

FILMES FINOS DE MATERIAIS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E LÍQUIDOS IÔNICOS: DOS FUNDAMENTOS À APLICAÇÃO

José C. S. Costa^{1,2*}, Adélio Mendes², Luís M. N. B. F. Santos¹

¹ CIQ - Centro de Investigação em Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto

² LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto

jose.costa@fc.up.pt

Thin Films of Organic Semiconductor Materials and Ionic Liquids: from Fundamentals to Applications

The goals of nanotechnology are the design, construction and manipulation of systems whose fundamental units have dimensions in the order of nanometers. Micro- and nanostructured materials have a great scientific and technological interest. In this article, the influence of structural and thermodynamic properties on the morphology of thin films prepared by vapor deposition is described for organic semiconductors and ionic liquids with relevance for the science and engineering of materials.

A nanotecnologia tem como objetivos a conceção, construção e manipulação de sistemas cujas unidades fundamentais apresentam dimensões da ordem dos nanómetros. Os materiais micro- e nanoestruturados despertam um grande interesse científico e tecnológico. Neste artigo, a influência das propriedades estruturais e termodinâmicas das fases condensadas na morfologia de filmes finos, preparados por deposição a vapor, é descrita para alguns semicondutores orgânicos e líquidos iónicos de relevância para a ciência e engenharia dos materiais.

CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

Filmes Finos

Uma propriedade essencial da nanotecnologia é o aumento da área superficial dos nanomateriais, o que lhes confere algumas propriedades especiais. Filmes finos são camadas muito finas de um determinado material, com espessura compreendida entre vários nanómetros (10^{-9} m) e alguns micrómetros (10^{-6} m). Estes podem ter várias origens, desde filmes metálicos, semicondutores, isoladores, orgânicos ou inorgânicos e são amplamente utilizados nas mais diversas áreas tecnológicas.

A figura 1 ilustra a morfologia (imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento, SEM) de dois materiais semicondutores orgânicos (TDAB e rubreno) preparados por deposição física a vapor sobre a superfície de substratos de vidro revestidos com um semicondutor inorgânico transparente (ITO, óxido de índio dopado com estanho) [1]. TDAB e rubreno apresentam boas propriedades opto-

eletrónicas e são semicondutores amplamente utilizados em dispositivos eletroluminescentes [2,3]. Das diversas aplicações dos filmes finos (orgânicos), destacam-se o seu uso na construção de díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares orgânicas fotovoltaicas (OPVs), transístores orgânicos de efeito de campo (OFETs), entre outros.

A figura 2 esquematiza as várias camadas de filmes finos (nanofilmes de semicondutores orgânicos) utilizados em OLEDs e OPVs [4].

Mecanismos de Formação de Filmes Finos

A formação de filmes finos (figura 3) é regulada por mecanismos termodinâmicos e cinéticos. Estes envolvem processos de nucleação e crescimento, nomeadamente: 1 - adsorção – após um determinado mecanismo de deposição, os átomos interagem com a superfície do material; 2 - difusão superficial – após adesão dos átomos ao substrato, estes movimentam-se ao longo do substrato e acomodam-se em

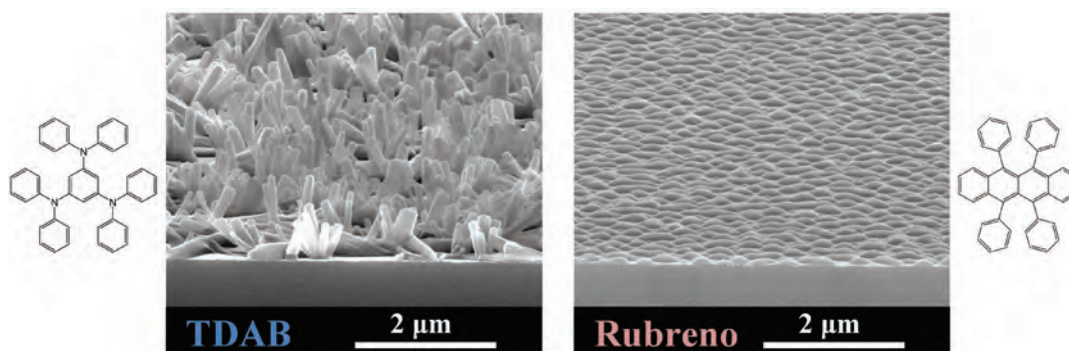


Figura 1 – Imagens topográficas de filmes finos de materiais semicondutores orgânicos preparados por deposição a vapor: 1,3,5-tris(difenilamino)benzeno (TDAB); 5,6,11,12-tetrafluorantaceno (rubreno).

