

# 2

## NANOELETRÔNICA

**MARCO ROBERTO CAVALLARI**

Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

**GERSON DOS SANTOS**

Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos

**FERNANDO JOSEPETTI FONSECA**

Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos



**PALAVRAS-CHAVE:** nanoeletrônica; transistores de filmes finos orgânicos; mobilidade; impressão de microcontatos; diodos orgânicos emissores de luz; polímeros eletroluminescentes; semicondutores orgânicos; acenos; politiofenos; caracterização eletro-óptica.

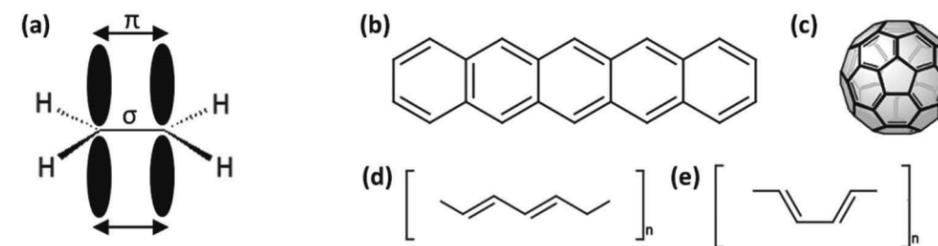
**RESUMO:** Este capítulo apresenta os materiais orgânicos do ponto de vista da aplicação a dispositivos eletrônicos. Após a apresentação de técnicas de obtenção de filmes finos e camadas espessas a partir de pequenas moléculas orgânicas e polímeros para a fabricação de dispositivos, são discutidos os processos de transporte de carga nestes materiais orgânicos. Os transistores de filmes finos e os diodos emissores de luz, principais aplicações apresentadas neste capítulo, serão discutidos quanto à configuração, fabricação e caracterização elétrica e óptica, conforme o caso.

## 1. Materiais orgânicos para a nanoeletrônica: de isolantes a condutores

Materiais orgânicos que possuem potencial aplicação em produtos eletrônicos são pequenas moléculas (por exemplo, oligômeros) ou polímeros cuja estrutura é composta principalmente de carbono. O elemento carbono possui seis elétrons com distribuição em camadas  $1s^2 2s^2 2p^2$ , ou seja, apresenta quatro elétrons na última camada e eletronegatividade mediana (tendência a partilhar elétrons e não capturar ou ceder, isto é, ligar-se covalentemente). A hibridização  $sp^2$  é característica dos semicondutores orgânicos. Este estado é representado na Figura 2.1a para a molécula de etileno (ou eteno). Nessa molécula, cada átomo de carbono se encontra hibridizado desta maneira: realiza ligações  $\sigma$  no plano definido pelos átomos de carbono e hidrogênio com elétrons fortemente localizados entre os núcleos dos átomos; porém, efetua também ligações  $\pi$  fora do plano e de caráter altamente deslocalizado.

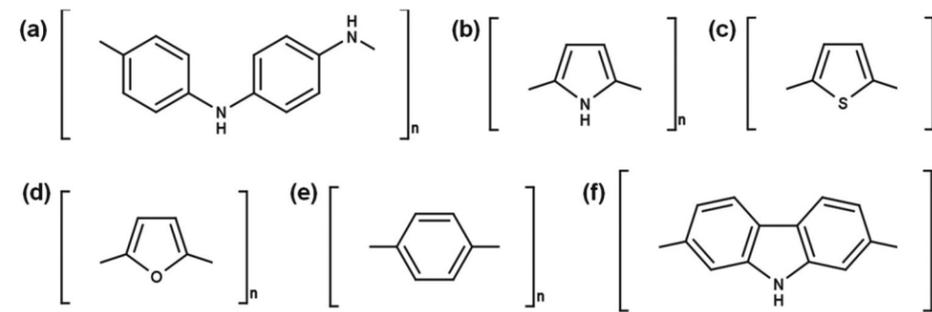
As moléculas  $\pi$ -conjugadas são caracterizadas pela alternância entre ligações simples e duplas, sendo que alguns exemplos podem ser vistos na Figura 2.1b-e. As ligações realizadas através da sobreposição dos orbitais atômicos  $p_z$  (isto é, fora do plano) criam orbitais moleculares ligantes ( $\pi$ ) e antiligantes ( $\pi^*$ ).<sup>1</sup> Os elétrons do orbital ligante possuem menor energia e, por esse motivo, o orbital é conhecido como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Dado que as ligações  $\pi$  são

tipicamente mais fracas, esses elétrons são facilmente excitáveis ao nível superior, ficando assim livres para se mover ao longo da molécula, desfrutando da sobreposição dos orbitais  $p_z$  com os átomos vizinhos (deslocalização dos orbitais  $\pi$ ). Este nível energético superior é conhecido como LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Quando a diferença energética entre os níveis HOMO e LUMO é muito maior que a energia térmica ( $k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura) há a aparição da faixa proibida (isto é, *bandgap*). Neste caso, é possível comparar o HOMO à banda de valência e o LUMO à de condução de um semiconductor inorgânico ou isolante.



**Figura 2.1. (a) Hibridização  $sp^2$  do carbono na molécula de etileno. Materiais orgânicos podem ser divididos em pequenas moléculas ((b) pentaceno, (c) fulereno) e polímeros (monômeros de (d) trans-, (e) cis-poliacetileno).**

Polímeros conjugados apresentam condutividade elétrica que pode tanto ser típica de isolantes quanto de condutores, de acordo com modificações químicas ou natureza e grau de dopagem. A ideia de se utilizar polímeros pelas suas propriedades condutoras só apareceu em 1977 com as descobertas de Shirakawa *et al.*,<sup>2</sup> em que trans-poliacetileno (ver Figura 2.1d) dopado com iodo exibiu condutividade de  $10^3$  S/cm. A explicação desta descoberta levou Heeger, McDiarmid e Shirakawa a ganharem o prêmio Nobel de Química em 2000. Desde então, o interesse em sintetizar outros materiais orgânicos que apresentem esta propriedade tem aumentado, e outros polímeros com estrutura de elétrons- $\pi$  como os da Figura 2.2 (polianilina (PAni), polipirrol (PPy), politiofeno (PT), polifurano (PFu), poli(p-fenileno) (PPP) e polycarbazol (PCz)) têm sido sintetizados e testados em dispositivos eletrônicos.<sup>2,3</sup>



**Figura 2.2. Estrutura química de monômeros dos principais polímeros semicondutores: (a) polianilina (PANI); (b) polipirrol (PPy); (c) politiofeno (PT); (d) polifurano (PFu); (e) poli(p-fenileno)(PPP); e (f) policarbazol (PCz).**

O transporte de portadores de carga pode ser limitado pela injeção devido à altura da barreira de potencial nas interfaces entre materiais diferentes. Quando o campo elétrico é suficientemente elevado ou a altura das barreiras não é significativa, o transporte é dominado pela carga espacial acumulada no semicondutor orgânico, devido às limitações de transporte.<sup>2</sup> Neste caso, o fator limitante da corrente elétrica é a mobilidade efetiva dos portadores de carga ( $\mu$ ), definida pela razão entre a velocidade dos portadores e o campo elétrico aplicado. Mobilidades superiores às encontradas no silício amorfo hidrogenado foram obtidas para pentaceno<sup>2</sup> e fulereno<sup>2</sup> ( $\mu \sim 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) e, apesar desses valores ainda serem inferiores às do silício monocristalino ( $\mu \sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ),<sup>2</sup> são suficientes para comercialização de produtos eletroeletrônicos.

Uma das vantagens dos semicondutores orgânicos em relação ao inorgânico está na possibilidade de se sintetizar materiais modulando-se *bandgap* e níveis de energia. Tal modulação geralmente fornece materiais com propriedades ópticas diferentes e possibilidade de emitir e absorver fótons de comprimento de onda tanto dentro, quanto fora da faixa do visível. Em sua forma mais simples, tais dispositivos à base de filmes finos orgânicos são compostos por camadas empilhadas dispostas entre dois eletrodos com elevado potencial de aplicação em dispositivos emissores de luz (LED – Light-Emitting Diodes)<sup>2</sup> e, até mesmo, fotovoltaicos: as células solares orgânicas (OSC – Organic Solar Cells).<sup>2</sup> Materiais orgânicos com tais propriedades são promissores para aplicações em mostradores de informação, incluindo dispositivos móveis e telas de elevadas dimensões, incluído seu uso em iluminação ambiente e em telas flexíveis e transparentes. Obviamente, dispositivos passivos como resistores,<sup>2</sup> capacitores<sup>3</sup> e diodos<sup>4</sup> também

podem ser constituídos. Além dos dispositivos citados, destacam-se os transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs),<sup>2</sup> elemento fundamental para implementação de circuitos eletrônicos. Se empregados como transistores de efeito de campo (FET – Field-Effect Transistor), podem ser utilizados para vários fins, como portas lógicas, processadores e memórias.<sup>2: 3</sup> A aplicação dos OTFTs em RFID (Radio Frequency Identification Devices) promete revolucionar os sistemas automáticos de identificação tanto no comércio quanto na indústria.<sup>2</sup> As memórias eletrônicas poliméricas são estudadas como uma alternativa interessante devido à sua compatibilidade com os circuitos eletrônicos com dispositivos poliméricos e à miniaturização em direção à nanoescala [1].

Dentre os materiais condutores, destacam-se a polianilina (PAni)<sup>3</sup> (ver Figura 2.2a), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(ácido estireno-sulfônico) (PEDOT:PSS),<sup>3</sup> folhas de grafeno<sup>3</sup> e nanotubos de carbono de parede única (ver Figura 2.3). Grafeno apresenta modulação de corrente por campo elétrico, comportamento típico de semicondutores, porém possui maior potencial em sensores químicos e eletrodos. Por sua vez, como se observa na Figura 2.3c, os nanotubos podem ser separados em três categorias com relação ao ângulo em que a folha de grafeno é enrolada: *armchair*, *zigzag* ou *chiral*. O ângulo de enrolamento definido pelo vetor  $c_h = na_1 + ma_2 \equiv (n,m)$ , onde  $n$  e  $m$  são números inteiros, permite dizer se o comportamento elétrico será típico de condutores ou semicondutores. Todos os *armchair* apresentam propriedades metálicas, enquanto que as outras duas estruturas podem apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas, dependendo do diâmetro do nanotubo.<sup>3: 4</sup> Algumas propriedades elétricas específicas desses materiais podem ser utilizadas para construção de dispositivos sem análogo aos semicondutores inorgânicos, tais como memórias moleculares,<sup>15</sup> osciladores monocamada,<sup>3</sup> janelas inteligentes,<sup>3</sup> músculos artificiais<sup>3</sup> e biossensores.<sup>3</sup>

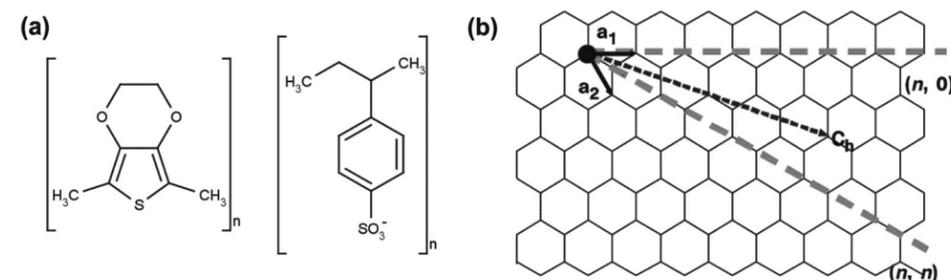


Figura 2.3. Estrutura química dos principais condutores orgânicos:

(a) PEDOT:PSS; e (b) grafeno. Adaptado de Odom *et al.* (1998). Nanotubos de carbono são obtidos através do enrolamento de folhas de grafeno na direção

$c_h = (n,m)$ . A estrutura *chiral* é limitada pelos casos *zigzag* e *armchair* definidos, por sua vez, pelos vetores  $(n,0)$  e  $(n,n)$ , respectivamente. De acordo com esta representação, o ângulo entre a estrutura *zigzag* e  $c_h$  é negativo.

Sistemas eletrônicos orgânicos oferecem a vantagem de serem leves e flexíveis, além de cobrirem grandes superfícies a um custo reduzido.<sup>3</sup> As técnicas de fabricação são diversificadas, mas há a tendência de se produzir circuitos integrados por impressão direta de todos os componentes do sistema, dispensando técnicas onerosas e complexas como oxidação térmica e fotolitografia.<sup>3</sup> A nanoeletrônica permitirá o desenvolvimento de produtos cujo componente flexível mecanicamente oferecerá solução de menor peso e maior biocompatibilidade por estar próximo ao corpo, como é o caso da *portable electronics*.<sup>28</sup> Nesse contexto, uma das possíveis aplicações é direcionada para circuitos integrados de preço reduzido para a indústria de sensores descartáveis.<sup>3</sup>

Adicionalmente, verifica-se que, atualmente, há demanda por componentes com aplicações em monitoramento ambiental<sup>3</sup> e de alimentos,<sup>3</sup> aplicação de fármacos,<sup>3</sup> detecção de armas químicas e biológicas<sup>3</sup> e confecção de línguas e narizes eletrônicos.<sup>3</sup> Em diagnósticos médicos *in situ*,<sup>3</sup> doenças em estágios iniciais poderão ser detectadas através do reconhecimento de cadeias específicas de biomoléculas (ácido desoxirribonucleico ou ADN). Devido à compatibilidade desses semicondutores com biomoléculas e células vivas, pode-se esperar ainda a integração de biomedicina e automação através da cibernética avançada.<sup>27</sup>

### 1.1 Técnicas de formação de filmes orgânicos

Polimerização eletroquímica consiste na reação de polimerização realizada diretamente sobre os eletrodos. Esta foi a primeira técnica de formação de uma camada semicondutora empregada na fabricação de transistores orgânicos.<sup>3: 4</sup> Técnica geralmente associada à formação de filmes desordenados de baixa mobilidade, o primeiro TFT orgânico foi de politiofeno e apresentou  $\mu \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [37].

*Spin coating* caracteriza-se como uma das técnicas de deposição de filmes poliméricos amplamente utilizadas na academia por ser de baixo custo, simples e por permitir a produção de filmes homogêneos com controle adequado de

espessura.<sup>3</sup> A aplicação da solução é realizada sobre o substrato, o qual sofre rotação; a espessura resultante é função da frequência e do tempo de rotação. Alternativamente, *casting* de materiais orgânicos é uma técnica de deposição por fase líquida, a qual consiste na aplicação da solução em substrato imóvel. Devido ao maior tempo necessário para secagem da camada depositada, esta técnica permite ao material um tempo maior para se organizar e, portanto, atingir maior cristalinidade. Por outro lado, é mais difícil controlar a espessura da camada formada, a qual, geralmente, encontra-se na faixa de microns.<sup>3</sup>

A evaporação térmica em vácuo, por sua vez, é utilizada para a obtenção de filmes de pequenas moléculas orgânicas, devido à impossibilidade de se preparar soluções destes materiais. Proporciona elevado controle da espessura em escala nanométrica e pureza do filme, além de elevado grau de ordenação de acordo com a taxa de crescimento.<sup>3</sup> Filmes obtidos por esta técnica tendem a ser altamente ordenados, tal que dispositivos microcristalinos de pentaceno<sup>6</sup> e fulereno<sup>7</sup> podem apresentar desempenho superior aos de silício amorfo hidrogenado. Alternativamente, um monocristal pode ser obtido a partir da laminação ou transferência de molde a substrato.<sup>3;4;5</sup> Tal cristal de elevada pureza e ordenamento das moléculas pode ser obtido a vácuo por transporte físico de vapor em tubo horizontal.

