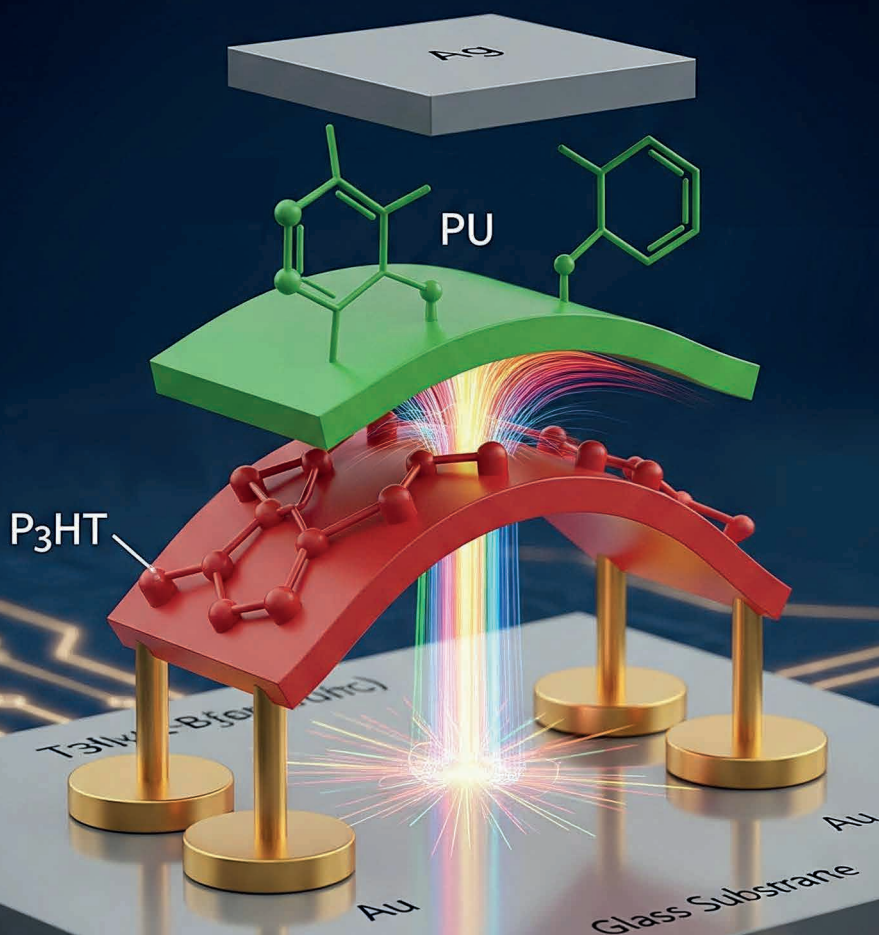


Pablo A. Serrano

TRANSISTORES ORGÂNICOS

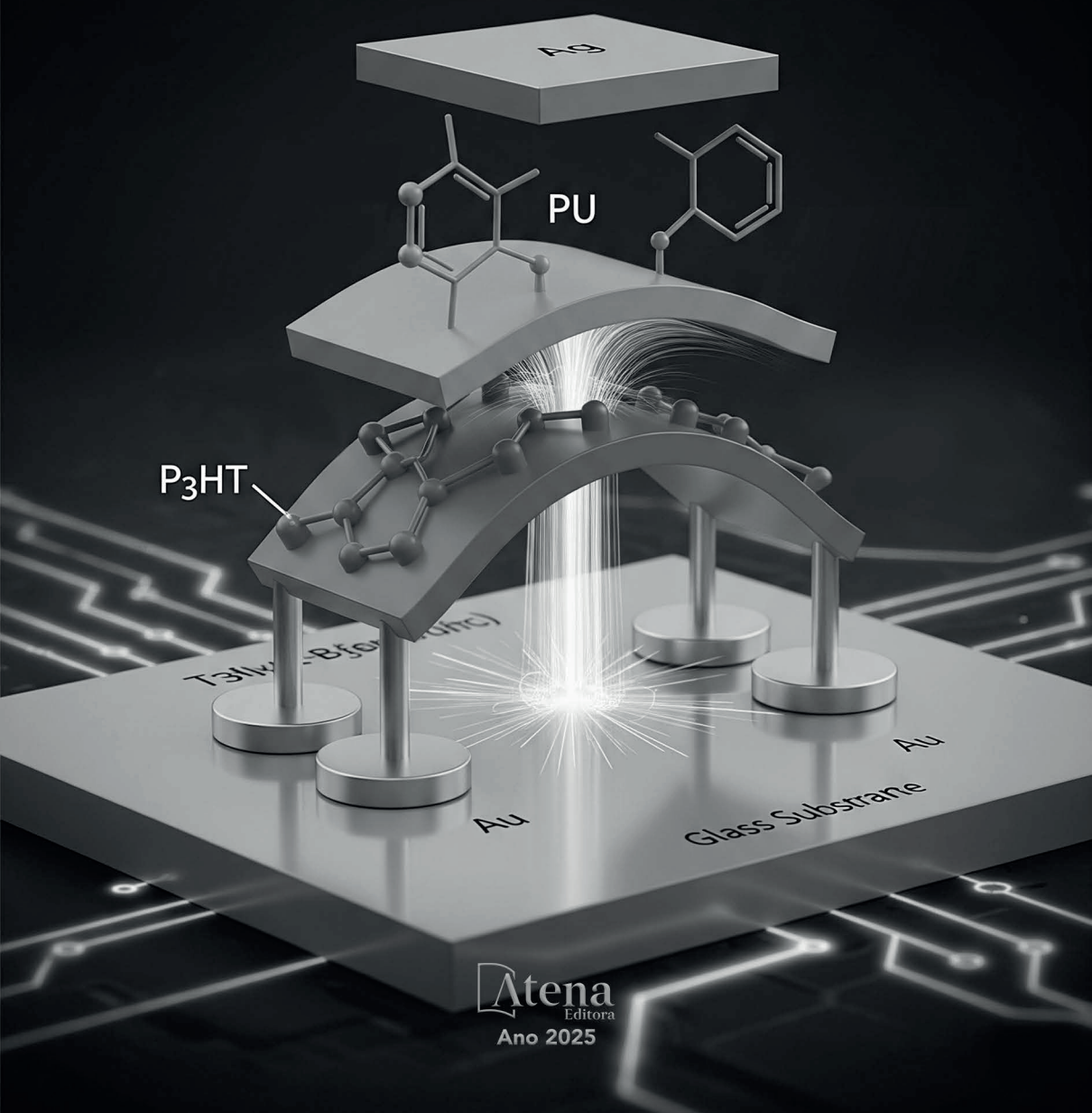
Desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos com alta mobilidade utilizando Poliuretano como camada dielétrica



Pablo A. Serrano

TRANSISTORES ORGÂNICOS

Desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos com alta mobilidade utilizando Poliuretano como camada dielétrica



2025 by Atena Editora

Copyright © 2025 Atena Editora

Copyright do texto © 2025, o autor

Copyright da edição © 2025, Atena Editora

Os direitos desta edição foram cedidos à Atena Editora pelo autor.

Open access publication by Atena Editora

Editora chefe

Prof^a Dr^a Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira Scheffer

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Yago Raphael Massuqueto Rocha



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença Creative Commons Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo desta obra, em sua forma, correção e confiabilidade, é de responsabilidade exclusiva dos autores. As opiniões e ideias aqui expressas não refletem, necessariamente, a posição da Atena Editora, que atua apenas como mediadora no processo de publicação. Dessa forma, a responsabilidade pelas informações apresentadas e pelas interpretações decorrentes de sua leitura cabe integralmente aos autores.

A Atena Editora atua com transparência, ética e responsabilidade em todas as etapas do processo editorial. Nosso objetivo é garantir a qualidade da produção e o respeito à autoria, assegurando que cada obra seja entregue ao público com cuidado e profissionalismo.

Para cumprir esse papel, adotamos práticas editoriais que visam assegurar a integridade das obras, prevenindo irregularidades e conduzindo o processo de forma justa e transparente. Nosso compromisso vai além da publicação, buscamos apoiar a difusão do conhecimento, da literatura e da cultura em suas diversas expressões, sempre preservando a autonomia intelectual dos autores e promovendo o acesso a diferentes formas de pensamento e criação.

TRANSISTORES ORGÂNICOS: Desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos com alta mobilidade utilizando Poliuretano como camada dielétrica

| Autor:

Pablo A. Serrano

| Revisão:

O autor

| Diagramação:

Thamires Camili Gayde

| Capa:

Yago Raphael Massuqueto Rocha

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S487 Serrano, Pablo A.
Transistores orgânicos: desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos com alta mobilidade utilizando Poliuretano como camada dielétrica / Pablo A. Serrano. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2025.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-3641-6

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.416252908>

1. Dispositivos semicondutores. 2. Transistores. I. Serrano, Pablo A. II. Título.

CDD 621.3815

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

+55 (42) 3323-5493

+55 (42) 99955-2866

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

CONSELHO EDITORIAL

CONSELHO EDITORIAL

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Profª Drª Amanda Vasconcelos Guimarães – Universidade Federal de Lavras
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Ariadna Faria Vieira – Universidade Estadual do Piauí
Prof. Dr. Arinaldo Pereira da Silva – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Cirênio de Almeida Barbosa – Universidade Federal de Ouro Preto
Prof. Dr. Cláudio José de Souza – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Daniela Reis Joaquim de Freitas – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Humberto Costa – Universidade Federal do Paraná
Prof. Dr. Joachin de Melo Azevedo Sobrinho Neto – Universidade de Pernambuco
Prof. Dr. João Paulo Roberti Junior – Universidade Federal de Santa Catarina
Profª Drª Juliana Abonizio – Universidade Federal de Mato Grosso
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Prof. Dr. Sérgio Nunes de Jesus – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Dedicado a mi país, el Perú, que tanto necesita de investigación científica para su desarrollo.

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

À evolução, que somada a um pouco de esforço meu e aos privilégios que tive ao longo da vida, me trouxeram até aqui.

Este trabalho recebeu apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica (INCT/INEO).

RESUMO

RESUMO

Nos últimos anos, polímeros conjugados ganharam muita atenção na eletrônica orgânica por seu uso na fabricação de dispositivos flexíveis e de baixo custo. Como resultado, diferentes tipos de dispositivos têm sido desenvolvidos como: diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) e transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs). Em particular, para os OFETs seu desempenho depende da interface isolante/semicondutor, principalmente, devido ao acúmulo de portadores de carga. Além disso, as propriedades da interface afetam fortemente o transporte de carga através do canal de dispositivo. Por estas razões, a pesquisa de novos polímeros semicondutores e novos materiais dielétricos é um fator chave para aprimorar o desempenho dos dispositivos. Neste trabalho, o Poliuretano (PU) foi investigado como material dielétrico. Inicialmente foram fabricados capacitores de placas planas paralelas do tipo ITO/PU/Al para analisar as curvas, determinar a constante dielétrica do isolante e a capacidade por unidade de área. Desenvolveu-se OFETs tipo Top-Gate/Bottom-Contacts (TGBC) com a estrutura Au/ poli(3-hexiltiofeno)-P3HT/PU/Ag. No trabalho, a espessura dos dielétricos foi variada para aprimorar o desempenho dos dispositivos. Os novos OFETs apresentaram tensões de operação menores que 5V, que é um requisito indispensável para a integração destes OFETs em aplicações da eletrônica orgânica. A mobilidade obtida nestes OFETs foi de 1.25 cm²/V.s, com uma tensão limiar de 0.02 e uma razão On/Off de 90.

PALAVRAS-CHAVE: OFETs; Poliuretano; mobilidade; razão ON/OFF.

SUMÁRIO

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1. Propriedades Elétricas nos Semicondutores orgânicos	5
2.2. Transporte de carga em materiais orgânicos.....	10
2.3. Dispositivos	15
2.3.1. Capacitor de Placas Paralelas.....	15
2.3.1.1. Curvas JxV	17
2.3.1.1.a. Corrente de fuga no dielétrico.....	17
2.3.1.1.b. Deslocamento da Curva JxV do zero e efeitos de carga.....	18
2.3.2. Transistor de efeito campo orgânico (OFET)	19
2.3.2.1. Arquiteturas dos OFETs	19
2.3.2.2. Funcionamento de um OFET	20
MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1. Semicondutor Orgânico (SO): O poli(3-hexiltiofeno)-P3HT	26
3.2. Dielétrico: Poliuretano (PU).....	26
3.3. Caracterização Elétrica dos Dispositivos	26
3.3.1. Capacitores Orgânicos.....	27
3.3.1.1. Obtenção das curvas densidade de corrente (J) versus tensão (V)	27
3.3.1.2. Medida da Capacitância	28
3.3.2. OFETs.....	29
3.3.2.1. Caracterização elétrica dos OFETs.....	31

SUMÁRIO

SUMÁRIO

RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Capacitores	33
4.1.1. Curvas JxV	33
4.1.2. Capacitância por unidade de área (C_p) e constante dielétrica (ϵ_p)	34
4.2. OFETs	36
4.2.1. Substrato 1: 380nm	38
4.2.2. Substrato 2: 600nm	38
4.2.3. Substrato 3: 700nm	40
4.2.4. Substrato 4: 750nm	43
CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
SOBRE O AUTOR	51
ÍNDICE REMISSIVO.....	52



C A P Í T U L O 1

INTRODUÇÃO

O contínuo desenvolvimento da eletrônica digital representa uma necessidade na nossa sociedade atual, porque de fato, muitos dos equipamentos eletrônicos utilizados no nosso dia a dia funcionam com esta tecnologia. Um dispositivo fundamental para este desenvolvimento é, sem dúvida, o transistor. Os transistores de efeito de campo baseados em silício estão presentes em quase todos os equipamentos eletrônicos.

A descoberta dos semicondutores orgânicos deu início a uma busca pela fabricação de novos dispositivos, entre eles os transistores que permitissem novas aplicações e possibilitou a criação de uma nova área: a Eletrônica Orgânica. Transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs-do inglês Organic Field Effect Transistor) tem sido objeto de muitas pesquisas (Dimitrakopoulos & Mascaro, 2001). Isto se deve ao fato de que os materiais orgânicos possuem excelentes propriedades, tais como sua facilidade de processamento, simplicidade de deposição em forma de filmes finos, flexibilidade mecânica (circuitos eletrônicos flexíveis), entre outras. Todo este conjunto faz dos dispositivos baseados em semicondutores orgânicos (SOs) apresentarem uma boa relação custo-benefício.

O panorama histórico da evolução dos transistores inicia-se com o primeiro tríodo baseado nos diodos em tubos a vácuo foi patenteado em 1907 por Lee De Forest (US Patent 879,532). Este dispositivo foi por muito tempo um elemento imprescindível na amplificação de sinais para que os equipamentos eletrônicos da época pudessem trabalhar. Porém, entre outros problemas, estes dispositivos eram frágeis e seu consumo de energia elétrica era alto. Devido a estes motivos, muitos esforços foram dedicados para criar um substituto dos dispositivos termiônicos para dispositivos no estado sólido. Em 1930, Julius Edgar Lilienfeld fez a primeira tentativa com um dispositivo baseado no efeito de campo, mas não deu certo (US Patent 1,745,175). Posteriormente em 1947, três cientistas, da Bell Telephone Laboratories: William Shockley, John Bardeen e Walter Brattain obtiveram a primeira versão do transistor de contato utilizando sobre o germânio dois pontos de contato de ouro (Riordan, 2007), separados por menos de um milímetro e abaixo dele outro contato, conforme apresentado na Figura 1.1. Um dispositivo similar foi feito independente e separadamente em 1948 por Herbert Mataré e Heinrich Welker (Maciel, 2012).

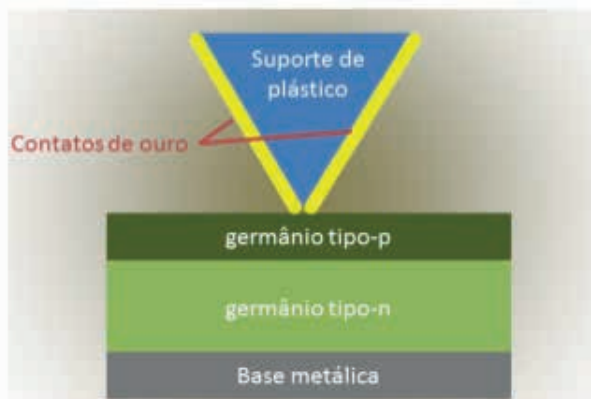
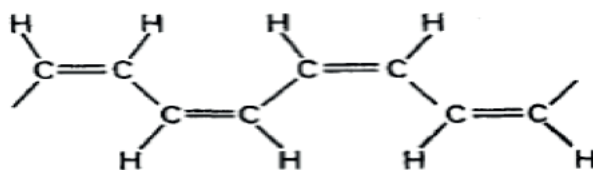


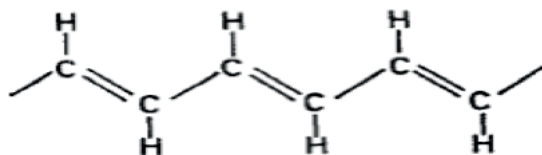
Figura 1.1 Diagrama do dispositivo de ponto de contato.
Figura retirada da referência (Maciel, 2012).

