção 6.2 identificamos amostras de sistemas de amostras acoplados ou não-acoplados usando como ferramenta o efeito de transferência de energia excitônica entre pares doador/aceitador. Isso só foi possível pelo uso de medidas de refletividade ressonante de raios X e NEXAFS na borda K do carbono. A combinação de tais experimentos oferece informações essenciais como a rugosidade interfacial e a espessura das camadas, assim como a espessura da região de interdifusão doador/aceitador. Baseado nesses resultados, nosso estudo indica que a compatibilidade química dos polímeros, assim como o solvente utilizado na diluição dos polímeros, devem ser considerados individualmente no momento da fabricação de um sistema de bicamadas, para que a emissão do mesmo ocorra com ou sem transferência de energia. A competição entre estas variáveis (configuração do polímero e solvente) deve ser considerada para entender a resposta óptica final. Em alguns casos, a configuração molecular obtida em um solvente específico pode aumentar os efeitos da transferência de energia excitônica. Em princípio não são esperadas transferências de energia significativas em bicamadas com componentes de estruturas químicas diferentes e solventes distintos, onde a camada de interdifusão poderia ter uma espessura mínima. Entretanto, nas amostras de $\text{SY}_{xy}/\text{PFO}_{ti}$ observamos considerável transferência de energia, evidenciando um comportamento surpreendente para uma combinação inicialmente não favorável. Além disso, a competição das condições polímero/solvente conduz a uma interação polímero-polímero na interface que determinará a resposta óptica do sistema, impactando no desenvolvimento de dispositivos de polímeros emissores de luz.

Além disso, mostramos que os mecanismos de transferência de energia excitônica doador/aceitador em bicamadas de $\text{MEH-PPV}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PFO}$ podem ser experimentalmente investigados através de medidas de PLQY. Nosso modelo, baseado na taxa de

transferência de energia, identificou o caso $P \sim 4$ como o mecanismo que explica o efeito de transferência de energia excitônica em bicamadas separadas por um espaçamento bem definido, onde apreciável eficiência ocorre apenas em distâncias menores que o raio de Förster. Para fazer o ajuste utilizando $P \sim 6$ precisamos considerar o parâmetro R_0 muito menor que o raio de Förster, indicando que o mecanismo de Förster não pode ser utilizado para descrever a transferência de energia nesse sistema. A interação do tipo dipolo pontual e um conjunto de dipolos distribuídos randomicamente na superfície é a que melhor descreve o sistema. Nas amostras estudadas a transferência de energia excitônica ocorre apenas para distâncias muito curtas.

Conclusões

Neste trabalho foram apresentadas algumas técnicas experimentais cuja versatilidade permite investigar interfaces de materiais orgânicos, possibilitando estudos de propriedades fundamentais e a compreensão de variáveis de interesse no desenvolvimento de aplicações envolvendo estes materiais. Através da técnica de refletividade convencional de raios X foi possível obter informações acerca das interfaces entre materiais com densidades eletrônicas diferentes – caso abordado quando existem interfaces entre materiais orgânicos e inorgânicos. Porém, para o estudo de interfaces formadas entre compostos orgânicos foi necessário fazer uso da técnica de refletividade ressonante de raios X (RSoXR) na borda do carbono. A técnica de RSoXR juntamente com medidas de espectroscopia fina de absorção de raios X próximo a borda (NEXAFS) são uma poderosa ferramenta capaz de distinguir materiais com composição química similar mas diferentes assinaturas eletrônicas. Além disso, utilizamos a técnica de difração de raios X com o intuito de obter informações do ordenamento de moléculas orgânicas na direção perpendicular ao plano da superfície de um substrato sólido. Os tamanhos dos domínios laterais formados por moléculas orgânicas auto-ordenadas foram avaliados através da técnica de difração difusa, que possibilita acessar informações do ordenamento das moléculas no plano. Paralelamente a todas essas técnicas de raios X também utilizamos microscopia de força atômica para obter informações da superfície das amostras estudadas nesse trabalho.

O estudo de interfaces é de grande importância, revelando fenômenos estruturais e eletrônicos causados pela truncagem abrupta da composição química (e conseqüentemente da estrutura eletrônica) entre diferentes materiais, com grande impacto em aplicações tecnológicas, como na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que as interfaces desempenham papel fundamental nas propriedades de materiais orgânicos. No estudo acerca da transição de fase em moléculas orgânicas auto-ordenadas observamos que o fenômeno de derretimento (melting) inicia-se nas bordas dos domínios formados pelas moléculas. Esse sistema é um exemplo de transição de fase induzida pela interface. Ainda com o objetivo de estudar as características interfaciais de ácidos fosfônicos obtivemos um resultado evidenciando diferenças na reatividade química entre moléculas posicionadas no interior ou nas bordas dos domínios. Graças a essa característica do sistema foi possível explorar condições para ocorrência de deposição seletiva, que por sua vez resultou no aumento da estabilidade térmica das moléculas orgânicas. Para estes materiais possíveis aplicações tecnológicas de dispositivos

orgânicos dependem fortemente da possibilidade de um dado sistema suportar altas temperaturas (acima de 150 ~ 200 °C).