Técnica alternativa para formação de filmes nanométricos de pequenas moléculas ou polímeros conjugados é a automontagem ou Electrostatic Self-Assembly (ESA), que utiliza duas espécies iônicas para formar bicamadas sucessivas de filmes finos.<sup>3</sup> Destaca-se por ser de baixo custo e simples, ocorrer à temperatura ambiente e permitir um controle preciso da estrutura e da espessura do filme.

Atualmente, pode-se dizer que as técnicas de impressão canalizam mais esforços da indústria para fabricação de dispositivos comerciais. Destacam-se os filmes formados por jato de tinta (*inkjet*),<sup>29</sup> *screen printing*,<sup>3</sup> rolo-a-rolo (*roll-to-roll*)<sup>3</sup> e microcontato ( $\mu CP$ ).<sup>3;4</sup> Essas técnicas são capazes de fornecer resolução de até 2  $\mu m$ . Entende-se por impressão de microcontatos a transferência (*stamping*) de material condutor (por exemplo, nanopartículas de Au e PEDOT:PSS) em processo de gravação aditivo de molde a substrato. De acordo com a Figura 2.4, o processo pode ser dividido em duas etapas: (i) *inking* envolve a formação de uma camada de tinta condutora na superfície de um molde, seguida de (ii) *stamping* ou transferência desta camada condutora a um substrato.

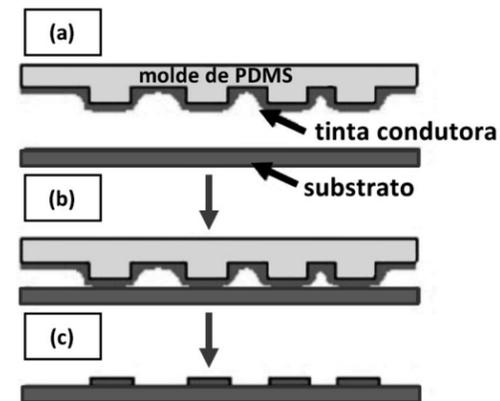


Figura 2.4. Diagrama esquemático do processo de impressão de microcontatos ( $\mu CP$ ):

(a) *inking* do molde com tinta condutora; (b) *stamping* da tinta condutora do molde para o substrato; e (c) substrato com padrão de eletrodos transferido do molde.

Microcontatos podem ser obtidos alternativamente por um processo subtrativo conhecido por *imprint lithography*.<sup>3</sup> Desenvolvida por Stephen Chou e colaboradores,<sup>3</sup> a estampagem a quente (*hot embossing*), ilustrada na Figura 2.5, utiliza um polímero que possa ser modificado termicamente para se conformar aos relevos do molde. Enquanto pressionado, tal polímero é aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para fluir pelos canais do carimbo, sendo em seguida resfriado para solidificar as estruturas gravadas.

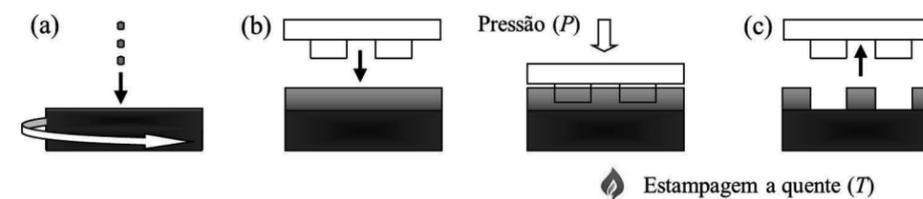


Figura 2.5. Litografia por estampagem a quente: (a) *spin coating* do fotoresiste sobre substrato; (b) gravação ou *imprinting* do padrão do molde com aquecimento; e (c) pós-*baking* para fixação das estruturas transferidas.

## 2. Processo de transporte de cargas em dispositivos orgânicos

Os materiais orgânicos possuem por característica uma estrutura, em escala atômica, desordenada, na qual os portadores de carga se encontram deslocalizados em suas moléculas (ou ao longo do comprimento de conjugação das cadeias

poliméricas), sendo o passo limitante no transporte o salto (comumente conhecido como *hopping*) intermolecular (ou entre cadeias) desses portadores.<sup>3</sup> Sua estrutura, na ausência de cristalinidade, conduz intrinsecamente a uma elevada densidade de defeitos e, portanto, a uma mobilidade ( $\mu$ ) de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs dependente do campo elétrico e da temperatura. Na literatura, os dois principais modelos de injeção de portadores de carga em semicondutores orgânicos são Fowler-Nordheim<sup>3</sup> ou emissão termiônica do tipo Schottky.<sup>3</sup> Neste último, pode-se descrever a corrente elétrica ( $I$ ) em função do potencial elétrico aplicado ( $V$ ), genericamente como:

$$I(V) = AA^{**}T \left[ \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \right] \left[ \exp\left(\frac{q(V - \eta k_B T R_s)}{k_B T}\right) \right] \left[ 1 - \exp\left(-\frac{q(V - \eta k_B T R_s)}{k_B T}\right) \right] \quad (1)$$

sendo  $A$  a área geométrica do contato elétrico do dispositivo,  $A^{**}$  a constante de Richardson,  $T$  a temperatura,  $q$  a carga do elétron,  $R_s$  a resistência série,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\phi_B$  a altura da barreira de potencial e  $\eta$  o fator de idealidade. Em condições ideais, tais que  $R_s$  seja desprezível e o fator de idealidade equivalha à unidade, a Equação 1 é reduzida de forma a descrever o comportamento da corrente de difusão devido à emissão termiônica na interface entre o metal e o semicondutor. Deve-se levar em conta, ainda, a variante denominada emissão termiônica Richardson-Schottky, a qual define a redução da barreira de potencial na interface entre metal e semicondutor com o campo elétrico aplicado. Assim, tem-se a densidade de corrente ( $J = I/A$ ) associada a este modelo, conforme:<sup>8</sup>

$$(2) \quad J = A^{**} T \exp\left(\frac{-\phi_B + \sqrt{F}}{k_B T}\right)$$

sendo as constantes  $A^{**} = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} e \beta = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0}}$ , onde  $h$  é a constante de Planck,  $\epsilon_r$  a constante dielétrica relativa,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo e  $m^*$  a massa efetiva do elétron. O mecanismo Fowler-Nordheim, por sua vez, consiste em um modelo de tunelamento através de barreira de potencial triangular, regido segundo:<sup>8, 53</sup>

$$q F_{3/2} = \frac{\sqrt{2m^* \phi^3}}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}$$

$$J = \frac{e}{8\pi} \frac{3q\hbar F}{\phi h_B} \quad (3)$$

Ambos os modelos são apropriados para semicondutores inorgânicos, porém limitados para os orgânicos, que contam com estrutura desordenada e densidade de defeitos elevada. A condução elétrica no volume destes semicondutores é representada por modelos de corrente limitada por carga espacial (SCLC), proposta por Rose e Lampert.<sup>54</sup> Nesta teoria é considerado o efeito de armadilhas ao deslocamento dos portadores de carga, isto é, considera-se que existe limitação de corrente devido aos portadores de carga aprisionados (Trapped Charge Limited – TCL) por defeitos ou mesmo impurezas. Inicialmente, levando-se em conta um baixo potencial elétrico aplicado e desprezando-se eventuais barreiras de injeção, a expectativa é de que a mobilidade seja baixa, regida por um comportamento ôhmico dos portadores livres termicamente gerados ( $n_0$ ). Neste caso, existe linearidade entre potencial elétrico e densidade de corrente conforme:

$$J = \frac{q n V \mu}{d} \quad (4)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade e  $d$  a espessura do filme fino empregado na estrutura com função de transporte de elétrons. Caso  $n_0$  seja desprezível em relação aos portadores de carga injetados, tem-se a predominância do mecanismo SCLC, conforme:

$$J = \frac{9\mu\epsilon_r\epsilon_0 V^2}{8d} \quad (5)$$

Quando a densidade de armadilhas é elevada, a dependência quadrática só é mantida se houver armadilhamento de portadores de carga em níveis discretos de energia ou em armadilhas rasas. Nessa condição,  $\mu$  na Equação 5 é modificada por  $\mu_{eff} = \theta\mu$ , onde  $\theta = n/(n+n_t)$  e representa a razão entre a densidade de portadores livres ( $n$ ) e o total incluindo aprisionados ( $n_t$ ). Caso possuam uma distribuição em energia, as armadilhas serão gradualmente preenchidas com o incremento do campo elétrico, isto é,  $\theta$  será dependente do campo elétrico e a corrente elétrica aumentará em uma dependência superior à quadrática até que todas as armadilhas estejam preenchidas. Dessa forma, define-se o regime de Trapped-charge limited

current (TCL), cujo equacionamento apresentado na Equação 6 corresponde a uma distribuição exponencial  $h(E) = (H/k_B T_c) \exp(E/k_B T_c)$ , principalmente de armadilhas profundas, sendo  $N_v$  (ou  $N_c$ ) a densidade efetiva de estados na banda de valência (ou condução).<sup>5,3</sup>

$$J = \mu q N_c \left( \frac{q H \epsilon (r m m + 1)}{m} \right) \left( \frac{2 m m + 1}{m + 1} \right) \int_{m+1}^{\infty} dV_{2 m m + 11} \quad (6)$$

Assumindo-se a mobilidade dependente do campo elétrico, existe uma solução analítica que leva em consideração uma dependência arbitrária desta e despreza a presença de armadilhas. Uma aproximação analítica foi obtida por Murgatroyd<sup>3</sup> e é conhecida pela dependência da mobilidade do tipo Poole-Frenkel, conform e:

$$\mu(F) = \mu_0 \exp \left( \beta \sqrt{F - F_0} \right) \quad (7)$$

onde  $\mu_0$  é a mobilidade quando  $F = F_0$ ,  $F_0$  é o campo elétrico crítico além do qual  $\mu$  depende de  $F$ , e  $\beta$  está relacionado com a desordem do sistema. Este parâmetro é frequentemente observado em materiais moleculares desordenados, polímeros dopados e na maioria dos polímeros  $\pi$ -conjugados.<sup>3</sup> A densidade de corrente, neste caso, enquadra-se no modelo SCLC livre de armadilhamento de portadores de carga multiplicado pela mobilidade de Poole-Frenkel,<sup>56</sup> conform me:

$$J \approx 9 \mu \epsilon \epsilon_0 d^{-3} V^2 \exp \left( \left| 0,89 \beta \right| \sqrt{\frac{V}{d}} \right) \quad (8)$$

8

Considerando-se os dispositivos orgânicos e sua resposta elétrica, é necessário definir se a corrente elétrica é limitada por injeção de portadores de carga ou por carga espacial. Neste último caso, deve-se observar se a distribuição de armadilhas é em níveis discretos ou exponenciais, através da dependência de  $\mu$  com o campo elétrico ( $F$ ) e a temperatura ( $T$ ).

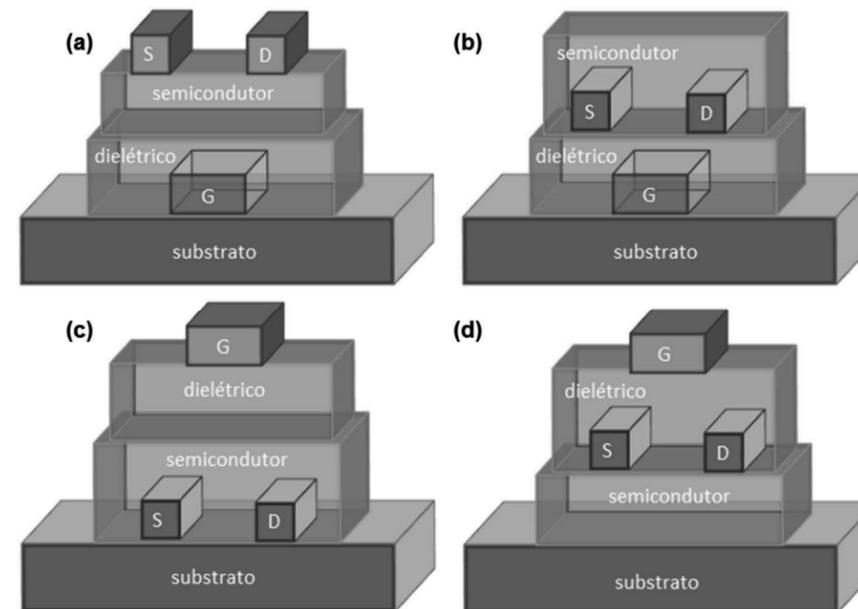
### 3. Transistores de filmes finos orgânicos

#### 3.1. Estrutura do TFT

A tecnologia em eletrônica tem evoluído rapidamente durante as últimas décadas e a tendência é que os dispositivos utilizados na vida moderna sejam cada vez mais rápidos e compactos. Atualmente, quase todos os dispositivos eletrônicos são baseados em silício semiconductor monocristalino extrínseco, cuja geometria tradicional dos Transistores de Efeito de Campo (FET) utiliza substratos de silício coberto por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) obtido por crescimento térmico. Idealizado e patenteado por Lilienfeld em 1930,<sup>3</sup> porém fabricado pela primeira vez em 1960 nos laboratórios Bell por D. Kahng e M. Atalla,<sup>3</sup> o transistor FET vem sendo miniaturizado e integrado com milhões de outros transistores para implementação de circuitos de alta complexidade e sofisticação. No entanto, para uma maior integração e consequentemente menor tamanho conforme prediz a lei de Moore,<sup>3</sup> há a possibilidade de superaquecimento e interferência (*cross-talk*) entre os componentes, afetando o desempenho global. Assim, uma solução para superar tal limitação é a utilização de novos materiais e tecnologias de fabricação para executar as mesmas funções comumente executadas por semicondutores convencionais.

