

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

ALEXANDRE DE CASTRO MACIEL

**Fabricação e estudo das propriedades de
transporte de transistores de filmes finos orgânicos**

São Carlos
2012

ALEXANDRE DE CASTRO MACIEL

Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistores de filmes finos orgânicos

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

de Castro Maciel, Alexandre
Fabricação e estudo das propriedades de transporte
de transistores de filmes finos orgânicos / Alexandre
de Castro Maciel; orientador Roberto Mendonça Faria -
versão corrigida -- São Carlos, 2012.
163 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Transistor de efeito de campo orgânicos. 2.
Filmes finos de polímeros. 3. TMTES-Pentaceno. 4.
P3HT. 5. PMMA. I. Faria, Roberto Mendonça, orient.
II. Título.

Dedicatória

Ao grande amigo Manoel Carvalho Vieira.

*"I think the most unfair thing about life is the way it ends.
I mean, life is tough. It takes up a lot of your time.
What do you get at the end of it?
A death! What's that, a bonus?
I think the life cycle is all backwards.
You should die first, get it out of the way.
Then you live in an old age home.
You get kicked out when you're too young, you get a gold watch, you go to work.
You work for forty years until you're young enough to enjoy your retirement!
You go to college, you do drugs, alcohol,
you party, you have sex, you get ready for high school.
You go to grade school, you become a kid,
you play, you have no responsibilities,
you become a little baby, you go back into the womb,
you spend your last nine months floating
....
You finish off as a gleam in somebody's eye."
— SEAN MOREY*

Agradecimentos

Agradeço à minha família. O suporte da dona Izabel, do seu Raimundo, da Aliny e da Madalena foram essenciais e sem eles não havia chegado ao fim desta etapa. Pessoas que certamente foram meus primeiros professores e me ensinaram grande parte daquilo que nunca aprendemos em escola alguma. Todos tivemos muitos momentos de alegria e tristeza durante estes anos e a distância me impediu de partilhar a alegria e a dor em muitas ocasiões, porém, o conforto de saber que estava sempre sendo lembrado foi essencial. Agradeço aos meus familiares e amigos em Teresina, que mesmo diante da minha ausência por grande parte do tempo, sempre me receberam com muito calor (e como não no Piauí) nos poucos momentos de *férias* que eu tive nesses anos. A esses peço desculpa pela ausência em muitos momentos importantes que eu deixei de participar. Não posso deixar de agradecer os professores que me colocaram no lugar correto, no momento certo: Prof. Bernardo, Prof. Helder e Prof. Pimentel. Certamente os três foram os culpados por isso. Agradeço aos pilantras do SEFUFPI, que durante e após a graduação foram de extrema importante para que a calma fosse mantida.

Agradeço ao Prof. Faria pela proposição do desafio, a orientação e a enorme paciência. Agradeço também pela confiança, muitas vezes demasiada, mas que certamente foi muito importante. Espero que minha cabeça dura não tenha o desapontado além do irremediável. Fico feliz pelas oportunidades que me foram dadas e espero ter aproveitado-as ao máximo. Também gostaria de agradecer ao Prof. Taylor e ao Colin pela incrível recepção e companhia durante minha estadia em Bangor. Nunca me senti tão em casa estando tão longe do lar.

Durante todo este tempo, vivi ao lado de dois grandes amigos: Mike e Washington. A esses dois peço desculpas por tudo e agradeço a companhia em casa, no trabalho e no mundo. Espero que alguns dos muitos planos de vida e acadêmicos traçados durante estes anos sejam postos em prática. Meu profundo agradecimento à ajuda dentro e fora dos laboratórios oferecida pelos amigos Douglas, Giovani, Rafael, Gregório, Edivaldo, Josiani, Pedro e Leonardo. Aprendi e desaprendi muito com esta turma. Todos são certamente parceiros que eu quero em toda minha vida. Aos técnicos Níbio, Berto, Ademir, Débora, Marcelo, Felipe, Bruno e Marcos agradeço pelas idéias, generosa paciência e disponibilidade. Agradeço a Rosângela e a Simone pela ajuda, amizade e por facilitarem minha batalha sempre que necessário. Aos amigos de sala, copinha e futebol, Adriana, Val, Juliana, Analine, Vana, Andrey, Livia, Guido, Rodrigo, Yu, Angelo, Fernando, Gustavo, Nirton, Edson, Rafaela, Thiers, Filipe, Adriano, Paula, Edna e todos os que me suportaram em *profundas discussões superficiais* sobre física, química, política, religião e futebol, sempre regadas a muito café. Todos me ensinaram muito, principalmente a respeitar a opinião dos outros, menos a do Gaúcho. Agradeço ao apoio e amizade incondicional da Marcela, Layany, Raquel,

Mariana, Lilian e Thalita. Claro, não poderia esquecer da invasão piauiense em São Carlos. Tenho que agradecer ao Orlando, Adriano, Zé Wilson, Tairo, Dilleys, Sumária, Sabrina, Adriane, Elenice, Sâmea, Adriana e Janete por fazer de São Carlos um lugar mais parecido com minha terra e pela amizade muito valiosa que foi construída.

Por fim e não menos importante, agradeço à FAPESP pelo auxílio financeiro da bolsa e reserva técnica. Ao CNPQ, CAPES e FINEP pelo financiamento de itens indispensáveis para a execução do trabalho. Ao IFSC e a USP pela excelente infraestrutura oferecida.

*“Doing what little one can to increase the general stock of knowledge
is as respectable an object of life, as one can in any likelihood pursue”*
— CHARLES ROBERT DARWIN (1809 - 1882)

Resumo

MACIEL, A. C. **Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistores de filmes finos orgânicos**. 2012. 163 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

A eletrônica digital desempenha papel essencial no desenvolvimento e manutenção dos padrões de vida em prática hoje no mundo. A peça fundamental para a criação desta era tecnológica é sem dúvidas o transistor. Com o advento de novos materiais, a busca por transistores que oferecem novas oportunidades de processamento e aplicação permitiu que uma nova área fosse criada: a eletrônica orgânica. Transistores de efeito de campo baseados em filmes finos de materiais orgânicos têm recebido grande atenção nas últimas décadas. Apresentamos um estudo experimental e teórico de transistores de efeito de campo a base de filmes finos orgânicos. Foram caracterizados transistores usando um derivado do pentaceno (*TMTES-pentaceno*) como camada ativa em um dispositivo feito sobre *Si/SiO₂*. Mostramos que a inclusão do semicondutor orgânico em uma matriz polimérica isolante ajuda a manter a estabilidade termo mecânica do dispositivo. Foi desenvolvido um modelo que levasse em conta as resistências parasíticas para explicar o comportamento do transistor em função da temperatura. Também foram construídos e caracterizados transistores usando *rr-P3HT* como semicondutor e *PMMA* como isolantes. Apresentamos transistores do tipo *Top-Gate* e *Bottom-Gate* com mobilidade máxima de $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Valores de razão ON/OFF de ~ 900 foram encontrados nos transistores otimizados. O comportamento dos transistores é analisado em função da temperatura e os modelos de aproximação de canal gradual e de Vissenberg-Matters foram aplicados para extração dos parâmetros de interesse. Por fim, apresentamos um modelo de corrente de canal baseado na resolução 2D numérica da equação de Poisson usando as idéias de Vissenberg-Matters para a concentração de cargas em função do potencial local. O modelo, embora ainda nos primeiros estágios de desenvolvimento, prevê a saturação da corrente nas curvas de saída simuladas sem limitações de regime de validade.

Palavras-chave: Transistor de efeito de campo orgânicos. Filmes finos de polímeros. TMTES-Pentaceno. P3HT. PMMA.

Abstract

MACIEL, A. C. **Manufacturing and study of charge transport properties of organic thin film transistors**. 2012. 163 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Digital electronics plays an essential role in the development and maintenance of living standards into practice in the world today. The cornerstone for the creation of this technological age is undoubtedly the transistor. With the advent of new materials, the search for transistors that offer new opportunities in processing and application allowed a new area to be created: the organic electronics. Field effect transistors based on organic thin films have received great attention in recent decades. We report an experimental and theoretical study of field effect transistors based on organic thin films. We characterized transistors manufactured using a derivative of pentacene (*TMTES-pentacene*) as the active layer in a device and using *Si/SiO₂* as gate and insulator. We show that the inclusion of the organic semiconductor in an insulating polymeric matrix helps to maintain the termo-mechanical stability of the device. A model was developed that take into account the parasitic resistances and to explain the behavior of the transistor as a function of temperature. We also present the manufacturing and characterization process of transistors using *rr-P3HT* as semiconductor and *PMMA* as insulator. We report *Top-Gate* and *Bottom-Gate* transistors with maximum mobility of $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The maximum ON/OFF ratio of ~ 900 was found for the optimized transistors. The behavior of the transistors was analyzed as a function of temperature and both gradual channel approximation and Vissenberg-Matters models were applied for extracting the parameters. Finally, we present a channel current model based on the resolution of 2D numerical Poisson equation using the ideas of Vissenberg-Matters to the calculate the concentration of charges due to the local potential. The model, although still in the early stages of development, predicts the saturation current at output simulated curves with no limitation of regime validity.

Keywords: Organic field effect transistor. Polymer thin films. TMTES-Pentacene. P3HT. PMMA.

Lista de Figuras

Figura 1.1 -	a) Diagrama do dispositivo de estado sólido de Lilienfeld como mostrado na patente <i>Method and apparatus for controlling electric currents</i> (US patent 1,745,175). b) Imagem de uma réplica do transistor feito por Shockley, Bardeen e Brattain (Fonte: Bells Lab). c) Diagrama do dispositivo de ponto de contato.	32
Figura 1.2 -	a) Imagem do processador (canto esquerdo superior) e do circuito integrado do Intel 4004. b) Mapa de potencial para o transistor de um único átomo de fósforo em uma rede cristalina de silício (4) c) Gráfico semi-log do número de transistores em função da data de lançamento do processador ilustrando a Lei de Moore. A previsão de que a quantidade de transistores dobraria a cada 18 meses é mantida desde 1971.	34
Figura 1.3 -	a) Celular <i>Samsung Galaxy Note</i> [®] que usa a tecnologia de OLED (Fonte: Samsung [®]), b) Painel solar a base de OPVs (Fonte: Konarka [®]) e c) <i>RFID tags</i> composta de OFETs em substrato flexível (Fonte: PolyIC [®])	35
Figura 1.4 -	a) Dispositivo chaveador de estado sólido a base de melanina (Fonte: Instituto Smithsonian), b) Mobilidade de elétrons e buracos em semicondutores do tipo-n e tipo-p, respectivamente (Fonte: AIST (12)).	36
Figura 2.1 -	a) Estrutura química do pentaceno com a indicação da posição dos carbonos. b) Estrutura química do TIPS-pentaceno obtido através de substituição na posição 6,13 do pentaceno.	39
Figura 2.2 -	Estrutura química do TMTES-pentaceno e um esquema do ordenamento esperado das moléculas por meio do empilhamento de orbitais π	40
Figura 2.3 -	Estruturas química do <i>rr-P3HT</i> e do <i>rra-P3HT</i> . O radical <i>R</i> é a cadeia lateral hexil.	41
Figura 2.4 -	Estrutura química do poli-metil-metacrilato.	41
Figura 2.5 -	Diagrama de um transistor de efeito de campo do tipo-p na arquitetura <i>bottom-gate top-contacts</i> . Além das camadas elementares em OFET, a figura apresenta as dimensões de interesse no canal, largura <i>W</i> e comprimento <i>L</i> , bem como os potenciais elétricos aplicados nos contatos dreno, fonte e porta.	42

Figura 2.6 -	Esquema representativo de um OFET do tipo <i>bottom-gate top contacts</i> com um circuito elétrico composto por duas fontes de potencial V_D e V_G , um medidor de corrente I_D . Neste exemplo, o terminal positivo e a o contato fonte estão aterrados.	42
Figura 2.7 -	Família de curvas $I_D \times V_D$ para diferentes valores de V_G (curvas de saída). A curvas de saída estão divididas em dois regimes: linear e saturação.	43
Figura 2.8 -	a) Família de curvas $I_D \times V_G$ para diferentes valores de V_D (curvas de transferência). A linha tracejada indica a extrapolação utilizada para obtenção do potencial de limiar V_T . b) Gráfico do tipo $\log(I_D) \times V_G$. Nesta representação é indicada a definição gráfica dos parâmetros $I_{D OFF}$, $I_{D ON}$ e S .	44
Figura 2.9 -	As quatro possíveis estruturas para transistores de efeito de campo.	45
Figura 2.10 -	Representação 2D de um transistor de efeito de campo é mostrada à esquerda. A imagem apresenta uma simplificação do campo elétrico da porta e da densidade de portadores de carga positivos no canal. A direita, vemos o detalhe de uma região na interface semicondutor-isolante onde é esquematizado uma parcela do capacitor formado na acumulação.	46
Figura 2.11 -	Aproximação da densidade de estados gaussiana de largura $K_B T_0$ por uma exponencial preenchida até o nível de Fermi efetivo $\varepsilon_F + qV(y)$.	48
Figura 3.1 -	Máscara A usada nos OFETs TMTESp/ SiO_2 .	52
Figura 3.2 -	Estrutura dos OFETs 1 e 2 apresentados na tabela 3.2.	52
Figura 3.3 -	Curvas de saída de OFET TMTESp / SiO_2 fabricado usando TMTESp como semicondutor. A medida foi realizada a 293 K em ar (linha sólida) e vácuo (linha tracejada).	53
Figura 3.4 -	Curvas de saída de OFET TMTESp / SiO_2 fabricado usando TMTESp-iPVN como semicondutor. A medida foi realizada a 293 K em ar (linha sólida) e vácuo (linha tracejada).	54
Figura 3.5 -	Microscopia de força atômica dos filmes de a) TMTESp e b) TMTESp-iPVN. As imagens são de $20 \mu m \times 20 \mu m$. Os filmes de TMTESp apresentaram morfologia uniforme enquanto os filmes da blenda apresentaram uma separação de fase tal que as regiões cristalinas de TMTESp são separadas por paredes de iPVN (regiões mais claras).	54
Figura 3.6 -	Curvas de saída de um OFET fabricado usando TMTESp-iPVN (linha sólida) e TMTESp (linha tracejada). A medida foi realizada a 293K em vácuo depois de realizar várias medidas no intervalo de temperatura variando de 353K até 153K.	55

Figura 3.7 -	Curvas de saída de um OFET fabricado usando blenda TMTESp-iPVN. A medida foi realizada em vácuo a (a) 353 K e (b) 153 K	56
Figura 3.8 -	Curvas de transferência de um OFET fabricado usando a blenda TMTESp-iPVN medido em diferentes temperaturas: 293 K, 353 K, 303 K, 203 K e 153 K. No inset, temos um diagrama representando a seção transversal do dispositivo e um circuito descrevendo as resistências parasíticas αR_S e $(1 - \alpha)R_S$ associadas com os contatos fonte e dreno, respectivamente.	56
Figura 3.9 -	Mobilidade efetiva (diamantes preenchidos) a (a) 353 K, (b) 203 K e (c) 153 K calculado diretamente dos dados de medida de I_D vs. V_G usando a equação 2.4. É também mostrada a mobilidade calculada usando a equação 3.7 e assumindo a presença de resistências de contato associado inteiramente com a fonte ($\alpha = 1$) e dividido igualmente entre a fonte e o dreno ($\alpha = 0,5$).	58
Figura 3.10 -	Diagrama do circuito elétrico representado as resistências parasíticas nos contatos.	60
Figura 3.11 -	Condutividade do canal extraído do regime linear ($0 \leq V_D \leq 0,5V$) das curvas I_D vs V_D em função da tensão de porta V_G . Os pontos são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas são dos ajustes usando a equação 3.4. A seqüência de medida foi 293K, 353K, 303 K, 253 K, 203 K e 153 K.	61
Figura 3.12 -	Gráfico de Arrhenius para as resistências parasíticas R_S . Os três pontos em 293 K correspondem às medidas inicial (\times) em ar e (\blacksquare) em vácuo e (\circ) é a medida subsequente em vácuo depois do ciclo de temperaturas. O valor de energia de ativação obtido foi de $\sim 0,07eV$	62
Figura 4.1 -	a) Imagem da <i>Glove-box</i> #1 usada para produção de soluções de <i>rr-P3HT</i> , deposição e tratamento térmico dos filmes de <i>rr-P3HT</i> e <i>PMMA</i> . b) Imagem da <i>Glove-box</i> #2 onde a deposição dos eletrodos de <i>Au</i> e <i>Al</i> foi realizada. c) Câmara com fechamento hermético para transporte de amostras entre as <i>glove-boxs</i> #1 e #2	66
Figura 4.2 -	Máscara de sombra para fabricação dos OFETs <i>P3HT/PMMA</i> . a) Máscara para deposição da porta, comum para todos os dispositivos na amostra. b) Máscara para deposição do dreno e fonte contendo nove transistores com W e L listados na tabela 4.1. Além dos transistores, temos um contato para um sistema tipo capacitor. c) Ilustração da superposição das máscaras e indicação dos nomes dos dispositivos.	67
Figura 4.3 -	Fotografia dos substratos de vidro após a evaporação dos contatos a) dreno e fonte de <i>Au</i> e b) da porta de <i>Al</i>	68