Transistores orgânicos (OFETs) e diodos emissores de luz (OLEDs) também foram fabricados com o objetivo de estudar a influência das características interfaciais no desempenho dos dispositivos. A proposta de construção de transistores com dielétrico de multicamadas levou a resultados surpreendentes relativos ao aumento de mobilidade de carga e estabilidade operacional. Avaliando-se a rugosidade interfacial foi possível discutir o aprisionamento de carga nas interfaces e correlacionar a morfologia da superfície com o tamanho de grãos (domínios) das moléculas semicondutoras. Relacionando as medidas elétricas com as medidas estruturais observamos que dispositivos com rugosidade da camada dielétrica menor que 5 nm resultaram em dispositivos com maior mobilidade de cargas. Além disso, observamos fenômenos de polarização no dielétrico que contribuem para o bom desempenho dos dispositivos orgânicos.

Através do estudo realizado em OLEDs obtivemos informações acerca da interação entre as moléculas das camadas doadora e aceitadora. Utilizando medidas de RSoXR mostramos a influência da espessura da camada de interdifusão onde ocorre a interação entre as moléculas. Foram fabricados OLEDs com diferentes combinações de polímeros e solventes e os resultados mostram que para alguns componentes empilhados a emissão total pode ser dominada pela afinidade da estrutura química do polímero na interface, de maneira independente do solvente usado na deposição de cada camada. Além disso, com o objetivo de estudar a efetividade do mecanismo de transferência de energia em relação à distância de interação entre as moléculas construímos dispositivos com uma camada inorgânica (Al_2O_3) que atuou como uma barreira entre as moléculas. Nossos resultados mostram que a transferência de energia excitônica entre moléculas doadoras e aceitadoras ocorre de modo eficiente apenas para distâncias menores que o raio de Förster.

Os sistemas, técnicas e resultados obtidos durante o trabalho de doutorado são descritos na tabela a seguir.

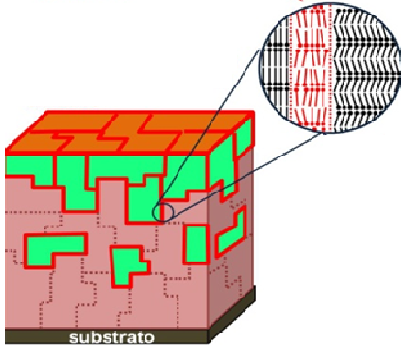
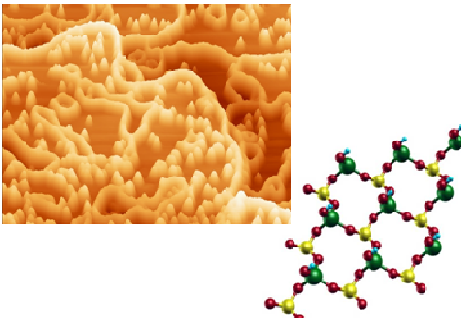
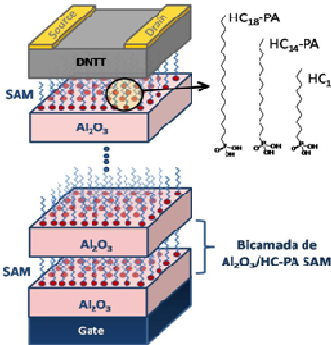
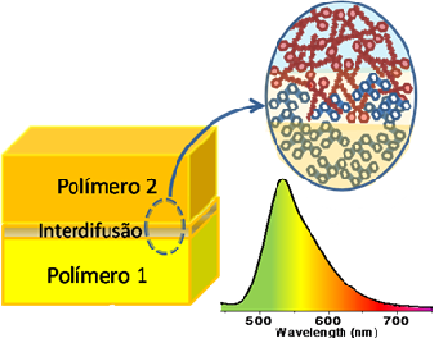
Tipos de Interface (fenômeno)	Técnicas	Sistema	Resultados
Orgânico/Orgânico Transição ordem-desordem	XRD	<p>OPA/OcPA</p> 	Transição ordem-desordem inicia-se na borda dos domínios ordenados.
Orgânico/Inorgânico Deposição por ALD	XRR XRD AFM	<p>OPA/Al₂O₃</p> 	Deposição seletiva Resistência térmica
Orgânico/Inorgânico e Orgânico/Orgânico Dispositivo com dielétrico de multicamada híbrida	XRR AFM Medidas elétricas	<p>HC₁₀, HC₁₄, HC₁₈-PA SAM/Al₂O₃/DNTT</p> 	Aumento da mobilidade e da estabilidade operacional Limiar de rugosidade do dielétrico (5nm) para melhor desempenho
Orgânico/Orgânico Transferência de energia excitônica	RSoXR XRR PL	<p>Filmes de polímeros luminescentes</p> 	Interdifusão e afinidade química Transferência de energia para $r \sim 2\text{nm}$ ($< R_{\text{Förster}}$)

Tabela 3: Resumo dos principais resultados obtidos nessa tese.

