



**Cristol de Paiva Gouvêa**

**Microscopia de feixe duplo como ferramenta para  
modificação e caracterização de filmes finos de  
semicondutores orgânicos e fabricação de dispositivos**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de  
Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro  
Novembro de 2016



**Cristol de Paiva Gouvêa**

**Microscopia de feixe duplo como ferramenta para  
modificação e caracterização de filmes finos de  
semicondutores orgânicos e fabricação de dispositivos**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Marco Cremona**

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Daniel Lorscheitter Baptista**

UFRGS

**Prof. Douglas José Coutinho**

UTFPR

**Prof. Marcelo Martins Sant'Anna**

UFRJ

**Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa**

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de novembro de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Cristol de Paiva Gouvêa**

Possui graduação em Licenciatura em Física e Mestrado em Física pela Universidade Federal de Pelotas - UFPel.

#### Ficha Catalográfica

Gouvêa, Cristol de Paiva

Microscopia de feixe duplo como ferramenta para modificação e caracterização de filmes finos de semicondutores orgânicos e fabricação de dispositivos / Cristol de Paiva Gouvêa; orientador: Marco Cremona. – 2016.

149 f.: il. color. ; 30 cm

Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2016.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Dispositivos Orgânicos. 3.FIB. 4.Bombardeamento. 5. Microscopia eletrônica. 6. Mobilidade. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

*Ao Heitor.*

## Agradecimentos

Agradeço a Deus (ou as suas demais denominações) por me proporcionar sempre um novo dia rodeado de quem eu prezo e amo.

À minha amiga e esposa Rosalia Castro pelo carinho e amor. Agradeço também pela paciência, pois muitas vezes não pude estar presente devido à demanda de trabalho e estudo, mas sabendo que todo esse esforço é para o nosso bem. Não posso deixar de mencionar que em dezembro deste ano a família aumenta com a chegada do Heitor Gouvêa, o qual abrilhantará muito mais a nossa casa.

Ao carinho incondicional prestado pelas minhas cadelas Penélope e Tinoca, pois ficam fazendo-me companhia até tarde da madrugada, indo dormir apenas após eu ir.

Agradeço à minha mãe Gilneida de Paiva por desde cedo ter me incentivado e me ensinado a não desistir dos meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Marco Cremona por permitir meu ingresso ao Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) e por me orientar de forma singular, correta e com grande conhecimento científico. Agradeço também à confiança que me foi depositada, por não estar tão presente em seu laboratório, mas sabendo da minha contínua vontade de aprender e progredir cientificamente.

Aos meus amigos e colegas do INMETRO e da PUC-Rio pelas inúmeras discussões e sugestões que fortaleceram a minha formação tanto profissional, quanto pessoal. Em especial agradeço ao Dr. Harold Camargo pela disposição em me auxiliar durante todo doutoramento de forma a contribuir valiosamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Á banca composta pelos professores Dr. Marcelo Sant'Anna, Dr. Marcelo Maia da Costa, Dr. Douglas Coutinho e Dr. Daniel Baptista por aceitarem contribuir para a melhor conclusão possível deste trabalho, através de seus conhecimentos e recomendações.

A CAPES.

## Resumo

Gouvêa, Cristol de Paiva; Cremona, Marco (orientador). **Microscopia de feixe duplo como ferramenta para modificação e caracterização de filmes finos de semicondutores orgânicos e fabricação de dispositivos.** Rio de Janeiro, 2016. 149p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nesta tese de doutoramento apresentamos a técnica de microscopia de feixe duplo (MEV e FIB) como uma ferramenta modificadora das propriedades físico-química dos semicondutores orgânicos, a qual pode ser eficaz para alterar e controlar a mobilidade dos portadores de carga nestes materiais semicondutores. Neste caso, filmes finos e dispositivos orgânicos, principalmente à base de tiofeno, foram bombardeados com diferentes doses de íons de Ga com objetivo de induzir modificações na estrutura polimérica a partir das diversas interações entre o íon e o polímero. As propriedades dos filmes finos e dos dispositivos bombardeados foram caracterizadas através das técnicas de UV-Vis, Espectroscopia Raman e CELIV, as quais indicaram a existência de dois regimes de comportamentos governados pela dose de íons empregada. Técnicas avançadas de microscopia eletrônica indicaram a formação de uma estrutura tipo gráfica, em torno de 50 nm da superfície do bombardeamento, decorrente da interação entre os íons de gálio e a camada polimérica. A possibilidade de construir dispositivos orgânicos intercalados com camadas gráficas pode ser explorada de forma a construir arquiteturas mais eficientes, explorando a alta resolução espacial que a técnica FIB proporciona.

## Palavras-chave

Dispositivos orgânicos; FIB; bombardeamento; microscopia eletrônica; mobilidade.

## Abstract

Gouvêa, Cristol de Paiva; Cremona, Marco (Advisor). **Dual beam microscopy as a modification and characterization tool of organic semiconductor thin films and for device fabrication.** Rio de Janeiro, 2016. 149p. PhD. Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this doctoral thesis we presented the dual-beam microscopy (SEM and FIB) technique as a modifier tool of physicochemical properties of the organic semiconductors, which it can be effective to change and control the charge carrier mobility into these semiconductor materials. In this case, organic devices and thin films, especially at thiophene base, were bombarded with different Ga ion doses in order to induce modification in the polymeric structure from the various interactions between the ion and the polymer. The bombarded thin films and devices properties were characterized by UV-Vis, Raman spectroscopy and CELIV techniques, which indicated the existence of two behavior regimes governed by the ion dose employed. Advanced electron microscopy techniques indicated the formation of a graphitic structure, around 50 nm from the surface bombardment, resulting of the interaction between the gallium ions and the polymer layer. The possibility to fabricate organic devices interspersed with graphitic layers can be exploited in order to construct more efficient architectures, using the high spatial resolution of the FIB technique.

## Keywords

Organic devices; FIB; bombardment; electron microscopy; mobility.

## Sumário

1 Introdução	21
1.1. Motivação	24
1.2. Objetivo Geral	25
1.3. Objetivos Específicos	26
2 Fundamentação Teórica: Polímeros Conjugados	28
2.1. Estrutura Molecular do Estado Sólido	28
2.2. Polímeros Conjugados	33
2.3. Modelo de Morfologia de Polímeros Semicristalinos	35
2.3.1. Modelo de Miscelas Franjadas	35
2.3.2. Modelo de Cadeias Dobradas, Lamelares e de Monocristais	37
2.3.3. Defeitos em Polímeros	40
2.4. Injeção e Transporte de Carga em Dispositivos Orgânicos	43
2.4.1. Mecanismos de Injeção de Cargas	43
2.4.2. Transporte de Carga em Polímeros Semicondutores	44
2.4.3. Mobilidade de Portadores de Carga	46
3 Fundamentação Teórica: Implantação Iônica	52
3.1. Interação Íon-Matéria	52
3.1.1. Interação Íon-Polímero	55
3.2. Microscopia de Feixe Duplo	57
3.2.1. Microscopia de Feixe de Íons Focalizados	59
3.3. Modelagem da Perda de Energia da Interação Íon-Matéria	62
4 Materiais e Métodos	66
4.1. Preparação das Amostras e Dispositivos Bombardeados	66
4.1.1. Etapa 1: Escolha dos Substratos	68
4.1.2. Etapa 2: Deposição da Camada Polimérica	68
4.1.3. Etapa 3: Bombardeamento Usando a Técnica de	



Microscopia de Feixe Duplo	70
4.1.4. Etapa 4: Deposição de Filmes Finos Metálicos	75
4.1.5. Principais Dificuldades	76
4.1.6. Amostras Preparadas	76
4.2. Técnica de Litografia por Feixe de Elétrons Aplicada à Fabricação de Eletrodos Interdigitados	77
4.2.1. Etapa 1: Escolha do Substrato e Deposição do Resiste	78
4.2.2. Etapa 2: Exposição e Revelação do Resiste	78
4.2.3. Etapa 3: Processo de <i>Lift-off</i>	78
4.3. Caracterização Físico-Química dos Materiais e Dispositivos	79
4.3.1. Simulação do Processo de Interação Entre Íon-Matéria	79
4.3.2. Caracterização da Semicristalinidade do Polímero	80
4.3.3. Análise Morfológica e Cristalina dos Dispositivos Orgânicos Bombardeados	81
4.3.4. Determinação da Mobilidade dos Portadores de Carga em Dispositivos Orgânicos Bombardeados	86
4.3.5. Caracterização Eletrônico-Estrutural do Material Polimérico Bombardeado	89
5 Resultados e Discussões	96
5.1. Simulação Computacional da Interação do Íon Incidente com o Material Polimérico (Monte Carlo SRIM)	96
5.2. Análise da Semicristalinidade do P3HT ( $T_g$ e $T_m$ por DSC)	99
5.3. Efeitos do Bombardeamento nas Propriedades Vibracionais do P3HT (Absorção por UV-Vis e Espectroscopia Raman)	101
5.4. Efeitos do Bombardeamento no Transporte de Carga do P3HT (Mobilidade dos Portadores de Carga por CELIV)	107
5.4.1. Dependência da Extração dos Portadores de Carga com o Tempo de Exposição do Dispositivo ao Ambiente Oxidante	110
5.4.2. Efeitos do Bombardeamento Iônico sobre a Extração dos Portadores de Carga	114
5.4.3. Estimativa de Incerteza Associada à Determinação da Mobilidade de Portadores a Partir da Extração de Carga por CELIV	116

5.5. Efeitos do Bombardeamento na Morfologia e Estrutura dos Dispositivos (Microscopia Eletrônica e Técnicas Correlatas)	118
5.5.1. Análise Morfológica dos Eletrodos Utilizados	118
5.5.2. Análise da Seção Transversal do Dispositivo por MEV e MET	119
5.6. Fabricação de Eletrodos Interdigitados	130
6 Considerações Finais	136
7 Referências Bibliográficas	141

## Lista de Figuras

Figura 1: (a) Ilustração esquemática das camadas utilizadas para a fabricação da célula solar com espessura próxima de 2 $\mu\text{m}$ ; (b) Célula solar enrolada em um fio de cabelo, demonstrando sua flexibilidade e (c) tensionada sobre uma membrana, confirmando sua estabilidade mecânica. As barras de escala medem 500 $\mu\text{m}$ . Adaptado de [16].	22
Figura 2: Valores de mobilidade e portadores de carga ao longo do tempo para diferentes materiais orgânicos e para algumas referências na área da microeletrônica, tais com Si cristalino, policristalino e amorfo. Adaptado de [20].	24
Figura 3: Arranjo de cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno. [28].	29
Figura 4: Simulações por MD mostrando as células unitárias de dois diferentes polimorfos do P3HT e seus respectivos parâmetros de rede cristalina, indicando uma estrutura monoclinica para ambos os casos. [30].	31
Figura 5: Representação da estrutura cristalina do P3HT com parâmetros aferidos por XRD. [31].	32
Figura 6: (a) Representação da estrutura cristalina do grafite; (b) Ilustração esquemática da formação da hibridização $\text{sp}^2$ típica para o grafite e para os polímeros conjugados.	34
Figura 7: Exemplos de polímeros conjugados utilizados no campo da eletrônica orgânica.	35
Figura 8: Modelo de micelas franjadas indicando a formação de cristalitos imersos em regiões amorfas.	36
Figura 9: Imagens do P3HT depositado sobre HOPG obtidas por STM, no qual a região cristalina pode ser interpretada através do modelo de micelas franjadas. Adaptado de [37].	37
Figura 10: Modelo de cadeia dobrada formando uma estrutura lamelar [28].	38

Figura 11: Estrutura cristalina lamelar do P3HT. Adaptado de [40].....	38
Figura 12: Representação de uma estrutura esferulítica. Adaptado de [28].....	39
Figura 13: Representação esquemática dos diversos defeitos existentes nos poliméricos semicristalinos. [28].....	41
Figura 14: (a) Estruturas cristalinas lamelares compostas por agregados empilhados e separados por regiões amorfas. (b) Cristallitos lamelares e a formação de contorno dos esferulitos de P3HT. [41].....	42
Figura 15: Representação dos mecanismos de injeção termiônica e por tunelamento. Adaptado de [25].....	43
Figura 16: Distribuição gaussiana dos níveis de energia mostrando a formação do HOMO, LUMO e das armadilhas no interior da banda proibida (gap). Adaptado de [43].....	45
Figura 17: Diagrama de nível de energia correspondente aos dispositivos monocamadas fabricados nesta tese.....	49
Figura 18: Densidade de corrente elétrica em um dispositivo orgânico tipo diodo em função do campo elétrico aplicado. Adaptado de [52]. .....	49
Figura 19: Diagrama esquemático do processo de interação entre o íon incidente e o material alvo. [54].....	53
Figura 20: Diagrama esquemático da interação de um único íon com o material alvo, com ângulo de incidência aleatório sobre sua superfície. [56].....	54
Figura 21: Ilustração dos possíveis processos físico-químicos devidos à interação do íon energético com uma cadeia polimérica [58].....	56
Figura 22: Estágios do processo de carbonização em relação à dose de bombardeamento. Adaptado de [61].....	57
Figura 23: Medidas da intensidade relativa do modo Raman em 1445 cm <sup>-1</sup> para diferentes doses de bombardeamento sobre o P3HT através da técnica FIB em temperatura ambiente e criogenada [71].....	59
Figura 24: Fonte de emissão de íons de gálio do tipo LMIS.....	60
Figura 25: Diagrama da estrutura física típica de uma coluna utilizada na tecnologia FIB e suas respectivas funções. Adaptado de [73].....	62

Figura 26: Relações entre S(E) e algumas propriedades físicas, simulados com íons de Ga <sup>+</sup> com energia de 25 keV, incididos perpendicularmente à superfície dos materiais alvos de números atômicos variando de Z=1 até 92. Adaptado de [56].	65
Figura 27: Sequência de preparação de um dispositivo: Substrato de ITO sobre vidro, deposição e bombardeamento da camada orgânica e, por fim, a deposição do eletrodo catodo.	67
Figura 28: Processo de interação entre o íon incidente e a filme fino polimérico.	67
Figura 29: Esquema de varredura de um FIB, em uma área de WxL, com um determinado pitch e diâmetro de feixe d.	72
Figura 30: Arquitetura eletrônica responsável pelo controle do feixe de íons do microscópio de feixe duplo utilizado nesta tese, destacando o controlador PIA e o sistema de conversão analógico digital DAC.	73
Figura 31: Sistema de deposição de filmes finos metálicos por evaporação térmica resistiva.	75
Figura 32: Sequência de preparação do eletrodo através da técnica de litografia por feixe de elétrons.	77
Figura 33: Simulação da taxa de remoção (SY), do volume de interação e da profundidade de implantação de diferentes íons com energia de 30 keV, incididos perpendicularmente sobre um substrato de silício. [80].	80
Figura 34: Representação esquemática dos principais modos de operação do TEM: (A) Difração e (B) Imagem. [81].	83
Figura 35: Diferentes detectores de elétrons capazes de operarem no modo STEM. [81].	85
Figura 36: Diagrama esquemático ilustrando (gráfico superior) a aplicação do pulso do laser e da rampa de tensão no dispositivo e (gráfico inferior) a resposta da extração de cargas do dispositivo ao longo do tempo. [51].	88
Figura 37: (a) Curvas experimental e teórica do espectro de absorção por UV-VIS para o P3HT utilizando diferentes solventes. A modelagem teórica refere-se ao solvente mesitylene. (b) Correlação entre W e a quantidade de agregados em relação ao ponto de ebulição	

de diferentes solventes usados na diluição do P3HT. [92].....	92
Figura 38: (a) TEM utilizado nesta tese, destacando as principais partes constituintes e a configuração física das técnicas espectroscópicas acopladas ao instrumento. (b) Ilustração do princípio de funcionamento do prisma magnético para formação do espectro EELS e da emissão de raios-X para formação do espectro de EDS. Adaptado de [93].....	94
Figura 39: Trajetória do feixe de íons de Ga incidido perpendicularmente sobre o alvo de tiofeno para diferentes energias de aceleração do íon.....	97
Figura 40: Razões entre as taxa de sputtering para diferentes elementos químicos presentes na estrutura do tiofeno, simuladas em relação à energia do íon utilizada.....	98
Figura 41: Fluxo de calor em relação à temperatura obtido por DSC destacando algumas transições características dos materiais semicristalinos, tais como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ).....	100
Figura 42: Espectros de absorção obtidos por UV-Vis nas amostras de P3HT puro e bombardeada com diferentes doses de íons, depositados sobre quartzo. Destacam-se nesta figura os modos vibracionais A00 e A01 devido suas relevâncias na determinação da largura de banda excitônica.....	101
Figura 43: Variação da razão A00/A01, tanto para o P3HT, quanto para o F8T2, em relação às suas espécies não bombardeadas, para diferentes doses de bombardeamento utilizadas.....	102
Figura 44: Variação da largura da banda excitônica, em relação à do P3HT puro, para diferentes doses de bombardeamento utilizadas...	103
Figura 45: Espectros Raman obtidos a partir do P3HT, depositado sobre silício, submetido a diferentes doses de bombardeamento, destacando os principais modos de vibração.....	104
Figura 46: (Acima) Variação da razão das intensidades dos modos Raman C=C/C-C em relação à dose de bombardeamento. (Abaixo) Variação do FWHM do modo Raman associado à vibração	

da ligação C=C.....	105
Figura 47: Espectro Raman resultante da subtração do espectro obtido no P3HT bombardeado com alta dose do espectro do P3HT não bombardeado.....	107
Figura 48: Curvas de extração de portadores de carga obtidas pela técnica CELIV em um dispositivo com P3HT não bombardeado, obtidas com diferentes valores de tensão aplicadas, mantendo o tempo de rampa fixo em 30 $\mu$ s.....	108
Figura 49: Curvas de extração de portadores de carga obtidas pela técnica CELIV em um dispositivo com P3HT não bombardeado, obtidas com diferentes valores de tempo de rampa, mantendo a tensão fixa em 10 Vpp.....	109
Figura 50: Aumento da intensidade da extração dos portadores de carga do dispositivo não bombardeado para diferentes dias de medição. Comparação dos picos de máxima extração dos dispositivos com P3HT puro e bombardeado, sendo ambos medidos após 12 dias de fabricação, estando expostos ao ambiente oxidante....	111
Figura 51: (Em preto) Instante temporal no qual ocorre a máxima extração dos portadores de carga em relação ao tempo de exposição do dispositivo ao ambiente oxidante. (Em vermelho) Máxima corrente de extração dos portadores de carga obtida em relação ao tempo de exposição do dispositivo ao ambiente oxidante. Todos dados foram obtidos a partir da técnica CELIV no mesmo dispositivo e para as mesmas condições experimentais.....	113
Figura 52: Curvas de extração de portadores de carga obtidas pela técnica CELIV comparando as extrações para um dispositivo com a camada polimérica com e sem exposição ao bombardeamento iônico, para diferentes valores de tensão aplicada aos dispositivos.....	114
Figura 53: Variação relativa da mobilidade dos portadores de carga estimada a partir da técnica CELIV para diferentes doses de bombardeamentos aplicados às camadas poliméricas de P3HT dos dispositivos.....	115
Figura 54: Imagens obtidas por SEM destacando as	

morfologias existentes nos eletrodos depositados e utilizados para a fabricação dos dispositivos.....	119
Figura 55: Preparação de uma lamela nanométrica para análise por SEM e TEM, obtida a partir do dispositivo com arquitetura vertical tipo vidro/ITO/P3HT/Al, no qual o P3HT foi submetido ao processo de bombardeamento.....	121
Figura 56: Imagens da seção transversal do dispositivo bombardeado obtidas por SEM e TEM respectivamente, destacando as camadas depositadas para a fabricação dos dispositivos. Análise elementar obtida por EDS, utilizando a modo STEM, no qual foi possível identificar as diferentes camadas depositadas a partir da detecção de elementos químicos típicos presentes em cada camada do dispositivo.....	124
Figura 57: (a) Imagem obtida por TEM destacando as diferentes camadas as quais compõem o dispositivo fabricado - ITO/P3HT/Al. (b-c) Imagens obtidas por STEM, no modo <i>bright field</i> , na região do P3HT bombardeado e na região não atingida pelo bombardeamento....	126
Figura 58: (a) Imagem obtida por STEM mostrando a organização das moléculas de P3HT na região não atingida pelo bombardeamento. Nesta mesma imagem foi selecionada uma região para medir um perfil de intensidade de escala de cinza ao longo da direção <i>L</i> . (b) Perfil de intensidade de escala de cinza identificando 3 estruturas individuais. (c) Representação ilustrativa da disposição intra e intermolecular do P3HT, de acordo com as imagens (b) e (c).....	127
Figura 59: (Da esquerda para a direita) Espectro EELS obtido na região não atingida pelo bombardeamento; Espectro obtido na região atingida pelo bombardeamento e Espectro EELS de referencia para o grafite. Nos dois primeiros espectros são apresentadas suas deconvoluções para diferentes estruturas e grupos funcionais presentes no P3HT.....	129
Figura 60: Testes da dose de elétrons adequada para a fabricação dos eletrodos interdigitados em escala micrométrica: (a) após processo	



de revelação do PMMA exposto à radiação e (b) após processo de *lift-off* para remoção do PMMA e do filme metálico excedente.....133

Figura 61: Eletrodos interdigitados milimétricos: (a) após processo de revelação do PMMA exposto à radiação e (b) após processo de *lift-off* para remoção do PMMA e do filme metálico excedente.....135

Figura 62: Formação de uma estrutura gráfica a partir da interação entre o íon incidente e a superfície do filme fino polimérico.....138

## Lista de tabelas

Tabela 1: Amostras preparadas em relação ao tipo de substrato e das doses de bombardeamentos utilizados..... 77

Tabela 2: Valores experimentais obtidos pela técnica CELIV em um dispositivo tipo ITO/P3HT/Al.....117

## Lista de Equações

Equação 1.....	43
Equação 2.....	44
Equação 3.....	46
Equação 4.....	46
Equação 5.....	47
Equação 6.....	47
Equação 7.....	47
Equação 8.....	50
Equação 9.....	50
Equação 10.....	50
Equação 11.....	54
Equação 12.....	55
Equação 13.....	55
Equação 14.....	63
Equação 15.....	63
Equação 16.....	63
Equação 17.....	64
Equação 18.....	71
Equação 19.....	73
Equação 20.....	74
Equação 21.....	89
Equação 22.....	90
Equação 23.....	91
Equação 24.....	91
Equação 25.....	93
Equação 26.....	116
Equação 27.....	116
Equação 28.....	117
Equação 29.....	117

Equação 30.....	117
-----------------	-----

# 1

## Introdução

Os materiais poliméricos têm sido vastamente utilizados em diversas aplicações pelas suas propriedades singulares, sua fácil processabilidade e seu baixo custo de produção. Suas aplicabilidades são exploradas tanto devido as suas propriedades mecânicas, quanto por serem bons isolantes elétricos. Contudo, a partir de 1976 constatou-se uma nova perspectiva de uso para os materiais poliméricos, como condutores elétricos. Este novo conceito foi proposto por H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger ao constatarem que o poliacetileno, quando dopado com iodo, passa a conduzir eletricidade devido a uma diminuição drástica da sua resistividade [1]. Esta descoberta resultou na premiação com o Nobel de 2000 na área de química [2].

Neste mesmo ano ocorreu o primeiro relato sobre eletroluminescência em compostos orgânicos, através de um dispositivo fabricado com poly(N-Vinylcarbazole) entre dois eletrodos [3-7]. Contudo, o grande salto tecnológico ocorreu anos depois, em 1987, quando C. Tang e S. VanSlyke desenvolveram o primeiro diodo orgânico emissor de luz (do inglês, *Organic Light Emitting Diode* - OLED), funcionando com tensão na ordem de poucos volts e, portanto, sendo comparados com os LEDs convencionais. [8]

A partir de então, diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento surgiram em torno de materiais poliméricos condutores, para aplicações em biosensores [9], fontes de energias renováveis, tais como células fotovoltaicas orgânicas (OPVs, do inglês *organic photovoltaic devices*) e fontes luminosas, tais como os OLEDs, os quais já possuem vasto mercado comercial e são produtos da nanotecnologia. Este mercado tem crescido de forma significativa ao longo dos anos, visto que os materiais poliméricos apresentam vantagens relevantes frente aos materiais inorgânicos (principalmente aqueles baseados nas tecnologias do silício, germânio, GaAs, entre outros). Entre as diversas vantagens incluem-se: a possibilidade de construção de dispositivos em substratos flexíveis [10, 11], a integração com sistemas biológicos [12, 13] e a possibilidade de fabricar

dispositivos em grandes áreas [14, 15]. Outro fator importante refere-se à possibilidade de fabricação de dispositivos utilizando técnicas simples de deposição, tais como *casting* (deposição direta da solução sobre o substrato) ou por *spin coating* (centrifugação da solução sobre o substrato) resultando em um baixo custo de produção, em relação ao processamento utilizado na tecnologia do silício.

A Figura 1 mostra uma das mais finas células solares já reportadas na literatura. Esta foi desenvolvida em 2012 por M. Kaltenbrunner e colaboradores [16], os quais fabricaram o dispositivo sobre um substrato flexível (PET) com espessura menor que 2  $\mu\text{m}$ .

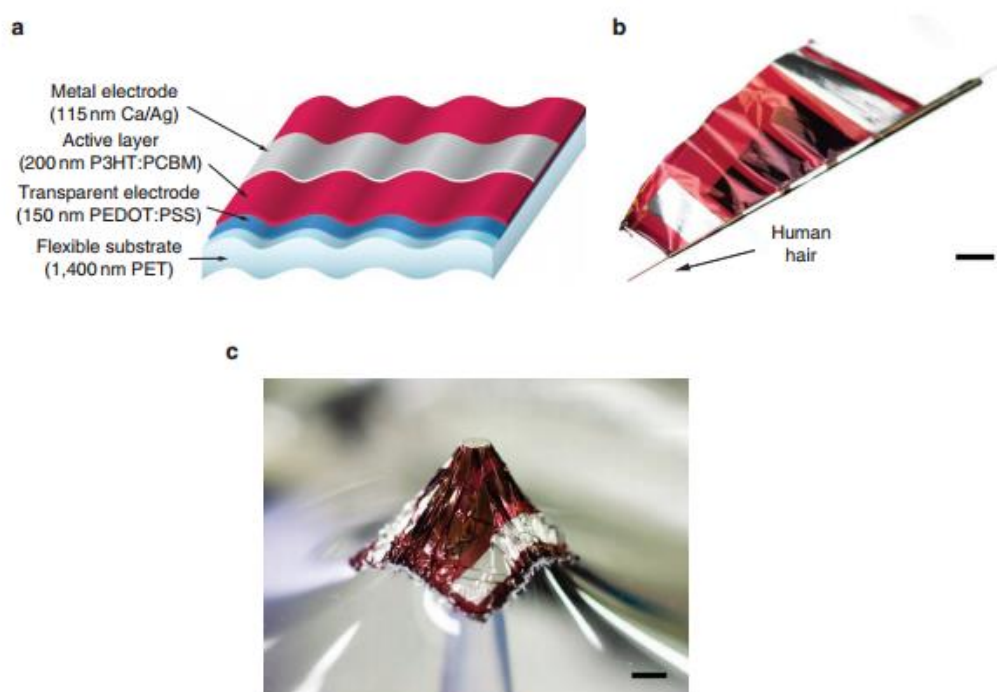


Figura 1: (a) Ilustração esquemática das camadas utilizadas para a fabricação da célula solar com espessura próxima de 2  $\mu\text{m}$ ; (b) Célula solar enrolada em um fio de cabelo, demonstrando sua flexibilidade e (c) tensionada sobre uma membrana, confirmando sua estabilidade mecânica. As barras de escala medem 500  $\mu\text{m}$ .

Adaptado de [16].

Devido a estas diversas vantagens, grandes investimentos em P&D têm promovido e acelerado o desenvolvimento e a aplicação de produtos oriundos da eletrônica orgânica na sociedade, especialmente em torno da área energética e

sustentável, como por exemplo, através do incentivo de uso de OPVs. De acordo com um relatório produzido pela *Allied Market Research* [17], a comercialização de produtos oriundos da eletrônica orgânica irá movimentar um montante em torno de US\$ 79,6 bilhões até 2020, no qual se estima que até 2/3 das células fotovoltaicas utilizadas serão orgânicas e não mais inorgânicas.

Os investimentos descritos acima comprovam o interesse mundial em inserir a eletrônica orgânica como uma ferramenta tecnológica em larga escala e, portanto, diversas regulamentações técnicas são necessárias para garantir a qualidade e a conformidade dos produtos baseados nesta tecnologia. Neste sentido, em 2015 foi estabelecida uma área técnica de trabalho voltada à eletrônica orgânica (TWA 36 - *Technical Working Area*), inserida no *Versailles Project on Advanced Materials and Standards* (VAMAS), devido ao intenso avanço tecnológico e comercial em torno da eletrônica orgânica nos últimos anos. [18] Este grupo de estudo tem por objetivo estabelecer métodos de medições eficazes e procedimentos padronizados para estas medições. Dentro deste grupo, um dos tópicos discutidos refere-se à harmonização dos métodos experimentais utilizados na determinação da mobilidade dos portadores de carga nos semicondutores orgânicos, pelo fato deste fator ser fundamental para desenvolver dispositivos de alto desempenho. [19]

Dentre os diversos materiais poliméricos discutidos por diferentes grupos de pesquisas, aplicados ao desenvolvimento da eletrônica orgânica, destacam-se os materiais à base de tiofeno, os quais são vantajosos devido aos seus altos valores de mobilidade e baixas energias de banda proibida, além de suas propriedades ópticas peculiares. Dentre as diversas aplicações, citam-se, por exemplo, a fabricação de sensores de campo magnético baseados no efeito da magnetorresistência orgânica usando o polímero PEDOT-PSS e o desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs, do inglês *organic field-effect transistors*) utilizando blendas de P3HT e PMMA. Estes dispositivos, fabricados com polímeros à base de tiofeno em sua estrutura molecular, foram desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio, o qual demonstra a expertise do grupo em torno da eletrônica e da fabricação de dispositivos orgânicos.

## 1.1.Motivação

Mesmo já havendo diversos produtos comerciais baseados em polímeros e moléculas condutoras, de modo geral, ainda há algumas complexas barreiras tecnológicas para serem superadas. Entre algumas, destaca-se a necessidade de desenvolver ou funcionalizar estes materiais com foco em obter altos valores de mobilidade de portadores de carga, a fim de desenvolver dispositivos que operam em altas frequências.

A Figura 2 mostra a evolução dos valores de mobilidade dos portadores de carga obtidos ao longo do tempo. Esta evolução é devida principalmente à síntese de materiais com maior regiorregularidade (atualmente maior que 95%), ao avanço instrumental das técnicas de medições e dos procedimentos de deposição e/ou fabricação dos dispositivos orgânicos.

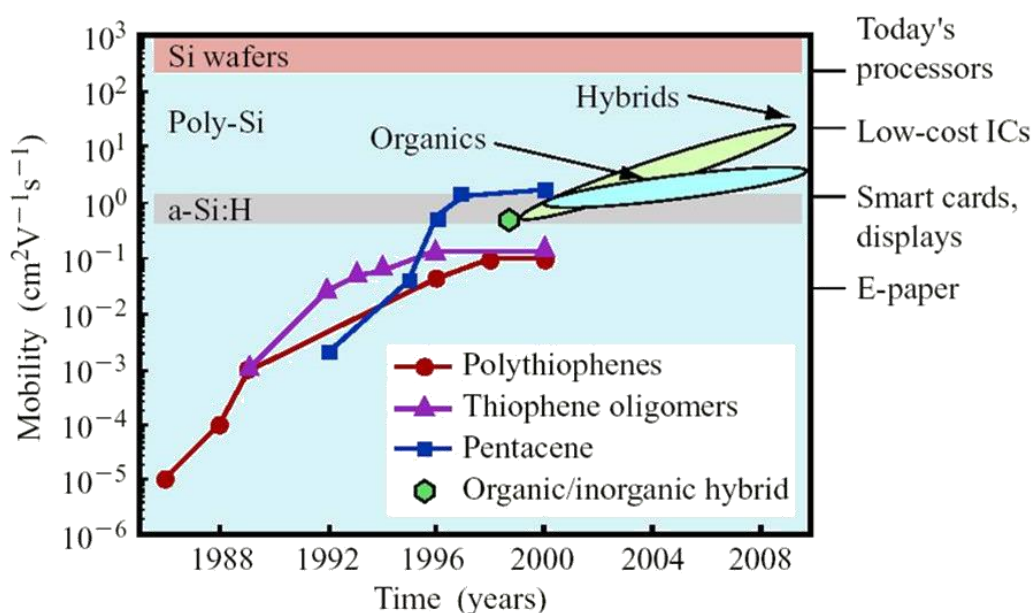


Figura 2: Valores de mobilidade e portadores de carga ao longo do tempo para diferentes materiais orgânicos e para algumas referências na área da microeletrônica, tais com Si cristalino, policristalino e amorfo. Adaptado de [20].

Além disso, a Figura 2 também ilustra a deficiência dos materiais orgânicos frente aos inorgânicos a respeito da mobilidade dos portadores de carga. Observa-se que o pentaceno possui um valor de mobilidade compatível com o silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), em torno de 1 cm<sup>2</sup>/Vs, ao passo que os



materiais à base de tiofeno atingem valores de mobilidade na ordem de  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . [21, 22] Isto se deve principalmente às estruturas moleculares dos materiais à base de tiofeno, os quais se recristalizam em estruturas lamelares, com um elevado grau de delocalização do orbital remanescente  $p_z$ , decorrente da hibridização do carbono tipo  $sp^2$ , ao longo das suas ligações conjugadas.

Na tentativa de contornar estas barreiras tecnológicas, alguns processos físico-químicos têm sido empregados com o objetivo de aumentar o ordenamento cristalino do polímero e conseqüentemente sua mobilidade de portadores de carga, tais como adição de dopantes, tratamentos térmicos, adição de fases secundária, entre outros. [23-25]

Assim sendo, no interesse de desenvolver dispositivos com maior mobilidade dos portadores de carga, nos motivamos em utilizar a técnica de feixe de íons focalizados como uma ferramenta modificadora da camada polimérica. Isto porque o bombardeamento de íons pode alterar as propriedades físico-químicas do polímero, devido aos defeitos criados ao longo da penetração do íon, em conjunto com as modificações induzidas pela presença do íon no interior do material. Além disso, esta técnica também possibilita a miniaturização dos dispositivos devido a sua alta resolução espacial, como será abordado no próximo capítulo dessa tese.

## 1.2. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho corresponde em modificar e medir a mobilidade dos portadores de carga em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, baseados principalmente em P3HT, o qual é um polímero semicondutor derivado do tiofeno. Neste caso, as modificações das propriedades físico-químicas das camadas poliméricas dos dispositivos foram induzidas através do processo de bombardeamento com íons de gálio. Além disso, faz-se fundamental a compreensão da dinâmica e dos efeitos causados pelo bombardeamento de íons de gálio nestes dispositivos, a fim de correlacionar estas modificações estruturais com as alterações observadas nas propriedades eletrônicas, elétricas e vibracionais do semicondutor orgânico bombardeado.

Em paralelo ao objetivo principal exposto previamente, empregamos a técnica de litografia induzida por feixe de elétrons para a fabricação de eletrodos

interdigitados metálicos, utilizados no desenvolvimento de transistores orgânicos por efeito de campo (OFET). Este tópico não será discutido em maiores detalhes, porém seus principais resultados serão destacados ao longo dessa tese.

### 1.3.Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, este foi dividido em algumas etapas a fim de facilitar sua evolução, desenvolvimento e interpretação dos resultados. Estas etapas são:

- Desenvolver um processo automático e preciso de bombardeamento de íons em grandes áreas ( $\text{mm}^2$ ) utilizando a técnica de microscopia de feixe duplo;
- Caracterizar as propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais do material polimérico submetido ao processo de bombardeamento iônico;
- Fabricar os dispositivos com a camada polimérica exposta ao bombardeamento;
- Analisar as propriedades de extração de portadores de carga dos dispositivos através da técnica de Extração de Carga por Incremento Linear de Voltagem (CELIV) e estimar as suas mobilidades dos portadores de carga, correlacionando-as com as doses de íons aplicadas;
- Utilizar a técnica de feixe duplo para análise de seção transversal do dispositivo, após a caracterização elétrica, e para preparar uma fina camada de seção transversal (com espessura nanométrica) do dispositivo para análise por microscopia eletrônica de transmissão;
- Caracterizar as propriedades químicas, estruturais e morfológicas do dispositivo, através de técnicas avançadas de microscopia (STEM, EDS, EELS, entre outras) a fim de compreender os efeitos decorrentes do processo de bombardeamento na estrutura do mesmo.

Esta tese está estruturada da seguinte forma:

O Capítulo 1 contempla uma breve introdução sobre a eletrônica orgânica, a motivação e os objetivos de realização desta tese.

Nos Capítulos 2 e 3 são apresentadas uma revisão bibliográfica em torno dos principais tópicos que serão abordados nesta tese, no caso os polímeros

conjugados e a técnica de implantação iônica, respectivamente. Estas fundamentações teóricas servirão como base para a fabricação das amostras e dispositivos, assim como para as interpretações dos resultados obtidos ao longo deste trabalho.

O Capítulo 4 aborda o processo de fabricação das amostras e dos dispositivos utilizados nesta tese. Neste capítulo também são abordados os métodos e técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das amostras e dispositivos.

Os resultados e as respectivas discussões são apresentados no Capítulo 5.

Em seguida há uma descrição sobre as considerações finais no Capítulo 6, no qual são discutidas as conclusões e a importância deste trabalho no âmbito da nanotecnologia, os trabalhos e eventos participados ao longo do doutoramento, assim como as perspectivas para este trabalho.

Por fim, no Capítulo 7 são apontadas as referências bibliográficas usadas ao longo deste trabalho.

## 2

### Fundamentação Teórica: Polímeros Conjugados

Para uma melhor apresentação e compreensão da fundamentação teórica apresentada nesta tese, esta foi dividida em dois grandes tópicos: Polímeros Conjugados e Implantação Iônica. Esta primeira será apresentada a seguir e a última no próximo Capítulo.

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos referentes à estrutura molecular e a morfologia dos polímeros semicristalinos. Estas características são extremamente importantes, visto que fatores como a cristalinidade influenciam drasticamente a mobilidade dos portadores de carga nos polímeros conjugados, ao passo que o transporte destas cargas reflete na eficiência dos dispositivos orgânicos.

#### 2.1. Estrutura Molecular do Estado Sólido

A estrutura em estado sólido dos polímeros depende da maneira de como as longas cadeias moleculares estão organizadas ou empacotadas. Esta organização pode ser desordenada, resultando em uma fase amorfa, ou ordenada, resultando em uma fase cristalina. Em alguns casos estas duas fases podem coexistir, resultando em domínios cristalinos imersos em uma fase amorfa. Estes materiais são chamados de polímeros semicristalinos.

A estrutura semicristalina em polímeros pode ser evidenciada a partir de experimentos como difração de raios-X e/ou elétrons, por exemplo, onde os padrões de difração apresentam-se difusos devido à existência de fase amorfa, com presença de regiões discretas devido à fase cristalina. [26]

Similarmente ao que ocorre em sistemas cristalinos inorgânicos, os materiais poliméricos também podem assumir qualquer estruturas cristalinas, exceto a estrutura cúbica, visto que o crescimento da cadeia polimérica semicristalina sempre tende a uma direção preferencial e ao comportamento anisotrópico. A Figura 3 mostra, como exemplo, a estrutura ortorrômbica do

polietileno, cujas cadeias são organizadas em zigue-zague, com parâmetros de rede:  $a=7.4 \text{ \AA}$ ,  $b=4.9 \text{ \AA}$  e  $c=2.5 \text{ \AA}$  [27, 28].

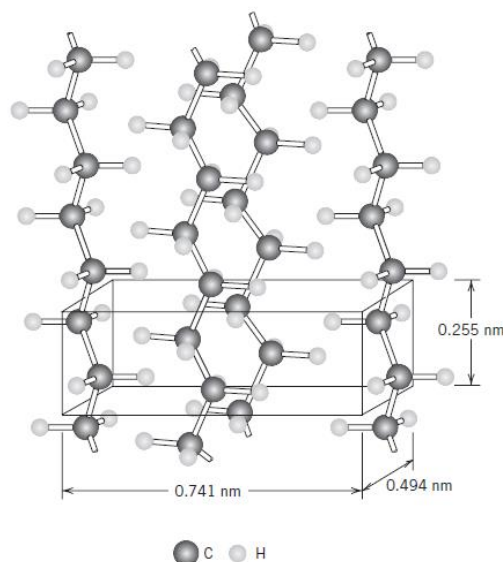


Figura 3: Arranjo de cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno.