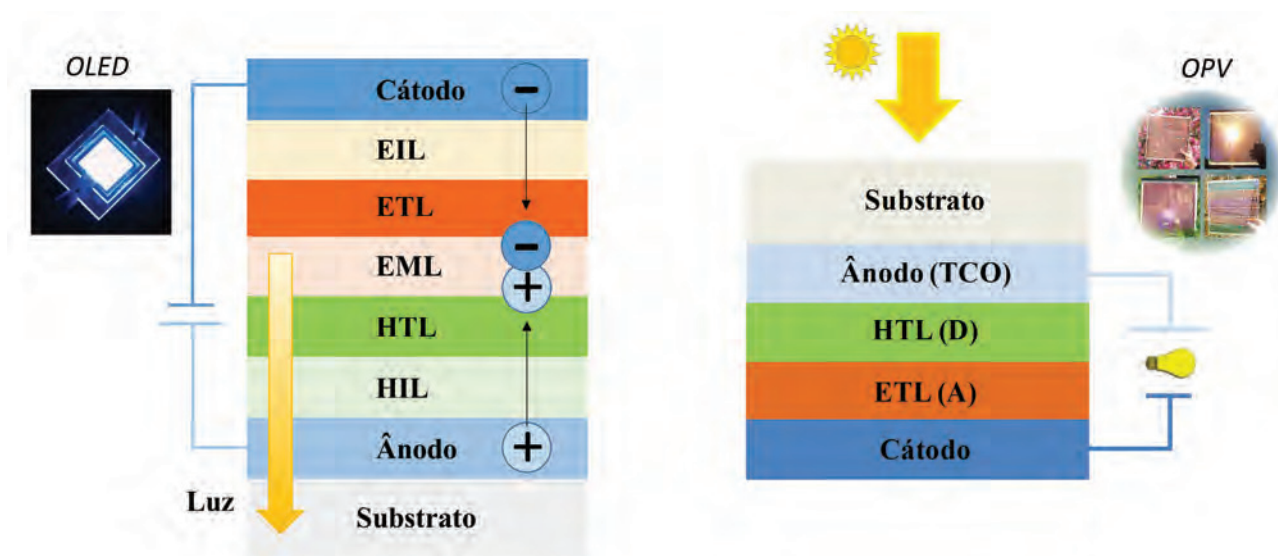


Figura 2 – Estruturas esquemáticas de um OLED e de um OPV: substrato; cátodo; ânodo; camada injetora de lacunas (HIL); camada transportadora de lacunas/doadora de elétrons (HTL/D); camada eletroluminescente (EML); camada transportadora de elétrons/aceitadora de elétrons (ETL); camada injetora de elétrons (CIL).

locais energeticamente favoráveis; 3 - incorporação – estabelecem-se ligações/interações entre os átomos adsorvidos e a superfície; 4 - nucleação – os átomos adsorvidos interagem entre si e formam novas ligações químicas; 5 - estruturação – após a formação de vários núcleos (*clusters*), o filme, estrutura e morfologia da camada são definidos; 6 - difusão em fase sólida – após a deposição podem ocorrer fenômenos de difusão de algumas espécies à superfície.

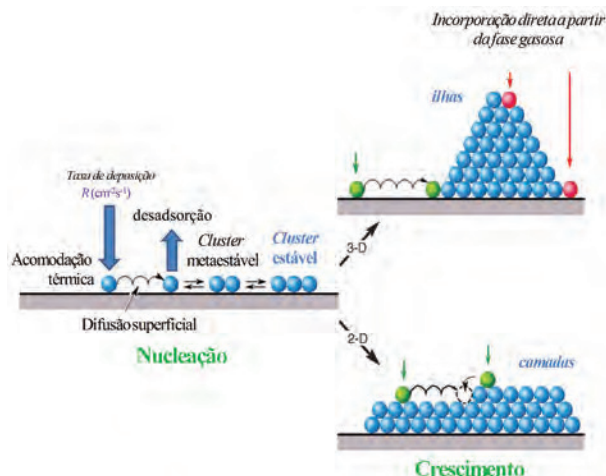


Figura 3 – Representação esquemática do processo de nucleação e crescimento de filmes finos.