Os Transistores de Filmes Finos Orgânicos (OTFT – Organic Thin Film Transistors) caracterizam-se como um tipo de FET construído através de camadas orgânicas depositadas sobre substratos de baixo custo como vidros e plásticos. Este tipo de dispositivo proporciona uma enorme variedade de aplicações, como mostradores flexíveis,<sup>28</sup> etiquetas de identificação por rádio frequência,<sup>3;4</sup> memórias,<sup>3</sup> eletrônica têxtil,<sup>3</sup> sensores químicos, biológicos e de pressão.<sup>27; 3; 4</sup> A geometria atualmente adotada em laboratórios de pesquisa é a *bottom-gate* (ver Figura 2.6a-b) com a utilização de substratos de silício altamente dopado coberto por  $\text{SiO}_2$  térmico de alta qualidade, facilmente encontrados no mercado.<sup>3</sup> Nesta estrutura, o eletrodo de porta (*gate*) se encontra sob o dielétrico, enquanto que os contatos elétricos de fonte e dreno (*source* e *drain*, respectivamente) são formados entre as camadas isolante e semicondutora. A tendência atual em transistores híbridos com tal estrutura é a deposição de um dielétrico de alta constante dielétrica (*high-k*), pois permite definir o eletrodo de porta e vias de contato para implementação de circuitos, além de funcionar a uma tensão de operação reduzida se comparado ao  $\text{SiO}_2$  ( $\epsilon_r = 3,9$ ). Cavallari *et al.* demonstraram o potencial de oxinitreto de silício ( $\epsilon_r = 4,5$ ) formado em reator de deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD) para TFTs do semiconductor poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)-1,4-

fenilenovinileno) (MDMO-PPV) operando a  $\pm 20$  V sobre Si.<sup>3</sup> Por sua vez, Zanchin *et al.* empregaram oxinitreto de titânio ( $\epsilon_r = 30$ ) obtido por *rf magnetron sputtering* para produzir TFTs de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) que operassem a  $\pm 3$  V sobre vidro.<sup>3</sup>

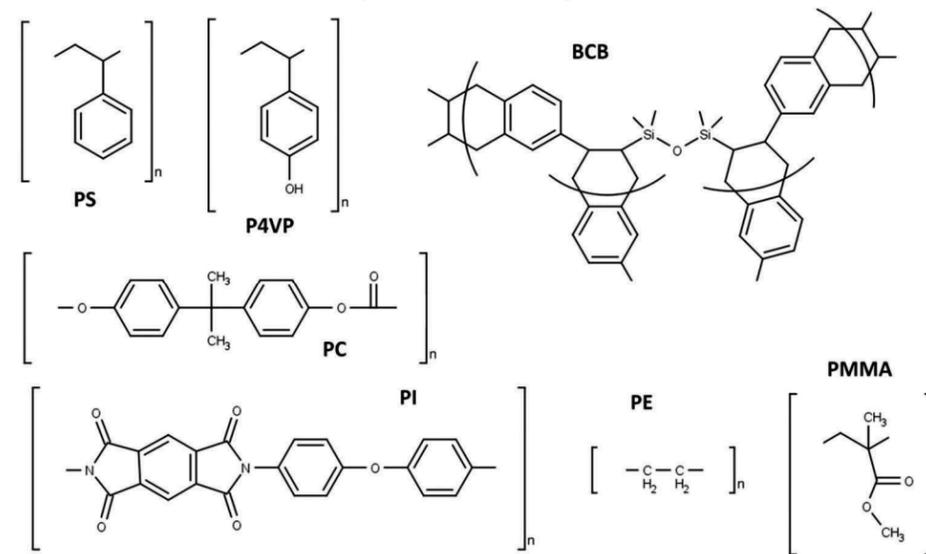


**Figura 2.6. Estruturas possíveis de transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) de acordo com a posição relativa dos eletrodos de porta (G), fonte (S) e dreno**

**(D): *bottom gate* (a) *top contact (staggered)* ou (b) *bottom contact (coplanar)*; (c) *bottom gate* (c) *bottom contact* ou (d) *top contact*. A largura ( $W$ ) e comprimento ( $L$ ) de canal entre fonte e dreno são indicados em (a).**

Recentemente, demonstrou-se que dielétricos orgânicos são promissores para a construção de OTFTs, pois (i) podem ser processados através de soluções, (ii) produzem filmes finos em substratos de vidro transparente e de plástico (com a possibilidade de serem flexíveis), (iii) são adequados para a construção de OTFTs fotossensíveis na área da optoeletrônica devido à transparência óptica desses filmes, e (iv) podem possuir constante dielétrica elevada de até 18.<sup>3; 4</sup> Uma oportunidade imediata de uso de camadas dielétricas orgânicas aparece em OTFTs

*top-gate* (Figura 2.6c-d), caso o processo de deposição destes dielétricos orgânicos não danifique ou remova as camadas inferiores. Os principais dielétricos orgânicos encontrados na literatura são apresentados na Figura 2.7.



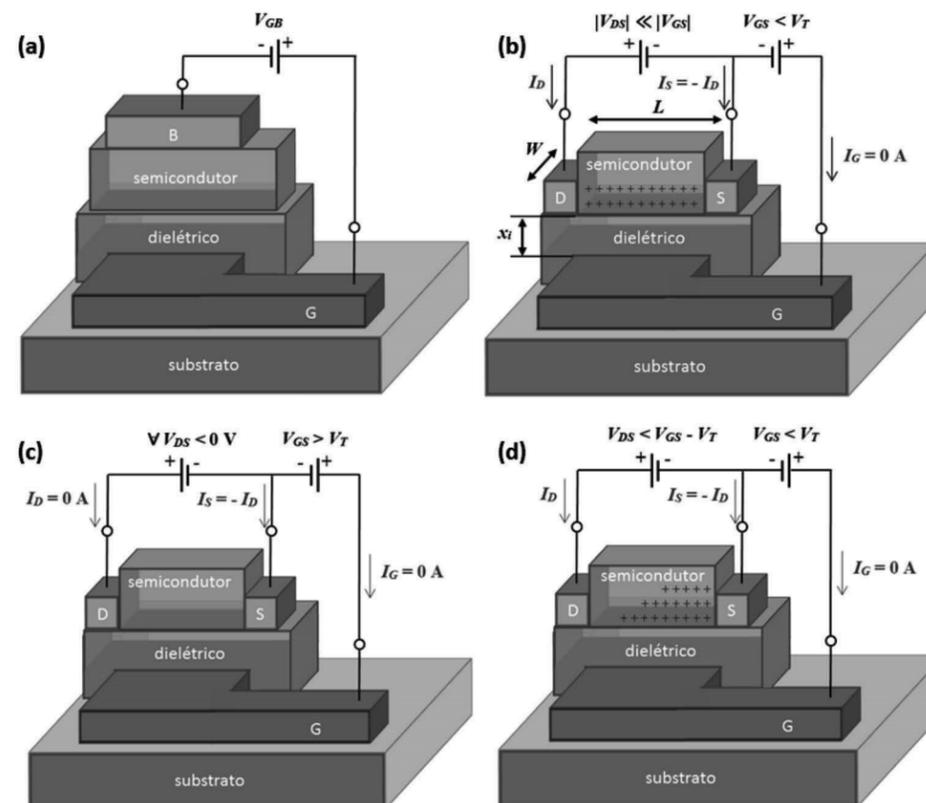
**Figura 2.7. Isolantes orgânicos para modificação da interface dielétrico-semicondutor em OTFTs: polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno (PE), diviniltetrametilsiloxana-bis(benzociclobuteno) (BCB), policarbonato (PC), poliestireno (PS), poliimida (PI) e poli(4-vinilfenol) (P4VP).**

### 3.2. Modelagem das curvas características

A maior parte dos transistores de filmes finos orgânicos encontrados na literatura possui a estrutura de um transistor de efeito de campo (FET), cuja condução ocorre no canal entre os eletrodos de fonte e dreno, modulada pela tensão de porta ( $V_{GS}$ ).<sup>3</sup> A escolha pela estrutura Metal-Isolante-Semicondutor (MIS) se deve à ampla utilização de transistores MOSFET (a tecnologia metal-óxido-semicondutor FET domina o mercado de circuitos digitais) e por ser a estrutura mais empregada em TFTs de silício amorfo.<sup>3</sup> A estrutura central do dispositivo é o capacitor MIS da Figura 2.8a, cujo eletrodo de porta controla a densidade de cargas ( $n_Q$ ) no canal do transistor e, portanto, sua condutância. A densidade de cargas acumuladas em regime triodo<sup>3</sup> pode ser descrita por:

$$nQ = C_i(V_{GS} - V_T) \quad (9)$$

onde  $Q = qn$  é a carga elementar,  $V_T$  a tensão de limiar,  $C_i = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{x_i}$  a capacitância por área,  $\epsilon_r$  a constante dielétrica relativa,  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo e  $x_i$  a espessura do filme dielétrico. Diferentemente dos FETs de enriquecimento e depleção, cujo canal condutor é formado por inversão, OTFTs funcionam por acumulação de cargas no canal. Além disso, o semicondutor na interface com o dielétrico não necessita ser dopado para formação do canal, já existindo um canal formado que permita a passagem de corrente entre fonte e dreno para  $V_{DS}$  diferente de zero, mesmo se  $V_{GS} = 0$  (Figura 2.8b). Logo, define-se uma tensão de limiar ( $V_T$ ) positiva responsável por diminuir a concentração de lacunas na interface dielétrico/semicondutor e cortar a passagem de corrente no transistor (Figura 2.8c).



**Figura 2.8. Dispositivos de efeito de campo: (a) capacitor MIS; transistor FET tipo p em regime; (b) triodo; (c) corte; e (d) saturação.**

Dado que a concentração de cargas disponíveis para transporte no canal é função da diferença de tensão entre os terminais do capacitor MIS, o que aconteceria se a tensão de fonte fosse mantida constante e nula enquanto que a tensão de dreno fosse cada vez mais negativa (note que em um  $p$ -TFT as tensões de operação são negativas)? Observa-se nesse caso uma distribuição de cargas não homogênea no canal e, quando  $V_{GS} - V_{DS} > V_T$ , a concentração de lacunas é mínima perto do eletrodo de dreno, levando à competição entre dois fenômenos que ocorrem paralelamente:

i) uma tensão de dreno cada vez mais negativa implicaria no aumento da corrente circulando entre os eletrodos de fonte e dreno; ii) o estrangulamento do canal ao redor do dreno devido à baixa concentração de lacunas, tenderia a limitar a corrente no canal (fenômeno conhecido como *pinch-off*). Tal situação conduz à saturação da corrente que, idealmente, se manteria constante (Figura 2.8d).

Curvas características  $I_D$  vs.  $V_{DS}$  de  $p$ -TFT de P3HT obtidas experimentalmente são mostradas na 2.9a. Quando  $V_{DS} > V_{GS} - V_T$ , o OTFT opera na região triodo e a corrente de dreno pode ser descrita por:<sup>74</sup>

$$I_D = \mu C_i \frac{W}{L} V_{DS} \left[ \left[ (V_{GS} - V_T) - V_{DS} \right] \right] \quad (10)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores,  $W$  a largura do canal e  $L$  o comprimento do canal. Observa-se que para baixas tensões de dreno, isto é,  $|V_{DS}| \ll 2|V_{GS} - V_T|$ , a corrente apresenta comportamento linear (ou ôhmico) em função de  $V_{DS}$ :

$$I_D \approx \mu C_i \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (11)$$

Os parâmetros  $\mu$  e  $V_T$  podem ser obtidos a partir da transcondutância do canal neste regime:<sup>74</sup>

$$\frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \Big|_{V_{DS} = \text{conste}} = \mu C_i \frac{W}{L} V_{DS} \quad (12) \quad g_m$$

sendo que a interseção da reta aproximada com o eixo x ( $V_{GS0}$ ) é igual a:

$$V_{GS0} = V_T + \frac{V_{DS}}{2} \quad (13)$$

Considerando  $V_{DS} < V_{GS} - V_T$ , o transistor opera na região de saturação, descrita pela Equação 14:

$$I_D = \frac{1}{2} \mu C_i \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (14)$$

A mobilidade pode ser extraída através da primeira derivada de  $\sqrt{I_D}$  em relação a  $V_{GS}$ :

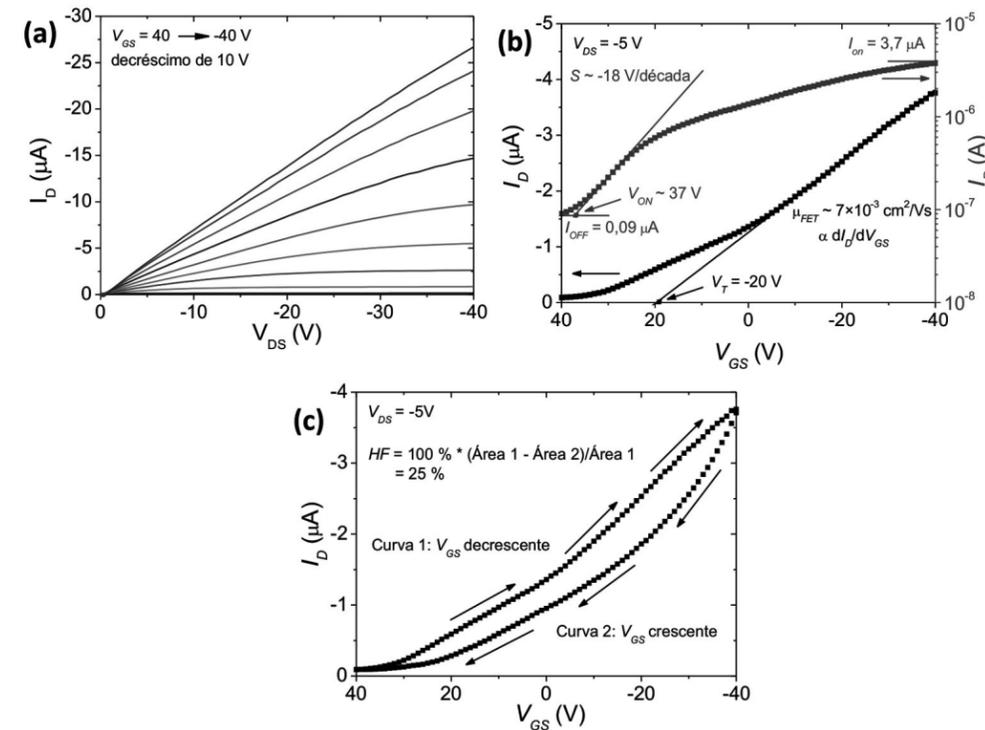
$$\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}} = \frac{1}{2} \mu C_i \frac{W}{L} \quad (15)$$

sendo que a interseção da reta aproximada com o eixo x ( $V_{GS1}$ ) equivale a  $V_T$  (Figura 2.9).

O mesmo modelo pode ser aplicado a  $n$ -OTFTs, levando-se em conta que as tensões de operação são positivas. Assim como em  $p$ -TFTs, a tensão de limiar ( $V_T$ ) é oposta a de trabalho (portanto, negativa) e o aumento de condutividade do canal é dado por acumulação de cargas negativas (ou elétrons) na interface semicondutor/dielétrico.