[28]

A Figura 4 ilustra a estrutura molecular do poly(3-hexiltiofeno) - P3HT. Este material foi vastamente explorado nesta tese, devido sua potencialidade de se cristalizar em estruturas tipo lamelar, nas quais os anéis heterocíclicos de tiofeno ( $C_4H_4S$ ) são empilhados um sobre os outros, acarretando em um dos mais altos valores de mobilidade de portadores de carga, dentre os semicondutores orgânicos.

Assim como muitos outros polímeros conjugados, o P3HT é um material polimorfo. Ou seja, assume diferentes estruturas cristalinas dependendo da sua condição de síntese e processamento. Para diferentes sínteses observam-se diferenças na conformação e interdigitação das cadeias laterais, inclinações da estrutura conjugada em relação à direção do empilhamento e deslocamento das cadeias poliméricas ao longo da direção  $\pi$  ( $\pi$ -stacking). [29]

Na literatura, simulações das células unitárias foram realizadas através do método de Dinâmica Molecular (MD), destacando duas principais configurações polimórficas [30]. A Figura 4 mostra duas das possíveis configurações, ambas com redes monoclinicas do P3HT. O polimorfo I em (a) corresponde a um sistema

com arranjo cristalino tanto na estrutura conjugada, quanto nas cadeias laterais. Por outro lado, o polimorfo II em (b) mostra o caso em que as estruturas conjugadas mantêm a cristalinidade, mas as cadeias laterais orientam-se de forma aleatória. Ou seja, organizam-se de forma amorfa.

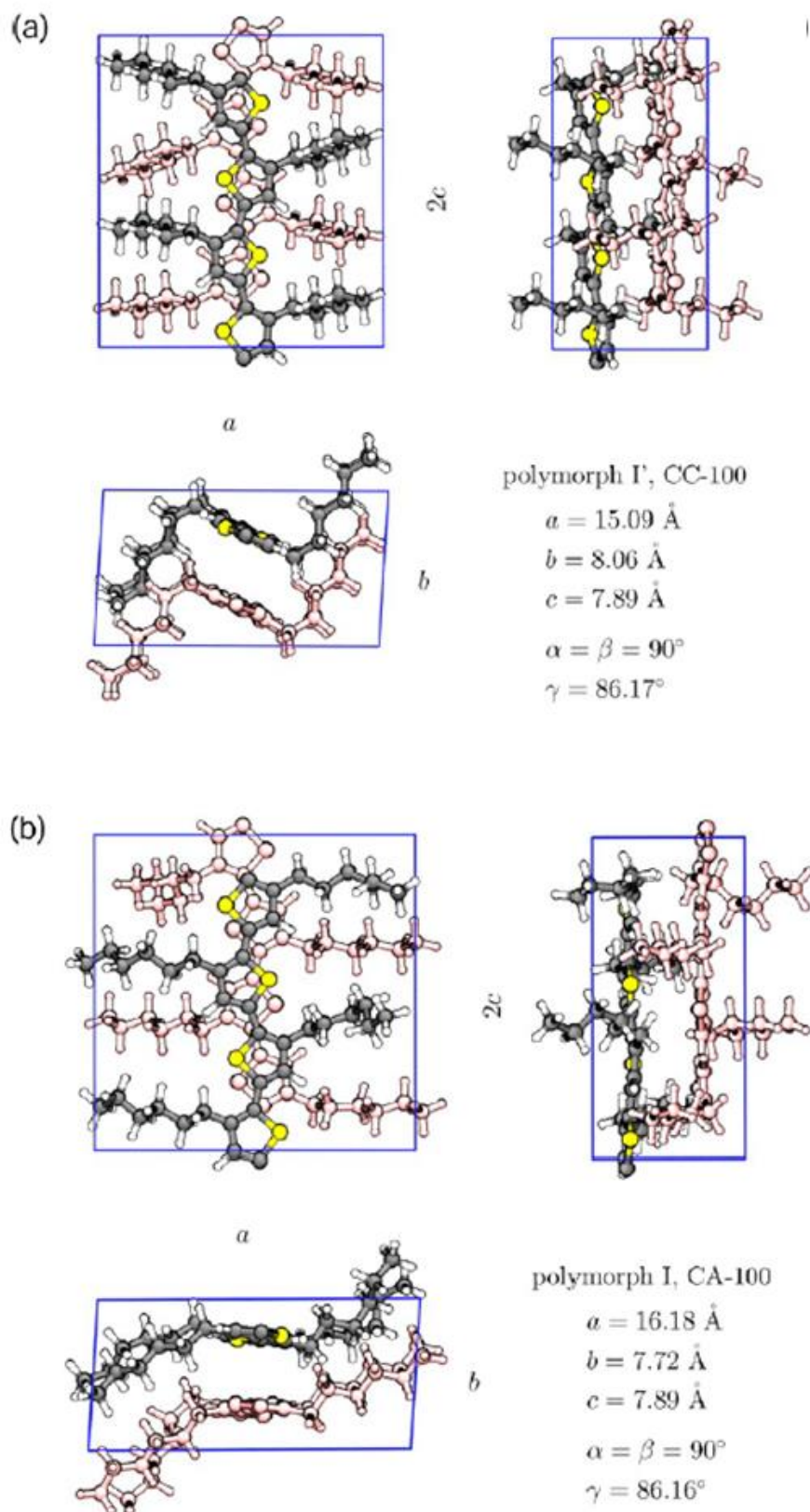


Figura 4: Simulações por MD mostrando as células unitárias de dois diferentes polímeros do P3HT e seus respectivos parâmetros de rede cristalina, indicando uma estrutura monoclinica para ambos os casos. [30]

O P3HT com configuração estrutural representado pelo polimorfo I é geralmente obtido após processos de recozimento (*annealing*) e/ou após sua diluição para preparação de soluções para deposição em filmes finos. Portanto, esta é a estrutura cristalina geralmente observada na maioria dos estudos que tratam de dispositivos orgânicos baseados em P3HT. [29]

A Figura 5 destaca os espaçamentos entre os anéis de tiofeno adjacentes. A ilustração (a) mostra o espaçamento em relação ao empilhamento intermolecular na direção do empilhamento  $\pi$  e a ilustração (b) mostra o empilhamento lamelar, ambos aferidos por difratometria de Raios-X (XRD) [31], em acordo com os valores obtidos através de simulações por Dinâmica Molecular.

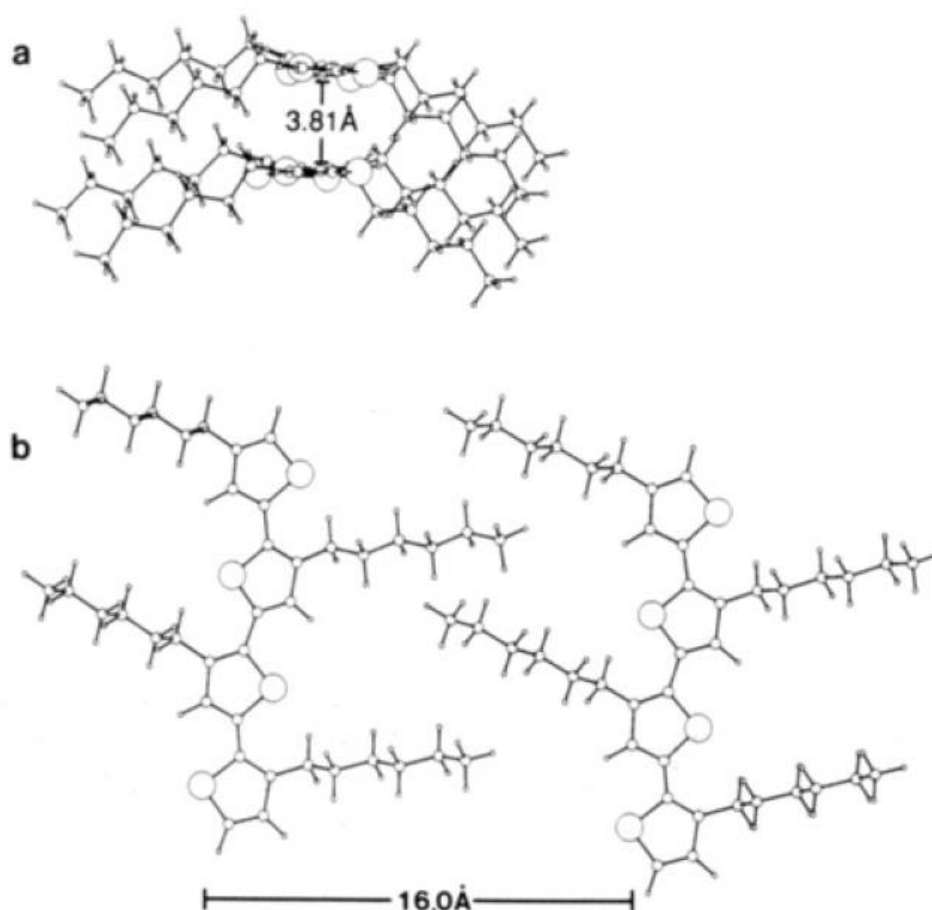


Figura 5: Representação da estrutura cristalina do P3HT com parâmetros aferidos por XRD. [31]



A maioria das propriedades físico-químicas dos polímeros semicristalinos depende fortemente do grau de cristalinidade e da morfologia da região cristalina. Entre diversas propriedades destaca-se a mobilidade de portadores de carga, que é um fator chave para a aplicabilidade destes polímeros conjugados em dispositivos optoeletrônicos.

## 2.2. Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados possuem como principal característica a alternância entre ligações duplas e simples entre átomos de carbono adjacentes, resultando em elétrons delocalizados ao longo da cadeia polimérica.

O átomo de carbono possui a configuração atômica, no seu estado fundamental,  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Contudo, os elétrons de valência do carbono podem apresentar três estados de hibridização, denominadas de  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , os quais são responsáveis pelas formações das ligações duplas ( $C=C$ ) chamadas de  $\pi$  e ligações simples ( $C-C$ ) chamadas de  $\sigma$ .

Cada ligação dupla contém uma ligação  $\sigma$  e outra  $\pi$ . A primeira é responsável pela ligação covalente entre os átomos de carbono e por isso é considerada uma ligação química forte. Por outro lado, a ligação  $\pi$  é delocalizada ao longo da cadeia polimérica e, conseqüentemente, é mais fraca.

As propriedades físico-químicas dos materiais à base de carbono são fortemente dependentes do tipo de hibridização e de sua estrutura. O estado hibridizado mais comum é o  $sp^3$ , no qual todos os elétrons de valência realizam ligações  $\sigma$ , resultando em quatro átomos de carbono vizinhos. Este é o caso do diamante, o qual possui uma estrutura cristalina cúbica formada por átomos de carbono, com espaçamento na ordem de  $1.56 \text{ \AA}$  e banda proibida (*gap*) na ordem de  $5.5 \text{ eV}$ . Devido a estas características, os diamantes não são bons condutores elétricos, pois não apresentam nenhum orbital remanescente para promover uma ligação  $\pi$ . Contudo, devido às energéticas ligações  $\sigma$ , o diamante apresenta uma alta dureza vastamente empregada em sistemas tribológicos para minimizar efeitos de atrito e desgaste [32, 33].

Outra forma alotrópica do carbono é o grafite, o qual é composto por planos atômicos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Neste caso, cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos através de ligações  $\sigma$ , formando uma

estrutura hexagonal plana com distância interatômica de  $1.42 \text{ \AA}$  e um ângulo de  $120^\circ$ . A interação entre os diversos planos hexagonais é decorrente do orbital remanescente na direção perpendicular ao plano ( $p_z$ ), o qual é responsável pela ligação  $\pi$ , como pode ser observado na Figura 6.

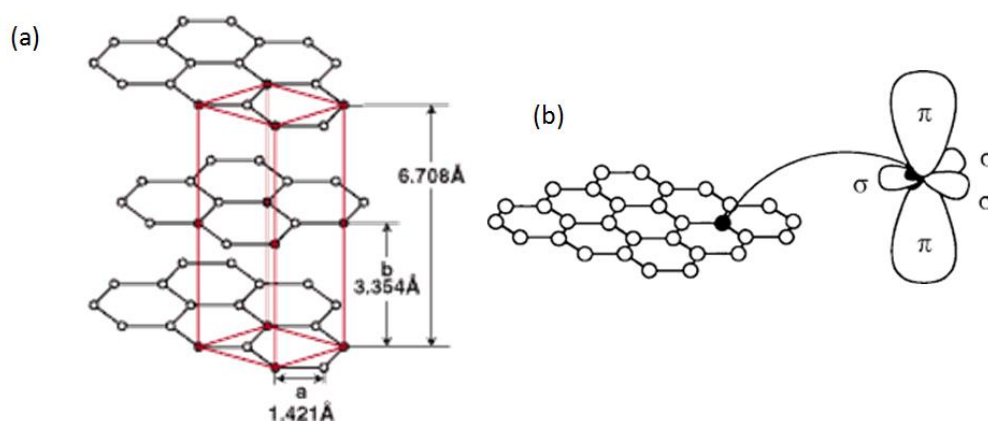


Figura 6: (a) Representação da estrutura cristalina do grafite; (b) Ilustração esquemática da formação da hibridização  $sp^2$  típica para o grafite e para os polímeros conjugados.

A fraca interação entre os planos hexagonais do grafite favorece o deslizamento destes planos e por isso este material é utilizado como lubrificante em estado sólido. Além disso, o orbital remanescente pode se delocalizar ao longo do cristal favorecendo a condução térmica e elétrica [34] deste material.

A configuração eletrônica de menor energia nos polímeros conjugados corresponde à hibridização  $sp^2$ . De forma análoga ao grafite, nesta hibridização o carbono possui três orbitais  $sp^2$ , os quais se sobrepõem frontalmente com os elétrons dos átomos vizinhos formando ligações tipo  $\sigma$ , enquanto o orbital remanescente  $p_z$ , perpendicular ao plano de hibridização  $sp^2$ , é responsável pela ligação tipo  $\pi$ . Por este motivo, muitas vezes os materiais conjugados também são denominados de sistemas  $\pi$ -conjugados.

A Figura 7 mostra alguns exemplos de polímeros conjugados. Destacam-se nestas estruturas a presença das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  alternadas.

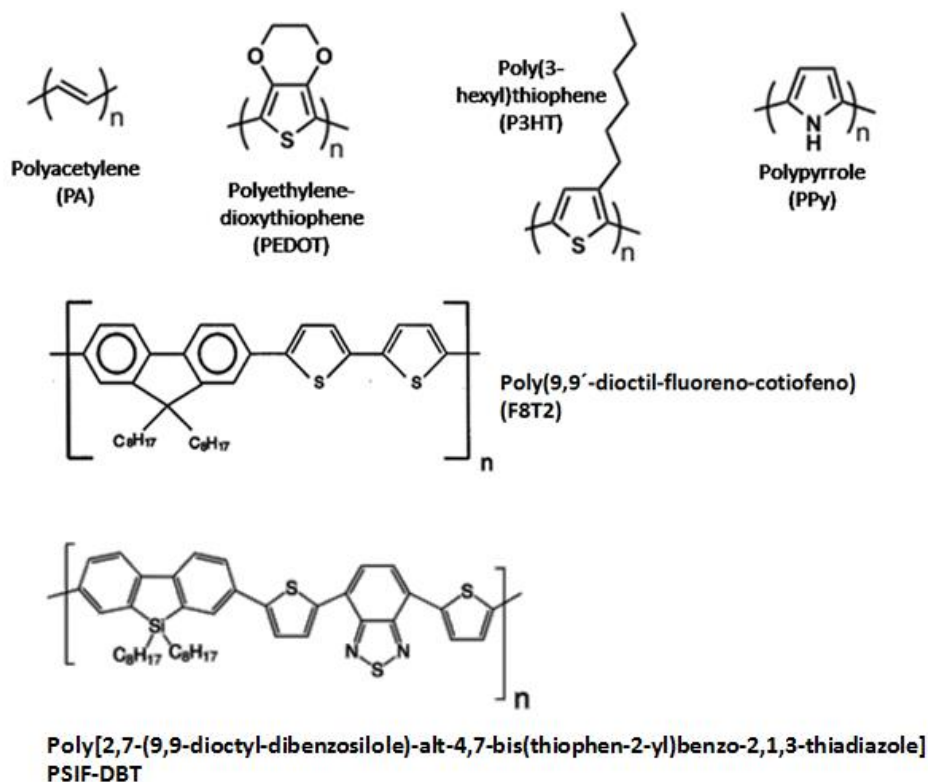


Figura 7: Exemplos de polímeros conjugados utilizados no campo da eletrônica orgânica.

## 2.3. Modelo de Morfologia de Polímeros Semicristalinos

A seguir são descritos alguns modelos utilizados para compreender a morfologia dos polímeros semicristalinos.

### 2.3.1. Modelo de Miscelas Franjadas

Este modelo foi o primeiro a justificar a ocorrência de padrões cristalinos e amorfos coexistindo em padrões de difração de raios-X. Neste modelo o polímero cristalino é formado por pequenos cristalitos dispersos em uma matriz amorfa. Estes cristalitos, com dimensão na ordem de 10 nm, são formados a partir da interação de segmentos moleculares de diferentes cadeias poliméricas alinhadas paralelamente entre si. [35]

A Figura 8 ilustra o modelo de micelas franjadas, onde a mesma cadeia polimérica pode participar da formação de diferentes cristalitos [36].

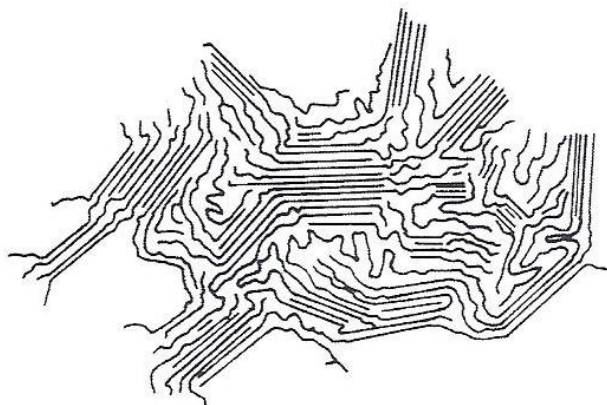


Figura 8: Modelo de micelas franjadas indicando a formação de cristaltos imersos em regiões amorfas

O modelo de micelas franjadas muitas vezes tem sido utilizado para explicar a morfologia das regiões cristalinas do P3HT regiorregular. A Figura 9 mostra uma imagem do P3HT depositado sobre HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) obtida através da técnica de microscopia de varredura por tunelamento (STM), no qual as regiões cristalinas, misturadas com regiões amorfas, podem ser interpretadas através da formação de micelas franjadas.

Observa-se que as regiões cristalinas do P3HT (quadrado pontilhado em preto, por exemplo) possuem dimensões típicas para este modelo, da ordem de poucos nanômetros. Nesta mesma figura podem-se perceber diversas dobras da cadeia do P3HT (círculos pontilhados pretos), assim como constatar que uma única cadeia polimérica pode participar de diversos cristaltos (linha tracejada em azul).

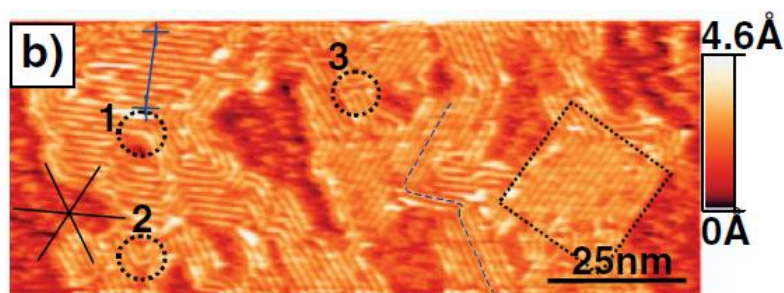


Figura 9: Imagens do P3HT depositado sobre HOPG obtidas por STM, no qual a região cristalina pode ser interpretada através do modelo de micelas franjadas.

Adaptado de [37].

A completa compreensão da morfologia dos polímeros semicristalinos não pode ser contemplada com este modelo, visto que este não considera a interpretação de dobramentos das cadeias poliméricas, além da formação de estruturas formada por grandes cristalitos, denominadas de esferulitos. Mesmo assim, este modelo é consideravelmente representativo, pois descreve de forma simplificada a formação dos cristalitos em sistemas poliméricos.

### 2.3.2. Modelo de Cadeias Dobradas, Lamelares e de Monocristais

O modelo de micelas franjadas foi sendo abandonado ao longo do tempo devido às suas limitações frente às morfologias apresentadas pelos polímeros. Na tentativa de contornar estas limitações foi proposto o modelo de cadeias dobradas ou lamelares.

Este modelo contempla a existência de monocristais poliméricos, os quais se apresentam como finas placas (com espessura na ordem de dezenas de nanômetros) e são comumente chamados de lamelas, conforme ilustra a Figura 10.

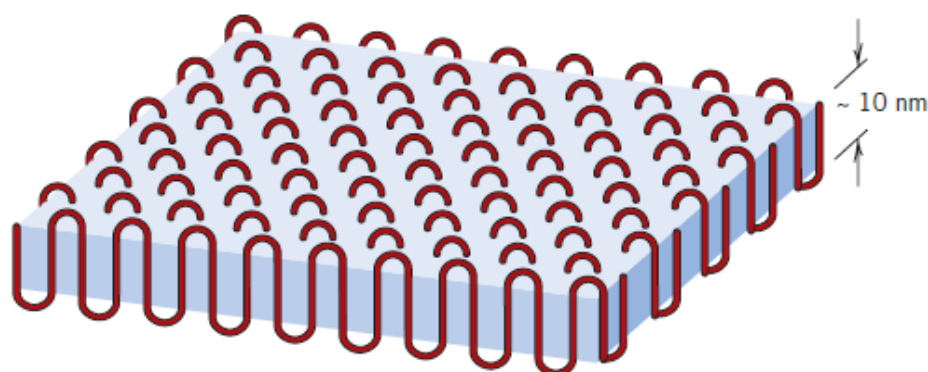


Figura 10: Modelo de cadeia dobrada formando uma estrutura lamelar [28].

Dessa forma, interpreta-se como se cada molécula dobrasse de maneira regular, formando o "plano de dobramento", visto que o comprimento das cadeias poliméricas é muito maior que a espessura da lamela. Neste caso, a espessura da lamela é chamada de "período de dobramento" e corresponde a altura do "plano de dobramento"[36].

A estrutura lamelar é típica do P3HT e de grande relevância para a interpretação de fenômenos que dependem de sua organização cristalina, como o transporte de carga. [38, 39] A Figura 11 mostra a formação do empilhamento de estruturas 2D tipo lamelar típica do P3HT.

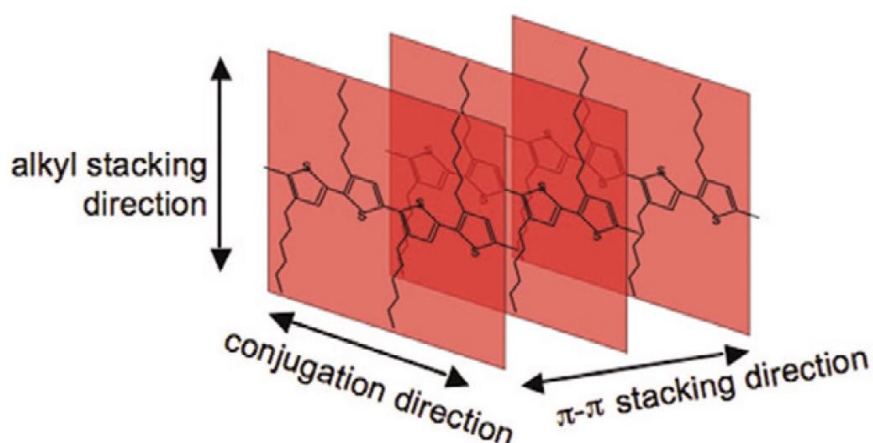


Figura 11: Estrutura cristalina lamelar do P3HT. Adaptado de [40]

A partir da Figura 11 também se pode compreender a origem do comportamento anisotrópico no transporte de carga oriundo da formação lamelar do P3HT. O transporte de carga é favorecido na direção de conjugação, de acordo

com o tamanho da cadeia polimérica, e na direção do empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , devido à interação dos orbitais  $p_z$  remanescentes da hibridização  $sp^2$ . Por outro lado, o transporte de carga na direção alquílica (*alkyl*) é agravado, devido à falta de conjugação e a curta ramificação da cadeia nesta direção.

Muitos polímeros que são cristalizados a partir do seu estado fundido podem se solidificar formando uma morfologia chamada de esferulita. Esta estrutura é composta por lamelas na forma de retículos que crescem radialmente a partir do núcleo central, conforme ilustra a Figura 12.

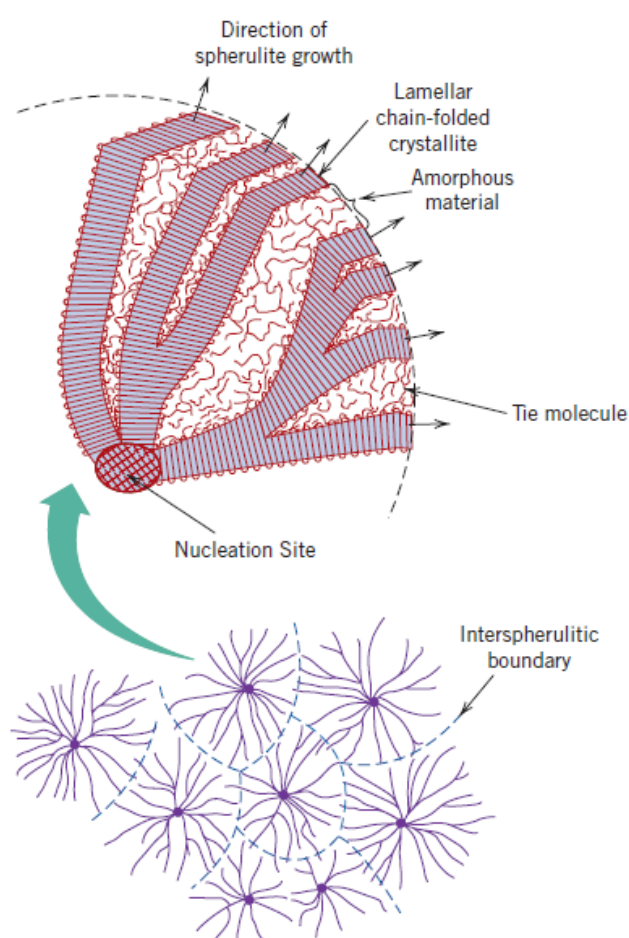


Figura 12: Representação de uma estrutura esferulítica. Adaptado de [28].

De forma análoga, os esferulitos podem ser considerados como os grãos em materiais policristalinos inorgânicos. Contudo, cada esferulito é composto por diferentes estruturas lamelares com regiões amorfas intercaladas às lamelas.

Neste tipo de estrutura as lamelas são inicialmente paralelas entre si, mas ao longo do crescimento elas divergem e se torcem. Este tipo de comportamento

pode ser observado em amostras de polietileno, polipropileno, entre outros, através da técnica de microscopia óptica com luz polarizada, desde que estes sejam cristalizados a partir do seu estado fundido.

Este tipo de estrutura não é observado, por exemplo, em amostras baseadas em tiofeno depositadas por *spin-coating*, sem nenhum pós-tratamento da amostra, visto que esta técnica de deposição induz uma grande desorientação das regiões cristalinas. [41] Todavia, a formação das estruturas esferulíticas foram observadas em amostras de Poly(3-alkylthiophene) - P3AT, as quais sofreram tratamento em ambiente com vapor de solvente em pressão controlada. [42]

### 2.3.3. Defeitos em Polímeros

Devido à natureza da estrutura molecular dos polímeros, estes materiais apresentam defeitos distintos dos materiais cristalinos inorgânicos. Cita-se, por exemplo, as extremidades das cadeias poliméricas, as quais são consideradas defeitos visto que são quimicamente diferentes das demais unidades da região cristalina. Esta simples análise já comprova que não é possível obter materiais poliméricos com perfeita cristalinidade, como no caso de monocristais inorgânicos.

Defeitos pontuais tais como lacunas e impurezas, lineares como discordâncias e volumétricos como vazios e fases secundárias também podem ocorrer de modo similar aos que ocorrem nos materiais inorgânicos. Contudo, as estruturas moleculares também podem apresentar ramificações e amarrações entre cadeias, sendo que estas podem falhar em reentrar na rede periódica, podem conter pontas soltas e unidades fora da região cristalina, como ilustra a Figura 13.



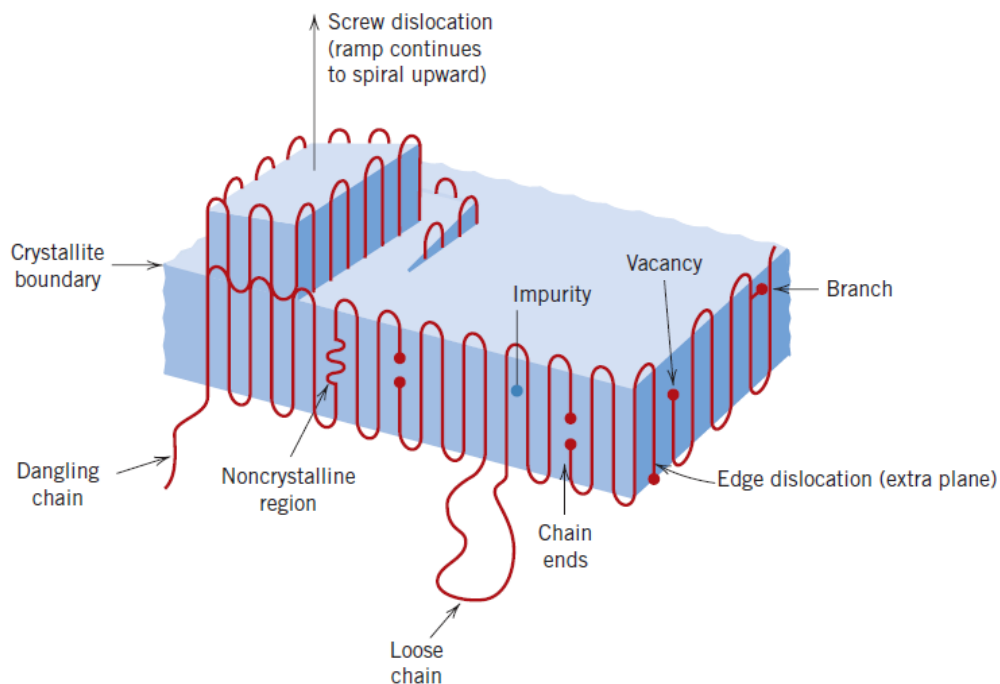


Figura 13: Representação esquemática dos diversos defeitos existentes nos poliméricos semicristalinos. [28]

Além disso, as superfícies das estruturas de cadeia dobrada atuam como defeitos interfaciais, assim como as fronteiras entre duas regiões cristalinas adjacentes (contornos dos esferulitos).

O P3HT regiorregular (o qual contém regiões cristalinas e amorfas em distintas disposições) é capaz de exemplificar os defeitos discutidos anteriormente. A Figura 14 mostra a representação das cadeias lamelares típicas do P3HT, que contém regiões amorfas e cristalinas com pontas de cadeias soltas e outras entrelaçadas.

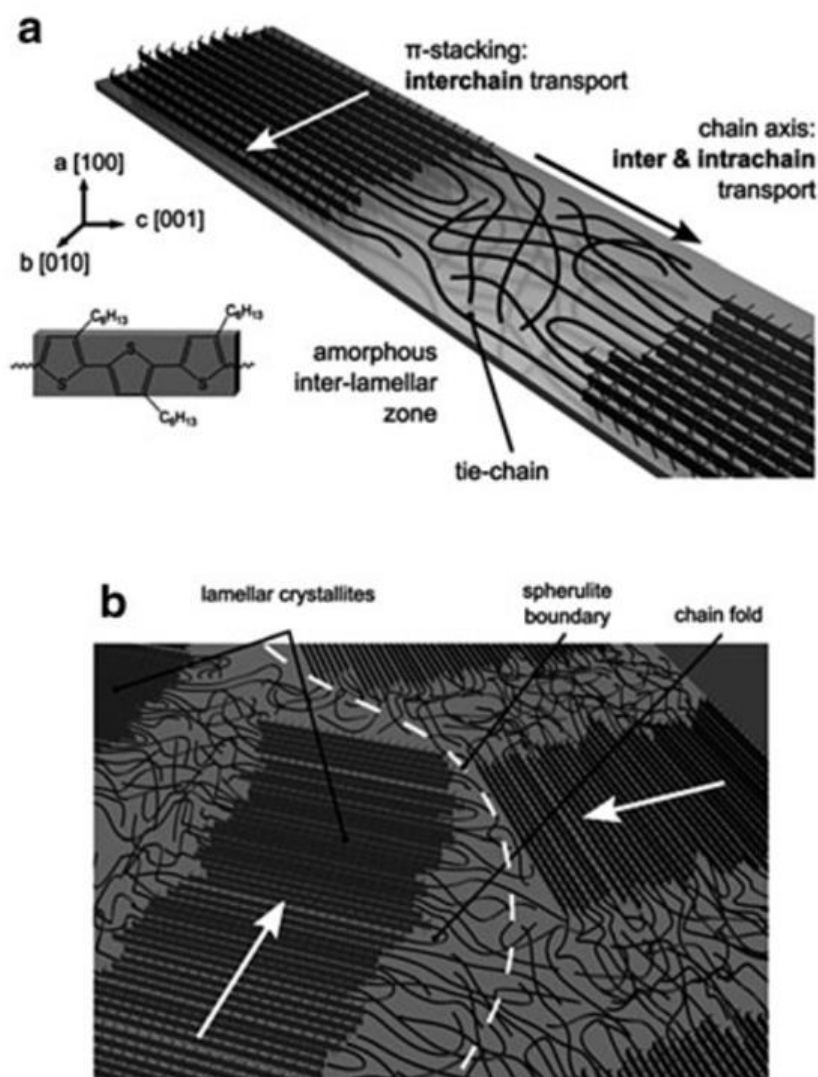


Figura 14: (a) Estruturas cristalinas lamelares compostas por agregados empilhados e separados por regiões amorfas. (b) Cristalitos lamelares e a formação de contorno dos esferulitos de P3HT. [41]

Observa-se na Figura 14b a formação de contornos dos cristalitos poliméricos, ou seja, os contornos dos esferulitos (similar ao que seria contorno de grão em materiais inorgânicos), os quais, por exemplo, atuam como barreiras energéticas para o transporte de carga.

## 2.4. Injeção e Transporte de Carga em Dispositivos Orgânicos

### 2.4.1. Mecanismos de Injeção de Cargas

Quando um metal é colocado em contato com um semicondutor ocorre uma passagem de cargas de um material para o outro, criando-se uma barreira de potencial chamada de barreira Schottky. A Figura 15 ilustra dois mecanismos utilizados para interpretar a injeção de carga em materiais semicondutores: Fowler-Nordheim (tunelamento) e Richardson-Schottky (termiônica), em relação à altura de barreira de potencial na interface metal-semicondutor ( $\phi$ ) e ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos ( $V$ ).

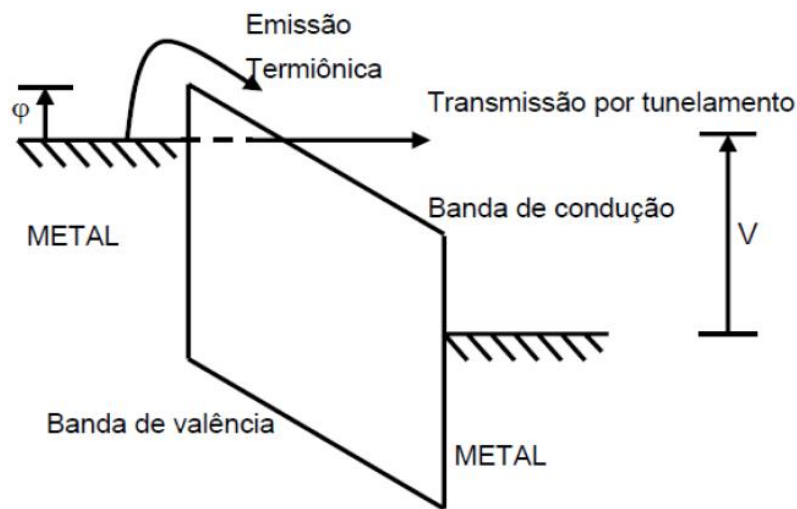


Figura 15: Representação dos mecanismos de injeção termiônica e por tunelamento. Adaptado de [25].

No modelo de Fowler e Nordheim a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico dos elétrons decorre de um potencial triangular, derivado da existência do campo elétrico na superfície do metal. Este mecanismo é fortemente dependente deste campo elétrico ( $E$ ) aplicado ao semicondutor, tal que a densidade de corrente injetada ( $J$ ) pode ser expressa por:

$$J = \frac{q^3}{2\pi h} \frac{E^2}{\phi} \exp \left[ -\frac{4(2m)^{1/2} \phi^{3/2}}{3qE} \left( \frac{2\pi}{h} \right) \right] \quad \text{Equação 1}$$

onde  $q$  é a carga do elétron,  $h$  a constante de Planck e  $m$  é a massa efetiva do portador de carga.

O mecanismo de Richardson-Schottky ocorre quando os elétrons presentes no eletrodo possuem energia térmica suficiente para superar a barreira do potencial estabelecida na interface metal/semicondutor. Neste modelo, a densidade de corrente ( $J$ ) é fortemente dependente da temperatura ( $T$ ), sendo expressa por:

$$J = \frac{4\pi q m K_B}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi}{K_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{K_B T}\right) - 1\right] \quad \text{Equação 2}$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann.

## 2.4.2. Transporte de Carga em Polímeros Semicondutores

Um polímero condutor não é um sistema conjugado perfeito (ou seja, não é 100% cristalino) já que as suas cadeias atreladas, torcidas e entrelaçadas, juntamente com radicais e defeitos químicos presentes, causam a quebra da periodicidade cristalina.

Em uma cadeia polimérica infinita, a interação entre os orbitais  $p_z$  faz com que os elétrons fiquem totalmente deslocalizados, ou seja, eles podem estar em qualquer ponto da cadeia. Contudo, devido a real variação do comprimento de conjugação e das energias de interação o polímero não pode possuir simplesmente duas bandas de energia delocalizadas separadas por uma banda proibida. A interação entre os orbitais ligantes  $\pi$  (ocupados) produzirá o orbital molecular de maior energia ocupado HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e a interação entre os orbitais antiligantes  $\pi^*$  (desocupados) produzirá o orbital molecular de menor energia desocupado LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre HOMO e LUMO é o valor da banda de energia proibida do material, também chamada de *gap* de energia ( $E_g$ ).

Devido a esta variação do comprimento de conjugação e da formação dos orbitais LUMO e HOMO, espaçados por um *gap* de energia, existe um espalhamento dos sítios de transporte de carga, aproximado na forma de uma distribuição gaussiana dos níveis de energia [ $D(E)$ ], que reflete a desordem do

sistema, conforme mostra a Figura 16. Nesta figura também são mostradas as localizações de possíveis armadilhas dentro da banda proibida, as quais são oriundas a partir de defeitos químicos e estruturais, de modo similar ao que ocorre nos semicondutores inorgânicos quando o silício é dopado com índio (In) ou fósforo (P), por exemplo.

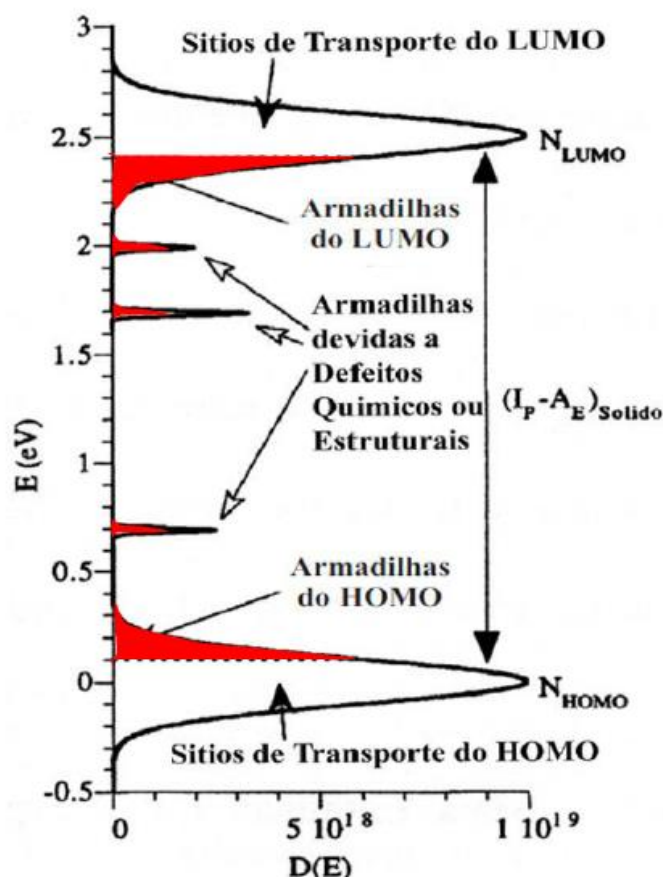


Figura 16: Distribuição gaussiana dos níveis de energia mostrando a formação do HOMO, LUMO e das armadilhas no interior da banda proibida (*gap*). Adaptado de [43].