Estes mecanismos são condicionados pela natureza, morfologia e temperatura do substrato, taxa de deposição, pressão e natureza dos gases presentes no sistema de deposição e pela mobilidade superficial dos átomos depositados. Os mecanismos de crescimento podem ser subdivididos em três modelos essenciais: crescimento por ilhas (o material depositado apresenta maior afinidade entre si do que com o substrato); crescimento por camadas (o material apresenta maior afinidade com o substrato do que consigo próprio e/ou apresenta difusão superficial bastante elevada); crescimento misto (por camadas e por ilhas).

Como ilustrado na figura 3, os átomos/moléculas adsorvidos difundem ao longo da superfície e interagem entre si formando pequenos núcleos. Nesta fase pode ocorrer desadsorção do material depositado. A formação de estruturas amorfas ocorre quando os átomos adsorvidos não têm tempo suficiente para se difundirem ao longo da superfície, de forma a incorporarem os locais de menor energia. Após a formação dos primeiros *clusters* estáveis, o processo de nucleação é prosseguido com o crescimento do filme: crescimento 3D no caso de um processo de formação de ilhas; crescimento 2D para um processo de formação de camadas; crescimento 2D seguido de um crescimento 3D para um processo misto.

Na maioria dos casos, são verificados processos de pós-nucleação, ou seja, uma ou mais ilhas em contacto pode coalescer e originar uma nova ilha, afetando a morfologia e a espessura do filme (figura 4). A obtenção de um filme contínuo é geralmente induzida por tratamentos de superfície adicionais, nomeadamente por sucessivos tratamentos térmicos (*annealings*), de forma a aumentar a difusividade superficial e promover os fenômenos de coalescência [1,4].

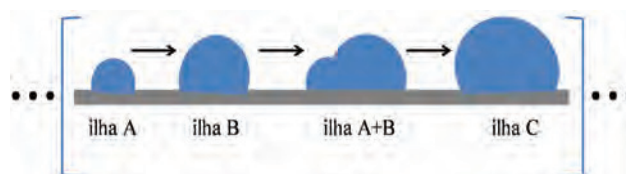


Figura 4 – Representação esquemática do processo de coalescência de ilhas.

Técnicas de Deposição de Filmes Finos

A deposição de filmes finos denomina a aplicação de uma micro/nanocamada de um determinado material sobre um substrato. A deposição sequencial de dois ou mais filmes finos origina materiais compósitos e/ou híbridos. As técnicas de deposição de filmes finos são divididas em dois

grupos: deposição com auxílio de precursor e deposição física (figura 5). Os processos de deposição química utilizam um precursor (líquido, gás ou vapor ionizado) que, por um determinado processo químico, é responsável pela formação de um filme fino sob a superfície de um substrato ou material a revestir. A deposição física de filmes finos e/ou nanoestruturas é realizada através de processos físicos mecânicos, eletromecânicos e/ou termodinâmicos.

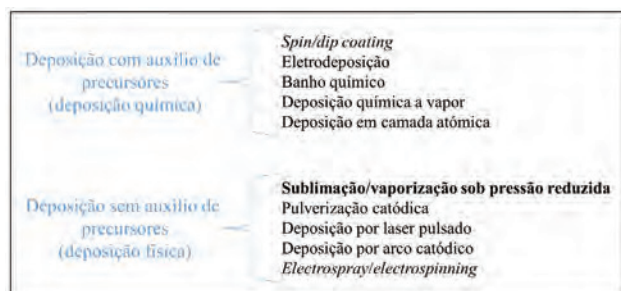


Figura 5 – Processos de deposição de filmes finos.