Referências

- [Ade12] H. Ade, Eur. Phys. J. Special Topics **2012**, 208, 305.
- [Aghamohammadi15] M. Aghamohammadi, R. Rödel, U. Zschieschang, C. Ocal, H. Boschker, R. T. Weitz, E. Barrena, H. Klauk, Appl. Mater. Interfaces **2015**, 7, 22775.
- [Alaboson11] J. M. Alaboson, Q. H. Wang, J. D. Emery, A. L. Lipson, M. J. Bedzyk, J. W. Elam, M. J. Pellin, M. C. Hersam. ACS Nano **2011**, 5, 5223-5232.
- [Almeida09] ALMEIDA, Ives Silvestre. Propriedades fotofísicas de filmes finos de polímeros conjugados como meio ativo de ganho e aplicações em dispositivos emissores de luz (OLEDs). **2009**. 111f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [AlSalhi11] M. S. AlSalhi, J. Alam, L. A. Dass, M. Raja. Int. J. Mol. Sci. **2011**, 12, 2036.
- [AlsNielsen01] J. AlsNielsen, D. MacMorrow, Elements of Modern X-ray Physics (Wiley Chichester, **2001**).
- [Amarante15] A. M. Amarante. Grandes áreas da nanociência. 1ª edição. Elsevier. Rio de Janeiro, 2015.
- [Angelescu05] D. E. Angelescu, C. K. Harrison, M. L. Trawick, R. A. Register, P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. **2005**, 95, 025702.
- [Araujo12] K. A. S. Araujo, P. S. S. Guimares, L. A. Cury, L. Akcelrud, D. Sanvitto, M. De Giorgi, M. Valadares, H. D. R. Calado, Org. Electr. **2012**, 13, 2843.
- [Baldo99] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest. Phys. Rev. B **1999**, 60, 14422.
- [Bardecker08] J. A. Bardecker, H. Ma, T. Kim, F. Huang, M. S. Liu, Y.-J. Cheng, G. Ting, A. K.-Y. Jen, Adv. Funct. Mater. **2008**, 18, 3964.
- [Barman06] S. Barman, S. Vasudevan, J. Phys. Chem. B **2006**, 110, 22407.
- [Barrena99] E. Barrena, S. Kopta, D. F. Ogletree, D. H. Charych, M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. **1999**, 82, 2880.
- [Barrett09] C. A. Barrett, C. Dickinson, S. Ahmed, T. Hantschel, K. Arstila, K. M. Ryan, Nanotechnology **2009**, 20, 275605.
- [Borges01] BORGES, Célio A. Medeiros. Processos radioativos e não-radioativos em polímeros conjugados emissores de luz. **2001**. 140 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [Breuer16] T. Breuer, A. Karthäuser, G. Witte. Adv. Mat. Interfaces **2016**, DOI: 10.1002/admi.201500452
- [Burns54] D. M. Burns, J. Iball. Nature **1954**, 173, 635.
- [Burroughes90] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes. Nature **1990**, 347, 539.
- [Carrera10] R. S. Sánchez-Carrera, S. Atahan-Evrenk, J. Schrier, A. Aspuru-Guzik. J. Phys. Chem. C, **2010**, 114, 2334.