O transporte de carga entre os estados energéticos mostrados na Figura 16 ocorre por tunelamento quântico assistido por fônons, chamado de saltos (*hopping*). O *hopping* é termicamente ativado, e o portador de carga se desloca entre as cadeias moleculares, saltando ou tunelando as barreiras de energia entre os estados localizados no interior do polímero. Neste modelo a probabilidade do salto depende fortemente altura da barreira energética e da distância entre os estados.

Portanto, o tempo em que a carga permanece em cada sítio e a distância entre as moléculas são fatores limitantes para a mobilidade dos portadores de carga no interior do material e, conseqüentemente, na eficácia do transporte de carga nos dispositivos orgânicos, ao passo que a densidade de corrente elétrica é fortemente dependente da mobilidade destes portadores como mostra a equação de deriva e difusão (*drift-diffusion equation*):

$$J = qn\mu E + qD \frac{dn}{dx} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $q$  é a carga do elétron e  $n$  é o número de portadores de carga por unidade de volume. Nesta equação observa-se que a densidade de corrente que percorre um material semiconductor (orgânico ou inorgânico) depende da corrente de deslocamento a qual é proporcional à mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ) e ao campo elétrico aplicado ( $E$ ), e da corrente de difusão a qual depende da variação espacial dos distintos portadores de carga ( $dn/dx$ ) e do coeficiente de difusão do portador de carga no material ( $D$ ). Este coeficiente pode ser descrito em termos da relação da mobilidade elétrica de Einstein, de tal forma que:

$$D = \frac{\mu K_B T}{q} \quad \text{Equação 4}$$

onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga,  $T$  é a temperatura em que ocorre a difusão e  $K_B$  é a constante de Boltzmann. Desta forma prova-se que a mobilidade dos portadores de carga é um fator fundamental no desenvolvimento dos dispositivos semicondutores, devido sua influência tanto na corrente de deslocamento, quanto na corrente de difusão, justificando a necessidade de desenvolver materiais ou métodos para aprimorar este parâmetro, a fim de fabricar dispositivos mais rápidos e eficazes.

### 2.4.3. Mobilidade de Portadores de Carga

A mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou buracos) caracteriza o quão rápido os portadores podem se movimentar no interior de um material,

quando submetidos a um campo elétrico. Esta é normalmente baixa em materiais poliméricos em relação aos semicondutores inorgânicos, baseados na tecnologia do silício cristalino e em estruturas 2D, por exemplo, os quais apresentam uma estrutura cristalina periódica facilitando o transporte de cargas.

Enquanto a mobilidade em semicondutores orgânicos atinge valores de no máximo algumas dezenas de  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  no caso de monocristais de 2,6-diphenylanthracene (DPA) [44], o silício cristalino chega a atingir valores na ordem de  $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [45], ao passo que o grafeno já foi reportado na ordem de  $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [46].

A mobilidade ( $\mu$ ) é definida como sendo a razão entre a velocidade dos portadores ( $v$ ) no material sob a influência de um campo elétrico aplicado ( $E$ ), tal que:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad \text{Equação 5}$$

Para os semicondutores poliméricos não há uma teoria microscópica simples para determinar a mobilidade, devido à desordem de suas cadeias moleculares. Portanto, ela é definida como a distância média ( $d$ ) percorrida pelo portador de carga em um determinado tempo ( $t$ ), sob a influência de um campo elétrico ( $E$ ) ou potencial ( $V$ ) aplicado, tal que:

$$\mu = \frac{d}{tE} = \frac{d^2}{tV} \quad \text{Equação 6}$$

Existe uma simples relação entre a mobilidade ( $\mu$ ) e a condutividade elétrica ( $\sigma$ ), tal que a condutividade total, para concentrações de elétrons ( $n$ ) e buracos ( $p$ ), pode ser expressa por:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad \text{Equação 7}$$

onde  $e$  corresponde à carga elementar.

Portanto, a condutividade é proporcional ao produto da mobilidade com as respectivas concentrações dos portadores de carga ( $n$  e  $p$ ). Isso acarreta duas

possíveis interpretações para um mesmo valor de condutibilidade em materiais do estado sólido: existem poucos portadores de carga com alto valor de mobilidade ou muitos portadores com baixo valor de mobilidade.

Para algumas classes de materiais, tais como metais e cerâmicas, estas interpretações não são significantes, visto que o comportamento elétrico independe do tipo de portador de carga, e sim da sua condutividade final. Por outro lado, as propriedades dos materiais semicondutores dependem fortemente do tipo do portador de carga e de suas respectivas mobilidades ( $\mu_e$  e  $\mu_h$ ). Por este motivo, a mobilidade passa a ser um parâmetro fundamental no desenvolvimento de dispositivos semicondutores de alta performance.

Apesar da importância estratégica que o valor da mobilidade possui nos semicondutores orgânicos, sua medida continua sendo um desafio, principalmente em razão da espessura e da natureza dos filmes orgânicos utilizados.

Para os diversos dispositivos orgânicos as espessuras são da ordem de dezenas de nanômetros (nm) o que dificulta, na maioria das vezes, a utilização de sistemas tradicionais para a medida de  $\mu$ , tais como tempo de voo (ToF) [47], transiente de eletroluminescência [48], efeito Hall [49], entre outros. Algumas técnicas experimentais, tal como, CELIV [50, 51] ou a partir das curvas características da relação de densidade de corrente e tensão ( $J \times V$ ) no regime SCLC [52] e do regime linear do OFET [53] permitem a determinação da mobilidade de portadores de carga em filmes finos, mesmo na ordem de poucos nanômetros.

Considerando um dispositivo tipo diodo, ou seja, um dispositivo monocamada com estrutura metal/semicondutor/metal, conforme ilustra a Figura 17, a densidade de corrente elétrica que percorre o dispositivo é regida por diferentes regimes em função do campo elétrico aplicado. Importante destacar que o diagrama de nível de energia ilustrado na Figura 17 corresponde à estrutura dos dispositivos fabricados nesta tese, conforme será descrito nos próximos Capítulos.



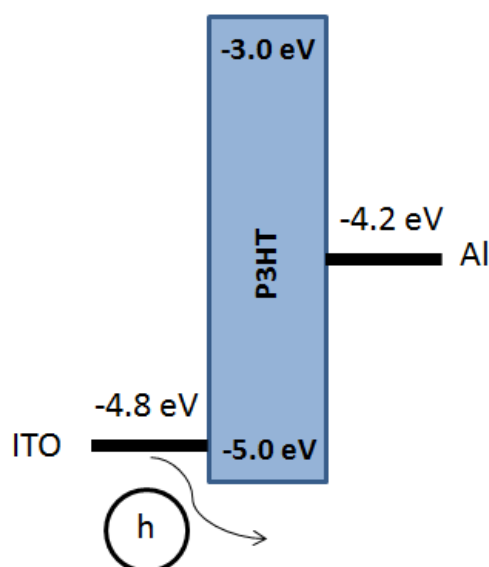


Figura 17: Diagrama de nível de energia correspondente aos dispositivos monocamadas fabricados nesta tese.

Na Figura 18 é possível observar o comportamento da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado, onde se apresentam três regimes diferentes de transporte de carga.

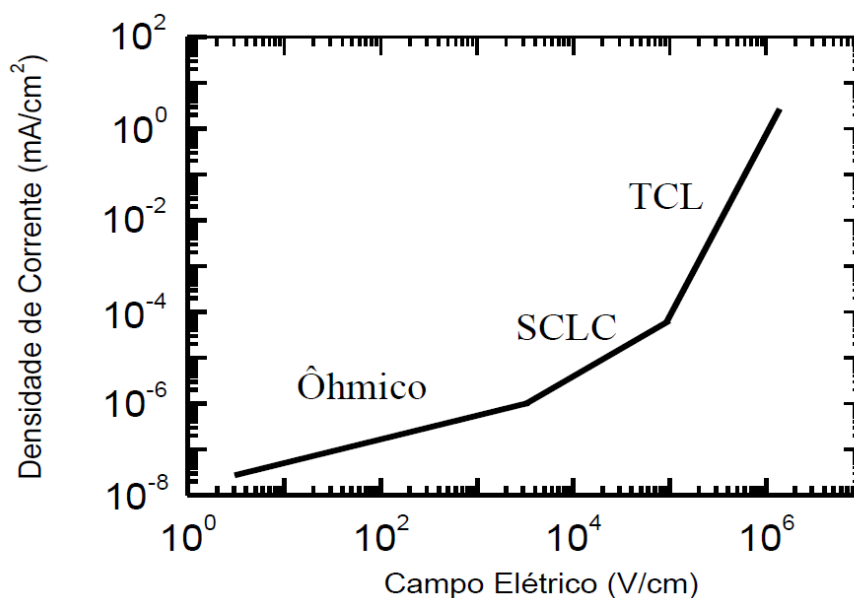


Figura 18: Densidade de corrente elétrica em um dispositivo orgânico tipo diodo em função do campo elétrico aplicado. Adaptado de [52].

No regime ôhmico, para baixos valores de campo elétrico, o transporte eletrônico é realizado pelos portadores de carga intrínsecos do material, cuja

densidade de corrente varia linearmente com a tensão aplicada. Neste caso a densidade de corrente pode ser descrita por:

$$J = q\mu n_o \frac{V}{d} \quad \text{Equação 8}$$

onde  $q$  é a carga do portador,  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga,  $d$  é a espessura do material polimérico,  $n_o$  é a carga livre gerada termicamente e  $V$  é a tensão elétrica aplicada ao dispositivo.

O segundo regime, corrente limitada por carga espacial (*Space Charge Limited Current* - SCLC), ocorre quando a tensão aplicada ao dispositivo é suficientemente alta, fazendo com que  $n_o$  seja desprezível frente às cargas injetadas. Neste caso, a carga negativa no semiconductor não pode mais ser anulada pela carga positiva induzida no cátodo, devido à grande quantidade de elétrons injetados pelo eletrodo. Diz-se então que existe uma carga espacial próxima ao cátodo cujo campo elétrico limita o transporte dos elétrons naquele local, de tal forma que a densidade de corrente passa a ser expressa por:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \epsilon_o \frac{V^2}{d^3} \quad \text{Equação 9}$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do polímero e  $\epsilon_o$  é a permissividade do vácuo.

Por fim, o terceiro regime chamado de corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL), é caracterizado pelo deslocamento do nível de *Fermi* do semiconductor orgânico em direção ao orbital molecular mais baixo desocupado (*LUMO* - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), devido o incremento da tensão aplicada no dispositivo.

Devido ao aumento da densidade de elétrons injetados, as armadilhas que estão abaixo do nível de Fermi são preenchidas, fazendo com que a quantidade de armadilhas vazias diminua, aumentando a mobilidade do semiconductor. Neste regime, a densidade de corrente é regida por uma lei de potência, tal que:

$$J = N_{LUMO} \mu q^{1-m} \left( \frac{\epsilon_m}{N_{m+1}} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $N_{LUMO}$  é a densidade de estados no LUMO,  $m = T_t/T$ ,  $T_t$  é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas dada por  $T_t = E_t/K_B$  e  $E_t$  é a energia características das armadilhas.

Observa-se que a mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ) é um parâmetro fundamental para todos os regimes de transporte de carga apresentados, sendo que apenas o regime SCLC permite de forma relativamente fácil determinar o valor da mobilidade, devido à dependência apenas de constantes e valores mensurados. Já os outros regimes (Ôhmico e TCL) dependem de outros fatores estatísticos, como a carga livre gerada termicamente ( $n_o$ ) e a densidade de estados no LUMO ( $N_{LUMO}$ ), por exemplo.

### 3

## Fundamentação Teórica: Implantação Iônica

A implantação iônica é uma técnica vastamente empregada que utiliza um feixe de íons para modificar as características e as propriedades físico-químicas de um determinado material. Átomos ou moléculas são ionizados e submetidos a um campo elétrico para adquirirem velocidade e, sequencialmente, colidirem com o material alvo em um processo chamado de bombardeamento iônico.

O implantador, equipamento utilizado para promover a implantação iônica, opera em alto vácuo e é capaz de promover feixes de íons de até dezenas de mA e com energia de aceleração de até MeV.

O processo de implantação pode ser resumido pelas seguintes etapas: (i) os íons são gerados por aquecimento do material em um reservatório em alta temperatura ou usando fontes tipo RF, exceto no caso de fontes gasosas; (ii) após a geração dos íons, estes são extraídos da fonte através da aplicação de um potencial elétrico; (iii) visto que diversos íons de materiais diferentes são involuntariamente produzidos durante o processo de geração, ocorre a separação dos íons indesejáveis utilizando eletroímãs pela atuação da Força de Lorentz, capazes de filtrar e selecionarem apenas os íons com relação carga/massa desejados; (iv) finalmente, os íons selecionados são submetidos ao potencial acelerador (de poucos KeV até poucos MeV) e distribuídos dentro de uma coluna em direção ao material alvo para posterior colisão.

### 3.1. Interação Íon-Matéria

Quando um material sofre um processo de bombardeamento iônico, diversos fenômenos acontecem acarretando na perda de velocidade do íon e na dissipação da energia transferida deste para o material alvo. Estes mecanismos de perda de energia podem ser distinguidos em dois tipos:

- Perda de energia nuclear: é resultante de colisões elásticas, onde a energia é transferida do íon incidente para o material alvo através de transferência de momento entre os núcleos atômicos;
- Perda de energia eletrônica: ocorre como resultante do espalhamento inelástico, onde o íon incidente interage com os elétrons do material (átomo) alvo.

A Figura 19 ilustra algumas das possíveis interações que podem ocorrer devido ao bombardeamento do íon em um sólido.

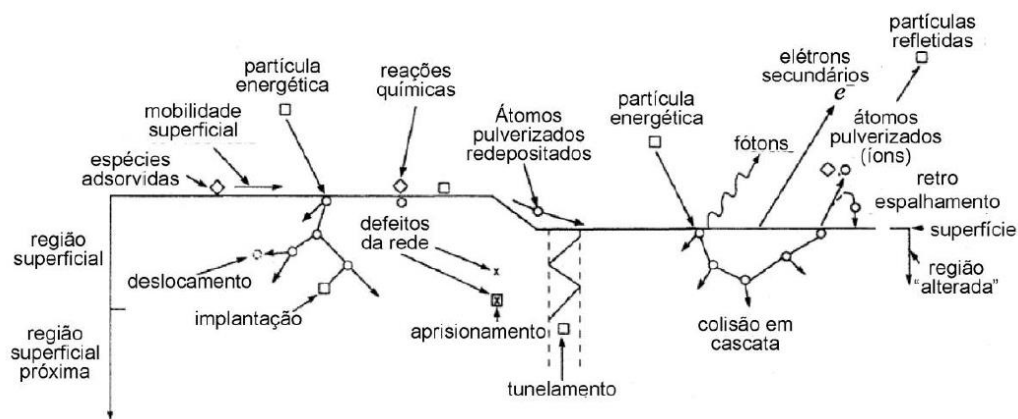


Figura 19: Diagrama esquemático do processo de interação entre o íon incidente e o material alvo. [54]

Os eventos oriundos dos espalhamentos inelásticos podem resultar na geração de fônons, plasmons e a emissão de elétrons secundários comumente explorados para imageamento por apresentar efeitos de canalização (*channeling*) [55].

Implantadores iônicos que operam com energia de aceleração na ordem de dezenas de keV, o qual é o caso dos microscópios de feixe de íon focalizados, atuam em um intervalo de energia cuja perda por energia nuclear é dominante. Eventos de remoção de material (*sputtering*) ocorrem a partir de uma série de colisões elásticas resultando na troca de momento entre o íon incidente e a região onde sucede os efeitos de colisão. Outro efeito importante ocorre se o íon incidente transferir sua energia para o alvo e este não for retroespalhado. Nesse caso, o íon ficará implantado em uma região abaixo da superfície do material alvo.

A interpretação deste regime de operação (principalmente a troca energética e o processo de implantação) é fundamental para poder compreender os resultados observados ao longo dos experimentos realizados nesta tese.

A Figura 20 ilustra a trajetória de um único íon espalhado ao interagir com o material alvo, incidido em um ângulo aleatório. Esta ilustração tem a finalidade de distinguir alguns parâmetros importantes em torno do efeito de implantação, para não haver confusões nas definições ao longo da tese.

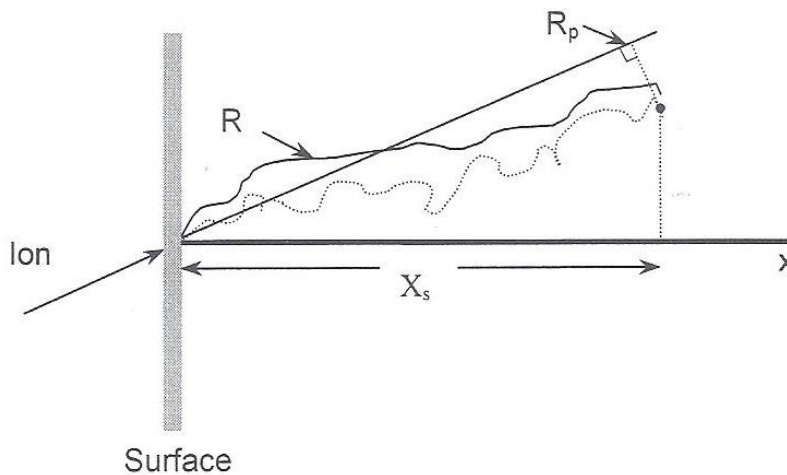


Figura 20: Diagrama esquemático da interação de um único íon com o material alvo, com ângulo de incidência aleatório sobre sua superfície. [56]

Tem-se que  $R$  (*range*) corresponde à trajetória, ou seja, ao comprimento do percurso do íon,  $R_p$  (*range projected*) é a trajetória do íon projetada com ângulo igual ao do íon incidente e  $X_p$  (*penetration depth*) é a distância em que o íon percorre medido perpendicularmente em relação a superfície do alvo.

O range  $R$  é definido como a distância integrada que o íon percorre ao longo do material alvo, em relação à taxa de perda de energia por unidade de comprimento  $dE/dx$ , tal que:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} \quad \text{Equação 11}$$

A partir desse tratamento e da trajetória  $R$ , defini-se um novo parâmetro chamado de *Stopping Power* ou *Stopping Cross-Section*,  $S(E)$ , o qual corresponde

à taxa da perda de energia do íon ao longo do seu percurso no interior do material alvo, através das sucessivas interações chamadas de cascatas, sendo este parâmetro inversamente proporcional à  $R$ , tal que:

$$S(E) = \frac{dE_0}{Ndx} \quad \text{Equação 12}$$

onde  $N$  é a densidade atômica. Logo:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{NS(E)} \quad \text{Equação 13}$$

$R_p$  é o parâmetro mais utilizado, por convenção, em uma distribuição de íons em um material alvo. Esta distância é medida ao longo da trajetória do feixe incidente e representa a região na qual pode ser encontrada a maior concentração de íons implantados. Observa-se que para um ângulo de incidência nula (quando o feixe de íon é incidido perpendicularmente à superfície do alvo)  $R_p$  é igual à  $X_s$ .

Maiores detalhes deste formalismo pode ser encontrado em Giannuzzi L. *et al* [56].

### 3.1.1. Interação Íon-Polímero

O bombardeamento com feixe de íons tem sido explorado em materiais poliméricos para modificar sua estrutura molecular, deixando-a mais compacta e rígida, sendo possível até mesmo promover uma barreira capaz de proteger o material orgânico do ambiente oxidante, aumentando o tempo de vida do dispositivo [57]. Além disso, os efeitos do bombardeamento podem acarretar em alterações estruturais ocasionando mudanças drásticas das propriedades físico-químicas dos polímeros, tais como, mecânica, térmica e elétrica.

Estas modificações são consequência de fenômenos que podem competir entre si e são fortemente dependentes do material alvo, do íon incidente e das condições experimentais de bombardeamento (temperatura, energia de aceleração, entre outros) em questão. Os principais fenômenos que ocorrem em materiais poliméricos submetidos ao processo de bombardeamento são:

- Ligação Cruzada ou reticulação (*Cross-links*): ocorre através da formação de radicais livres, os quais criam ramificações na cadeia polimérica. As cadeias poliméricas permanecem ligadas entre si através de ligações covalentes. Estas reticulações amarram uma cadeia às outras, impedindo seu livre deslocamento, criando uma cadeia polimérica rígida e compacta.
- Insaturação: formação de ligações  $C=C$  ou  $C\equiv C$ , chamadas de ligações saturadas, ao longo da cadeia polimérica. O surgimento destas ligações tendem a ocorrer a partir da fragmentação de grupos laterais, liberando espécies químicas como H, O, CH,  $CH_2$ ,  $CH_3$ , entre outros.
- Fragmentação (*Scission*): formação de uma cadeia fracionada devido à divisão ou quebra da cadeia molecular original do polímero. Isto ocorre devido à forte transferência de energia do íon incidente na cadeia polimérica, resultando na liberação de espécies químicas grande e, conseqüentemente, na redução do peso molecular.

A Figura 21 ilustra os fenômenos descritos previamente.

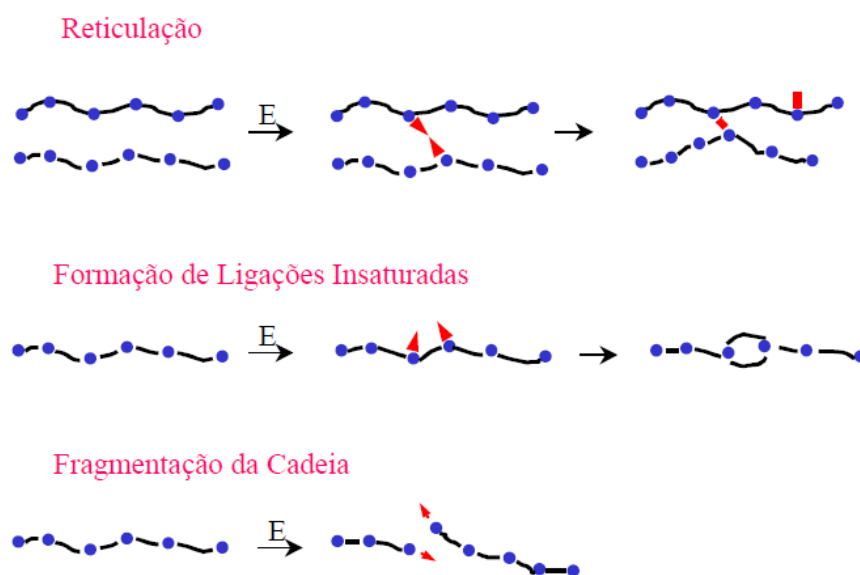


Figura 21: Ilustração dos possíveis processos físico-químicos devidos à interação do íon energético com uma cadeia polimérica [58].

V. N. Popov e colaboradores [59-61] discursam sobre os efeitos do bombardeamento de íon, utilizando implantadores convencionais, em alguns polímeros. Além disso, estes autores relatam a evolução estrutural da camada



bombardeada ao longo do incremento da dose de íons utilizada. Foi proposta a formação de algumas etapas de modificações físico-químicas dependentes da dose de íons, visto que a interação do íon com o polímero gera um processo de carbonização, sendo possível chegar à formação de grandes clusters de carbono na camada implantada. Estes regimes e uma ilustração esquemática dos intervalos de doses correspondentes estão expostos a seguir e na Figura 22:

- (i) *Degasing*, transformação dos grupos funcionais, formação de reticulados, resultando na formação de estruturas carbonáceas;
- (ii) Nucleação e formação de clusters de carbono;
- (iii) Agregação dos clusters de carbono até a formação de uma estrutura quase contínua, caracterizado por uma rede de ligações conjugadas;
- (iv) Transição da fase carbonácea amorfa pra uma estrutura tipo grafítica.

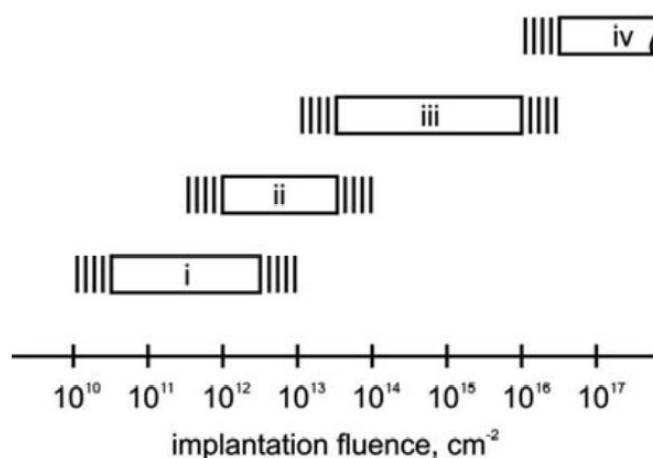


Figura 22: Estágios do processo de carbonização em relação à dose de bombardeamento. Adaptado de [61].

Estas modificações na estrutura do polímero resultam em alterações nas propriedades ópticas, mecânicas, magnéticas e elétricas, entre outras, possibilitando construir dispositivos tipos sanduíche tipo eletrodo/polímero/região bombardeada/ eletrodo, e suas combinações [60].

### 3.2. Microscopia de Feixe Duplo

O microscópio de feixe duplo é uma combinação do microscópio eletrônico de varredura (SEM) com o microscópio de feixe de íons focalizados (FIB) em um único sistema. Este equipamento apresenta-se muito versátil, sendo utilizado tanto

na indústria semicondutora, quanto na ciência básica. [62] Isto porque o feixe de íons pode ser usado para remover material (*sputtering*), induzir deposições ou realizar implantação iônica em uma determinada região, enquanto o feixe de elétrons é utilizado como uma ferramenta de análise não destrutiva para visualização e para promover processos de litografia (do inglês, *ebeam lithography*).

Além de ambas as colunas de feixes, este sistema é comumente equipado com sistemas de injeção de gases e micromanipuladores. O sistema de injeção permite a liberação de um gás composto por moléculas metalorgânicas em uma região muito próxima à superfície da amostra. A interação do feixe de elétron ou de íons com o gás liberado induz a deposição do metal presente na molécula sobre a amostra. Esta técnica é conhecida como deposição induzida por feixe de elétrons ou íons (do inglês, *electron* ou *ion beam induced deposition* - EBID ou IBID) [62].

Além da funcionalidade de imageamento em alta resolução, esse conjunto instrumental é capaz de promover uma vasta gama de caracterizações e modificações em materiais, tais como análise de seção transversal [63, 64], preparação de amostras nanométricas para microscopia eletrônica de transmissão [65, 66], bombardeamento ou implantação de íons [67, 68], nanolitografia [69], entre outros, fazendo com que este equipamento passe a ser uma ferramenta importante para a investigação e desenvolvimento na área da nanotecnologia.

A microscopia de feixe duplo também tem sido abordada como uma técnica experimental para a modificação das propriedades físico-químicas de materiais poliméricos. Investigações com esta técnica têm sido feitas utilizando o P3HT, por exemplo, no qual M. Sezen e colaboradores [70, 71] observaram um decréscimo de intensidade do modo Raman associado às ligações C=C. Esta diminuição de intensidade corresponde a uma diminuição do comprimento de conjugação para doses na ordem de  $1 \times 10^{13}$  íon/cm<sup>2</sup>.

Nestes mesmos trabalhos, os autores também discutiram se as propriedades observadas correspondiam exclusivamente aos efeitos do bombardeamento ou se havia alguma componente devido ao possível aquecimento ou destruição do polímero durante o procedimento no qual se utiliza a técnica FIB. A Figura 23 mostra a intensidade relativa do modo Raman em 1445 cm<sup>-1</sup>

para diferentes doses em torno de  $1 \times 10^{13}$  íon/cm<sup>2</sup> utilizando FIB convencional, comparando seu resultado ao usar um estágio criogenado (*cryo*-FIB).

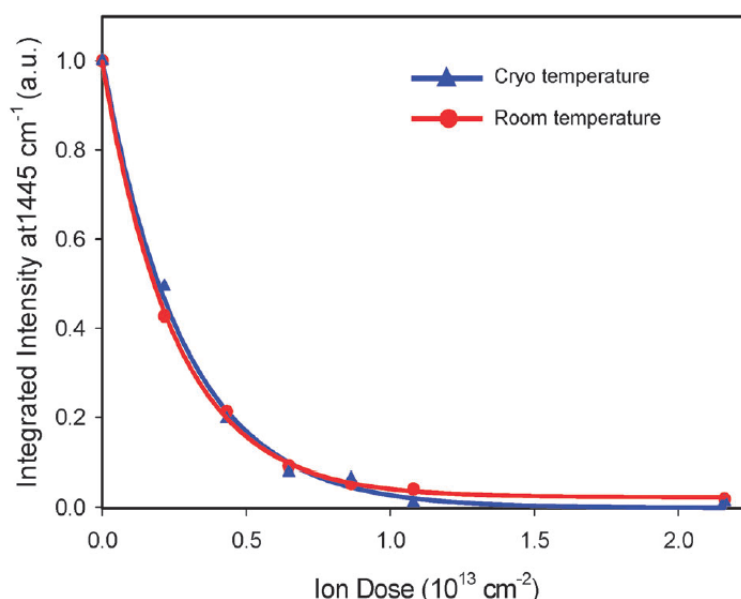


Figura 23: Medidas da intensidade relativa do modo Raman em 1445 cm<sup>-1</sup> para diferentes doses de bombardeamento sobre o P3HT através da técnica FIB em temperatura ambiente e criogenada [71].

A partir da Figura 23 observa-se que as medidas Raman revelaram um decaimento idêntico da intensidade do modo associado à ligação C=C, a qual é uma das ligações responsáveis pelas propriedades eletrônicas do P3HT, tanto para *cryo* quanto para temperatura ambiente. Isso demonstra que não há efeitos significantes devido ao aquecimento ou a outro efeito não desejado sobre os resultantes do bombardeamento de íons de Ga utilizando a técnica FIB, ao menos para este polímero.

### 3.2.1. Microscopia de Feixe de Íons Focalizados

O funcionamento de um microscópio de feixe de íons focalizados (do inglês, *focused ion beam* - FIB) assemelha-se ao de um SEM. No entanto, enquanto este utiliza um feixe focalizado de elétrons para produzir imagens da superfície da amostra, o FIB utiliza um feixe de íons focalizados para promover diversas interações elásticas e inelásticas. Neste caso, os íons são acelerados ao

longo da coluna contendo lentes eletrostáticas, as quais são usadas para focar o feixe de íons até colidirem com a amostra contida no interior da câmara.

### **Fonte**

O FIB serve para uma grande variedade de aplicações, sendo que a sua capacidade e aplicabilidade depende diretamente do tipo de fonte de íons utilizada. Existe uma série de tipos de fontes de emissão de íons, tais como *inductively couple plasma* (ICP), *gas field ionization source* (GFIS), *liquid metal ion source* (LMIS), entre outros [72]. Nesta tese será dada ênfase na fonte de íons do tipo LMIS, por ser o modelo mais comercializado e por ter sido utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

A fonte LMIS é composta por um filamento de tungstênio acoplado a um reservatório contendo o material metálico usado para formação do feixe de íon, como pode ser observado na Figura 24.

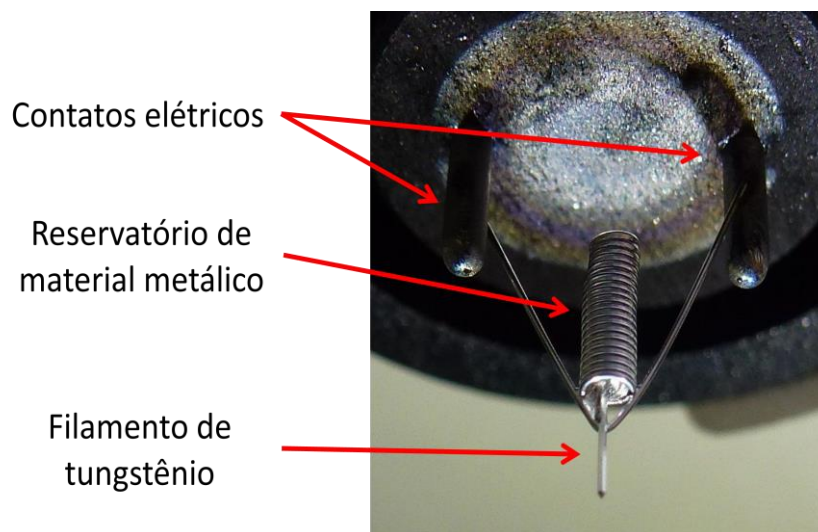


Figura 24: Fonte de emissão de íons de gálio do tipo LMIS.

O elemento gálio (Ga, de número atômico 31) é o metal mais usado nos equipamentos comerciais por diversas razões e, por isso, este tipo de íon foi utilizado no desenvolvimento desta tese. Entre algumas razões do gálio ser o metal mais utilizado, destacam-se:

- Baixa temperatura de fusão, em torno de 30°C, o qual minimiza possíveis processos de difusão entre o metal líquido e o filamento de tungstênio, além da facilidade instrumental de se atingir esta temperatura;
- Baixa volatilidade no estado líquido, aumentando o tempo de vida da fonte;
- Baixa energia de superfície, a qual promove a viscosidade adequada sobre o filamento de tungstênio;
- Propriedades elétricas e mecânicas compatíveis com a finalidade da aplicação.

A extração dos íons de Ga do reservatório do LMIS acontece seguindo alguns processos: (i) O metal é aquecido até atingir o estado líquido; (ii) O líquido escoar do reservatório até o ápice do filamento, formando uma gota cônica conhecida como cone de Taylor devido à viscosidade do metal líquido; (iii) Um intenso campo elétrico (poucos V/nm) é aplicado resultando na injeção do íon da ponta do cone em direção às lentes eletrostáticas presentes na coluna. O processo de extração produz uma densidade de corrente de íons na ordem de  $1 \times 10^8$  A/cm<sup>2</sup> [56].

### **Coluna**

A coluna do feixe de íons possui diversos mecanismos para controle do feixe de íons. Destacam-se basicamente as duas lentes: a condensadora e a objetiva. A primeira é usada para formar o feixe de íons, enquanto a outra é usada para focar o feixe sobre a amostra. Quando o feixe de Ga<sup>+</sup> atinge a superfície da amostra, acontecem diversos efeitos como já destacados na sessão 3.1 - Interação Íon-Matéria.

Ao longo da coluna existem conjuntos de aberturas de diferentes diâmetros, os quais auxiliam na definição e controle da corrente de íons e, conseqüentemente, na resolução espacial do feixe. Outras partes da coluna, tais como lentes octopolares cilíndricas são capazes de compensar os efeitos de astigmatismo (decorrentes das imperfeições das lentes) e de realizar o processo de varredura do feixe sobre a superfície da amostra. Por fim, para que o processo de

varredura do feixe de íons seja com alta resolução espacial, é instalado o sistema de "*Beam Blank*", diminuindo os efeitos de exposição indesejados.

A Figura 25 ilustra, de forma simplificada, a estrutura física da tecnologia FIB.

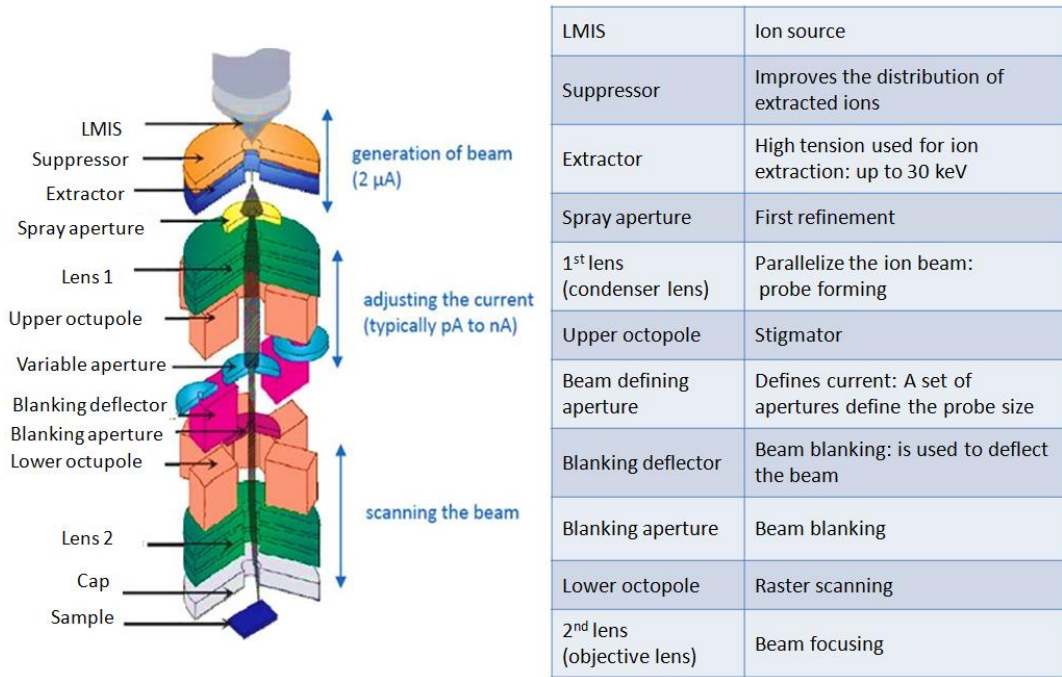


Figura 25: Diagrama da estrutura física típica de uma coluna utilizada na tecnologia FIB e suas respectivas funções. Adaptado de [73].

3.3. Modelagem da Perda de Energia da Interação Íon-Matéria

A cascata de colisão, decorrente das sequenciais interações entre o íon incidente (com massa  $M_1$ ) e os átomos do alvo (com massa  $M_2$ ), pode ser classificada em três diferentes regimes [56]:

- Regime I: Conhecido como regime de única interação (*single knock-on regime*), este ocorre quando  $M_1 \ll M_2$  e/ou quando a energia inicial do íon incidente ( $E_o$ ) for baixa. Neste regime os átomos do alvo atingidos não recebem energia suficiente para promover uma cascata de eventos e a taxa de remoção (*sputtering*) é mínima;
- Regime II: Este é chamado de regime de cascata linear e ocorre quando  $E_o$  é moderada e  $M_1 \approx M_2$ . Neste regime os átomos do alvo recebem energia suficiente para promover uma cascata de eventos, porém a quantidade de

átomos espalhados por volume é baixa o suficiente para não permitir múltiplas colisões. Este é o regime em que os FIBs operam, cuja interação ocorre através de colisões binárias;

- Regime III: Este regime é chamado de regime de pico (*spike regime*) e ocorre quando  $M_1 \gg M_2$  e  $E_o$  é grande. Nestas condições, grande parte dos átomos do volume irradiado se desloca. Este regime também pode ser atingido durante uma operação convencional com FIB.

Durante a operação convencional do FIB (Regime II), o processo elástico de interação entre o íon e o núcleo atômico do alvo pode ser modelado usando o método da colisão de dois corpos similares às bolas de bilhar. Através desta aproximação, a energia transferida para o átomo alvo (T) pode ser estimado através da conservação de momento e do centro de massa do sistema, tal que:

$$T = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_o \sin^2 \frac{\theta}{2} = 4 \frac{E_c M_c}{M_2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \text{Equação 14}$$

onde

$$E_c = \frac{E_o M_2}{(M_1 + M_2)} \quad \text{Equação 15}$$

e

$$M_c = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \quad \text{Equação 16}$$

O íon incidente, com energia de centro de massa  $E_o$ , perde energia em cada colisão e muda sua direção de projeção em um ângulo  $\theta$ , em relação à sua incidência. Este ângulo de espalhamento pode ser expresso em termos de um potencial  $V(r)$  e de um parâmetro de impacto  $p$ , relacionado à distância de interação para a colisão entre os dois átomos (íon e alvo) [56].