Já em 1951, Shockley produziu um transistor de junção e, pouco depois, em 1954, Gordon Teal desenvolveu o primeiro transistor de junção baseado em silício, em quanto trabalhava para a Texas Instruments (Riordan, 2007). Em 1956 os cientistas da Bell Telephone Laboratories Shockley, Bardeen e Brattain obtiveram o prêmio Nobel de Física por suas investigações relacionadas aos semicondutores e pela criação do transistor. Posteriormente, em 1959, Dawon Kahng e Martin Atalla, trabalhando também na Bell Telephone Laboratories, fabricaram o transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET-Metal Oxide Semiconductor) (Riordan, 2007). Este dispositivo deu origem à criação de circuitos de chaveamento que consistem em dois MOSFETs, um deles do tipo-p e outro do tipo-n, ligados de forma complementar CMOS (do inglês Complementary Metal-Oxide-Semiconductor), tal circuito permitiu a criação da lógica CMOS que consta das portas lógicas até hoje presentes nos circuitos de processamento de dados que são a base da eletrônica digital atual (Maciel, 2012).

Foi em 1977 que acidentalmente foi descoberta a condutividade elétrica no polímero poliacetileno dopado com iodo, sua estrutura é representada na Figura 1.2 b. A partir daí se despertou o interesse da aplicação de polímeros conjugados para a fabricação de dispositivos eletrônicos (Shirakawa, 1977). Contudo, foram só dez anos depois que Koezuka e colaboradores apresentaram o primeiro OFET funcional (Horowitz, 1998). Um dos principais problemas dos SOs é a baixa mobilidade dos portadores de carga em comparação com os inorgânicos; tal característica se deve à desordem estrutural que estes materiais possuem (Seidel, 2008). Grandes esforços estão sendo realizados para aumentar a mobilidade dos portadores de carga nos SOs, através do aprimoramento da síntese de novos polímeros. A Figura 1.3 mostra a evolução dos valores de mobilidade de portadores de carga de transistores produzidos a partir de filmes finos de SOs.



a)



b)

Figura 1.2 a) Estrutura química do poliacetileno. b) Estrutura química do poliacetileno dopado com diodo, onde a condutividade se incrementa marcadamente. Figura retirada da referência (Shirakawa, 1977).

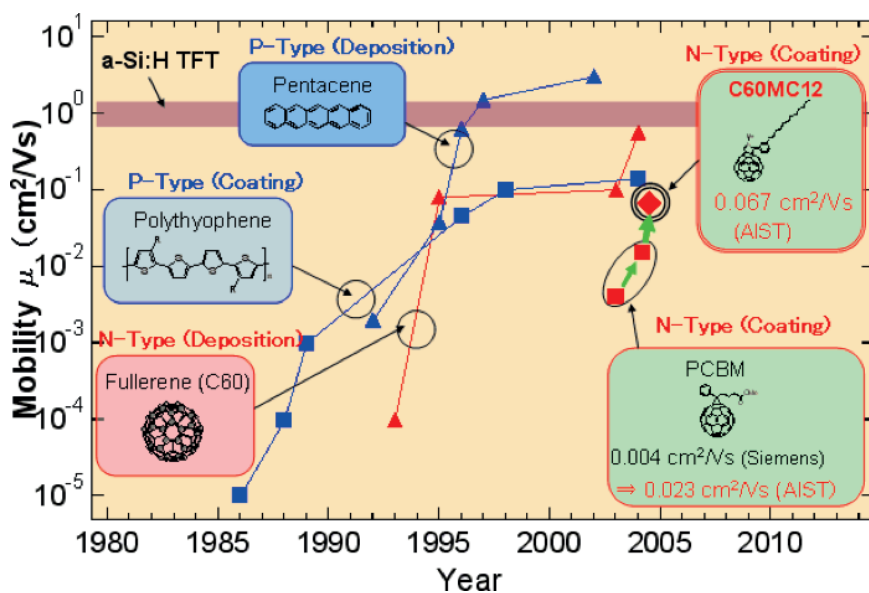


Figura 1.3 Mobilidade de portadores de carga para transistores de filmes finos produzidos com SOs até o ano 2010. Figura retirada da referência (AIST, 2016).

Dado que os valores de mobilidade de portadores de carga em semicondutores inorgânicos cristalinos são, em geral, maiores que em SOs, os OFETs não são dispositivos ótimos para aplicações que necessitam de uma alta velocidade de chaveamento. Contudo, devido ao desenvolvimento da chamada eletrônica orgânica, estes materiais estão sendo utilizados eficientemente em aplicações como: diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (Hung, 2002), células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) (Bundgaard, 2007) e os já mencionados OFETs (Horowitz, 2004). A Figura 1.4 ilustra as principais aplicações dos dispositivos eletrônicos desenvolvidos a partir de materiais orgânicos.

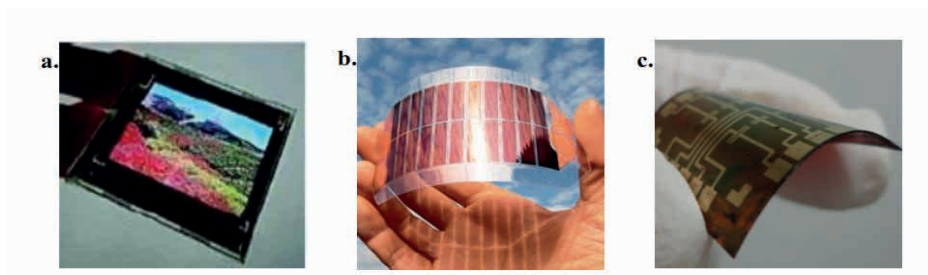


Figura 1.4 Dispositivos eletrônicos orgânicos: a. Tela de OLED (Shimoda, 2003)
b. Células fotovoltaicas orgânicas (OEA, 2009) c. OFETs (Stefanelo, 2014).

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Propriedades Elétricas nos Semicondutores orgânicos

Os Semicondutores Orgânicos (SOs) podem ser de três tipos: monômeros, oligômeros conjugados e polímeros conjugados. O termo *conjugado* se deve a disposição alternada entre ligações simples e duplas. Tal divisão esta baseada no número de repetições de um grupo molecular em especial, denominado mero, definidas como moléculas conjugadas de baixo peso molecular. Sendo assim, podemos dividir, i) monômeros, se tiverem só uma molécula conjugada, ii) oligômeros conjugados, diz-se de aqueles que têm somente uma pequena repetição, ou um número finito de repetições, de um grupo em particular e iii) polímeros conjugados, quando tiverem uma grande repetição de moléculas conjugadas, exemplificadas na Figura 2.1, formando as chamadas macromoléculas (Doi, 1997; Rezende, 1996; Seidel, 2008; Tonezer, 2007).

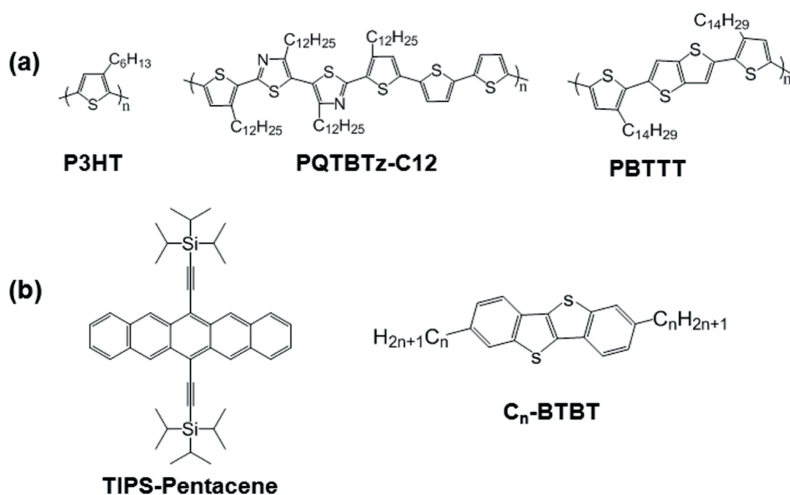


Figura 2.1 Estruturas químicas dos SOs: (a) Poliméricos (b) Pequenas moléculas. Figura retirada da referência (Boseok, 2013).

A estrutura eletrônica dos SOs pode ser melhor explicada observando as ligações entre dois átomos de carbono que são do tipo covalente, ilustradas na Figura 2.2. Existem dois tipos de sobreposições: aquela dos orbitais que têm hibridização do tipo p_z , dando origem às ligações π ; e a dos orbitais que possuem hibridização do tipo sp^2 , que formam ligações σ (Tonezer, 2007; Koehler, 2000). A aparição das ligações duplas entre os átomos de carbono deve-se justamente a estas ligações π e σ , e é por causa da alternância entre ligações duplas e simples que aparece a característica semicondutora dos materiais orgânicos (Meier, 1974) (observada na Figura 2.1), o que será explicado a seguir.

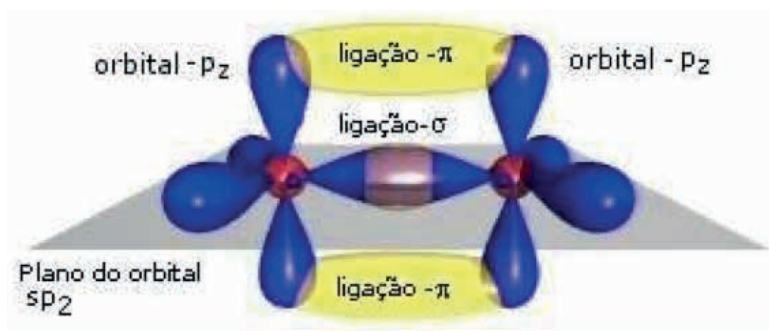


Figura 2.2 Formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Figura modificada da referência (OSW, 2016).

As funções de onda dos orbitais que fazem parte das ligações químicas geram um orbital molecular ligante quando a sobreposição delas for construtiva, e antiligante (*) quando a sobreposição das ondas for destrutiva. No estado base, o orbital antiligante se mantém vazio, enquanto o orbital ligante é ocupado por dois elétrons (OSW, 2016; Seidel, 2008). Uma estrutura energética desta configuração pode ser observada na Figura 2.3.

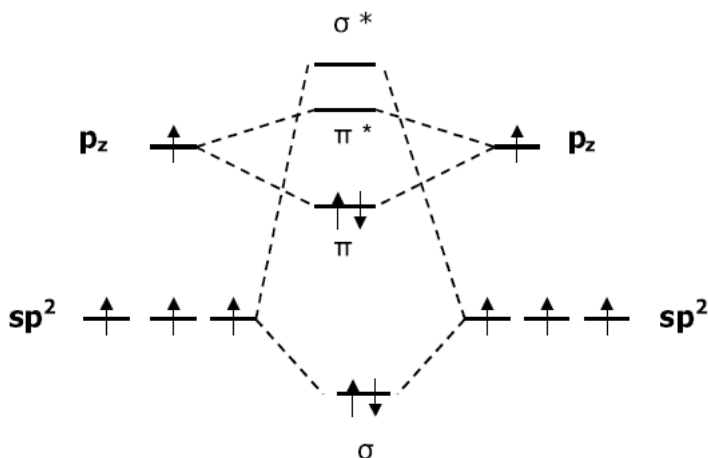


Figura 2.3 Estrutura energética formada por orbitais ligante e antiligante. Figura modificada da referência (OSW, 2016).

Os átomos de carbono nos SOs possuem ligações que geram uma separação nos níveis de energia, criando-se quatro novos orbitais na molécula: π ligante e π^* antiligante, assim como, σ ligante e σ^* antiligante (OSW, 2016). Tendo como configuração mais estável no conjunto, a proporcionada pela descrição da Figura 2.3, é nessa situação que cada um dos orbitais ligantes π e σ que são os que têm menos energia contêm dois elétrons com spins opostos. Pode-se apreciar nesta configuração que na molécula π -conjugada, a *diferença de energia entre os orbitais π e π^** é menor que a diferença de energia entre os orbitais σ e σ^* . Consequentemente as ligações σ e σ^* são mais estáveis que as π e π^* , por conseguinte as ligações π são as responsáveis pelo caráter semiconductor dos materiais orgânicos, que pode ser visto na Figura 2.4, já que estão mais propensas à excitação eletrônica (Brütting, 2005; Toner, 2007; Seidel, 2008).

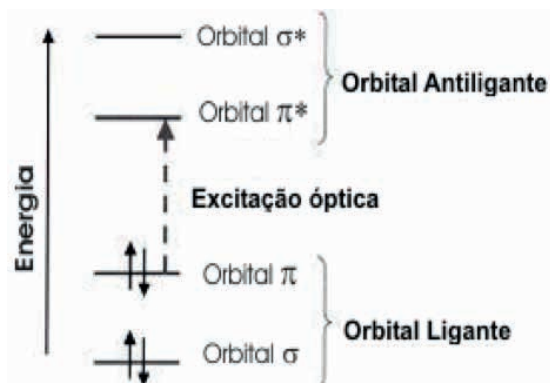


Figura 2.4 A excitação eletrônica menor acontece entre os orbitais π e π^* . Figura adaptada da referência (Brütting, 2005).

Uma vez que se conhece a estrutura molecular de dois átomos de carbono e suas ligações, é mais simples explicar a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados. Na molécula π -conjugada, os orbitais π e π^* dão origem aos orbitais de fronteira, nomeados, respectivamente, como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) que é o orbital molecular ocupado mais alto ou de maior energia e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), sendo o orbital molecular desocupado mais baixo ou de menor energia. Numa cadeia polimérica não é apropriado se referir a HOMO e LUMO como bandas de energia, já que estes níveis de energia podem mudar de molécula para molécula, mesmo sendo do mesmo material. No entanto, nestes materiais amorfos, pode-se dizer que se gera um conjunto discreto de níveis de energia, formando uma distribuição de orbitais HOMO e LUMO, como mostrado na Figura 2.5. Assim, pode-se estabelecer um paralelo com a banda de valência e condução, respectivamente, em semicondutores inorgânicos. Tais distribuições HOMO e LUMO têm uma diferença de energia que poderia ser chamada de banda proibida ou “gap” (Brütting, 2005; Tonezer, 2007; Seidel, 2008).

Os SOs devem ter certo número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo deles, esta estrutura é conhecida como *comprimento de conjugação*. Devido à desordem estrutural molecular inerente aos materiais orgânicos, o comprimento de conjugação sofre flutuações e, portanto os níveis HOMO e LUMO também; produzindo um conjunto discreto de níveis de energia, podendo tratá-los como uma densidade de estados, descrita por uma distribuição Gaussiana de orbitais moleculares localizados em moléculas individuais, apresentadas nas Figuras 2.5 e 2.6 (Brütting, 2005; Seidel, 2008).

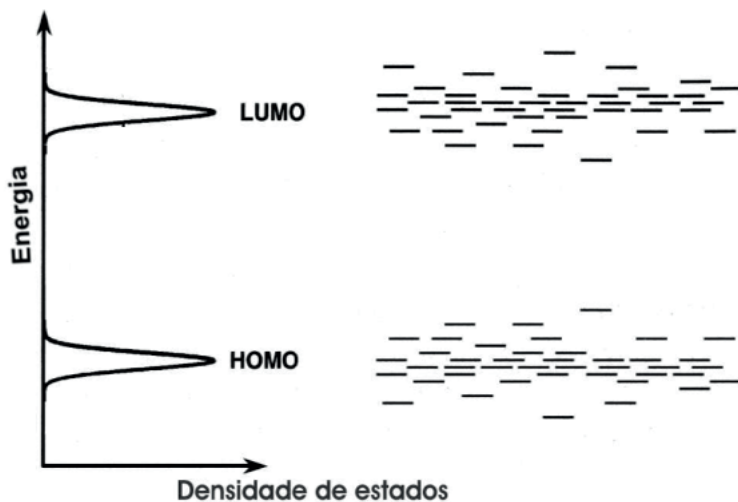


Figura 2.5 Distribuições dos níveis HOMO e LUMO em SOs.
Figura adaptada da referência (Brütting, 2005).

Por outro lado, tem-se que levar em consideração também, a aparição de defeitos, que se deve, por exemplo, à inserção de impurezas durante a sintetização do material, também pode aparecer na deposição dos filmes e na quebra de ligações químicas na cadeia polimérica (defeitos estruturais) (Campbell, 1997; Benvenho, 2005; Serbena, 2005). Todos estes defeitos criam níveis intermediários localizados no “gap”, podendo ser eletricamente ativos e atuando como armadilhas de carga, como se ilustra na Figura 2.6.