Figura 4.4 -	a) Fotografia do conjunto do porta-amostra usado para os transistores produzidos com as máscaras da figura 4.2. b) Visão interna do porta-amostra onde pode-se ver as extremidades das pontas de ouro. c) Instrumentos para medidas elétricas AC e DC. De cima pra baixo: Eletrômetro Keitlhey 238, Eletrômetro Keitlhey 237, Interface dielétrica Solartron 1296 e Impedanciômetro Solartron 1260. d) Cristato Janis	69
Figura 4.5 -	Esquema do sistema de medidas DC usando os eletrômetros Keithley para obtenção das curvas de saída e transferência.	69
Figura 4.6 -	Esquema do sistema de medidas AC usando o impedanciômetro Solartron para obtenção da capacitância da camada isolante.	70
Figura 4.7 -	Solventes usados para <i>rr-P3HT</i> e <i>PMMA</i>	71
Figura 4.8 -	Etapas de limpeza dos terminais na amostra finalizada.	74
Figura 4.9 -	Imagens de microscopia ótica obtidas usando a câmera do perfilômetro durante as medidas de espessura dos filmes de <i>rr-P3HT</i> . Pode ser observado os riscos produzidos sobre os filmes para a formação do perfil para medida de espessura.	75
Figura 4.10 -	Imagens de AFM dos filmes de <i>rr-P3HT</i> para os diferentes solventes utilizados. A imagem foi feita em uma área de $10 \mu m \times 10 \mu m$	76
Figura 4.11 -	Curvas de $\tan \delta$ do <i>PMMA</i> em função da temperatura para 1 e 10 Hz	77
Figura 4.12 -	Curvas de $\tan \delta$ do <i>rr-P3HT</i> em função da temperatura para 1 e 10 Hz	77
Figura 4.13 -	a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T6, c) T8, e d) T9 da amostra OFET 3 descrita na seção 4.2.1. Amostra sem tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i>	80
Figura 4.14 -	a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d)T7, e)T8 e f) T9 da amostra OFET 4 descrita na seção 4.2.1. A temperatura de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 90 °C por 3 minutos.	81
Figura 4.15 -	a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T5 e C) T8 da amostra OFET 5 descrita na seção 4.2.1. A temperatura de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 90 °C por 8 minutos.	82
Figura 4.16 -	a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T4, c) T5 e d) T6 da amostra OFET 6 descrita na seção 4.2.1. A temperatura de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 90 °C por 15 minutos.	83

Figura 4.17 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 7 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de <i>rr-P3HT</i> foi o $CHCl_3$	84
Figura 4.18 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 8 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de <i>rr-P3HT</i> foi o THF.	85
Figura 4.19 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T6, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 9 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de <i>rr-P3HT</i> foi o <i>TOL</i>	86
Figura 4.20 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T5, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 10 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de <i>rr-P3HT</i> foi o DCB.	87
Figura 4.21 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T5, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 11 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de <i>rr-P3HT</i> foi a TTL.	88
Figura 4.22 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T8 e e) T9 da amostra OFET 12 descrita na seção 4.3.1. A estrutura usada nestes OFETs foi BGTC.	93
Figura 4.23 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T6, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 13 descrita na seção 4.3.1. A estrutura usada nestes OFETs foi BGBC.	94
Figura 4.24 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 14 descrita na seção 4.3.2. A temperatura de tratamento térmico do <i>PMMA</i> foi de 60 °C por 15 minutos.	95
Figura 4.25 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 15 descrita na seção 4.3.2. A temperatura de tratamento térmico do <i>PMMA</i> foi de 80 °C por 15 minutos.	96
Figura 4.26 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 16 descrita na seção 4.3.2.	97
Figura 4.27 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T6, c) T7, d) T8, e) T9 da amostra OFET 17 descrita na seção 4.3.2. A temperatura de tratamento térmico do <i>PMMA</i> foi de 120 °C por 15 minutos.	98

Figura 4.28 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T6, c) T7, d) T8, e) T9 da amostra OFET 18 descrita na seção 4.3.3. A temperatura de tratamento térmico do <i>PMMA</i> foi de 100 °C por 30 minutos.	99
Figura 4.29 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 19 descrita na seção 4.3.2.	100
Figura 4.30 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T6 e c) T9 da amostra OFET 20 descrita na seção 4.3.4. A temperatura de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 100 °C por 15 minutos.	101
Figura 4.31 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5 e c) T7 da amostra OFET 21 descrita na seção 4.3.4. A temperatura de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 120 °C por 15 minutos.	102
Figura 4.32 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 22 descrita na seção 4.3.4.	103
Figura 4.33 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T8 e e) T9 da amostra OFET 23 descrita na seção 4.3.4. A temperatura de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 160 °C por 15 minutos.	104
Figura 4.34 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 24 descrita na seção 4.3.5. O tempo de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 30 minutos a 160 °C.	105
Figura 4.35 - a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7 e e) T9 da amostra OFET 25 descrita na seção 4.3.5. O tempo de tratamento térmico do <i>rr-P3HT</i> foi de 60 minutos a 160 °C.	106
Figura 4.36 - Curvas de transferência para $V_D = -80$ V de um OFET em diferentes temperaturas variando de 330 K a 210 K e intervalo de 10 K.	107
Figura 4.37 - Testes de estabilidade dos OFETs <i>rr-P3HT/PMMA</i> . a) Medidas da corrente no canal I_D em função do tempo para os primeiros 5 ciclos (linha verde) e para 5 ciclos após 2 horas de funcionamento (linha roxa). b) Valores das corrente I_{DON} ($V_D = -80$ V) e I_{DOFF} ($V_D = 0$ V) em função do número de ciclos de operação.	108
Figura 4.38 - Curvas de transferência em $V_D = -80$ V para os OFETs a) 3 , b) 4 , c) 5 e d) 6 apresentados nas figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. As linhas sólidas são as curvas de transferência para cada transistor na amostra. As curvas representadas por círculos semipreenchidos são a média.	110
Figura 4.39 - Comparação das médias das curvas de transferência para os OFETs sujeitos às diferentes temperatura de tratamentos térmico para a) $V_D = -80$ V e b) $V_D = 0$ V.	111

Figura 4.40 - a) Microscopia ótica dos filmes de <i>rr-P3HT</i> usando $CHCl_3$ e <i>TTL</i> . b) Comparação do perfil dos filmes mostrados em a).	112
Figura 4.41 - Comparação das médias das curvas de transferência para os OFETs sujeitos aos diferentes temperatura de tratamentos térmico para a) $V_D = -80 V$ e b) $V_D = 0 V$. Em c) mostramos um resumo das propriedades dos filmes e dos OFETs em função da rugosidade.	113
Figura 4.42 - Curvas de transferência em $V_D = -80 V$ para os OFETs a) 12 e b) 13 apresentados nas figuras 4.22 e 4.23, respectivamente.	115
Figura 4.43 - Imagem de microscopia ótica de um transistor T1 com valor nominal de $L=50 \mu m$ e $W=1000 \mu m$. Os valores medidos de L e W foram 30 e $985 \mu m$, respectivamente.	116
Figura 4.44 - Curvas de transferência para os OFETs a) 12 , b) 13 e c) 14 . Cada gráfico apresenta os resultados originais da corrente I_D para todos os transistores funcionando em cada amostra (linha tracejada cinza - eixo da esquerda) e o resultado da corrente normalizada $I_D.L/W$ dos mesmos transistores (linhas sólidas preta - eixo da direita).	117
Figura 4.45 - Curvas de transferência média dos OFETs para $V_D = -80 V$ para vários valores de a) temperatura e b) tempo de tratamento térmico da camada de <i>PMMA</i> . Em c), mostramos as curvas de transferência em $V_D = 0 V$ para todas as amostras em diferentes condições de tratamento térmico.	118
Figura 4.46 - Medidas de DMA em quatro amostras de <i>PMMA</i> em função da temperatura. Os valores de $\tan \delta$ foram normalizados pelo máximo em torno de $140 ^\circ C$	119
Figura 4.47 - Curvas de transferência dos OFETs 13-19	120
Figura 4.48 - Curvas de transferência média dos OFETs para a) $V_D = -80 V$ e b) $V_D = 0 V$ em vários valores de temperatura de tratamento térmico da camada isolante.	122
Figura 4.49 - Curvas de transferência média dos OFETs para a) $V_D = -80 V$ e b) $V_D = 0 V$ em vários valores de temperatura de tratamento térmico da camada isolante.	124
Figura 4.50 - Comparação entre as curvas de $\tan \delta$ das medidas de DMA do pó de <i>rr-P3HT</i> e corrente I_D <i>ON</i> e <i>OFF</i> de um OFET <i>rr-P3HT/PMMA</i> em função da temperatura de medida	126
Figura 4.51 - Curva de Δ_r em função do potencial V_G	128

Figura 4.52 - a) Comparação das curvas de $\tan\delta$ das medidas de DMA do pós de <i>rr-P3HT</i> e corrente I_D <i>ON</i> e <i>OFF</i> de um OFET <i>rr-P3HT/PMMA</i> em função da temperatura de medida.	129
Figura 5.1 - Definição do sistema de coordenadas e dimensões das camadas isolante e semicondutora em uma representação 2D de um OFET.	131
Figura 5.2 - Rede discreta quadrada 2D. Os pontos são separados por uma distância h	133
Figura 5.3 - Rede de resistores de um OFET do tipo <i>bottom-gate bottom-contacts</i>	135
Figura 5.4 - Rede usada para solução da eq. de Poisson com condições de contornos de um OFET do tipo <i>bottom-gate bottom-contacts</i>	136
Figura 5.5 - Função ocupação da eq. 5.2 em função da razão V/V_m para vários valores de γ	137
Figura 5.6 - Simulação da distribuição de cargas na direção y para vários valores de γ em um OFET para $V_D = 0 V$ e $V_G = 1 V$. Na parte superior da figura temos imagens da densidade de carga para quatro valores de γ . Em baixo temos um perfil de densidade de carga normalizado (linear à esquerda e semilog à direita) em função da distância no eixo y	138
Figura 5.7 - Simulação de curvas de saída para diferentes valores de γ	139
Figura 5.8 - Densidade de carga no canal do OFET durante a simulação da curva de saída para $\gamma = 4$. Por questão de simplificação da imagem, os contatos dreno e fonte, a direita e a esquerda respectivamente, foram omitidos e a interface semicondutor-isolante é localizado na parte inferior de cada imagem.	140
Figura 5.9 - Família de curvas de saída simuladas para diferentes V_G	141
Figura A.1 - Seção do canal de um OFET com uma densidade de carga variando na direção y . O retângulo tracejado indica os contornos para aplicação da lei de Gauss.	153
Figura B.1 - Fluxograma indicando o algoritmo usado nas simulações	156

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Tabela resumo do OFET TMETS _p /SiO ₂	51
Tabela 3.2 - Valores de V_T e R_S para o melhor ajuste da condutividade mostrada na figura 3.11. Para fins de comparação com a literatura, são mostrados também os valores para R_S normalizado pela largura do canal.	61
Tabela 4.1 - Características dos dispositivos mostrados na figura 4.2.c (razão $W/L = 13,33$)	68
Tabela 4.2 - Lista de solventes utilizados para preparação das soluções de rr-P3HT. Também é mostrado a temperatura de ebulição bem como o tipo de OFET produzido com cada solvente	71
Tabela 4.3 - Passos para obtenção das diferentes arquiteturas dos OFETs <i>P3HT/PMMA</i> . . .	73
Tabela 4.4 - Lista de solventes utilizados para preparação das soluções de rr-P3HT contendo a concentração da solução e os parâmetros de rotação no <i>spinner</i>	75
Tabela 4.5 - Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.2.1	79
Tabela 4.6 - Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.2.2	79
Tabela 4.7 - Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.1	90
Tabela 4.8 - Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.2	90
Tabela 4.9 - Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.3	91
Tabela 4.10 - Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.4	91
Tabela 4.11 - Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.5	92
Tabela 4.12 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.22.	93
Tabela 4.13 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.23.	94
Tabela 4.14 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.24.	95

Tabela 4.15 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.25.	96
Tabela 4.16 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.26.	97
Tabela 4.17 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.27.	98
Tabela 4.18 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.28.	99
Tabela 4.19 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.29.	100
Tabela 4.20 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.32.	101
Tabela 4.21 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.31.	102
Tabela 4.22 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.32.	103
Tabela 4.23 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.32.	104
Tabela 4.24 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.34.	105
Tabela 4.25 - Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.35.	106
Tabela 4.26 - Tabela resumo dos filmes de <i>rr-P3HT</i> sobre vidro e dos OFETs produzidos utilizando os filmes no diferente solventes.	112
Tabela 4.27 - Estatística dos valores de L para os transistores apresentados nesta tese.	116
Tabela 4.28 - Parâmetros extraídos das curvas de transferência no regime de saturação apre- setadas na Figura 4.45.a.	121
Tabela 4.29 - Parâmetros extraídos das curvas de transferência no regime de saturação apre- setadas na Figura 4.45.a.	123
Tabela 4.30 - Valores dos parâmetros obtidos através do modelo VM para OFETs usando <i>rr- P3HT</i> como semicondutor.	129
Tabela 5.1 - Condições de Dirichlet nos contornos do espaço 2D do OFET.	136

Tabela 5.2 - Tabela de razões $\rho_{norm}(y = 0)/\rho_{norm}(y = 25)$ para diferentes valores de γ obtido da figura 5.6. 138

Sumário

1	Introdução	31
1.1	Motivação	31
1.2	O desenvolvimento do transistor	32
1.3	Eletrônica orgânica	35
1.4	Objetivos deste trabalho	37
2	Transistores de efeito de campo orgânico	39
2.1	Semicondutores e isolantes orgânicos	39
2.2	Caracterização elétrica de um OFET	41
2.3	Tipos de estruturas e dispositivos multicamadas	44
2.4	Aproximação de canal gradual em OFETs	45
2.5	Modelo de <i>Multi Trapping and Releasing</i>	47
2.6	Modelo de Vissenberg-Matters	48
3	Transistores usando TMTESp como semicondutor e SiO_2 como isolante	51
3.1	Fabricação dos OFETs TMTESp / SiO_2	51
3.2	Caracterização dos OFETs TMTESp / SiO_2	53
3.3	Discussão dos resultados	59
3.4	Conclusões do capítulo	63
4	Transistores usando <i>rr-P3HT</i> como semicondutor e <i>PMMA</i> como isolante	65
4.1	Métodos experimentais	65
4.1.1	Ambiente de produção em atmosfera inerte	65
4.1.2	Obtenção e limpeza de substratos	66

4.1.3	Máscaras, porta-amostra e sistema de medidas	66
4.1.4	Soluções e filmes de rr-P3HT e PMMA	70
4.1.5	Caracterização morfológica e termo-mecânica dinâmica do <i>rr-P3HT</i> e <i>PMMA</i>	74
4.2	Caracterização dos OFETs <i>Top-gate</i> P3HT/PMMA	77
4.2.1	Variação do tempo de tratamento térmico da camada semicondutora	78
4.2.2	Variação do solvente da camada semicondutora	79
4.3	Caracterização dos OFETs <i>Bottom-gate</i> P3HT/PMMA	89
4.3.1	Comparação entre as estruturas BGTC e BGBC	90
4.3.2	Variação da temperatura de tratamento térmico do PMMA	90
4.3.3	Variação do tempo de tratamento térmico do PMMA	91
4.3.4	Variação da temperatura de tratamento térmico do P3HT	91
4.3.5	Variação do tempo de tratamento térmico do P3HT	92
4.3.6	Efeito da temperatura de medida	107
4.3.7	Testes de estabilidade dos OFETs	108
4.4	Discussão dos resultados dos OFETs tipo TG	109
4.5	Discussão dos resultados dos OFETs tipo BG	114
4.6	Discussão dos resultados em função da temperatura e medidas de estabilidade	125
4.7	Conclusões do capítulo	130
5	Simulação 2D dos processos de transporte em OFETs	131
5.1	Generalização do modelo de Vissenberg-Matters	131
5.2	Método numérico de solução da equação de Poisson	133
5.3	Modelo aplicado à OFETs em 2D	134
5.4	Simulações de corrente em OFETs	137
5.5	Conclusões do capítulo	141
6	Conclusões	143
	Referências	145

Apêndice A – Desenvolvimento dos cálculos do modelo de Vissenberg-Matters	151
Apêndice B – Códigos em Matlab	155

1 *Introdução*

1.1 **Motivação**

A eletrônica digital desempenha papel essencial no desenvolvimento e manutenção dos padrões de vida em prática hoje no mundo. O elemento fundamental para a criação desta era tecnológica é sem dúvidas o transistor. Desde sua descoberta como amplificador de estado sólido e sua posterior utilização como chave em circuitos elétricos, os transistores têm se inserido cada vez mais no dia a dia do homem moderno. Com tecnologia extremamente bem estabelecida, os transistores de efeito de campo a base de silício estão presentes em praticamente todos os equipamentos eletrônicos produzidos na indústria de eletrônicos. Para dar uma noção da importância do setor, segundo estudos da CEA*, a indústria de eletrônicos movimentou mais de 1 trilhão de dólares no ano de 2012 (1).