Assim sendo,  $S(E)$  pode ser modelado como:

$$S(E) = \int_0^\infty T(E, p) 2\pi p dp = \frac{8\pi M_c E_o}{(M_1 + M_2)} \int_0^{p_{max}} \sin^2 \frac{\theta}{2} p dp \quad \text{Equação 17}$$

Dessa forma, o processo de frenagem (*Stopping Power* ou *Stopping Cross-Section*) depende basicamente das massas envolvidas (íon e alvo), assim como da energia do íon incidente, a qual para a tecnologia FIB é em torno de dezenas de keV, satisfazendo a condição de dinâmica de colisão linear - Regime II e é fortemente dependente do ângulo de incidência em relação à normal da superfície do material alvo. A dinâmica de colisão é comumente estimada através de simulação computacional usando o método de Monte Carlo. [74-76]

Os gráficos na Figura 26 mostram as relações do *Stopping Power*  $S(E)$  com as propriedades físicas (densidade e ponto de fusão) de vários elementos químicos com número atômico variando de 1 até 92, para o ângulo de incidência nulo obtidos pelo método de simulação via Monte Carlo. [56]



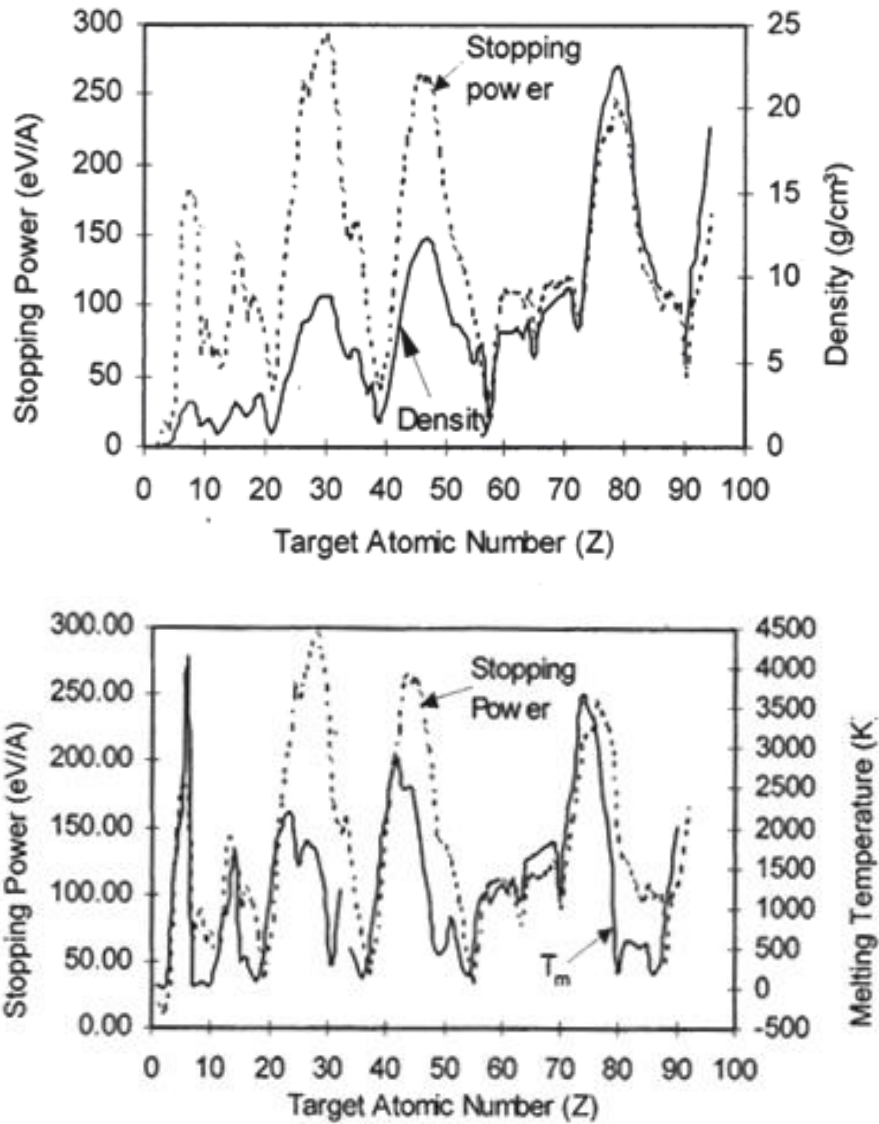


Figura 26: Relações entre  $S(E)$  e algumas propriedades físicas, simulados com íons de  $\text{Ga}^+$  com energia de 25 keV, incididos perpendicularmente à superfície dos materiais alvos de números atômicos variando de  $Z=1$  até 92. Adaptado de [56].

A Figura 26, acima, mostra a forte correlação entre  $S(E)$  e as propriedades físicas avaliadas, através da coincidência dos picos existentes em relação ao número atômico do material alvo, em conformidade com os grupos pertencentes de acordo com a tabela periódica. Este comportamento ressalta que a interação entre o íon e a matéria está relacionada à configuração eletrônica dos elementos e não exclusivamente às suas massas.

## 4

### Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as principais etapas de preparação das amostras e dos dispositivos utilizados ao longo desta tese, assim como as técnicas experimentais empregadas. A abordagem computacional utilizada para estimar a interação íon-matéria também será abordada neste capítulo.

No final deste Capítulo também será descrito o procedimento adotado para a fabricação dos eletrodos interditados através da técnica de litografia por feixe de elétrons.

#### 4.1.Preparação das Amostras e Dispositivos Bombardeados

Para a caracterização da mobilidade dos portadores de cargas foram fabricados dispositivos monocamadas sobre os substratos de ITO/Vidro. A Figura 27 ilustra esquematicamente cada etapa de preparação dos dispositivos, ao passo que a Figura 28 mostra a região de interação entre os íons de gálio incididos e a superfície do filme fino polimérico.

Para as demais caracterizações que não envolvem a fabricação de dispositivos, o método de preparo limita-se até a etapa de deposição do material polimérico sobre o substrato desejado e posterior bombardeamento na área de interesse. Na sequência será discutido em detalhes cada etapa de preparação das amostras, bem como os materiais e técnicas utilizadas.

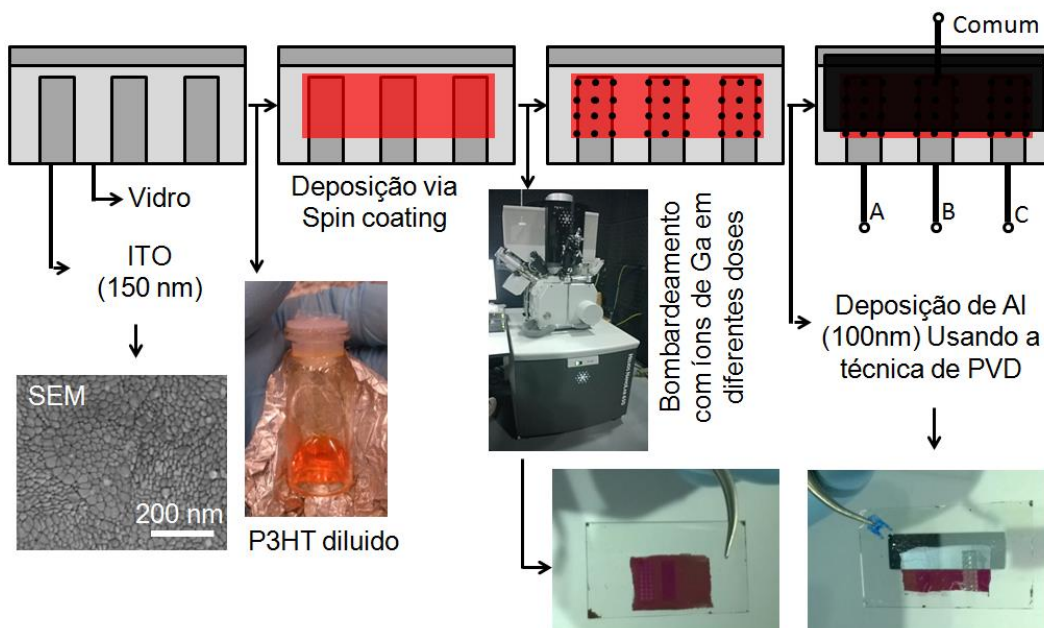


Figura 27: Sequência de preparação de um dispositivo: Substrato de ITO sobre vidro, deposição e bombardeamento da camada orgânica e, por fim, a deposição do eletrodo catodo.

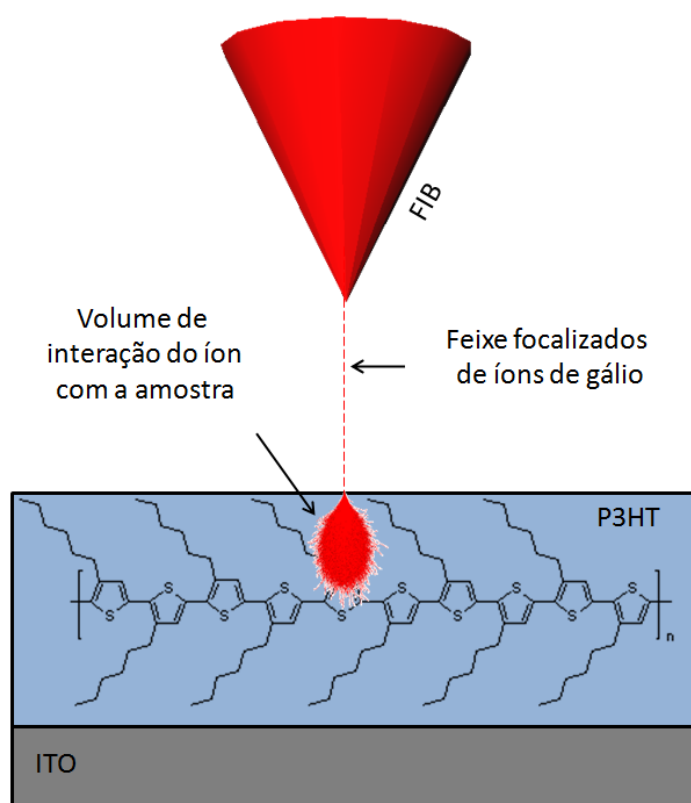


Figura 28: Processo de interação entre o íon incidente e a filme fino polimérico.

Assim como mostrado na figura acima, o volume de interação do feixe de íons com o filme fino polimérico não necessariamente tem que ter a mesma dimensão do filme. O alcance da penetração do íon no interior polímero foi investigado e será descrito em detalhes nos próximos Capítulos.

#### 4.1.1. Etapa 1: Escolha dos Substratos

Filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (ITO) depositados sobre substratos de vidro são amplamente utilizados como eletrodos condutores transparentes em diversas aplicações optoeletrônicas, pois apresentam alta transmitância óptica, acima de 80% na região espectral da luz visível, e uma baixa resistividade elétrica, em torno de  $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  [77].

Três tipos de substratos foram utilizados ao longo deste trabalho, cuja escolha dependeu da técnica de caracterização utilizada. Foram utilizados substratos de silício - Si, quartzo e ITO sobre vidro - ITO/Vidro (*Luminescence Technology Corp. - Lumtec*). Os substratos de Si e quartzo foram utilizados para caracterização da camada polimérica a qual precisava ser exposta à técnica utilizada, enquanto o ITO/Vidro foi utilizado para a fabricação dos dispositivos.

Referente à arquitetura dos substratos de ITO/Vidro utilizados, cada substrato possui três contatos de ITO independentes e um contato comum para todos. Esta configuração permite a fabricação de dispositivos independentes mantendo as mesmas condições de preparação, o que é adequado para efeitos comparativos.

#### 4.1.2. Etapa 2: Deposição da Camada Polimérica

Os materiais poliméricos utilizados nesta tese possuem o tiofeno em suas estruturas moleculares e serão descritos sucintamente a seguir. A maior parte deste trabalho foi desenvolvida utilizando o polímero P3HT, contudo algumas caracterizações também foram realizadas utilizando o polímero F8T2, a fim de correlacionar alguns resultados.

### **Poly(3-hexiltiofeno) - P3HT**

O P3HT é um dos polímeros semicondutores mais utilizados e investigados na grande área da eletrônica orgânica. Isto se deve principalmente pelo estreito *gap* de energia (2 eV), além do alto grau de cristalinidade, obtido mesmo após deposição via solução, acarretando em uma das mais altas mobilidades de portadores de carga [41].

A estrutura molecular do P3HT pode ser visualizada na Figura 7, onde cada mero do hexiltiofeno ( $C_{10}H_{16}S$ ) é composta por um anel de tiofeno, ligado a uma cadeia alquílica. O tiofeno é um hidrocarboneto constituído por 4 átomos de hidrogênio (H) e 1 de enxofre (S) ligados em 4 átomos de carbono (C) formando um pentágono, sendo considerado uma molécula cíclica.

O enxofre possui uma configuração eletrônica tipo  $[Ne] 3s^2 3p^4$ , o qual fornece dois pares de elétrons para se delocalizarem ao longo do anel cíclico, resultando no caráter semicondutor com hibridização  $sp^2$  do P3HT. H. Sirringhaus e colaboradores atingiram valores de mobilidade de portadores de carga na ordem de  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [21, 22], sintetizando o P3HT com estrutura tipo *Head-to-Tail* (HT-P3HT), através de rotas químicas resultando em regiorregularidade maior que 95%. Esta rota de síntese e fabricação do dispositivo fez do P3HT um dos polímeros com maior valor de mobilidade entre os semicondutores orgânicos.

Nesta tese foi utilizado o P3HT comercial da empresa *Lumtec*, com peso molecular de  $M_w = 45\text{-}80 \text{ KDa}$  e regiorregularidade na ordem de 95%.

### **Poly[9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno] - F8T2**

O F8T2 (Sigma Aldrich) é um copolímero em bloco composto por unidades de fluoreno ligada a duas unidades de tiofeno, conforme pode ser visualizado na Figura 7.

Os polifluorenos apresentam estabilidade química e térmica, são solúveis em vários solventes orgânicos e são materiais transportadores de buracos. Porém seu *gap* de energia, em torno de 3 eV, torna suas aplicações em dispositivos orgânicos limitadas.[78] Por outro lado, os politiofenos apresentam energia de banda proibida em torno de 2 eV e altos valores de mobilidade de transportadores

de carga. A inserção de unidades de tiofeno em cadeias de fluoreno reduz a energia de banda proibida de 3 eV para em torno de 2.4 eV [79], facilitando sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

O F8T2 não foi vastamente explorado nesta tese. Este material foi utilizado principalmente para comparar se os efeitos observados no P3HT devido ao bombardeamento de íons, também ocorriam em outro material à base de tiofeno.

Tanto o P3HT, quanto o F8T2 foram diluídos em tolueno (Sigma Aldrich com pureza > 99%) na razão de 40 mg/ml. A solução foi deixada 5 minutos a 90 °C sobre placa térmica, para promover uma melhor diluição do soluto. Posteriormente, a solução foi depositada através da técnica de *spin coating* sobre os substratos de Si, quartzo e ITO/Vidro.

A deposição foi feita com a velocidade de rotação de 1000 rpm durante 60 segundos, resultando em um filme com espessura média na ordem de 300 nm. Essa espessura foi medida através de técnica perfilométrica. Após o procedimento de deposição a amostra foi aquecida durante 5 minutos em uma placa quente a 90 °C com o objetivo de uniformizar o filme fino resultante e evaporar por completo o solvente.

As etapas de preparação das soluções e deposições foram realizadas em ambiente de sala limpa no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio, com temperatura, umidade e luminosidade controlada para minimizar efeitos de degradação dos materiais utilizados.

#### **4.1.3. Etapa 3: Bombardeamento Usando a Técnica de Microscopia de Feixe Duplo**

Após as deposições das camadas orgânicas sobre os diversos substratos, o próximo passo refere-se ao bombardeamento de íons utilizando a técnica de microscopia de feixe duplo. Esta etapa foi realizada no Núcleo de Laboratórios de Microscopia do INMETRO, utilizando o microscópio de feixe duplo SEM/FIB Helios NanoLab 600, da empresa FEI Company.

Mesmo que tenhamos realizado um bombardeamento em macroescala, como será descrito em detalhes a seguir, esta técnica de bombardeamento foi escolhida principalmente pela capacidade de controlar, passo a passo, a sequência

de varredura do feixe de íons, resultando em uma resolução espacial de poucos nanômetros, o que é fundamental para o desenvolvimento de nanodispositivos baseados nesta tecnologia.

A transferência das amostras do ambiente de sala limpa até o microscópio ocorreu em invólucros lacrados no interior de uma *glove box*, em atmosfera inerte de nitrogênio. A exposição das amostras ao ambiente externo oxidante ocorreu durante poucos minutos, apenas para inserção e remoção das amostras no interior da câmara do microscópio, o qual opera em pressão na ordem de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Após a remoção das amostras do interior do microscópio, estas foram novamente lacradas em ambiente não oxidante, para dar sequência nas etapas de deposição em ambiente de alto vácuo usando a técnica de deposição metálica induzida por evaporação térmica resistiva, como será descrito posteriormente.

### **Processo de varredura:**

A estratégia de varredura do feixe de íons sobre a camada orgânica consiste de um feixe com diâmetro  $d$ , com um determinado passo de varredura (*step size* -  $s$ ), o qual varre uma área de comprimento  $L$  e largura  $w$ .

Determina-se digitalmente o passo do feixe através de um parâmetro chamado de sobreposição de feixe (*overlap* -  $OL$ ), representado pela porcentagem do feixe sobreposto ao pixel adjacente, onde se define como pixel a menor unidade de uma imagem. O espaçamento entre os pixels adjacentes, descritos pelo  $OL$ , recebe o nome de *pitch*, de tal forma que:

$$Pitch = d(1 - OL) \quad \text{Equação 18}$$

Dessa forma o processo de varredura do feixe de íons sobre a superfície da amostra pode ser ilustrado esquematicamente conforme a Figura 29.

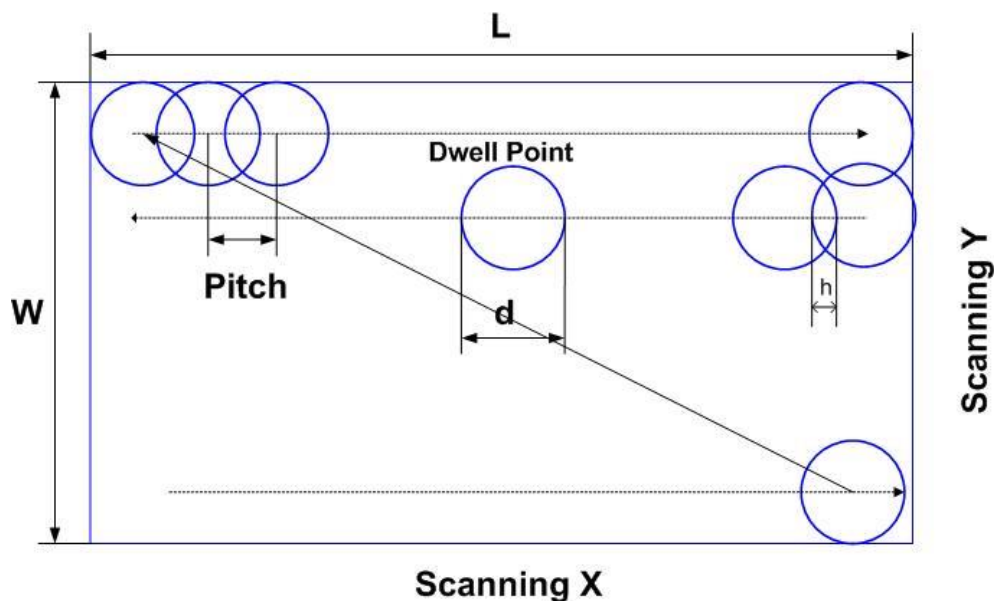


Figura 29: Esquema de varredura de um FIB, em uma área de  $W \times L$ , com um determinado *pitch* e diâmetro de feixe  $d$ .

Ou seja, o *pitch* pode ser definido como o espaçamento entre distintos pontos (pixel), com valores tanto em X, quanto em Y e tem unidades de dimensão. Já o *overlap* é representado através de um valor porcentual de sobreposição do diâmetro do feixe com os pontos vizinhos. Esta interação entre uma imagem digital e o controle analógico da varredura do feixe (através de lentes eletrostáticas) ocorre através de um conversor analógico digital (DAC).

Para o microscópio utilizado nesta tese, o DAC opera com barramento de 16 bits, através de um sistema de comunicação chamada de PIA (*Patterning and Image Acquisition*), o qual é responsável pelo controle independente tanto do feixe de elétrons, quanto ao de íons, conforme ilustra a Figura 30. Assim sendo, os parâmetros e procedimentos de varredura descrito neste tópico também podem ser aplicado ao feixe de elétrons, o qual possibilita o desenvolvimento de litografia induzida por elétrons.



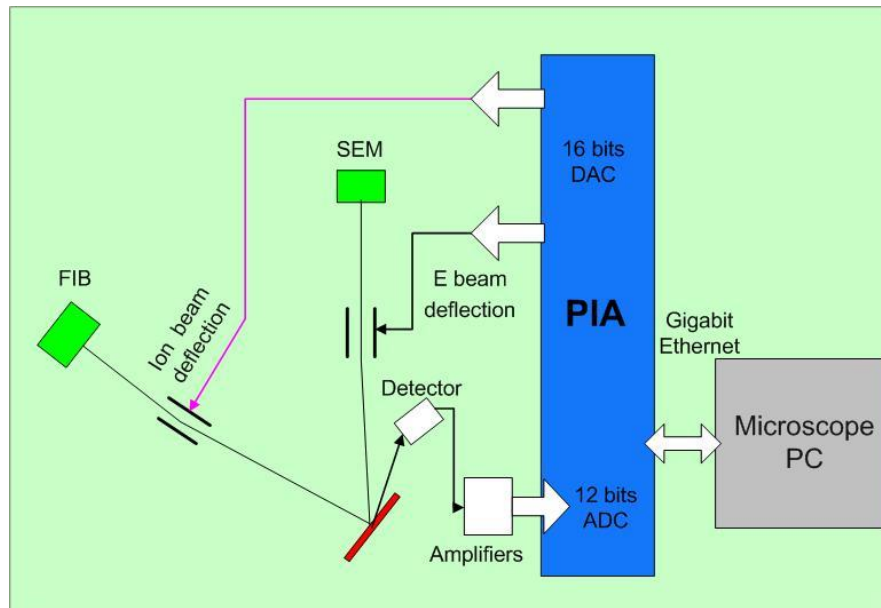


Figura 30: Arquitetura eletrônica responsável pelo controle do feixe de íons do microscópio de feixe duplo utilizado nesta tese, destacando o controlador PIA e o sistema de conversão analógico digital DAC.

Dessa forma, devido à instrumentação do microscópio, a menor distância entre os pixels adjacentes, ou seja, a resolução espacial do feixe de íons pode ser estimada através da razão entre comprimento da imagem (ou *Horizontal Field of Windows* - HFW) e os 16 bits de endereçamento responsáveis pelos 65535 pixels. Logo:

$$\text{Min Pitch} = \frac{\text{HFW}}{65535} \quad \text{Equação 19}$$

Logicamente, o valor de *Min Pitch* está relacionado à resolução digital-analógica do feixe, o que não necessariamente representa a real dimensão física do feixe, limitada, por exemplo, por defeitos de defocalização, por astigmatismo, além do próprio controle eletrônico do feixe através da coluna e sua dispersão de energia, entre outros.

### **Cálculo de dose:**

A dose é um termo genérico que representa a quantidade de energia, radiação ou partícula absorvida por um meio. De forma geral, a dose é expressa em C/cm<sup>2</sup> ou íons/cm<sup>2</sup>, dividindo o primeiro valor pela carga fundamental  $1.6 \times 10^{-19}$  C, podendo ser estimada por:

$$Dose = \frac{I \cdot dt}{A} \quad \text{Equação 20}$$

A corrente ( $I$ ) é definida como a quantidade de íons que são injetados por unidade de tempo. Este parâmetro é medido em Ampères (A), no qual é equivalente a unidade de carga por tempo (C/s). Esta quantidade de íons injetados é incidida em uma determinada área  $A$ , durante um intervalo de tempo  $dt$  (também chamado de *dwell time*). A área  $A$  é determinada e controlada através do parâmetro *pitch* (geralmente na ordem de dezenas de nm), tanto para a varredura na direção  $X$ , quanto na  $Y$ , completando todo o quadro  $W \times L$ , conforme ilustra a Figura 29.

### **Bombardeamento em grande área:**

Como discutido anteriormente, o tamanho do pixel (menor unidade digital de uma imagem) passa a ser limitado pelo conversor analógico-digital (DAC) e consequentemente pelo tamanho da tela de visualização, limitado em aproximadamente 2 mm no nosso equipamento.

Ou seja, era necessário encontrar um modo de fazer com que o processo de bombardeamento ocorresse em grandes áreas, preferencialmente na ordem de dezenas de mm<sup>2</sup>, sem a necessidade de um operador ficar deslocando, manual ou eletronicamente, a amostra ao longo do tempo. Para contornar este problema passamos a utilizar o software NanoBuilder v.2.0.0, desenvolvido pela empresa Fei Company. Com este software foi possível, através de linguagem de programação orientada a objeto, interagir com o microscópio através da conexão direta com a PIA.

Desta forma, foi possível desenvolver um fluxograma sobre as etapas que devem ser seguidas pelo microscópio, sem intervenção sequencial do usuário, em conjunto com algoritmos dentro de cada etapa do fluxograma para manipular o feixe de íons e o estágio, a fim de se obter bombardeamento em grandes áreas.

#### 4.1.4. Etapa 4: Deposição de Filmes Finos Metálicos

Os filmes finos de alumínio, utilizados como eletrodos nos dispositivos, foram depositados através da técnica de evaporação térmica resistiva. Para isto, foi utilizado um sistema de alto vácuo da Leybold, modelo Univex 300, inserido em uma *Glove Box* marca MBraun, a qual controla o nível de oxigênio  $O_2$  e  $H_2O$  em quantidade menores que 0.1 ppm, mostrado na Figura 31.

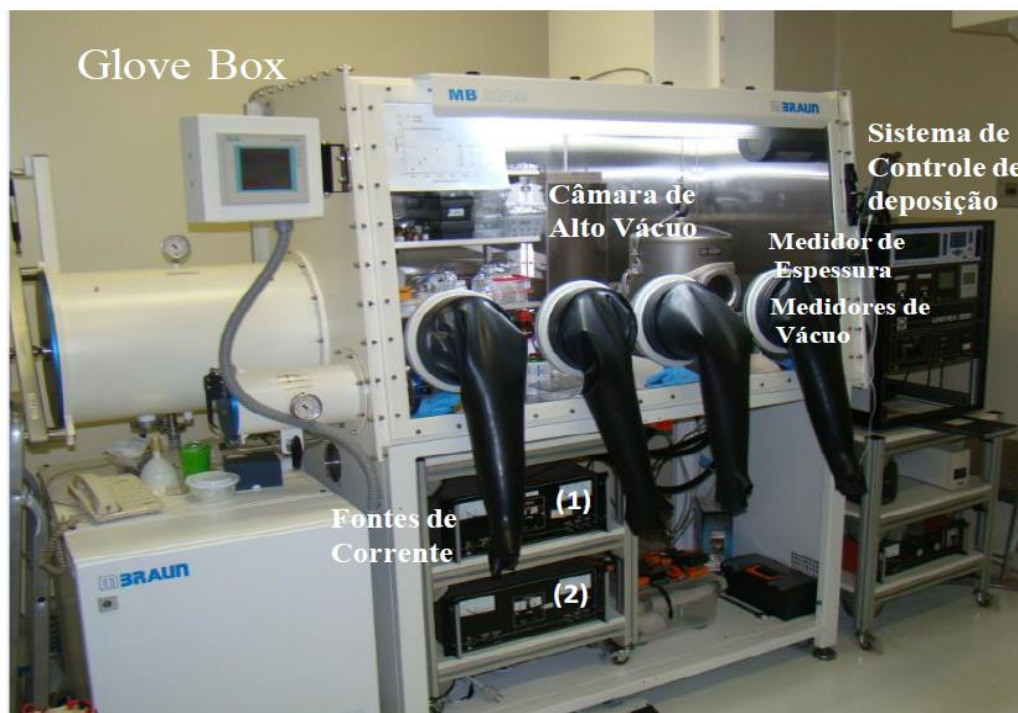


Figura 31: Sistema de deposição de filmes finos metálicos por evaporação térmica resistiva.

Este equipamento é composto por um sistema de vácuo (câmara, bomba mecânica e turbo molecular), medidores de pressão, fontes de correntes e um controlador de espessura baseado em um sensor de quartzo (modelo XTC-Inficom), capaz de monitorar a taxa de deposição do metal, a partir da potência transferida da fonte de corrente para o material e da densidade do mesmo.

Neste método de deposição, um cadinho contendo o material a ser depositado (no caso, o alumínio) é aquecido por efeito Joule, a partir da passagem de corrente elétrica pelo mesmo, resultando na remoção dos átomos do material no interior do cadinho em direção ao substrato desejado. Durante o processo de deposição, o porta amostra, contendo os substratos, é rotacionado em torno de um eixo central, com o objetivo de induzir uma deposição homogênea por todo o porta amostra.

Dessa forma, o eletrodo de alumínio foi depositado com uma taxa de 1 Å/s, resultando em um filme fino com espessura final na ordem de  $(100 \pm 5)$  nm. Esta espessura foi comprovada através da técnica de perfilometria.

#### 4.1.5. Principais Dificuldades

Além da dificuldade instrumental do uso da técnica de microscopia de feixe duplo e da compreensão da interação íon-matéria, o uso do software NanoBuilder era um desafio institucional, visto que até então esta ferramenta nunca tinha sido utilizada no Brasil.

Alguns pequenos passos foram desenvolvidos de forma autodidática. Contudo, grande parte do conhecimento adquirido sobre esta funcionalidade se deu através de um treinamento fornecido pela empresa Fei Company, ao grupo do LNNano - CETEM em Campinas-SP, no qual pude participar. Este treinamento, com duração de cinco dias, foi fundamental para implementar esta abordagem no Núcleo de Laboratórios de Microscopia do INMETRO, visto que esta é ferramenta fundamental para uma nanoprototipagem automática e precisa.

#### 4.1.6. Amostras Preparadas

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho diversas amostras foram preparadas utilizando diferentes substratos para uso específico em distintas técnicas de caracterizações, as quais serão brevemente descritas a seguir. A Tabela 1 indica as amostras preparadas de acordo com a dose de íons utilizada, em diferentes substratos, no qual as superfícies das amostras foram posicionadas perpendicularmente ao eixo óptico do FIB. Todos os bombardeamentos foram realizados em alto vácuo, na ordem de  $1\text{E-}6$  Torr, com energia de 30 keV e usando corrente de 21 nA.

Tabela 1: Amostras preparadas em relação ao tipo de substrato e das doses de bombardeamentos utilizados.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Tipo de Substrato	Silício	Silício Quartzo ITO/Vidro	Silício Quartzo ITO/Vidro	Silício Quartzo ITO/Vidro	Silício Quartzo ITO/Vidro	Silício Quartzo ITO/Vidro	Silício Quartzo ITO/Vidro	Quartzo
Dwell time (μs)	0.025	0.1	0.35	1	10	35	100	1000
Dose (íons/cm²)	5E11	2E12	8E12	2E13	2E14	8E14	2E15	2E16
Ion dose (C/cm²)	9E-08	4E-7	1E-6	4E-6	4E-5	1E-4	4E-4	4E-3
Ion por pixel	3.3E3	1.3E4	4.6E4	1.3E5	1.3E6	4.6E6	1.3E7	1.3E8

4.2.Técnica de Litografia por Feixe de Elétrons Aplicada à Fabricação de Eletrodos Interdigitados

A Figura 32 ilustra esquematicamente cada etapa de preparação dos eletrodos interdigitados através da técnica de litografia por feixe de elétrons. Na sequencia será discutido cada etapa do processo de preparação das amostras, bem como os materiais utilizados.

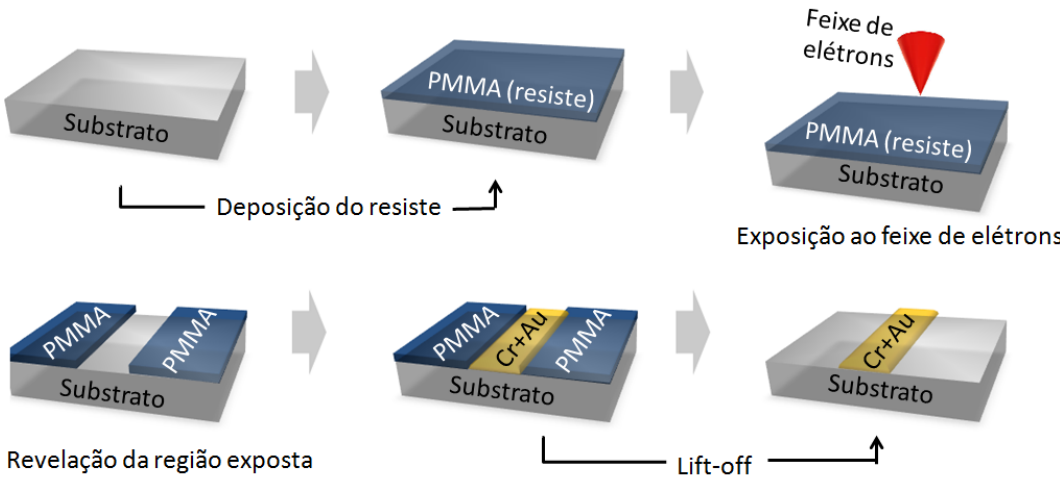


Figura 32: Sequência de preparação do eletrodo através da técnica de litografia por feixe de elétrons.

#### 4.2.1. Etapa 1: Escolha do Substrato e Deposição do Resiste

Para este trabalho utilizamos como substrato SiO<sub>2</sub> sobre Si de tal forma a construir um dispositivo com arquitetura do tipo *Bottom Gate-Bottom Contact* [25]. Nesta arquitetura, além do suporte mecânico, as camadas SiO<sub>2</sub> e Si possuem papéis fundamentais. No caso, o filme de SiO<sub>2</sub>, com espessura de 1 µm, atua como a camada isolante do transistor, ao passo que o Si atua como o contato *Gate*.

Uma fina camada de foto(elétron)-resiste é depositada sobre a camada de SiO<sub>2</sub> através da técnica de *spin coating*. A deposição foi feita em duas etapas sequenciais com velocidade de rotação de 500 e 4500 rpm durante 8 e 45 s, respectivamente, resultando em um filme com espessura média na ordem de 300 nm. Neste caso foi utilizado o resiste comercial Poly(metilmetacrilato) - PMMA 950 A7 da Sigma Aldrich.

#### 4.2.2. Etapa 2: Exposição e Revelação do Resiste

O filme depositado de PMMA foi exposto ao feixe de elétrons usando o mesmo equipamento utilizado para promover o bombardeamento iônico, empregando uma tensão de 30 kV para diferentes doses (de 0.8 até 6 C/cm<sup>2</sup>). Após a exposição ao feixe de elétrons, a amostra foi revelada em solução de methyl isobutyl ketone e isopropanol (MIBK/IPA), na proporção de 1:3, durante 60 s. Posteriormente, a amostra foi seca com N<sub>2</sub> e aquecida durante 10 min sobre uma placa térmica a 220 °C para promover a remoção completa do solvente revelador.

#### 4.2.3. Etapa 3: Processo de *Lift-off*

As camadas metálicas de cromo (Cr) e ouro (Au) foram depositadas após a revelação da região exposta à radiação, a fim de formar os eletrodos interdigitados. Neste caso, as camadas de Cr e Au, com espessura na ordem de 10 e 90 nm, respectivamente, foram depositadas através da técnica de evaporação térmica resistiva. Esta técnica já foi previamente descrita no tópico **Erro! Fonte e referência não encontrada..**

Na sequencia, para a remoção final do PMMA, adotamos dois processos distintos, dependendo do tamanho da litografia realizada. Isso porque em alguns

casos tivemos interesse em realizar a litografia em dimensões micrométrica e em outros casos milimétrica. No primeiro caso, para dimensões na ordem de  $\mu\text{m}^2$ , a amostra é submersa em um béquer contendo acetona durante 4 min à 60 °C. Em seguida o conjunto é agitado em ultrassom de banho durante 1 min para promover a liberação e a remoção da camada metálica e do PMMA em excesso. Em seguida a amostra é sequencialmente lavada com isopropanol, água destilada e seca com  $\text{N}_2$ .

No segundo caso, para dimensões na ordem de  $\text{mm}^2$ , a amostra ficou submersa em um béquer contendo acetona durante 24 h. Após esse tempo, o conjunto foi agitado rapidamente (em torno de 1 s) por 3 vezes, utilizando um ultrassom de banho. Assim que a amostra é retirada da acetona, esta é lavada novamente em acetona para tirar o excesso de ouro aderido a ela, seguido de uma lavagem com isopropanol e água destilada. Por fim, a amostra é secar com  $\text{N}_2$ . Diferente do caso anterior, o maior tempo de submersão da amostra em acetona, para áreas milimétricas, é fundamental para fazer com que a acetona penetre entre todos as interdigitações, que medem em torno de 2 mm.

### 4.3. Caracterização Físico-Química dos Materiais e Dispositivos

A seguir serão comentadas, brevemente, as principais características físicas e experimentais envolvidas nas técnicas utilizadas para a caracterização e compreensão do efeito do bombardeamento sobre as camadas orgânicas.

#### 4.3.1. Simulação do Processo de Interação Entre Íon-Matéria

Diversas simulações foram realizadas com o objetivo de analisar o processo de interação entre os íons de gálio que incidem sobre o filme do P3HT. Estas simulações foram feitas utilizando o software SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*), o qual utiliza o algoritmo TRIM (*Transport of Ions in Matter*), desenvolvido a partir do trabalho de J.P. Biersack e L. G. Haggmark [74] e aprimorado por J. F. Ziegler e colaboradores [75, 76]. Para estas simulações utilizamos a estrutura do tiofeno como material alvo, visto que o P3HT não está contido na base de dados do software.

Este software utiliza o método de Monte Carlo, baseado na aproximação de colisões binárias, para simular as interações decorrentes do bombardeamento

iônico, no qual se assume que o íon é um átomo em movimento, enquanto o material alvo permanece em repouso.

Neste caso, são consideradas colisões tipo coulombianas decorrentes da interação íon-matéria, no qual o material alvo é considerado completamente amorfo. Os efeitos decorrentes da cascata de colisões são considerados, calculando tanto a distribuição final dos átomos (íons e alvo), quanto os fenômenos cinéticos associados ao processo, tais como *sputtering*, ionização e produção de fônons. A Figura 33 mostra simulações obtidas pelo método de Monte Carlo utilizando diferentes tipos de íons, acelerados com 30 keV, incididos perpendicularmente à superfície do alvo de silício.

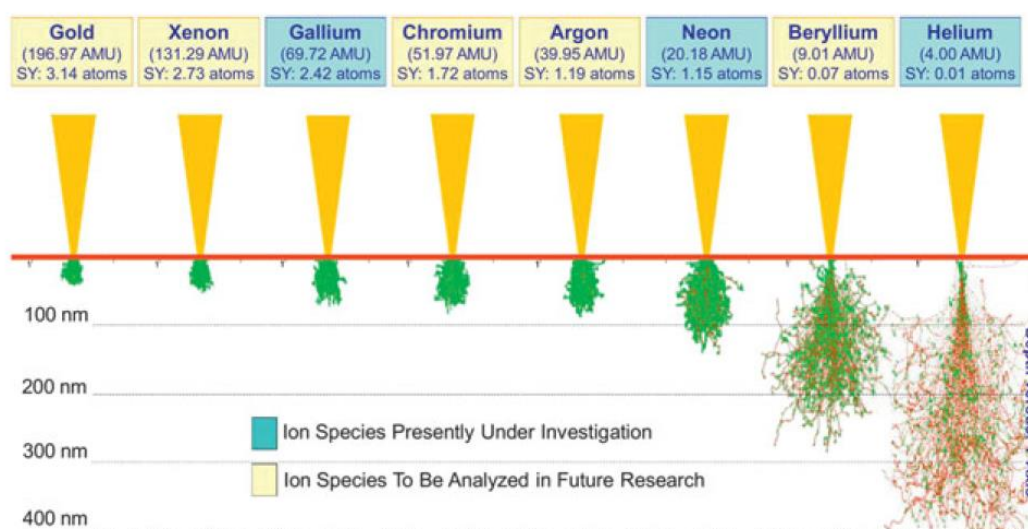


Figura 33: Simulação da taxa de remoção (SY), do volume de interação e da profundidade de implantação de diferentes íons com energia de 30 keV, incididos perpendicularmente sobre um substrato de silício. [80]

A Figura 33 mostra, em vermelho, a trajetória do íon incidente, enquanto em verde os átomos de silício deslocados. Observa-se que para o gálio, tanto o íon incidente, quanto os átomos deslocados não ultrapassaram a penetração de 100 nm, ao passo que íons de hélio atingem valores na ordem de 400 nm.

#### 4.3.2. Caracterização da Semicristalinidade do Polímero

##### Calorimetria Diferencial de Varredura



O comportamento semicristalino do polímero foi investigado a partir de técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimeter*). Esta técnica baseia-se na mudança de propriedades da amostra, a qual está relacionada a uma alteração em sua temperatura.