Deposição de Filmes Finos por Sublimação/Vaporização sob Pressão Reduzida

Nas últimas décadas foram implementados e desenvolvidos novos métodos para a determinação de pressões de vapor, dos quais se destaca o método de efusão de Knudsen. O objetivo primordial desta técnica é a determinação de pressões de vapor e posterior derivação de propriedades termodinâmicas de transição fásica (entalpias/entropias de sublimação/vaporização) [5-7]. Os pressupostos teóricos e experimentais do método de Knudsen permitem uma efusão controlada de acordo com a pressão de vapor do material sublimado/vaporizado, a qual se relaciona com um maior ou menor fluxo de massa. Numa experiência de efusão de Knudsen, a uma determinada temperatura T , a massa m de uma amostra sublimada/vaporizada a partir de uma célula de Knudsen, durante um determinado período t , relaciona-se com a pressão de vapor, p , de acordo com a equação 1. M é a massa molar do vapor efundido, R a constante dos gases, A_0 denota a área do orifício de efusão e w_0 o factor de probabilidade de transmissão de moléculas em fase gasosa através do orifício.

$$\frac{m}{A_0 \times t} = \frac{p \times w_0 \times M^{1/2}}{(2\pi \times R \times T)^{1/2}} \quad (1)$$

A condensação do vapor efundido sobre a superfície de um determinado substrato origina a formação de um filme fino (figura 6). Nos métodos de efusão de Knudsen, a taxa de fluxo mássico ($m/(A \times t)$) pode ser facilmente aferida, sendo esta a grande vantagem desta técnica comparativamente aos métodos de evaporação térmica tradicionais. A incorporação de uma microbalança de cristal de quartzo (QCM) permite aferir em tempo real a taxa de deposição à superfície do substrato. A utilização de várias células de Knudsen controladas independentemente por fornos distintos permite preparar materiais compósitos e/ou materiais híbridos. A combinação da pressão de vapor de cada composto à respetiva temperatura de sublimação/vaporização e a distância

das células de Knudsen ao substrato condiciona a taxa de deposição do filme e, consequentemente, a sua morfologia e espessura [1].

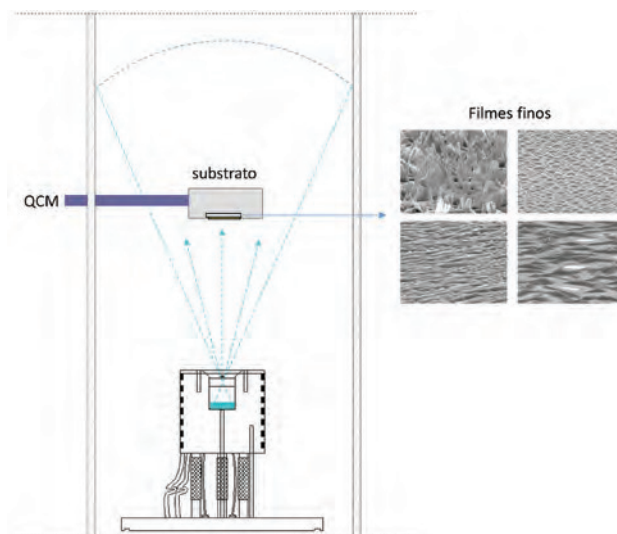


Figura 6 – Representação esquemática do gradiente de fluxo mássico num processo de preparação de filmes finos por sublimação/vaporização sob pressão reduzida.

MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE MATERIAIS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E LÍQUIDOS IÔNICOS

Complexos Metálicos Derivados da 8-Hidroxiquinolina (Mq_3)

Os derivados da 8-hidroxiquinolina são materiais eletroluminescentes muito utilizados como componentes de OLEDs (EML, figura 2). Com a fórmula molecular $M(C_9H_6NO)_3$, geralmente abreviados por Mq_3 (M = metal; q = 8-hidroxiquinolina), são complexos de coordenação octaédricos, nos quais um metal trivalente, $M(III)$, está ligado a três ligandos bidentados de 8-hidroxiquinolina (8-Hq). Podem ocorrer sob a forma de dois estereoisómeros de simetria distinta: meridional (*mer*-) e facial (*fac*-), tal como esquematizado na figura 7.

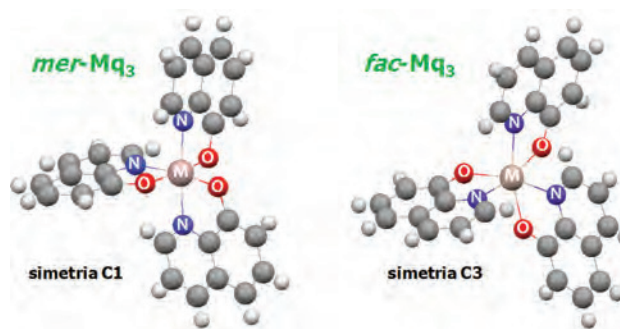


Figura 7 - Configuração estrutural dos isómeros meridional (*mer*-) e facial (*fac*-) de tris-8-hidroxiquinolinato de $M(III)$: *mer*- Mq_3 e *fac*- Mq_3 ; M = Al, Ga, In.