Com o advento de novos materiais, a busca por transistores que oferecem novas oportunidades de processamento e aplicação permitiu que uma nova área fosse criada: a eletrônica orgânica. Transistores de efeito de campo baseados em filmes finos de materiais orgânicos (OFETs[†]) têm recebido grande atenção nas últimas décadas (2). Essa atenção se deve aos novos campos de aplicações práticas que são proporcionadas pelas propriedades exibidas por esses materiais. Dentre essas propriedades uma das que mais se destaca é a sua facilidade e versatilidade de processamento. Uma das grandes vantagens dos orgânicos reside no fato de que sua deposição pode ser feita em temperatura ambiente e sem a necessidade de ambiente a vácuo. Pelo fácil processamento, os dispositivos baseados em semicondutores orgânicos apresentam baixo custo de produção. Deste modo, a aplicação de tecnologia orgânica em dispositivos comerciais pode ser feita não só pela sua eficiência, mas também pela vantajosa relação custo-benefício. É importante ressaltar também, que em paralelo ao desenvolvimento científico das propriedades elétricas e ópticas desses materiais orgânicos, vem ocorrendo um rápido desenvolvimento em tecnologias de processamento, destacando-se a da impressão de alta-resolução por deposição Inkjet (3); técnica essa, que sem dúvida, será usada na impressão de circuitos de eletrônica flexível, tecnologia na qual os OTFTs desempenharão um papel de destaque.

* Consumer Electronics Association

† Organic Field-Effect Transistors

1.2 O desenvolvimento do transistor

Inspirado nos diodos baseado em tubos evacuados, o primeiro triodo foi patenteado[‡] por Lee De Forest em 1907 e por várias décadas, a válvula a vácuo de três terminais foi o elemento fundamental para funcionamento dos equipamentos eletrônicos que necessitavam de amplificação de sinal como rádios. Mas devido a sérios problemas como fragilidade do dispositivo e alto consumo de energia elétrica, muito esforço foi dedicado para o desenvolvimento de um substituto de estado sólido para a válvula a vácuo. Já em 1930 Julius Edgar Lilienfeld depositou uma patente[§] na qual ele descrevia o princípio de funcionamento de um dispositivo de estado sólido que se assemelha muito com os transistores de efeito de campo modernos como pode ser visto na figura 1.1.a. Apesar da semelhança fundamental entre o dispositivo idealizado por Lilienfeld e os transistores modernos, o inventor nunca conseguiu mostrar o funcionamento do seu novo dispositivo amplificador de sinais. Isso se deu muito provavelmente devido à possibilidade de produção de materiais semicondutores de alta qualidade ainda não ser uma realidade durante as décadas de 20 e 30.

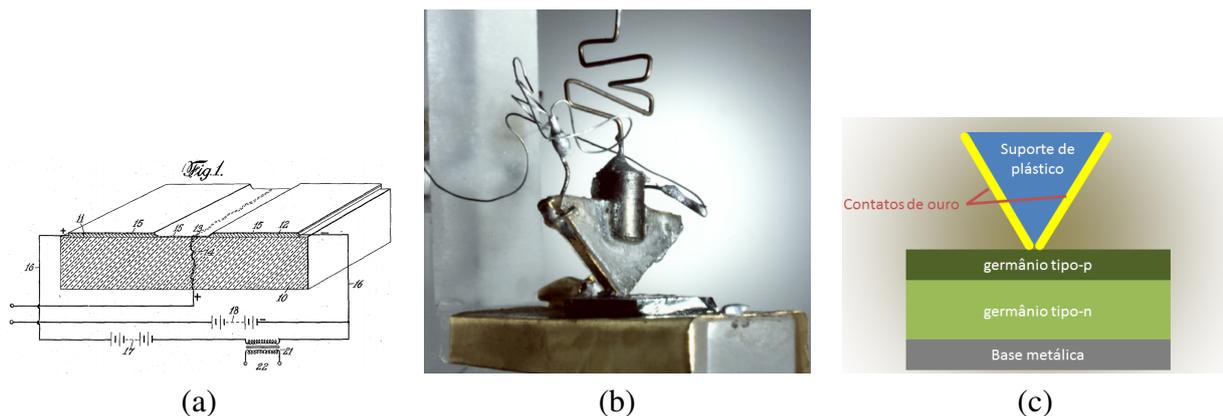


Figura 1.1 – a) Diagrama do dispositivo de estado sólido de Lilienfeld como mostrado na patente *Method and apparatus for controlling electric currents* (US patent 1,745,175). b) Imagem de uma réplica do transistor feito por Shockley, Bardeen e Brattain (Fonte: Bells Lab). c) Diagrama do dispositivo de ponto de contato.

A idéia de Lilienfeld ficou esquecida e sem valor para a indústria até William Shockley iniciar as tentativas de desenhar uma nova patente para o transistor baseado nas análises teóricas dos materiais semicondutores. Juntamente com John Bardeen e Walter Brattain, as tentativas de fabricação de um protótipo para o transistor de efeito de campo fracassaram. Em 1947, usando novas idéias e arranjos experimentais, os três cientistas do *Bell Telephone Laboratories* conseguiram a primeira versão do transistor de ponto de contato (ver figura 1.1.b) usando dois contatos de ouro separados por uma distância de apenas uma fração do milímetro pressionados contra um pedaço de germânio que por sua vez era conectado à base por um terceiro contato (ver diagrama na figura 1.1.c). Esse dispositivo amplificador

[‡] US Patent 879,532

[§] US patent 1,745,175

não funcionava usando as idéias de efeito de campo criadas por Lilienfeld e sim através de uma junção bipolar formada na interface entre o germânio do tipo-p e uma camada de óxido de germânio que era do tipo-n. Em 1948, de forma independente, Herbert Mataré e Heinrich Welker desenvolveram uma versão de dispositivo amplificador similar ao transistor de ponto de contato. Apesar do trabalho de Mataré e Welker e das semelhanças entre as patentes de Lilienfeld e as do *Bell Telephone Laboratories*, em 1956 Shockley, Bardeen e Brattain receberam o prêmio Nobel de Física por suas pesquisas em semicondutores e pela descoberta do transistor.

Somente em 1951 houve alguma mudança fundamental na estrutura e funcionamento de transistores quando Shockley desenvolveu o primeiro transistor de junção e logo em 1954 Gordon Teal, trabalhando para a *Texas Instruments* produziu o primeiro transistor de junção a base de silício com o objetivo de superar a instabilidade dos transistores de germânio em altas temperaturas. Em 1959, 29 anos depois de Lilienfeld depositar sua patente de um transistor de efeito de campo, Dawon Kahng and Martin Atalla trabalhando no *Bell Telephone Laboratories* inventaram o transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET[¶]). Juntamente com toda a tecnologia de processamento de semicondutores, o MOSFET permitiu a criação de circuitos de chaveamento de alta eficiência baseado na utilização de dois MOSFETs, um tipo-p e outro tipo-n, ligados de forma complementar (CMOS^{||}). Este circuito permitiu a criação da lógica CMOS, que conta com as portas lógicas presentes nos circuitos de processamento de dados que até os dias de hoje continua sendo a base da eletrônica digital.

A facilidade de produção de grandes sistemas integrados contendo inúmeros transistores se deu principalmente devido ao desenvolvimento de técnicas baseadas em fotolitografia e o aperfeiçoamento desta técnica permitiu que cada vez mais e mais transistores pudessem ser integrados em um único *chip*. Em 1971, o primeiro processador completamente integrado em um único *chip* vendido comercialmente foi o *Intel 4004* e continha cerca de 2300 transistores onde cada transistor tinha um tamanho mínimo característico de $10\mu\text{m}$ (fig. 1.2.a). Quatro décadas depois, em 2011, com o uso da tecnologia de 32 nm, o recorde de transistores foi alcançado pelo *10-Core Xeon Westmere-EX* da Intel que é composto de 2,6 bilhões de transistores em uma área de 512mm^2 . Esse enorme aumento da densidade de elementos de processamento em circuitos seguiu de forma interessante uma regra empírica. O limite para a velocidade de crescimento, que pode ser visto em mais detalhes na figura 1.2.b, foi previsto pelo americano Gordon Moore (5). A regra conhecida como Lei de Moore indicava que a densidade de transistores na qual o custo por transistor fosse mínimo iria dobrar a cada período de 18 meses. Vemos na figura 1.2.c que esta previsão continua válida por 40 anos de produção de circuitos integrados.

Embora os processos de fabricação e a lógica envolvida na utilização de transistores seja extremamente bem estabelecida, ainda há uma enorme dedicação por parte das indústrias e centros de pesquisa para aumentar mais ainda a densidade de transistores. Um exemplo disso pode ser visto em um artigo intitulado *A single-atom transistor*, publicado na revista *Nature Nanotechnology* em 2012 (4), onde um

[¶] Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor

^{||} Complementary Metal-Oxide-Semiconductor

1.3 Eletrônica orgânica

A eletrônica orgânica baseia-se na utilização de dispositivos opto-eletrônicos a base de materiais orgânicos. Dentre eles se destacam os diodos emissores de luz (OLED^{††}) (6), células fotovoltaicas (OPV^{‡‡}) (7) e transistores de efeito de campo (OFET) (8), mas a pesquisa na área envolve o desenvolvimento de vários outros dispositivos como memórias, baterias, sensores e condutores. Vários produtos já estão disponíveis no mercado como as telas de celulares (fig. 1.3.a), painéis solares (fig. 1.3.b) e *RFID tags* (fig. 1.3.c). Outros nomes são usados para referenciar esta tecnologia como eletrônica plástica ou eletrônica flexível, sendo o último possível devido à fabricação de dispositivos sobre de substratos flexíveis. Todos estes nomes derivam do fato que os materiais envolvidos na produção destes dispositivos orgânicos tem como elemento químico fundamental o carbono. A principal característica que permite a utilização de compostos orgânicos em eletrônica é a presença de segmentos conjugados nas moléculas em questão.

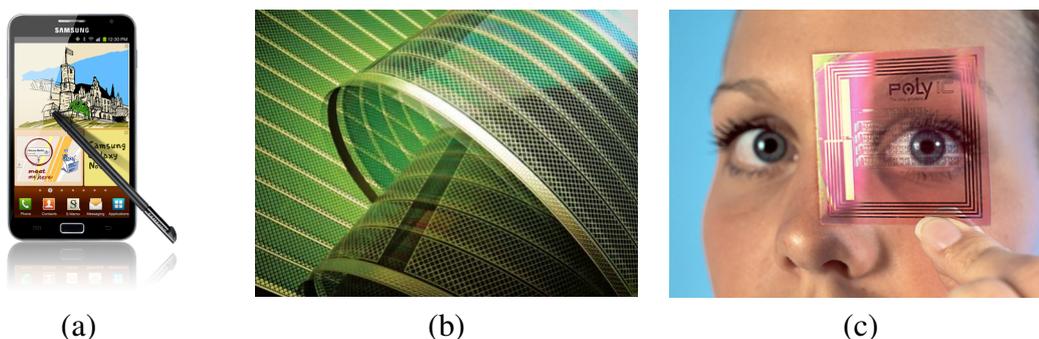


Figura 1.3 – a) Celular Samsung Galaxy Note[®] que usa a tecnologia de OLED (Fonte: Samsung[®]), b) Painel solar a base de OPVs (Fonte: Konarka[®]) e c) RFID tags composta de OFETs em substrato flexível (Fonte: PolyIC[®])

O estudo de materiais orgânicos como componentes eletrônicos antecipa a criação da eletrônica orgânica em várias décadas. Esses materiais, sejam naturais ou sintéticos, já eram objeto de estudo e na década de 60 eram encontrados em dispositivos eletrônicos como os primeiros microfones de eletreto a base de teflon, material sintético, ou cera de carnaúba, um sistema polimérico natural. Mas até então os compostos orgânicos eram usados apenas como materiais dielétricos ou para isolamento dos condutores e semicondutores inorgânicos. O papel dos materiais orgânicos na eletrônica começa quando em 1974, Peter Proctor *et al.* (9) apresentou um dispositivo chaveador de estado sólido a base de melanina (fig. 1.4.a) que apresentava um estado de alta condutividade controlado via potencial elétrico. No mesmo ano, Shirakawa *et al.* demonstrou a possibilidade de se obter um filme de poliacetileno com propriedades elétricas de um semicondutor (10). Alguns anos depois, em 1977, mais um passo é dado onde desta vez os autores de um artigo intitulado *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene* (11) apresentam medidas elétricas em filmes de poliacetileno no regime metálico obtido através da dopagem química.

^{††} Organic Light-Emitting Diode

^{‡‡} Organic Photovoltaics

Esta publicação feita por MacDiarmid *et al.* sobre a condutividade elétrica do poliacetileno dopado muda completamente a perspectiva de utilização de materiais orgânicos na eletrônica. A possibilidade de transformar um material plástico isolante em um material com condutividade controlável via processos químicos rendeu aos cientistas Alan MacDiarmid, Alan Heeger e Hideki Shirakawa o Prêmio Nobel de química em 2000. Esses novos materiais poliméricos viriam associar propriedades mecânicas flexíveis a propriedades eletrônicas somente, então, observadas em sistemas rígidos cristalinos

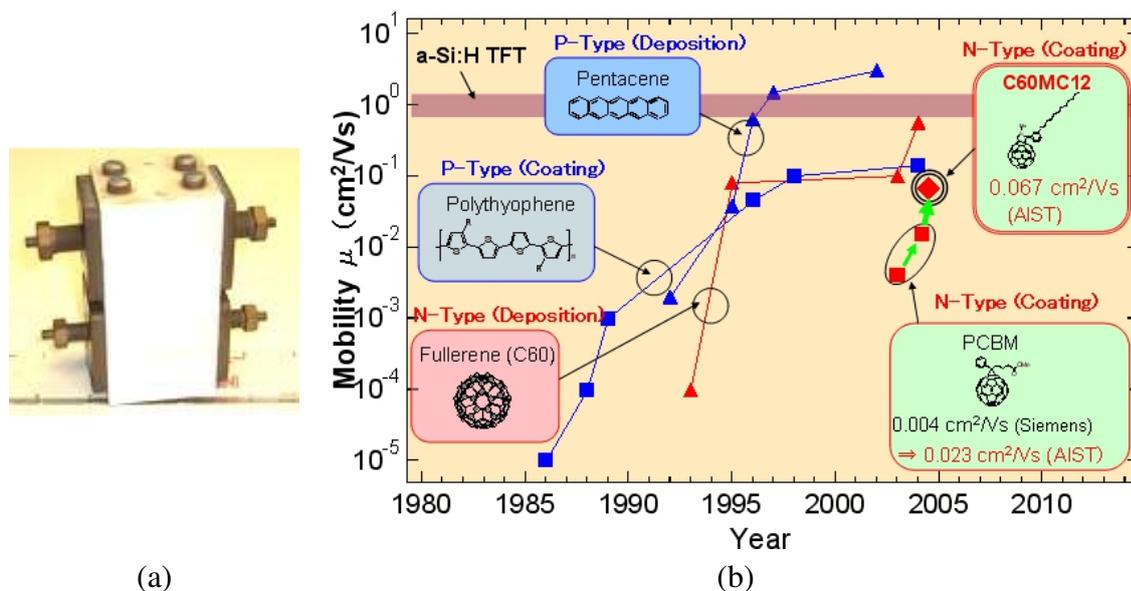


Figura 1.4 – a) Dispositivo chaveador de estado sólido a base de melanina (Fonte: Instituto Smithsonian), b) Mobilidade de elétrons e buracos em semicondutores do tipo-n e tipo-p, respectivamente (Fonte: AIST (12)).