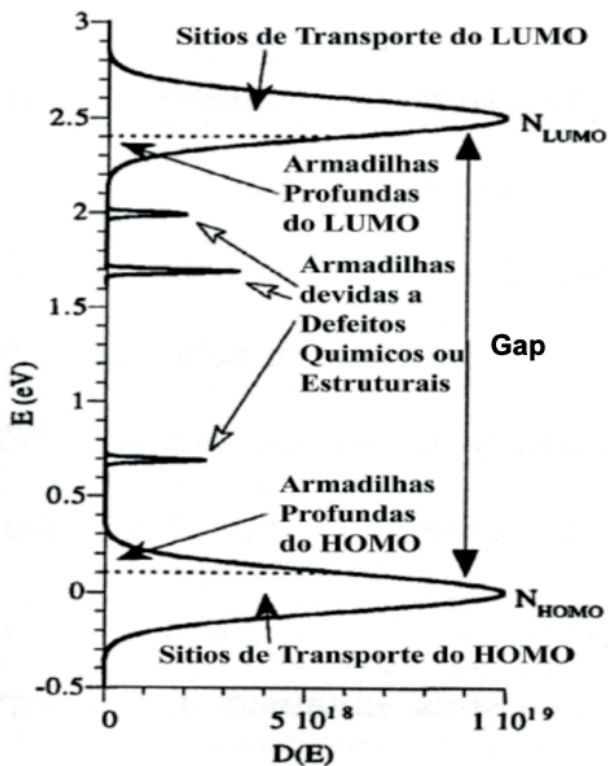


Figura 2.6 Distribuição Gaussiana dos estados eletrônicos HOMO e LUMO com os níveis de armadilhas num material orgânico conjugado. Figura modificada da referência (Campbell, 1997).

2.2. Transporte de carga em materiais orgânicos

Em polímeros conjugados o transporte de carga tem um caráter randômico dado pela posição dos níveis de energia das moléculas e pela localização dos estados eletrônicos de cada uma destas. Consequentemente, o transporte de carga acontece por ativação térmica entre os orbitais moleculares localizados, cuja mobilidade aumenta com a temperatura e o campo elétrico (Baldo & Forrest, 2001). A razão entre velocidade (v) e intensidade do campo elétrico (E) é definida como mobilidade (μ):

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2.1)$$

O modelo já mencionado de transporte de carga termicamente ativado é denominado de "hopping", onde os portadores de carga se movimentam de molécula em molécula tunelando ou saltando a barreira de potencial entre os estados energéticos localizados dentro do polímero (Kao & Hwang, 1981). Com

respeito aos saltos, sua probabilidade depende da distância espacial e diferença de energia entre dois estados, conforme representado na Figura 2.7. Um elétron num estado eletrônico determinado pode emitir ou absorver um fônon (vibração da rede) e saltar para outro estado eletrônico qualquer com uma diferente energia da que possuía. Especificamente, se o salto acontecer de um estado de energia maior para um de energia menor o portador emite um fônon, e se acontecer de um estado de energia menor para um de energia maior o portador precisa absorver um fônon. O fator limitante da corrente num dispositivo e, por conseguinte da mobilidade a nível macroscópico, é o tempo que os portadores de carga permanecem em cada estado (Botteger, 1985; Serbena, 2005).

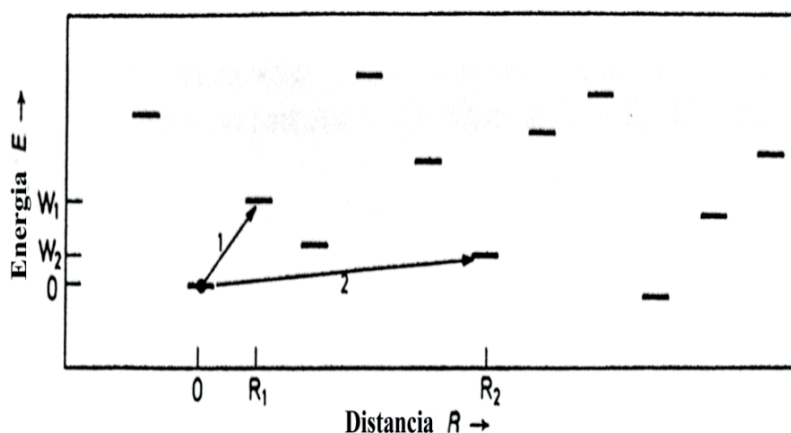


Figura 2.7 Representação esquemática do transporte de cargas por "hopping" em polímeros cojugados. Figura modificada da referência (Madelung, 1996).

Numa distribuição de estados localizados HOMO ou LUMO pode-se verificar (Figura 2.8) a grande concentração no centro da distribuição Gaussiana (por isso o modelo) dos estados localizados que estão distribuídos em estados de energias próximas, onde o processo de "hopping" é mais simples. Contudo, nos extremos da distribuição Gaussiana, existem poucos estados com energias próximas, complicando o transporte de carga entre estes sítios, tornando-os estados de armadilha, como apresentados nas Figuras 2.6 e 2.8.

A limitação da corrente num dispositivo pode ser devido não só ao material, senão também ao contato eletrodo-material orgânico. No caso do contato ôhmico, o eletrodo pode fornecer mais corrente do que o SO pode transportar, criando um acúmulo de cargas ao interior do polímero e alterando o campo elétrico interno que controla a injeção dos portadores. Este processo é conhecido como *corrente*

limitada por carga espacial (SCLC do inglês Theory of Space Charge Limited Current). Desta forma, a mobilidade possui uma limitação: quanto maior o acúmulo de cargas menor a corrente e, portanto, menor a mobilidade. Um menor acúmulo de cargas leva a um aumento na corrente e, conseqüentemente a uma mobilidade maior, sendo este um dos principais propósitos da eletrônica orgânica.

A teoria da SCLC tem sua origem no modelo teórico que desenvolveram Mott e Gurney em 1948 para a injeção de portadores de carga em isolantes. Foram Rose e Lampert que anos mais tarde em 1959, propuseram uma descrição simplificada com o nome atual, a qual começou a ser utilizada nos SOs em 1962 por Helfrich e Mark (Pope & Swenberg, 1999).

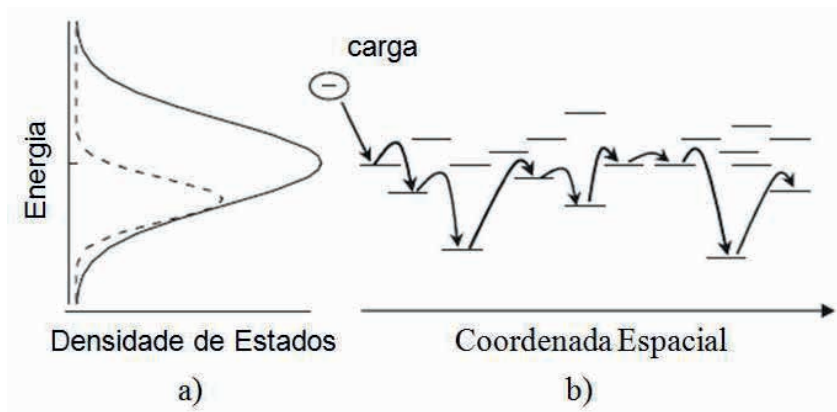


Figura 2.8 a) Densidade de estados LUMO (linha sólida). b) concentração no centro da distribuição Gaussiana dos estados localizados, onde o processo de hopping é mais simples que nos extremos. Figura modificada da referência (O'Neill & Kelly, 2011).

Sabe-se também que a densidade de corrente (J) sob a premissa da inexistência de armadilhas, pode-se escrever para baixas tensões como

$$J = qn_0\mu\frac{V}{d} \quad (2.2)$$

Onde q é a carga do portador, n_0 é a densidade de portadores livres no equilíbrio térmico, μ a mobilidade, d a espessura da camada do material e V a tensão no dispositivo. É importante fazer notar que a equação (2.2) descreve a dependência de J versus V para o regime ôhmico, conforme região (1) da Figura 2.9.

E para tensões altas (quando o SO deixa o regime linear inicial) a equação é (Blom et al., 1997):

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.3)$$

Sendo ϵ é a constante dielétrica do material e μ a mobilidade.

A igualdade (2.3) é a equação característica da SCLC que descreve a dependência quadrática da corrente com a tensão, verificado nas regiões (2) e (4) da Figura 2.9. Esta equação é conhecida também como a lei quadrática livre de armadilhas ou lei quadrática de Mott-Gurney, que na Física do estado sólido é citada como a lei de Child para SCLC no vácuo (Pope & Swenberg, 1999).

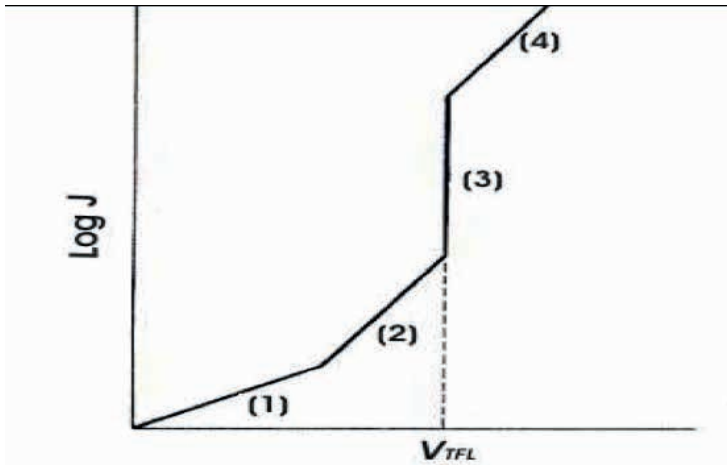


Figura 2.9 Esquema da curva característica de SCLC para um isolante com um nível de armadilha: (1) região ôhmica, (2) lei quadrática de Mott-Gurney na presença de armadilhas rasas, (3) tensão limite de preenchimento de armadilhas V_{TFL} , (4) lei quadrática de Mott-Gurney na ausência de armadilhas, sendo esta a corrente máxima que pode atingir no modelo SCLC. Figura retirada da referência (Pope & Swenberg, 1999).

Quando se aumenta a tensão num dispositivo capacitivo, considerando ôhmicos seus contatos, o fluxo da corrente deve aumentar também. Este fato torna uma armadilha qualquer numa armadilha profunda, quer dizer, com uma alta probabilidade de ser preenchida. Quando esta situação acontece, os portadores injetados não são mais aprisionados, indicando que já não tem armadilhas para preencher; provocando um aumento na corrente considerável. A voltagem na qual esta situação sobrevém é chamada *tensão limite de preenchimento de armadilhas* (do inglês, Trap-filled limit Voltage V_{TFL}) onde a corrente é proporcional a V^n com $n > 2$, representado na região (3) da Figura 2.9 (Pope & Swenberg, 1999; Seidel, 2008).

No segundo caso, se o contato eletrodo-polímero conjugado não for ôhmico, a corrente será limitada pela injeção de cargas. Este fato deve-se a que na interface existem barreiras de potencial que não permitem ao eletrodo injetar adequadamente portadores de carga dentro do polímero. Na literatura, os processos mais reportados que limitam a corrente nos SOs pela injeção de cargas são dois: o de injeção termiônica, e o de tunelamento.

A injeção termiônica acontece quando a energia térmica dos portadores de carga é da ordem da altura de barreira na interface, logo os portadores “saltam” sobre ela, como mostra a Figura 2.10. A densidade de corrente (J), neste caso, define-se como (Valaski et al., 2002):

$$J = qN_v \mu F \exp\left(\frac{-\phi + \beta F^{\frac{1}{2}}}{K_B T}\right) \quad (2.4)$$

Onde q é carga elemental, N_v a densidade de estados energéticos, μ a mobilidade, F campo elétrico, ϕ altura de barreira de potencial, K_B constante de Boltzman, T a temperatura, e β é dada pela equação:

$$\beta = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Sendo ϵ a permissividade elétrica do material. *Tem-se que salientar que a mobilidade μ , nos casos específicos das equações (2.2-2.4) é considerada constante.* No processo de tunelamento, a altura da barreira na interface é muito maior que a energia dos portadores. Por isso é preciso ter um alto campo elétrico para “tunelar” através da barreira triangular entre o eletrodo e o nível energético do material, mostrado na Figura 2.10. Segundo o modelo de tunelamento a densidade de corrente (J) neste caso é (Hümmelgen et al., 1996):

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{K}{F}\right) \quad (2.5)$$

Onde F é o campo elétrico no material e K é uma constante.

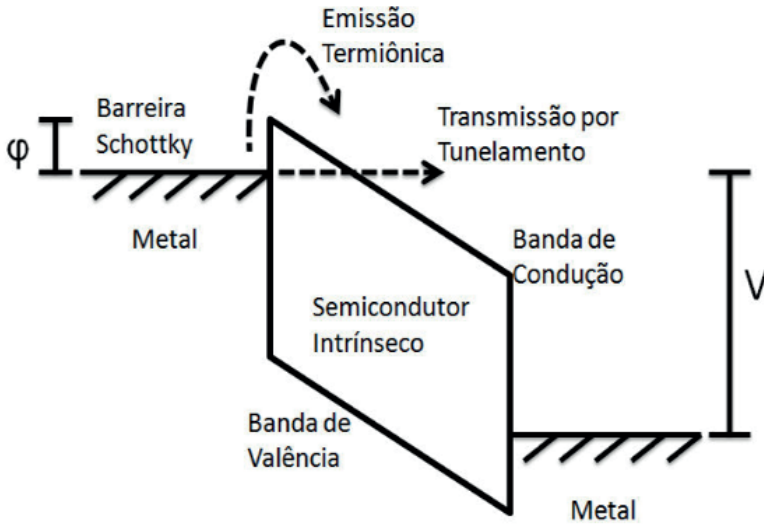


Figura 2.10 Esquema dos processos de injeção termiônica e tunelamento numa estrutura metal/SOI/metal. Figura retirada da referência (Aderne, 2013).

2.3. Dispositivos

2.3.1. Capacitor de Placas Paralelas

O capacitor é um dispositivo elétrico usado para armazenar energia elétrica, consiste de dois condutores com um isolante entre eles. Quando se estabelece uma diferença de potencial V entre os condutores, após um processo de carga e descarga eles ficam carregados com uma carga $\pm Q$. Um fato empírico é que $Q \propto V$, e a constante de proporcionalidade é a capacitância:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.6)$$

Para um capacitor de placas paralelas, com um material dielétrico em seu interior, conforme apresentado na Figura 2.11, a capacitância é:

$$C = \epsilon_i \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.7)$$

Sendo ϵ_i a constante dielétrica do material isolante, ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo, A a área das placas e d a espessura da camada isolante.

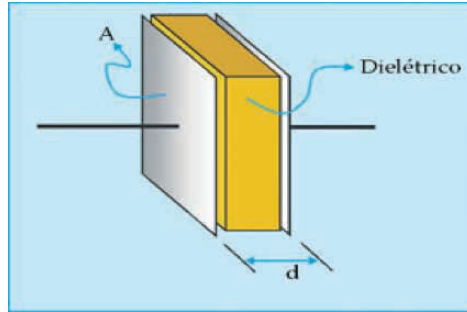


Figura 2.11 Capacitor de placas paralelas com um material dielétrico em seu interior.

Da equação (2.7), a capacitância por unidade de área (C_i), que será a forma utilizada para os OFETs é:

$$C_i = \frac{C}{A} = \epsilon_0 \epsilon_i \frac{1}{d} \quad (2.8)$$

A capacitância por unidade de área (C_i) está intimamente ligada ao bom desempenho dos OFETs, como será explicado no item 2.5.2. Relacionando as equações 2.6 e 2.8, pode-se deduzir que:

$$V \propto \frac{1}{C_i} \quad (2.8.a)$$

Um dos principais problemas que limitam a aplicação dos OFETs é sua alta tensão de operação, frequentemente excedendo 20V. Um possível caminho para se obter transistores que operam a baixas tensões é aumentar a capacitância por unidade de área (C_i) do dielétrico, em concordância com a equação (2.8.a). Baseando-se na equação (2.8) existem duas formas de se obter uma maior C_i : aumentando a constante dielétrica do material isolante (ϵ_i) ou diminuindo a espessura do filme dielétrico (d) (Machado, 2011). O risco em fazer camadas muito finas está em ultrapassar a rigidez dielétrica dos isolantes e que estes atinjam a ruptura dielétrica, ou seja, que percam suas propriedades isolantes. Outra consequência deste fenômeno, num filme muito fino, é que aumentem as correntes de fuga no dielétrico (Stefanelo, 2014). Ao contrário, aumentando a espessura da camada isolante, de acordo à equação (2.8), obtém-se uma C_i menor; o que se traduz, segundo a equação (2.8.a) em voltagens de operação maiores. Este fato é um limitante em aplicações da microeletrônica orgânica que precisa de voltagens de operação menores que 7V.

De um capacitor de placas paralelas, pode-se obter entre outros resultados: a curva densidade de corrente (J) versus tensão (V), a capacitância por unidade de área (C_i) e calcular a constante dielétrica (ϵ_i) do material isolante utilizando a equação (2.8).