- [Chen05] R. Chen, H. Kim, P. C. McIntyre, S. F. Bent. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 536-544.
- [Chen05a] S. H. Chen, A. C. Su, C. H. Su, S. A. Chen. *Macromolecules* **2005**, 38, 379.
- [Chen09] Z. Chen, S. Sarkar, N. Biswas, V. Misra. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, H561-H566.
- [Chung10] Y. Chung, B. Murmann, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 133306.
- [Crawford05] G. P. Crawford. *Flexible Flat Panel Displays*. Edited by G. P. Crawford. **2005**. Editora John Wiley & Sons.
- [Collins13] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, E. Gann, C. R. McNeill, H. Ade. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 65.
- [Costa14] COSTA, Bárbara B. de Almeida. Efeitos de estados agregados nas propriedades ópticas de filmes finos poliméricos. **2014**. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [Cury11] L. A. Cury, K. N. Bourdakos, DeChang Dai, F. B. Dias, A. P. Monkman, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 104903.
- [Dameron08] A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Garcia, R. S. McLean, S. M. J. George. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4573-4580.
- [Dash99] J. G. Dash, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 1737.
- [Dhez03] O. Dhez, H. Ade, S. G. Urquhart. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2003**, 128, 85.
- [DiBenedetto09] S. A. DiBenedetto, D. Frattarelli, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11080.
- [Dong12] H. Dong, L. Jiang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 14165.
- [Dube07] A. Dube, M. Sharma, P. F. Ma, P. A. Ercius, D. A. Muller, J. R. Engstrom. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11045-11058.
- [Egginger09] M. Egginger, S. Bauer, R. Schwödiauer, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Monatsh. Chem.* **2009**, 140, 735.
- [Engemann04] S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki, A. Snigirev, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 205701.
- [Fabre12] R. M. Fabre, G. O. Okeyo, D. R. Talham, *Langmuir* **2012**, 28, 2835.
- [Faceto12] FACETO, Angelo Danilo. Simulação da dinâmica do estado excitado em semicondutores orgânicos. 2012. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [Ferguson04] J. D. Ferguson, A. W. Weimer, S. M. George. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5602-5609.
- [Ferrari07] S. Ferrari, F. Perissinotti, E. Peron, L. Fumagalli, D. Natali, M. Sampietro. *Org. Electron.* **2007**, 8, 407-414.
- [Ferreira13] FERREIRA, Giovana Ribeiro. Caracterização física e química e controle cinético do efeito da luz azul em polímeros luminescentes: aplicação no desenvolvimento de sensores de radiação para uso em fototerapia neonatal. **2013**. 98f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

- [Fontana99] M. P. Fontana, P. Facci, J. Chem. Phys. **1999**, 111, 5562.
- [Fontes02] FONTES, Giselle Nogueira. Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA. **2002**. 65f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [Fontes03] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhães-Paniago, B. R. A. Neves. Langmuir **2003**, 19, 3345.
- [Fontes04] G. N. Fontes, R. L. Moreira, B. R. A. Neves. Nanotechnology **2004**, 15, 682-686.
- [Fontes06] G. N. Fontes Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio, **2006**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [Förster48] T. Förster. Annalen der physik **1948**, 2, 55.
- [Fragiadakis11] D. Fragiadakis, C. M. Roland, Phys. Rev. E **2011**, 83, 031504.
- [Fritz05] S. E. Fritz, T. W. Kelley, C. D. Frisbie, J. Phys. Chem. B **2005**, 109, 10574.
- [Fukuda09] K. Fukuda, T. Hamamoto, T. Yokota, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya, Appl. Phys. Lett. **2009**, 95, 203301.
- [Gao96] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven, Langmuir **1996**, 12, 6429.
- [Geer93] R. E. Geer, R. Shashidhar, A. F. Thibodeaux, R. S. Duran, Phys. Rev. Lett. **1993**, 71, 1391.
- [George10] S. M. George. Chem. Rev. **2010**, 110, 111-131.
- [Ghosh05] A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, J. E. Fornalik. App. Phys. Lett. **2005**, 86, 223503-1.
- [Gibaud00] A. Gibaud, S. Hazra. Current Science **2000**, 78,12.
- [Gomes11] R. Gomes, A. Hassinen, A. Szczygiel, Q. Zhao, A. Vantomme, J. C. Martins, Z. Hens, Phys. Chem. Lett. **2011**, 2, 145.
- [Gonzalez04] J. Cabanillas-Gonzalez, A.M. Fox, J. Hill, D.D.C. Bradley, Chem. Mater. **2004**, 16, 4705.
- [Groner04] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, M. George. Chem. Mater. **2004**, 16, 639-645.
- [Guevara10] GUEVARA, Elmer A. Cueva. Fotodegradação de fenotiazinas e seus efeitos estruturais sobre a Na⁺, K⁺-ATPase: Estudo através de fluorescência. **2010**. 153f. Tese (doutorado em Física). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- [Ha11] Y. g. Ha, J. D. Emery, M. J. Bedzyk, H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 10239.
- [Haas09] S. Haas, Y. Takahashi, K. Takimiya, T. Hasegawa. Appl. Phys. Lett. **2009**, 95, 022111.
- [Hähner06] G. Hähner. Chem. Soc. Rev. **2006**, 35, 1244.
- [Halls96] J. J. M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Appl. Phys. Lett. **1996**, 68, 3120.
- [Hasegawa09] T. Hasegawa, J. Takeya. Sci. Technol. Adv. Mater. 2009, 10, 024314.