Alq_3 e Inq_3 apresentam conformações moleculares (meridional para Al, facial para In) e empacotamentos cristalinamente diferentes. A figura 8 apresenta a topografia de nanoestruturas de *mer*- Alq_3 e *fac*- Inq_3 , preparadas por sublimação

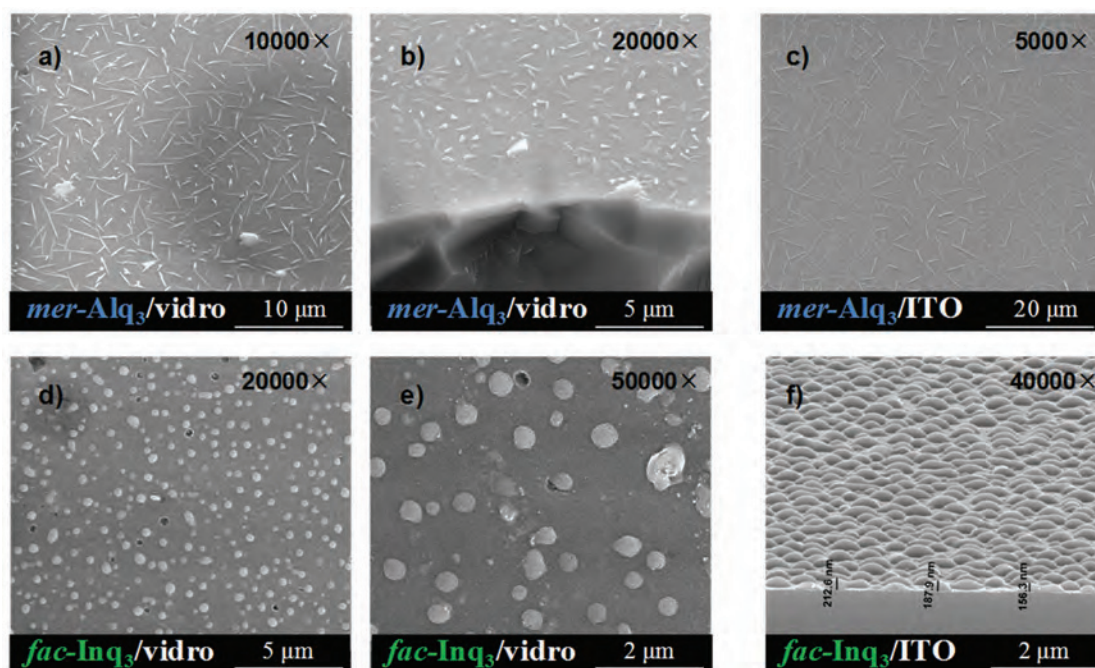


Figura 8 – Imagens topográficas de filmes finos de Mq_3 produzidos por sublimação sob pressão reduzida: filmes finos de Mq_3 depositados sobre a superfície de vidro (a, b, d, e) e sobre a superfície de ITO (c, f).

sob pressão reduzida (manteve-se o fluxo mássico e o tempo de deposição) em vidro e em substratos de vidro revestidos por ITO. Verifica-se a formação de nanoestruturas de topologia distinta: nanoestruturas cristalinas para Alq_3 e amorfas para Inq_3 . Através de uma análise termodinâmica do equilíbrio de transição fásica, verificou-se que as entalpias e entropias de fusão e sublimação são mais baixas para a estrutura mais simétrica (*fac-Inq₃*). Entalpias de fusão e sublimação mais baixas refletem-se na maior tendência de Inq_3 em formar estruturas amorfas (ou *glass*). As interações intermoleculares num estado *glass* são sempre mais fracas do que num cristal. Assim, *fac-Inq₃* apresenta um ganho entálpico inferior em formar estruturas cristalinas

e por conseguinte a maior entropia da fase amorfa leva a que a formação de estruturas *glass* seja mais provável [7].