Neste caso, duas propriedades foram analisadas: a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). A primeira corresponde à temperatura na qual, durante uma rampa de aquecimento, as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade e, portanto, possuem uma capacidade de conformação molecular. Já a  $T_m$  é caracterizada pela temperatura necessária para fundir as regiões cristalinas do polímero. Neste caso, a energia transferida para a amostra foi capaz de vencer as forças intermoleculares entre as cadeias da fase cristalina. [36]

Por estes motivos, esta técnica foi escolhida na tentativa de identificar a existência da região amorfa e, principalmente, a cristalina, pelo fato desta ser responsável pelo comportamento semicondutor do P3HT.

Para isto, foi utilizado um equipamento modelo Q2000 da empresa TA Instruments, com um cadinho de alumínio vazio como amostra de referência.

#### **4.3.3. Análise Morfológica e Cristalina dos Dispositivos Orgânicos Bombardeados**

##### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopy* - SEM) apresenta-se como uma técnica de aquisição de imagens de fácil interpretação, capaz de fornecer informações importantes sobre a superfície dos materiais, além de possibilitar a realização de litografia induzida por feixe de elétrons.

O instrumento utilizado é o mesmo que foi utilizado para realizar o bombardeamento com feixe de íons, ou seja, o microscópio de feixe duplo SEM/FIB Helios NanoLab 650. O SEM é composto basicamente por uma fonte de elétrons, uma coluna e uma câmara, onde acontecem as interações dos elétrons

com o material em análise. As principais partes do instrumento utilizado são descritos de forma simplificada a seguir:

(i) Fonte: neste caso foi utilizada uma fonte de emissão por efeito de campo (FEG) operando em alto vácuo, na ordem de  $1 \times 10^{-10}$  Torr. Neste tipo de fonte os elétrons são extraídos a partir da aplicação de um campo elétrico intenso no ápice de um filamento de tungstênio. Este tipo de emissão possui uma grande vantagem frente às demais por apresentar um alto brilho ( $5 \times 10^{12}$  A/m<sup>2</sup>sr) e uma baixa dispersão energética (0.7 eV).[81]

(ii) Coluna: os elétrons, após serem extraídos, são direcionados e acelerados para o interior da coluna. Neste compartimento, operando em torno de  $1 \times 10^{-6}$  Torr, os elétrons são focados e conduzidos para o processo de varredura na superfície da amostra através de lentes eletromagnéticas.

(iii) Câmara: a interação do feixe de elétrons com a amostra ocorre no interior da câmara, a qual opera em torno de  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Diversos efeitos e interações acontecem, ou seja, dependendo do modo de aquisição e da energia dos elétrons detectados, podem-se obter distintas informações a cerca da morfologia da amostra. Nesta tese, em todos os casos, foram detectados elétrons secundários, os quais fornecem informações da topografia do material com grande contraste e em alta resolução.

Esta técnica foi aplicada para analisar a homogeneidade dos eletrodos utilizados e avaliar a adesão entre as diferentes camadas que compõem os dispositivos, através da análise em seção transversal, além de promover a litografia para a fabricação dos eletrodos interdigitados. Este tipo de microscopia também foi amplamente utilizado em combinação com o FIB para preparar uma lamela nanométrica do dispositivo orgânico, para ser observada posteriormente através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Este microscópio também possui a técnica espectroscópica de EDS acoplada à sua estrutura, a qual foi utilizada nesta tese e, portanto será descrita ainda dentro deste Capítulo.

### **Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy* - TEM) também utiliza elétrons como fonte de iluminação, contudo

resulta em uma imagem de complexa interpretação, pois os contrastes resultantes tem origem em diferentes princípios físicos.

O TEM opera, de forma geral, em dois modos: imagem e difração. Estes dois modos diferem-se apenas na posição das lentes eletromagnéticas do instrumento, conforme ilustra a Figura 34. Existe também outro modo de operação muito particular, o de varredura (STEM), o qual será explicado ao longo deste capítulo.

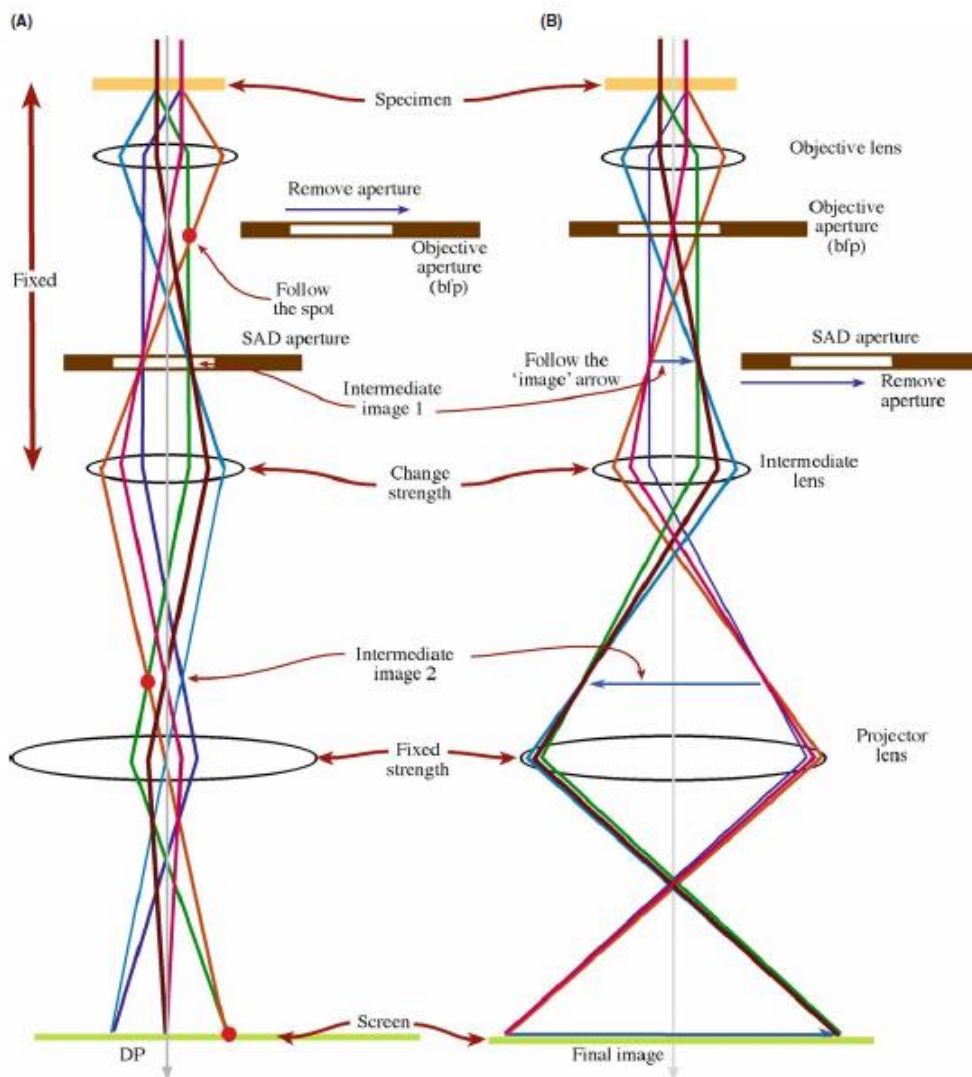


Figura 34: Representação esquemática dos principais modos de operação do TEM: (A) Difração e (B) Imagem. [81]

No modo difração (Figura 34a) o plano focal posterior (*focal back-plane*) da lente intermediária é colocado sobre o plano objeto da lente projetora,

resultando uma imagem composta por pontos de difração para ser visualizada. Contudo, no modo imagem (Figura 34b) o plano imagem, oriundo da lente intermediária, é colocado sobre o plano objeto da lente projetora, gerando uma imagem final do objeto em análise para visualização.

Em relação ao modo imagem, os contrastes apresentados podem ter origem em diferentes princípios físicos, tais como contraste por massa/espessura, por difração e por fase. Além disso, dependendo da disposição dos detectores de elétrons, ainda podemos ter um contraste resultante do espalhamento por diferentes números atômicos (*Z contrast*), sendo que este contraste é fundamental principalmente quando se trata de imagens em alta resolução obtidas em modo STEM, o qual será abordado posteriormente.

A partir do modo difração é possível determinar diversas características cristalográficas do material. Qualitativamente é possível analisar se o material é amorfo ou cristalino e, se for cristalino, se ele é mono ou policristalino; e a partir de uma análise quantitativa é possível definir os parâmetros de redes e simetrias, além de determinar a orientação cristalográfica ou se existem diferentes fases presentes na mesma amostra. Ou seja, esta técnica pode fornecer informações extremamente importantes sobre a arquitetura do dispositivo e os efeitos causados pelo bombardeamento nas camadas poliméricas.

Na sequência, serão descritos de forma mais detalhada algumas variantes destes modos, os quais foram utilizados para a caracterização dos dispositivos desta tese.

#### Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (do inglês, *Scanning Transmission Electron Microscopy - STEM*):

Neste modo de operação o feixe é focado até atingir o menor diâmetro possível, formando o *probe*, o qual varre a amostra paralelamente ao eixo óptico do equipamento, de forma similar ao que acontece no SEM, como representado na Figura 29. No instrumento utilizado nesta tese, XFEG Titan 80-300 da empresa FEI Company com corretor de aberração esférica e monocromador, o diâmetro do *probe* é na ordem de 1 nm, podendo atingir até 0.8 Å, dependendo de uma série de correções de aberrações ópticas oriundas das lentes eletromagnéticas.

O feixe transmitido através da amostra pode ser analisado por diferentes detectores, os quais se distinguem apenas pelo ângulo de coleta do sinal, conforme ilustra a Figura 35.

O detector BF (*Bright Field*) é utilizado para detectar sinais que não transmitidos através da amostra, mas não sofreram significantes processos de espalhamento. Geralmente este sinal é intenso em relação aos demais, mas origina uma imagem com um menor contraste em relação ao TEM convencional. Todavia, os detectores ADF (*Annular Dark Field*) e HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) são detectores anulares, ou seja, em forma de anéis, indicados para coletarem sinal proveniente de espalhamentos em médio e alto ângulo, o qual é resultado da interação Coulombiana entre o feixe e a amostra, tornando esta técnica muito sensível ao número atômico da amostra, resultando em um *Z-contrast*.

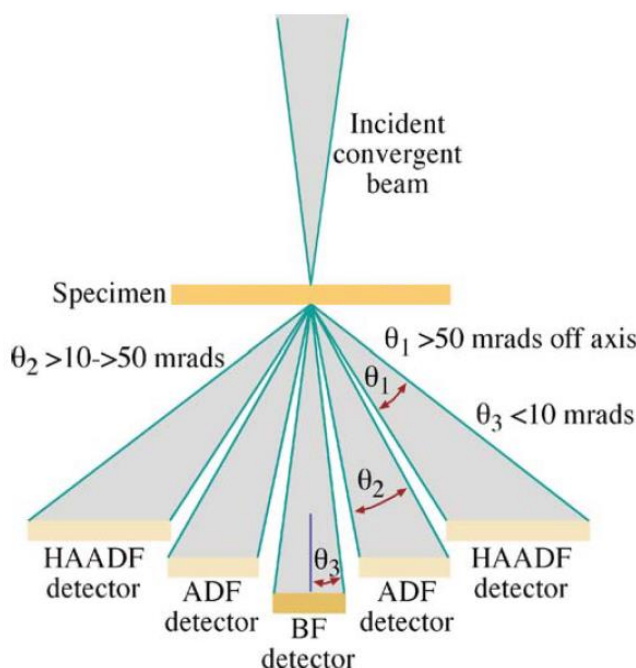


Figura 35: Diferentes detectores de elétrons capazes de operarem no modo STEM.

[81]

A técnica de TEM e suas variantes foram fundamentais para visualizar a adesão das camadas dos dispositivos, em acordo com as imagens obtidas por SEM, mas também em possibilitar a visualização de imagem em alta resolução. Este microscópio também possui técnicas espectroscópicas acopladas em si, tais

como EDS e EELS, as quais foram utilizadas nesta tese e, portanto serão descritas ainda dentro deste Capítulo.

#### **4.3.4. Determinação da Mobilidade dos Portadores de Carga em Dispositivos Orgânicos Bombardeados**

Algumas técnicas experimentais utilizadas para determinar a mobilidade dos portadores de carga necessitam de uma grande quantidade de material para análise, o que as tornam caras quando se trabalha com materiais orgânicos de alta pureza e de alto custo de comercialização. Além disso, espessuras típicas para a técnica ToF [47] (geralmente maior que poucos  $\mu\text{m}$ ), por exemplo, não corresponde a ordem de grandeza das camadas utilizadas no dispositivos orgânicos (espessura de até dezenas de  $\text{\AA}$ ), o que pode não representar necessariamente as mesmas propriedades observadas em ambas análises, visto que o empacotamento molecular, a morfologia e a quantidade de defeitos podem variar de acordo com a espessura da camada orgânica.

Por estes motivos, as medidas de mobilidade de portadores de carga foram realizadas através da técnica de CELIV, em dispositivos que consistem basicamente de monocamada orgânica disposta entre dois eletrodos. Esta técnica permite a estimativa da mobilidade da camada orgânica com espessura nanométricas, diretamente a partir da estrutura física do dispositivo. A seguir será descrita a técnica CELIV, a qual foi utilizada nesta tese para estimar a mobilidade dos semicondutores orgânicos bombardeados em dispositivos monocamadas.

#### **Técnica de Extração de Carga por Incremento Linear de Voltagem (CELIV)**

A técnica CELIV (do inglês, *Current Extraction by Linear Increasing Voltage*) é uma variante da técnica de ToF. No caso da técnica CELIV a medida da mobilidade pode ser realizada diretamente na própria estrutura do dispositivo. Assim sendo, a camada orgânica pode ser fina o suficiente para representar as reais dimensionalidades e propriedades de transporte do dispositivo.

Esta técnica foi inicialmente proposta no ano de 2000 por G. Juska e colaboradores [82] para determinar a mobilidade de portadores de carga em

semicondutores inorgânicos dopados. Posteriormente, em 2004, R. Osterbacka e colaboradores [50] desenvolveram uma variação da técnica CELIV, chamada de Photo-CELIV, para medir a mobilidade de portadores em semicondutores com baixa mobilidade, o qual é o caso dos semicondutores orgânicos.

Na técnica de Photo-CELIV uma rampa de tensão linear com inclinação  $A$  [volt/tempo] e tempo de duração  $t_{pulse}$  é aplicada através de um gerador de função nos eletrodos do dispositivo. Os portadores de carga são extraídos da amostra pela aplicação do campo elétrico e o transiente de corrente  $\Delta j$  é registrado através de um osciloscópio.

Nesta técnica utilizar-se um pulso de laser, com nanosegundos de duração e com comprimento de onda na banda de absorção do material orgânico, que incide através do eletrodo transparente do dispositivo antes do início da rampa de tensão. Este procedimento é capaz de gerar fotoportadores na camada orgânica, capazes de serem posteriormente extraídos. A Figura 36 ilustra as variáveis de entrada e saída de um experimento tipo Photo-CELIV, destacando a rampa de tensão e os tempos característicos do experimento.

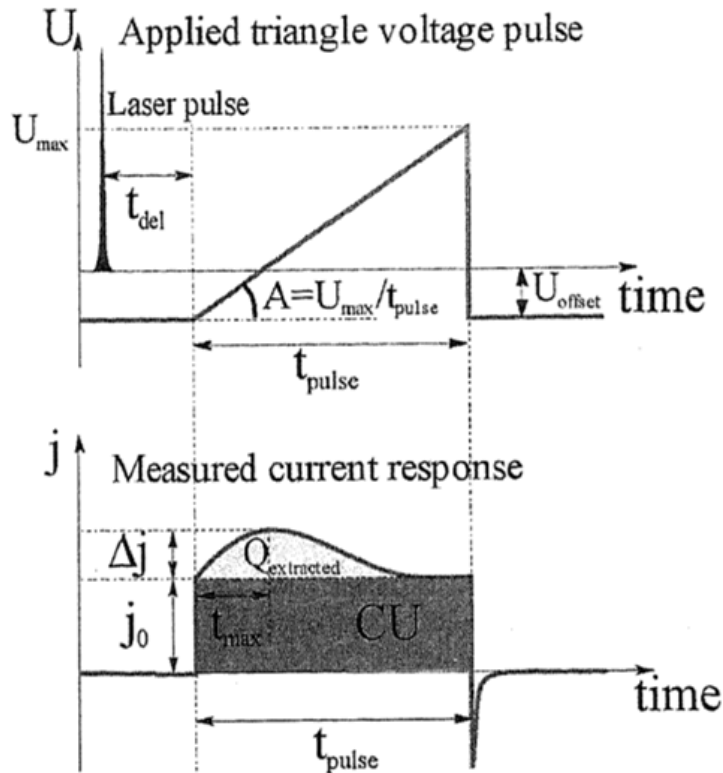


Figura 36: Diagrama esquemático ilustrando (gráfico superior) a aplicação do pulso do laser e da rampa de tensão no dispositivo e (gráfico inferior) a resposta da extração de cargas do dispositivo ao longo do tempo. [51]

Nas medidas de Photo-CELIV é necessária que a injeção de cargas pelos eletrodos seja evitada, por isso a polarização do dispositivo é feita no modo invertido. Neste caso o potencial positivo é aplicado no Al, enquanto o negativo no ITO. A técnica Photo-CELIV pode ser empregada sem o uso de laser para estimular a geração de fotoportadores. Esta variação também é conhecida como Dark-CELIV. Nesta tese não foi utilizado laser para geração de portadores, e, portanto ao longo deste trabalho a técnica será tratada apenas por CELIV.

Na Figura 36 a tensão  $U_{offset}$  é usada para compensar a existência de portadores termicamente já ativados, prevenindo a extração de carga antecipada. Observa-se a formação de um pico devido à extração de cargas do dispositivo ( $Q_{extracted}$ ), com intensidade máxima definida por  $\Delta j$ . A partir da extração de todas as cargas, observa-se unicamente uma corrente de deslocamento com magnitude  $j_0$ .



Assim sendo, a mobilidade dos portadores de carga pode ser calculada, de tal forma que [51, 83, 84]:

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{max}^2 \left(1 + 0.36 \frac{\Delta j}{j_0}\right)} \quad \text{Equação 21}$$

Neste caso  $d$  é definido como a distância entre os eletrodos paralelos, ou seja, a espessura da camada orgânica, ao passo que  $t_{max}$  corresponde ao instante de tempo que ocorre a máxima extração de carga, cuja magnitude é  $\Delta j$ .

Este modelo, mesmo sendo vantajoso para medir baixos valores de mobilidade em filmes finos poliméricos, apresenta alguns pontos desvantajosos, visto que este assume que o dispositivo apresenta uma densidade homogênea de cargas em equilíbrio. Em dispositivos reais a distribuição de cargas não é homogênea, visto que muitas vezes, os buracos localizam-se mais próximos do ânodo (no caso, ITO) e os elétrons mais próximos do cátodo (no caso, Al).

Nesta tese, a técnica CELIV foi utilizada para determinar a mobilidade dos portadores de carga dos dispositivos monocamadas de P3HT, após o polímero ter sido submetido ao bombardeamento iônico em diferentes doses.

#### **4.3.5. Caracterização Eletrônico-Estrutural do Material Polimérico Bombardeado**

##### **Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica a qual fornece informações sobre a estrutura molecular dos materiais, devido ao seu espectro de espalhamento da luz incidida sobre ele. Tal técnica tem sido vastamente utilizada na investigação de estrutura de materiais à base de carbono.

Nesta técnica o fóton com frequência incidente  $\nu_i$  é espalhado com uma frequência  $\nu_f$  diferente da inicial. Ou seja, esta diferença de frequências é resultante do espalhamento inelástico sofrido pela luz. Assim sendo, a espectroscopia Raman pode fornecer informações estruturais do material através de uma assinatura típica para cada tipo de interação da luz com a matéria.

Dois importantes modos Raman precisam se destacam devido a sua dependência com a delocalização da ligação  $\pi$  ao longo da cadeia polimérica e do comprimento de conjugação do P3HT. Destacam-se o modo em torno de  $1450\text{ cm}^{-1}$  devido ao *symmetric C=C ring stretching* e em torno de  $1375\text{ cm}^{-1}$  devido ao *skeletal C-C stretching*. [24, 85, 86]

Nesta tese, esta técnica foi utilizada para caracterizar os efeitos do bombardeamento com íons de  $\text{Ga}^+$  na estrutura polimérica do P3HT, tais como formação de novas hibridizações e/ou destruição da estrutura molecular do material, principalmente através das análises dos modos associados às ligações C-C e C=C. Para isto foi utilizado um espectrômetro In-via Renishaw operando com laser com excitação em 442 nm. A potência do laser e o tempo de aquisição dos espectros foram investigados de maneira que o material polimérico não sofresse processos de fotodegradação. Os espectros obtidos foram analisados usando a função de amplitude Lorentziana, para determinar o valor de *full width at half maximum* (FWHM), a área e a intensidade dos modos Raman observados, através do software PeakFit v.4.06.

### **Espectrometria na Região do Ultravioleta-visível (UV-Vis)**

A absorção óptica é dependente da estrutura eletrônica da molécula e, por isso, a espectroscopia na região do UV-Vis é amplamente utilizada na investigação dos materiais poliméricos, visto que esta faixa de energia [entre 200 e 800 nm (6,2 – 1,55 eV)] é equivalente à diferença de energia entre os níveis eletrônicos de átomos e moléculas.

A absorção ( $A$ ) é definida como sendo o  $\log_{10}$  do inverso da transmitância ( $T$ ), onde esta corresponde à razão entre as intensidades da radiação transmitida ( $I$ ) e da radiação incidente ( $I_0$ ), tal que:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad \text{Equação 22}$$

Frank C. Spano [87, 88] desenvolveu um modelo teórico capaz de descrever o estado de desordem em polímeros agregados a partir do espectro de absorção. Para o caso do P3HT as intensidades dos modos de absorção  $A_{00}$  e  $A_{01}$

são utilizadas para determinar a largura de banda excitônica livre (*free exciton bandwidth* -  $W$ ), a qual é diretamente relacionada com o acoplamento Coulombiano com a cadeia molecular mais próxima (*interchain Coulomb coupling*), com energia de acoplamento  $J_0 > 0$  [89], de tal forma que:

$$\frac{A_{00}}{A_{01}} \approx \left( \frac{1 - 0.24 \frac{W}{\hbar\omega_0}}{1 + 0.73 \frac{W}{\hbar\omega_0}} \right)^2 \quad \text{Equação 23}$$

e que

$$W = 4J_0 \quad \text{Equação 24}$$

onde  $\hbar\omega_0$  é a energia da vibração intramolecular associada à transição eletrônica

Portanto,  $W$  é inversamente proporcional à razão  $A_{00}/A_{01}$ . Visto que  $W$  e  $J_0$  são diretamente proporcionais, tem-se observado experimentalmente que o aumento no valor de  $W$  acarreta no decréscimo do comprimento de conjugação e consequentemente um prejuízo no seu ordenamento cristalino [89-92]. Isto ocorre, pois quanto maior a energia de acoplamento excitônico, maior será a interação entre as diferentes cadeias e consequentemente, menor será sua planaridade e sua ordenação cristalina, no qual se admite que uma única lamela isolada possua a configuração de maior cristalinidade possível.

J. Clark e colaboradores [92] demonstraram a dependência do acoplamento excitônico para o P3HT em relação a diferentes solventes. Neste trabalho comprova-se a relação inversa entre o valor de  $W$  e o ordenamento cristalino do P3HT, conforme mostra a Figura 37.

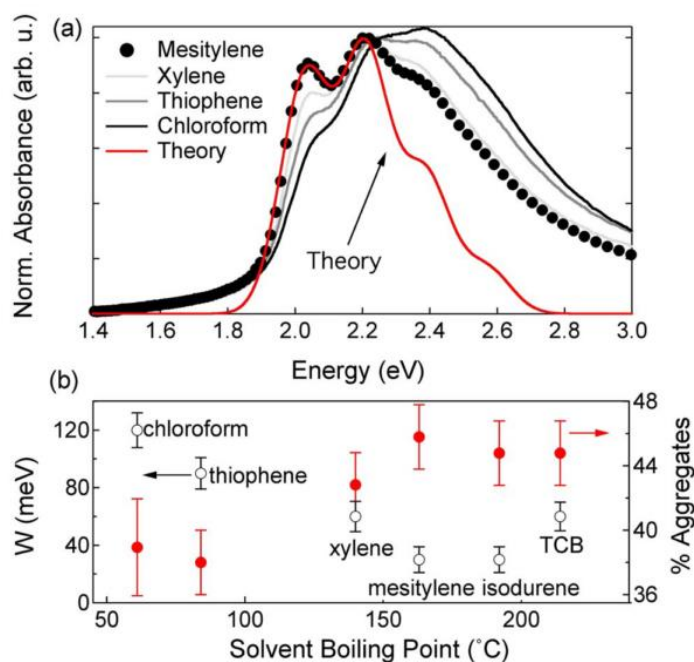


Figura 37: (a) Curvas experimental e teórica do espectro de absorção por UV-VIS para o P3HT utilizando diferentes solventes. A modelagem teórica refere-se ao solvente mesitylene. (b) Correlação entre W e a quantidade de agregados em relação ao ponto de ebulição de diferentes solventes usados na diluição do P3HT.

[92]

Na Figura 37 observa-se que o P3HT diluído em solvente com alta temperatura de ebulição (Isodurene  $\approx 180$  °C) tende a resultar em um menor valor de W (ordem de 30 meV). Isso ocorre, pois o P3HT possui maior tempo para se auto-organizar quanto mais demorado for o processo de evaporação do solvente, resultando em uma maior cristalinidade para solventes com maior ponto de ebulição.

Nesta tese, as medidas de absorção foram realizadas utilizando um equipamento modelo Perkin Elmer Lambda 950, pertencente ao LOEM na PUC-Rio. Foram obtidos espectros dos substratos utilizados, no caso quartzo, para usá-los como *background* antes de cada medida de absorção realizada. Esta técnica foi utilizada para analisar as modificações moleculares induzidas pelo bombardeamento com íons de  $\text{Ga}^+$  no P3HT e no F8T2, principalmente através do modelo de Spano [87, 88], como discutido previamente, a partir da interpretação da largura de banda excitônica livre (W) e da sua correlação com o ordenamento cristalino do material.

### **Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

A técnica de Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (do inglês, *Energy Dispersive X-rays Spectroscopy* - EDS) baseia-se na detecção de raios-X característicos durante um processo de relaxação energética.

A emissão deste tipo de raios-X ocorre quando um elétron de uma camada mais externa do átomo preenche uma vacância de um dos orbitais mais internos do átomo excitado. Neste processo o átomo passa de um estado energeticamente excitado para um estado de menor energia, liberando uma determinada quantidade de energia. Esta energia pode ser liberada através da emissão de um fóton de raios-X com energia específica da transição, o que resulta na identificação do elemento emissor da radiação. Neste caso, o comprimento de onda do fóton pode ser descrito por:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad \text{Equação 25}$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois estados do átomo. Este efeito pode ser considerado como um efeito secundário gerado pela incidência de elétrons, induzida tanto pela técnica de SEM, quanto pela técnica de TEM.

Esta técnica foi utilizada para distinguir as diferentes camadas na estrutura do dispositivo, assim como, na identificação da região bombardeada devido à presença de átomos de Ga. Neste trabalho foram utilizados detectores tipo *Silicon Drift Detector* (SDD) AMETEK - EDAX modelo Apollo X, com área ativa de 10 mm<sup>2</sup>, acoplado ao SEM e modelo TOPS 30 OST, com área ativa de 30 mm<sup>2</sup>, acoplado ao TEM operando no modo por varredura (STEM).

### **Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS)**

Outra técnica analítica muito valiosa refere-se à Espectroscopia por Perda de Energia de Elétrons (do inglês, *Electron Energy Loss Spectroscopy* - EELS), a qual analisa o feixe de elétrons resultante, após este sofrer perdas de energias específicas durante o processo de ionização/excitação dos átomos de uma amostra.

O espectro EELS é composto basicamente por duas regiões: Elástica, também chamada de *zero loss peak* -ZLP- (devido aos elétrons que não interagiram com a amostra e, portanto, não sofreram perda de energia, ou àqueles elétrons que sofreram perda energética abaixo da resolução instrumental do equipamento) e a inelástica (onde há interação entre os elétrons do feixe principal e a amostra, resultando em perda de energia).

Diversos mecanismos de interações inelásticas acontecem, tais como a formação de fônons, plasmons, e de ionização atômica. Entre estas, destaca-se a interação do tipo *core-loss*, caracterizada pela interação do feixe de elétrons com o caroço atômico, o qual fornece informações importantes sobre a composição elementar e as ligações químicas presentes no material.

Nesta tese foi utilizado um espectrômetro modelo *post-column* GIF Tridiem 866, da empresa Gatan, permitindo análises de EELS com resolução energética menor que 200 meV, conforme ilustra a Figura 38.

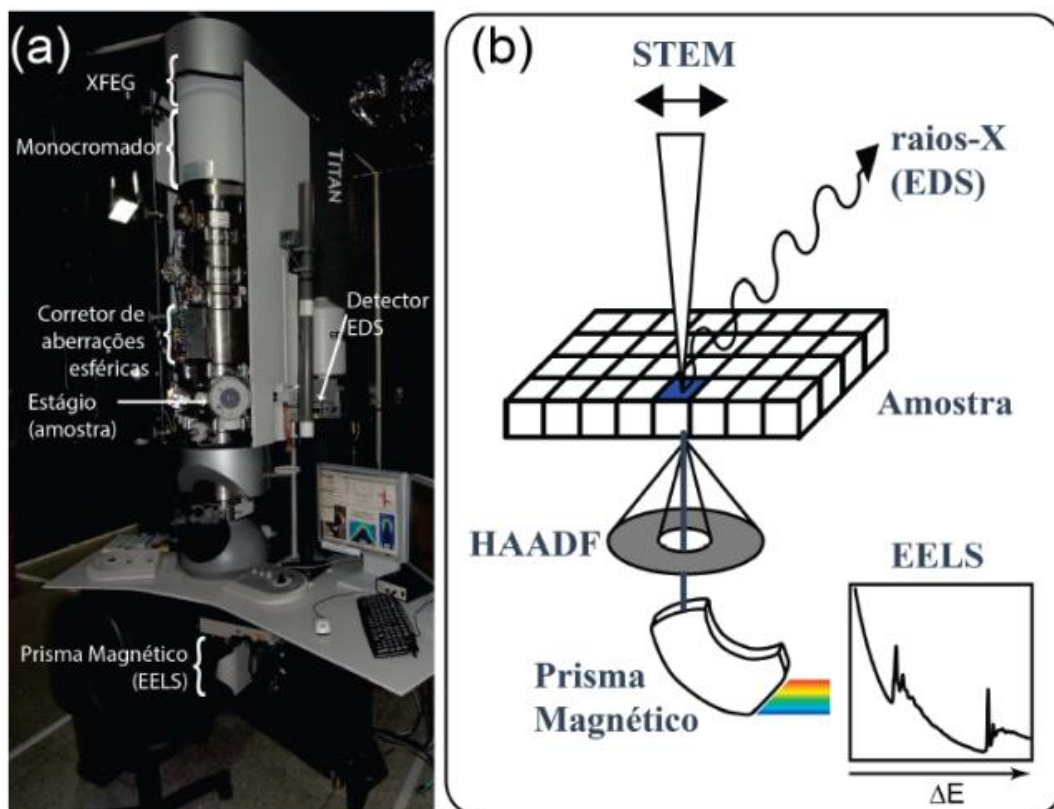


Figura 38: (a) TEM utilizado nesta tese, destacando as principais partes constituintes e a configuração física das técnicas espectroscópicas acopladas ao instrumento. (b) Ilustração do princípio de funcionamento do prisma magnético

para formação do espectro EELS e da emissão de raios-X para formação do espectro de EDS. Adaptado de [93].

A configuração instrumental mostrada na Figura 38 é otimizada para ser capaz de adquirir informações por EDS e EELS, em concomitância com a formação de imagem com detecção em alto ângulo, através do detector HAADF. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de investigar as propriedades físico-químicas do material resultante do bombardeamento de íons de  $\text{Ga}^+$  no P3HT, devido à capacidade de obter informações oriundas de regiões sub-nanométricas através do modo STEM (onde o feixe de elétrons é focado até formar um *probe* com o menor diâmetro possível).

## 5 Resultados e Discussões

A seguir serão apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho, seguido de suas respectivas interpretações e discussões.

Grande parte dos resultados apresentados nesta tese é expressa em termos da variação de determinada propriedade, em relação a esta mesma propriedade medida no material não bombardeado ( $\Delta$  propriedade = Propriedade no material bombardeado - Propriedade no material não bombardeado). Este tipo de representação resultou em uma melhor apresentação dos gráficos, visto que os valores das abscissas referem-se às doses (de 0 até  $1\text{E}16$  íons/ $\text{cm}^2$ ) e, portanto são melhores expressas em termos de seus logaritmos.

### 5.1. Simulação Computacional da Interação do Íon Incidente com o Material Polimérico (Monte Carlo SRIM)

A Figura 39 mostra a trajetória do feixe de íon de Ga em função da energia de aceleração, simuladas a partir do software SRIM. Neste caso, as interações de 500 átomos de gálio (Ga -  $Z=31$  e  $A=69.72$  u) com incidência perpendicular ao alvo de tiofeno ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  com densidade de  $1.065$  g/ $\text{cm}^3$ ) foram investigadas, variando a energia de aceleração de 500 eV até 30 keV. Estas energias foram escolhidas pelo fato dos FIB comerciais operarem neste intervalo de energia.



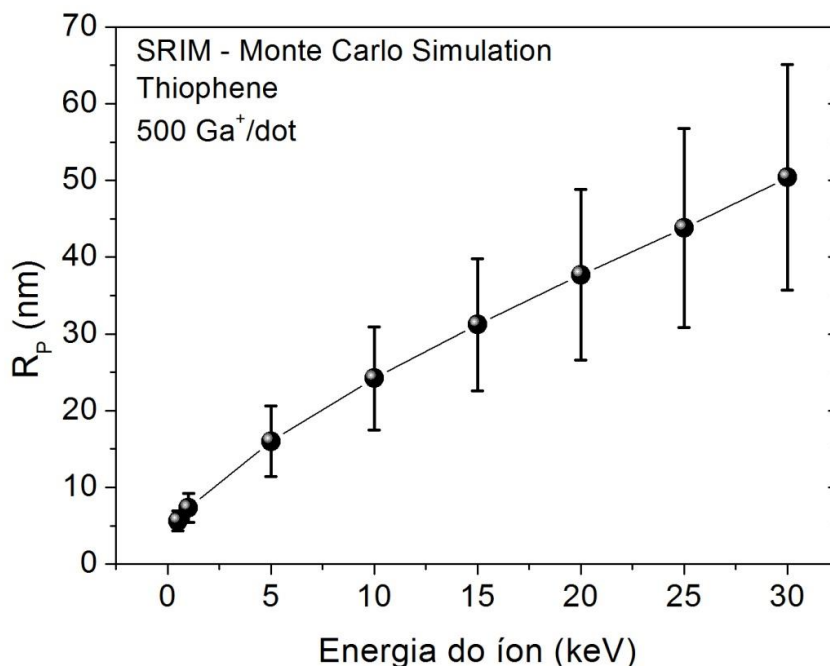


Figura 39: Distribuição espacial dos íons de Ga incidido perpendicularmente sobre o alvo de tiofeno para diferentes energias de aceleração do íon.

A barra de erro apresentada refere-se à dispersão do feixe principal devido às sucessivas colisões que ocorrem na interação íon-matéria. Observa-se que a barra de erro é crescente em relação à energia, mas não linearmente proporcional, o qual é esperado devido ao maior comprimento de penetração para altos valores energéticos. Para 500 eV o volume de interação do íon com a matéria é muito pequena, acarretando em uma ínfima dispersão. Ou seja, pode-se interpretar que a dispersão dos íons em relação à sua trajetória média (range) é proporcional ao volume de interação com a matéria e não à energia de aceleração utilizada.

Visto que a trajetória do íon no interior do material é proporcional à energia de aceleração, ressalta-se que o maior valor de range foi obtido utilizando a energia de 30 keV, no qual atinge valor de  $(50.4 \pm 14.7)$  nm, e por este motivo esta foi a energia utilizada nos experimentos realizados nesta tese.

A 30 keV a perda de energia devido à interação íon- matéria é predominantemente nuclear, o qual resulta em significantes processos de remoção (*sputtering*) do material alvo. Os processos de *sputtering* também foram investigados através de simulações realizadas utilizando o software SRIM,

conforme mostra a

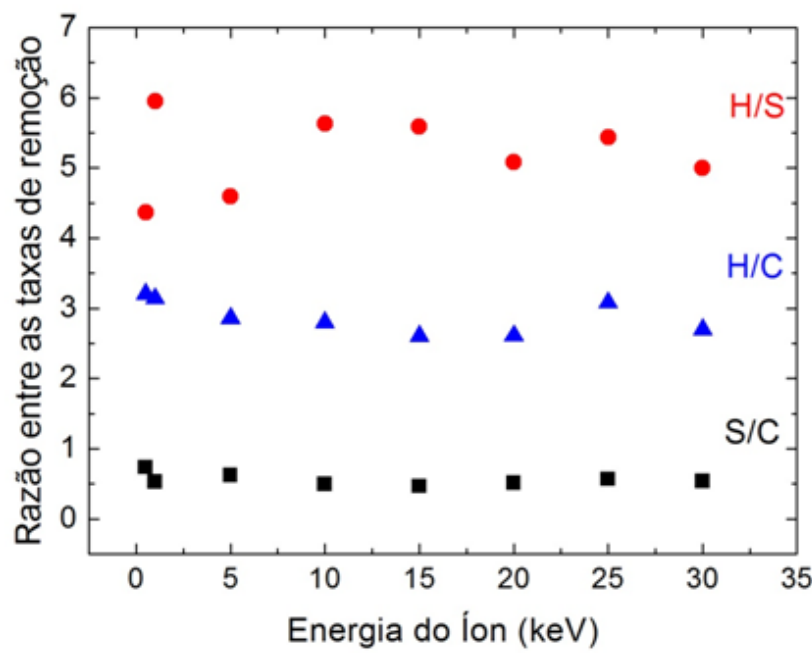


Figura 40.

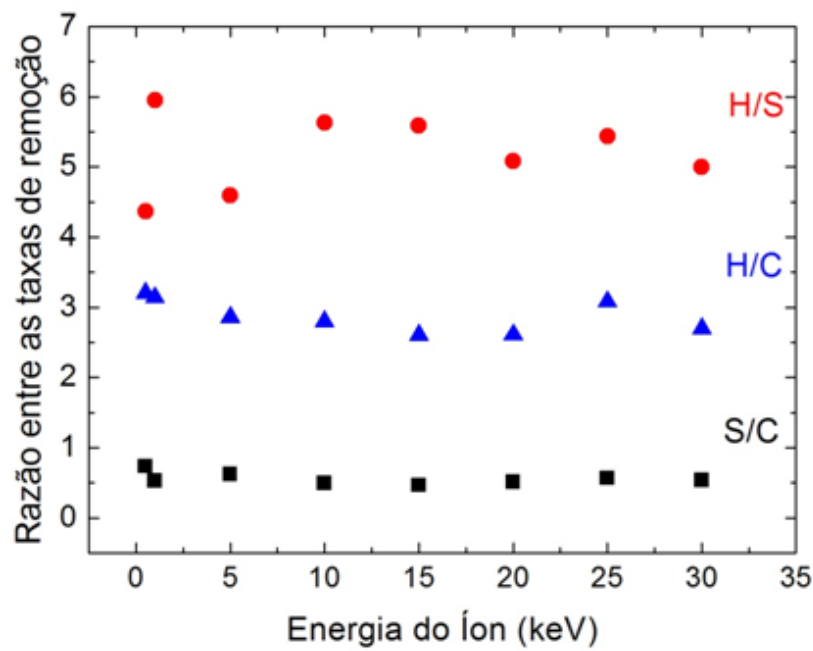
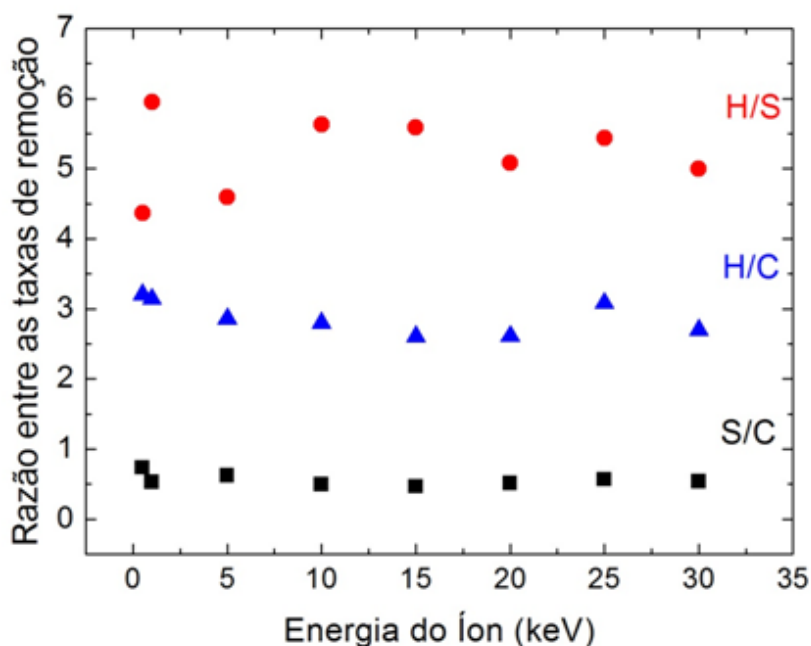


Figura 40: Razões entre as taxa de *sputtering* para diferentes elementos químicos presentes na estrutura do tiofeno, simuladas em relação à energia do íon utilizada.