2.3.1.1. Curvas JxV

É possível também, do capacitor plano, obter a curva densidade de corrente (J) versus tensão (V), mais conhecida como curva JxV . Desta curva pode-se conhecer a corrente de fuga no dielétrico. Assim como prever, mediante o deslocamento da Curva JxV do zero, no eixo da voltagem, se um dielétrico pode funcionar a tensões baixas ou altas. A seguir, se tratarão em detalhe estas questões.

2.3.1.1.a. Corrente de fuga no dielétrico

A partir do trabalho de Schroeder e colaboradores (2005), pode-se apresentar uma análise geral do comportamento típico de uma curva JxV . Desta referência, tomou-se a Figura 2.12. Nela observa-se quatro curvas JxV (com V medida em unidades do campo elétrico MV/cm) para o isolante poli(vinil álcool)-co-poli(vinil acetato)-co-poli(acido itaconico) (PVAIA), dopado com nanopartículas de $BaTiO_3$ em quatro diferentes proporções, com o objetivo de aumentar sua ϵ_r . As medidas foram feitas num capacitor de placas paralelas, composto de: óxido de índio e estanho (*Indium tin oxide*-ITO)/ PVAIA- $BaTiO_3$ /Au (Schroeder et al., 2005).

Na Figura 2.12, observa-se que no ponto $0.0MV/cm$ do eixo do campo elétrico, as densidades de corrente das curvas JxV não são zero, mas deveriam sê-lo. Pois teoricamente sabe-se que ao não ter voltagem ou campo elétrico, não deveria existir densidade de corrente. Porém todas as curvas JxV apresentaram em $0.0MV/cm$ densidades de corrente, com valores entre 10^{-9} e $10^{-8} (A / mm^2)$. Este fato indica que existe em $0.0MV/cm$, uma corrente de fuga nos dielétricos (Schmidt, 1979; Schroeder et al., 2005); que pode ser calculada com a área das placas, sendo um valor mensurável no capacitor.

Geralmente os gráficos JxV são apresentados em escala semi-logarítmicas, colocando a densidade de corrente (J) na escala logarítmica; pois as correntes de fuga num dielétrico são, em geral pequenas e não se consegue observá-las numa escala linear.

Esta corrente de fuga é uma grandeza que pode afetar o desempenho de um OFET. Se a corrente de fuga num dielétrico for da ordem de nano-ampere, é pouco provável que um OFET funcione adequadamente, já que as correntes geradas num OFET são geralmente da ordem de microampère.

2.3.1.1.b. Deslocamento da Curva JxV do zero e efeitos de carga

Na Figura 2.12, observa-se um deslocamento das Curvas JxV do zero, no eixo do campo elétrico. Este fenômeno deve-se em geral a efeitos de carga, por exemplo, da polarização das moléculas do polímero, elétrons livres no solvente ou nas moléculas do polímero; como neste caso particular das nanopartículas de BaTiO₃ (Schmidt, 1979; Schroeder et al., 2005). Também se pode prever a partir de que campo elétrico ou voltagem, podem ter um melhor desempenho os dielétricos; e consequentemente um dispositivo OFET. No caso das curvas JxV da Figura 2.12, observa-se que os isolantes têm um deslocamento das Curvas JxV do zero, no eixo do campo elétrico de aproximadamente $1\text{MV}/\text{cm}$. Este fato significa que um OFET feito com qualquer destes dielétricos funcionaria melhor a partir de $1\text{MV}/\text{cm}$, pois para valores entre $0\text{-}1\text{MV}/\text{cm}$ existem correntes de fuga. Em tanto que para valores a partir que $1\text{MV}/\text{cm}$, estas correntes são menores.

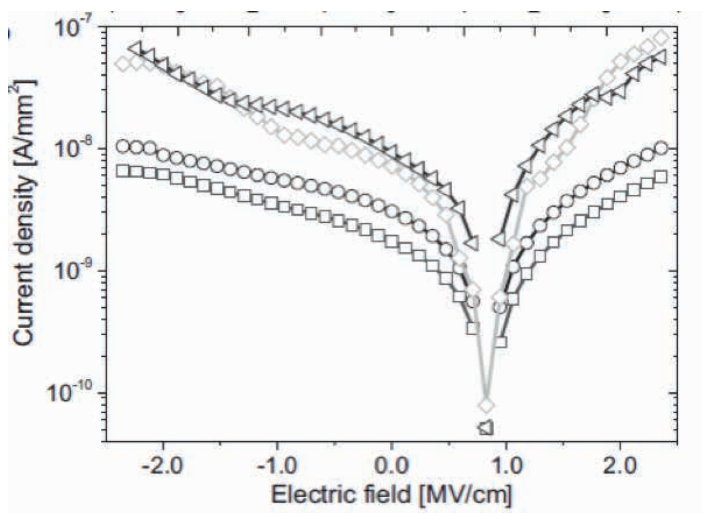


Figura 2.12 Curvas JxV de um capacitor ITO/ PVAIA-BaTiO₃/Au, o PVAIA foi dopado com nanopartículas de BaTiO₃ em quatro diferentes proporções. Figura retirada da referência (Schroeder, et al., 2005).

2.3.2. Transistor de efeito campo orgânico (OFET)

A eletrônica orgânica teve seu início por volta dos anos 80 com as aplicações dos diodos orgânicos emissores de luz orgânicos (OLEDs) (Tang & Slyke, 1987), das células fotovoltaicas orgânicas (OPVs) (Tang, 1986) e dos já citados OFETs (Tsumura et al., 1986). Foi Tsumura quem fabricou neste último trabalho mencionado, um transistor com uma camada semicondutora orgânica, utilizando um politiofeno depositado por eletroquímica; iniciando a eletrônica orgânica.

O fundamento elementar dos transistores de efeito de campo (FETs-em inglês Field Effect Transistor) é modular a intensidade da corrente elétrica que decorre entre o eletrodo fonte (source) até o eletrodo dreno (drain) por causa de um campo elétrico aplicado por um terceiro eletrodo porta (Gate) (Seidel, 2008).

2.3.2.1. Arquiteturas dos OFETs

Fundamentalmente os OFETs podem ser fabricados em quatro estruturas, como representados na Figura 2.13; e possuem três partes constituintes: um isolante, um SO e os três contatos (Fonte, Dreno e Porta). Em contato direto com o SO estão a fonte e o dreno; e o gate (porta) fica isolado do SO pelo dielétrico. A fabricação de um OFET consiste na deposição sucessiva de filmes finos de diferentes materiais. A ordem destas deposições determina o tipo de arquitetura do OFET.

Os tipos de arquiteturas dos OFETs podem ser divididos em dois grupos, dependendo da localização da porta (Gate) em relação ao substrato e subdivididos pela posição dos eletrodos fonte e dreno com respeito ao semicondutor. Uma dessas divisões é denominada de **Bottom-Gate (BG)**, ou seja, porta inferior. Nesse caso este eletrodo é o primeiro a ser depositado, e acima dele a camada isolante, como é mostrado na Figura 2.13a e 2.13b. Esse grupo pode estar subdividido, e dependendo da localização dos contatos fonte e dreno, pode-se classificar em: *Bottom-Gate/Bottom-Contacts (BGBC)* onde os eletrodos estão na parte inferior do semicondutor (Figura 2.13a) e *Bottom-Gate/Top-Contacts (BGTC)* onde os contatos estão na parte superior do semicondutor (Figura 2.13b).

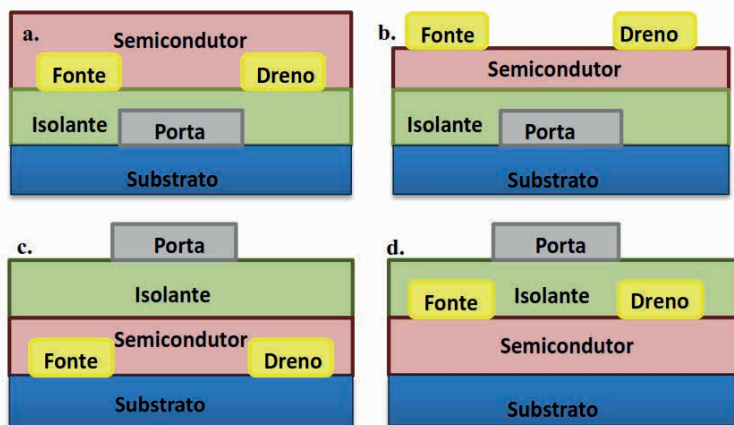


Figura 2.13 As quatro arquiteturas fundamentais para OFETs: a. Bottom-Gate/Bottom-Contacts (BGBC) b. Bottom-Gate/Top-Contacts (BGTC) c. Top-Gate/Bottom-Contacts (TGBC) d. Top-Gate/Top-Contacts (TGTC). Figura retirada da referência (Stefanelo, 2014).

Por outro lado, a segunda divisão é conhecida como **Top-Gate (TG)**, ou seja, porta superior. Neste caso o eletrodo é depositado sobre todas as outras camadas e embaixo dele está a camada isolante, conforme apresentado na Figura 2.13c e 2.13d. Esta classe pode subdividir-se em: *Top-Gate/Bottom-Contacts (TGBC)* se os contatos fonte e dreno estiverem por baixo do semicondutor (Figura 2.13c) e *Top-Gate/Top-Contacts (TGTC)* se os eletrodos fonte e dreno estiverem por cima do semicondutor (Figura 2.13d) (Smith et al., 2010; Xu et al., 2015; Stefanelo, 2014; Maciel, 2012).

2.3.2.2. Funcionamento de um OFET

Quando se aplica uma voltagem entre a porta e a fonte num OFET, produz-se um campo elétrico no isolante, cuja função é induzir portadores de carga na interface semicondutor- dielétrico, criando um canal de condução entre fonte e dreno, mostrado na Figura 2.14. Este processo é chamado: *modo de acumulação* de portadores de carga na interface. Então se pode dizer que o eletrodo que modula a densidade de portadores de carga no canal é o “gate” e aquele que se encarrega de drenar estes portadores do canal condutor é a voltagem aplicada entre a fonte e o dreno (Horowitz, 1998; Seidel, 2008; Rossi, 2013). Sendo assim, apresentam-se dois regimes no modo de acumulação: regime linear e regime de saturação.

No regime linear, a densidade de portadores livres induzidos no semicondutor orgânico é proporcional à tensão na porta (gate) V_g e independente da tensão entre o dreno (Drain) e a fonte (Source) V_{DS} . Esse regime acontece quando $V_{DS} < V_g$, o circuito é apresentado na Figura 2.15 (Horowitz, 1998; Seidel, 2008; Rossi, 2013).

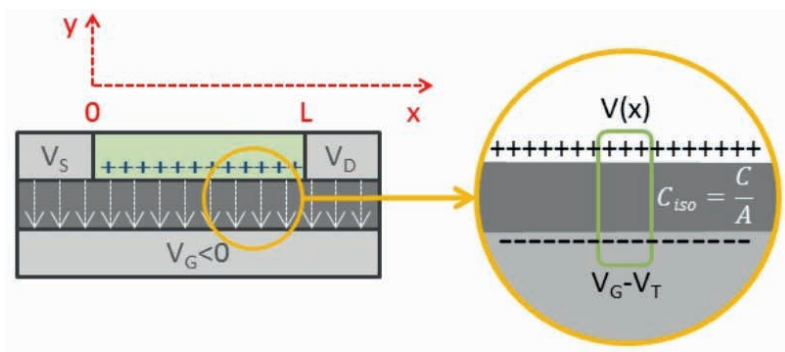


Figura 2.14 Esquema de um OFET com arquitetura Bottom-Gate/Bottom-Contacts (BGTC), onde se mostra o campo elétrico formado no isolante e o canal (tipo p) criado na interface semicondutor-dielétrico. Na direita, uma maximização de uma região da interface semicondutor-isolante, onde é esquematizado uma parcela do capacitor gerado na acumulação. Figura retirada da referência (Maciel, 2012).

No regime de saturação, a diferença de potencial V_{DS} não consegue drenar mais portadores de cargas dos que estão sendo injetados pela porta, então acontece uma saturação na corrente. Este regime ocorre quando $V_{DS} \geq V_g$, o circuito é mostrado na Figura 2.15 (Horowitz, 1998; Seidel, 2008; Rossi, 2013).

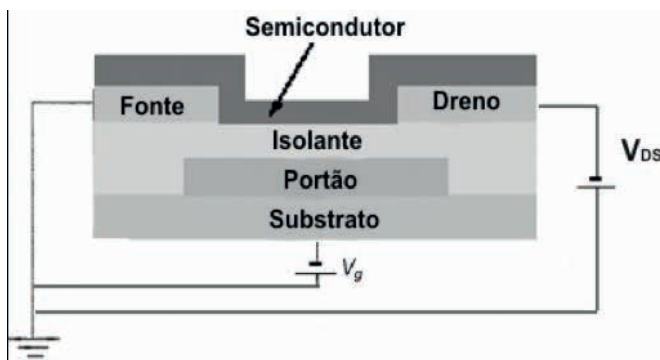


Figura 2.15 Circuito de funcionamento de um OFET com arquitetura Bottom-Gate/Bottom-Contacts (BGBC), onde pode-se apreciar a tensão na porta V_g e a tensão entre o dreno e a fonte V_{DS} . Figura adaptada da referência (Dimitrakopoulos & Mascaro, 2001).

Para o cálculo das equações num OFET, parte-se do princípio de que a equação da corrente entre o dreno e a fonte I_{DS} é proporcional à carga total no canal de condução dividido pelo tempo t que os portadores de carga precisam para atravessar o canal, ou seja (Seidel, 2008):

$$I_{DS} = - \frac{Q_g}{t} WL \quad (2.9)$$

Onde Q_g é a carga total injetada no canal condutor por unidade de área, W e L são a largura e o comprimento do canal respectivamente, em concordância com a Figura 2.16; e t o tempo de trânsito, definindo a este como:

$$t = \frac{L}{v} \quad (2.10)$$

Também se sabe:

$$v = \mu E(x) = \mu \frac{V_{DS}}{L} \quad (2.11)$$

Sendo v e μ a velocidade e mobilidade efetiva dos portadores de carga, respectivamente; $E(x)$ o campo elétrico na direção x .

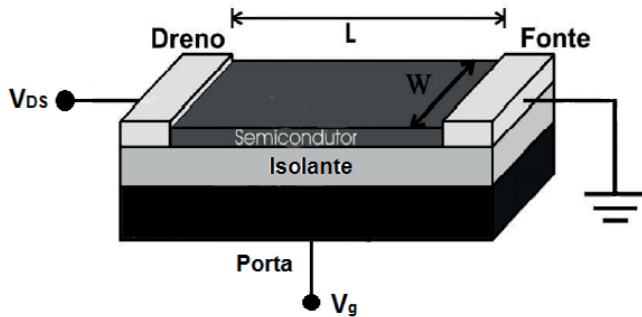


Figura 2.16 Esquema de um OFET com arquitetura Bottom-Gate/Bottom-Contacts (BGBC), onde se mostra o comprimento (L) e a largura (W) do canal, assim como a tensão na porta V_g e a tensão entre o dreno e a fonte V_{DS} . Figura modificada da referência (Stallinga, 2009).

Utiliza-se nos OFETs uma aproximação de canal gradual para a obtenção das equações e são aceitas as seguintes aproximações (Maciel, 2012):

- I. O campo elétrico criado $E(x)$ pela diferença de potencial entre os eletrodos dreno e fonte (ΔV_{DS}) é paralelo à interface semicondutor-isolante e independente de x .
- II. A mobilidade de efeito de campo μ é uma constante.

- III. Não são consideradas a influência dos eletrodos, resistências parasitas ou corrente de fuga no cálculo da corrente.
- IV. O acúmulo de efeitos capacitivos na interface semiconductor-isolante, conforme ilustrado na Figura 2.14, produz uma densidade de carga por unidade de área $Q_g(x)$, que pode ser expressa como (Seidel, 2008):

$$Q_g(x) = -C_i(V_g - V_T - V(x)) \quad (2.12)$$

Onde C_i é a capacitância por unidade de área, como já definido na equação (2.8).

E sabe-se também que V_T é a voltagem limiar (do inglês, "threshold voltage") definida como a tensão mínima que deve ser aplicada na porta para que comece o acúmulo de portadores de carga no canal e $V(x)$ é a voltagem num ponto x dentro do canal. Substituindo as equações (2.9), (2.10) e (2.11) em (2.12) para $V_g > V_T$, tem-se (Seidel, 2008):

$$I_{DS} = C_i(V_g - V_T - V(x))\mu E(x)W \quad (2.13)$$

Sabe-se que:

$$E(x) = \frac{dV}{dx} \quad (2.14)$$

Substituindo (2.14) em (2.13) e integrando (2.13):

$$I_{DS} \int_0^L dx = \mu C_i W \int_0^{V_{DS}} (V_g - V_T - V(x)) dV_x$$

Consequentemente, obtém-se a corrente I_{DS} no regime de acumulação no canal entre o dreno e a fonte (Dimitrakopoulos & Mascaro, 2001; Smith et al., 2010):

$$I_{DS} = \mu C_i \frac{W}{L} \left[(V_g - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (2.15)$$

Deve-se reparar que a equação (2.15) é válida só no limite $V_{DS} \leq 2(V_g - V_T)$, já que como se sabe os OFETs trabalham no regime de acumulação.