- [Hekmatshoar09] B. Hekmatshoar, S. Wagner, J. C. Sturm, Appl. Phys. Lett. **2009**, 95, 143504.
- [Hill03] J. Hill, S.Y. Heriot, O. Worsfold, T.H. Richardson, A.M. Fox, D.D.C. Bradley, Synth. Met. **2003**, 139, 787.
- [Hofmockel13] R. Hofmockel, U. Zschieschang, U. Kraft, R. Rödel, N. H. Hansen, M. Stolte, F. Würthner, K. Takimiya, K. Kern, J. Pflaum, H. Klauk, Org. Electronics **2013**, 14, 3213.
- [Huang15] X. Huang, P. Sheng, Z. Tu, F. Zhang, J. Wang, H. Geng, Y. Zou, C.-a. Di, Y. Yi, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu. Nature Communications **2015**, 6, 7408.
- [Hummelgen98] I. A. Hummelgen, L. S. Roman, J. R. de Lima. Polímeros **1998**, 8, 55.
- [Hwang11] D. K. Hwang, C. Fuentes-Hernandez, J. Kim, W. J. Potscavage Jr., S.-J. Kim, B. Kippelen, Adv. Mater. **2011**, 23, 1293.
- [Hwang11] I. Hwang, G.D. Scholes, Chem. Mater. **2011**, 23, 610.
- [Jackson99] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics (3^a ed.), **1999**, John Wiley & Sons.
- [Jedaa09] A. Jedaa, M. Burkhardt, U. Zschieschang, H. Klauk, D. Habich, G. Schmid, M. Halik, Org. Electronics **2009**, 10, 1442.
- [Jiang14] H. Jiang, J. Ye, P. Hu, F. Wei, K. Du, N. Wang, T. Ba, S. Feng, C. Kloc. Scientific Reports **2014**, 4, 7573
- [Karzazi14] Y. Karzazi. J. Mater. Environ. Sci. 2014, 5, 1.
- [Katsia09] E. Katsia, N. Huby, G. Tallarida, B. Kutrzeba-Kotowska, M. Perego, S. Ferrari, F. C. Krebs, E. Guziewicz, M. Godlewski, V. Osinniy et al. Appl. Phys. Lett. **2009**, 94, 143501-1 - 143501-3.
- [Kim99] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, J. Appl. Phys. **1999**, 86, 6451.
- [Klauk06] H. Klauk. Organic electronics. Materials, Manufacturing and Applications. Willey-VCH, Weinheim, Germany. 2006.
- [Klauk07] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, M. Halik, Nature **2007**, 445, 745.
- [Klauk07a] H. Klauk, U. Zschieschang, R. T. Weitz, H. Meng, F. Sun, G. Nunes, D. E. Keys, C. R. Fincher, Z. Xiang, Adv. Mater. **2007**, 19, 3882.
- [Klauk10] H. Klauk, Chem. Soc. Rev. **2010**, 39, 2643.
- [Kleinman82] L. Kleinman, D. M. Bylander. Phys. Rev. Lett. **1982**, 48, 1425-1428.
- [Kobayashi04] S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, Nature Materials **2004**, 3, 317.
- [Kobayashi08] N. P. Kobayashi, R. S. Williams. Chem. Mater. **2008**, 20, 5356-5360.
- [Kopnov10] G. Kopnov, V. Y. Umansky, H. Cohen, D. Shahar, R. Naaman, Phys. Rev. B **2010**, 81, 045316.
- [Kymissis09] I. Kymissis. Organic Field Effect Transistors - Theory, Fabrication and Characterization. Editora Springer. Columbia University, New York, **2009**.
- [Lakowicz99] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy (Kluwer Academic/Plenum, New York, **1999**), p. 369.
- [Lampert56] M. Lampert, Physical Review **1956**, 103, 1648.