Pode-se considerar que a partir desta publicação de 1977, tem o início a eletrônica orgânica, que juntamente com novos materiais e técnicas de processamento que reduzem o custo de produção dos dispositivos, abriu a possibilidade da criação da área eletrônica flexível (13). Como reconhecimento pela dedicação ao avanço da área, em 2010 o físico Sir Richard Friend foi laureado com o *Millennium Technology Prize* pelo uso de polímeros como semicondutores processáveis através de soluções. Um estudo intitulado *Organic and Printed Electronics Forecasts, Players and Opportunities 2007-2027*(14) realizado pela *IDTechEx* aponta a previsão de que em 2027 a eletrônica orgânica movimentará uma economia de cerca de 300 bilhões de dólares. Embora já existam várias empresas produzindo aplicações diretas da eletrônica orgânica como telas de OLEDs e *tags* RFIDs^{§§}, muito trabalho ainda precisa ser dedicado para que esta nova tecnologia se estabeleça como padrão lado a lado com eletrônica inorgânica do silício. Muita atenção ainda é dedicada à melhora na estabilidade físico-química dos materiais utilizados e no aumento do desempenho dos dispositivos para que cada aplicação seja considerada comercializável.

Em particular, no caso dos OFETs, o aumento da mobilidade de portadores de carga dos semicondutores orgânicos é um dos principais alvos de estudos. Na figura 1.4.b, é apresentado um resumo dos

^{§§} Radio Frequency Identification

valores de mobilidade obtido em transistores a base de semicondutores orgânicos. Embora alguns semicondutores orgânicos como o pentaceno (tipo-p) e fulereno (tipo-n) já tenham mobilidade em torno de $1\text{cm}^2/\text{V.s}$, o que é comparável à do silício amorfo ($a\text{-Si:H}$) usado em mostradores digitais e outros circuitos (15), não é suficiente para aplicações em eletrônica de telecomunicação que exige velocidade de processamento bem maiores. Outro problema é pouca disponibilidade de semicondutores do tipo-n de fácil processamento (16), o que dificulta a construção de circuitos eletrônicos mais eficientes. Além disso, a fabricação de OFETs depende de materiais isolantes de fácil processamento na forma de filmes finos com alta constante dielétrica e resistividade elétrica para uso como isolantes da porta (17). Por estes motivos, a pesquisa em desenvolvimento de materiais e técnicas de produção de OFETs é um tópico de extrema importância para o progresso da eletrônica orgânica. Em paralelo ao desenvolvimento experimental, deve-se lembrar que é necessário também um esforço no avanço em modelagem de materiais e processos de condução em transistores (8), desde que o entendimento dos processos físicos envolvidos no funcionamento dos OFETs desempenha papel fundamental no desenvolvimento de dispositivos de alto desempenho.

1.4 Objetivos deste trabalho

Esta tese teve como objetivo investigar os processos de produção de transistores de efeito de campo baseados em materiais orgânicos aplicado tanto como material da camada ativa quanto como na camada isolante. Também foram estudados os principais modelos que abordam os processo de condução em OFETs. Esta tese foi dividida em 6 capítulos onde o dois primeiros capítulos consistem desta introdução e de um capítulo de apresentação das estruturas de transistores e dos modelos teóricos usados durante a discussão dos resultados.

O terceiro capítulo apresenta os resultados obtidos durante um estágio de seis meses no Reino Unido, usando transistores produzidos no *Organic Materials Innovation Center* da Escola de Química da Universidade de Manchester e testados na *School of Electronic Engineering* da Universidade de Bangor. Neste estudo foram realizadas medidas de caracterização elétrica e morfológica em OFETs usando um semicondutor solúvel baseado no pentaceno e com óxido de silício como camada isolante. A análise dos resultados foi realizada através do desenvolvimento de um modelo de corrente de canal que levasse em consideração resistências parasíticas e dependência da mobilidade de portadores com tensão de porta, usando a teoria de *Multiple Trapping and Release*(18).

O quarto capítulo é dedicado aos transistores produzidos e caracterizados no Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos. Este transistores foram produzidos utilizando apenas materiais orgânicos como material semicondutor e isolante. Durante os trabalhos realizados vários

polímeros isolantes foram testados como PMMA^{¶¶}, PVA^{***}, SU8^{†††}, PS^{‡‡‡}, Teflon e papel. Porém, os melhores resultados obtidos foram para o PMMA, de forma que apenas estes resultados serão apresentados. Como semiconductor, decidimos manter o P3HT^{§§§}, já que este é o semiconductor polimérico mais estudado na literatura de transistores orgânicos, de fácil processamento e boa estabilidade físico-química. Nesta parte do trabalho foi dedicada bastante atenção às etapas de processamento dos transistores, já que este é o primeiro trabalho dedicado a transistores completamente orgânicos a ser desenvolvido no grupo. É importante ressaltar que, devido a isso, toda a infraestrutura específica para a produção de transistores foi desenvolvida para a produção desta tese, desde de o desenho das máscaras até o desenvolvimento de *softwares* para aquisição e análise de dados.

O quinto capítulo mostra os resultados preliminares de um esforço na direção do desenvolvimento de um modelo teórico baseado nas idéias de Vissemberg e Matters (19) para corrente de canal em um OFET. Este modelo usa a idéia da dependência da ocupação de portadores de carga com o potencial elétrico local, que leva à formação de um canal acumulado próximo à interface do semiconductor-isolante. Simulações numéricas foram realizadas para resolver a equação de Poisson em duas dimensões levando em consideração as condições de contorno estabelecidas pelos contatos dreno, fonte e porta em um OFET. A corrente é calculada através do uso de uma rede de resistores equivalente e curvas de saída para diferentes valores de potencial de porta foram produzidas.

Por fim, apresentamos uma conclusão geral do trabalho, embora conclusões parciais tenham sido feitas em cada um dos três capítulos precedentes.

¶¶ Poli metil-metacrilato

*** Poli vinil-alcool

††† Resina comercial a base de epoxy

‡‡‡ Poliestireno

§§§ Poli-3-hexiltiofeno

2 *Transistores de efeito de campo orgânico*

2.1 Semicondutores e isolantes orgânicos

Nesta seção será feita uma breve introdução dos materiais orgânicos utilizados na tese. Como semicondutores, usamos um material baseado no pentaceno chamado 1,4,8,11-tetrametil-6,13-trietilsililetinil pentaceno (*TMTES-pentaceno*) (Capítulo 3) e o Poli-3-hexiltiofeno regio regular (*rr-P3HT*) (Capítulo 4). Ambos os semicondutores são do tipo-p. O Poli-metil-metacrilato (*PMMA*) (Capítulo 4) foi utilizado como material da camada isolante.

Moléculas pequenas baseadas em pentaceno (ver Figura 2.1) têm-se mostrado excelentes candidatas para aplicações em eletrônica orgânica. Transistores de filmes finos orgânicos com mobilidades de buracos de cerca de $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ já foram mostrados em dispositivos formados por pentaceno cristalino (20), enquanto transistores com pentaceno termicamente evaporado (21) apresentam mobilidade de cerca de $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Entretanto, a posição 6,13 da molécula de pentaceno é altamente susceptível à oxidação (22) levando a problemas de estabilidade dos dispositivos. O uso de derivados do pentaceno com substituintes na posição 6,13 pode ser uma das soluções para estes problemas.

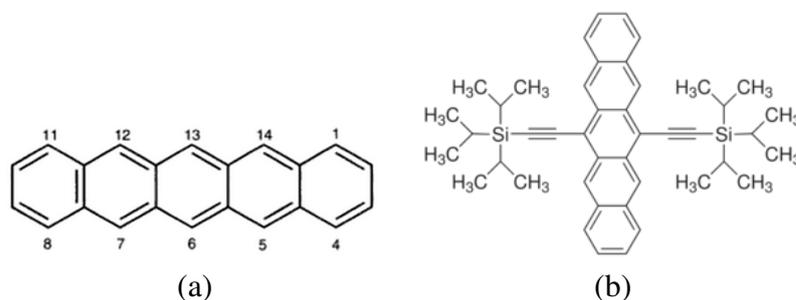


Figura 2.1 – a) Estrutura química do pentaceno com a indicação da posição dos carbonos. b) Estrutura química do TIPS-pentaceno obtido através de substituição na posição 6,13 do pentaceno.

Algumas das substituições ainda trazem outras vantagens como melhorar as técnicas de processamento permitindo a deposição do semicondutor em condições mais favoráveis para a impressão de circuitos impressos. Por exemplo, transistores baseados em 6,13-bis(triisopropilsililetinil) pentaceno

(TIPS-pentaceno, ver Figura 2.1.b) podem exibir mobilidade de buracos de cerca de $1,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (23). Entretanto, mesmo com um extremo cuidado no controle das condições de processamento, foram encontradas significantes variações na mobilidade dos dispositivos (24).

Outro derivado do pentaceno é o 1,4,8,11-tetrametil-6,13-trietilsililetinil pentaceno (TM TES-pentaceno) (ver figura 2.2). Llorente et al (25) mostraram que esta substituição podem ainda trazer uma boa performance para os dispositivos sem atmosfera controlada (em ar) onde o semiconductor foi depositado via solução a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ sem a necessidade de outros tratamentos térmicos. A máxima mobilidade de buracos observada nestes OFETs foi de $\sim 2,5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

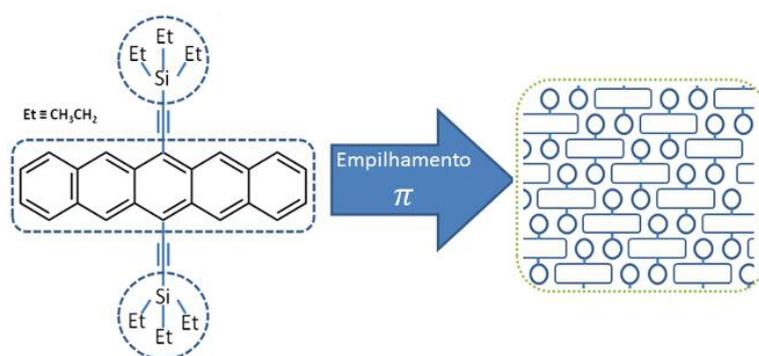


Figura 2.2 – Estrutura química do TM TES-pentaceno e um esquema do ordenamento esperado das moléculas por meio do empilhamento de orbitais π .

Outro problema comum em OFETs baseado em pentaceno são as propriedades mecânicas das moléculas pequenas policristalinas. Este é certamente um ponto que dificulta aplicação destes semicondutores na fabricação de circuitos em substratos flexíveis. Isto explica o crescente interesse na formação de blendas compostas de pequenas moléculas em matrizes poliméricas. Destacam-se as blendas na qual as moléculas semicondutoras sofrem uma segregação de fase após a deposição permitindo a formação de camadas semicondutoras nas superfícies da matriz. Tem-se mostrado que tal comportamento ocorre na blenda formada de TIPS-pentaceno e dos polímeros isolantes polistireno isotático (iPS) e poli(α -vinil naftaleno) isotático (iPVN) (26). Mesmo usando apenas 10 wt% do material ativo, OFETs fabricados usando a blenda mostraram bons valores de mobilidade de buracos.

O Poli-3-hexiltiofeno (*P3HT*) é um dos polímeros semicondutores mais estudados em eletrônica orgânica por apresentar boa solubilidade e alta estabilidade (27). Além disso, valores de mobilidade de efeito de campo em transistores a base de *P3HT* podem chegar a $0,2 \text{ cm}^2\text{V.s}$ (28). A alta mobilidade no *P3HT* é uma consequência da formação de estruturas lamelares que se auto organizam devido à suas cadeias laterais (29). Essas estruturas lamelares formam domínios semicristalinos embebidos na matriz amorfa do polímero (30).

Uma das características mais importantes do *P3HT* está na sua capacidade de ser sintetizado na forma regioregular, (*rr-P3HT*, Figura 2.3.a). O *rr-P3HT* tem suas cadeias laterais de hexil todas alinhadas para o mesmo lado de forma alternada entre os anéis tiofenos (31). Esta organização, chamada de

configuração *head-to-tail*, é de extrema importância desde que a mobilidade do *rr-P3HT* pode ser até duas ordens de grandeza maior do que a do seu isômero *P3HT* regioaleatório (*rra-P3HT*, Figura 2.3.b) (32). No caso do *rra-P3HT*, apenas metade das cadeias laterais estão alinhadas no modo *head-to-tail*.

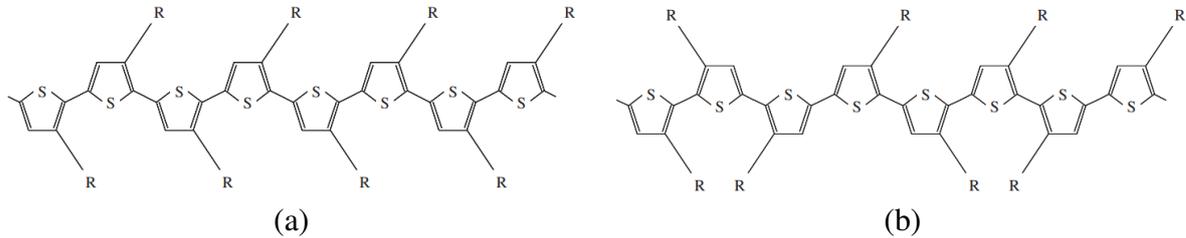


Figura 2.3 – Estruturas químicas do *rr-P3HT* e do *rra-P3HT*. O radical R é a cadeia lateral hexil.

Com relação às propriedades térmicas, diversos estudos mostram uma variedade de valores para a temperatura de transição vítrea (T_G) do *P3HT*. Entre os valores citados estão -14, -3, 6, 12, 110 °C medidos via calorimetria diferencial de varredura (DSC) e -16 e 24 °C via análise termo-mecânica dinâmica (DMA) (33). A diferença de regioregularidade e peso molecular podem ser responsáveis pelas diferenças encontradas nos valores da T_G do *P3HT*.

Dentre os materiais poliméricos isolantes, o Poli-metil-metacrilato (*PMMA*, Figura 2.4) é um dos mais utilizados como material dielétrico em transistores de efeito de campo. O *PMMA* é um termoplástico transparente solúvel em uma variedade de solventes orgânicos. Possui constante dielétrica igual 2,6 a 1MHz, valor bem similar ao dióxido de silício (34) e resistividade de $\sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot m$.

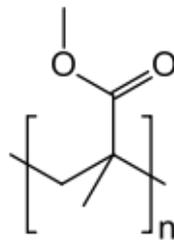


Figura 2.4 – Estrutura química do poli-metil-metacrilato.

Em uma comparação entre o *PMMA* e o SiO_2 como material para a camada isolante em OFETs, é possível mostrar que o *PMMA* apresenta algumas vantagens sobre o isolante inorgânico (35). Os resultados mostraram que a natureza orgânica do *PMMA* favoreceu a formação de cristais de pentaceno depositados via evaporação, produzindo dispositivos com maior valor de mobilidade de efeito de campo.

2.2 Caracterização elétrica de um OFET

Transistores de efeito de campo de filmes finos são dispositivos que atuam como elementos ativos em circuitos eletrônicos orgânicos. OFETs são os elementos mais importantes no projeto de inversores,

osciladores em anel, alguns tipos de memória e outros circuitos. Esses transistores têm como princípio de funcionamento a modulação da corrente que passa através de um semicondutor no canal do transistor. O canal é a região entre os contatos metálicos dreno e fonte, separados por uma distância L e de largura W (ver figura 2.5).