Materiais Derivados da Trifenilamina

Os materiais derivados da trifenilamina são bastante utilizados como materiais transportadores de lacunas em OLEDs (HTL, figura 2) devido à sua boa mobilidade de carga, baixo potencial de ionização e elevada estabilidade térmica. A figura 9 apresenta a topografia de nanoestruturas de dois derivados da trifenilamina, TPB e TDAB, depositados por sublimação sob pressão reduzida sobre placas de vidro revestidas por ITO e/ou cristais de quartzo revestidos com ouro.

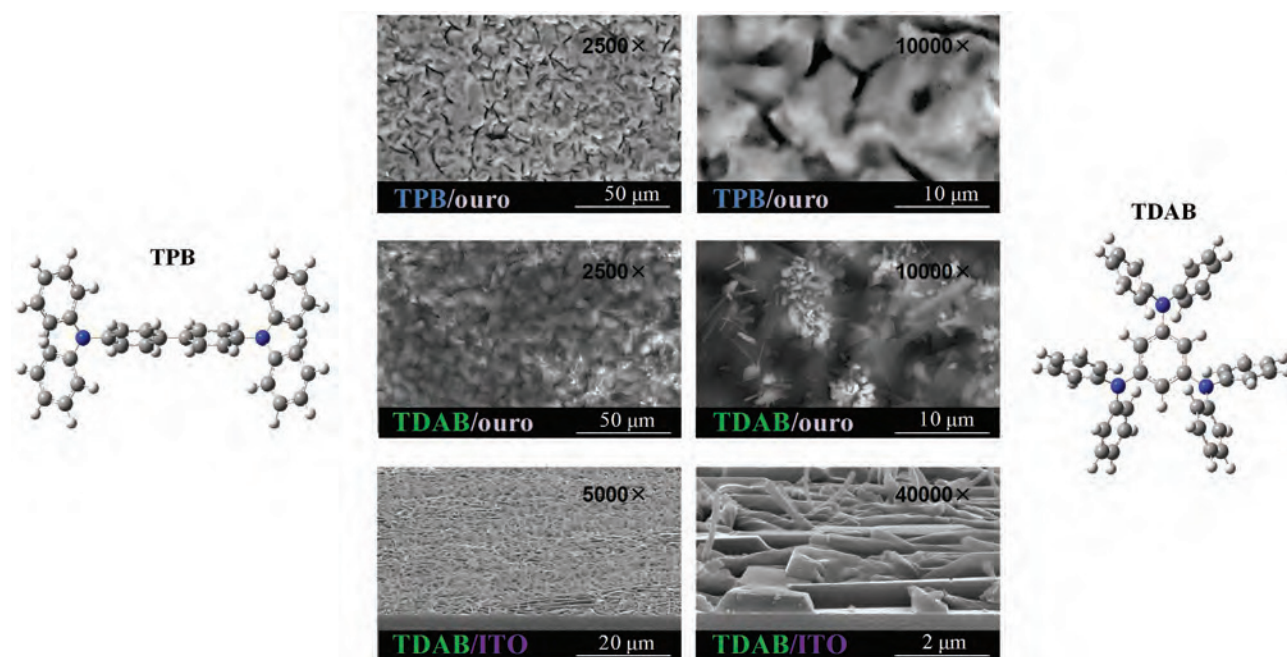


Figura 9 – Imagens topográficas de filmes finos de TPB e TDAB produzidos por sublimação sob pressão reduzida sobre a superfície de ouro e de ITO.

De acordo com as imagens TPB forma filmes amorfos, enquanto TDAB forma nanoestruturas cristalinas bem definidas. TDAB forma cristais em substratos de natureza, temperatura e rugosidade distintas (ouro e ITO). De acordo com as propriedades termodinâmicas associadas aos equilíbrios de transição fásica, TDAB apresenta uma entalpia de fusão superior a TPB e as entalpias de sublimação são semelhantes para os dois compostos. A diferenciação observada nas entalpias de fusão está relacionada com a maior tendência de TPB em formar dímeros em fase líquida, pelo que a energia coesiva da fase líquida de TPB é superior à verificada para TDAB. Estes resultados demonstram que, em termos relativos, a fase líquida de TPB é mais estável do que a fase líquida de TDAB e, analogamente, é expectável que a fase amorfa de TPB seja termodinamicamente favorecida. A grande tendência de TDAB para formar estruturas cristalinas está de acordo com evidências experimentais que indicam que TDAB não apresenta transição vítrea [6,8].