A partir da equação (2.15) pode-se obter e analisar as equações dos regimes linear e de saturação dos OFETs (Smith et al., 2010; Maciel, 2012; Seidel, 2008):

No regime linear, onde $V_{DS} \ll (V_g - V_T)$:

$$I_{DS} = \mu_l C_i \frac{W}{L} [(V_g - V_T) V_{DS}] \quad (2.16)$$

No regime de saturação, onde $V_{DS} \geq (V_g - V_T)$ e especificamente a corrente satura no valor de $V_{DS} = (V_g - V_T)$, ficando:

$$I_{DS} = \mu_s C_i \frac{W}{2L} (V_g - V_T)^2 \quad (2.17)$$

Tendo esta teoria em mente, é possível caracterizar um OFET por duas medidas padrões: as curvas de saída e as de transferência. As primeiras são obtidas através da medida de I_{DS} (ou I_D) x V_D para diferentes valores de V_G . Se várias varreduras em V_D forem feitas para diferentes valores de, obtém-se uma família de curvas de saída, como é mostrado na Figura 2.17. Esta família de curvas apresenta um comportamento linear de $|V_D|$ com para pequenos valores de e depois uma região de saturação, onde a corrente do canal torna-se independente da tensão do dreno, ou seja, quando $|V_D| \geq |V_G|$ (Maciel, 2012).

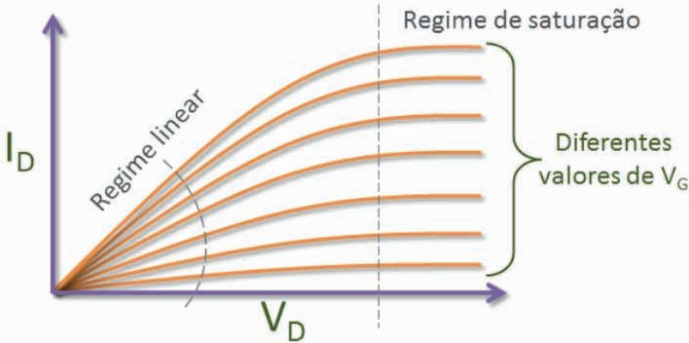


Figura 2.17 Família de curvas de saída I_D x V_D para diferentes valores de V_G , na figura pode-se apreciar os dois regimes característicos do transistor: linear e saturação. Figura retirada da referência (Maciel, 2012).

O segundo tipo de curva é obtida através das medidas de I_D x V_D para diferentes valores de V_D . A Figura 2.18 mostra as curvas de transferência: (a) na escala linear e (b) na escala logarítmica para a corrente. Observe-se na Figura 2.18 (a) que a corrente $|I_D|$ aumenta com o incremento de $|V_G|$, sendo este comportamento uma manifestação da dependência da mobilidade μ com o potencial da porta V_G (Maciel, 2012). Pode-se também verificar nesta mesma Figura 2.18 (a), uma das formas de calcular o potencial limiar V_T por extrapolação. Por outro lado, a tensão V_T pode ser extraída da extrapolação da enésima raiz da corrente I_D em função de V_G , tal que a curva seja linearizada por completo no regime de saturação. Este método seria necessário para evitar que a dependência da μ atrapalhe a extração de V_T (Stallinga, 2009).

Outros parâmetros podem ser calculados também das curvas de transferência, por exemplo, no gráfico semi-logarítmico observado na Figura 2.18 (b), a razão da corrente I_D ON/OFF e o valor de S , que representa quantos Volts são necessários para que a corrente varie uma década na região sub-limiar. Esta grandeza está diretamente ligada à quantidade de armadilhas para portadores de carga presente no SO (Kano et al., 2009).

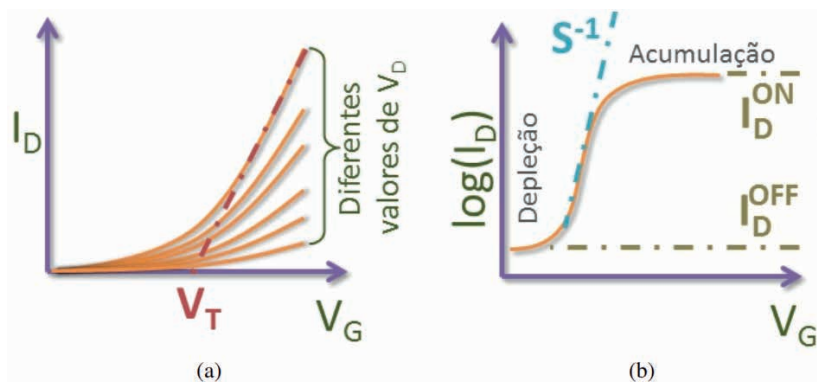


Figura 2.18 (a) Família de curvas de transferência $I_D \times V_G$ para diferentes valores de V_D . A linha tracejada indica a extrapolação utilizada para obter V_T . (b) Gráfico $\log I_D \times V_G$, nesta curva é indicada a definição dos parâmetros ON/OFF e S . Figura retirada da referência (Maciel, 2012).



C A P Í T U L O 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Semicondutor Orgânico (SO): O poli(3-hexiltiofeno)-P3HT

Utilizou-se o P3HT com regiorregularidade (rr-P3HT) maior que 90%, comprado da Sigma-Aldrich. Para a preparação das soluções do P3HT foi utilizado como solvente o tolueno, cuja temperatura de ebulição é 110°C. A concentração da solução utilizada foi de 10mg/ml. Para que fosse possível dissolver o P3HT a solução foi aquecida a 90°C durante 10 minutos sem agitação. Antes da solução ser utilizada na preparação de filmes para OFETs, esta foi resfriada até a temperatura ambiente.

3.2. Dielétrico: Poliuretano (PU)

O PU pode ser dissolvido em MEK (Methyl Ethyl Ketone ou Metiletilcetona), um solvente cujo ponto de ebulição é 80°C. Decidiu-se por uma concentração de 20mg/ml, que foi aquecida a 100°C por 48 horas em agitação. Sabe-se que o MEK dissolve o PU parcialmente, por esse motivo foi necessário filtrar até três vezes a solução PU/MEK: a primeira com papel filtro de 47 μ m, depois com filtro de 0,45 μ m e finalmente com mais um filtro de 0,22 μ m. Concentrações maiores que 20mg/ml são muito densas, e o PU tende a grudar quando esfria, mesmo já filtrado; fazendo que as soluções sejam impróprias para a deposição por spin coating.

3.3. Caracterização Elétrica dos Dispositivos

Neste trabalho foram desenvolvidos dois tipos de dispositivos:

- I Capacitores orgânicos.
- I OFETs.

A construção e caracterização elétrica dos dispositivos serão detalhadas a seguir.

3.3.1. Capacitores Orgânicos

Os capacitores orgânicos fabricados são condensadores de placas paralelas, ou seja, tem dois contatos de área igual e entre eles um dielétrico orgânico. Especificamente a arquitetura foi: ITO/Isolante/Al, esquematizado nas Figuras 3.1 e 3.3.

O PU foi depositado por spin coating sobre o ITO, depois se depositou acima do dielétrico, por evaporação térmica resistiva, o contato de alumínio. Optou-se por quatro espessuras depositadas por spin-coating; para que se pudesse fazer uma melhor análise do polímero dielétrico.

Destes capacitores orgânicos, foram obtidas as curvas da densidade de corrente (J) versus tensão (V), melhor conhecidas como curvas JxV ; assim como, a capacitância por unidade de área (C_f) e a constante dielétrica (ϵ_f) do PU.

3.3.1.1. Obtenção das curvas densidade de corrente (J) versus tensão (V)

O circuito utilizado para a obtenção das curvas JxV de cada dielétrico está esquematicamente mostrado na Figura 3.1, onde se tem um capacitor formado por ITO/Isolante(PU)/Alumínio. Para tomar as medidas utilizou-se uma fonte Keithley 2400, dual programável e para o controle desta fonte, um programa em linguagem LabVIEW foi utilizado, visualizado na Figura 3.2. As curvas JxV foram obtidas para cada espessura do PU.

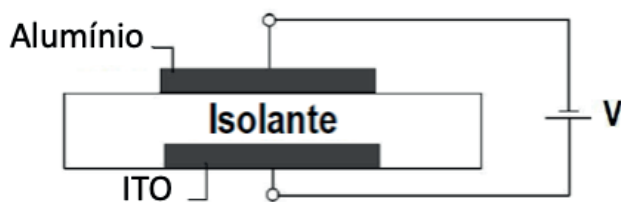


Figura 3.1 Esquema do circuito utilizado para a obtenção das curvas JxV . Figura modificada da referência (Machado, 2011).

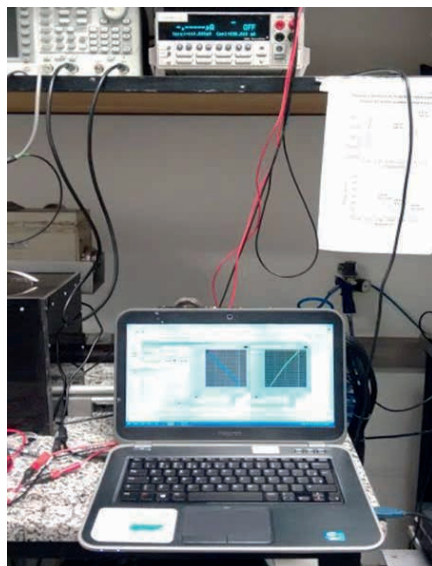


Figura 3.2 Fonte Keithley 2400 dual programável, destacando o programa em linguagem LabVIEW utilizado para medir as curvas $J \times V$.

3.3.1.2. Medida da Capacitância

Para a medida da capacitância, *utilizou-se os mesmos capacitores orgânicos que para as curvas $J \times V$* . A diferença nesta circunstância foi o circuito, que é ilustrado no esquema da figura 3.3, o qual consta de um condensador formado por ITO/Isolante(PU)/Alumínio; onde se utilizou para obter a capacitância um multímetro digital 2110 5 1/2 marca Keithley, mostrado na Figura 3.4. Como consequência da medida da capacitância para cada espessura do PU; obteve-se também sua respectiva capacitância por unidade de área (C_i) que é uma grandeza fundamental para caracterizar um OFET, de acordo com a equação (2.17). Além disso, calculou-se a constante dielétrica do PU (ϵ_r) com a equação (2.8).

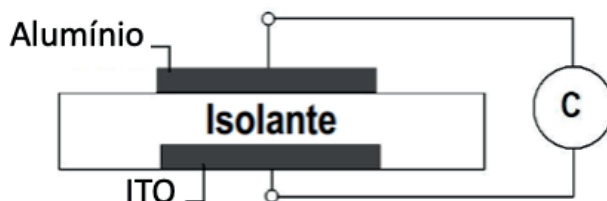


Figura 3.3 Esquema do circuito utilizado para a obtenção da capacitância, onde C foi um capacímetro. Figura modificada da referência (Machado, 2011).

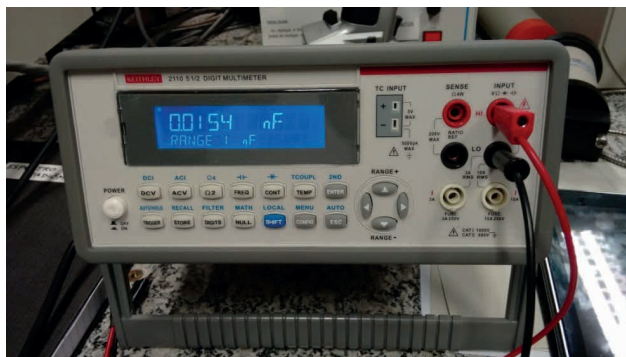


Figura 3.4 Multímetro digital 2110 5 1/2 marca Keithley, utilizado para medir a capacitância.

3.3.2. OFETs

Os OFETs fabricados no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular (LOEM) da PUC-Rio, apresentaram uma característica comum, a camada semicondutora foi sempre do P3HT. E a diferença radica na espessura do PU. Os OFETs fabricados apresentaram uma arquitetura do tipo *Top-Gate/Bottom-Contacts (TGBC)*, com os materiais Au/P3HT/PU/Ag.

Os contatos de ouro, de 400Å de espessura, foram depositados por elétron beam sobre 30Å de Cromo depositado por evaporação de feixe de elétrons, isto foi feito para fixar o Cr/Au sobre os substratos de vidro. Posteriormente fez-se sobre o Au a deposição por spin coating do P3HT, girando a 7000rpm durante 60s, para logo aquecer os substratos a 60°C durante 5 minutos para terminar de evaporar o solvente. Como resultado, obteve-se uma camada única de 35nm de P3HT para este tipo de dispositivos. Depois se depositou a camada isolante também por spin coating, porém a diferença é que foi para quatro diferentes espessuras, ou seja, que agora temos os substratos 1,2,3 e 4 (serão assim chamados daqui para frente) de diferentes espessuras, para o PU. Logo estes substratos foram também aquecidos a 60°C durante 5 minutos para terminar de evaporar o solvente. Por último, depositou-se o gate (ou porta) de prata por elétron beam, com uma espessura de 100nm.

Para a deposição da bicamada Cr/Au, o LOEM adquiriu uma máscara da Ossila, com cinco diferentes dispositivos num mesmo substrato, com canais de $L = 30\mu m$, $40\mu m$, $50\mu m$, $60\mu m$ e $80\mu m$ de comprimento, conforme mostrado na Figura 3.5; e largura W em todos os casos.

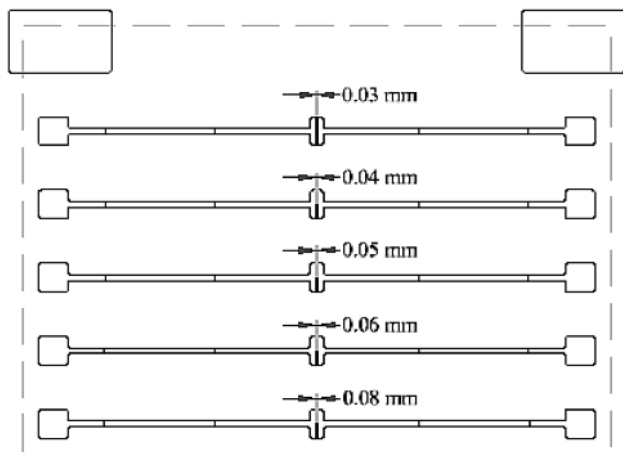


Figura 3.5 Mascara do LOEM utilizada para depositar os contatos de Cr/Au, ela tem diferentes canais que servem para fazer cinco dispositivos num mesmo substrato. Figura retirada da referência (Ossila, 2016).

Com respeito à deposição do “gate”, o grupo do LOEM da Puc-Rio adquiriu uma máscara da Ossila, apresentando uma forma de “T”, ideal para fazer contato de porta nos OFETs, a qual é mostrada na Figura 3.6.



Figura 3.6 Mascara do LOEM da PUC-Rio utilizada para depositar a porta dos OFETs. Figura retirada da referência (Ossila, 2016).

Na Figura 3.7 são mostradas as etapas da deposição de cada uma das camadas dos OFETs fabricados para este trabalho, assim como sua arquitetura *Top-Gate/Bottom-Contacts (TGBC)* já pronta.

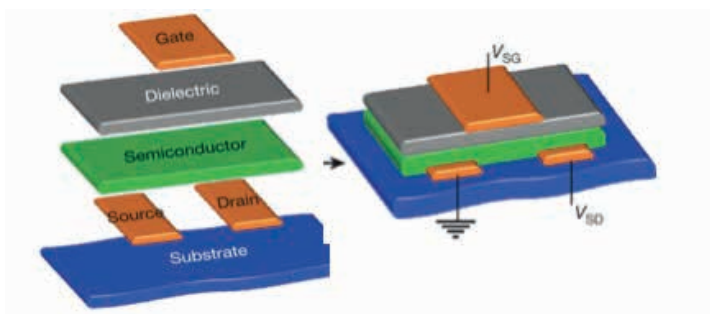


Figura 3.7 Etapas da deposição das camadas dos OFETs e sua arquitetura *Top-Gate/Bottom-Contacts (TGBC)* já pronta. Figura modificada da referência (He et al., 2009)

3.3.2.1. Caracterização elétrica dos OFETs

Para obter os dados que se precisam para fazer as curvas de transferência e de saída nos OFETs, montou-se um circuito como se ilustra esquematicamente na Figura 3.8. As curvas de transferência extraíram-se aplicando uma tensão variável na porta (V_g) para diferentes valores constantes de tensão no dreno (V_{DS}), então se geraram um conjunto de curvas de transferência. Posteriormente, aplicou-se uma tensão variável no dreno (V_{DS}), para diferentes valores constantes de tensão no gate (V_g), sendo gerado um conjunto de curvas de saída.