Analisando-se a curva  $I_D$  vs.  $V_{GS}$  da b, é possível observar mais dois regimes de operação: (i) a região de corte em que  $V_{GS} > V_{on}$  (tensão característica para um dado transistor tipo p) e a corrente  $I_D = I_{off} \approx 0$ ; (ii) e sublimiar, na qual  $I_D$  depende exponencialmente de  $V_{GS}$ . Nesse regime, é possível definir a inclinação de sublimiar ( $S$ ), que corresponde ao incremento de  $|V_{GS}|$  necessário para aumentar  $|I_D|$  em uma década. Deseja-se que tanto  $S$  quanto  $V_T$  tendam a zero, para reduzir a tensão

de operação dos circuitos eletrônicos, tradicionalmente em torno de 5 V. A partir da corrente de operação ( $I_{on}$ ) definida para um par  $V_{DS}$  e  $V_{GS}$  arbitrário, pode-se calcular a modulação de corrente que é dada pela relação entre  $I_{on}$  e  $I_{off}$ . Assim como no caso de TFTs de silício amorfo, não idealidades tais como histerese e corrente de fuga pelo dielétrico ( $I_{leakage}$ ) afetam negativamente o desempenho do dispositivo.<sup>3,4</sup> Histerese é uma operação biestável da corrente do transistor e aparece como uma diferença em  $I_D$  durante varreduras crescente e decrescente de  $V_{DS}$  ou  $V_{GS}$ . Uma ilustração destas técnicas pode ser vista na Figura 2.9.



**Figura 2.9.** Curvas características de transistores tipo p de 50 nm de P3HT depositado a partir de 4,3 mg/ml de clorofórmio por *spin coating* em substrato de p+-Si/SiO<sub>2</sub> (190 nm) com  $W = 1,1$  mm e  $L = 10$  μm: (a)  $I_D$  vs.  $V_{DS}$ ; (b)  $I_D$  vs.  $V_{GS}$  e (c) histerese de  $I_D$  vs.  $V_{GS}$ .

Em um transistor orgânico, a mobilidade dos portadores de carga é mais adequadamente assumida dependente da tensão de *overdrive* (isto é, a diferença entre  $V_{GS}$  e  $V_T$ )<sup>3</sup> através de:

$$\mu = k(V_{GS} - V_T)^y$$

(16)

onde  $k$  contém informações sobre a morfologia do filme, estando principalmente relacionado com a facilidade de *hopping* entre sítios, e  $\gamma$  está relacionado com a largura de uma distribuição de estados (DOS) exponencial através de  $\gamma = 2(T_c/T-1)$ . Uma explicação possível é dada pelo modelo Variable-Range Hopping proposto por Vissenberg e Matters,<sup>3</sup> onde portadores participam do fluxo de corrente somente quando eles são excitados a um nível energético chamado de transporte. Se a concentração de portadores for elevada, a energia média inicial se aproxima da energia de transporte, o que reduz a energia de ativação necessária e, portanto, há um aumento significativo da mobilidade. Alternativamente, segundo o modelo de transporte de Multiple Trapping and Release,<sup>3</sup> somente uma fração da carga induzida pela porta contribui ao fluxo de corrente no canal. A parte restante permanecendo aprisionada em uma cauda exponencial de estados localizados. Dado que a razão entre portadores livres e em armadilhas é maior em condições de alta injeção, a mobilidade aumenta com o aumento da tensão de porta. Em ambos os casos, a corrente de dreno  $I_D$  em regime triodo se torna:

$$I_D = C_i \frac{W}{L} k (V_{GS} - V_T)^{\gamma+1} \cdot V_{DS} \quad (17)$$

Em regime de saturação, a corrente passa a ser:

$$I_D = C_i \frac{W}{L} k \gamma + 12 (V_{GS} - V_T)^{\gamma+2} \quad (18)$$

A presença de desordem no filme fino semiconductor geralmente implica no aparecimento de fenômenos do tipo Poole-Frenkel, em que a dependência da mobilidade de efeito de campo com o campo elétrico longitudinal pode ser descrita pela Equação 7.<sup>56</sup> A relação entre  $\beta$  e  $\gamma$  pode ser deduzida a partir das Equações 3 e 11 de Skotheim (1986).

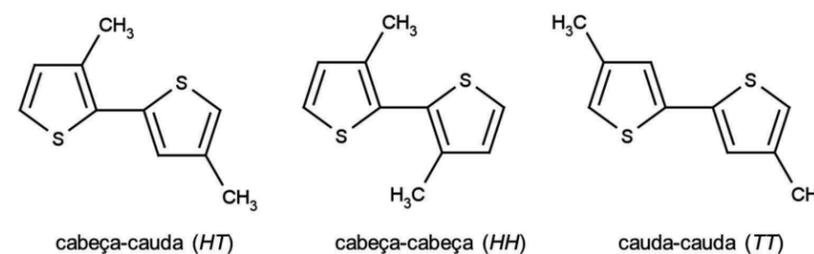
Resistências de contato ( $R_s$ ) elevadas diminuem a tensão efetiva aplicada ao transistor e, conseqüentemente, o desempenho do dispositivo.<sup>78</sup> Em TFTs de semicondutores orgânicos de alta mobilidade, isto é,  $\mu > 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , o valor de  $R_s$  pode ser estimado a partir da resistência do dispositivo em regime triodo ( $R_{om}$ ) e da resistência do canal em regime triodo ( $R_{canal}$ ):

$$R_{on} = V_{DSD} = R_{canal} + R_s = \frac{W}{L} \mu_i C_i (V_{LGS} - V_{T,i}) + R_s \quad (19)$$

onde  $\mu_i$  e  $V_{T,i}$  são parâmetros intrínsecos do material.<sup>4</sup>

### 3.2.1. Mobilidade de efeito de campo

Semicondutores orgânicos possuem mobilidade dependente de sua morfologia e, conseqüentemente, campo elétrico e temperatura. Por este motivo, a evolução no desempenho desses dispositivos está intrinsecamente relacionada com o estudo da influência de cada camada e condições de formação em seu funcionamento. De fato, o primeiro FET de politiofeno obtido por polimerização eletroquímica apresentou mobilidades de efeito de campo de somente  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>37</sup> Por outro lado, a regularidade na disposição dos radicais na molécula, tal como em poli(3-alquiltiofenos) (P3AT), pode afetar enormemente a morfologia e, portanto, o transporte de carga no filme semicondutor.<sup>4</sup> Tais radicais podem ser incorporados à cadeia polimérica em três regiorregularidades diferentes: cabeça-cabeça (head-to-head – HH), cauda-cauda (tail-to-tail – TT) e cabeça-cauda (head-to-tail – HT), apresentadas na Figura 2.10. Um polímero regiorrandômico apresenta ambas as configurações em uma mesma cadeia e distribuídas aleatoriamente, enquanto que um polímero regiorregular possui apenas uma dessas regiorregularidades em suas cadeias. Estes últimos tendem a apresentar menor energia de banda proibida, maior ordem e cristalinidade em estado sólido, além de eletrocondutividade aumentada.<sup>4</sup> Bao *et al.* obtiveram em 1996 resultados notáveis em FETs de P3HT regioregular depositado por *casting*:  $\mu \approx 0,015 - 0,045 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>40</sup>



**Figura 2.10. Regiorregularidade em poli(3-hexiltiofenos).**

A morfologia final de um filme está relacionada com o solvente aplicado. Por exemplo, Bao *et al.* observaram que o P3HT precipitava durante a evaporação do

solvente tetrahidrofurano (THF), resultando em um filme desuniforme e descontínuo. Microscopia eletrônica revelou a presença de cristais lamelares micrométricos e granulares nanométricos. Utilizando solventes tais como 1,1,2,2-tetracloroetano e clorofórmio, a mobilidade FET aumentou de  $6,2 \times 10^{-4}$  a *ca.*  $5 \times 10^{-2}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>40</sup> Comparativamente, filmes a partir de derivados de poli(para-fenilenovinileno) (PPV), importantes para aplicação em OLEDs e OSCs, apresentam mobilidade da ordem  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>4, 5</sup> O fato destes materiais possuírem estrutura amorfa e o transporte dos portadores de carga em filmes destes materiais ocorrer por *hopping* limita a mobilidade.<sup>4</sup>

Filmes monocristalinos ou policristalinos altamente ordenados depositados por sublimação a vácuo apresentam mobilidades de efeito de campo acima de  $0,1$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>4</sup> Tal desempenho permitiria a fabricação de inúmeros dispositivos flexíveis comerciais tal como o primeiro microprocessador sobre plástico apresentado na Tabela 2.1. O

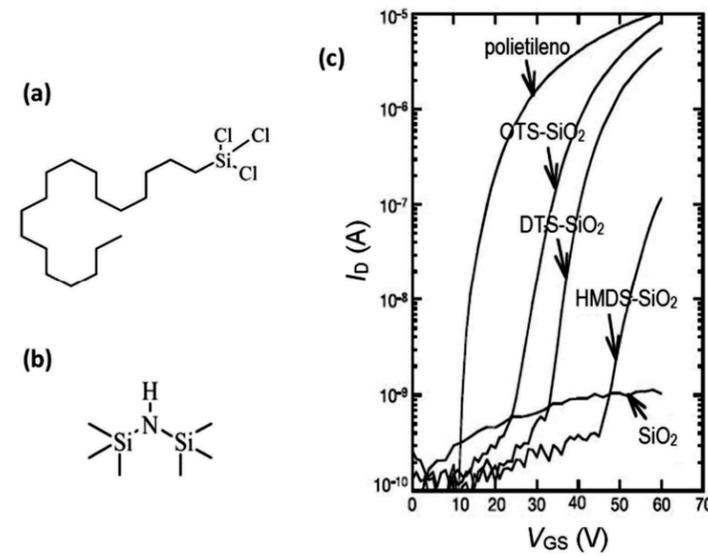
**Tabela 2.1. Quadro comparativo entre o primeiro microprocessador flexível a partir de semicondutor orgânico e o Intel 4004 rígido de silício.**

<i>Microprocessador</i>	<i>Plástico</i>	<i>Intel 4004</i>
Ano de produção	2011	1971
Quantidade de transistores	3381	2300
Área	$1,96 \times 1,72 \text{ cm}^2$	$3 \times 4 \text{ mm}^2$
Diâmetro da lâmina	6 pol.	2 pol.
Substrato	flexível	rígido
Quantidade de pinos	30	16
Fonte de tensão	10 V	15 V
Consumo de potência	92 $\mu\text{W}$	1 W
Velocidade de operação	40 operações/s	92000 operações/s
Semicondutor tipo p	Pentaceno	Silício
Mobilidade	$\sim 0,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$\sim 450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Operação	acumulação	inversão
Tecnologia	5 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
Largura do <i>bus</i>	8 bit	4 bit

Intel 4004 de silício, cujo desempenho é semelhante ao de pentaceno, foi produzido em 1971, aproximadamente dois anos após a chegada do ser humano à Lua em 20 de julho de 1969.<sup>15</sup> Estas pequenas moléculas de grande interesse da comunidade

científica pela elevada mobilidade dos portadores de carga têm sido alteradas para permitir seu processamento em fase líquida. Tal é o caso de pentaceno ( $0,1-0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>4</sup> e politienilenovinileno ( $0,22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>4</sup> em que materiais precursores foram sintetizados de forma a converterem-se em polímeros durante o tratamento do filme pós-deposição. No entanto, deve-se ressaltar que contornos de grão em filmes policristalinos podem assumir um papel determinante no desempenho do transistor, agindo como armadilhas aos portadores.<sup>4</sup>

Enfim, deve-se notar que a interface entre dielétrico de porta e semiconductor também desempenha um papel importante no transporte de carga, podendo representar um aumento de até três ordens de grandeza dependendo do dielétrico empregado.<sup>4</sup> Os grupos SiOH presentes na superfície do SiO<sub>2</sub> atuam como armadilhas para elétrons. A passivação desses grupos pode ocorrer pela deposição de monocamadas automontadas, anteriores à deposição do semiconductor (Figura 2.11a-b). Em 2005, Chua *et al.*<sup>4</sup> verificaram um significativo aumento da corrente em um TFT tipo n de F8BT (Figura 2.11c) quando trataram SiO<sub>2</sub> com monocamadas de octadeciltriclorosilano (OTS), hexametildissilazana (HMDS) ou deciltriclorosilano (DTS). De acordo com Ohnuki *et al.*,<sup>4</sup> estes filmes automontados reagem quimicamente com grupos SiOH, passivando a superfície de defeitos e reduzindo a concentração de armadilhas. Efeito semelhante pode ser produzido empregando isolante orgânico. Chua *et al.*,<sup>93</sup> em trabalho de 2005, utilizaram por sua vez polietileno e diviniltetrametilsiloxana-bis(benzociclobuteno) (BCB) em conjunto com eletrodos de cálcio, demonstrando que é possível fabricar n-OTFTs e que, além disso, a mobilidade dos elétrons pode ser maior que a das lacunas (até então, acreditava-se o contrário). Em 2008, Benson e colaboradores<sup>4</sup> demonstraram a tecnologia CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) com transistores orgânicos através de TFTs de pentaceno obtidos por substituição do dielétrico, dentre PMMA, PC, PS, PI e P4VP.