A

Figura 40 mostra as razões entre as taxas de *sputtering* dos diferentes átomos que compõem a estrutura do tiofeno (H, C e S) em relação à energia de aceleração do átomo incidente, no caso o Ga. Observa-se que a razão entre as taxas de *sputtering* é praticamente constante em relação à energia para todas as razões apresentadas. Neste caso, tem-se que a remoção de átomos de H é superior às demais, atingindo valor na ordem de 5 átomos de hidrogênio para 1 átomo de enxofre e/ou 3 átomos de para 1 de carbono.

Ressalta-se que todas estas investigações realizadas através de métodos computacionais foram idealizadas simulando uma camada de 100 nm de tiofeno orientados de forma aleatória sobre um substrato de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Por este motivo, esta simulação não necessariamente deve representar os efeitos ocorridos no processo de bombardeamento, visto que, experimentalmente, estes foram realizados sobre uma estrutura de P3HT depositado via *spin coating* sobre ITO. Todavia, estes dados servem como guias para entendermos a dinâmica de interação do íon com o P3HT.

## 5.2. Análise da Semicristalinidade do P3HT ( $T_g$ e $T_m$ por DSC)

A análise por DSC foi realizada para comprovar a qualidade do P3HT, garantindo que suas propriedades físico-químicas não estejam degradadas, a partir da determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de fusão ( $T_m$ ). A

Figura 41 mostra o resultado obtido para a amostra de P3HT em uma curva de DSC tipo "exo up".

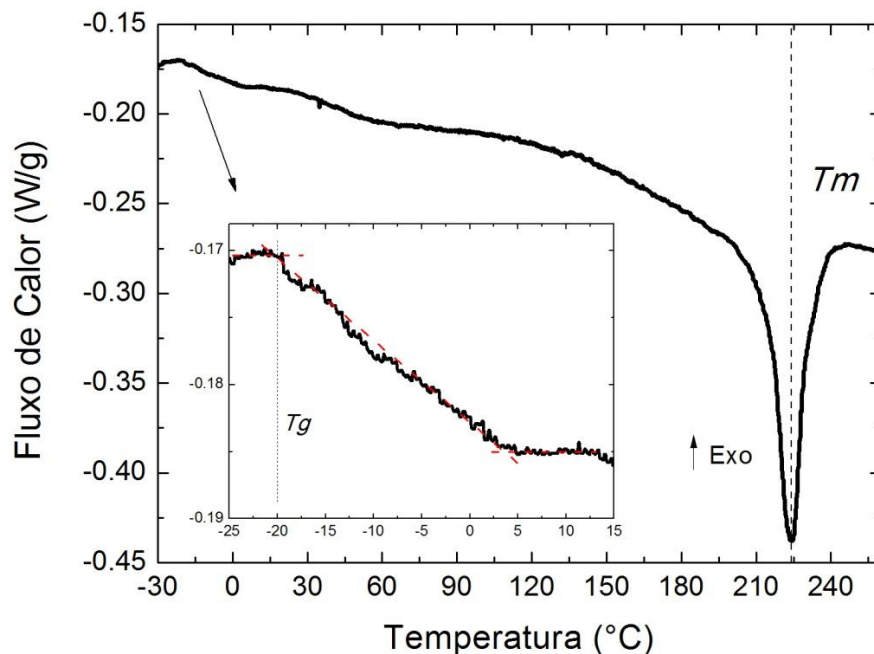


Figura 41: Fluxo de calor em relação à temperatura obtido por DSC destacando algumas transições características dos materiais semicristalinos, tais como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ).

Observam-se transições em torno de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspondendo à  $T_g$  e  $T_m$ , respectivamente. A existência do intenso pico de  $T_m$  indica que o P3HT apresenta sua propriedade de regiorregularidade, indicando a existência de um ordenamento cristalino, visto que esta transição não existiria se o material fosse totalmente amorfo. Esta verificação é de grande importância, pois estamos garantindo o uso de um material semicristalino.

Assim sendo, o P3HT utilizado na fabricação das amostras e dispositivos utilizados nesta tese não está degradado, por apresentar valores de  $T_g$  e  $T_m$  de acordo com a literatura [94] para uma configuração cristalina do tipo regiorregular (rr-P3HT).

### 5.3. Efeitos do Bombardeamento nas Propriedades Vibracionais do P3HT (Absorção por UV-Vis e Espectroscopia Raman)

Filmes finos de P3HT bombardeados com diferentes doses de  $\text{Ga}^+$ , depositados sobre Si e quartzo, foram analisados por Espectroscopia Raman e absorção por UV-Vis. Em todos os casos utiliza-se como referência uma amostra produzida semelhante às bombardeadas, à qual não foi exposta ao processo de bombardeamento.

O gráfico na Figura 42 mostra os espectros de absorção do P3HT depositados sobre quartzo para doses de  $2\text{E}12$  até  $2\text{E}16$  íons/ $\text{cm}^2$ . Os dados obtidos para o P3HT puro estão em concordância com a literatura [24, 90-92], com pico associado à transição  $\pi-\pi^*$  em torno de 517 nm.

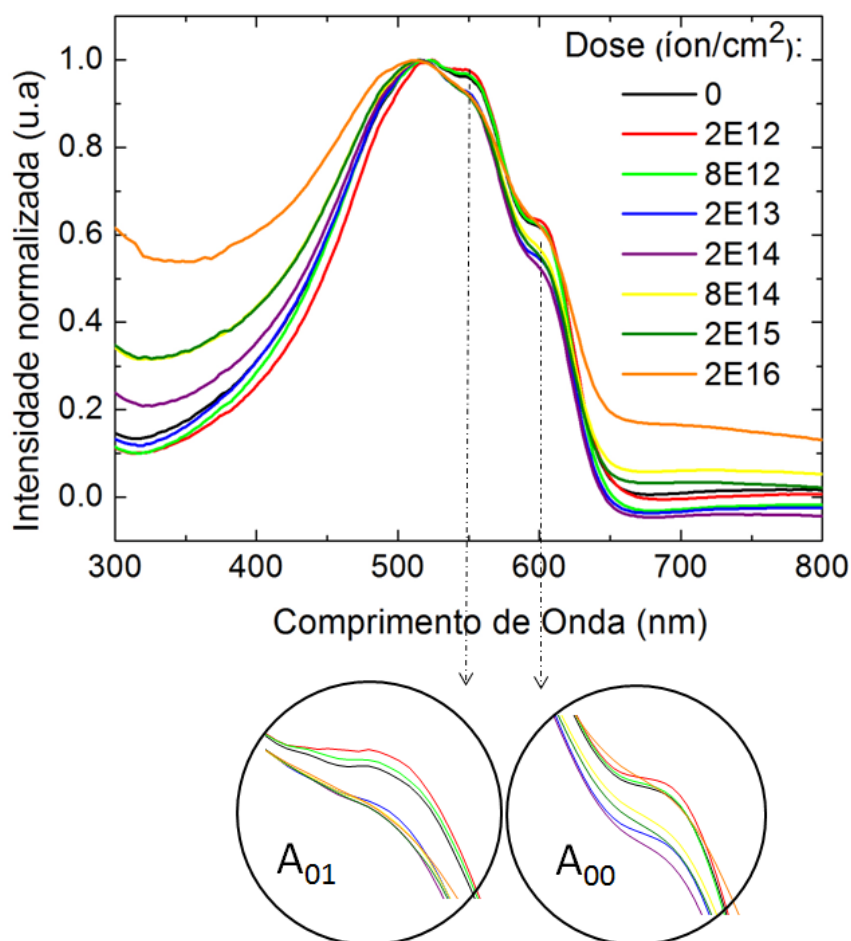


Figura 42: Espectros de absorção obtidos por UV-Vis nas amostras de P3HT puro e bombardeada com diferentes doses de íons, depositados sobre quartzo.

Destacam-se nesta figura os modos vibracionais  $A_{00}$  e  $A_{01}$  devido suas relevâncias na determinação da largura de banda excitônica.

Observou-se uma dependência das intensidades dos picos da absorção em relação à dose de bombardeamento. Normalizando os espectros em relação à transição  $\pi-\pi^*$  em 517 nm, observa-se que a partir da dose  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> há um aumento relativo da intensidade dos modos  $A_{01}$  e  $A_{00}$ , os quais estão associados às transições vibracionais assistidas por fônons. Por outro lado, não se observou nenhum deslocamento significativo dos modos de absorção. Este comportamento sugere a existência de dois regimes distintos, os quais são governados pela dose do bombardeamento.

Uma análise mais quantitativa dos resultados de absorção por UV-Vis foi realizada a partir da razão de intensidades entre os modos  $A_{00}$  e  $A_{01}$ . A Figura 43 mostra a variação da razão  $A_{00}/A_{01}$  em relação ao polímero não bombardeado, tanto para o P3HT, quanto para o F8T2.

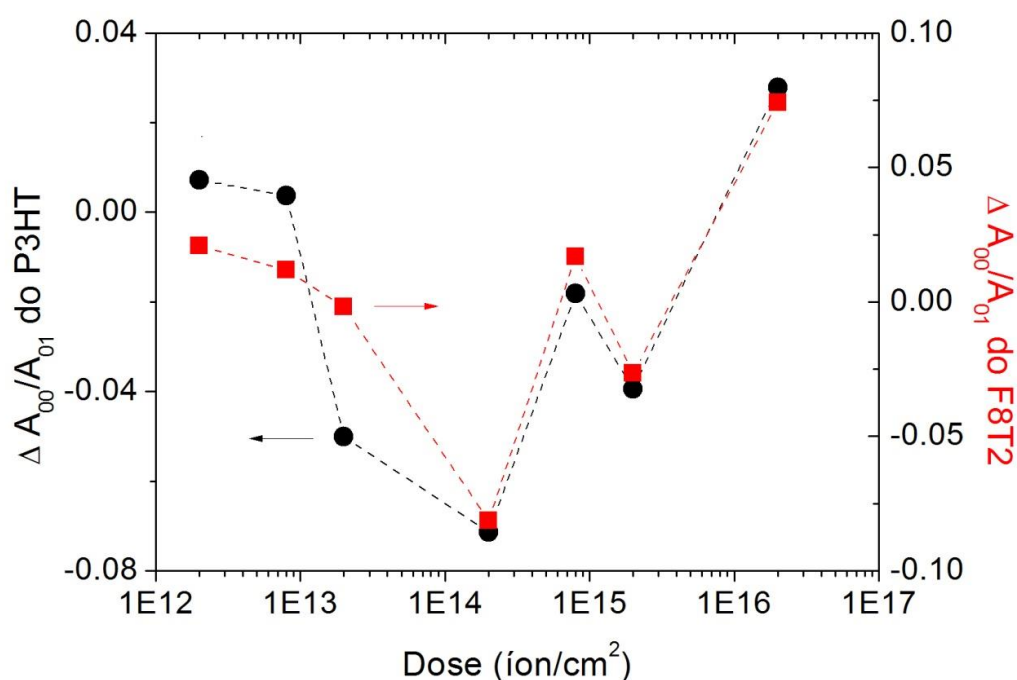


Figura 43: Variação da razão  $A_{00}/A_{01}$ , tanto para o P3HT, quanto para o F8T2, em relação às suas espécies não bombardeadas, para diferentes doses de bombardeamento utilizadas.

A existência de dois regimes (para altas e baixas doses) fica evidente neste gráfico. Neste caso, cada semiconductor orgânico (P3HT e F8T2) exibiu seu distinto comportamento para doses até  $2E14$  íons/cm<sup>2</sup>, mesmo apresentando uma diminuição na razão de intensidade para ambas as amostras. Após esta dose, o P3HT, bem como o F8T2, apresentam assinaturas idênticas, presumindo a existência de um material igual ou semelhante para ambos, formado devido ao bombardeamento com altas doses.

A Figura 44 mostra a variação da largura de banda excitônica ( $W$ ) do P3HT, em relação ao P3HT puro, para diferentes valores de dose de bombardeamento. De acordo com o modelo de desordem proposto por F. Spano [87], obtivemos para o P3HT puro  $A_{00}/A_{01} = 0.65$  e, portanto  $W = 118.6$  meV, sendo este valor compatível com a literatura [91].

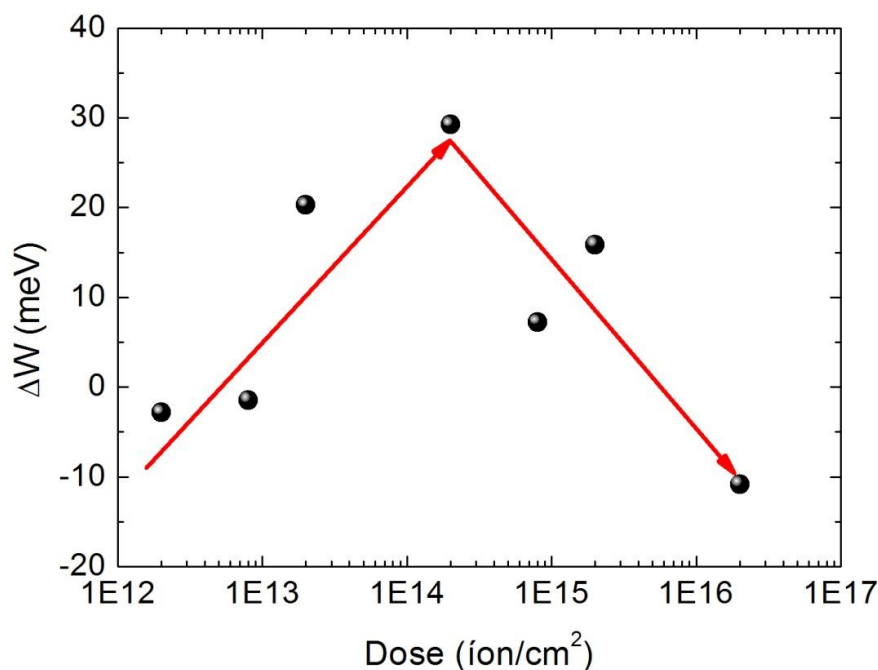


Figura 44: Variação da largura da banda excitônica, em relação à do P3HT puro, para diferentes doses de bombardeamento utilizadas.

Analisando a Figura 44, acima, observa-se que  $W$  depende da dose de íons utilizada, o que já era esperado devido à razão entre os modos  $A_{00}/A_{01}$ . Neste caso, observa-se que o valor relativo de  $W$  aumenta para baixas doses e diminui para altas, indicando a existência de diferentes regimes governados pela dose de

íons. Assim sendo, tem-se que para baixas doses ocorre uma supressão do ordenamento cristalino da camada polimérica, ao passo que para altas doses este ordenamento passa a aumentar, a partir do valor de  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>.

Resultados complementares, correspondentes à dependência das propriedades físico-químicas das camadas polimérica bombardeadas, foram obtidos a partir da técnica de Espectroscopia Raman. A Figura 45 mostra um conjunto de espectros obtidos no P3HT depositado sobre silício para diferentes doses de bombardeamento, na qual são destacados os modos de vibração em 726, 1378 e 1454 cm<sup>-1</sup> correspondente à deformação do anel de tiofeno C-S-C e aos modos de vibração tipo *stretching* do C-C e C=C, respectivamente, estando estes modos de vibração de acordo com a literatura existente. [24]. Estes modos vibracionais são os de maior relevância nesta tese pelo fato destes influenciarem na delocalização dos elétrons  $\pi$ , com consequência nas propriedades de transporte dos portadores de carga no material.

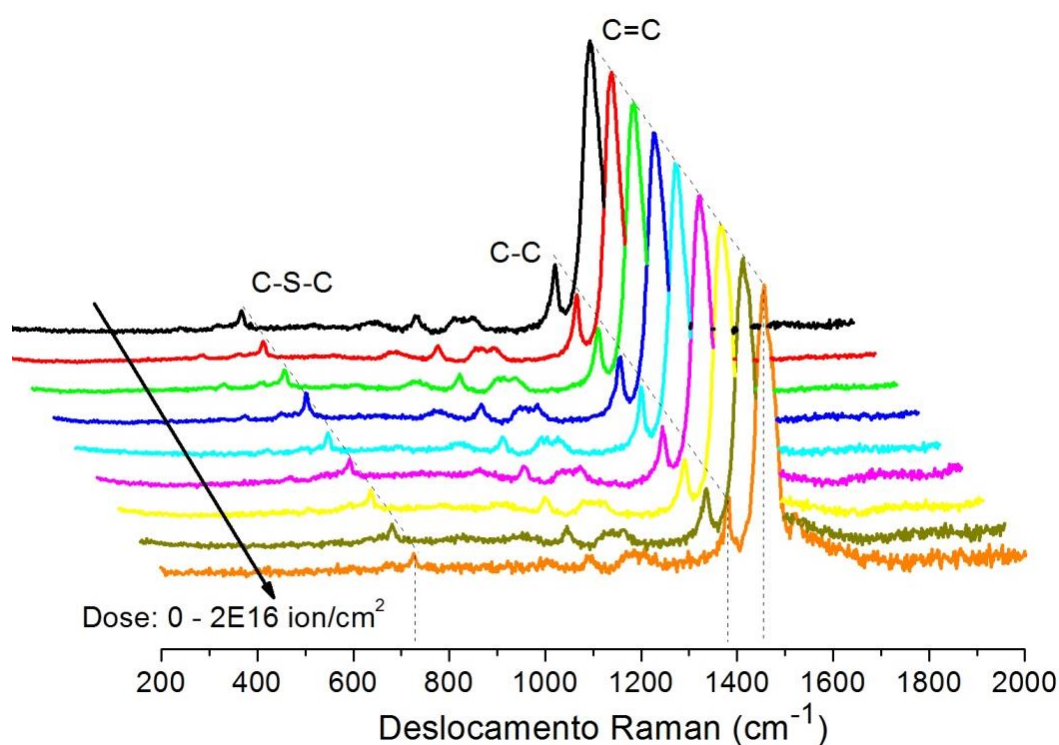


Figura 45: Espectros Raman obtidos a partir do P3HT, depositado sobre silício, submetido a diferentes doses de bombardeamento, destacando os principais modos de vibração.



O ordenamento molecular do P3HT bombardeado com íons de Ga foi investigado a partir da razão de intensidade entre C=C/C-C e do parâmetro de largura à meia altura (do inglês, *full width at half maximum* - FWHM) do modo 1449  $\text{cm}^{-1}$  associado ao *stretching* da ligação C=C. As variações da razão de intensidade C=C/C-C e da FWHM, extraídos a partir do *fitting* dos dados usando funções Lorentzianas, são mostrados na Figura 46.

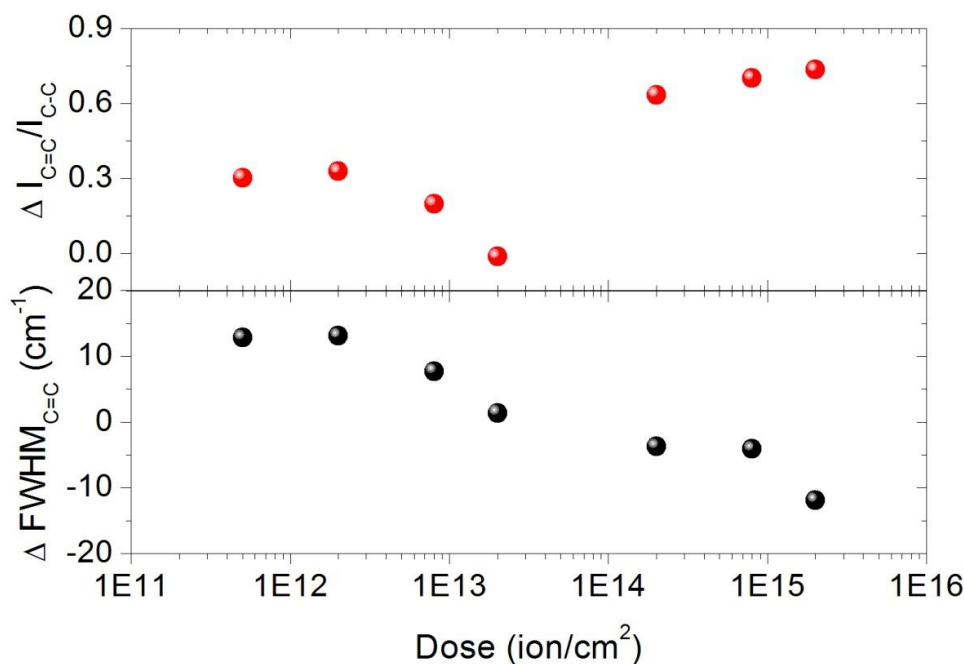


Figura 46: (Acima) Variação da razão das intensidades dos modos Raman C=C/C-C em relação à dose de bombardeamento. (Abaixo) Variação do FWHM do modo Raman associado à vibração da ligação C=C.

A partir da Figura 46 observa-se que, mesmo havendo um aumento relativo da intensidade da ligação C=C para todas as doses em relação ao material não bombardeado, há um decréscimo desta intensidade para doses até  $2\text{E}12$  íons/ $\text{cm}^2$ , indicando um aumento relativo da ligação C-C. Com o incremento da dosagem observa-se um aumento relativo gradual da intensidade da ligação C=C.

W. Tsoi e colaboradores [85] têm sugerido, a partir de um estudo detalhado sobre os modos Raman e suas correlações com o grau de ordenamento molecular, que a planaridade das cadeias de P3HT é maior quanto maior for a intensidade relativa do modo Raman associado a C-C. De forma complementar P.

Vereender e colaboradores [24] discutem que a intensidade do modo Raman associado à ligação C-C em relação a C=C é sensível à planaridade da estrutura das ligações conjugadas, que no caso representa a planaridade dos anéis de tiofeno adjacentes responsáveis pela estrutura lamelar na direção dos elétrons  $\pi$  ( $\pi$  direction).

Acredita-se que a dependência da planaridade, e consequentemente do ordenamento molecular, com a intensidade relativa associada a C-C é devida a um maior acoplamento elétron-fônon e/ou por facilitar a transferência de carga ao longo do comprimento de conjugação (-C=C-)[24], de tal forma que uma maior conformação planar das estruturas conjugadas favorece o empilhamento na direção  $\pi$  ( $\pi$ -Stacking) das cadeias poliméricas, resultando em um maior ordenamento molecular. Ou seja, estes resultados indicam que tanto para baixas, quanto para altas doses o P3HT bombardeado apresentou um decréscimo de sua planaridade e consequentemente de seu ordenamento cristalino. Essa interpretação vai de encontro com os dados obtidos por absorção por UV-Vis, a menos que o material resultante para altas doses não possa mais ser considerado P3HT. Esta interpretação faz muito mais sentido do que admitir que o P3HT ainda mantém sua estrutura semelhante à original, visto que para altas doses e utilizando um íon pesado (Ga) com alta energia de aceleração a formação de defeitos e as mudanças físico-químicas são intensas, assim como já discutido na Figura 22.

Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 46 mostram um decréscimo do valor do FWHM em relação ao valor obtido para a menor dose de bombardeamento, mesmo que para baixas doses todos os valores de FWHM sejam maiores do que o P3HT não bombardeado. Observa-se que os valores de FWHM passam a serem menores em relação ao P3HT original somente quando se analisam os dados para altas doses. Este fato junto com as outras considerações fortalece a nossa interpretação sobre a existência de outro material resultante do processo de bombardeamento em altas doses, com propriedades diferentes do P3HT. Neste caso, observa-se que a cristalinidade é aumentada, pelo fato de que valores menores de FWHM indicam um aumento do ordenamento cristalino do P3HT, assim como de outro sistema à base de carbono.

Na tentativa de esclarecer a possível formação de um material diferente para altas doses, foi realizado o procedimento de subtração de um espectro Raman

obtido para altas doses do espectro referente ao P3HT não bombardeado. A Figura 47 mostra o resultado desta subtração.

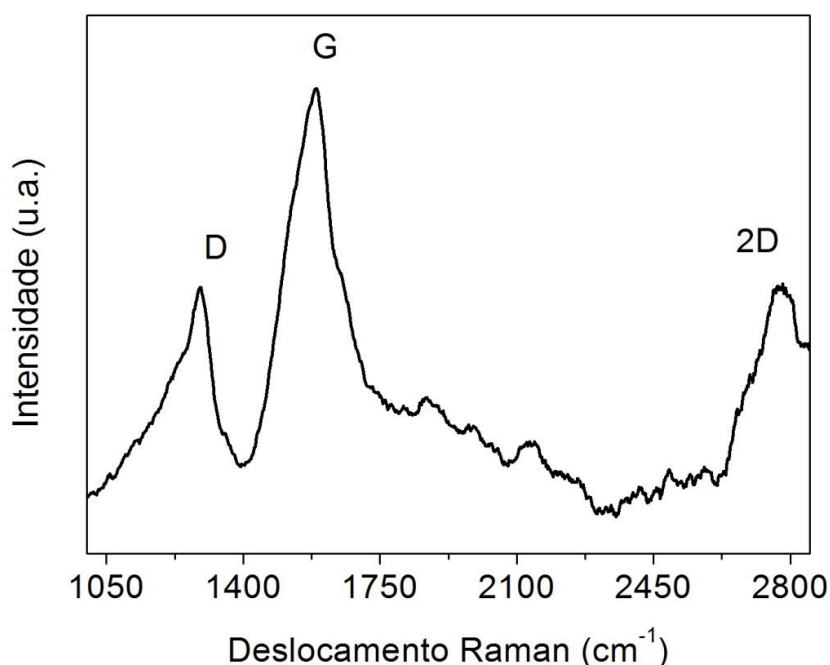


Figura 47: Espectro Raman resultante da subtração do espectro obtido no P3HT bombardeado com alta dose do espectro do P3HT não bombardeado.

Observa-se que o espectro resultante da subtração é similar ao do grafite, sendo possível distinguir as bandas D, G e 2D, acrescido de uma significativa contribuição de carbono amorfo. Assim sendo, o bombardeamento em altas doses parece induzir um processo de grafitização na região de interação do íon com o P3HT, com espessura na ordem de até 50 nm conforme simulação pelo método de Monte Carlo, fato este que explicaria os resultados mostrados até então sobre o comportamento vibracional e suas correlações com as propriedades semicristalinas do material.

#### 5.4. Efeitos do Bombardeamento no Transporte de Carga do P3HT (Mobilidade dos Portadores de Carga por CELIV)

A mobilidade dos portadores de carga dos dispositivos baseados em P3HT, os quais foram submetidos ao processo de bombardeamento iônico, foi investigada através da técnica CELIV. Esta técnica foi escolhida por ser a mais

apropriada para medir baixos valores de mobilidade em camadas orgânicas com espessuras nanométricas, conforme discutido na seção 4.2.4.

De acordo com o setup experimental da técnica CELIV, seguido pela Equação 15 a qual descreve a mobilidade dos portadores de carga a partir desta técnica, o parâmetro  $A$  refere-se à inclinação da rampa de tensão aplicada ao dispositivo. Portanto, é possível obter curvas de extração de portadores de carga variando a tensão aplicada ao dispositivo ( $V_{pp}$ ), mantendo o tempo ( $t$ ) fixo ou vice-versa.

Mantendo o tempo de rampa de tensão constante em  $30\ \mu\text{s}$ , a Figura 48 mostra um conjunto de curvas CELIV, obtidas com diferentes valores de tensão aplicada ao dispositivo (de 1 até 10  $V_{pp}$ ), as quais representam a quantidade de corrente de portadores de carga extraída da camada polimérica em função do tempo correspondente à aplicação da rampa de tensão ao dispositivo.

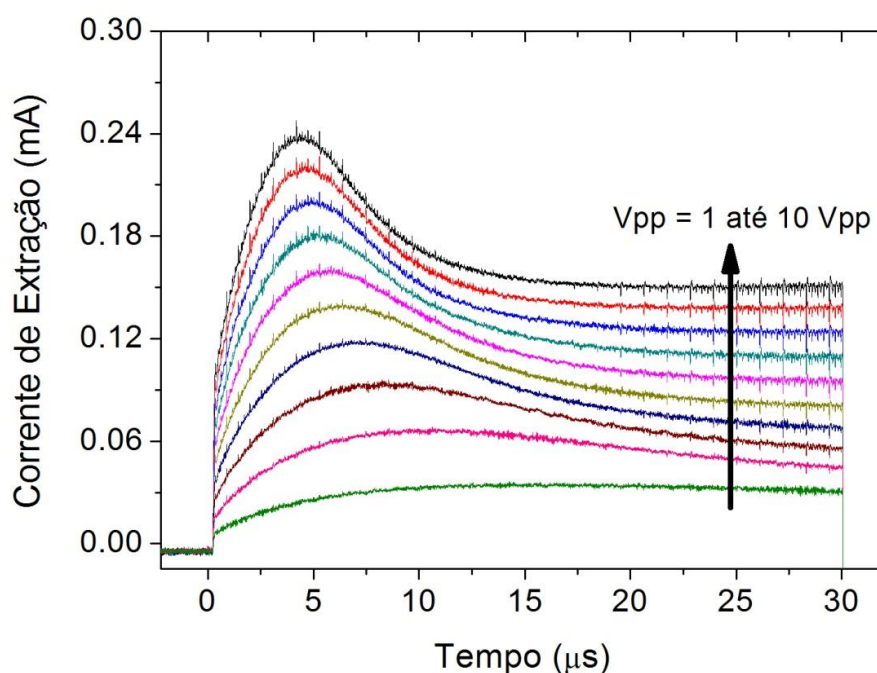


Figura 48: Curvas de extração de portadores de carga obtidas pela técnica CELIV em um dispositivo com P3HT não bombardeado, obtidas com diferentes valores de tensão aplicadas, mantendo o tempo de rampa fixo em  $30\ \mu\text{s}$ .

Observa-se que o pico de máxima extração fica mais evidente em razão do aumento da tensão aplicada ao dispositivo. Este comportamento já era esperado

devido à dependência proporcional entre o campo elétrico aplicado e a corrente de portadores extraída [83, 84]. Ao mesmo tempo, nota-se que o pico de máxima extração sofre um deslocamento para maiores valores de tempo, indicando um atraso da extração de carga para menores valores de tensão aplicada ao dispositivo.

Por outro lado, mantendo a tensão aplicada ao dispositivo constante em  $10 V_{pp}$ , a Figura 49 mostra um conjunto de curvas CELIV, obtidas com diferentes valores de tempo de duração da rampa de tensão (de 10 até 50  $\mu s$ ).

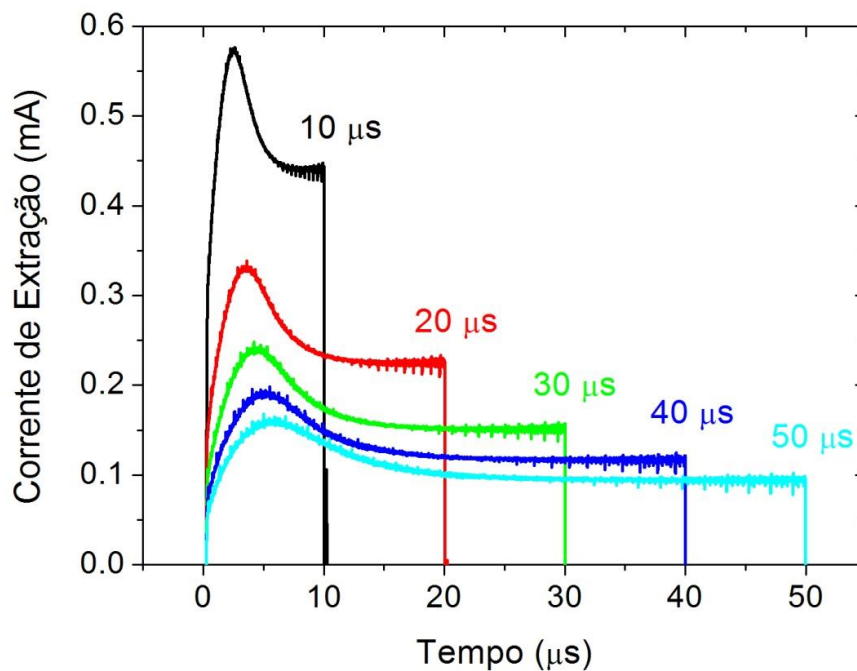


Figura 49: Curvas de extração de portadores de carga obtidas pela técnica CELIV em um dispositivo com P3HT não bombardeado, obtidas com diferentes valores de tempo de rampa, mantendo a tensão fixa em  $10 V_{pp}$ .

De forma semelhante ao caso anterior, no qual a tensão aplicada ao dispositivo é variada, o comportamento obtido na Figura 49 já era esperado devido à dependência proporcional entre o campo elétrico aplicado e a corrente de portadores extraída. Neste caso, observa-se uma maior intensidade dos portadores de carga extraídos em 10  $\mu s$ , pelo fato do campo elétrico ser aplicado em um menor intervalo de tempo e, portanto, com uma taxa mais rápida e intensa.

#### **5.4.1. Dependência da Extração dos Portadores de Carga com o Tempo de Exposição do Dispositivo ao Ambiente Oxidante**

O instante em que ocorre a máxima extração dos portadores de carga, referente ao ponto de inflexão da curva de extração por CELIV, é fundamental para a estimativa da mobilidade de portadores de carga. Este intervalo de tempo é contabilizado a partir do início da aplicação da rampa de tensão no dispositivo, independentemente do valor de tensão aplicado.

Todavia, as curvas CELIV nem sempre possuem uma fácil interpretação visual e/ou numérica do ponto de máxima extração, devido à baixa quantidade dos portadores extraídos. Por este motivo, os dispositivos são expostos ao ambiente oxidante (pressão e temperatura ambiente) após serem fabricados, para facilitar a extração de cargas mesmo sabendo que os efeitos do oxigênio nos dispositivos estão correlacionados com possíveis degradações do material polimérico e dos contatos metálicos.

A Figura 50 mostra a evolução temporal das curvas de extração de portadores de cargas em filmes de P3HT não bombardeado. Estas curvas foram obtidas mantendo as mesmas condições experimentais, mas em diferentes dias de medição. Neste mesmo gráfico também é mostrada a curva de extração de cargas para o P3HT bombardeado com  $2E14$  íons/cm<sup>2</sup> após 12 dias de fabricação.

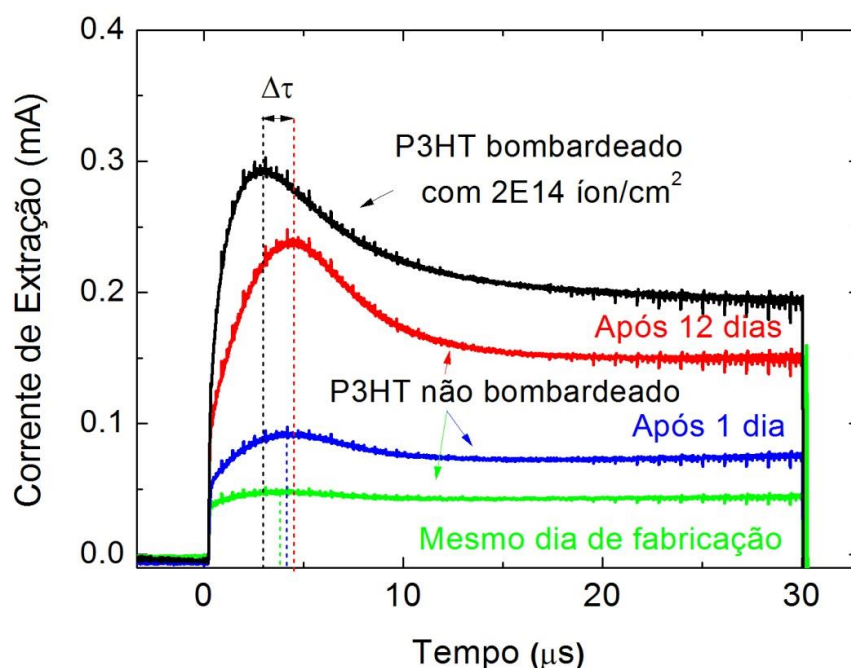


Figura 50: Aumento da intensidade da extração dos portadores de carga do dispositivo não bombardeado para diferentes dias de medição. Comparação dos picos de máxima extração dos dispositivos com P3HT puro e bombardeado, sendo ambos medidos após 12 dias de fabricação, estando expostos ao ambiente oxidante.

Nota-se que a quantidade de portadores de carga extraídos aumenta com o passar do tempo. Após 12 dias de exposição do dispositivo ao ar (temperatura de 23 °C e umidade relativa de 40% em pressão atmosférica), o ponto de inflexão da curva é mais evidente. Provavelmente deve haver um instante temporal no qual esta exposição ao ambiente oxidante não resulta em mais nenhuma modificação nas curvas de extração dos portadores de carga. Ou seja, a quantidade dos portadores de carga extraída entra em saturação. Contudo, esta possibilidade não foi investigada nesta tese.

A exposição dos dispositivos ao ambiente oxidante induz um processo de oxidação do eletrodo de alumínio (com espessura de 100nm). Quando o alumínio sofre oxidação, sua função trabalho aumenta de -4.3 eV para até -5.5 eV, dependendo do grau de oxidação [95-97]. Este aumento de valor da sua função trabalho faz com que a injeção de cargas negativas seja limitada, devido à imensa

barreira energética entre o eletrodo oxidado (de até -5.5 eV) para o LUMO do P3HT com energia próxima de 3.5 eV.

Após a oxidação do eletrodo de alumínio, as moléculas de oxigênio tendem a se difundirem em direção à camada polimérica. A partir desta difusão, M. A. S. Abdou e colaboradores [98] constataram que o oxigênio forma um complexo de transferência de cargas reversível, resultando em uma dopagem no P3HT. Isso acontece devido à alta afinidade eletrônica do  $O_2$  com a estrutura molecular do tiofeno.

Neste processo de transferência de cargas, as moléculas de oxigênio capturam um elétron do polímero, o qual era eletricamente neutro. Após esta captura, a molécula de oxigênio passa a ser  $O_2^-$ , enquanto o polímero,  $P3HT^+$ . Assim sendo, quanto mais elétrons são capturados pelas moléculas de  $O_2$ , mais buracos são criados no HOMO do P3HT e, portanto, o complexo de transferência de carga atua como um grande responsável pela geração dos portadores de carga nos dispositivos orgânicos expostos ao ar.

Dessa forma, os efeitos decorrentes da exposição do dispositivo ao ambiente oxidante (oxidação do eletrodo de alumínio e formação do complexo de transferência de carga) competem entre si. Neste caso, o primeiro acarreta na diminuição da probabilidade de injeção e consequentemente na mobilidade dos portadores de carga, enquanto o outro efeito causa um aumento da concentração de portadores de buracos no HOMO do P3HT. Estes fenômenos podem ser observados experimentalmente de acordo com a Figura 51.



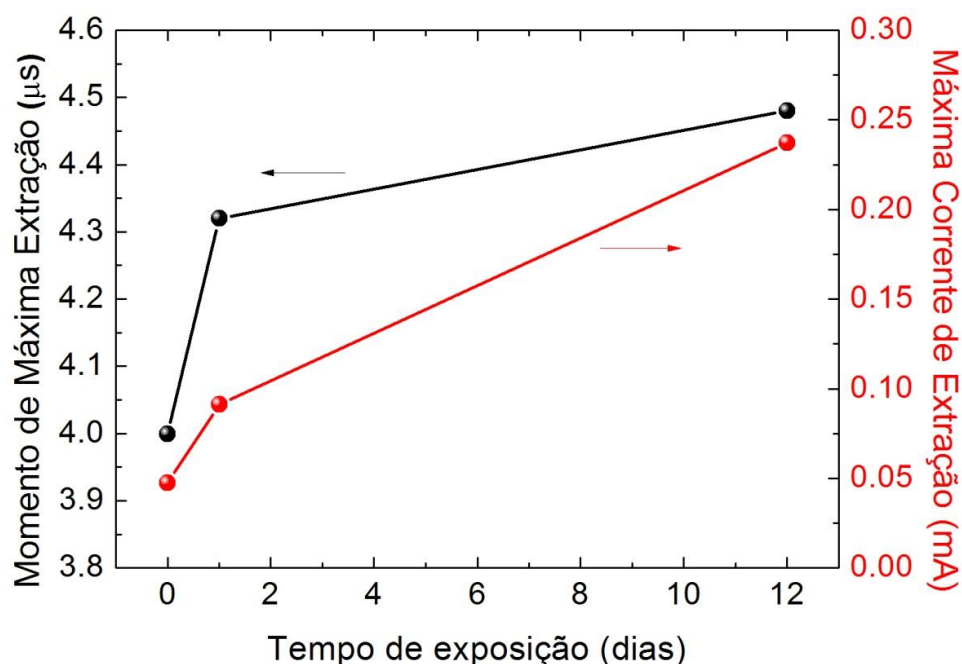


Figura 51: (Em preto) Instante temporal no qual ocorre a máxima extração dos portadores de carga em relação ao tempo de exposição do dispositivo ao ambiente oxidante. (Em vermelho) Máxima corrente de extração dos portadores de carga obtida em relação ao tempo de exposição do dispositivo ao ambiente oxidante. Todos dados foram obtidos a partir da técnica CELIV no mesmo dispositivo e para as mesmas condições experimentais.