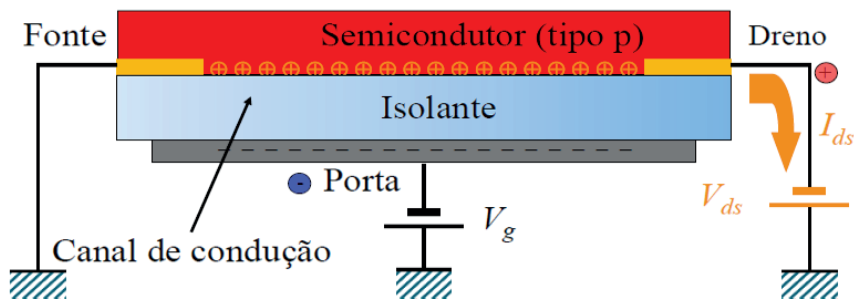


Figura 3.8 Esquema de um circuito montado para extrair as curvas de transferência e de saída num OFET.

A montagem do circuito no LOEM foi composto de duas Keithley 2400, estas são duais programáveis e para o controle destas fontes, um programa em linguagem LabVIEW foi utilizado, conforme mostrado na Figura 3.9.

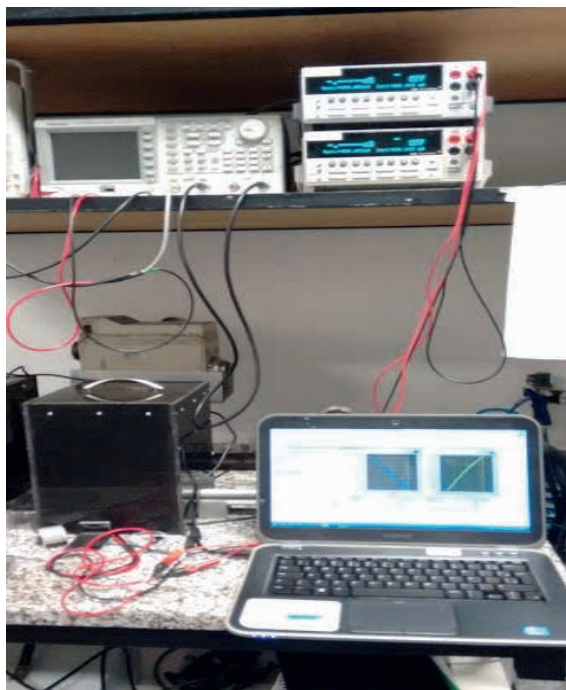


Figura 3.9 Montagem do circuito no LOEM para obter as curvas de transferência e saída nos OFETs.

Maiores detalhes dos materiais e métodos experimentais utilizados nesse trabalho, podem ser encontrados em (Serrano, 2016).



C A P Í T U L O 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por questões de ordem, os resultados apresentados serão divididos por dispositivos:

- Capacitores.
- OFETs.

4.1. Capacitores

Como foi analisado, para caracterizar um OFET precisa-se conhecer a capacitância por unidade de área (C_i), a qual foi obtida destes capacitores orgânicos. Sabe-se também que interessa as capacidades dielétricas da camada isolante dos OFETs, dentre delas é importante conhecer a constante dielétrica do isolante (ϵ_i) e quanta corrente pode atravessar pelo dielétrico.

4.1.1. Curvas JxV

Uma das formas de saber quanta corrente atravessou por um dielétrico, foi medir num capacitor plano, as curvas JxV . Outro dado obtido das curvas JxV foi a corrente de fuga através do dielétrico, que pode impedir o bom funcionamento de um OFET (Schroeder, et al., 2005). Pôde-se saber também a partir de que tensão pode funcionar um OFET, observando no gráfico o deslocamento da curva JxV do zero, no eixo da tensão. Este deslocamento da curva JxV pode-se dever a efeitos de carga, produto de elétrons livres do solvente ou das moléculas do polímero (Schroeder, et al., 2005; Schmidt, 1979). É conveniente fazer os gráficos JxV semi-logarítmicas, colocando a densidade de corrente (J) na escala logarítmica, pois não se consegue observá-las numa escala linear.

Para obter as curvas JxV do PU foram feitos capacitores de placas paralelas do tipo ITO/PU/Al, para diferentes espessuras do PU, depositados por spin coating.

Na Figura 4.1, observa-se nas curvas JxV dos quatro substratos do PU que as correntes de fuga ficaram no intervalo de 10^{-11} - 10^{-10} e que o deslocamento das curvas JxV do zero, no eixo da voltagem foi quase inexistente. Estes fatos indicam

que um OFET fabricado com PU pode funcionar com tensões baixas, ou seja, menores que 1V inclusive. Pode-se ver também que os filmes do PU cumpriram sua função de isolantes, pois nas curvas $J \times V$, conforme a tensão aumentou nos capacitores, as correntes que atravessam o PU são da ordem de 10^{-9} A; exceto para a curva do filme de 380nm que deixa passar uma corrente de 10^{-8} A. Todas estas características fazem do PU um bom isolante e, portanto, um bom candidato para a camada dielétrica na construção de um OFET. Desta vez, os solventes do PU e do P3HT (Tolueno) são ortogonais, o que possibilitou a fabricação de OFETs.

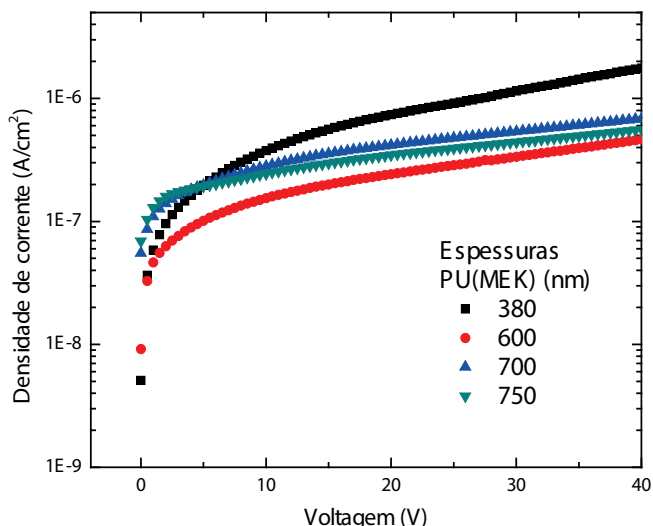


Figura 4.1 Curvas semi-logarítmicas $J \times V$ dos dispositivos ITO/PU/Al para diferentes espessuras, utilizando como solvente o MEK.

4.1.2. Capacitância por unidade de área (C_i) e constante dielétrica (ϵ_i)

Num capacitor plano, foi possível obter entre outros resultados, a capacitância por medição direta nas placas, um processo bem simples, que foi feito com um multímetro. Sabe-se também a área das placas, que em média foi de $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$. Então se calculou a capacitância por unidade de área (C_i) dos dielétricos, que foi uma grandeza fundamental para conhecer a mobilidade de um SO num OFET, conforme a equação 2.17 ou 4.4.

Para calcular a constante dielétrica (ϵ_i) dos polímeros isolantes, fez-se gráficos da capacitância por unidade de área (C_i) dos dielétricos versus o inverso das espessuras dos filmes ($1/d$), depois se fez uma regressão linear com os pontos, e baseados na equação 2.8 tem-se:

$$C_i = \frac{C}{A} = \epsilon_i \epsilon_0 \frac{1}{d}$$

Resultando que a inclinação (b) das curvas $C_i \times 1/d$ para cada isolante foi $b = \epsilon_i \epsilon_0$ e utilizando para a permissividade elétrica do vácuo $\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m}$, tem-se que a constante dielétrica de cada polímero isolante foi:

$$\epsilon_i = \frac{b}{\epsilon_0} \quad (4.1)$$

Na Tabela 4.1, são expostas as capacitâncias por unidades de área para cada capacitor orgânico plano, do tipo ITO/PU/Al para diferentes espessuras de PU(MEK).

Substrato	Espessura d (nm)	$C_i (\mu\text{F}/\text{m}^2)$
1	380	84.60
2	600	68.21
3	700	50.50
4	750	48.80

Tabela 4.1 Valores das capacitâncias por unidades de área para todos os dispositivos ITO/PU(MEK)/Al de diferentes espessuras, nesse caso o PU foi dissolvido parcialmente em MEK.

Utilizando os dados da Tabela 4.1, fez-se um gráfico C_i versus $1/d$, como se observa na Figura 4.2, para obter a constante dielétrica do PU com a equação 4.1.

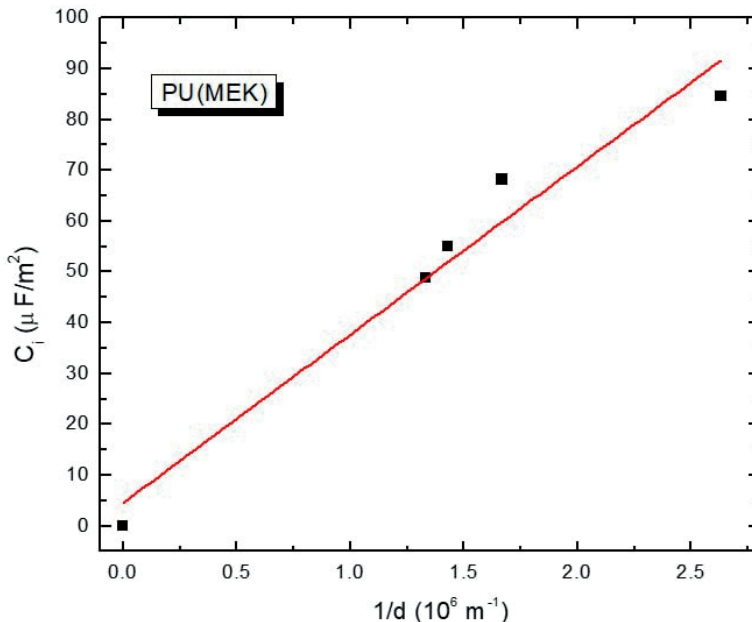


Figura 4.2 Gráfico das capacitâncias por unidade de área C_i versus as inversas das espessuras $1/d$ para o PU dissolvido em MEK. A constante dielétrica para o PU(MEK) foi de $3,74 \pm 0,10$.

Observa-se na Figura 4.2, que os pontos têm uma relação linear, com exceção do ponto gerado pelo substrato 1, mesmo assim, fez-se a regressão linear. Neste caso a constante dielétrica para o PU(MEK) foi de $3,74 \pm 0,10$.

4.2. OFETs

Todos os dispositivos e cálculos, feitos até agora, chame-se: capacitores orgânicos, curvas JxV , capacitância por unidade de área (C_i) e a constante dielétrica (ϵ_i) para o PU; serviram para caracterizar, calcular e apresentar as grandezas típicas dos OFETs. Esta caracterização como foi explicado na teoria, constou em fazer dois tipos de curvas: as de transferência e as de saída. Em base a estas curvas, procedeu-se a calcular as grandezas características dos OFETs, tais como a mobilidade (μ), razão On/Off da corrente de dreno e a tensão limiar (V_T).

Antes de apresentar os resultados para cada tipo de OFETs, será explicada a forma de cálculo das grandezas características dos OFETs, tais como a mobilidade (μ_s) no regime de saturação, razão On/Off e a voltagem limiar (V_T). Foi utilizado o método “Y-function” descrito em (Yong et al., 2015; Smith et al. 2010; Rossi, 2013; Machado, 2011) que consiste em linearizar a equação 2.17, ficando assim:

$$I_{ds}^{\frac{1}{2}} = \left(\mu_s C_i \frac{W}{2L} \right)^{\frac{1}{2}} (V_g - V_T) \quad (4.2)$$

Por tanto, a equação 4.2 pode ser expressada da forma:

$$I_{ds}^{\frac{1}{2}} = a + bV_g \quad (4.3)$$

Então, da equação 4.3, pode-se mostrar que:

$$\mu_s = \frac{2L}{WC_i} b^2 \quad (4.4)$$

E

$$V_T = -\frac{a}{b} \quad (4.5)$$

Onde b é a inclinação da reta e a o intercepto na equação 4.3.

A razão On/Off é o cociente entre o sinal do dispositivo no estado ligado e o sinal do mesmo dispositivo no estado desligado. Este parâmetro foi obtido da curva de transferência a partir da razão entre a corrente de saturação do estado ligado I_{ds} para $|V_g| > |V_{ds}|$ e a corrente de saturação do estado desligado, quer dizer, menor valor de I_{ds} obtido da curva de transferência.

O método “Y-function” para a extração dos parâmetros necessários para o cálculo da mobilidade (μ_s) no regime de saturação, razão On/Off e a voltagem limiar (V_T) se ilustra na Figura 4.3 (Yong et al., 2015).

As curvas de transferência foram extraídas aplicando uma tensão variável na porta (V_g) para diferentes valores constantes de tensão no dreno (V_{ds}), então se geraram um conjunto de *curvas de transferência*. Depois, aplicou-se uma tensão variável no dreno (V_{ds}), para diferentes valores constantes de tensão no gate (V_g), gerando um conjunto de *curvas de saída*. A informação em extenso sobre as curvas dos OFETs foi já explicada na fundamentação teórica.

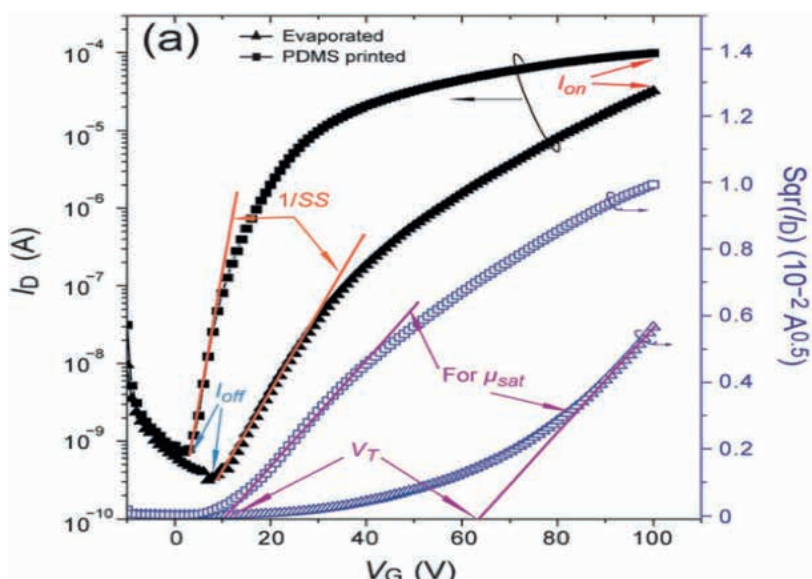


Figura 4.3 Gráfico que ilustra a extração de parâmetros para o cálculo da mobilidade (μ_s) no regime de saturação, razão On/Off e a voltagem limiar (V_T). Figura retirada da referência (Yong et al., 2015)

Os OFETs construídos com PU tiveram a arquitetura *Top-Gate/Bottom-Contacts* (TGBC) e foram desenvolvidos com os seguintes materiais: Au/P3HT/PU/Ag. Os resultados aqui apresentados são para o canal de $L = 60\mu m$. E para efeitos de compreensão e comparação, serão divididos nas quatro espessuras de PU utilizadas, que foram denominadas de substratos. Como já foi mencionado antes, a camada de P3HT não muda em cada tipo de OFET, ela tem 35nm de espessura nesse caso.

4.2.1. Substrato 1: 380nm

Para esta espessura não houve dispositivos OFETs que funcionassem. Talvez devido à menor espessura, as correntes de fuga não permitem um bom isolamento da camada.

4.2.2. Substrato 2: 600nm

A seguir, são mostradas as curvas de transferência e as curvas de saída para o OFET fabricado com PU como camada isolante, com uma espessura de 600nm.

Pode-se observar na Figura 4.4, que as curvas de transferência para o substrato 2 (600nm) tiveram um comportamento característico de transistor, ou seja, conforme a tensão V_g aumentou, a corrente I_{ds} também. Mas se observou que as curvas de $V_{ds} = -0.4V$; $-0.6V$ tenderam a deformar-se conforme aumentou a voltagem na porta V_g . Este comportamento pôde ter acontecido devido à pouca espessura do filme.