**Figura 2.11. Monocamadas automontadas para tratamento da superfície do  $\text{SiO}_2$ : (a) OTS; (b) HMDS; (c) corrente de dreno ( $I_D$ ) em função da tensão de porta ( $V_{GS}$ ) em n-TFT de F8BT para diferentes tratamentos com siloxanos automontados ou filme passivador (*buffer*) de polietileno. Adaptado de Ohnuki *et al.* (2008).**

De forma reduzida, buscando-se superar o limiar de  $\mu \leq 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  em polímeros, na primeira década do século XXI, polímeros de alta mobilidade tais como os apresentados na Figura 2.12 foram sintetizados. Os semicondutores de tipo p obtidos são em sua maior parte derivados de politiofeno, tais como *poly[5,5-bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,2-bithiophene]* (PQT-12)<sup>4; 5</sup> e *poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)* (pBTTT)<sup>4; 5; 6</sup>. Dentre os tipo n, estão *poly(benzobisimidazobenzophenanthroline)* (BBL)<sup>4</sup> e *[N,N-9-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,59-(2,29-bithiophene)* (P(NDI2OD-T2))<sup>4; 5; 6</sup>. Enfim, perseguiu-se também a síntese de semicondutores ambipolares, tal como *diketopyrrolopyrrole-benzothiadiazolecopolymer* (PDPP-TBT) estudados por Ha *et al.*<sup>4</sup>

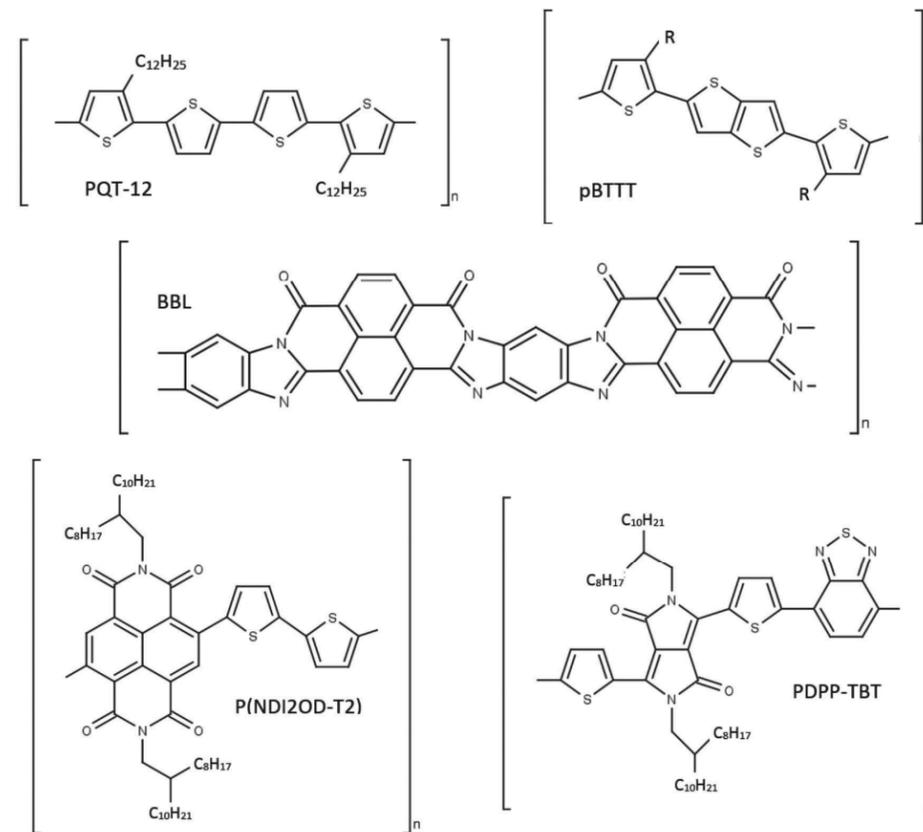
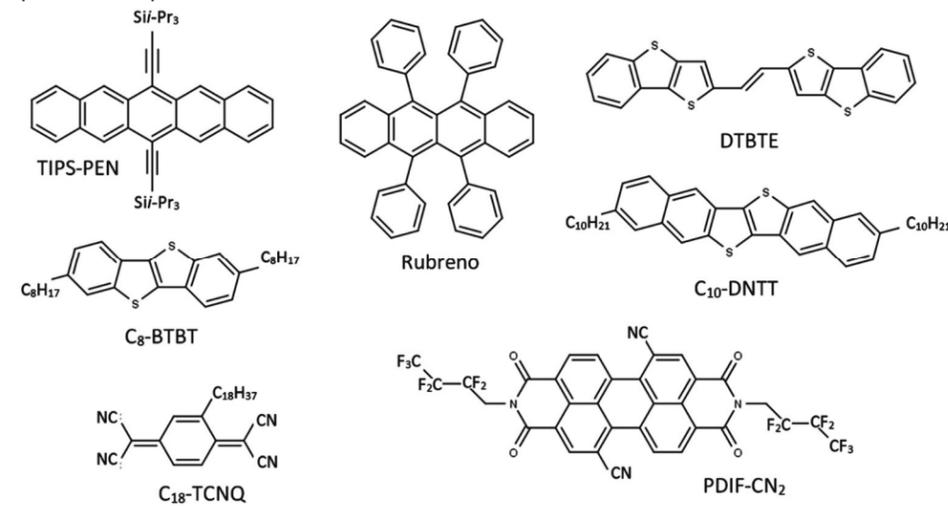


Figura 2.12. Estrutura química de polímeros de alta mobilidade: PQT-12, pBTTT, BBL, P(NDI2OD-T2) e PDPP-TBT.

Paralelamente, destaca-se o esforço no desenvolvimento de pequenas moléculas de alta mobilidade apresentadas na Figura 2.13, inclusive que possam ser processadas em meio líquido. Neste caso, os principais semicondutores tipo p são acenos, tais como tetraceno,<sup>4</sup> n-heteropentacenos (HP),<sup>4</sup> rubreno,<sup>44; 106; 4; 5</sup> além dos já citados tiofenos, tais como *trans*-1,2-di[thieno[3,2-b][1]benzothiophenic-2-]ethylene (DTBTE),<sup>4</sup> *dinaphtho*-[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene (DNTT)<sup>43; 4; 5</sup> e 2,7-dioctyl[1] benzo[thieno[3,2-b][1]benzothiophene (C<sub>8</sub>-BTBT).<sup>4</sup> Pequenas moléculas de acenos podem ser processadas em solução pela adição de ramificações ou radicais que, além de torná-las solúveis, reagem com moléculas adjacentes do mesmo semicondutor, implicando na formação de um monocristal. Este é o caso de 6,13-bis[triisopropylsilyl ethynyl] (TIPS) pentacene, cristalizado a

partir de solução e através de tratamento térmico a 120°C sob fluxo de 100 sccm de *forming gas* por 4 h.<sup>106</sup> Dentre as principais moléculas tipo n, estão *tetracyanoquinodimethane* (TCNQ)<sup>44</sup>; <sup>4</sup> e *N,N''-bis(nalkyl)-(1,7 and 1,6)-dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)* (PDIF-CN<sub>2</sub>).<sup>4</sup>; <sup>5</sup> Na classe dos ambipolares, destaque para o óxido de grafeno reduzido (RGO – Reduced Graphene Oxide).<sup>21</sup>; <sup>4</sup> A evolução no desempenho de semicondutores orgânicos aplicados em transistores de efeito de campo (FETs) é apresentada na Tabela 2.2 através de um quadro comparativo.



**Figura 2.13. Estrutura química de pequenas moléculas orgânicas de alta mobilidade: TIPS-pentaceno, rubreno, DTBTE, C<sub>10</sub>-DNTT, C<sub>8</sub>-BTBT, TCNQ e PDIF-CN<sub>2</sub>.<sup>4</sup>**

### 3.2.2. Sensores à base de TFTs orgânicos

Fator limitante da eficiência em dispositivos fotovoltaicos e eletroluminescentes (OLEDs), a susceptibilidade dos semicondutores orgânicos às condições de operação e impurezas tem aplicação direta em sensores químicos. Materiais tais como acenos,<sup>4</sup>; <sup>5</sup> oligotiofenos,<sup>4</sup> politiofenos,<sup>4</sup> poli(fenilenovinilenos)<sup>4</sup> são semicondutores utilizados com sucesso nesta área. No caso específico de sensores à base de OTFTs, óxidos inorgânicos (por exemplo, SiO<sub>2</sub>, óxido de háfnio de elevada constante dielétrica)<sup>4</sup> e

Tabela 2.2. Quadro comparativo de semicondutores orgânicos aplicados em TFTs

Semicondutor	Técnica	Substrato	Dieletrico	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$		$V_T$	$I_{on/off}$	AnoRef.
				$\mu_h$	$\mu_e$			
PQT-12	Sn-Si	SiO <sub>2</sub>	OTS-80,18--510				7	2005[97]
pBTTTSSiO			<sub>2</sub> /OTS0,12--4-2007[98]					
P3HT:TCNQSSiO			<sub>2</sub> /OTS0,01-2,610				4	2008[114]
P3HT:RGOSSiO			<sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup>				4	2011[21]
BBLSSiO			8 <sup>x</sup>				5	2011[101]
P(NDI2OD-T2)SvidroouPENPMMA-0,2-0,3810							4-6	2011[102]
PDPP-TBTSSi/SiO			<sub>2</sub> /OTS0,139					
tetraceno	EV-		parilenoN					
TIPS-PENS-			parilenoN0,05-0-2010[106]					
rubreno	L-		PE				6	2011[44]
RGOSSiO			<sub>2</sub>				2	2008[117]
DTBTEEVSiO			<sub>2</sub> /OTS0,5--2510				6	2011[110]
DNTLSiO			<sub>2</sub> /CYTOP8,3-010				8	2009[43]
C <sub>10</sub> DNTTSSi			SiO <sub>2</sub> 4				7	2011[111]
C <sub>8</sub> BTBT	SSi/SiO		parileno-C31,3--1010				7	2011[113]
-TCNQSSiO			<sub>2</sub> /HMDS-4,4-310				2	2008[94]
PDIF-CN	LSi		SiO <sub>2</sub> /PMMA-6-5-510				4	2009[115]

ØS:processado em solução( e.g.spincoatinge casting)EV:evaporação térmica;L:laminação demonocristais.

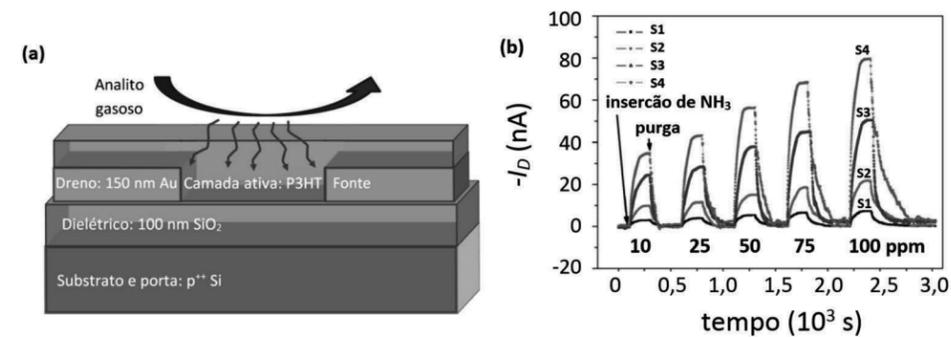
#CYTOP:fluoropolímero amorfocomercial.<sup>4</sup>

polímeros *cross-linked* (e.g. poli(4-vinilfenol))<sup>4;5</sup> são majoritariamente empregados como isolantes por laboratórios acadêmicos. Polímeros condutores, tais como PAni<sup>19</sup> e PEDOT:PSS,<sup>20</sup> começam a ser empregados como eletrodos, enquanto que ouro permanece como o metal de fonte e dreno mais utilizado. Substratos rígidos de silício ou de polímero flexível coberto com filme fino condutor<sup>127; 4</sup> são geralmente utilizados como eletrodo de porta e substrato.

Sensores à base de OTFTs funcionam através da interação entre analitos químicos ou biológicos e a camada ativa semicondutora. Tais analitos podem ser específicos via modificação química e incorporação de sítios de reconhecimento na estrutura do transistor. No entanto, a alteração das condições de deposição de cada camada, consequência da modificação citada, afeta o sinal de resposta do dispositivo por estarem intrinsecamente relacionadas com a qualidade das interfaces no dispositivo (isto é, isolante/semicondutor e eletrodo/semicondutor)<sup>4</sup> e à nanomorfologia das camadas.<sup>4;5</sup> Interações diretas entre analito e camada ativa podem ocorrer através de transferência de carga ou dopagem, resultando em uma mudança na condutividade. Além disso, analitos podem ser adsorvidos para então difundir através de contornos de grão introduzindo novos estados energéticos localizados no filme (isto é, armadilhas ao transporte de carga) aumentando, assim, a resistência ao transporte de carga. Tal efeito é observado na alteração da mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ) no filme semicondutor. O acúmulo de analitos na interface com o isolante, por sua vez, pode alterar a distribuição local do campo elétrico nesta interface e, portanto, a condutividade do canal. Nesse caso, o principal parâmetro monitorado é a tensão de limiar ( $V_T$ ). Em ambos os casos, o impacto é na variação da corrente circulando no canal ( $\Delta I_{DS}$ ).<sup>4</sup>

Um dos principais meios de interação de analitos com materiais orgânicos é em fase vapor. Pentaceno é sensível às condições ambiente, tais como umidade relativa,<sup>4</sup> oxigênio<sup>4</sup> e, recentemente, ozônio ( $O_3$ ).<sup>4</sup> Um decréscimo de 80% da corrente de saturação em TFTs de pentaceno pôde ser observado como consequência de um aumento de 0 a 30 % da umidade.<sup>133</sup> Por sua vez, Crone *et al.* mapearam a detecção de espécies orgânicas voláteis por um conjunto de sensores à base de TFTs orgânicos.<sup>4</sup> Foram estudados 16 analitos em fase vapor através da monitoração de  $\Delta I_{DS}$  em 11 semicondutores orgânicos. A sensibilidade dos dispositivos foi extrapolada até aproximadamente 1 ppm através de técnicas de análise baseadas em circuitos elétricos.<sup>4</sup> Estes estudos demonstraram que o analito interage com o semicondutor através de interações eletrostáticas do tipo van der Waals, dipolo–dipolo permanente ou ligações de hidrogênio. Chang *et al.* demonstraram a aplicabilidade de derivados de politiofeno depositados por

impressão na detecção de solventes orgânicos como álcoois, ácidos, aldeídos e aminas.<sup>4</sup> O material da camada ativa é alterado principalmente através da inserção de grupos funcionais ao longo da cadeia polimérica ou em suas extremidades. A utilização do politiofeno P3HT para compor narizes eletrônicos também permite detectar amônia,<sup>4</sup> biomarcador de doenças como a infecção no trato gastrointestinal pela bactéria *Helicobacter pylori*, a uremia ou insuficiência renal e a cirrose hepática.<sup>4</sup> Jeong *et al.* observaram a dependência de  $\mu$ ,  $V_T$ ,  $I_{on/off}$  e  $S$  em dispositivos como o da Figura 2.14a com a concentração de amônia em partes por milhão (ppm). A resposta de  $I_D$  no tempo em função da concentração em ppm é apresentada na Figura 2.14b para quatro valores diferentes de  $W/L$  (identificados por S1 a S4 na legenda).