Visto que a quantidade de cargas extraídas é diretamente proporcional à corrente de extração, observa-se que, em 12 dias, houve um incremento de corrente na ordem de 0.18 mA, correspondendo a um aumento próximo à 500 %.

Por outro lado, houve um atraso na extração dos portadores na ordem de 0.45  $\mu s$ . Visto que a mobilidade dos portadores de carga é proporcional ao inverso do quadrado do tempo necessário para ocorrer a máxima extração dos portadores de carga e levando em consideração a variação da intensidade de corrente extraída ( $\Delta j$ ), a mobilidade sofreu uma diminuição próxima à 30 %, ao longo dos 12 dias de exposição.

A partir desta análise do comportamento temporal das curvas de extração de portadores de carga obtidas pela técnica CELIV, comprova-se a degradação dos dispositivos (a partir da diminuição da mobilidade do P3HT), mesmo que o

processo de oxidação promova uma maior quantidade de extração dos portadores de carga.

Referente ao dispositivo bombardeado, o qual também permaneceu 12 dias exposto ao ambiente oxidante, observa-se que há um deslocamento ( $\Delta\tau$ ) para menores valores de tempo de extração, destacando a influência do bombardeamento iônico no comportamento da extração dos portadores de carga. Esta dependência será discutida em maiores detalhes a seguir.

#### 5.4.2. Efeitos do Bombardeamento Iônico sobre a Extração dos Portadores de Carga

A influência do bombardeamento com íons de Ga no comportamento da extração dos portadores de carga fica evidente na Figura 52. Nesta figura são plotadas as curvas de extração de portadores de carga para o P3HT puro e bombardeado, obtidas com diferentes valores de tensão aplicada ao dispositivo.

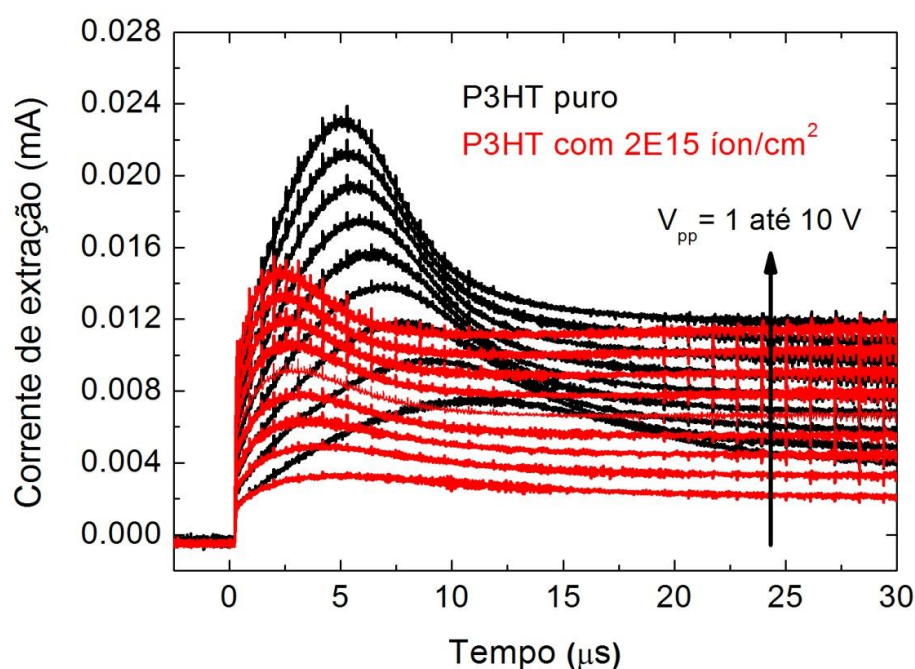


Figura 52: Curvas de extração de portadores de carga obtidas pela técnica CELIV comparando as extrações para um dispositivo com a camada polimérica com e sem exposição ao bombardeamento iônico, para diferentes valores de tensão aplicada aos dispositivos.

Observa-se na Figura 52 que o dispositivo com P3HT submetido ao bombardeamento de  $2E15$  íons/ $cm^2$  sofreu uma extração de portadores antecipada em relação ao P3HT puro, independente da tensão aplicada. Para cada dispositivo analisado, com a camada orgânica bombardeada ou não, foi estimada a mobilidade dos portadores de carga de acordo com a literatura existente [51, 83, 84]. A Figura 53 mostra a variação percentual da mobilidade dos portadores de carga para diferentes doses analisadas.

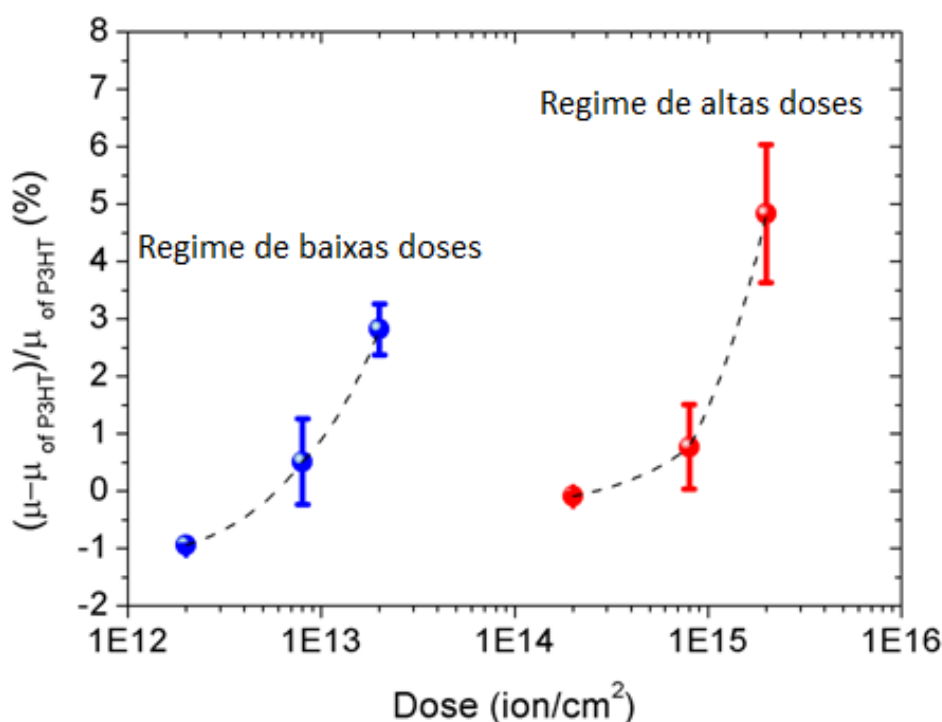


Figura 53: Variação relativa da mobilidade dos portadores de carga estimada a partir da técnica CELIV para diferentes doses de bombardeamentos aplicados às camadas poliméricas de P3HT dos dispositivos.

Assim como já investigado e discutido nas caracterizações por UV-Vis e Espectroscopia Raman, observa-se mais uma vez a formação de dois regimes de comportamento governados pela dose de bombardeamento, para baixa e alta dose. Neste gráfico a barra de erro informada refere-se ao desvio padrão da mobilidade ( $\mu$ ), obtido a partir da média aritmética das mobilidades ( $\bar{\mu}$ ) a partir de diferentes valores de tensão aplicados ao dispositivo ( $V_{pp}=1V$  até  $nV$ ), tal que:

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_{pp=1}^n \mu(v_{pp})}{n} \quad \text{Equação 26}$$

Logo,

$$u_{\mu} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{pp=1}^n (\mu_{v_{pp}} - \bar{\mu})^2} \quad \text{Equação 27}$$

Observa-se que para o bombardeamento com maior dose empregada houve um aumento de 5% no valor da mobilidade em relação ao P3HT original. Cogitamos a possibilidade destas variações nos valores da mobilidade (de até 5%) estarem dentro da incerteza associada à técnica CELIV e, portanto, não representariam a real dependência da mobilidade em relação ao bombardeamento iônico. Contudo, como será apresentado a seguir, isso não foi constatado estatisticamente, visto que a incerteza estimada à técnica CELIV é muito menor do que os valores experimentais obtidos e, portanto, os valores de mobilidade mensurados são efeitos decorrentes do processo de bombardeamento aplicado aos dispositivos.

Assim sendo, as análises do comportamento da extração dos portadores de carga e de suas respectivas mobilidades foram de fundamental importância para demonstrar que os efeitos observados previamente por técnicas espectroscópicas refletiram nas propriedades de transporte de carga dos dispositivos.

#### **5.4.3. Estimativa de Incerteza Associada à Determinação da Mobilidade de Portadores a Partir da Extração de Carga por CELIV**

A tabela 2 mostra os valores experimentais obtidos a partir de uma curva de extração de portadores de carga utilizando a técnica CELIV para um dispositivo do tipo ITO/P3HT/Al.

Tabela 2: Valores experimentais obtidos pela técnica CELIV em um dispositivo tipo ITO/P3HT/Al.

Espessura ( $d$ )	64.0 nm
Tensão aplicada à rampa ( $V_{pp}$ )	2.2 V
Duração da rampa de tensão ( $t_{pulse}$ )	40.0 $\mu$ s
Momento de máxima extração dos portadores ( $t_{max}$ )	1.76 $\mu$ s

De acordo com os parâmetros experimentais e dos resultados obtidos, a mobilidade dos portadores de carga foi estimada em  $1.42 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , estando de acordo com a literatura. [84]

De acordo com a metodologia descrita pelo "Guia para a Expressão de Incerteza de Medição - GUM" [99], a incerteza combinada  $\sigma_\mu$  é a raiz quadrada da variância associada a uma medição  $\sigma_\mu^2$ , a qual pode ser descrita por:

$$\sigma_\mu^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \mu}{\partial x_i} \right)^2 u^2 x_i \quad \text{Equação 28}$$

Logo, aplicando este formalismo para a técnica CELIV, temos que:

$$\sigma_\mu^2 = \left( \frac{\partial \mu}{\partial d} \right)^2 u^2 d + \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)^2 u^2 V + \left( \frac{\partial \mu}{\partial t_{pulse}} \right)^2 u^2 t_{pulse} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial t_{max}} \right)^2 u^2 t_{max} \quad \text{Equação 29}$$

$$\sigma_\mu^2 = \left( \frac{4}{3} \frac{dt_{pulse}}{V t_{max}^2} \right)^2 u^2 d + \left( -\frac{2}{3} \frac{d^2 t_{pulse}}{V^2 t_{max}^2} \right)^2 u^2 V + \left( \frac{2}{3} \frac{d^2}{V t_{max}^2} \right)^2 u^2 t_{rampa} \left( -\frac{4}{3} \frac{d^2 t_{pulse}}{V t_{max}^3} \right)^2 u^2 t_{max} \quad \text{Equação 30}$$

A partir os valores indicados na Tabela 2, em conjunto com as resoluções dos equipamentos utilizados nos experimentos de CELIV, podemos estimar a incerteza associada às medidas realizadas nesta técnica de caracterização.

Neste caso, o primeiro termo refere-se à incerteza associada à medição da espessura da camada orgânica através de técnica perfilométrica; o segundo termo refere-se à precisão da aplicação da tensão ao dispositivo através do gerador de tensão; o terceiro termo está associado ao atraso temporal do incremento da rampa de tensão através do gerador de tensão e finalmente o último refere-se ao atraso temporal da leitura por parte do osciloscópio.

Nestas considerações, estima-se uma incerteza associada à medição da mobilidade dos portadores de carga é de  $\sigma_{\mu} \approx 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Assim sendo, as variações observadas nos resultados apresentados anteriormente sobre as mobilidades dos portadores de cargas estão compatíveis com a incerteza estimada em nossas medições e, portanto, são variações reais com dependência no bombardeamento iônico realizado.

## **5.5. Efeitos do Bombardeamento na Morfologia e Estrutura dos Dispositivos (Microscopia Eletrônica e Técnicas Correlatas)**

Para compreender os efeitos observados até o momento as propriedades morfológicas e estruturais dos dispositivos foram investigadas a partir de técnicas de microscopia eletrônica (SEM e TEM) e por algumas espectroscopias acopladas a estas técnicas (EDS e EELS).

### **5.5.1. Análise Morfológica dos Eletrodos Utilizados**

Inicialmente são apresentados os aspectos morfológicos dos eletrodos utilizados na fabricação dos dispositivos, no caso ITO e Al. Este primeiro eletrodo foi adquirido comercialmente previamente depositado sobre vidro. No caso, o vidro atua apenas como suporte mecânico. Já o eletrodo de alumínio foi depositado utilizando a técnica de deposição induzida por feixe de elétrons, conforme descrito na seção 4.1. A análise dos eletrodos é fundamental para garantir a qualidade e a homogeneidade de suas morfologias.

Na Figura 54 mostram-se imagens das superfícies dos eletrodos obtidas por SEM utilizando energia de aceleração de 10 keV e corrente de 100 pA com detecção de elétrons secundários. Estas imagens são representativas para quaisquer regiões destes eletrodos, assim como para os demais.

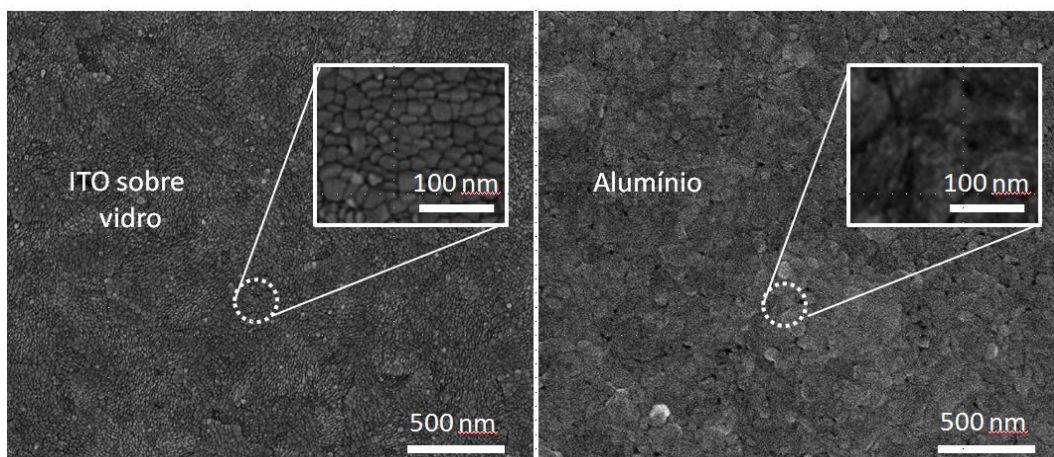


Figura 54: Imagens obtidas por SEM destacando as morfologias existentes nos eletrodos depositados e utilizados para a fabricação dos dispositivos.

Os aspectos morfológicos tais como tamanho, distribuição e homogeneidade dos grãos são representativos para os demais eletrodos utilizados. Observa-se em ambos os eletrodos que estes são formados por grãos nanométricos. Para o eletrodo de ITO constatam-se grãos na ordem de unidades até dezenas de nanômetros, enquanto para o de alumínio este tamanho chega a atingir valor de poucas centenas de nanômetros.

Essa diferença no tamanho dos grãos pode possuir várias origens, que não serão detalhadas aqui, tais como tipo de material depositado (óxido, metal,...), energia de superfície do substrato e do material a ser depositado, além da influência da técnica de deposição. Todavia, em nenhum eletrodo foi observado irregularidades ou defeitos nas deposições, tais como extensas rachaduras e/ou regiões com falha na deposição. Estas características garantem uma melhor distribuição de cargas nos eletrodos, permitindo uma grande área de interação com a camada polimérica sanduichada por estes.

### 5.5.2. Análise da Seção Transversal do Dispositivo por MEV e MET

Além da análise superficial dos eletrodos, faz-se necessário uma análise da seção transversal do dispositivo, a fim de verificar a influência do bombardeamento nas características morfológicas, estruturais, químicas e eletrônicas na camada polimérica. Neste segundo momento foi usado a mesma técnica e o mesmo instrumento utilizado para promover o bombardeamento com

íons de Ga (a técnica de microscopia de feixe duplo) para preparar uma amostra transversal à estrutura vertical do dispositivo, com espessura nanométrica, para posterior análise por SEM e TEM.

O procedimento de preparação segue uma estratégia chamada de *lift-out* [56] no qual todo o processo é realizado *in-situ* ao equipamento. A Figura 55 ilustra o processo de preparação de uma fina lamela (com espessura final na ordem de dezenas de nanômetros) a partir do dispositivo previamente caracterizado pela técnica CELIV.

Esta sequência de técnicas experimentais utilizadas para promover a caracterização dos dispositivos (primeiro CELIV, depois SEM e TEM) foi escolhida para garantir que seja analisado sempre o mesmo dispositivo, a fim de aumentar a convergência dos resultados e a interpretações obtidas.



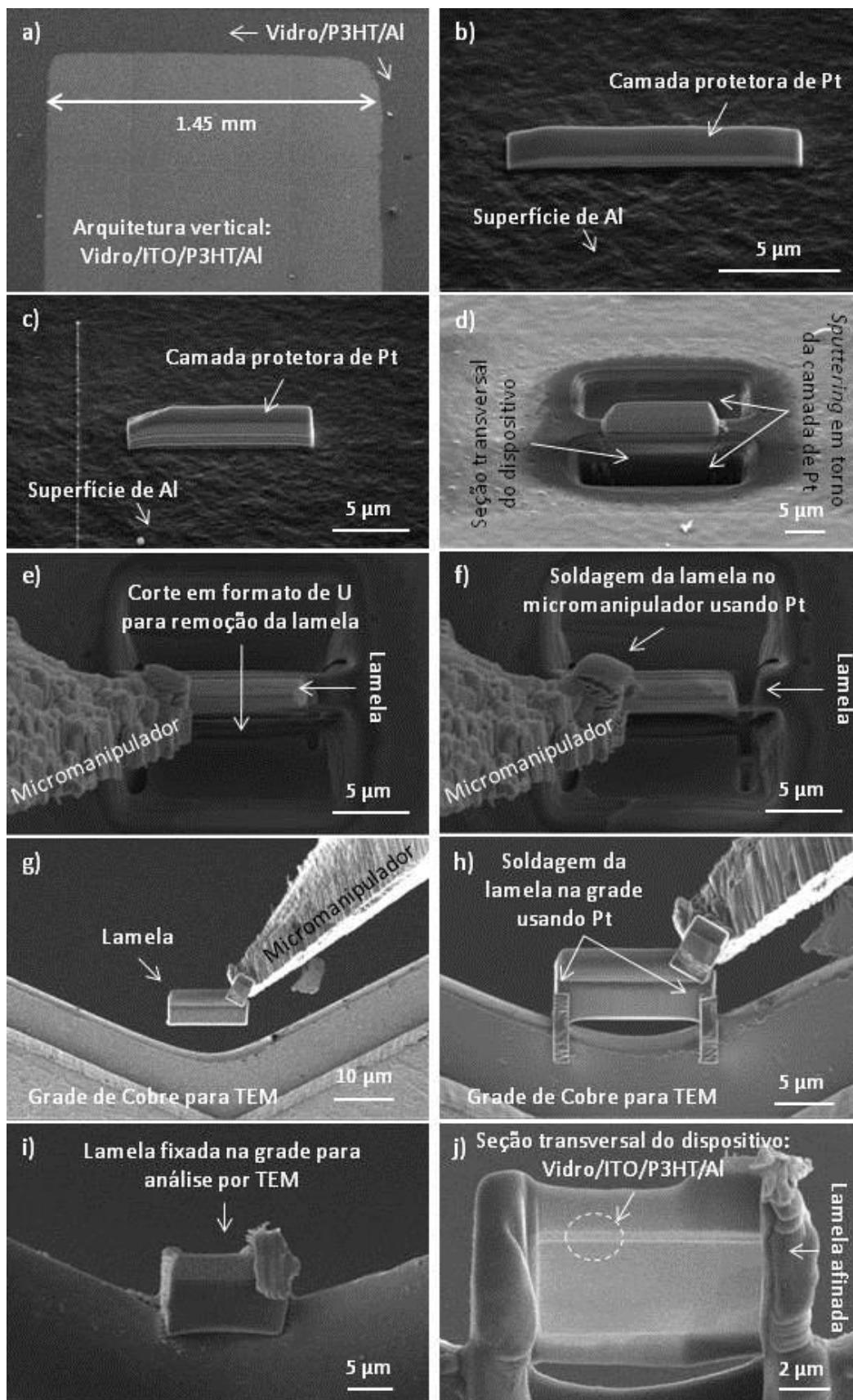


Figura 55: Preparação de uma lamela nanométrica para análise por SEM e TEM, obtida a partir do dispositivo com arquitetura vertical tipo vidro/ITO/P3HT/Al, no qual o P3HT foi submetido ao processo de bombardeamento.

O processo de *lift-out* mostrado na Figura 55, referente à preparação da lamela a partir do dispositivo, é descrito a seguir:

- (a) Inicialmente a região de interesse é localizada. No caso sobre a estrutura vertical do dispositivo Vidro/ITO/P3HT/Al;
- (b-c) É realizada uma deposição de platina (Pt) primeiramente induzida por feixe de elétrons usando 2 keV e 0.84 nA e por fim outra deposição de Pt, sobreposta à primeira, induzida por feixe de íons usando 30 keV e 0.23 nA. Esta camada de Pt atua como uma camada de sacrifício, a qual serve para proteger e garantir a integridade do material abaixo (no caso o dispositivo) contra a intensa interação do feixe de íons que ocorrerá na sequência;
- (d) Remoção do material (*sputtering*) ao redor da platina, para formação das trincheiras, utilizando feixe de íons com 30 keV e 0.43 nA. Para materiais inorgânicos, silício, por exemplo, geralmente utiliza-se correntes de 2 até 9 nA. Todavia, esta baixa corrente utilizada foi escolhida para garantir a integridade da camada polimérica;
- (e-f) Corte na base e nas laterais da lamela em formato de "U", para soltá-la do dispositivo, utilizando 30 keV e 0.23 nA. Neste momento a amostra fica presa apenas a uma pequena região superficial do dispositivo, a qual será removida posteriormente. O micromanipulador é aproximado mecanicamente à amostra. A fixação do micromanipulador à amostra ocorre através da deposição de Pt induzida por feixe de íons a 30 keV e 0.23 nA. Por fim, a remoção completa da lamela do dispositivo também foi realizada utilizando 30 keV e 0.23 nA;
- (g-h) Aproximação da lamela à grade de cobre, específica para ser inserida no TEM. A fixação da amostra à grade foi realizada usando uma deposição de Pt induzida por íons utilizando 30 keV e 0.23 nA. Este tipo de fixação (duas soldas verticais na lamela) foi escolhida por formar um caminho dissipativo de calor e de carga elétrica para o porta-amostra e, conseqüentemente, para o estágio do equipamento. Neste caso, a camada orgânica ficou sanduichada pelos eletrodos (condutores térmicos e elétricos), os quais ficaram em contato direto com a deposição de platina

(também condutora térmica e elétrica). Este percurso permite o escoamento térmico e elétrico para a grade, reduzindo a probabilidade de danos à camada polimérica, além de minimizar os efeitos de carga decorrente da presença de vidro na lamela. Além disso, este método de fixação é mecanicamente estável, pois minimiza a possibilidade da amostra inclinar ou torcer para qualquer direção durante o processo de afinamento da mesma;

- (i-j) Após a fixação da amostra à grade, esta foi submetida a um sequencial processo de afinamento em ambos os lados, a fim de obter uma lamela com a menor espessura possível, tornando-a praticamente transparente ao feixe de elétrons a 300 keV (energia de aceleração dos elétrons utilizada no TEM). Esta condição é ideal para análise por TEM em alta resolução (HRTEM), visto que a espessura da amostra influencia na quantidade de interações e espalhamentos do feixe de elétrons ao atravessar a amostra na técnica de TEM. Este processo de afinamento foi realizado utilizando 30 keV com 0.43 nA, 0.23 nA e 80 pA, sequencialmente. As correntes decrescentes foram escolhidas de acordo com a espessura da lamela, visto que quanto menor for a espessura, menor deverá ser a corrente utilizada para não degradar ou até mesmo destruir a amostra;
- Por fim, a amostra foi polida variando a energia do feixe de íons de 30 keV para até 500 eV. Nesta última energia foi utilizada uma corrente de 13 pA. Este processo de polimento é realizado para remover possíveis materiais contaminantes adsorvidos e/ou amorfos em ambos os lados da lamela. [56] Durante e após este procedimento nenhuma imagem foi obtida para não induzir deposição de contaminantes a partir da incidência do feixe de elétrons à amostra.

Durante os procedimentos (i-j), acima descritos, foi adquirida uma imagem por SEM (com energia de 10 keV e 100 pA, com detecção de elétrons secundários), para analisar a aderência entre as camadas e suas respectivas espessuras, conforme é mostrada na Figura 56. Após o procedimento de preparação da lamela, pela técnica de microscopia de feixe duplo, a grade contendo a amostra foi cuidadosamente transferida para o microscópio eletrônico de transmissão, o qual opera em 300 keV.

Durante a análise por TEM, foi utilizada a técnica EDS com o feixe de elétrons operando no modo STEM. Apenas para relembrar o que já foi discutido previamente sobre este modo, neste o microscópio eletrônico de transmissão passa a operar no modo varredura, onde a sonda (feixe de elétrons com diâmetro de até 0.8 Å) varre todo o quadro de imagem. Desta forma, permitindo uma varredura controlada do feixe de elétrons com alta resolução espacial sobre a amostra, foi realizada uma análise elementar por EDS a partir da varredura do feixe de elétrons linearmente de forma perpendicular à seção transversal do dispositivo. Este tipo de análise é conhecido como perfil de EDS (*EDS profile*) [65].

A Figura 56 mostra a seção transversal do dispositivo bombardeado com  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> obtida por diferentes técnicas de microscopia eletrônica (SEM e TEM), assim como uma análise elementar obtida por EDS com o feixe de elétrons operando no modo STEM.

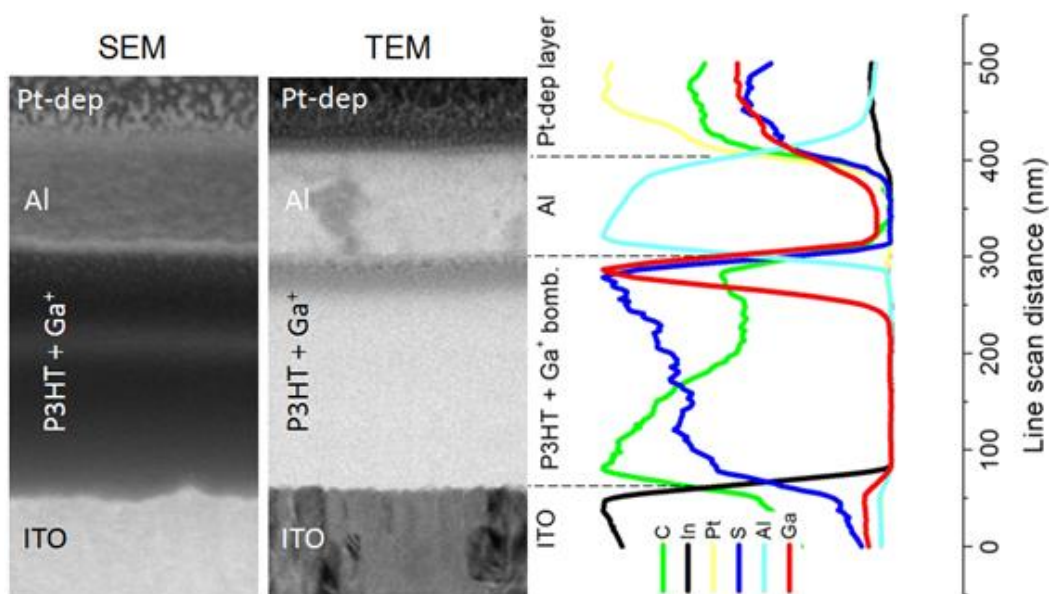


Figura 56: Imagens da seção transversal do dispositivo bombardeado obtidas por SEM e TEM respectivamente, destacando as camadas depositadas para a fabricação dos dispositivos. Análise elementar obtida por EDS, utilizando a modo STEM, no qual foi possível identificar as diferentes camadas depositadas a partir da detecção de elementos químicos típicos presentes em cada camada do dispositivo.

Tanto em imagens obtidas por SEM, quanto por TEM, notam-se a aderência e a homogeneidade de espessura dos filmes depositados. Enquanto na imagem adquirida por SEM prevalece a informação topográfica da seção transversal das camadas, observa-se por TEM que o eletrodo de ITO e o de Al apresentam contrastes de difração, devido ao caráter policristalino do material, ao passo que o contraste de massa/espessura é predominante na camada polimérica.

Além da identificação de cada camada do dispositivo através dos contrastes observados nas imagens por SEM e TEM, a análise química de cada região da amostra é fundamental para identificar a localização dos átomos de Ga, após estes serem inseridos sobre a camada polimérica. Neste caso, esta caracterização foi realizada através da análise em seção transversal do dispositivo usando a técnica de EDS. Esta análise foi realizada adquirindo uma série de espectros de EDS. Neste caso, cada espectro é obtido individualmente em cada ponto ao longo de uma linha vertical no qual o feixe de elétrons percorre a amostra transversalmente às camadas do dispositivo. O eletrodo de ITO foi identificado a partir do sinal do elemento índio (In) e o P3HT através do sinal do carbono (C) e do enxofre (S).

Destaca-se neste perfil de EDS a existência de uma grande concentração do elemento gálio (Ga) logo abaixo da superfície de P3HT, resultando em um sutil contraste como pode ser observado na imagem por TEM da mesma figura. Esta concentração é decorrente do processo de bombardeamento, o qual foi realizado antes da deposição do eletrodo de Al. Nota-se que a concentração de Ga está limitada aproximadamente em uma região de até 50 nm. Este valor de penetração observado experimentalmente em imagem por TEM e através de EDS está de acordo com os dados de simulação computacional utilizando o software SRIM, baseado no método de Monte Carlo para sucessivas interações [74-76].

Desta forma, acredita-se que todas as modificações físico-químicas induzidas pelo bombardeamento com íons de Ga ocorreram dentro desta espessura, enquanto o restante do P3HT manteve sua estrutura inalterada. Estas interpretações estão sustentadas nas imagens obtidas por STEM/BF mostradas na Figura 57, nas quais foi possível distinguir a região bombardeada da não bombardeada.

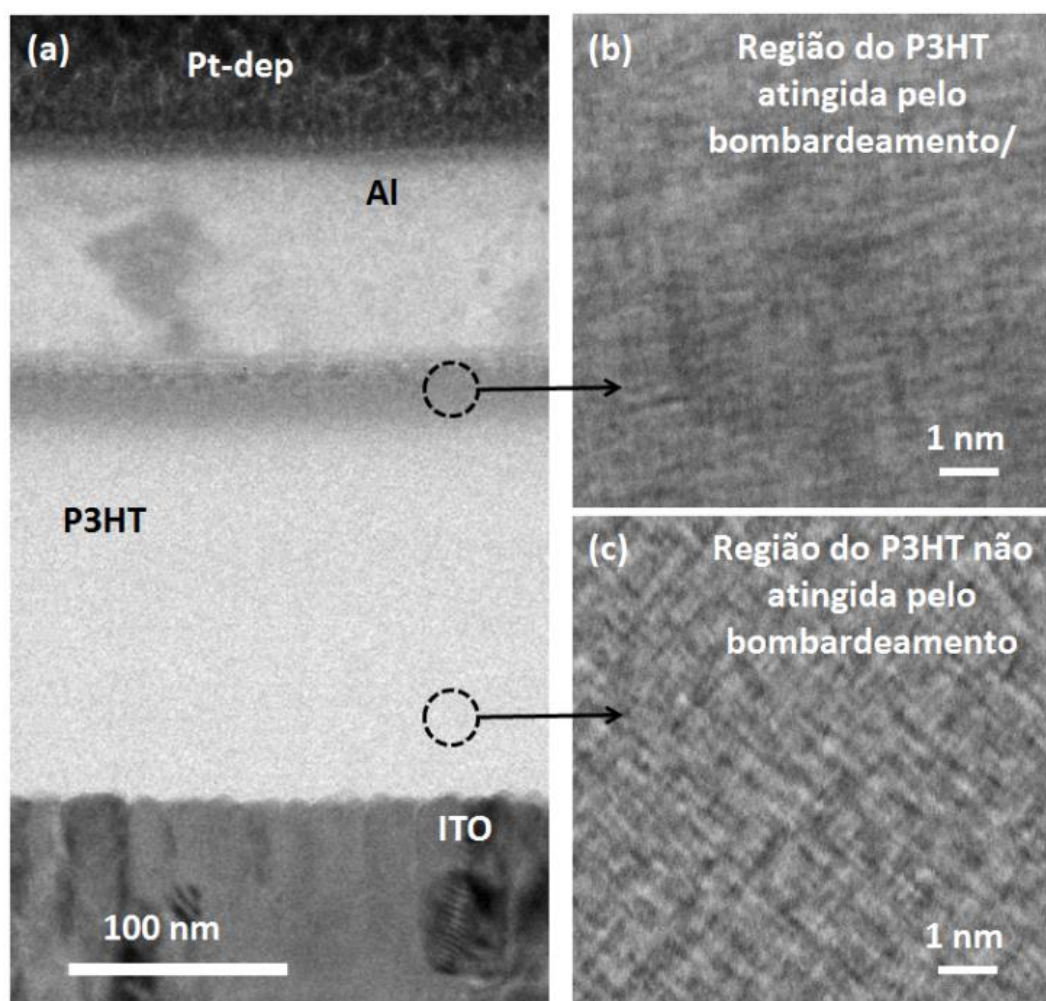


Figura 57: (a) Imagem obtida por TEM destacando as diferentes camadas as quais compõem o dispositivo fabricado - ITO/P3HT/Al. (b-c) Imagens obtidas por STEM, no modo *bright field*, na região do P3HT bombardeado e na região não atingida pelo bombardeamento.

Comparando as Figura 57b e Figura 57c observam-se as distintas microestruturas, devido ao processo de bombardeamento no qual P3HT foi submetido. Enquanto a região que não foi atingida pelo bombardeamento apresentou uma estrutura significativamente organizada, a região atingida pelo bombardeamento com íons apresentou uma estrutura mais aleatória e com menor intensidade de contraste entre as moléculas existentes. Estas distinções podem ser explicadas a partir dos sucessíveis processos de modificações da estrutura polimérica original (desde simples processos de *degassing* até a formação de extensos clusters de carbono) em decorrência da troca energética ocorrida durante o processo de bombardeamento, conforme discutido por V.N. Popok [59, 60].



A integralidade da estrutura do P3HT no volume abaixo da região atingida pelo bombardeamento é constatada na Figura 58a. Esta figura é composta por uma imagem obtida por STEM, na qual é possível observar a formação de uma estrutura molecular muito bem organizada, justificando a propriedade regiorregular do P3HT.

A partir da interpretação de que o P3HT apresenta uma estrutura molecular muito bem organizada, faz-se importante destacar alguns pontos de vista geralmente característicos de microscopistas ou usuários destas técnicas. Em relação a um material monocristalino inorgânico, por exemplo, Si ou ligas metálica, Figura 58a apresenta uma configuração de um material desordenado. Contudo, estamos investigando sistemas poliméricos, no qual mesmo no estado da arte, jamais atingirá uma cristalinidade de 100%. Por este motivo, a estrutura apresentada na Figura 58a é considerada orientada molecularmente, sendo esta até mesmo chamado de estrutura semicristalina orgânica.

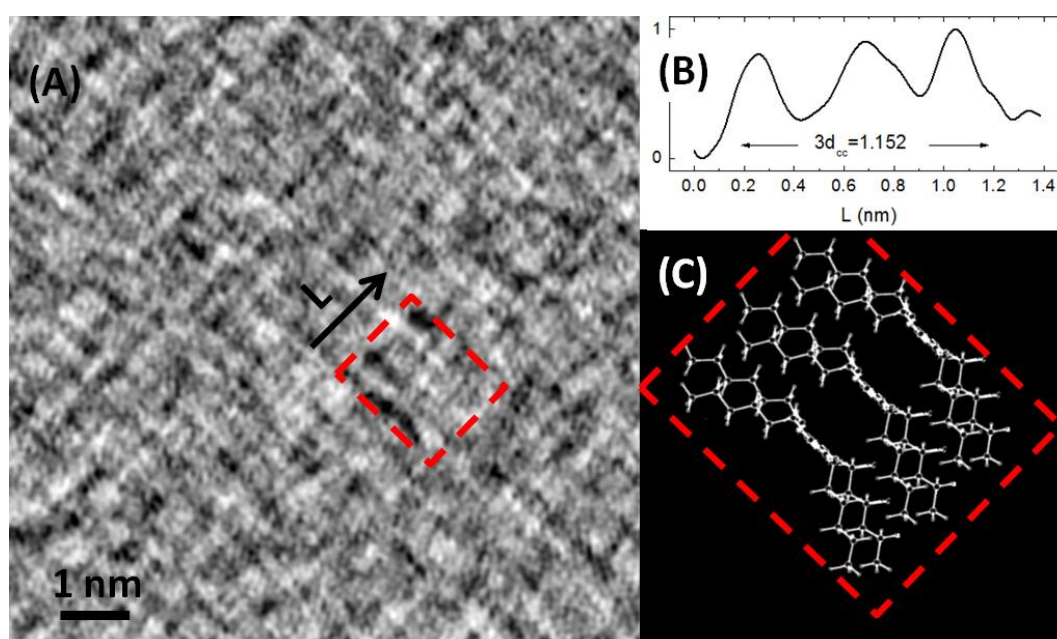


Figura 58: (a) Imagem obtida por STEM mostrando a organização das moléculas de P3HT na região não atingida pelo bombardeamento. Nesta mesma imagem foi selecionada uma região para medir um perfil de intensidade de escala de cinza ao longo da direção  $L$ . (b) Perfil de intensidade de escala de cinza identificando 3 estruturas individuais. (c) Representação ilustrativa da disposição intra e intermolecular do P3HT, de acordo com as imagens (b) e (c).

A fim de confirmar se o que estamos observando na Figura 58a é realmente a estrutura molecular do P3HT, nesta mesma imagem foi selecionada uma região, da qual foi medido um perfil de intensidade em escala de cinza no sentido de "L", utilizando o software livre ImageJA 1.45b, perpendicularmente aos possíveis empilhamentos dos anéis de tiofeno ( *$\pi$  stacking direction*).

A Figura 58b mostra o perfil de intensidade obtido ao longo de 1.4 nm. Observa-se neste perfil de intensidade, juntamente com a imagem de STEM, que este foi mensurado sobre 3 estruturas individuais, de tal forma que  $3d = 1.152$  nm. Assim sendo  $d$  mede 0.384 nm (3.84 Å), sendo este valor correspondente à distância entre os anéis adjacentes de tiofeno, em concordância com dados simulados e obtidos experimentalmente por DRX [30, 31]. Por fim, a Figura 58c ilustra a possível disposição semicristalina das cadeias intra e intermoleculares do P3HT naquela região mensurada.

A partir dos resultados de microscopia eletrônica apresentados confirmou-se a formação de uma microestrutura diferente do P3HT original, devido ao processo de bombardeamento. Estas modificações microestruturais tendem a serem as responsáveis pelos distintos resultados obtidos (tais como, eletrônicos, vibracionais e elétricos), sendo regidos pela dose de bombardeamento aplicada, conforme discutido previamente ao longo desde capítulo.

Através da técnica de espectroscopia Raman foi observado a formação de uma estrutura tipo grafítica a partir da localização das bandas G, D e 2G conforme a Figura 47. Todavia esta técnica é limitada em fornecer maiores informações de onde este comportamento grafítico é originado, principalmente devido à baixa resolução espacial da técnica e pelo fato da medida ter sido realizada perpendicularmente à camada orgânica bombardeada. Por estes motivos, a técnica EELS foi explorada na tentativa de identificar eletrônica e espacialmente a formação desta nova estrutura.