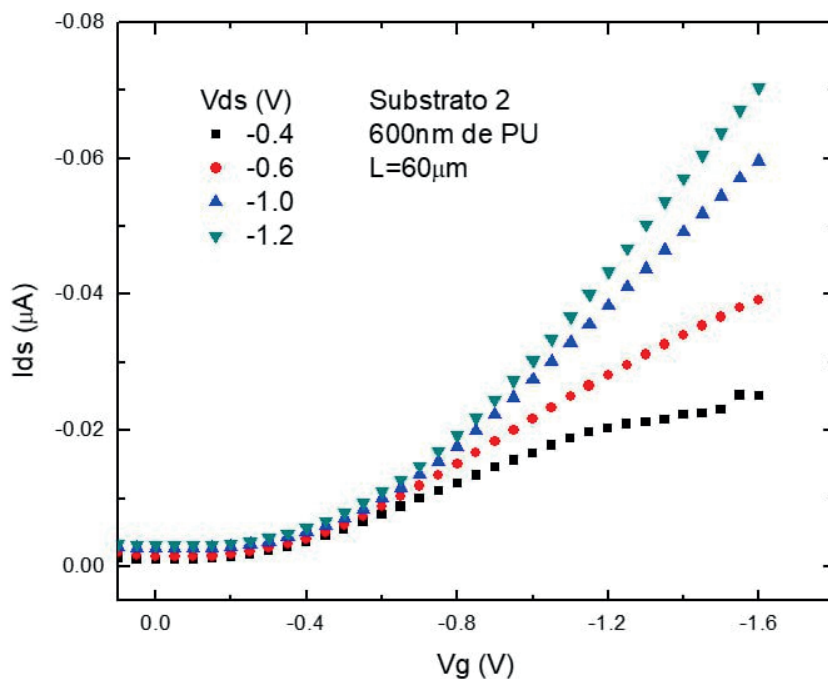


Figura 4.4 Curvas de transferência de um OFET com PU para o substrato 2.

Com respeito às curvas de saída, apresentadas na Figura 4.5, observa-se que geraram os típicos regimes linear e de saturação de um OFET. Exceto pelas curvas mal comportadas de $V_g = 0$; $-0.4V$, cujo comportamento pôde ter acontecido devido à espessura fina do filme.

É necessário explicar a origem dos picos nas curvas de saída da Figura 4.5, segundo Lung et al., considera-se que é simplesmente pela absorção de água e oxigênio por parte do isolante, já que as medidas são feitas no ar.

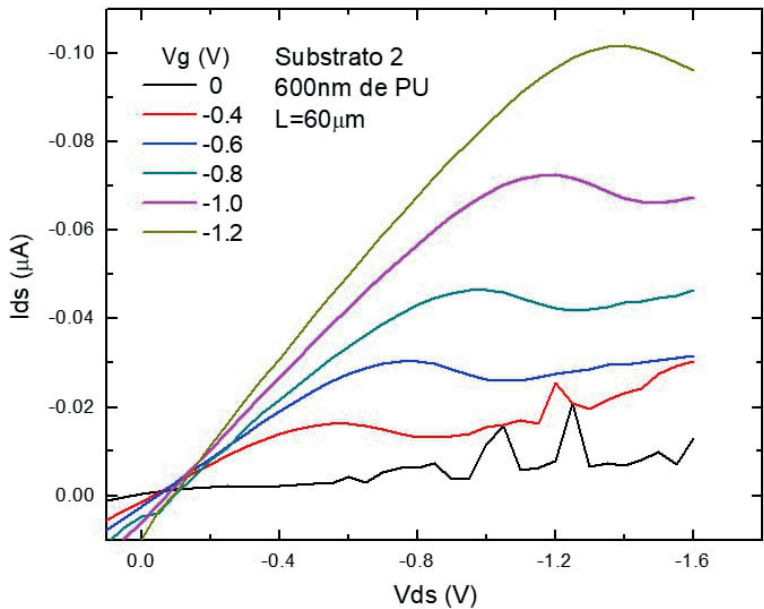


Figura 4.5 Curvas de saída do OFET com PU para o substrato 2.

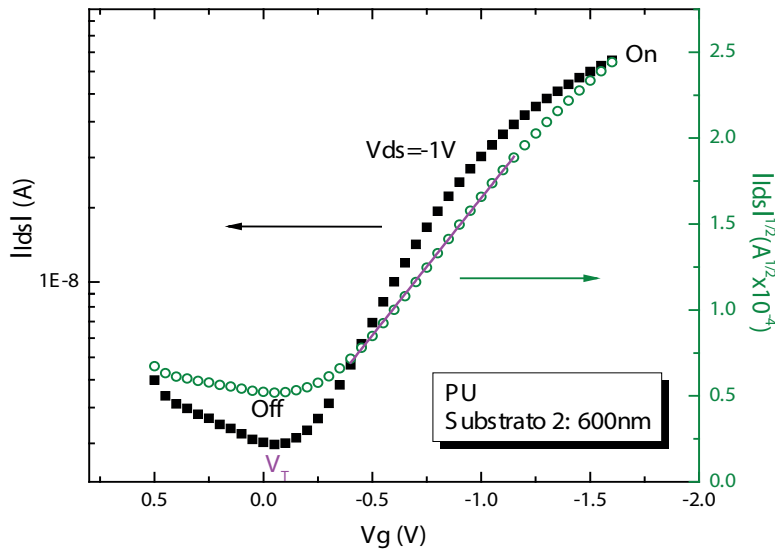


Figura 4.6 Curvas utilizadas para calcular as grandezas características do OFET de PU com 600nm de espessura para $V_{ds} = -1V$.

Da Figura 4.6, extraiu-se os parâmetros para calcular a mobilidade (μ_s) no regime de saturação, razão On/Off e a voltagem limiar (V_{Tf}) para o OFET feito com PU como camada isolante, tendo uma espessura de 600nm. Os cálculos foram feitos a partir da curva de transferência $V_{ds} = -1V$.

4.2.3. Substrato 3: 700nm

Desta vez, são exibidas as curvas de transferência e as curvas de saída para um OFET fabricado com uma camada isolante de PU, com 700nm de espessura.

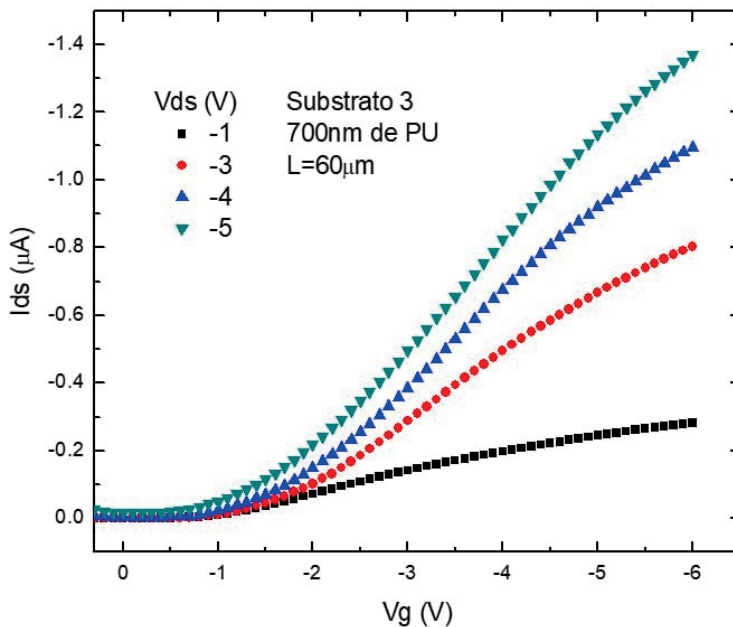


Figura 4.7 Curvas de transferência de um OFET com PU para o substrato 3.

Note-se que as curvas de transferência da Figura 4.7, para o OFET do substrato 3 (700nm) tiveram um comportamento característico de transistor, isto é, conforme a tensão V_g aumentou, a corrente I_{ds} também. Os OFETs com PU trabalharam com tensões baixas, um requisito para a maioria de aplicações orgânicas. A curva de transferência $V_{ds} = -5V$ alcançou uma corrente $|I_{ds}|$ de 1.4μ para uma tensão no gate V_g de $-6V$, ou seja, com uma tensão baixa se atingiu uma corrente alta; para um dispositivo OFET, isso é ideal. Uma anomalia foi que a curva $V_{ds} = -5V$ começou a abrir-se a partir de $V_g = -5V$, fazendo com que a corrente $|I_{ds}|$, não aumente mais.

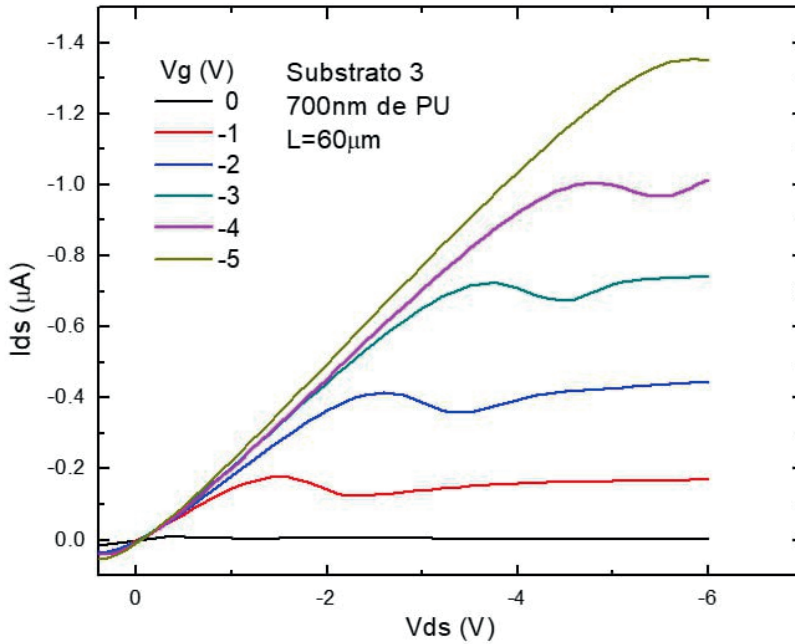


Figura 4.8 Curvas de saída do OFET com PU para o substrato 3.

Com respeito às curvas de saída, mostradas na Figura 4.8, é possível distinguir claramente o regime linear do regime de saturação. Este fato pôde-se dever à alta capacidade por unidade de área do substrato 3 (Vide a Tabela 4.1), indicando assim, um comportamento típico de transistor. A origem dos picos pôde ter sido devido a um fato já explicado no transistor do substrato 2 de PU.

Seguidamente, da Figura 4.9, obteve-se os parâmetros para calcular a mobilidade (μ_s) no regime de saturação, razão On/Off e a tensão limiar (V_{T_i}), a partir da curva de transferência de $V_{ds} = -1V$, para um OFET fabricado com uma camada isolante de PU de 700nm de espessura.

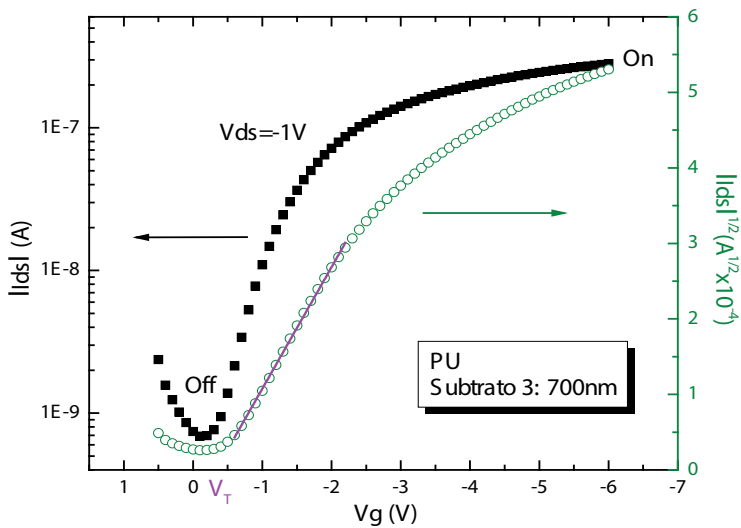


Figura 4.9 Curvas utilizadas para calcular as grandezas características do OFET de PU com 700nm de espessura para $V_{ds} = -1V$.

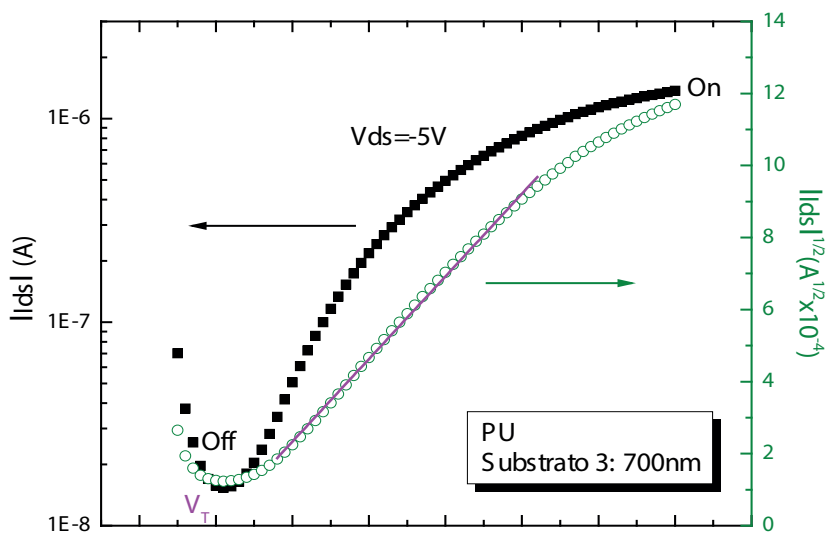


Figura 4.10 Curvas utilizadas para calcular as grandezas características do OFET de PU com 700nm de espessura para $V_{ds} = -5V$.

A partir da curva de transferência de $V_{ds} = -5V$, do dispositivo OFET de PU, com o substrato 3 utilizado como dielétrico, extraiu-se da Figura 4.10, todos os parâmetros para calcular a mobilidade (μ) no regime de saturação, razão On/Off e a voltagem limiar (V_T).

Para conhecer a diferença entre as grandezas características deste OFET, porém com V_{ds} diferentes, fez-se a seguinte Tabela 4.2:

$V_{ds}(V)$	$\mu \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$V_T(V)$	On/Off
-1	0.62 ± 0.04	-0.33	380
-5	1.25 ± 0.09	0.02	90

Tabela 4.2 Diferença entre as grandezas características do OFET de PU com 700nm de espessura e com V_{ds} diferentes.

Conclui-se que quanto maior o $|V_{ds}|$, maior mobilidade e voltagem limiar, porém, menor razão On/Off. Com $V_{ds} = -5V$ conseguiu-se o máximo desempenho do dispositivo, pois foi a maior mobilidade atingida. Este OFET de PU apresentou mobilidades altas, em sua melhor performance, a mobilidade para o P3HT num dispositivo de PU foi de $1.25 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Sendo uma alta mobilidade registrada para o P3HT num dispositivo até esta data (Wang et al., 2003; Singh et al., 2008). Este resultado foi confirmado numa publicação do nosso grupo (Avila et al., 2018).

4.2.4. Substrato 4: 750nm

Na Figura 4.11 e 4.12, pôde-se observar que este OFET feito com o substrato 4 (750nm) teve um comportamento bem parecido ao OFET com o substrato 3 (700nm), devido à proximidade nas espessuras, porém, atingiu correntes menores. As curvas de transferência (Figura 4.11) e as curvas de saída (Figura 4.12) foram bem moduladas e descreveram um comportamento típico de um transistor. No entanto algumas curvas V_{ds} cruzaram-se, e se continuou observando a anomalia das curvas, ou seja, que quando a tensão da porta V_G aumentou, as curvas V_{ds} começaram-se a abrir, fazendo com que a corrente $|I_{ds}|$ já não aumente como no início, e como consequência a mobilidade também não.

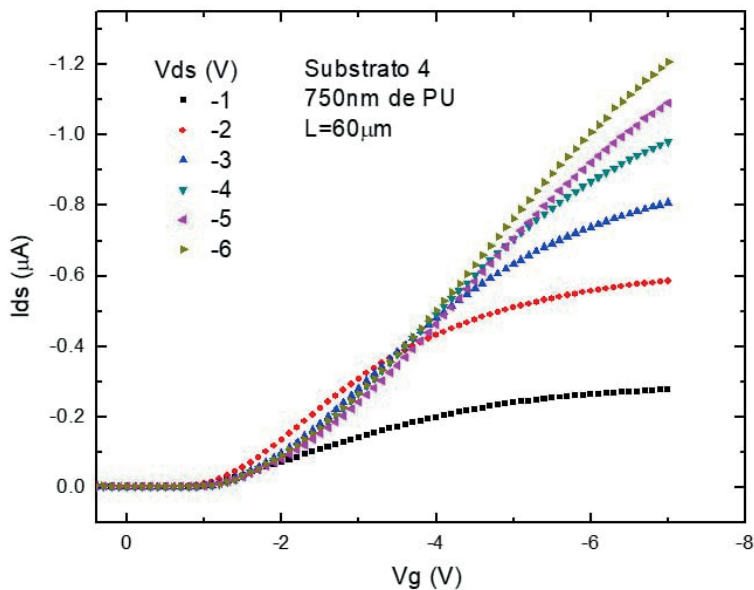


Figura 4.11 Curvas de transferência de um OFET com PU para o substrato 4.