- [Lee09] W. H. Lee, C. C. Wang, J. Vac. Sci. Technol. B **2009**, 27, 1116.
- [Lerosen52] A. L. Lerosen, C. E. Reid. J. Chem. Phys. **1952**, 20, 233.
- [Li09] M. Li, M. Dai, Y. J. Chabal. Langmuir **2009**, 25, 1911-1914.
- [Li15] Y.-S. Li, B.-L. Yeh, M.-R. Tsai, H.-L. Cheng, S.-J. Liu, F.-C. Tang, W.-Y. Chou, J. Appl. Phys. **2015**, 117, 104507.
- [Lied94] A. Lied, H. Dosch, J. H. Bilgram, Phys. Rev. Lett. **1994**, 72, 3554.
- [Lin15] G. Lin, Q. Wang, L. Peng, M. Wang, H. Lu, G. Zhang, G. Lv, L. Qiu, J. Phys. D: Appl. Phys. **2015**, 48, 105103.
- [Liu12] M. Liu, Z. Xue, H. Liu, L. Jiang. Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 8348.
- [Liu54] Y. R. Liu, R. Liao, P. T. Lai, R. H. Yao, IEEE Trans. on Dev. and Mat. Reliability **2012**, 12, 58.
- [Lu08] P. Lu, K. Demirkan, R. L. Opila, A. V. Walker. J. Phys. Chem. C **2008**, 112, 2091-2098.
- [Luschtinetz08] R. Luschtinetz, A. F. Oliveira, J. Frenzel, J.-O. Joswig, G. Seifert, H. A. Duarte, Surf. Sci. **2008**, 602, 1347.
- [Ma12] H. Ma, O. Acton, D. O. Hutchins, N. Cernetic, A. K.-Y. Jen. Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, 14, 14110.
- [Maeda00] N. Maeda, M. M. Kohonen, H. K. Christenson, Phys. Rev. E **2000**, 61, 7239.
- [Malm10] J. Malm, E. Sahramo, M. Karppinen, R. H. A. Ras. Chem. Mater. **2010**, 22, 3349-3352.
- [Maruyama91] T. Maruyama, K. Fukui, Thin Solid Films **1991**, 203, 297.
- [Mathijssen08] S. G. J. Mathijssen, M. Kemerink, A. Sharma, M. Colle, P. A. Bobbert, R. A. J. Janssen, D. M. de Leeuw, Adv. Mater. **2008**, 20, 975.
- [Maxisch11] M. Maxisch, P. Thissen, M. Giza, G. Grundmeier, Langmuir **2011**, 27, 6042.
- [Mello97] J.C. de Mello, H.F. Wittmann, R.H. Friend, Adv. Mater. **1997**, 9, 230.
- [Meyer09] J. Meyer, P. Görrn, F. Bertram, S. Hamwi, T. Winkler, H.-H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, T. Riedl, W. Kowalsky. Adv. Mater. **2009**, 21, 1845-1849.
- [Montero11] J. M. Montero, J. Bisquert. J. Solid-State Electronics **2011**, 55, 1.
- [Mukhopadhyay04] M. K. Mukhopadhyay, M. K. Sanyal, A. Datta, M. Mukherjee, Th. Geue, J. Grenzer, U. Pietsch, Phys. Rev. B **2004**, 70, 245408.
- [Nakayama11] K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakawa, A. Nakao, K. Takimiya, J. Takeya. Adv. Mater. **2011**, 23, 1626.
- [Namba08] A. M. V. B. Namba, C. F. T. P. Silva. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos **2008**, 33,17.
- [Nasr96] C. Nasr, T. Taleb, R.M. Leblanc, S. Hotchandani, Appl. Phys. Lett. **1996**, 69, 23.
- [Neuhold13] A. Neuhold, H. Brandner, S. J. Ausserlechner, S. Lorbek, M. Neuschitzer, E. Zojer, C. Teichert, R. Resel, Org. Electron. **2013**, 14, 479.
- [Nie02] H.-Y. Nie, M. J. Walzak, N. S. McIntyre, Langmuir **2002**, 18, 2955.
- [Nie08] H.-Y. Nie, N. S. McIntyre, W. M. Lau, J. M. Feng, Thin Solid Films **2008**, 517, 814.

- [Niu10] X. Niu, J. Liu, Z. Xie, *Org. Electron.* **2010**, 11, 1273.
- [O'Connor15] T. F. O'Connor, K. M. Rajan, A. D. Printz, D. J. Lipomi. *J. Mater. Chem. B* **2015**, 3, 4947.
- [Padilla11] PADILLA, Ronaldo M. A. Estudo de transporte de carga em polianilina. **2011**. 88f. Dissertação (Mestrado em engenharia elétrica) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- [Pallsson02] L.-O. Pallsson, A.P. Monkman, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 757.
- [Parratt54] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **1954**, 95, 359.
- [Parratt97] Parratt 32: The manual. **1997**. Christian Braun, Zurique email: braun@atmos.umnw.ethz.ch
- [Pauli09] M. de Pauli. Relatório Bolsas de Verão – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron: Estrutura e rugosidade de multicamadas de alta constante dielétrica depositadas por ALD, 2009 – Campinas-SP.
- [Pauli11] M. de Pauli, A. Malachias, H. Westfahl Jr, J. Bettini, A. Ramirez, G. S. Huang, Y. F. Mei, O. Schmidt. *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 063524.
- [Pauli12] M. de Pauli, M. C. Prado, M. J. S. Matos, G. N. Fontes, C. A. Perez, M. S. C. Mazzoni, B. R. A. Neves, A. Malachias, *Langmuir* **2012**, 28, 15124.
- [Pauli12a] M. de Pauli, C. A. Perez, M. C. Prado, D. H. C. Araujo, B. R.A. Neves, A. Malachias, *Synthetic Metals* **2012**, 161, 2521.
- [Pauli12b] PAULI, Muriel. Estudo de multicamadas auto-organizadas de ácidos fosfônicos por difração dispersiva em energia. **2012**. 97f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [Pauli13] M. de Pauli, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias. *Phys. Rev. E* **2013**, 87, 052402.
- [Pauli14] M. de Pauli, P. L. Santos, B. B. A. Costa, R. Magalhães-Paniago, L. A. Cury, A. Malachias, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104, 163301.
- [Pauli14a] M. de Pauli, M. J. S. Matos, P. F. Siles, M. C. Prado, B. R. A. Neves, S. O. Ferreira, M. S. C. Mazzoni, A. Malachias. *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 9792.
- [Peng07] Q. Peng, X.-Y. Sun, J. C. Spagnola, G. K. Hyde, R. J. Spontak, G. Parsons. *Nano Lett.* **2007**, 7, 719-722.
- [Peng11] Y. Peng, Z.-R. Wang, A. M. Alsayed, A. G. Yodh, Y. Han, *Phys. Rev. E* **2011**, 83, 011404.
- [Pernstich04] K. P. Pernstich, A. N. Rashid, S. Haas, G. Schitter, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 6431.
- [Possanner09] S. K. Possanner, K. Zojer, P. Pacher, E. Zojer, F. Schuerrer, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 958.
- [Postacchini09] B. R. Postacchini, V. Zucolotto, F.B. Dias, A. Monkman, O.N. Oliveira Jr., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 10303.
- [Potsavage07] W. J. Potsavage, S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 253511-1 - 253511-3.
- [Puurunen05] R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 121301.