**Figura 2.14. (a) Diagrama esquemático do sensor de gás à base de OTFT: ouro sobre óxido térmico forma os eletrodos de fonte e dreno; a camada ativa é obtida por *spin coating*; e (b) Resposta de  $I_D$  do arranjo de sensores à inserção de 10 a 100 ppm de amônia em câmara de gás. Adaptado de Kim, Jahan e Kabir (2012).**

A detecção de analitos em meio líquido pode ser efetuada por um dispositivo conhecido por *ion-sensitive field-effect transistor* (ISFET), inventado em 1970 por Bergveld.<sup>4</sup> OTFTs são geralmente considerados incompatíveis com a água devido à incerteza quanto sua estabilidade às altas tensões de operação e à possibilidade de delaminação física. Em 2000, no entanto, a habilidade de TFTs orgânicos de sentir íons em solução foi demonstrada por Bartic *et al.*<sup>4</sup> Um medidor de pH foi processado sobre lâmina de silício com camada ativa de P3HT regiorregular e dielétrico de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). A partir de então, esforços vêm sendo realizados visando à comercialização desses sensores. Em 2003, Gao *et al.* integraram o eletrodo de referência.<sup>4</sup> Dois anos depois, Loi *et al.* conseguiram processar um ISFET sobre filme

flexível de Mylar™.<sup>30</sup> Enfim, em 2008, Roberts *et al.* fabricaram ISFETs de *5,5-bis-(7-dodecyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2-bithiophene* (DDFTTF) operando a tensão inferior a 1 V.<sup>126</sup> Estes TFTs sem encapsulamento superaram  $10^4$  ciclos de funcionamento ( $V_{GS}$  de 0,3 a -1 V e  $V_{DS} = -0,6$  V) sem mudanças significativas de seus parâmetros elétricos. Foi demonstrada a aplicabilidade em sensores de glicose, trinitrobenzeno, cisteína e ácido metilfosfônico em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb). Um exemplo de integração de microfluídica com eletrônica orgânica para detecção de pH é apresentado na Figura 2.15. Nesse caso, a estabilidade do transistor de politriarilamina (PTAA) processado por Spijkman *et al.* em 2010 é garantida pela presença de um *bottom gate* de  $\text{SiO}_2$  e um *top gate* de teflon e poliisobutilmetacrilato (PIBMA).<sup>4</sup>

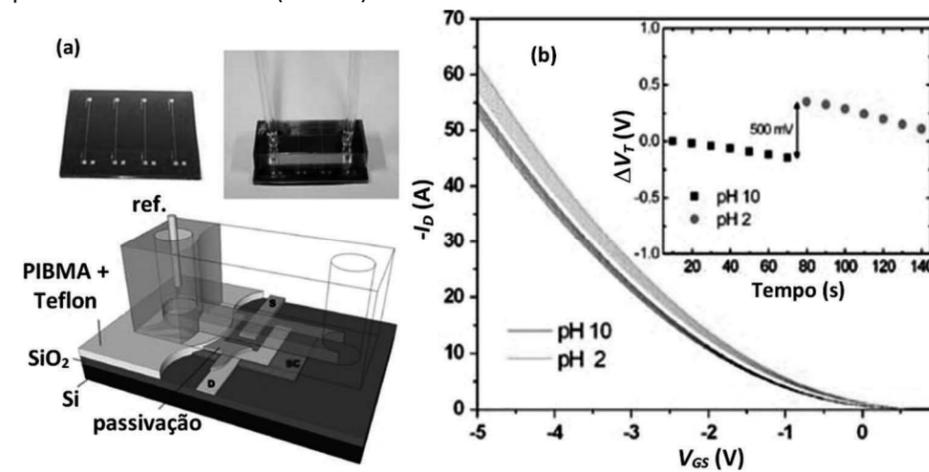


Figura 2.15. Sensor químico à base de OTFT estável em meio aquoso. (a) Diagrama esquemático do sensor sob a célula de fluxo aquoso; e (b) a corrente  $I_{DS}$  depende do pH da solução. Adaptado de Kalyani e Dhoble (2012).

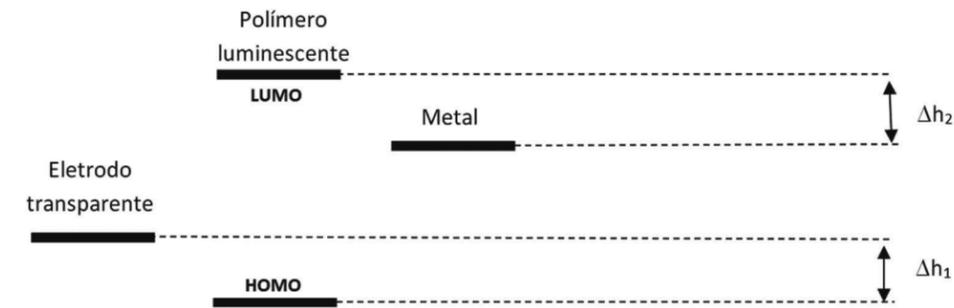
#### 4. Diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)

##### 4.1. Estrutura de filmes finos em OLEDs e materiais típicos utilizados

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – Organic Light Emitting Diode)<sup>4</sup> são constituídos, considerando uma estrutura de filmes finos simples, por dois eletrodos e um polímero conjugado, com níveis de energia adequados, para emissão de comprimentos de onda na região do visível.<sup>4; 5; 6</sup> Dentre os polímeros conjugados mais conhecidos e estudados atualmente encontram-se os derivados de poli(para-fenilenovinileno) (PPV),<sup>4</sup> polifluoreno (PF) e polivinilcarbazol (PVK).<sup>4</sup>

Esses materiais emitem comprimentos de onda relacionados com as cores primárias vermelho-alaranjado, verde-amarelado e azul, respectivamente. O espectro de emissão desses materiais está diretamente relacionado com a faixa proibida que separa o orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO) do orbital de menor energia desocupado (LUMO), característica equivalente ao semicondutor inorgânico, cuja nomenclatura é definida como banda de valência (BV) e banda de condução (BC), respectivamente.<sup>4</sup> Devido a essa separação, portadores de carga podem receber energia externa via fótons de alta energia ou mesmo por aplicação de uma diferença de potencial para, desta maneira, formar uma espécie denominada éxciton. Esta representa um par elétron-lacuna em estado de energia excitado, cujo decaimento radiativo encontra-se em uma faixa de comprimento de onda característica de cada material.

A junção dos materiais empregados com função de emissor e condutor, quando em conjunto e em equilíbrio térmico, pode apresentar barreiras de energia para o transporte de portadores de carga e, desta forma, haver recombinação fora do local apropriado para emissão de luz ou mesmo perdas por decaimento não radiativo ou por vibração da rede.<sup>4</sup> Assim, usualmente, empregam-se materiais auxiliares para possibilitar a redução dessas barreiras energéticas. Assim, em sua estrutura de filmes finos, duas classes de materiais estudados e aplicados para este fim são denominados camada transportadora de lacunas (Hole Transport Layer – HTL)<sup>4</sup> e de elétrons (Electron Transport Layer – ETL).<sup>4</sup> Materiais como PEDOT:PSS, MTDATA e TPD são explorados para a função de transporte de lacunas e, por outro lado, materiais como a hidroxiquinolina de alumínio (Alq3) e o 2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butifenil)-1,3,4-oxidiazol (butil-PBD) são empregados para a função de transporte de elétrons. Essa classificação advém do estudo dos níveis de energia desses materiais, os quais propiciam adequado e preferencial de transporte de um tipo específico de portador de carga. Os materiais com função HTL e ETL minimizam as alturas de barreiras tanto entre a função trabalho do eletrodo transparente e o nível HOMO do polímero ( $\Delta h_1$ ) quanto do nível LUMO em relação à função trabalho do metal ( $\Delta h_2$ ), ambos indicados na figura 2.16.



**Figura 2.16. Diagrama de níveis de energia considerando um eletrodo transparente, um polímero luminescente e um metal empilhados, onde  $\Delta h_1$  refere-se a altura de barreira existente entre a função trabalho do eletrodo transparente e o nível HOMO do polímero e  $\Delta h_2$  a altura de barreira entre o nível LUMO e a função trabalho do metal.**

#### 4.2. Caracterização eletro-óptica de diodos orgânicos emissores de luz

Os principais parâmetros que caracterizam o desempenho de um LED orgânico ou LEC são eficiência de potência ( $\eta_{ww}$ ), eficiência luminosa de potência ( $\eta_p$ ), eficiência luminosa de corrente ( $\eta_L$ ) e eficiência quântica externa ( $\eta_{EQE}$ ). O cálculo da Eficiência de Potência ( $\eta_{ww}$ ),<sup>4</sup> também denominada na literatura como Eficiência Wall Plug<sup>4</sup> requer a potência óptica ( $P_{opt}$  [W]), por sua vez, calculada através de:

$$P_{opt} = \int_0^{\infty} P_{OLED}(\lambda) \lambda d\lambda \quad (20)$$

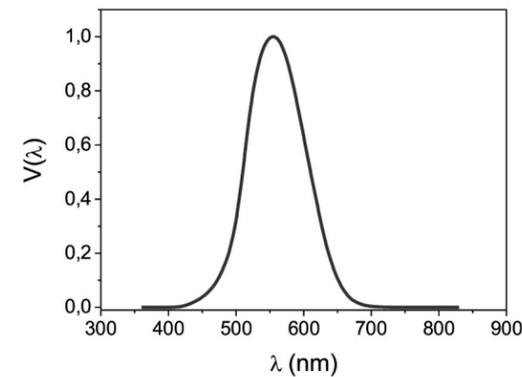
E também a potência elétrica,  $P_{opt} = VI$ . Assim, tem-se a Eficiência de Potência ou Wall Plug, adimensional, conforme:

$$\eta_{ww} = \frac{P_{opt}}{P_{opt,ele}} = \frac{\int_0^{\infty} P_{OLED}(\lambda) \lambda d\lambda}{VI} \quad (21)$$

Aplicações destes dispositivos em mostradores de informações ou iluminação ambiente devem levar em consideração a percepção de luz com base na sensibilidade do olho humano. Assim, tem-se para o fluxo luminoso total ( $\Phi_{tot}$  [lm]):

$$\Phi = \int_0^{\infty} K(\lambda) P_{OLED}(\lambda) \lambda d\lambda \quad (22)$$

sendo  $K(\lambda)=683V(\lambda)[\text{lm/W}]$ , onde  $V(\lambda)$  é a função resposta fotópica adimensional. A Figura 2.17 apresenta o padrão da Commission Internationale de l'Éclairage (CIE)<sup>4</sup> de 1924 para  $V(\lambda)$ , cujo ponto de máximo ( $V(\lambda)=1$ ) ocorre para o comprimento de onda amarelo-esverdeado em 555,17 nm.

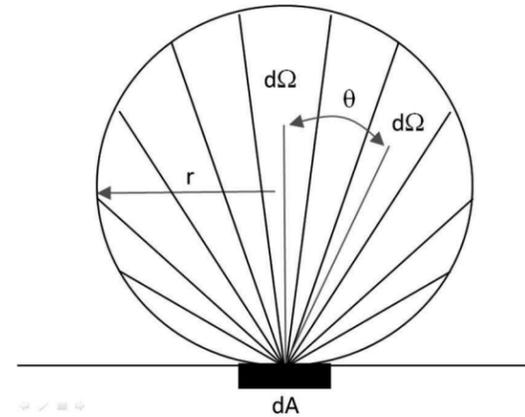


**Figura 2.17. Função resposta fotópica  $V(\lambda)$  de acordo com padrão CIE 1924 de precisão de 1 nm. Adaptado de <<http://www.cvrl.org/cie.htm>>.**

Logo, a Eficiência Luminosa de Potência ( $\eta_p$  [lm/W]) é definida pela relação entre o fluxo luminoso e a potência elétrica, conforme:<sup>152</sup>

$$\eta = \frac{\Phi_{\text{lum}}}{P_{\text{el}}} = \frac{\int_0^{\infty} K(\lambda) P_{\text{OLED}}(\lambda) d\lambda}{P_{\text{el}}} \quad (23)$$

Por sua vez, o cálculo da eficiência luminosa de corrente ( $\eta_i$ ) requer os conceitos de intensidade luminosa ( $i$ ) e luminância ( $L_{\text{OLED}}$ ). Seja um fluxo de luz circular com raio ( $r$ ) de uma área infinitesimal  $dA$  proveniente de uma fonte luminosa, conforme ilustra a Figura 2.18, é possível assumir para uma distância ( $x$ ), tal que  $x \gg r$ , a hipótese de fonte de luz pontual.<sup>152</sup> É possível assumir para uma distância ( $x$ ), tal que  $x \gg r$ , a hipótese de fonte de luz pontual.<sup>152</sup>



**Figura 2.18. Espalhamento circular representativo do espalhamento da luz.**

A detecção deste sinal (fluxo de fótons por estéreio-radiano) é definida como intensidade luminosa ( $i$ ), sendo esta grandeza função dos ângulos polar ( $\theta$ ) e azimutal ( $\phi$ ), tal que  $d\Omega$  é a variação infinitesimal do ângulo de emissão. Dessa forma, o fluxo luminoso total emitido é definido con forme:

$$\Phi_{tot} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} i(\theta, \phi) \sin\theta d\phi d\theta \quad (24)$$

Para fins de simplificação, usualmente considera-se o fluxo de fótons somente em função de  $\theta$ , cujo referencial é de  $90^\circ$  em relação à superfície. Neste caso, tem-se a aproximação de uma superfície Lambertiana<sup>5</sup> e, com isso, a intensidade é  $i(\theta) = i_0 \cos(\theta)$ . Assim, o fluxo luminoso total é definido conforme:

$$\Phi_{tot} = 2\pi \int_0^{\pi/2} i_0 \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (25)$$

A Equação 25 para uma superfície Lambertiana tem por solução  $\pi i_0$ , isto é,  $i_0 = 1$  candela (cd) na direção normal equivale a  $\Phi_{tot} = \pi$  lúmens (lm). De modo prático, a caracterização óptica inicia-se através da medição da Luminância ( $L_{OLED}$  [cd/m<sup>2</sup>]) definida por:

$$L_{OLED} = \underline{i(\theta=0^\circ)} \quad (26)$$

Dessa maneira, a eficiência luminosa de corrente ( $\eta_L$  [cd/A])<sup>157</sup> pode ser definida como a razão entre  $L$  e a densidade de corrente ( $J$ ), conforme:

$$\eta_L = \frac{L}{J} \quad (27)$$

Assim, pode-se calcular a eficiência luminosa de potência ( $\eta_p$  [lm/W]) a partir de  $\eta_L$ , assumindo-se a emissão do dispositivo eletroluminescente tal como um emissor Lambertiano, conforme:

$$\eta_p = \pi V \eta_L \quad (28)$$

Outra figura de mérito que pode ser calculada é a Eficiência Quântica Externa (EQE), que é a relação entre o número de fótons obtido se a quantidade de portadores de carga injetada no sistema. Considerando o espectro do ângulo integrado de eletroluminescência (Potência Óptica) ( $P_{OLED}(\lambda)$ ), cuja emissão é função de um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ), tem-se o número de fótons gerados na unidade de tempo ( $N_F$ ), conforme:<sup>152</sup>

$$N_F = \int_0^\infty \frac{P_{OLED}(\lambda)}{hc} \lambda d\lambda \quad (29)$$

sendo  $c$  a velocidade da luz e  $h$  a constante de Planck. Por sua vez, o número de portadores de carga que atravessam o dispositivo sob uma corrente  $I$  na unidade de tempo é dado por  $N_{PC} = I/q$ , onde  $q$  é a carga do elétron. Portanto, EQE, que é adimensional, pode ser obtida por:<sup>152</sup>

$$\eta_{EQE} = \frac{N_F}{N_{PC}} = \frac{e}{hc} \int_0^\infty \frac{P_{OLED}(\lambda)}{\lambda} \lambda d\lambda \quad (30)$$

No cálculo de EQE, pode-se levar em consideração a função resposta fotópica  $V(\lambda)$  e  $\eta_L$ , conforme:<sup>152</sup>

$$\eta_{EQE} = \frac{\pi \lambda e D}{hc} \eta_L$$

(31)

que pode ser aproximada, utilizando-se os valores numéricos das constantes, por:

$$\eta_{EQE} = \frac{1}{37} \frac{xV(10\lambda_D^3)\lambda_D \eta_L}{\lambda_D}$$

(32) na qual observa-se a dependência de  $\eta_{EQE}$  em relação ao comprimento de onda dominante ( $\lambda_D$ ), a função resposta fotópica  $V(\lambda)$  e  $\eta_L$ . O valor de  $\lambda_D$  é obtido diretamente do diagrama de cromaticidade da CIE, utilizando-se, por exemplo, o padrão 1931, conforme definição da teoria de colorimetria, a qual não é abordada neste capítulo.<sup>152</sup>

### REFERÊNCIAS

1. Sampietro, M. Curso de Elettronica a semiconduttori organici: Principi, dispositivi ed applicazioni. Aula Aspetti base dei semiconduttori organici, Politecnico di Milano, Milão, Itália. Maio 2009. Disponível em: <<http://home.dei.polimi.it/sampietr/ESO/index.html>>. Acesso em: 30 de maio de 2009.
2. Shirakawa, H. *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. J. Chem. Soc. Chem. Commun. p. 578, 1977.
3. Skotheim, T.A. Handbook of Conducting Polymers, New York: Marcel Dekker, 1986, v. 1&2.
4. Srinivasan, K.S.V. Macromolecules: New Frontiers, New Delhi: Allied Publishers, 1998, v. 1&2.
5. Kao, K.C.; Hwang, W. Electrical Transport in Solids, Oxford, Pergamon Press, 1981.
6. Kelley, T.W. *et al.* High performance organic thin film transistors. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 771: L6.5.1, 2003.
7. Singh, T.H.B. *et al.* Enhanced mobility of organic field-effect transistors with epitaxially grown C60 film by in-situ heat treatment of the organic dielectric. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 871E, 2005.
8. Sze, S.M. Physics of Semiconductor Devices, second ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. 880 p.
9. Reineke, S. *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. Nature, v. 459, p. 234-238, 2009.
10. Park, S.H. *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. Nat. Photon. v.3, p. 297-302, 2009.
11. Stallinga, P. Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices. In: 1. General Concepts. John Wiley and Sons Ltd., 2009. p. 1-38.
12. Jeong, S.H.; Song, C.K.; Yi, M. Capacitance enhancement in the accumulation region of C-V characteristics in metal-insulator-semiconductor capacitors consisting of pentacene and poly(4-vinylphenol). Appl. Phys. Lett. v. 94, 183302, 2009.
13. Myny, K. *et al.* An integrated double half-wave organic Schottky diode rectifier on foil operating at 13.56 MHz. Appl. Phys. Lett. v. 93, 093305, 2008.