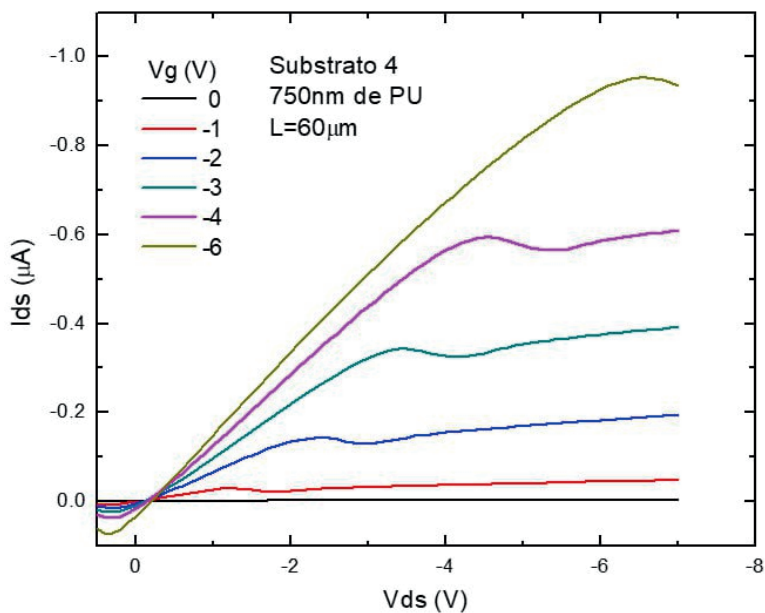


Figura 4.12 Curvas de saída do OFET com PU para o substrato 4.

Seguidamente, da Figura 4.13, extraiu-se os parâmetros para calcular a mobilidade (μ_s) no regime de saturação, razão On/Off e a voltagem limiar (V_T) para o OFET feito com PU como camada isolante, tendo uma espessura de 750nm. Os cálculos foram feitos a partir da curva de transferência $V_{ds} = -1V$.

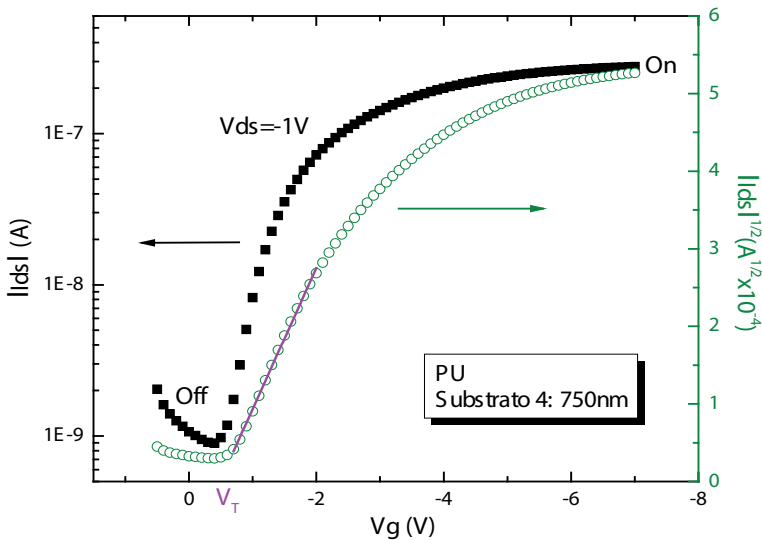


Figura 4.13 Curvas utilizadas para calcular as grandezas características do OFET de PU com 750nm de espessura para $V_{ds} = -1V$.

Para efeitos de comparação, na Tabela 4.3, mostra-se os resultados das mobilidades para os dispositivos de $L = 60\mu m$ de 3 substratos de PU para uma tensão igual de $V_{ds} = -1V$.

Substrato	Espessura d (nm)	μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	$V_T(V)$	On/Off
2	600	0.45 ± 0.02	-0.03	22
3	700	0.62 ± 0.07	-0.33	380
4	750	0.81 ± 0.04	-0.48	260

Tabela 4.3 Comparação entre as grandezas características dos OFETs de PU para três espessuras com $V_{ds} = -1V$.

Observa-se nos OFETs uma relação entre espessura, mobilidade e tensão limiar. Em quanto aumentou a espessura, a mobilidade e $|V_T|$ também aumentaram. Porém, qualitativa e quantitativamente, o OFET desenvolvido com o substrato 3 (700nm) foi o melhor comportado e mais eficiente mostrando uma mobilidade de $1.25\text{ cm}^2/V.s$ como foi mencionado anteriormente.



C A P Í T U L O 5

CONCLUSÕES

Inicialmente pesquisou-se sobre polímeros isolantes e semicondutores orgânicos (SOs) com seus respectivos solventes, que acostumam ser usados na construção de OFETs. Decidiu-se utilizar como único SO o P3HT e como polímero dielétrico optou-se pelo PU.

Caracterizou-se filmes finos depositados por spin coating do P3HT e PU. Nessa caracterização, mediu-se quatro espessuras para o PU e suas respectivas rugosidades. Para o P3HT caracterizou-se só uma espessuras e sua rugosidade também.

Posteriormente foram construídos e caracterizados capacitores orgânicos de PU. Da caracterização elétrica destes capacitores de placas paralelas, obtiveram-se as curvas JxV , as capacidades por unidade de área e as constante dielétrica do PU. A partir destas caracterizações, avaliou-se a potencialidade e a viabilidade de utilizar o PU para a construção de OFETs.

Também se soube mediante uma análise das curvas JxV que o PU tem correntes de fuga mínimas e que o deslocamento das curvas JxV do zero, no eixo da tensão, foi nulo. Este fato indicaria que os OFETs podem trabalhar a baixas tensões. Além disso, calculou-se que a constante dielétrica do PU esta entre os valores de $3,74 \pm 0,10$.

Ao fim, desenvolveram-se OFETs com o PU dissolvido em MEK, com a arquitetura Top-Gate/Bottom-Contacts (TGBC) e com os materiais nesta ordem Au/P3HT/PU/Ag. Para o PU utilizaram-se as quatro espessuras já caracterizadas e as informações dielétricas obtidas do capacitor orgânico de PU.

Os novos OFETs de PU apresentaram tensões de operação baixas, menores que 5V, que é um requisito para a integração destes OFETs em aplicações orgânicas atuais. Estes OFETs conseguiram atingir correntes da ordem de μA , ou seja, o dispositivo produziu corrente altas com tensões baixas aplicadas. Os OFETs apresentaram mobilidades altas, em sua melhor performance a mobilidade registrada para o P3HT num dispositivo de PU foi de $1.25 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, **sendo uma alta mobilidade registrada para o P3HT num dispositivo até esta data**. Neste mesmo dispositivo a tensão limiar foi de 0.02 e a razão On/Off de 90. Este resultado foi confirmado numa publicação posterior do nosso grupo (Avila et al., 2018).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADERNE, E. Dissertação de Mestrado, Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes. PUC-Rio, 2013.

ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY-AIST. <http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2004/20041118/20041118.html>. Retirado em abril, 2016.

AVILA, Harold C. et al. High hole-mobility of rrP3HT in organic field-effect transistors using low-polarity polyurethane gate dielectric. *Organic Electronics*, v. 58, p. 33-37, 2018.

BALDO, M. A.; FORREST, S. R. *Physical Review B*, 64 (2001) 085201.

BENVENHO, A. R. V. Tese de Doutorado, Caracterização elétrica e óptica de novos Poli(bifenileno)vinileno)s e utilização do poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno) na construção de dispositivos emissores de luz com novas combinações de materiais, UFPR, 2005.

BLOM, P. W. M.; DE JONG M. J.; BREEDIJK, S. *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 930.

BOSEOK, K.; WI HYOUNG L.; KILWON CHO. Recent Advances in Organic Transistor Printing Processes, *Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5, 2302 (Invited Review Article).

BOTTEGER, H. E. V. and BRYKSIN, V. *Hopping Conduction in Solids*. (Akademie Verlag Berlin, 1985).

BRÜTTING, W. *Physics of Organics Semiconductors*. (WILEY-VCHVerlag, 2005).

BUNDGAARD, E.; KREBS, F.C; Low band gap polymers for organic photovoltaics; *Solar energy Materials & Solar Cells*, v.91, p. 954-985, 2007.

CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; LIDZEY, D. G. *Journal of Applied Physics* 82 (1997) 6326.

DIMITRAKOPOULOS, CD; MASCARO, DJ. Organic thin-film transistors: A review of recent advances, *IBM Journal of Research and Development* 45 (1), 11-27, 2001.

DOI, M. *Introduction to polymer Physics*, Oxford Science Publications, 1997.

HE, YAN. et al. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors, *NATURE*, Vol 457-5, February, 2009.

HOROWITZ, G. Organic Field-Effect Transistor, *Advanced Materials* 5, 10, 1998.

HOROWITZ, G. Organic thin film transistors: From theory to real devices. *J. Mater. Res.* V.19, n.7, p. 1946-1962, jul, 2004.

HÜMMELGEN, I. A. et. al. *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 3194.

HUNG, L.S.; CHEN, C.H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, *Materials Science and Engineering, R:Reports*, v.39, p.143-222, 2002.

KANO, M.; MINARI, T.; TSUKAGOSHI, K. Improvement of subthreshold current transport by contact interface modification in p-type organic field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, v.94, n.14, p. 143304, Aug. 2009.

KAO, K. C.; HWANG, W. *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, 1981).

KOEHLER, M. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina*, (2000)

LUNG-KAI, MAO. et. al. The role of water in the device performance of n-type PTCDI-C8 organic field-effect transistors with solution-based gelatin dielectric. *Organic Electronics* 15 (2014) 920–925.

MACIEL ALEXANDRE, C. *Tese de Doutorado, Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistores de filmes finos orgânicos, IFSC, USP*, 2012.

MADELUNG, O., *Introduction to Solid State Physics*, Springer, 1996.

MEIER, H. *Organic Semiconductors: Dark and photoconductivity of organic solids, Monographs in modern chemistry-vol.2*, 1974.

ORGANIC ELECTRONICS ASSOCIATION (OEA), *Brochure organic and printed electronics*, 3. ed, 2009.

ORGANIC SEMICONDUCTORS WORLD (OSW). <<http://www.orgworld.de/>>. Retirado em janeiro, 2016.

OSSILA. <<http://www.ossila.com/>>. Retirado em abril, 2016.

POPE, M. and SWENBERG, C.E. *Electronic Processes in organic crystals and Polymers*, Oxford University Press, 1999.

REZENDE, S. M. A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996.

RIORDAN, M. and HODDESON, L. Crystal Fire: The Invention, Development and Impact of the Transistor, IEEE SSCS NEWS, Spring 2007.

ROSSI, L. Tese de Doutorado, Transistores Orgânicos de Efeito de Campo em Arquitetura Vertical, UFPR, 2013.

SCHMIDT, W. Materiais Elétricos, Isolantes e Magnéticos, Volume 2, 2.a edição revista, Editora Blucher, Brasil, 1979.

SCHROEDER, R.; MAJEWSKI, L. A. and GRELL, M. Adv. Mater., 17, 1535 (2005).

SEIDEL, K. Tese de Doutorado, Efeitos de preenchimento de armadilhas de portadores de cargas em transistores orgânicos de efeito de campo, UFPR, 2008.

SERBENA, J. P. M. Dissertação de Mestrado, Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)- 2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio, UFPR, 2005.

SERRANO A. PABLO. Dissertação de Mestrado, Estudo da camada dielétrica para o desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs) baseados em polímeros conjugados, PUC-Rio, 2016.

SHIMODA, T. et al. Inkjet Printing of light-emitting Polymer Displays, MRS Bulletin, p.821-827, nov, 2003.

SHIRAKAWA, H. et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 578-580.

SIGMA-ALDRICH.< <http://www.sigmaaldrich.com/>>. Retirado em abril, 2016.

SINGH, TH. B. et al. Handbook of Organic Electronics and Photonics, Volume 3, American Scientific Publishers, 2008.

SMITH, J. et al. Solution-processed organic transistors based on semiconducting blends; J. Mater. Chem., 2010,20, 2562-2574.

STALLINGA, P. Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices,Wiley (2009).

STEFANELO, J. C. Tese de Doutorado, Fabricação e caracterização de transistores orgânicos por impressão de jato de tinta, USP, São Carlos, 2014.

TANG, C.W. Two layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett., v.48, p.183-185, 1986.

TANG, C.W. and VAN SLYKE S.A. Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett., v.51, p.913-915, 1987.

TONEZER, C. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba (2007).

TSUMURA, A.; KOEZUKA, K.; ANDO, T. Macromolecular electronic device: Field effect transistor with a polythiophene thin film, Appl. Phys. Lett., v.49, p.1210-1212, 1986.

VALASKI, R. et al. Journal of Applied Physics, 92 (2002) 2035.

WANG, G. et al. Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors, Journal of Applied Physics, v. 93, n. 10, p. 6137, Feb. 2003.

YONG, XU. et al. Development of high-performance printed organic field-effect transistors and integrated circuits, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015,17, 26553-26574.

SOBRE O AUTOR

Atualmente, como pesquisador de pós-doutorado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), estou desenvolvendo um biossensor para saxitoxina (STX) baseado num aptâmero (APT, bioreceptor de DNA) na forma de um ensaio de fluxo lateral (LFA) que utiliza nanopartículas de ouro como marcadores do sinal. Além disso, continuo trabalhando com biossensores eletroquímicos, aprimorando um aptasensor que detecta por impedância eletroquímica, a presença de STX através de um APT, que foi desenvolvido durante meu doutorado na UFSC. No mestrado, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), trabalhei com materiais orgânicos optoeletrônicos, onde desenvolvi transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), alcançando altas mobilidades. Minha graduação em Física foi na Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa (UNSA)-Peru. Além da academia, pratico calistenia, corro, e a bike é minha forma de locomoção favorita. Politicamente, busco e defendo de forma incessante a justiça social e sou veementemente contra qualquer tipo de discriminação.

ÍNDICE REMISSIVO

C

Campo 8, 9, 1, 2, 10, 11, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 49, 51

Capacitor 9, 15, 16, 17, 18, 21, 27, 33, 34, 35, 46

Capacitores 8, 9, 10, 26, 27, 28, 33, 34, 36, 46

Carga 8, 9, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 33

D

Dielétrica 8, 10, 13, 15, 16, 27, 28, 33, 34, 35, 36, 46, 49

Dielétrico 8, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 26, 27, 33, 43, 46

Dielétricos 8, 17, 18, 34

Dispositivo 8, 1, 2, 11, 12, 13, 15, 18, 36, 40, 43, 46

Dispositivos 8, 9, 1, 2, 4, 15, 26, 29, 30, 33, 34, 35, 36, 38, 45, 47, 49

E

Elétrica 9, 1, 2, 14, 15, 19, 26, 31, 35, 46, 47

Elétrico 10, 11, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22

Eletrônica 7, 8, 1, 2, 4, 6, 7, 8, 12, 19

Eletrônicos 1, 2, 4, 10, 49

Espessura 8, 12, 15, 16, 27, 28, 29, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45

Espessuras 27, 29, 33, 34, 35, 37, 43, 45, 46

I

Interface 8, 14, 20, 21, 22, 23, 48

Isolante 8, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 33, 34, 35, 38, 39, 40, 41, 45

Isolantes 12, 16, 18, 34, 46, 49

ÍNDICE REMISSIVO

M

Mobilidade 8, 2, 3, 4, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 24, 34, 36, 37, 40, 41, 43, 45, 46

O

OFETs 8, 9, 10, 1, 4, 16, 19, 20, 22, 23, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36, 37, 38, 40, 45, 46, 49, 51

Orgânica 7, 8, 1, 4, 12, 16, 19

Orgânicas 8, 4, 19, 40, 46

Orgânico 9, 10, 11, 19, 20, 26, 27, 35, 46

Orgânicos 8, 9, 1, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 19, 26, 27, 28, 33, 36, 46, 48, 49, 50, 51

P

P3HT 8, 9, 26, 29, 34, 37, 43, 46

Polímero 2, 10, 11, 14, 18, 27, 33, 35, 46

Polímeros 8, 2, 5, 8, 10, 11, 34, 46, 49

Poliuretano 8, 9, 26

Portadores 8, 2, 3, 4, 10, 11, 12, 13, 14, 20, 21, 22, 23, 25, 49

S

Semicondutor 8, 9, 2, 7, 19, 20, 21, 22, 23, 26

Semicondutores 8, 9, 1, 2, 4, 5, 8, 46

T

Tensão 8, 9, 12, 13, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 27, 31, 33, 34, 36, 37, 38, 40, 43, 45, 46

Tensões 8, 12, 16, 17, 34, 40, 46

Transistor 9, 1, 2, 19, 24, 38, 40, 41, 43, 47, 48, 49, 50

Transistores 8, 1, 2, 3, 16, 19, 48, 49, 50, 51

TRANSISTORES ORGÂNICOS

Desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos com alta mobilidade utilizando Poliuretano como camada dielétrica



TRANSISTORES ORGÂNICOS

Desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos com alta mobilidade utilizando Poliuretano como camada dielétrica