- [Quirino07] QUIRINO, Welber Gianini. Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras. **2007**. 270f. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- [Ribeiro03] RIBEIRO, Juliana. Fotofísica e determinação de parâmetros fotodinâmicos da ftalocianina de zinco em meios homogêneos e microgetrogêneos. **2003**. 119f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [Rickard08] D. Rickard, S. Giordani, W. J. Blau, J. N. Coleman, J. Luminesc. **2008**, 128, 31.
- [Riedel10] B. Riedel, I. Kaiser, J. Hauss, U. Lemmer, M. Gerken, Opt. Express **2010**, 18, A631.
- [Roth95] S. Roth, One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science, VCH Publishers, New York, **1995**.
- [Roux99] B. T. S. Roux. Biophysical Chemistry **1999**, 78, 1.
- [Rühm03] A. Rühm, H. Reichert, W. Donner, H. Dosch, C. Grutter, J. Bilgram, Phys. Rev. B **2003**, 68, 224110.
- [Salinas12] M. Salinas, C. M. Jager, A. Y. Amin, P. O. Dral, T. Meyer-Friedrichsen, A. Hirsch, T. Clark, M. Halik, J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 12648.
- [Santos11] SANTOS, Rafael Mendes Barbosa. Estudo do Efeito de magnetoresistência gigante em semicondutores orgânicos utilizando a técnica de modulação do campo magnético. **2011**. 129f. Dissertação (Mestrado em Física). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.
- [Santos14] SANTOS, Paloma L. Mecanismos de fluorescência atrasada em polímeros conjugados. **2014**. 70 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [Scherf08] U. Scherf, D. Neher, A. Grimsdale, K. Mullen. Bridged polyphenylenes from polyfluorenes to ladder polymers: colour control by copolymerization. Polyfluorenes. Leipzig Germany: Springer. **2008**, 10–18.
- [Schnur93] J. M. Schnur, Science **1993**, 262, 1669.
- [Scully06] S. R. Scully, M.D. McGehee, J. Appl. Phys. **2006**, 100, 034907.
- [Scully07] S. R. Scully, P.B. Armstrong, C. Edder, J.M.J. Frchet, M.D. McGehee, Adv. Mater. **2007**, 19, 2961.
- [Seitz09] O. Seitz, M. Dai, F. S. Aguirre-Tostado, R. M. Wallace, Y. J. Chabal. J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131, 18159-18167.
- [Sekitani10] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya. Nature Materials 2010, 9, 1015.
- [Shao11] W. Shao, H. Dong, L. Jiang, W. Hu, Chem. Sci. **2011**, 2, 590.
- [Sharma08] A. Sharma, B. Kippelen, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, Appl. Phys. Lett. **2008**, 93, 163308.
- [Shashidhar00] R. Shashidhar, R. E. Geer, Int. J. Eng. Sci. **2000**, 38, 1049.
- [Shaw01] J. M. Shaw, T. J. Watson. Organic Electronics: Introduction", IBM J. Res. & Dev. 2001, 45, 3.
- [Shaw08] P. E. Shaw, A. Ruseckas, I.D.W. Samuel, Phys. Rev. B **2008**, 78, 245201.