14. Yan, H. *et al.* A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, v. 457, p. 679–686, 2009.
15. Myny, K. *et al.* An 8-Bit, 40-Instructions-Per-Second Organic Microprocessor on Plastic Foil. *IEEE J. Sol.-State Circ*, v. 47, n.1, p. 284-291, 2012.
16. Ma, L. *et al.* Nanometer-scale recording on an organic-complex thin film with a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, p. 3762, 1996.
17. Myny, K *et al.* Plastic circuits and tags for 13.56 MHz radio-frequency communication. *Sol. St. Elect.*, v. 53, p. 1220-1226, 2009.
18. Ling, Q.-D. *et al.* Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog. Pol. Sci.*, v.33, p. 917-978, 2008.
19. Lee, K.S. *et al.* High-Resolution Characterization of Pentacene/Polyaniline Interfaces in Thin-Film Transistors. *Adv. Funct. Mater.*, v.16, p. 2409-2414, 2006.
20. Kang, H.S. *et al.* Electrical characteristics of pentacene-based thin film transistor with conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes. *J. Appl. Phys.*, v.100, 064508, 2006.
21. Liscio, A. *et al.* Charge transport in graphene–polythiophene blends as studied by Kelvin Probe Force Microscopy and transistor characterization. *J. Mater. Chem.*, v. 21, p. 29242931, 2011.
22. Odom, T.W. *et al.* Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* v. 391, p. 62-64, 1998.
23. Baughman, R.H.; Zakhidov, A.A.; De Heer, W.A. Carbon Nanotubes – the Route Toward Applications. *Science*, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.
24. Toniolo, R.; Lepienski, C.; Hümmelgen, I. Organic electronic pulse generator. *Electron. Lett.* v. 40, p. 566-567, 2004.
25. Zhang, C. *et al.* Alkali metal crystalline polymer electrolytes. *Nat. Mater.*, v. 8, p. 580-584, 2009.
26. Otero, T.F.; Broschart, M. Polypyrrole artificial muscles: a new rhombic element. Construction and electrochemomechanical characterization. *J. Appl. Electrochem.*, v. 36, n. 2, p. 205-214, 2006.
27. Sokolov, A.N.; Roberts, M.E.; Bao, Z. Fabrication of low-cost electronic biosensors. *Mater. Today*, v. 12, n. 9, p. 12-20, 2009.
28. Inoue, Y. *et al.* Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrates. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 736, D4.2.1, 2003.
29. Yokoyama, O. Active-matrix full color organic electroluminescent displays fabricated by ink-jet printing. *Optronics*, v. 254, p. 119, 2003.
30. Loi, A.; Manunza, I.; Bonfiglio, A. Flexible, organic, ion-sensitive field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, 103512, 2005.
31. Johnson, K.S. *et al.* Chemical Sensor Networks for the Aquatic Environment. *Chem. Rev.*, v. 107, p. 623-640, 2007.
32. Liao F.; Chen, C.; Subramanian, V. Organic TFTs as gas sensors for electronic nose applications. *Sens. Actuators B*, v. 107, p. 849-855, 2005.
33. Zhu, L *et al.* Flavour analysis in a pharmaceutical oral solution formulation using an electronic-nose. *J. Pharmac. Biom. Anal.*, v. 34, p. 453-461, 2004.

34. Voiculescu, I. *et al.* Micropreconcentrator for Enhanced Trace Detection of Explosives and Chemical Agents. *IEEE Sens. J.*, v. 6, p. 1094-1104, 2006.
35. Wang, L. *et al.* Nanoscale organic and polymeric field-effect transistors as chemical sensors. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 384, p. 310-321, 2006.
36. Macaya, D.J. *et al.* Simple glucose sensors with micromolar sensitivity based on organic electrochemical transistors. *Sens. Actuators B*, v. 123, p. 374-378, 2007.
37. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, v. 49, p. 1210, 1986.
38. Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synth.Met.*, v. 18, p. 699-704, 1987.
39. Lawrence, C.J. The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids*, v. 31, p. 2786-2795, 1988.
40. Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A.J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, p. 4108-4110, 1996.
41. Kitamura, M.; Imada, T.; Arakawa, Y. Organic light-emitting diodes driven by pentacene--based thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 83, p. 3410, 2003.
42. Takeya, J. *et al.* Field-induced charge transport at the surface of pentacene single crystals: A method to study charge dynamics of two-dimensional electron systems in organic crystals. *J. Appl. Phys.*, v. 94, p. 5800, 2003.
43. Haas, S. *et al.* High-performance dinaphtho-thieno-thiophene single crystal field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 95, 022111, 2009.
44. Yi, H.T. *et al.* Vacuum Lamination Approach to Fabrication of High-Performance Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors. *Adv.Mater.*, v. 23, p. 5807-5811, 2011.
45. Decher, G.; Hong, J.-D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: I. consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* v. 46, p. 321-327, 1991.
46. Bao, Z. *et al.* High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 1299-1301, 1997.
47. Rogers, J.A. *et al.* Printing process suitable for reel-to-reel production of high-performance organic transistors and circuits. *Adv. Mater.*, v. 11, p. 741-745, 1999.
48. Xia, Y.; Whitesides, G.M. Soft lithography. *Angew. Chem. Int. Ed.* v. 37, p. 550, 1998.
49. Li, D.; Guo, L.J. Micron-scale organic thin film transistors with conducting polymer electrodes patterned by polymer inking and stamping. *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, 063513, 2006.
50. Fortuna, L. *et al.* On the way to plastic computation. *IEEE Circuits Syst. Mag.*, v. 8, n. 3, p. 6-18, 2008.
51. Chou, S.Y.; Krauss, P.R.; Rensrom, P.J. Imprint of Sub-25 nm vias and trenches in Polymers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 67, n. 21, p. 3114, 1995.
52. Brütting, W. *et al.* Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Org. Electron.*, v. 2, p. 1-36, 2001.
53. Fowler, R.H.; Nordheim, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proc. Royal Society of London* v. 119, n. 781, p. 173-181, 1928.

54. Burrows, P.E. *et al.* Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J. Appl. Phys. Lett.* 79: 7991-8006, 1996.
55. Lampert, M.A.; Mark, P. *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970.
56. Murgatroyd, P.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v. 3, p. 151, 1970.
57. Borseberg, P.M.; Weiss, D.S. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, 1993.
58. Lilienfeld, J.E. Methods and apparatus for controlling electric current. US Patent 1 745 175. Requerida em 8 out. 1926, outorgada em 18 jan. 1930.
59. Kahng, D.; Atalla, M.M. IRE Solid-State Devices Research Conf., Pittsburgh, PA, Carnegie Institute of Technology, 1960.
60. Moore, G. Cramming more components onto integrated circuits. *Elect. Mag.*, 1965.
61. Voss, D. Cheap and cheerful circuits. *Nature*, v. 407, p. 442-444, 2000.
62. Rotzoll, R. *et al.* Radio frequency rectifiers based on organic thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, 123502, 2006.
63. Mabrook, M.F. *et al.* A pentacene-based organic thin film memory transistor. *Appl. Phys. Lett.*, v. 94, 173302, 2009.
64. Maccioni, M. *et al.* Towards the textile transistor: Assembly and characterization of an organic field effect transistor with a cylindrical geometry. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, 143515, 2006.
65. Mabeck, J.; Malliaras, G. Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 384, p. 343-353, 2005.
66. Bartic, C.; Borghs, G. Organic thin-film transistors as transducers for (bio) analytical applications. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 384, p. 354-365, 2006.
67. Singh, T.B.; Sariciftci, N.S. Progress In Plastic Electronics Devices. *Annu. Rev. Mater. Res.* v. 36, p. 199-230, 2006.
68. Cavallari, M.R. *et al.* PECVD Silicon Oxynitride as Insulator for MDMO-PPV. *J of Integrated Circuits and Systems*, v. 5, p. 116-124, 2010.
69. Zanchin, V.R. *et al.* Low Voltage Organic Devices with High-k TiOxNy and PMMA Dielectrics for Future Application on Flexible Electronics. In: 26<sup>th</sup> Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro 2011), 2011, João Pessoa (Paraíba). *Microelectronics Technology and Devices – SBMicro 2011*. New Jersey, USA: Electrochemical Society Transactions v. 39, p. 455-460, 2011.
70. Kauk, H. *et al.* Pentacene Organic Transistors and Ring Oscillators on Glass and on Flexible Polymeric Substrates. *Appl. Phys. Lett.*, v. 82, 4175, 2003.
71. Lee, J. *et al.* Flexible semitransparent pentacene thin-film transistors with polymer dielectric layers and NiOx electrodes. *Appl. Phys. Lett.* v. 87, 023504, 2005.
72. Dimitrakopoulos, C.D. *et al.* Low-Voltage Organic Transistors on Plastic Comprising High-Dielectric Constant Gate Insulators. *Science* v. 283, p. 822-824, 1999.
73. Lin, Y.-Y. *et al.* Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics. *IEEE Electron Dev. Lett.* v. 18, n.12, p. 606-608, 1997.
74. Martino, J.A.; Pavanello, M. A.; Verdonck, P. B. Transistor MOS. In: *Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003. p. 75-106.

75. Yoon, M.-H. *et al.* Gate Dielectric Chemical Structure-Organic Field-Effect Transistor Performance Correlations for Electron, Hole, and Ambipolar Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 12851-12869, 2006.
76. Bonfiglio, A.; Mamei, F.; Sanna, O. A completely flexible organic transistor obtained by a one-mask photolithographic process. *Appl. Phys. Lett.*, v. 82, n.20, p. 3550-3552, 2003.
77. Fumagalli, L. *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as gate dielectric for organic transistors: Charge transport phenomena in poly-(3-hexylthiophene) based devices. *Org. Electron*, v. 9, p. 198-208, 2008
78. Natali, D.; Fumagalli, L.; Sampietro, M. Modeling of organic thin film transistors: Effect of contact resistances. *J. Appl. Phys.* v. 101, 014501, 2007.
79. Vissenberg, M.C.J.M.; Matters, M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 12964-12967, 1999.
80. Horowitz, G.; Hajlaoui, M.E.; Hajlaoui, R. Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors. *J. Appl. Phys.*, v. 87, p. 4456, 2000.
81. Fumagalli, L. *et al.* Dependence of the mobility on charge carrier density and electric field in poly(3-hexylthiophene) based thin film transistors: Effect of the molecular weight. *J. Appl. Phys.*, v. 104, p. 084513, 2008.
82. Zaumseil, J.; Baldwin, K.W.; Rogers, J.A. Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination. *J. Appl. Phys.*, v. 93, p. 61176124, 2003.
83. Sirringhaus, H. *et al.* Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* v. 401, p. 685-688, 1999
84. Osaka, I.; Mccullough, R.D. Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. *Acc. Chem. Res.* v. 41, p. 1202-1214, 2008
85. Cavallari, M.R. *et al.* Methodology of semiconductor selection for polymer thin-transistors based on charge carrier mobility. *J. of Mat. Sci. and Engin. Adv. Tech.* v. 4, p. 33-56, 2011.
86. Amorim, C.A. *et al.* Determination of carrier mobility in MEH-PPV thin-films by stationary and transient current techniques. *J. of Non-Cryst. Sol.*, v. 358, p. 484-491, 2012.
87. Cavallari, M.R. *et al.* Time-of-Flight Technique Limits of Applicability for Thin-Films of Conjugated Polymers. In: 2011 MRS Fall Meeting, 2012, Boston (USA). *MRS Proceedings – Symposium U Charge Generation/Transport in Organic Semiconductor Materials*. Cambridge (UK): Cambridge University Press. 1402-03.
88. Laquindanum, J.G.; Katz, H.E.; Lovinger, A.J. Synthesis, Morphology, and Field-Effect Mobility of Anthradithiophenes. *Am. Chem. Soc.*, v. 120, p. 664-672, 1998.
89. Saudari, S.R.; Frail, P.R.; Kagan, C.R. Ambipolar transport in solution-deposited pentacene transistors enhanced by molecular engineering of device contacts. *Appl. Phys. Lett.*, v. 95, p. 023301, 2009.
90. Fuchigami, H.; Tsumura, A.; Koezuka, H. Polythiénylenevinylene thin-film transistor with high carrier mobility. *Appl. Phys. Lett.*, v. 63, p. 1372, 1993.
91. Schon, J.H.; Batlogg, B. Modeling of the temperature dependence of the field-effect mobility in thin film devices of conjugated oligomers. *Appl. Phys. Lett.* v. 74, n. 2, p. 260-262, 1999.