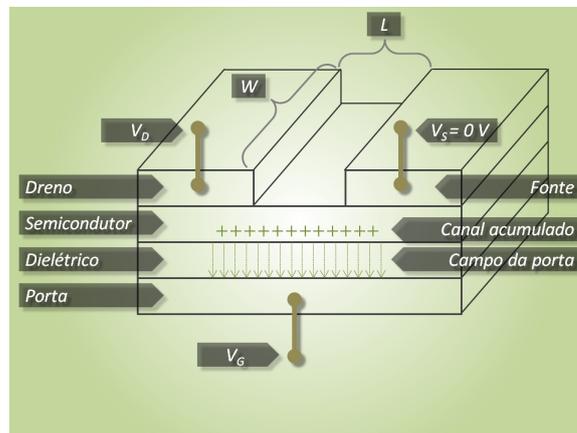


Figura 2.5 – Diagrama de um transistor de efeito de campo do tipo-p na arquitetura bottom-gate top-contacts. Além das camadas elementares em OFET, a figura apresenta as dimensões de interesse no canal, largura W e comprimento L , bem como os potenciais elétricos aplicados nos contatos dreno, fonte e porta.

A modulação da corrente entre os contatos dreno e fonte, que estão em sob aplicação de potenciais $V_D \neq 0$ e $V_S = 0$, respectivamente (ver figura 2.6), é um reflexo das alteração no perfil da densidade de carga no volume do semicondutor que por conseguinte altera a mobilidade local dos portadores de carga. Este perfil de densidade de carga é extremamente dependente do campo elétrico transversal ao canal produzido pelo contato da porta que fica a um potencial V_G .

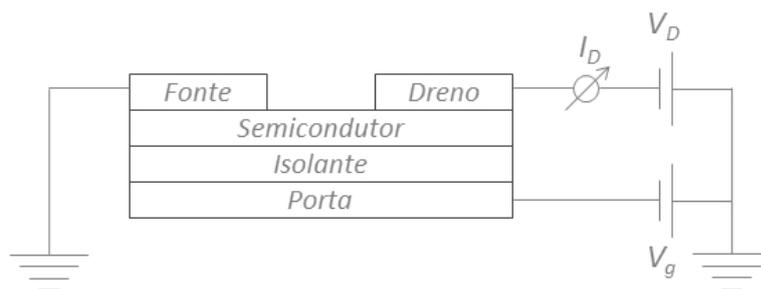


Figura 2.6 – Esquema representativo de um OFET do tipo bottom-gate top contacts com um circuito elétrico composto por duas fontes de potencial V_D e V_G , um medidor de corrente I_D . Neste exemplo, o terminal positivo e a o contato fonte estão aterrados.

Desde que a mobilidade efetiva do semicondutor é função da distribuição espacial de valores de mobilidade, temos que a corrente no canal I_D , medida no contato dreno, será uma função de V_D e V_G . Tendo isto em mente, é possível caracterizar um OFET por duas medidas padrões: as curvas de saída e as curvas de transferência. As primeiras são obtidas através da medida de $I_D \times V_D$ para diferentes valores de V_G . Se várias varreduras em V_D forem feitas para diferentes valores de V_G , nós obtemos uma família de

curvas de saída (figura 2.7). As curvas de saída apresentam um comportamento linear de I_D com V_D para pequenos valores de $|V_D|$ e depois uma região de saturação onde a corrente de canal fica independente da tensão de dreno quando $|V_D| \gtrsim |V_G|$.

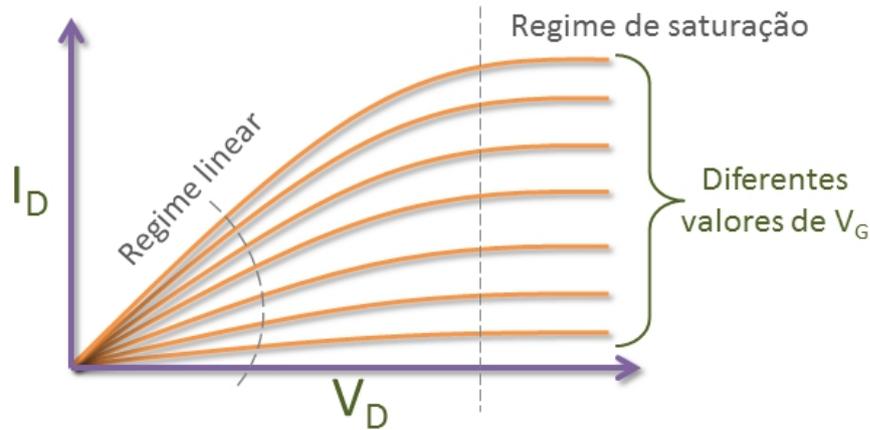


Figura 2.7 – Família de curvas $I_D \times V_D$ para diferentes valores de V_G (curvas de saída). As curvas de saída estão divididas em dois regimes: linear e saturação.

O segundo tipo de curvas é obtida através de medidas de $I_D \times V_G$ para diferentes valores de V_D . A figura 2.8 mostra curvas de transferência a) na escala linear e b) na escala logarítmica para a corrente. Observe na figura 2.8.a que a corrente $|I_D|$ aumenta com o aumento de $|V_G|$, sendo este comportamento uma manifestação da dependência da mobilidade de efeito de campo μ_{FET} com a potencial da porta V_G . Definimos o potencial de limiar V_T como o valor de V_G que anula a corrente na extrapolação por uma reta na região linear ($|V_G - V_T| > |V_D|$). Vale ressaltar que o potencial de limiar em OFETs não tem o mesmo significado usado na teoria de MOSFETs, onde V_T está relacionado com o potencial de porta necessário para transformar a camada de depleção em uma região de inversão, tal que $V_T = 2\psi_B + \sqrt{4\epsilon q N_D \psi_B} / C_{ox}$, onde ψ_B é a diferença de energia entre o meio da banda proibida até nível de Fermi no volume, N_D é a concentração de doadores e C_{ox} é a capacitância por unidade de área do óxido isolante. Deve ser lembrado que, ao contrário dos MOSFETs, os OFETs não funcionam em modo de inversão, por outro lado, OFETs funcionam no modo de acumulação. Deste modo, a definição mais adequada para V_T em transistores orgânicos é o potencial de porta que iguale a densidade de carga da interface à do volume, que no caso de um semiconductor desdopado é nula. Além disso, existem controversias no que diz respeito ao método de extração e ao significado do potencial de limiar em OFETs. Meijer *et al.* (36) argumenta que V_T é apenas um parâmetro de ajuste e que nenhuma interpretação física de interesse pode ser obtida dele. Com isto em mente, Meijer *et al.* introduz a grandeza V_{SO} (potencial de *switch-on*) que deve ser zero para semicondutores não dopados desde que não haja cargas fixas na interface semiconductor-isolante. Stallinga *et al.*(37) também associa V_T à cargas fixas nas interfaces tal que $V_T = -(qp_t) / C_{iso}$, onde p_t é a densidade superficial de carga armadilhadas na interface semiconductor-isolante. Por outro lado, Stallinga *et al.* afirma que a extração de V_T deve ser feita através da extrapolação da n-ésima raiz da corrente I_D em função de V_G tal que a curva seja linearizada por completo. Este método seria necessário para evitar que a dependência de μ_{FET} atrapalhe a extração de V_T .

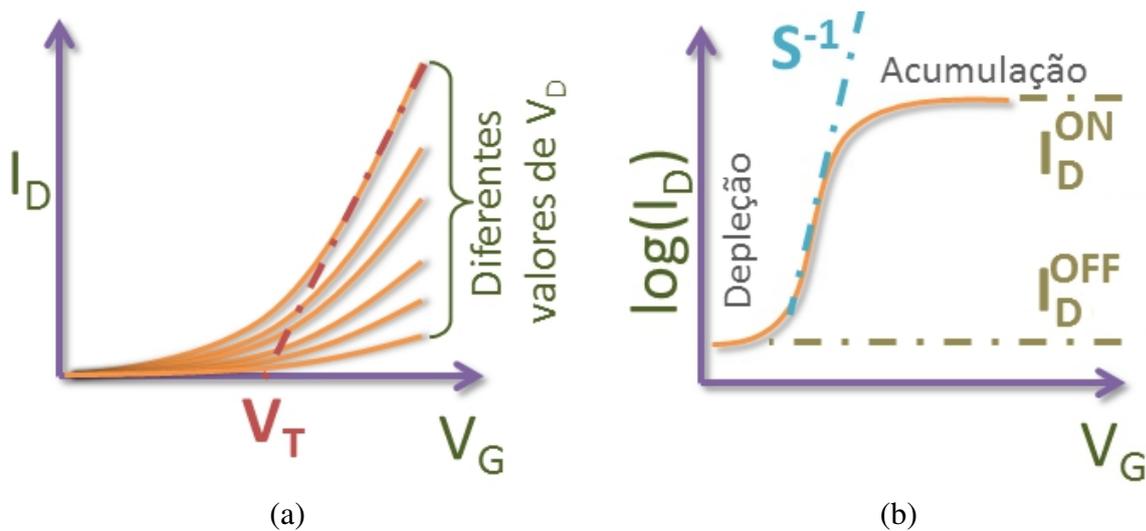


Figura 2.8 – a) Família de curvas $I_D \times V_G$ para diferentes valores de V_D (curvas de transferência). A linha tracejada indica a extrapolação utilizada para obtenção do potencial de limiar V_T . b) Gráfico do tipo $\log(I_D) \times V_G$. Nesta representação é indicada a definição gráfica dos parâmetros I_D^{OFF} , I_D^{ON} e S .

Além de V_T , outros parâmetros como I_D^{ON} e I_D^{OFF} (para calcular a razão ON/OFF) pode ser extraídos da curva de transferência no gráfico semi-log (fig. 2.8.b). O valor de S (dado em V/dec) representa quantos volts são necessários para que a corrente varie uma década na região de sub-limiar e está diretamente ligada à quantidade de armadilhas para portadores de carga presente no semiconductor (38).

2.3 Tipos de estruturas e dispositivos multicamadas

Existem quatro diferentes tipos de estrutura para um transistor de efeito de campo (ver Figura 2.9). Elas são separadas em dois grupos caracterizados pela posição do contato da porta relativamente ao substrato. A primeira é chamada de *Top-Gate* (TG) tem a porta depositada sobre todas as outras camadas do dispositivo. Neste caso, o semiconductor é depositado sobre o substrato que pode ter os contatos dreno/fonte previamente depositados (*Top-Gate Bottom-Contacts* ou TGBC) ou não. No segundo caso, os contatos dreno/fonte são depositados sobre o semiconductor, ficando entre o semiconductor e o isolante (*Top-Gate Top-Contacts* ou TGTC). No segundo grupo, o eletrodo da porta é localizado na parte inferior do dispositivo. Estes transistores são chamados de *Bottom-Gate* (BG) e nesta estrutura a camada isolante é depositada antes da camada semicondutora. De maneira semelhante ao caso anterior, os contatos dreno/fonte podem ser depositados entre semiconductor e o isolante formando transistores do tipo *Bottom-Gate Bottom-Contacts* (BGBC) ou podem ser depositados sobre o semiconductor formando *Bottom-Gate Top-Contacts* (BGTC).

Um dos grandes desafios na produção de dispositivos multicamadas baseado em deposição via solução de materiais é a compatibilidade de solventes. Nesta tese, dois semicondutores foram usados

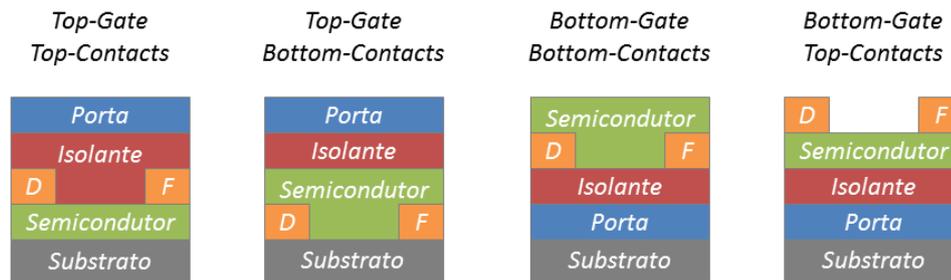


Figura 2.9 – As quatro possíveis estruturas para transistores de efeito de campo.

como semicondutores. O TMTES-pentaceno foi depositado sobre SiO_2 em estrutura do tipo BGTC. Nestes transistores não houve necessidade de se observar a compatibilidade de solventes, desde que somente o semicondutor foi depositado via solução. Por outro lado, os transistores usando *rr-P3HT* e *PMMA* merecem mais atenção. Transistores usando esses dois materiais em estruturas do tipo TG já eram encontrados na literatura. Dentre todos os solventes para *PMMA*, apenas alguns permitiam sua deposição sobre o *rr-P3HT* sem dano ao semicondutor. Dentre eles podemos citar o metil-etil-cenota (MEK), acetato de etila e acetato de butila. O problema reside na construção de dispositivos do tipo BG. É desconhecido, até o momento da escrita desta tese, transistores do tipo BG usando *rr-P3HT* e *PMMA*.

Com isto em mente, usamos a teoria dos parâmetros de solubilidade de Hansen (39–41) para encontrar possíveis solventes compatíveis para a construção de dispositivos multicamadas a base de materiais depositados via solução. A técnica é baseada na análise dos parâmetros δ_d , δ_p e δ_h , que são as componentes de dispersão, polaridade e ligações de hidrogênio, respectivamente, de um dado solvente alvo. Estes parâmetros são comparados com os parâmetros dos dois materiais adjacentes da multicamada. Assim é determinado a compatibilidade dos solventes para uma certa ordem de materiais no dispositivos. Os detalhes do método fogem do escopo desta tese e é suficiente revelar que o solvente tetralina foi um solvente apontado como candidato para dissolver o *rr-P3HT* sem dissolver a camada de *PMMA* em estruturas do tipo BG.

2.4 Aproximação de canal gradual em OFETs

Transistores orgânicos funcionam em modo de acumulação onde uma camada de cargas é formada na interface entre o semicondutor e o dielétrico. Em geral, semicondutores orgânicos são do tipo-p, e as tensões usadas para o funcionamento dos dispositivos são $V_G < 0$ e $V_D < 0$. Para pequenos valores de V_D , a corrente no canal pode ser aproximada, localmente, pela lei de Ohm tal que $I(x) = W\mu_{FET}p(x)E(x)$ onde W é a largura do canal, μ_{FET} é mobilidade de efeito de campo, considerada aqui constante, $p(x)$ é a carga por unidade de área local na interface semicondutor-isolante e $E(x) = -dV(x)/dx$ é o campo elétrico na direção paralela à interface semicondutor-isolante. Utilizaremos um referência tal que x é distancia na direção paralela ao canal com $x = 0$ na fonte e $x = L$ no dreno (figura 2.10).

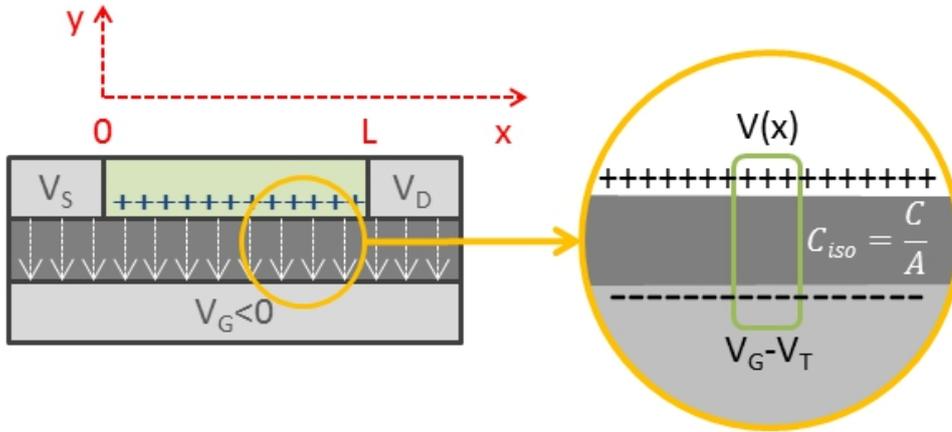


Figura 2.10 – Representação 2D de um transistor de efeito de campo é mostrada à esquerda. A imagem apresenta uma simplificação do campo elétrico da porta e da densidade de portadores de carga positivos no canal. À direita, vemos o detalhe de uma região na interface semicondutor-isolante onde é esquematizado uma parcela do capacitor formado na acumulação.