- [MSDS-SigmaAldrich] Site:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/541443?lang=pt®ion=BR>
- [Silva08] M. A. T. da Silva, F. A. C. Oliveira, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, S. A. Lourenço, L. A. Cury, P. S. S. Guimarães. *Ciências Exatas e da Terra* **2008**, 29, 15.
- [Sinha88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 2297.
- [Souza05] SOUZA, Angelo M. X-ray Study of Strain, Composition, Elastic energy and Atomic ordering in Ge islands on Si(001). 2005. 156f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [Spori07] D. M. Spori, N. V. Venkataraman, S. G. P. Tosatti, F. Durmaz, N. D. Spencer, S. Zurcher, *Langmuir* **2007**, 23, 8053.
- [Stadtmüller12] B. Stadtmüller, T. Sueyoshi, G. Kichin, I. Kröger, S. Soubatch, R. Temirov, F. S. Tautz, C. Kumpf. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 106103.
- [Steudel04] S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 4400.
- [Still90] W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hamley, T. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6127.
- [Stoessel00] M. Stoessel, G. Wittmann, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, W. Roth, H. Klausmann, W. Rogler, J. Simmerer, A. Winnacker, M. Inbasekaran, E.P. Woo, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 4467.
- [Stone12] K. H. Stone, S. M. Valvidares, J. B. Kortright, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 024102.
- [Stömmmer96] R. Stömmmer, U. Pietsch, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1996**, 29, 3161.
- [Stryer67] L. Stryer, R.P. Hauglandt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, 58, 719.
- [Su11] R. Su, H. Liu, T. Kong, Q. Song, N. Li, G. Jin, G. Cheng, *Langmuir* **2011**, 27, 13220.
- [Suemori08] K. Suemori, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 033308.
- [Tang87] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- [Tapia11] M. J. Tapia, M. Monteserín, H. D. Burrows, J. S. de Melo, J. Pina, R. A. Castro, S. García, J. Estelrich. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 5794.
- [Uno09] M. Uno, Y. Tominari, M. Yamagishi, I. Doi, E. Miyazaki, K. Takimiya, J. Takeya. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 223308.
- [Wang05] C. Wang, T. Araki, H. Ade, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 214109.
- [Wang08] X. Wang, S. M. Tabakman, H. Dai. *JACS* **2008**, 130, 8152-8153.
- [Wang13] C. Wang, D. Hwang, Z. Yu, K. Takei, J. Park, T. Chen, B. Ma, Ali Javey. *Nature Materials* **2013**, 12, 899.
- [Warren69] Warren, B. A. X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA. 1969. Discusses crystal symmetry and diffraction techniques
- [Whitesides02] G. M. Whitesides, B. Grzybowski. *Science* **2002**, 295, 2418.
- [Wildes11] A. Wildes, N. Theodorakopoulos, J. Valle-Orero, S. Cuesta-López, J. L. Garden, M. Peyrard, *Phys. Rev. E* **2011**, 83, 061923.
- [Wilson05] C. A. Wilson, R. K. Grubbs, S. M. George. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5625-5634.

- [Wöbkenberg08] P. H. Wöbkenberg, J. Ball, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, D. D. C. Bradley, T. D. Anthopoulos, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 013303.
- [Wong87] H. S. Wong, M. H. White, T. J. Krutsick, R. V. Booth, *Solid State Electronics* **1987**, 30, 953.
- [Wu94] W. F. Wu, B.S. Chiou, S.T. Hsieh, *Semicond. Sci. Technol.* **1994**,9,1242.
- [Xu04] Y. Xu, C. B. A Musgrave. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 646-653.
- [Xuan08] Y. Xuan, Y. Q. Wu, T. Shen, M. Qi, M. A. Capano, J. A. Cooper, P. D. Yea. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 013101.
- [Yan10] H. Yan, S. Swaraj, C. Wang, I. Hwang, N. C. Greenham, C. Groves, H. Ade, C. R. McNeill, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 4329.
- [Yan11] H. Yan, C. Wang, A. Garcia, S. Swaraj, Z. Gu, C. R. McNeill, T. Schuettfort, K. E. Sohn, E. J. Kramer, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, H. Ade, *J. Appl. Phys.* **2011**, 110, 102220.
- [Yan13] H. Yan, C. Wang, A. R. McCarn, H. Ade, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 110, 177401.
- [Yang13] Y.-Q. Yang, Y. Duan, P. Chen, F.-B. Sun, Y.-H. Duan, X. Wang, D. Yang. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 20308-20312.
- [Yersin98] H. Yersin, D. Trümbach, J. Strasser. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3209.
- [Yoon05] M. H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2005**, 102, 4678.
- [Yu14] J. Yu, Y. Zheng, J. Huang. *Polymers* 2014, 6, 2473.
- [Zhao00] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, T. Yang, *Synth. Met.* **2000**,114, 251.
- [Zhou14] L. Zhou, H.-Y. Xiang, S. Shen, Y.-Q. Li, J.-D. Chen, H.-J. Xie, I. A. Goldthorpe, L.-S. Chen, S.-T. Lee, J.-X. Tang. *ACS Nano* **2014**, 8, 12796.
- [Zschieschang10] U. Zschieschang, F. Ante, M. Schlörholz, M. Schmidt, K. Kern, H. Klauk, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4489.
- [Zschieschang11] U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, J. Blochwitz-Nimoth, H. Klauk, *Org. Electronics* **2011**, 12, 1370.