Líquidos Iônicos

Recentemente, a possibilidade de utilizar líquidos iônicos em dispositivos eletrónicos surgiu como uma tarefa ambiciosa para o seu *design* e eficiência. A deposição a vapor (vaporização sob pressão reduzida) de ILs (neste trabalho, ILs constituídos por catião imidazólio com cadeia alquílica e anião bistriflamida, série assimétrica $[C_nC_1im][Ntf_2]$) conduz à formação de nanogotículas sobre a superfície de ITO (exemplificado para $[C_4C_1im][Ntf_2]$, figura 10A). No processo de deposição a vapor, maiores tempos de efusão conduzem a processos de pós-nucleação - o contacto entre *clusters* vizinhos promove a sua coalescência e são originadas ilhas/*clusters* de maior tamanho. O processo de coalescência de todas as gotículas e formação de um filme contínuo (figura 10B) pode ser induzido pelo bombardeamento de partículas energéticas em vácuo sobre a super-

fície das nanogotículas, nomeadamente por um processo de pulverização catódica com um nanofilme de ouro (Au). A utilização de filmes finos de IL em misturas com OSCs (figura 10C) assegura a formação de filmes contínuos e altamente uniformes, cuja utilização em OLEDs e OPVs pode assegurar o preenchimento das interfaces entre cada camada individual [4,9].

CONCLUSÕES

Os métodos de deposição de filmes por sublimação/vaporização sob pressão reduzida permitem: 1 - preparar nanoestruturas de elevada pureza; 2 - controlar a morfologia e espessura dos filmes/compósitos; 3 - depositar materiais orgânicos, inorgânicos, metais e ligas metálicas. Estes métodos são eficientes na deposição de multicamadas, proporcionam a utilização de qualquer substrato, seja ele condutor ou isolador e asseguram um controlo da taxa de deposição e monitorização das propriedades dos filmes formados, incluindo o substrato, as interfaces e a superfície.

REFERÊNCIAS

- [1] J.C.S. Costa, R.M. Rocha, I.C.M. Vaz, M.C. Torres, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Eng. Data* **60** (2015) 3776-3791
- [2] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **107** (2007) 926-952
- [3] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1-25
- [4] J.C.S. Costa, "Estudo Termodinâmico e Morfológico de Filmes Finos de Materiais Semicondutores Orgânicos", Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2015
- [5] J.C.S. Costa, C.F.R.A.C. Lima, L.R. Gomes, B. Schroder, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 23543-23551