A Figura 59 mostra três distintos espectros EELS, adquiridos a partir da borda K do carbono. Estes espectros foram normalizados e compreendem o intervalo de energia entre 282 e 312 eV.



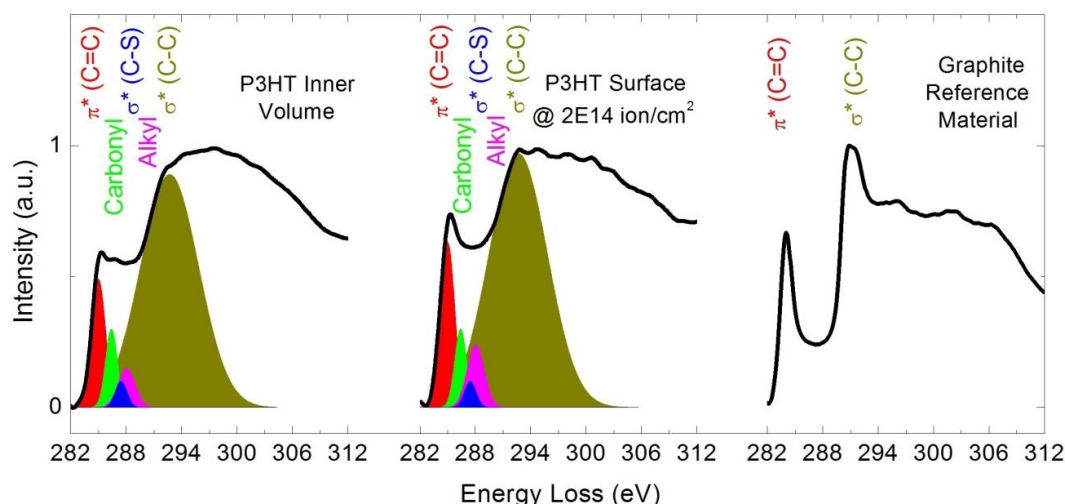


Figura 59: (Da esquerda para a direita) Espectro EELS obtido na região não atingida pelo bombardeamento; Espectro obtido na região atingida pelo bombardeamento e Espectro EELS de referencia para o grafite. Nos dois primeiros espectros são apresentadas suas deconvoluções para diferentes estruturas e grupos funcionais presentes no P3HT.

O espectro da esquerda foi obtido em uma região do P3HT não atingida pelo bombardeamento iônico, ou seja, em um volume com a estrutura semicristalina original do P3HT depositado. Já o gráfico do centro foi obtido na região atingida pelo bombardeamento. E por fim, o último gráfico mostra o espectro EELS de um grafite, usado como dados de referência para este material.

Comparando os espectros do P3HT da região não bombardeada e do grafite notas-se que a região bombardeada possui uma tendência ao comportamento gráfitico, indo ao encontro dos dados obtidos através da técnica de espectroscopia Raman. Esta tendência foi comprovada através dos *fitting* gerados a partir de funções gaussianas, usando o software PeakFit v4.06. Neste caso, o FWHM de cada pico identificado foi mantido constante para ambas as regiões analisadas, a fim de manter uma convergência dos resultados a serem interpretados.

Foram identificados 5 mecanismos de perdas de energia:  $\pi^*(C=C)$ ,  $\sigma^*(C-C)$ ,  $\sigma^*(C-S)$ , carbonílica (*carbonyl*) e alquílica (*alkyl*).

Referente às ligações  $\pi^*(C=C)$ ,  $\sigma^*(C-C)$ ,  $\sigma^*(C-S)$ , estas são típicas ao longo do comprimento de conjugação presentes no anel heterocíclico de tiofeno. O comportamento alquílico tem origem na ramificação do tiofeno, responsável pela

formação do mero 3HT (3-Hexiltiofeno). Já o comportamento carbonílico, caracterizado pela presença de oxigênio ligado ao carbono, pode ter tido origem do processo de exposição do dispositivo ao ambiente oxidante para promover um aumento da extração dos portadores de carga.

Uma análise semiquantitativa destas deconvoluções mostra que tanto as ligações C=C, quanto as C-C aumentaram de intensidade, ao passo que a cadeia alquílica diminuiu na região atingida pelo bombardeamento, em relação à estrutura do P3HT original.

Por outro lado, não se observa nenhuma mudança significativa na intensidade do pico associado à  $\sigma^*(\text{C-S})$ , sugerindo que ainda há praticamente as mesmas ligações C-S, ou seja, a mesma quantidade de átomos de S ligados ao C. Esta interpretação é fundamentada pela baixa taxa de remoção do S em relação ao C, conforme simulado e discutido neste capítulo. De forma similar, também não se observa nenhuma mudança significativa na intensidade do pico associado à ligação carbonílica, independente da região analisada. Isso comprova o fato do oxigênio ter se difundido ao longo de todo o polímero através do contato de Al, principalmente por estes apresentarem espessuras na ordem de poucas centenas de nanômetros.

Desta forma, as técnicas de microscopia eletrônica foram fundamentais para compreender os efeitos decorrentes do bombardeamento iônico sobre o P3HT, principalmente devido às modificações morfológicas e estruturais da região bombardeada. As técnicas espectroscópicas acopladas aos microscópios foram importantes para identificar o tipo de material resultante da interação do íon com o polímero. Destacam-se neste caso os espectros obtidos por EELS, os quais foram decisivos para identificar o processo de grafitação, em conjunto com os dados obtidos por espectroscopia Raman.

## 5.6. Fabricação de Eletrodos Interdigitados

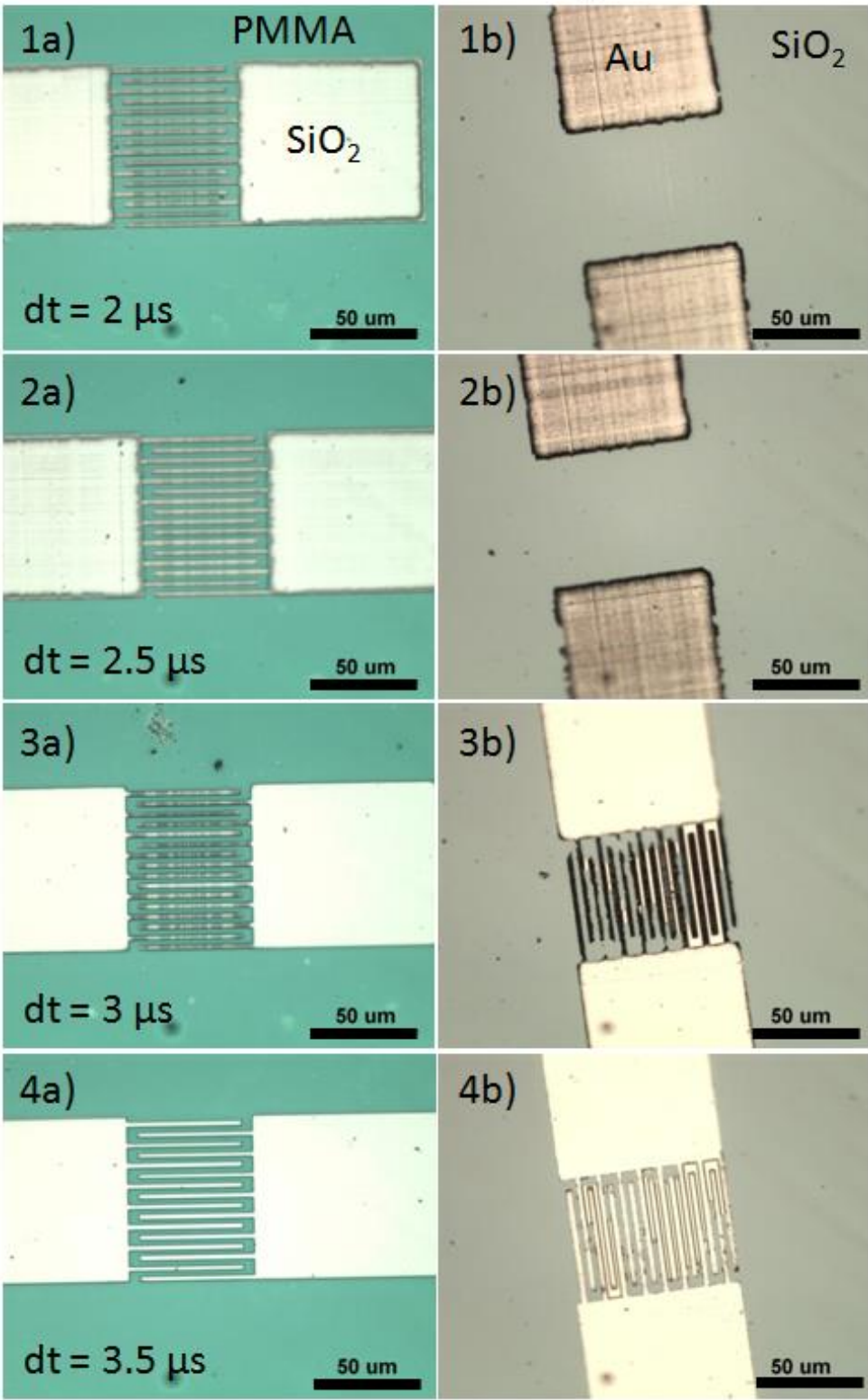
Os resultados a seguir referem-se à fabricação dos eletrodos interdigitados de Au/Cr sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , a partir da técnica de litografia por feixe de elétrons.

A Figura 60 mostra a sequência de diversas litografias realizadas para determinar a melhor dose de bombardeamento de elétrons, capaz de resolver espacialmente as interdigitações. Neste caso, são mostradas imagens desde a etapa

de revelação da região exposta à radiação, quanto à de deposição metálica e remoção dos materiais excedentes através do método de *lift-off*.

Revelação do PMMA

Deposição de Au  
Remoção do PMMA



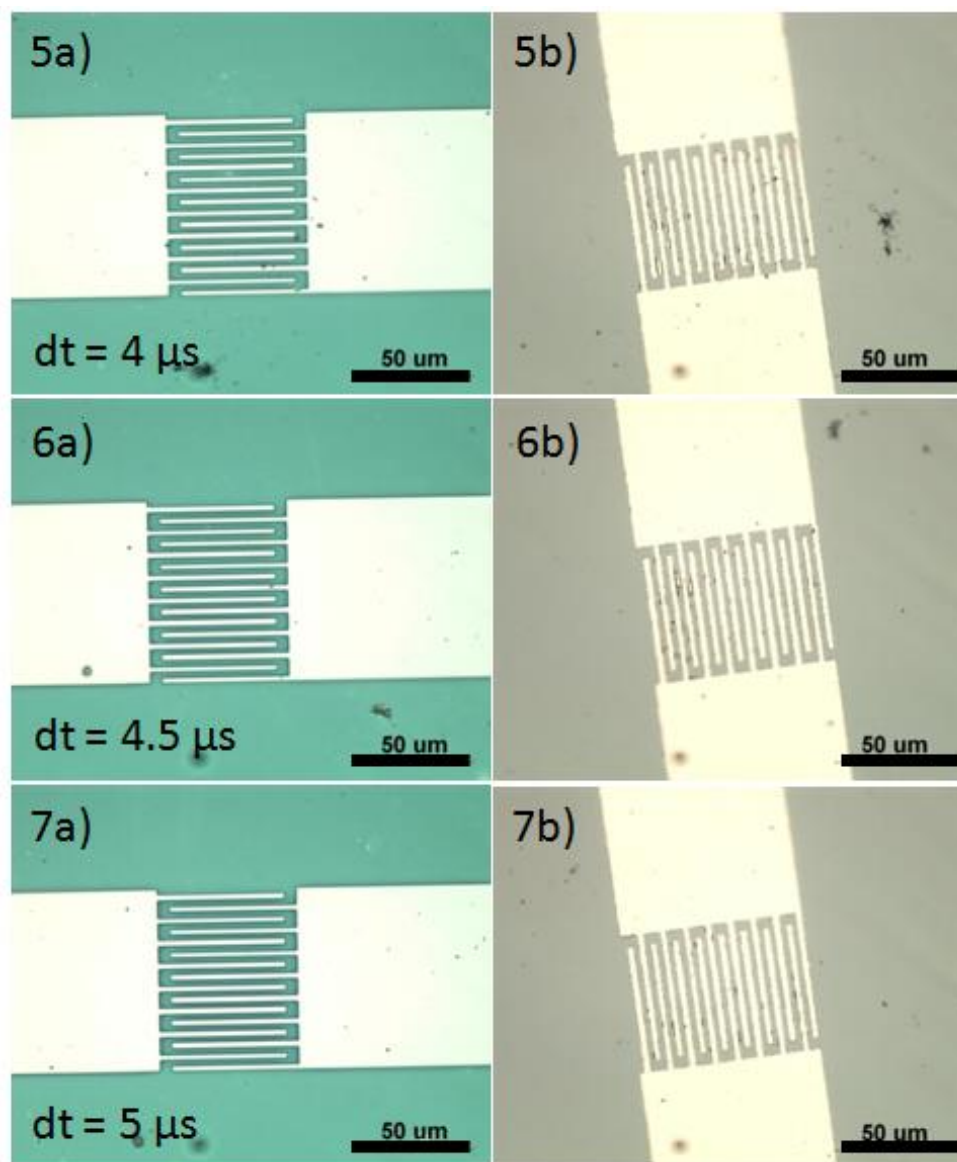


Figura 60: Testes da dose de elétrons adequada para a fabricação dos eletrodos interdigitados em escala micrométrica: (a) após processo de revelação do PMMA exposto à radiação e (b) após processo de *lift-off* para remoção do PMMA e do filme metálico excedente.

No conjunto de imagens mostradas na Figura 60, a coluna da esquerda refere-se à etapa de revelação do PMMA exposto ao feixe de elétrons, enquanto as imagens da coluna à direita mostram o resultado final do processo de *lift-off* para diferentes doses de bombardeamento. Observa-se que gradualmente, das doses mais baixas para as mais altas, o processo de litografia passou a ser mais eficaz. Isso porque para baixas doses o PMMA não foi completamente exposto ao bombardeamento, ao passo que para doses mais altas a exposição foi completa e

não ocorreu uma super dosagem, capaz de borrar as interdigitações, criando situações de curto-circuito entre elas.

A

Figura 61 mostra o eletrodo interdigitado fabricado em escala milimétrica. Destaca-se neste caso a integralidade dos extensos eletrodos, os quais comprova que nosso método litográfico é eficiente. Devido à razão entre as dimensões de cada interdigitação, de comprimento ( $L$ ) 1.92 mm e espessura ( $W$ ) 20  $\mu\text{m}$ , defini-se um fator o qual é responsável pela amplificação da corrente entre dreno (*drain*) e fonte (*source*) do transistor. Neste caso este fator corresponde a 4000, o que é um valor alto para a ciência básica, mais ainda relativamente baixa frente à tecnologia da nanoeletrônica comercial.

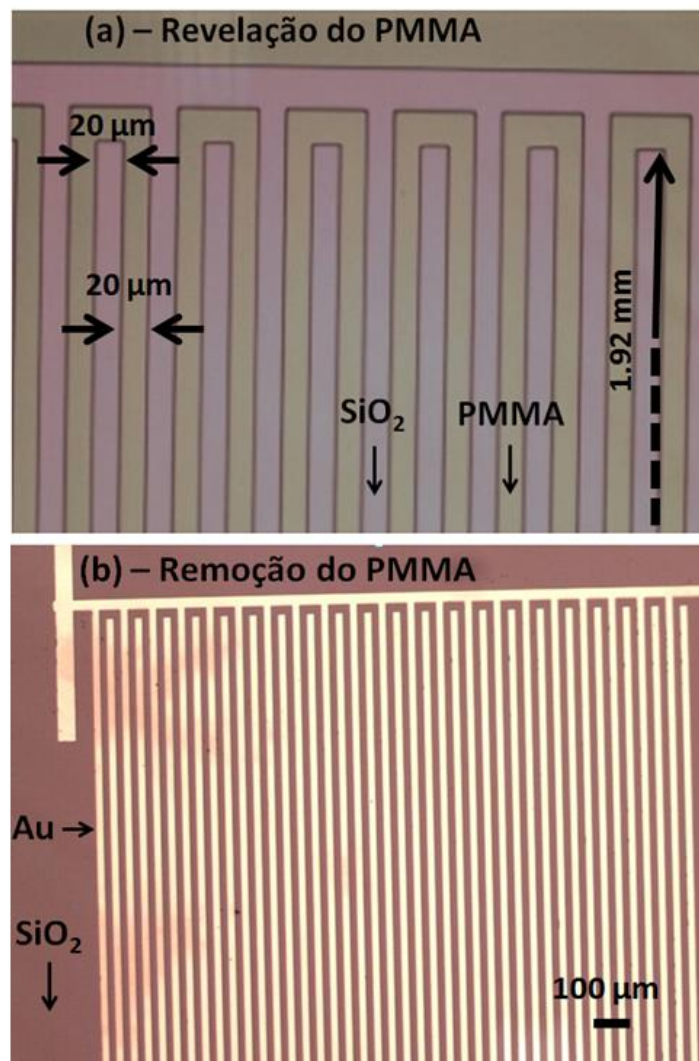


Figura 61: Eletrodos interdigitados milimétricos: (a) após processo de revelação do PMMA exposto à radiação e (b) após processo de *lift-off* para remoção do PMMA e do filme metálico excedente.

Assim sendo, mesmo que não tenhamos dado continuidade no desenvolvimento de dispositivos sobre estes eletrodos, o trabalho realizado até este ponto é um grande passo para a fabricação dos OFETs sobre este tipo de estrutura, visto que o processo de litografia é a etapa mais trabalhosa por apresentar diversos parâmetros que podem influenciar drasticamente o resultado final dos eletrodos.

## 6 Considerações Finais

Duas grandes áreas da nanotecnologia foram exploradas para o desenvolvimento deste trabalho. O avanço da eletrônica orgânica e as técnicas de microscopia, na grande maioria das vezes, não interagem pela dificuldade de analisar materiais poliméricos por microscopia de alta resolução e pela indisponibilidade de uma infraestrutura adequada para promover a sinergia entre estas duas áreas do conhecimento.

Nesta tese, técnicas avançadas de microscopia eletrônica (SEM, (S)TEM, EDS e EELS) e de feixe de íons focalizados de gálio (FIB) foram empregadas a fim de modificar a camada polimérica em dispositivos eletrônicos orgânicos. Neste caso, foram fabricados diversas amostras e dispositivos com doses de bombardeamento variando de  $5E11$  até  $2E16$  íons/cm<sup>2</sup>. As propriedades eletrônicas, vibracionais e de mobilidade de portadores de carga foram correlacionadas com as mudanças na microestrutura polimérica induzida pela troca de energia entre o íon incidente e a superfície do filme fino. Além disso, nesta tese também foi explorada a fabricação de eletrodos interdigitados para OFETs através da técnica de litografia de feixe de elétrons.

A interação entre o íon de gálio e o tiofeno foi simulada através do método de Monte Carlo mostrou que o bombardeamento iônico atinge o polímero em uma espessura média na ordem de 50 nm, podendo atingir maiores valores devido à distribuição aleatória dos íons no interior do material.

Espectroscopias Raman e por UV-Vis mostraram a existência de dois regimes, governados pelas doses de bombardeamento, no caso para baixas e altas doses. Destaca-se neste caso a subtração do espectro Raman do P3HT bombardeado em alta dose, do espectro para o P3HT puro, a qual resultou em um espectro típico de uma estrutura gráfica em conjunto com carbono amorfo.

A técnica CELIV, utilizada para avaliar a extração dos portadores de carga e a mobilidade dos dispositivos, comprovou a existência dos dois regimes. Assim sendo, os comportamentos observados nas propriedades ópticas e vibracionais



influenciaram nas propriedades de transporte dos dispositivos analisados acarretando um aumento de aproximadamente 3% para o regime de baixas doses e de 5% para altas doses. Ainda sobre esta técnica, foram analisados os efeitos da exposição dos dispositivos ao ambiente oxidante. Neste caso, houve um aumento da quantidade de portadores de carga, mas uma diminuição de suas mobilidades, de acordo com o tempo de exposição ao ambiente oxidante.

Por fim, as caracterizações por técnicas avançadas de microscopia eletrônica foram conclusivas para compreender as modificações físico-químicas induzidas à camada polimérica pelo bombardeamento iônico, destacando a importância destas ferramentas no âmbito da nanotecnologia. Observa-se a partir da caracterização da seção transversal de um dispositivo bombardeado que a região de interação do íon com o polímero possui na ordem de 50 nm de espessura, estando, portanto, de acordo com os valores obtidos por simulação por Monte Carlo. Além disso, a espectroscopia por EELS confirmou que o procedimento de bombardeamento acarreta em um processo de grafitação da região de interação do íon com o polímero, em acordo com os resultados obtidos por Espectroscopia Raman.

A Figura 62 ilustra o processo de grafitação resultante da interação entre o íon de gálio e a superfície da camada polimérica.

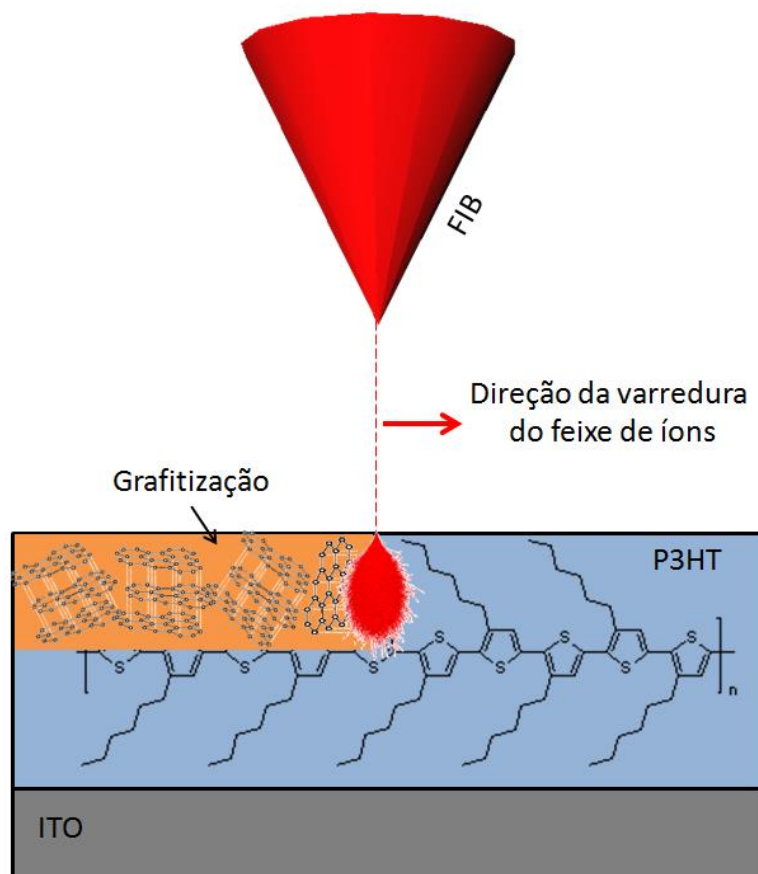


Figura 62: Formação de uma estrutura gráfica a partir da interação entre o íon incidente e a superfície do filme fino polimérico.

Destaca-se de imediato que a tecnologia FIB passa a ser uma ferramenta importante para a modificação da camada polimérica, a fim de fabricar regiões gráficas, favorecendo, por exemplo, o transporte de carga em determinada região da amostra e/ou a fabricação de dispositivo tipo sanduiche entre camadas orgânicas e grafite.

Assim sendo, acreditamos que este trabalho atua como uma literatura consistente na área da nanotecnologia, envolvendo tanto o campo da microscopia eletrônica e de feixe de íons, quanto o de dispositivos eletrônicos orgânicos, os quais nem sempre são correlacionados na literatura existente.

#### Trabalhos, eventos e outras colaborações:

Ao longo do período de doutoramento participei de diversos trabalhos envolvendo técnicas de microscopia eletrônica e de feixe de íons focalizados para

o desenvolvimento e caracterização de micro e nanodispositivos. Entre estes se destacam:

- SANTOS, N. *et al.* Heat dissipation interfaces based on vertically-aligned diamond/graphite nanoplatelets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, p. 24772-24777, 2015.
- CANTO, B. *et al.* On the Structural and Chemical Characteristics of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene Interfaces for Graphene Spintronic Devices. *Scientific Reports*, v. 5, p. 14332, 2015.
- SILVA, E. L. *et al.* All-diamond microelectrodes as solid state probes for localized electrochemical sensing. *Analytical Chemistry*, p. 150609101241002, 2015.
- ANDRADE, N.F. *et al.* Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies. *Carbon*, v. 90, p. 172-180, 2015.

Neste período, também participei de um trabalho o qual envolveu processos de bombardeamento, semelhantes aos desenvolvidos neste doutorado, em monocristais supercondutores, resultando no seguinte trabalho:

- VIEIRA, V. N. *et al.* High-Field Paramagnetic Meissner Effect in Ga-Implanted Single Crystal. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v. 26, p. 1-4, 2016.

Além destes, estamos em processo de submissão de um artigo sobre os resultados mostrados nesta tese.

Ao longo do doutoramento também participei de diversos eventos, a fim de divulgar o trabalho realizado. Em 2014 e 2016 fui convidado a apresentar palestras sobre a técnica de Microscopia de Feixe Duplo no Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais (MICROMAT). Em 2014 e 2015 participei dos encontros da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT), apresentando trabalhos de forma oral.

#### Sugestões para trabalhos futuros:

Como sugestões para trabalhos futuros, podem-se citar:

- A miniaturização dos dispositivos fabricados utilizando a técnica de microscopia de feixe duplo;

- Uso de íons mais leves (baixos valores de  $Z$ ), pelo fato de atingirem maiores profundidades de penetração. Menciona-se neste caso o uso do microscópio de feixe de Helio/Neônio Zeiss Orion, o qual fui um dos primeiros brasileiros a utilizá-lo;

- Desenvolvimento de dispositivos híbridos utilizando a camada polimérica grafitizada pelo bombardeamento iônico, como uma camada de transporte interna ao semiconductor orgânico (SO), do tipo ITO/SO/Grafite/SO/Al.

- Fabricação e caracterização de OFETs sobre os eletrodos interdigitados desenvolvidos a partir da técnica de litografia de feixe de elétrons.

## 7 Referências Bibliográficas

1. Chiang, C.K., et al., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. Physical Review Letters, 1977. **39**(17): p. 1098-1101.
2. Alan J. Heeger, A.G.M.a.H.S., *The Nobel Prize in Chemistry 2000*. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/), 2000.
3. Partridge, R.H., *Radiation sources*, 1976, Google Patents.
4. Partridge, R.H., *Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 1. Carbazole cations*. Polymer, 1983. **24**(6): p. 733-738.
5. Partridge, R.H., *Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 2. Polyvinylcarbazole films containing antimony pentachloride*. Polymer, 1983. **24**(6): p. 739-747.
6. Partridge, R.H., *Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 3. Electroluminescent devices*. Polymer, 1983. **24**(6): p. 748-754.
7. Partridge, R.H., *Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 4. Electroluminescence using higher work function cathodes*. Polymer, 1983. **24**(6): p. 755-762.
8. Tang, C.W. and S.A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(12): p. 913-915.
9. Martina, V., et al., *Development of an electronic tongue based on a PEDOT-modified voltammetric sensor*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **387**(6): p. 2101-2110.
10. de Castro, R.K., et al., *New transfer method of CVD-grown graphene using a flexible, transparent and conductive polyaniline-rubber thin film for organic electronic applications*. Chemical Engineering Journal, 2015. **273**: p. 509-518.
11. Calil, V.L., et al., *Transparent thermally stable poly(etherimide) film as flexible substrate for OLEDs*. Thin Solid Films, 2009. **518**(5): p. 1419-1423.

12. Legnani, C., et al., *Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices*. Thin Solid Films, 2008. **517**(3): p. 1016-1020.
13. Pinto, E.R.P., et al., *Transparent composites prepared from bacterial cellulose and castor oil based polyurethane as substrates for flexible OLEDs*. Journal of Materials Chemistry C, 2015. **3**(44): p. 11581-11588.
14. Oh, J.Y., et al., *Highly Bendable Large-Area Printed Bulk Heterojunction Film Prepared by the Self-Seeded Growth of Poly(3-hexylthiophene) Nanofibrils*. Macromolecules, 2013. **46**(9): p. 3534-3543.
15. Joo Cho, Y., J. Yeob Lee, and S.R. Forrest, *Polymer photovoltaic cells with a graded active region achieved using double stamp transfer printing*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(19): p. 193301.
16. Kaltenbrunner, M., et al., *Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility*. Nat Commun, 2012. **3**: p. 770.
17. Research, A.M., *Global Organic Electronics Market – Size, Industry Analysis, Trends, Opportunities, Growth and Forecast, 2013-2020*. <https://www.alliedmarketresearch.com/printed-organic-and-flexible-electronics-market>, 2014.
18. Castro, F.A.d., *CURRENT LANDSCAPE OF STANDARDISATION EFFORTS IN ORGANIC AND PRINTED ELECTRONICS 2015 – A VAMAS REVIEW*. Queen's Printer and Controller of HMSO, 2015.
19. Blakesley, J.C., et al., *Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors*. Organic Electronics, 2014. **15**(6): p. 1263-1272.
20. (LAMP), L.f.A.M.P., *Pohang University Of Science And Technology / Department Of Chemical Engineerin, Pohang, South Korea*. <http://phome.postech.ac.kr/user/indexSub.action?codyMenuSeq=69391&siteId=lamp&menuUIType=sub> Acessado em 14/07/2016, 2016.
21. Sirringhaus, H., N. Tessler, and R.H. Friend, *Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers*. Science, 1998. **280**(5370): p. 1741-1744.
22. Sirringhaus, H., et al., *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature, 1999. **401**(6754): p. 685-688.

23. Marchiori, C.F.N., et al., *Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(13): p. 133301.
24. Veerender, P., et al., *Probing the annealing induced molecular ordering in bulk heterojunction polymer solar cells using in-situ Raman spectroscopy*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **120, Part B**: p. 526-535.
25. Ávila, H.J.C., *Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes finos de poli(3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente utilizando diferentes técnicas experimentais*. Rio de Janeiro, Tese de Doutorado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Programa de Pós-graduação em Física, 2016.
26. Lisbão, A.S., *Estrutura e propriedade dos polímeros*. EdUFSCar, 2010(São Carlos).
27. Sperling, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*. JohnWiley and Sons, New York, 2nd Edition, 1991.
28. Jr, W.D.C., *Materials science and engineering : an introduction*. John Wiley & Sons, 2007. **7th Ed.**
29. Poelking, C., et al., *Morphology and Charge Transport in P3HT: A Theorist's Perspective*, in *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, S. Ludwigs, Editor. 2014, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 139-180.
30. Poelking, C. and D. Andrienko, *Effect of Polymorphism, Regioregularity and Paracrystallinity on Charge Transport in Poly(3-hexylthiophene) [P3HT] Nanofibers*. Macromolecules, 2013. **46**(22): p. 8941-8956.
31. McCullough, R.D., et al., *Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(11): p. 4910-4911.
32. Amaral, M., et al., *Extremely low wear rates in hip joint bearings coated with nanocrystalline diamond*. Tribology International, 2015. **89**: p. 72-77.
33. Maru, M.M., et al., *The High performance of nanocrystalline CVD diamond coated hip joints in wear simulator test*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2015. **49**: p. 175-185.

34. Santos, N.F., et al., *Heat Dissipation Interfaces Based on Vertically Aligned Diamond/Graphite Nanoplatelets*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. **7**(44): p. 24772-24777.
35. Yeh, G.S.Y., *A structural model for the amorphous state of polymers: Folded-chain fringed micellar grain model*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1972. **6**(3): p. 465-478.
36. Jr, S.C., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber Editora, 2002. **São Paulo**(São Paulo).
37. Grévin, B., et al., *Scanning Tunneling Microscopy Investigations of Self-Organized Poly(3-hexylthiophene) Two-Dimensional Polycrystals*. Advanced Materials, 2003. **15**(11): p. 881-884.
38. H. Sirringhaus, P.J.B., R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw§, *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature, 1999.
39. Wirix, M.J.M., et al., *Three-Dimensional Structure of P3HT Assemblies in Organic Solvents Revealed by Cryo-TEM*. Nano Letters, 2014. **14**(4): p. 2033-2038.
40. Salleo, A., *Charge transport in polymeric transistors*. Materials Today, 2007. **10**(3): p. 38-45.
41. Tremel, K. and S. Ludwigs, *Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties*, in *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, S. Ludwigs, Editor. 2014, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 39-82.
42. Crossland, E.J.W., et al., *Systematic Control of Nucleation Density in Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films*. Advanced Functional Materials, 2011. **21**(3): p. 518-524.
43. Campbell, A.J., D.D.C. Bradley, and D.G. Lidzey, *Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(12): p. 6326-6342.
44. Liu, J., et al., *High mobility emissive organic semiconductor*. Nat Commun, 2015. **6**.
45. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 2005, Hoboken, NJ: Wiley.



46. Bolotin, K.I., et al., *Ultra-high electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 2008. **146**(9–10): p. 351-355.
47. Kepler, R.G., *Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals*. Physical Review, 1960. **119**(4): p. 1226-1229.
48. Barth, S., et al., *Electron mobility in tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum thin films determined via transient electroluminescence from single- and multilayer organic light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(7): p. 3711-3719.
49. Chen, Y., H.T. Yi, and V. Podzorov, *High-Resolution ac Measurements of the Hall Effect in Organic Field-Effect Transistors*. Physical Review Applied, 2016. **5**(3): p. 034008.
50. Österbacka, R., et al., *Mobility and density relaxation of photogenerated charge carriers in organic materials*. Current Applied Physics, 2004. **4**(5): p. 534-538.
51. Pivrikas, A., H. Neugebauer, and N.S. Sariciftci, *Charge Carrier Lifetime and Recombination in Bulk Heterojunction Solar Cells*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2010. **16**(6): p. 1746-1758.
52. Burrows, P.E., et al., *Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(10): p. 7991-8006.
53. Tsumura, A., H. Koezuka, and T. Ando, *Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film*. Applied Physics Letters, 1986. **49**(18): p. 1210-1212.
54. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, in *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. 2002, Academic Press: San Diego. p. 1-56.
55. Oliveira, F.G., et al., *Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO<sub>2</sub> anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium*. Applied Surface Science, 2015. **341**: p. 1-12.
56. Giannuzzi, L.A. and F.A. Stevie, *Introduction to Focused Ion Beams - Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. 2005(Springer).
57. Fraboni, B., et al., *Aging control of organic thin film transistors via ion-implantation*. Organic Electronics, 2011. **12**(9): p. 1552-1559.

58. Rangel, E.C., *Implantação Iônica em Filmes Finos Depositados por PECVD*. Campinas, Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, 1999.
59. Popok, V.N., et al., *Ion beam effects in polymer films: Structure evolution of the implanted layer*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. **129**(1): p. 60-64.
60. Popok, V.N., et al., *Structure evolution of implanted polymers: Buried conductive layer formation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999. **148**(1–4): p. 1106-1110.
61. V.N.Popok, *Ion Implantation of Polimers: Formation of Nanoparticulete Materials*. Rev. Adv. Mat. Sci, 2012. **30**: p. 1-26.
62. Utke, I., S. Moshkalev, and P. Russel, *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams*. Oxford Series on Nanomanufacturing, 2012.
63. Silva, E.L., et al., *All-Diamond Microelectrodes as Solid State Probes for Localized Electrochemical Sensing*. Analytical Chemistry, 2015. **87**(13): p. 6487-6492.
64. Ribeiro, A.R., et al., *Micro-arc oxidation as a tool to develop multifunctional calcium-rich surfaces for dental implant applications*. Materials Science and Engineering: C, 2015. **54**: p. 196-206.
65. Canto, B., et al., *On the Structural and Chemical Characteristics of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene Interfaces for Graphene Spintronic Devices*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 14332.
66. Payne, M.A., et al., *Assessment of a High-Throughput Methodology for the Study of Alloy Oxidation using Al<sub>x</sub>FeyNi<sub>1-x-y</sub> Composition Gradient Thin Films*. ACS Combinatorial Science, 2016.
67. Vieira, V.N., et al., *High-Field Paramagnetic Meissner Effect in Ga-Implanted YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  Single Crystal*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2016. **26**(3): p. 1-4.
68. Archanjo, B.S., et al., *The use of a Ga + focused ion beam to modify graphene for device applications*. Nanotechnology, 2012. **23**(25): p. 255305.

69. Archanjo, B.S., et al., *Graphene nanoribbon superlattices fabricated via He ion lithography*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(19): p. 193114.
70. Sezen, M., et al., *Ion beam degradation analysis of poly(3-hexylthiophene) (P3HT): can cryo-FIB minimize irradiation damage?* Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(25): p. 5130-5133.
71. Sezen, M., et al., *An investigation on focused electron/ion beam induced degradation mechanisms of conjugated polymers*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(45): p. 20235-20240.
72. Smith, N.S., J.A. Nottle, and A.V. Steele, *Advances in source technology for focused ion beam instruments*. MRS Bulletin, 2014. **39**(04): p. 329-335.
73. Steve, R. and P. Robert, *A review of focused ion beam applications in microsystem technology*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2001. **11**(4): p. 287.
74. Biersack, J.P. and L.G. Haggmark, *A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets*. Nuclear Instruments and Methods, 1980. **174**(1): p. 257-269.
75. Ziegler, J.F. and J.P. Biersack, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, in *Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*, D.A. Bromley, Editor. 1985, Springer US: Boston, MA. p. 93-129.
76. Ziegler, J.F., M.D. Ziegler, and J.P. Biersack, *SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010. **268**(11–12): p. 1818-1823.
77. Gordon, R.G., *Criteria for Choosing Transparent Conductors*. MRS Bulletin, 2000. **25**(08): p. 52-57.
78. Yamamoto, N.A.D., *Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume*. Curitiba, Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, 2014.
79. Cheng, Y.-J., S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, *Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications*. Chemical Reviews, 2009. **109**(11): p. 5868-5923.

80. Ocola, L.E., C. Rue, and D. Maas, *High-resolution direct-write patterning using focused ion beams*. MRS Bulletin, 2014. **39**(04): p. 336-341.
81. Williams, D. and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Second Edition, 2009(Springer).
82. Juška, G., et al., *Extraction Current Transients: New Method of Study of Charge Transport in Microcrystalline Silicon*. Physical Review Letters, 2000. **84**(21): p. 4946-4949.
83. Mozer, A.J., et al., *Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(11): p. 112104.
84. Mozer, A.J., et al., *Charge carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: A comparative study*. Physical Review B, 2005. **71**(3): p. 035214.
85. Tsoi, W.C., et al., *The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(25): p. 9834-9843.
86. Baibarac, M., et al., *SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states*. Journal of Raman Spectroscopy, 1998. **29**(9): p. 825-832.
87. Spano, F.C., *Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films*. The Journal of Chemical Physics, 2005. **122**(23): p. 234701.
88. Spano, F.C., *Erratum: "Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films" [J. Chem. Phys.122, 234701 (2005)]*. The Journal of Chemical Physics, 2007. **126**(15): p. 159901.
89. Spano, F.C. and C. Silva, *H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors*. Annual Review of Physical Chemistry, 2014. **65**(1): p. 477-500.
90. Chang, J.-F., et al., *Molecular-weight dependence of interchain polaron delocalization and exciton bandwidth in high-mobility conjugated polymers*. Physical Review B, 2006. **74**(11): p. 115318.

91. Clark, J., et al., *Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene*. Physical Review Letters, 2007. **98**(20): p. 206406.
92. Clark, J., et al., *Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(16): p. 163306.
93. Vasconcelos, T.d.L.e., *Desenvolvimento e estudo de sondas para microscopia óptica de campo próximo*. Belo Horizonte, Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais - Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física, 2015.
94. Stevens, D.M., et al., *Enhancement of the Morphology and Open Circuit Voltage in Bilayer Polymer/Fullerene Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(26): p. 11408-11415.
95. Agarwala, V.K. and T. Fort, *Work function changes during low pressure oxidation of aluminum at room temperature*. Surface Science, 1974. **45**(2): p. 470-482.
96. Agarwala, V.K. and T. Fort, *Nature of the stable oxide layer formed on an aluminum surface by work function measurements*. Surface Science, 1976. **54**(1): p. 60-70.
97. Vinet, P., T. Lemogne, and H. Montes, *Aluminum Work Function: Effect of Oxidation, Mechanical Scraping, and Ion Bombardment*. 4th International Tribology Symposium - La Societe Francaise de Tribologie and The International Tribology Council, 1985.
98. Abdou, M.S.A., et al., *Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes)*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(19): p. 4518-4524.
99. BIPM, *Avaliação de dados de medição: Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008*. INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012.