Na aproximação de canal gradual em OFETs, são admitidas as seguintes aproximações: i) o campo elétrico gerado pela diferença de potencial entre os contatos dreno e fonte é perfeitamente paralelo à interface semicondutor-isolante e independente de x , ii) a mobilidade de efeito de campo μ_{FET} é uma constante, iii) não são levados em consideração a influência dos contatos, resistências parasíticas ou corrente de fuga no cálculo da corrente, iv) a densidade de carga $p(x)$ provem do acúmulo devido a efeitos capacitivos na interface semicondutor-isolante e pode ser expressada como

$$p(x) = C_{iso}(V(x) - (V_G - V_T)) \quad (2.1)$$

onde $V(x)$ é o potencial estabelecido na interface, V_T é a tensão de limiar do transistor e C_{iso} é a capacitância por unidade de área do isolante. As condições de contorno para o potencial produzido pelos contatos dreno e fonte são $V(0) = 0V$ e $V(L) = V_D$. No estado estacionário, $I(x) = I_D$ e a solução do problema para $-V_D < -(V_G - V_T)$ é:

$$I_D = \frac{\mu_{FET} W C_{iso}}{L} \left\{ (V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right\} \quad (2.2)$$

Define-se como região linear, o intervalo de tensão onde $-V_D \ll -(V_G - V_T)$. Neste limite, a eq. 2.2 torna-se linear em V_D tal que

$$I_{D \text{ lin}} = \frac{\mu_{FET} W C_{iso}}{L} (V_G - V_T) V_D \quad (2.3)$$

Por outro lado, na região de saturação ($-V_D \geq -(V_G - V_T)$), a corrente medida em transistores de efeito de campo fica independente de V_D . Fazendo $V_D = V_G - V_T$ na eq. 2.2, obtemos

$$I_{D \text{ sat}} = \frac{\mu W C_{iso}}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (2.4)$$

As equações 2.3 e 2.4 nos permitem calcular a mobilidade de efeito de campo em transistores que

apresentam curvas de corrente que se comportam como a eq. 2.2. No regime linear, dois métodos baseados nos resultados experimentais podem ser usados: o primeiro usa a condutância do canal $g_d = \frac{\partial I_D}{\partial V_D}$ enquanto a segunda usa a trans-condutância do canal $g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G}$. Tanto g_d quanto g_m são valores obtidos diretamente das curvas obtidas experimentalmente. Assim, para $V_D \ll V_G - V_T$, usando a equação 2.3 e a definição de g_d temos que

$$\mu_{lin} = \frac{L}{WC_{iso}} \frac{g_d}{V_G - V_T} \quad (2.5)$$

ou usando a definição de g_m , temos que

$$\mu_{lin} = \frac{L}{WC_{iso}} \frac{g_m}{V_D}. \quad (2.6)$$

No regime de saturação, podemos calcular a mobilidade de efeito de campo usando a inclinação da curva de $\sqrt{I_D} \times V_G$, como pode ser visto na equação 2.7.

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{WC_{iso}} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2. \quad (2.7)$$

2.5 Modelo de *Multi Trapping and Releasing*

Um modelo de condução para OFETs baseado em consecutivos processos de armadilhamento e desarmadilhamento de portadores de carga foi proposto por Horowitz *et al.* (42). Neste modelo, considera-se que a densidade de carga é dividida em duas categorias: cargas livres σ_f e armadilhadas σ_t , tal que $\sigma_f \ll \sigma_t$. O transporte das cargas livres se dá via estados estendidos enquanto as cargas armadilhadas estão imóveis em estados localizados na banda proibida. A mobilidade efetiva pode ser calculada usando

$$\mu = \mu_0 \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_t}.$$

Se considerarmos que a maior parte do potencial da porta cai nas primeiras monocamadas próximas a interface semiconductor-isolante, temos que $\sigma_t \approx C_{iso} V_G$. As cargas livres são, em boa aproximação, uma fração da densidade de carga superficial (N_C) na borda da banda de transporte (E_C) ativadas termicamente. Isto é,

$$\sigma_f = qN_C \exp\left(\frac{-(E_C - E_{f0})}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV_S}{k_B T}\right),$$

onde V_S é o potencial na origem do sistema de coordenadas e E_{f0} é o nível de Fermi no equilíbrio. A mobilidade pode então ser calculada desde que se conheça a forma da densidade de estados. Para uma distribuição aproximadamente exponencial, pode-se mostrar a mobilidade será dada por

$$\mu_{FET} = \mu_0 \frac{N_C}{N_{t0}} \left(\frac{C_{iso} V_G}{qN_{t0}} \right)^{T_0/T-1}. \quad (2.8)$$

onde T_0 representa a inclinação da DOS exponencial e N_{t0} é a densidade de armadilhas.

2.6 Modelo de Vissenberg-Matters

Em sistemas desordenados tais como materiais orgânicos, o transporte de portadores de cargas é governado por saltos entre estados localizados, isto é, processos de tunelamento termicamente ativados entre estados com energia próxima ao nível de Fermi. Vissenberg *et al.* (19) usou a teoria de saltos de alcance variável (VRH*) onde um portador de carga pode saltar entre dois sítios espacialmente próximos com alta energia de ativação ou entre dois sítios espacialmente distantes com baixa energia de ativação. Para baixa concentração de portadores de carga, uma distribuição de estados gaussianiana pode ser aproximada por uma distribuição exponencial (ver fig. 2.11), tal que

$$\begin{cases} g(\varepsilon) = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T_0}\right) & \text{para } \varepsilon \leq 0 \\ g(\varepsilon) = 0 & \text{para } \varepsilon > 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

onde ε é a energia, N_t é o número de estados por unidade de volume, k_B é a constante de Boltzmann e T_0 é a temperatura característica do material amorfo que determina a largura da distribuição gaussianiana.

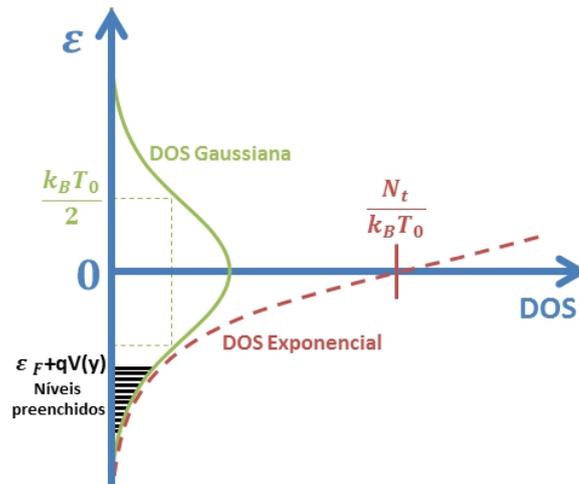


Figura 2.11 – Aproximação da densidade de estados gaussianiana de largura $k_B T_0$ por uma exponencial preenchida até o nível de Fermi efetivo $\varepsilon_F + qV(y)$.

Em um canal de transistor, Vissenberg afirma que o nível de Fermi (ε_F) varia no volume devido aos diferentes valores de potencial estabelecido pelo contatos dreno, fonte e porta. Dessa forma $\varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_F + qV(y)$, onde q é a carga elementar, y é a posição dentro semicondutor com origem na interface semicondutor-isolante[†] e $V(y)$ é o potencial local. As condições de contorno para esse argumento são: $V(0) = V_G$ e $V(\infty) = 0$. Em seguida, obtemos a ocupação $\delta(y)$ mostrada abaixo

$$\delta(y) = \delta_0 \exp\left(\frac{qV(y)}{k_B T_0}\right) \quad \text{onde} \quad \delta_0 = \Gamma\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \Gamma\left(1 + \frac{T}{T_0}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T_0}\right) \quad (2.10)$$

* Variable Range Hopping

† Detalhes do sistema de coordenadas podem ser encontrados na figura A.1 no apêndice A

Algumas considerações devem ser feitas a respeito desta aproximação: não é esperada nenhuma mudança drástica nos resultados se outra escolha for feita para densidade de estado. O único critério de escolha importante é que a função $g(\varepsilon)$ cresça rapidamente com ε . Escolhida a densidade de estados, é necessário manter em mente que as aproximações acima só são válidas para baixos valores de T e δ . Assim, temos que $k_B T_0 \ll -\varepsilon_F$ e os portadores estão preenchendo apenas a ponta da gaussiana. Também vale ressaltar que a inclusão da energia potencial elétrica no nível de Fermi deve ser feita respeitando a condição $\varepsilon_F \gg qV(y)$ para que os níveis de energia ainda permaneçam dentro da região onde a aproximação da gaussiana por uma exponencial seja aceitável.

De acordo com a teoria de percolação (43), a condutividade de um sistema é dado por

$$\sigma = \sigma_0 e^{-s_c} \quad (2.11)$$

onde σ_0 é um pre-fator desconhecido e s_c esta relacionado com o inverso da frequência de saltos entre dois sítios no limiar de percolação. s_c pode ser encontrado através do cálculo do número de ligações médias por sítio (B_c) quando o sistema está no limiar de percolação, ou seja, quando existir o menor *cluster* infinito dentro do sistema. Pode-se mostrar (19) que

$$B_c \approx \pi \left(\frac{T_0}{2\alpha T} \right)^3 N_t \exp \left(\frac{\varepsilon_F + s_c k_B T}{k_B T_0} \right) \quad (2.12)$$

onde α^{-1} é uma medida da extensão espacial da função de onda localizada de um sítio (43).

Em sistemas amorfos tridimensionais (44) o critério de percolação resulta em um valor de $B_c \simeq 2,8$. Combinando as equações 2.10, 2.11 e 2.12, obtemos a equação para a condutividade em função da temperatura T e da ocupação $\delta(x)$.

$$\sigma(\delta, T) = \sigma_0 \left(\frac{\pi N_t \delta (T_0/T)^3}{(2\alpha)^3 B_c \Gamma(1 - T/T_0) \Gamma(1 + T/T_0)} \right)^{T_0/T} \quad (2.13)$$

Com a equação para a condutividade em mãos, podemos calcular a corrente I_D que flui no semicondutor e que é medida no dreno. Os detalhes dos cálculos para obtenção de eq. 2.14 são mostrados no apêndice A.

$$I_D = \frac{WV_D \sigma_0}{Lq} \left(\frac{T}{2T_0 - T} \right) \left(\frac{(T_0/T)^4 \text{sen}(\pi T/T_0)}{(2\alpha)^3 B_c} \right)^{T_0/T} (2k_B T_0 \varepsilon_{SC} \varepsilon_0)^{1 - T_0/T} (C_{iso} V_G)^{2T_0/T - 1} \quad (2.14)$$

No regime linear, a mobilidade de efeito de campo no transistor (μ_{FET}) pode ser deduzida como

$$\mu_{FET} \equiv \frac{L}{C_{iso} W V_D} \frac{\partial I_D}{\partial V_G} = \frac{\sigma_0}{q} \left(\frac{(T_0/T)^4 \text{sen}(\pi T/T_0)}{(2\alpha)^3 B_c} \right)^{T_0/T} \left(\frac{(C_{iso} V_G)^2}{2k_B T_0 \varepsilon_{SC} \varepsilon_0} \right)^{T_0/T - 1} \quad (2.15)$$

O modelo de Vissemberg e Matters (modelo VM) tem sido aplicado com sucesso para obtenção de

parâmetros de transistores orgânicos (36), principalmente a dependência das propriedades elétricas dos dispositivos em função da temperatura (45). Os valores de T_0 , α^{-1} e σ_0 encontrados para o *rr-P3HT* são de 410 K, 3,2 Å e $6,4 \times 10^6 S/m$, respectivamente. Porém, a equação 2.14 é limitada à região linear de operação do transistor como pode ser observado pela dependência linear de I_D com V_D . Para aumentar o limite de validade do modelo VM, Smits *et al.* (46) assumiram que o potencial efetivo no canal varia tal que

$$V_{eff} = V_G - V_T - V_x, \quad (2.16)$$

onde V_T é definido como o potencial de limiar e V_x corresponde ao termo de potencial que varia ao longo do canal desde o dreno até a fonte. Usando argumentos semelhantes aos de Vissemberg e Matters, Smits obtem uma equação para a corrente de canal via integração da condutância diferencial para os diferentes valores de V_x . A mobilidade de efeito de campo mostrada na Equação 2.15 é mantida e o resultado para a corrente I_D pode ser visto na equação abaixo.

$$I_D = \gamma \frac{W}{L} \frac{T}{2T_0} \frac{T}{2T_0 - 1} \{ (V_G - V_T)^{2T_0/T} - (V_G - V_T - V_D)^{2T_0/T} \} \quad (2.17)$$

onde

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{q} \left(\frac{(T_0/T)^4 \text{sen}(\pi T/T_0)}{(2\alpha)^3 B_c} \right)^{T_0/T} \left(\frac{1}{2k_B T_0 \epsilon_{SC} \epsilon_0} \right)^{T_0/T-1} C_{iso}^{2T_0/T-1} \quad (2.18)$$

A Equação 2.17 é válida até o limite $|V_D| < |V_G - V_T|$ onde a saturação é alcançada. Além deste limite, considera-se $V_D = V_G - V_T$ e a corrente de saturação é dada por

$$I_D = \gamma \frac{W}{L} \frac{T}{2T_0} \frac{T}{2T_0 - 1} (V_G - V_T)^{2T_0/T} \quad (2.19)$$

O modelo apresentado por Smits *et al.* pode ser usado para ajustar as curvas de saída e transferência de transistores orgânicos em função da temperatura para dispositivos unipolares e ambipolares.

3 *Transistores usando TMTESp como semicondutor e SiO₂ como isolante*

3.1 *Fabricação dos OFETs TMTESp / SiO₂*

Transistores do tipo *bottom-gate top-contacts* usando 1,4,8,11-tetrametil-6,13-trietilsililetinil pentaceno (TMTESp) foram fabricados tendo como camada isolante SiO₂. Com o intuito de melhorar as propriedades termo mecânicas do semicondutor, a solução de TMTESp foi misturada a uma solução do polímero isolante poli-vinil-alcool isotático (iPVN) para formar uma blenda nomeada de TMTESp-iPVN. A tabela 3.1 apresenta um resumo dos dois transistores descritos nesta seção.

Tabela 3.1 – Tabela resumo do OFET TMTESp/SiO₂

OFET	Tipo	Substrato	Semicondutor	Isolante	Dreno/fonte	Porta	W/L
1	BG-TC	Si	TMTESp	SiO ₂	Au	Si – n ⁺	33,33
2	BG-TC	Si	TMTESp-iPVN	SiO ₂	Au	Si – n ⁺	33,33

Os substratos utilizados nos transistores **1** e **2** foram obtidos cortando lâminas de silício altamente dopado do tipo-n em retângulos de 1 cm × 2 cm. Desta forma, o próprio substrato de silício serviu de contato para porta. Sobre os substratos, foi crescido termicamente uma camada de dióxido de silício de cerca de 300 nm para atuar como isolante da porta. A capacitância por unidade de área do óxido era de 1,1 × 10⁻⁸ F/cm². A limpeza e tratamento dos substratos se deu da seguinte forma: 15 minutos em água deionizada, 15 minutos em metanol, 15 minutos em acetona. Após estes passos, os substratos foram mergulhados em uma solução de octo-decil triclorosilano (OTS*) em tolueno anidro 10 mM por 20 minutos à 60 °C. Por fim, os substratos foram secados em uma chapa aquecedora por 2 horas à 120 °C em atmosfera ambiente.

A síntese do TMTESp foi feita no grupo *Organic Materials Innovation Center* da Escola de Química da Universidade de Manchester e é descrita completamente em um artigo publicado por Llorente *et al.* (25). Dois tipos de soluções foram produzidas: a primeira solução (TMTESp) foi produzida pela dissolução de TMTESp em tetralina em uma concentração de 1 % w/w. A segunda solução (TMTESp-iPVN) foi produzida através de uma mistura contendo TMTESp (1 % w/w em tetralina) e iPVN (

* Octa-decyl trichlorosilane

1 % w/w em tetralina) em uma razão de 1:1. As soluções de TMTESp e TMTESp-iPVN foram depositadas sobre os substratos limpos e os filmes foram obtidos via a técnica de *casting* e deixados secar à temperatura e atmosfera ambiente. Após a formação dos filmes, os substratos foram deixados em vácuo durante 12 horas para remoção de qualquer resíduo de solvente. Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram obtidas usando um XE100 AFM (PSIA Inc, Seoul, Korea) no modo de não-contato a uma taxa de varredura de 0,3 Hz. O cantilever de silício tinha uma constante de mola nominal de 40 N/m, frequência ressonante de 325 kHz e uma cobertura de alumínio no refletor para melhorar a leitura do sinal.