92. Salaneck, W.R.; Stafström, S.; Brédas, J.L. Conjugated polymer surfaces and interfaces. Cambridge University Press, Cambridge, cap 4 e 5, p. 50-71, 1996.
93. Chua, L.-L. *et al.* General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* v. 434, p. 194-199, 2005.
94. Ohnuki, H. *et al.* Effects of interfacial modification on the performance of an organic transistor based on TCNQ LB films. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 2747-2752, 2008.
95. Benson, N. *et al.* Electronic states at the dielectric/semiconductor interface in organic field effect transistors. *Phys. Stat. Sol. (a)*, v. 205, n.3, p. 475-487, 2008.
96. Arias, A.C. *et al.* All jet-printed polymer thin-film transistor active-matrix backplanes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, p. 3304, 2004.
97. Wu, Y. *et al.* Controlled orientation of liquid-crystalline polythiophene semiconductors for high-performance organic thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, 142102, 2005.
98. Chabinyk, M.L. *et al.* Effects of the surface roughness of plastic-compatible inorganic dielectrics on polymeric thin film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, 233508, 2007.
99. Cates, N.C. *et al.* Tuning the Properties of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells by Adjusting Fullerene Size to Control Intercalation. *Nano Lett.*, v. 9, p. 4153-4157, 2009.
100. Rivnay, J. *et al.* Structural origin of gap states in semicrystalline polymers and the implications for charge transport. *Phys. Rev. B*, v. 83, p. 121306, 2011.
101. Briseno, A.L. *et al.* n-Channel polymer thin film transistors with long-term air-stability and durability and their use in complementary inverters. *J. Mater. Chem.*, v. 21, p. 16461-16466, 2011.
102. Baeg, K.-J. *et al.* High speeds complementary integrated circuits fabricated with all-printed polymeric semiconductors. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v. 49, p. 62-67, 2011.
103. Rivnay J. *et al.* Drastic Control of Texture in a High Performance n-Type Polymeric Semiconductor and Implications for Charge Transport. *Macromolecules*, v. 44, p. 5246-5255, 2011.
104. Chen, Z. *et al.* Naphthalenedicarboximide- vs Perylenedicarboximide-Based Copolymers. Synthesis and Semiconducting Properties in Bottom-Gate N-Channel Organic Transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, n. 1, p. 8-9, 2009.
105. Ha, T.-J. *et al.* Charge transport and density of trap states in balanced high mobility ambipolar organic thin-film transistors. *Org. Electron.*, v. 13, p. 136-141, 2012.
106. Lee, B. *et al.* Origin of the bias stress instability in single-crystal organic field-effect transistors. *Phys. Rev. B* v. 82, 085302, 2010.
107. Liang, Z. *et al.* Soluble and Stable N-Heteropentacenes with High Field-Effect Mobility. *Adv. Mater.* v. 23, p. 1535-1539, 2011.
108. Takeya, J. *et al.* Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channel. *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, p. 102120, 2007.
109. Xie, W.; Frisbie C.D. Organic Electrical Double Layer Transistors Based on Rubrene Single Crystals: Examining Transport at High Surface Charge Densities above  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 14360-14368, 2011.
110. Chen, H. *et al.* Synthesis and Characterization of Novel Semiconductors Based on Thieno[3,2-b][1]benzothiophene Cores and Their Applications in the Organic Thin-Film Transistors. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 23984-23991, 2011.

111. Nakayama, K. *et al.* Patternable Solution-Crystallized Organic Transistors with High Charge Carrier Mobility. *Adv. Mater.* 23: 1626-1629, 2011.
112. McCarthy, M.A. *et al.* Low-Voltage, Low-Power, Organic Light-Emitting Transistors for Active Matrix Displays. *Science* 332: 570-573, 2011.
113. Minemawari, H. *et al.* Inkjet printing of single-crystal films. *Nature* v. 475, p. 364-367, 2011.
114. Ma, L. *et al.* High performance polythiophene thin-film transistors doped with very small amounts of an electron acceptor. *Appl. Phys. Lett.*, v. 92, 063310, 2008.
115. Molinari, A.S. *et al.* High Electron Mobility in Vacuum and Ambient for PDIF-CN2 Single-Crystal Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* v. 131, p. 2462-2463, 2009.
116. Ono, S. *et al.* High-performance n-type organic field-effect transistors with ionic liquid gates. *Appl. Phys. Lett.*, v. 97, 143307, 2010.
117. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotech.*, v. 3, p. 270-274, 2008.
118. Ohnuki, H. *et al.* Effects of interfacial modification on the performance of an organic transistor based on TCNQ LB films. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 2747-2752, 2008.
119. Agc Chemicals Europe. Cytop<sup>®</sup> amorphous fluoropolymer – Technical information, Reino Unido. Disponível em: <<http://www.agcce.com/CYTOP/TechInfo.asp>>. Acesso em: 06 de outubro de 2012.
120. Anthony, J.E. Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics. *Chem. Rev.*, v. 106, p. 5028-5048, 2006.
121. Tang, M.L. *et al.* Ambipolar, High Performance, Acene-Based Organic Thin Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, p. 6064-6065, 2008.
122. Murphy, A.R.; Frechet, J.M.J. Organic Semiconducting Oligomers for Use in Thin Film Transistors. *Chem. Rev.*, v. 107, p. 1066-1096, 2007.
123. Mannsfeld, S.C.B. *et al.* Highly Efficient Patterning of Organic Single-Crystal Transistors from the Solution Phase. *Adv. Mater.*, v. 20, p. 4044-4048, 2008.
124. Tanase, C. *et al.* Optimization of the charge transport in poly(phenylenevinylene) derivatives by processing and chemical modification. *J. Appl. Phys.* v. 97, 123703, 2005.
125. Acton, O. *et al.*  $\pi$ - $\sigma$ -Phosphonic Acid Organic Monolayer/Sol-Gel Hafnium Oxide Hybrid Dielectrics for Low-Voltage Organic Transistors. *Adv. Mater.*, v. 20, p. 3697-3701, 2008.
126. Roberts, M.E. *et al.* Water-stable organic transistors and their application in chemical and biological sensors. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, v. 105, p. 12134-12139, 2008.
127. Yang, C. *et al.* Low-voltage organic transistors on a polymer substrate with an aluminum foil gate fabricated by a laminating and electropolishing process. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, 153508, 2006.
128. Someya, T. *et al.* A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 101, p. 9966-9970, 2004.
129. Di, C.-a. *et al.* Interface Engineering: An Effective Approach toward High-Performance Organic Field-Effect Transistors. *Acc. Chem. Res.*, v. 42, n. 10, p. 1573-1583, 2009.
130. Locklin, J.; Bao, Z. Effect of morphology on organic thin film transistor sensors. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 384, p. 336-342, 2006.

131. Ling, M.M.; Bao, Z.N. Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors. *Chem. Mater.*, v. 16, p. 4824-4840, 2004.
132. Torsi, L. *et al.* Multi-parameter gas sensors based on organic thin-film-transistors. *Sens. Actuators B*, v. 67, p. 312-316, 2000.
133. Zhu, Z.-T. *et al.* Humidity sensors based on pentacene thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, p. 4643-4645, 2002.
134. Taylor, D.M. *et al.* Effect of oxygen on the electrical characteristics of field effect transistors formed from electrochemically deposited films of poly(3-methylthiophene). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 24, p. 2032-2038, 1991.
135. Chaabane, R.B. *et al.* Influence of ambient atmosphere on the electrical properties of organic thin film transistors. *Mater. Sci. Eng. C*, v. 26, p. 514-518, 2006.
136. Crone, B. *et al.* Electronic sensing of vapors with organic transistors. *Appl. Phys. Lett.*, v. 78, p. 2229-2231, 2001.
137. Crone, B.K. *et al.* Organic oscillator and adaptive amplifier circuits for chemical vapour sensing. *J. Appl. Phys.* v. 91, p. 10140-10146, 2002.
138. Chang, J.B. *et al.* Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses. *J. Appl. Phys.*, v. 100, 014506, 2006.
139. Jeong, J.W. *et al.* The response characteristics of a gas sensor based on poly-3-hexylthiophene thin-film transistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 146, p. 40-45, 2010.
140. Kim, K.-H.; Jahan, S.A.; Kabir, E. A review of breath analysis for diagnosis of human health. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 33, p. 1-8, 2012.
141. Bergveld, P. Development, operation, and application of the ion-sensitive field-effect transistor as a tool for electrophysiology. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, v. 19, p. 342-351, 1972.
142. Bartic, C. *et al.* Organic-based transducer for low-cost charge detection in aqueous media. In: *IEDM Tech. Digest*, p. 411-414, 2000.
143. Gao, C. *et al.* A disposable polymer field effect transistor (FET) for pH measurement. In: *Proc. Transducers Conf. Digest*, p. 1172-1175, 2003.
144. Spijkman *et al.* Dual-Gate Organic Field-Effect Transistors as Potentiometric Sensors in Aqueous Solution. *Adv. Funct. Mater.*, v. 20, p. 898-905, 2010.
145. Kalyani, N.T., Dhoble, S.J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology – A review. *Renew. Sust. En. Rev.*, v. 16, p. 2696-2723, 2012.
146. Burroughes *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v. 347, p. 539, 1990.
147. Brütting, W.; Berleb, S.; Mückl, A. G.; Devices physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Org. Electron.* v.2, p. 1-36, 2001.
148. Gupta, A. K.; Gupta, M. Recent progress of molecular organic electroluminescent for biomedical applications. *Biomater.* v. 26, p. 3995-4021, 2005.
149. Bradley, D.D.C. *et al.* Polymer light emission: control of properties through chemical structure and morphology. *Opt. Mat.*, v. 9, p. 1-11, 1998.
150. Ahn, S.I. *et al.* OLED with a controlled molecular weight of the PVK (poly(9-ninylcarbazole) formed by a reactive ink-jet process. *Org. Electron.*, v. 13, p. 980-984, 2012

151. Geffroy, B.; Roy, P.; Prat, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and displays technologies, *Polymer International*, v. 55, p. 572-582, 2006.
152. Santos, G. Estudo de dispositivos orgânicos emissores de luz empregando complexos de terras raras e de metais de transição, Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-16042009-144608/>>.
153. Nesterov, A. *et al.* Simulation study of the influence of polymer modified anodes on organic LED performance. *Synt. Met.*, v. 130, p. 165-175, 2002.
154. Adamovich, V. I. *et al.* New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. *Org. Electron.*, v. 4, p. 77-87, 2003.
155. Santos, G. *et al.* Organic light emitting diodes with europium (III) emissive layers based on b-diketonate complexes: The influence of the central ligand. *J. of Non-Cryst. Sol.*, v. 354, p. 2897-2900, 2008.
156. Forrest, S.R.; Bradley, D.D.C.; Thompson, M. E.; Measuring the efficiency of Organic Light Emitting Devices. *Adv. Mat.*, v. 15, p. 1043-1048, 2003.
157. Santos, G. *et al.* Opto-electrical properties of single layer flexible electroluminescence device with ruthenium complex. *J. Non-Cryst. Sol.* v. 354, p. 2571-2574, 2008.
158. Luminous Efficiency graphic <<http://www.cvrl.org/cie.htm>>. Acesso em 01 de outubro de 2013.
159. Diffuse reflectors – Essencials of Reflections and Table of contents. Gigahertz-optik, p. 123. Disponível em: <[http://www.gigahertz-optik.de/pdf/catalogue/Diffuse\\_Reflectors.pdf](http://www.gigahertz-optik.de/pdf/catalogue/Diffuse_Reflectors.pdf)>. Acesso em: 01 de julho de 2008.

#### LISTA DE SÍMBOLOS

$\epsilon_r$  = constante dielétrica relativa  $\epsilon_0$  =  
permissividade elétrica do vácuo (F/m)  
 $\eta$  = fator de idealidade no modelo de emissão termiônica do tipo  
Schottky  $\eta_{EQE}$  = eficiência quântica externa  $\eta_L$  = eficiência luminosa de  
corrente (cd/A)  $\eta_P$  = eficiência luminosa de potência (lm/W)  $\eta_{WW}$  =  
eficiência de potência ou wall plug  $\theta$  = ângulo polar (rad)  $\lambda_D$  =  
comprimento de onda dominante (m)  $\mu$  = mobilidade efetiva de  
portadores de carga (cm<sup>2</sup>/Vs)  $\phi$  = ângulo azimutal (rad)  
 $\phi_B$  = altura da barreira de potencial (eV)  
 $\Phi_{tot}$  = fluxo luminoso total (lm)  
 $\Omega$  = ângulo de emissão (rad)  
 $A$  = área geométrica do contato elétrico do dispositivo  
 $A^{**}$  = constante de Richardson (A/m<sup>2</sup>K<sup>2</sup>)  
 $C_i$  = capacitância por área (F/m<sup>2</sup>)  $c$  =  
velocidade da luz (m/s)  $d$  = espessura  
do filme fino (m)  $F$  = campo elétrico  $h$   
= constante de Planck (Js)

$I$  = corrente elétrica (A)  
 $I_D$  = corrente entre fonte e dreno no transistor (A)  
 $I_{leakage}$  = corrente de fuga pelo dielétrico do transistor (A)  
 $I_{off}$  = corrente de corte do transistor (A)  $I_{on}$   
= corrente de operação do transistor (A)  
 $I_{on/off}$  = modulação de corrente do transistor  $i$  = intensidade  
luminosa ou fluxo de fótons por estereoradiano  $k_B$  =  
constante de Boltzmann (J/K)  
 $L$  = comprimento do canal do transistor (m)  
 $L_{OLED}$  = luminância ( $\text{cd/m}^2$ )  $m^*$  =  
massa efetiva do elétron (kg)  
 $N_c$  = densidade efetiva de estados na banda de condução ( $1/\text{cm}^3$ )  
 $N_F$  = número de fótons gerados na unidade de tempo (1/s)  
 $N_{PC}$  = número de portadores de carga que atravessam o  
dispositivo  $N_v$  = densidade efetiva de estados na banda de  
valência ( $1/\text{cm}^3$ )  $n$  = densidade de portadores livres ( $1/\text{cm}^3$ )  $n_Q$  =  
densidade de cargas no canal do transistor ( $1/\text{cm}^2$ )  $n_i$  =  
densidade de portadores aprisionados ( $1/\text{cm}^3$ )  $n_0$  = portadores  
livres termicamente gerados ( $1/\text{cm}^3$ ).  
 $P_{ele}$  = potência elétrica (W)  
 $P_{OLED}$  = potência óptica em um comprimento de onda (W)  
 $P_{opt}$  = potência óptica (W)  
 $q$  = carga do elétron ou elementar (C)  $r$   
= raio (m)  
 $R_{canal}$  = resistência do canal em regime triodo do transistor ( $\Omega$ )  
 $R_{on}$  = resistência em regime triodo do transistor ( $\Omega$ )  
 $R_s$  = resistência série ( $\Omega$ )  
 $T$  = temperatura (K)  
 $T_g$  = temperatura de transição vítrea de polímero (K)  
 $V$  = potencial elétrico (V)  
 $V_{DS}$  = tensão entre fonte e dreno do transistor (V)  
 $V_{GS}$  = tensão entre porta e dreno do transistor (V)  $V_T$  =  
tensão de limiar do transistor (V)  $x_i$  = espessura do filme  
dielétrico no transistor (m)  $W$  = largura do canal do  
transistor (m)  $\mu CP$  = impressão de microcontatos  
(*microcontact printing*)