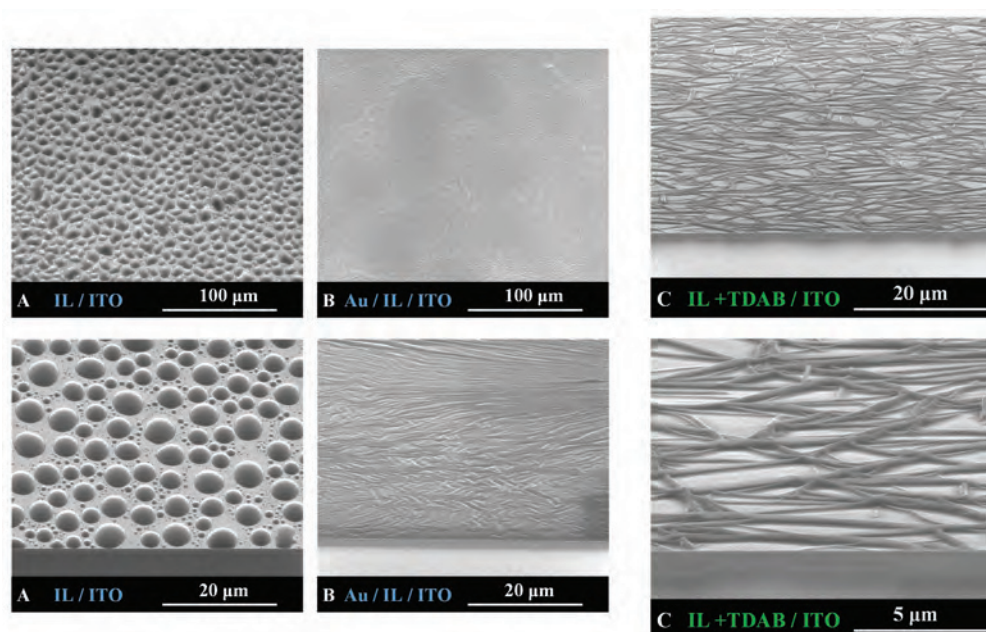


Figura 10 – A - Imagens topográficas de nanogotículas de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ preparadas por vaporização sob pressão reduzida sobre a superfície de ITO; B - Filme fino de $[C_4C_1im][Ntf_2]$ após sputtering com Au; C - Filme fino de uma mistura de TDAB com $[C_4C_1im][Ntf_2]$.

- [6] J.C.S. Costa, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 10919-10928
- [7] J.C.S. Costa, C.F.R.A.C. Lima, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 21762-21769
- [8] C.F.R.A.C. Lima, J.C.S. Costa, A. Melo, H.R. Tavares, A.M.S. Silva, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 6676-6682
- [9] J.C.S. Costa, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, *ChemPhys. Chem* (2016) doi: 10.1002/cphc.201600198.

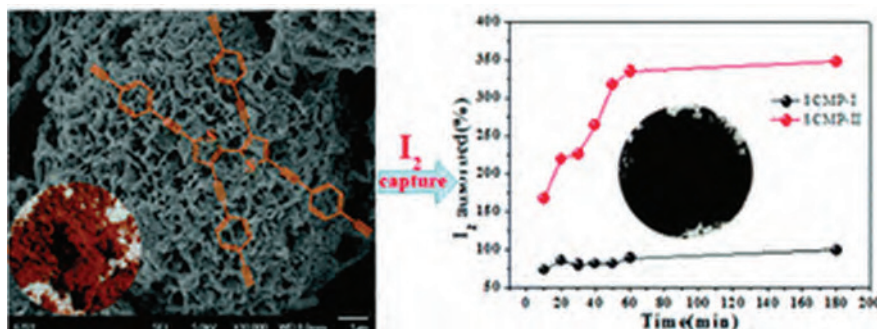
ACTUALIDADES CIENTÍFICAS

POLÍMEROS POROSOS PARA CAPTURA DE IODO

Investigadores chineses produziram dois novos polímeros porosos que podem capturar grandes quantidades de iodo.

Os isótopos radioativos de iodo produzidos na indústria nuclear e usados em radioterapia podem ser bastante perigosos e a sua libertação acidental é potencialmente gravosa para o ambiente. Por essa razão estão a ser investigados materiais que possam capturar grandes quantidades de iodo. Os polímeros microporosos são materiais interessantes para este efeito.

Recentemente, uma equipa de investigadores liderados por An Li da Universidade de Tecnologia de Lanzhou, China, sintetizou dois polímeros conjugados microporosos usando como monómeros o 3,3',5,5'-tetrabromo-2,2'-bitiofeno e etinilbenzeno, através de uma reacção de acoplamento cruzado de Sonogashira-Hagihara, catalisada por paládio. Os polímeros resultantes mostraram elevada estabilidade térmica, com uma temperatura de decomposição acima de 300 °C. As estruturas obtidas revelaram-se semelhantes a esferas porosas de favos de mel.



Os polímeros mostraram possuir uma elevada capacidade de absorção de vapor de iodo. A equipa de investigadores mostrou ainda que os polímeros possuem também elevada capacidade de captar iodo em solução, resultados que esperam poder fornecer orientações úteis para o seu uso como agente de captura para fins ambientais e abrir novos caminhos de pesquisa para obtenção de polímeros para aplicações específicas.

(adaptado de “Honeycomb spheres trap harmful iodine gas”, <http://www.rsc.org/chemistryworld/2016/07/honeycomb-polymer-spheres-trap-iodine>, e de F. Ren, Z. Zhu, X. Qian, W. Liang, P. Mu, H. Sun, J. Liub, A. Li, *Chem. Comm.* (2016) DOI: 10.1039/c6cc05188J)

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)

Submit to your society's journals
www.chempubsoc.eu

Alerts & Events Videos & Webinars

ChemistryViews

News & Articles

Join – register – benefit with 1,600,000+ visitors since launch!
Easy – fast – exciting updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe WILEY-VCH