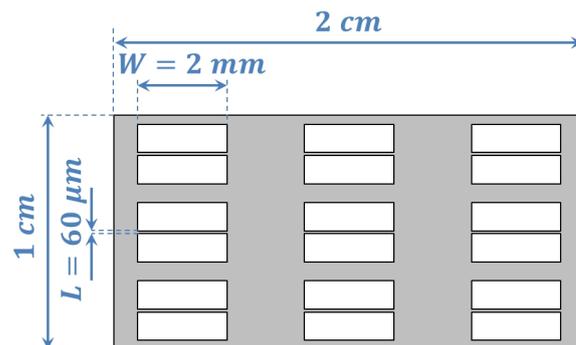


Figura 3.1 – Máscara A usada nos OFETs TMTESp/SiO₂.

Por fim, contatos dreno e fonte de Au foram depositados via evaporação térmica em vácuo ($\sim 10^{-6}$ mbar). Para a definição do canal foi usado uma máscara de sombra para evaporação com dois retângulos separados por uma distância $L = 60 \mu\text{m}$ e a largura do canal foi $W = 2 \text{ mm}$ (ver fig. 3.1). A espessura dos contatos evaporados foi de cerca de 50 nm (ver figura 3.2). Cada substrato continha 9 transistores idênticos.

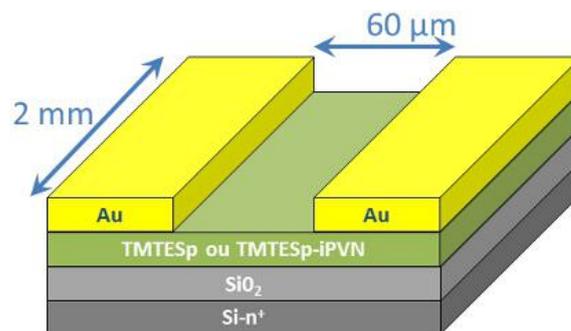


Figura 3.2 – Estrutura dos OFETs 1 e 2 apresentados na tabela 3.2.

Os contatos elétricos entre os contatos dreno, fonte, porta e os terminais do criostato foram feitos através de fios de ouro fixados com tinta prata. As curvas características de saída e transferência dos dispositivos foram obtidas vários dias após a fabricação usando um caracterizador de semicondutores *Keithley Model 4200 Semiconductor Characterisation System*. Todas as medidas foram feitas em um criostato Oxford Instruments na ausência de iluminação, em ar para as medidas à temperatura ambiente ou vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar) para as medidas variando a temperatura intervalo de 353 K a 153 K.

3.2 Caracterização dos OFETs TMTESp / SiO₂

Todos os procedimentos descritos nesta seção foram realizados no *School of Electronic Engineering* da Universidade de Bangor e no *Organic Materials Innovation Center* da Escola de Química da Universidade de Manchester. As curvas de saída transistores usando TMTESp e TMTESp-iPVN, obtidas à temperatura ambiente e em ar, são mostradas nas figuras 3.3 e 3.4 (linhas contínuas). Os dois dispositivos exibiram comportamento consistente com as equações padrões para transistores de filmes finos orgânicos de efeito de campo nas regiões linear e de saturação.

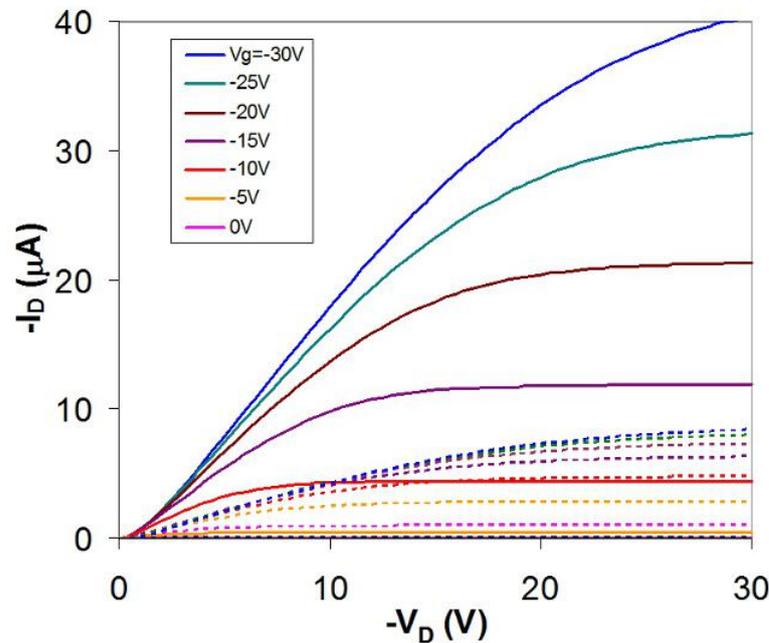


Figura 3.3 – Curvas de saída de OFET TMTESp / SiO₂ fabricado usando TMTESp como semiconductor. A medida foi realizada a 293 K em ar (linha sólida) e vácuo (linha tracejada).

O desempenho do transistor usando material puro foi claramente superior ao transistor usando a blenda. A mobilidade de buracos na saturação do material puro foi $\sim 0,3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para ($V_G = 30 \text{ V}$) e da blenda foi $\sim 0,07 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para a mesma voltagem aplicada. Este resultado pode ser entendido dadas as diferenças morfológicas dos filmes vistas nas imagens de fase do AFM. Na figura 3.5 é mostrada as imagens de fase do filme (a) com TMTESp e (b) com TMTESp-iPVN preparadas sob as mesmas condições usadas para preparar os transistores.

O material puro se mostrou bem mais homogêneo formando regiões cristalinas interconectadas enquanto a blenda apresentou regiões ricas em TMTESp separadas pelas regiões mais claras formadas pela matriz polimérica de iPVN. Embora a corrente dos dispositivos fosse geralmente mais baixa nos transistores contendo a blenda, a presença do iPVN proporciona algumas vantagens em troca. Por exemplo, a blenda foi muito superior ao material puro em termos de estabilidade térmica (mostrado a seguir) e melhores razões ON-OFF nos dispositivos. A explicação para melhores valores de razões ON-OFF deve-se,

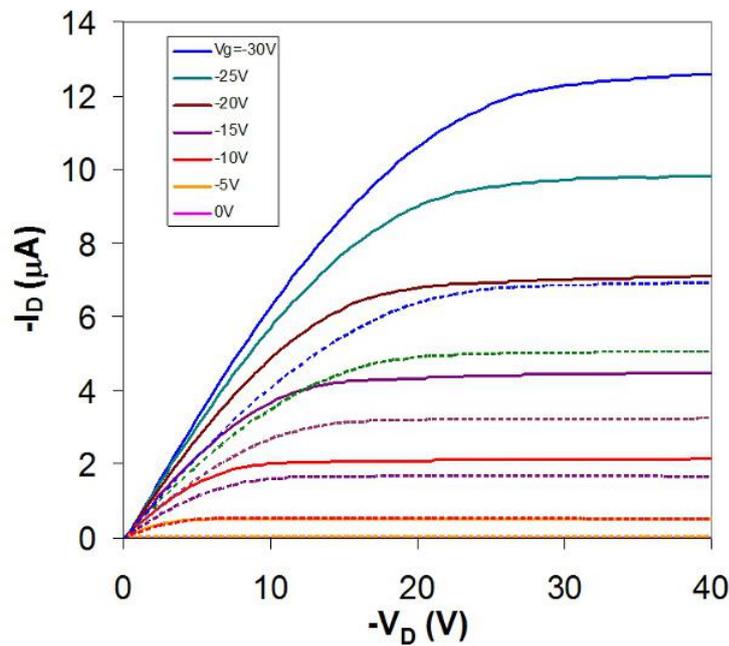


Figura 3.4 – Curvas de saída de OFET TMTESp / SiO₂ fabricado usando TMTESp-iPVN como semicondutor. A medida foi realizada a 293 K em ar (linha sólida) e vácuo (linha tracejada).

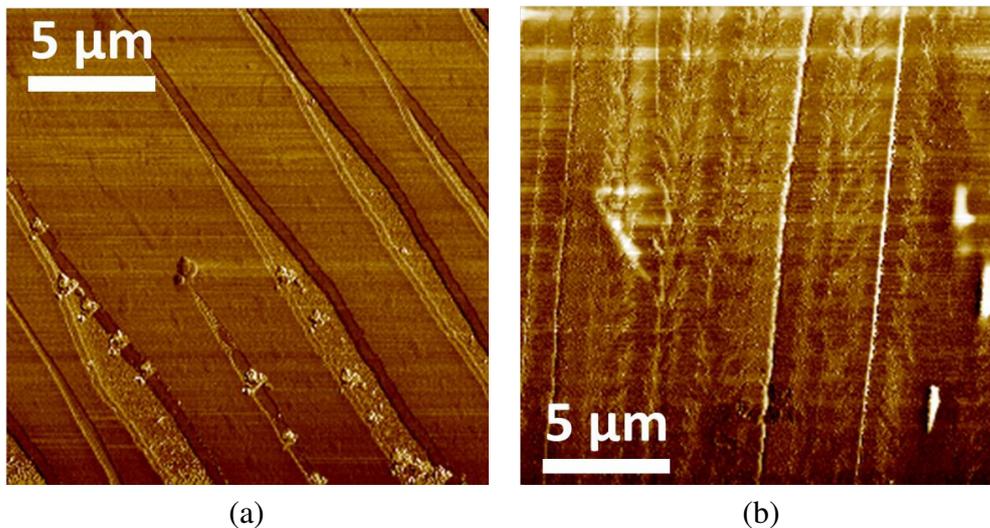


Figura 3.5 – Microscopia de força atômica dos filmes de a) TMTESp e b) TMTESp-iPVN. As imagens são de 20 μm × 20 μm. Os filmes de TMTESp apresentaram morfologia uniforme enquanto os filmes da blenda apresentaram uma separação de fase tal que as regiões cristalinas de TMTESp são separadas por paredes de iPVN (regiões mais claras).

provavelmente, ao fato que no material puro a alta condutividade do TMTESp permite condução lateral aumentando assim a perda de corrente via porta através do óxido dielétrico. Como resultado, os valores de corrente para o dispositivo em estado onde o canal não formado foram várias ordens de magnitude maiores do que no OFET usando blenda e nas mesmas condições.

Depois de várias horas em vácuo, a corrente no canal I_D foi reduzida para ambos os dispositivos em

relação aos valores de correntes medidas em ar (linhas tracejadas nas fig. 3.3 e 3.4). Vale ressaltar que a maior diferença ocorreu no OFET com material puro. Isto pode ser facilmente visto através das mobilidades de saturação calculadas para os dois transistores. A mobilidade de buracos na blenda permaneceu praticamente inalterada com valor de $\sim 0,04\text{cm}^2/\text{V.s}$ enquanto no material puro caiu de $\sim 0,3\text{cm}^2/\text{V.s}$ no ar para $\sim 0,06\text{cm}^2/\text{V.s}$ em vácuo. Esse comportamento apresentado pelos dois dispositivos sugere que o oxigênio e/ou água presente do ar agem como importantes dopantes para TMTESp conferindo um alto desempenho ao transistor usando o material puro.

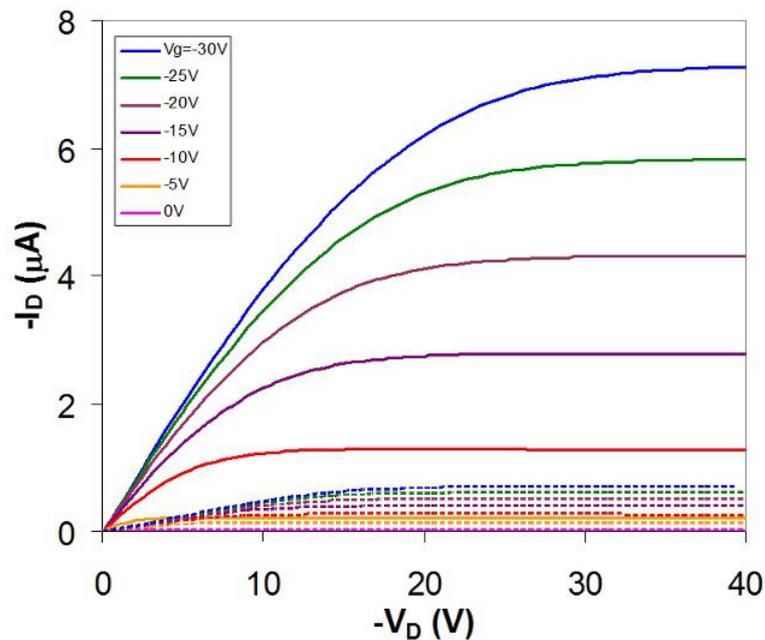


Figura 3.6 – Curvas de saída de um OFET fabricado usando TMTESp-*i*PVN (linha sólida) e TMTESp (linha tracejada). A medida foi realizada a 293K em vácuo depois de realizar várias medidas no intervalo de temperatura variando de 353K até 153K.

Foi feito um conjunto de medidas variando a temperatura de 353 K até 153 K e depois deixando as amostras aquecerem durante a noite até chegar à temperatura ambiente, quando se fez mais uma medida (figura 3.6). Uma diferença significativa no comportamento dos dois tipos de transistores foi observada. O transistor usando a blenda semicondutora recuperou completamente seu desempenho após o ciclo térmico, exceto por um pequeno desvio na voltagem de limiar (linha contínua). O transistor usando o material puro (linha tracejada) sofreu degradação permanente onde a mobilidade de saturação sendo reduzido por mais de uma ordem de grandeza ($\mu_{sat} \sim 0,003\text{cm}^2/\text{V.s}$). De fato, vários dispositivos usando o TMTESp puro falharam completamente em baixas temperaturas.

A figura 3.7 mostra que estes dispositivos permanecem com excelentes curvas características e boa saturação em todas as temperaturas usadas no experimento. Além disso, como demonstrado na figura 3.6, o desempenho dos transistores usando a blenda foi recuperado na última medida à temperatura ambiente feita após o ciclo de temperatura. Por outro lado, os transistores usando o material puro que não falharam completamente apresentaram um comportamento de diodo em 153 K com pouca ou nenhuma

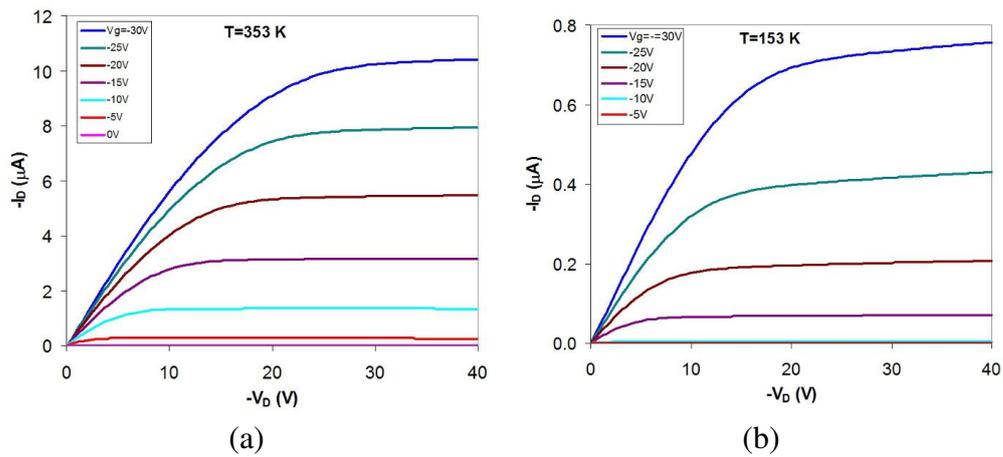


Figura 3.7 – Curvas de saída de um OFET fabricado usando blenda TMTESp-iPVN. A medida foi realizada em vácuo a (a) 353 K e (b) 153 K

dependência na voltagem de porta. Devido a esta instabilidade dos dispositivos usando o TMTESp puro, o trabalho se seguirá apenas analisando os dados obtidos para os transistores usando a blenda.

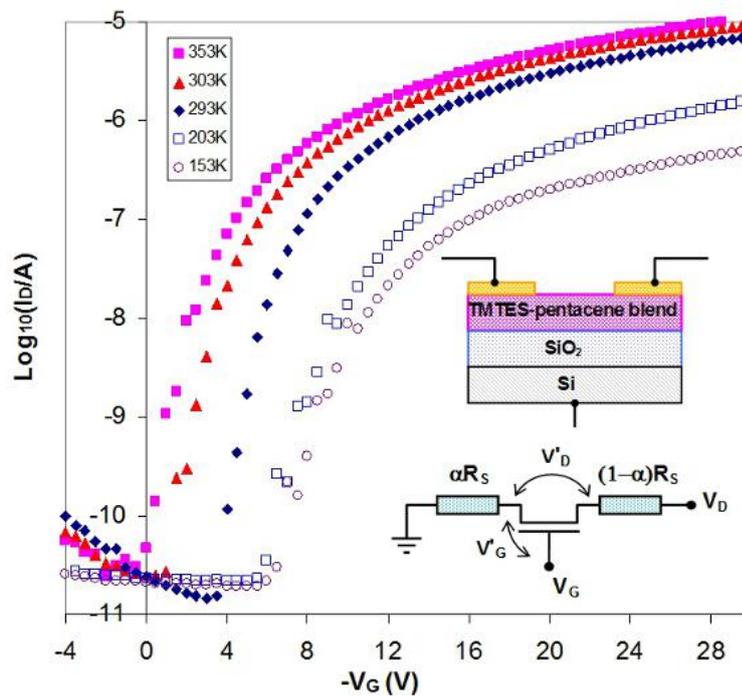


Figura 3.8 – Curvas de transferência de um OFET fabricado usando a blenda TMTESp-iPVN medido em diferentes temperaturas: 293 K, 353 K, 303 K, 203 K e 153 K. No inset, temos um diagrama representando a seção transversal do dispositivo e um circuito descrevendo as resistências parasíticas αR_S e $(1 - \alpha)R_S$ associadas com os contatos fonte e dreno, respectivamente.

As curvas de transferência obtidas em várias temperaturas para os dispositivos formados com a blenda são mostradas em um gráfico semi-log na figura 3.8. Em todos os casos, a potencial para a formação do canal pode ser facilmente observado. Assumindo que a corrente antes da condução se inicia sendo a corrente OFF e o valor máximo observado na corrente como sendo a corrente ON, a razão ON-OFF decresce de 10^6 em 353 K para 10^4 em 153 K. A dependência da mobilidade de saturação em função da voltagem de porta, μ_{sat} , calculadas usando a equação 2.4 e os dados nas curvas de transferência é mostrada na figura 3.9 (diamantes preenchidos). Neste cálculo, nós assumimos (47) que a voltagem de limiar V_T corresponde ao potencial de formação do canal. Além disso, evitamos estimar a mobilidade diretamente baseado na taxa de variação ($d\sqrt{I_D}/dV_G$) do gráfico $\sqrt{I_D}$ vs V_G (48). Acreditamos que esta abordagem só é válida em termos comparativos, desde que μ é dependente de V_G , fato comum para semicondutores orgânicos, introduzindo assim um termo, que é de antemão desconhecido. Outro aspecto do modelo usado nesta análise é que, como mostrado por Horowitz et al (49), o uso das equações padrões para OFETs ideais não é válido quando o dispositivo apresenta valores de resistência de contatos significante, outro componente geralmente presente em dispositivos orgânicos. Daí vem a necessidade do termo mobilidade efetiva, onde se descontam os efeitos de resistência de contato presente nos transistores.

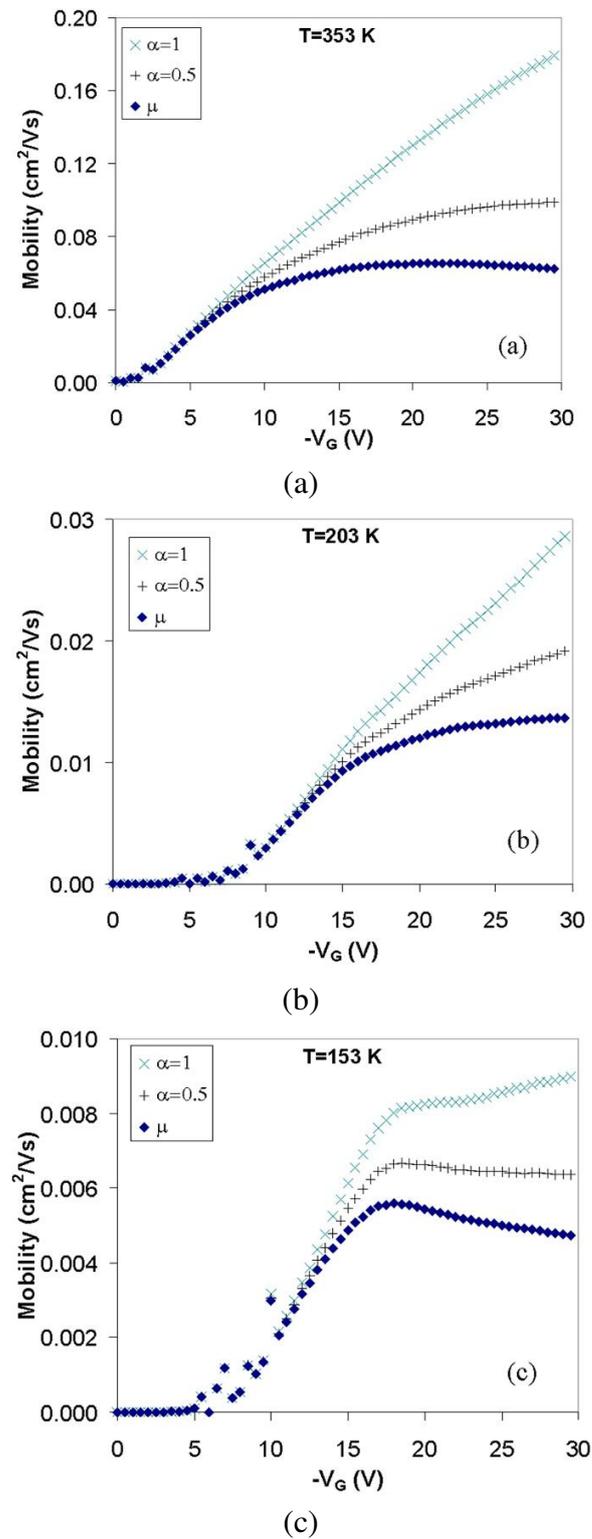


Figura 3.9 – Mobilidade efetiva (diamantes preenchidos) a (a) 353 K, (b) 203 K e (c) 153 K calculado diretamente dos dados de medida de I_D vs. V_G usando a equação 2.4. É também mostrada a mobilidade calculada usando a equação 3.7 e assumindo a presença de resistências de contato associado inteiramente com a fonte ($\alpha = 1$) e dividido igualmente entre a fonte e o dreno ($\alpha = 0,5$).

Em todas as temperaturas desde 353 K até 153 K (exceto em 203 K), a mobilidade cresceu aproximadamente em um regime linear com o potencial de porta chegando a um máximo e decrescendo levemente. Acredita-se que este comportamento está associado com a presença de resistências parasíticas discutidas na seção 3.3.

3.3 Discussão dos resultados

Algumas características interessantes surgem dos resultados mostrados na seção anterior. Em primeiro lugar, o desempenho aparentemente pobre dos dispositivos quando comparados com a literatura (25, 26) é uma consequência de dois fatores: a baixa voltagem aplicada aos dispositivos descritos aqui e uma possível degradação devido ao tempo de espera entre a confecção dos transistores e a realização das medidas. Em segundo lugar, ambos dispositivos (com material puro e blenda) tiveram melhor desempenho em ar do que em vácuo. Isto indica uma possível dopagem do semiconductor por oxigênio como já descrito na literatura para outros semicondutores orgânicos (50). A blenda parece ser menos sensível, provavelmente devido ao encapsulamento do semiconductor pelo iPVN.

Finalmente, o iPVN parece ser o responsável pela boa propriedade termo mecânica dos filmes formados pela blenda, permitindo que os transistores suportassem o ciclo térmico o qual foram submetidos, mostrando pouca perda de desempenho quando de volta à temperatura ambiente. Entretanto, a presença de um isolante como matriz para o semiconductor leva a uma diminuição na mobilidade efetiva que é atribuída parcialmente à quantidade reduzida de TMTES-pentaceno na interface óxido/blenda e parcialmente devido à presença da resistência parasíticas associadas com os contatos dreno e fonte.

A presença de resistência de contato em OFETs é amplamente discutida na literatura (47–53) e vários métodos para obtenção do valor destas resistências têm sido apresentados. Dentre eles, destaca-se o método da linha de transmissão (TLM) que usa os dados de corrente dos dispositivos para vários valores de comprimento de canal (54). Outro método bastante usado baseia-se na medida de potencial de superfície (SKPM) sobre o canal do transistor em operação (55).

Os dispositivos mostrados neste trabalho são do tipo bottom-gate top-contacts e a camada semicondutora é relativamente espessa ($\sim 100 \text{ nm}$) como resultado da técnica de deposição drop casting usada na fabricação. Desta forma, as resistências do volume da camada do semiconductor entre a fonte e o dreno e as respectivas extremidades do canal induzido podem ser significantes.

Na figura 3.10, tais resistências estão representadas por αR_S e $(1 - \alpha)R_S$ em série com a fonte e o dreno, respectivamente, com $0 \leq \alpha \leq 1$. As tensões de dreno e porta efetivas no canal agora diferem das aplicadas e a equação 2.2 para o regime linear torna-se

$$I_D = \frac{\mu_{FET} W C_{iso}}{L} \left\{ (V'_G - V_T) V'_D - \frac{V_D'^2}{2} \right\} \quad (3.1)$$

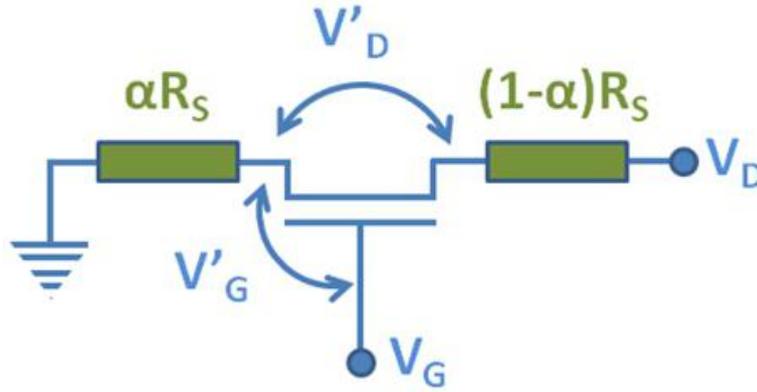


Figura 3.10 – Diagrama do circuito elétrico representado as resistências parasíticas nos contatos.

onde $V'_G = (V_G - \alpha I_D R_S)$ e $V'_D = (V_D - I_D R_S)$. Para correntes baixas, quando $I_D R_S$ e V_D são muito menores que $(V_G - V_T)$, então a equação 3.1 pode ser reduzida à forma suada por Horowitz *et al* (49) i.e.

$$I_D = \frac{\mu_{FET} W C_{iso}}{L} (V_G - V_T) (V_D - I_D R_S) \quad (3.2)$$

A resistência total em série, R_S , pode então ser calculada a partir da condutância do canal, $g_D = \partial I_D / \partial V_D$, medida a baixas voltagens: neste caso para $0 \leq V_D \leq 0,5V$. Desde que a dependência de μ em V_G não é conhecida em princípio, seguindo Horowitz *et al* (49), assumimos a forma empírica

$$\mu = \mu (V_G - V_T)^b \quad (3.3)$$

onde as constantes a e b são arbitrárias. Substituindo μ na equação 3.2, temos

$$g_D = \frac{K a (V_G - V_T)^{1+b}}{1 + R_S K a (V_G - V_T)^{1+b}} \quad (3.4)$$

onde $K = (W/L)C_{iso}$. A princípio, pode-se obter os valores de R_S e V_T através de um ajuste de mínimos quadrados com quatro parâmetros nos dados experimentais de g_D vs V_G . Desde que existe um número bastante limitado de dados em cada curva (figura 3.11), assumimos que V_T pode ser tomado como a voltagem de operação, turn-on, observada nas curvas I_D vs V_G .

Os ajustes obtidos seguindo este procedimento (linhas sólidas na figura 3.11) são excelentes quando usando os valores para V_T e R_S listado na tabela 3.2. O valor da resistência parasítica normalizada em temperatura ambiente estão dentro do intervalo $(2 - 200 K\Omega.cm)$ mostrado na literatura (48) para transistores com a estrutura top-contacts. Os valores de a e b não foram incluídos, pois não oferecem nenhuma informação adicional desde que eles servem apenas para fazer uma estimativa grosseira da mobilidade (49).

Note que os resultados mostram uma gradual mudança do valor de V_T , indo de valores positivos para valores negativos enquanto a temperatura decresce. Isto sugere um aumento da densidade de cargas positivas armadilhadas na interface isolante/semicondutor ou dentro do volume do isolante, como obser-

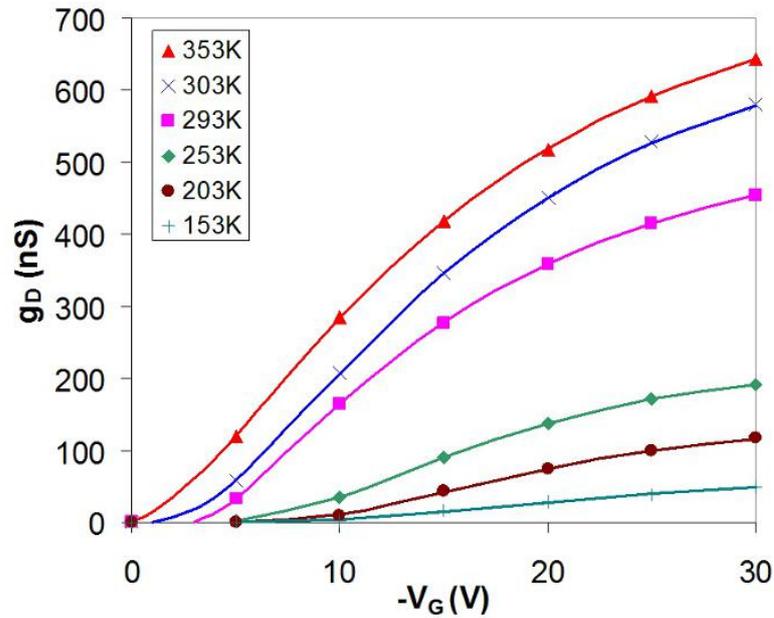


Figura 3.11 – Condutividade do canal extraído do regime linear ($0 \leq V_D \leq 0,5V$) das curvas I_D vs V_D em função da tensão de porta V_G . Os pontos são os dados experimentais enquanto as linhas sólidas são dos ajustes usando a equação 3.4. A seqüência de medida foi 293K, 353K, 303 K, 253 K, 203 K e 153 K.

Tabela 3.2 – Valores de V_T e R_S para o melhor ajuste da condutividade mostrada na figura 3.11. Para fins de comparação com a literatura, são mostrados também os valores para R_S normalizado pela largura do canal.

Parâmetro	353 K	303 K	293 K	253 K	203 K	153 K	293 K (2)
V_T (V)	0,5	-1,0	-3,0	-3,5	-5,5	-5,5	0,7
R_S ($M\Omega$)	1,17	1,30	1,60	4,10	6,28	13,20	2,10
$R_S.W$ ($M\Omega.cm$)	0,234	0,260	0,320	0,820	1,256	2,640	0,420

vado em trabalhos anteriores (56). Dentro do intervalo de temperatura usado, R_S aumenta de $1,17M\Omega$ para $13M\Omega$.

Para a segunda medida a 293 K, ou seja, depois de deixar as amostras aquecerem de 153 K até a temperatura ambiente, não foi possível fazer esta abordagem. De alguma forma, o ciclo térmico alterou algumas propriedades elétricas do material tal que o dispositivo ficou suscetível a mudanças não observáveis anteriormente. O valor de V_T , que não depende de nenhum parâmetro de operação exceto a temperatura, se deslocou de ~ 0 V quando obtido através da curva I_D vs V_D para 3,5 V quando obtido a partir da curva I_D vs V_G . Este comportamento é um indicativo que o processo de aquecimento introduz certa quantidade de elétrons armadilhadas na interface ou uma polarização dentro do isolante. Vale ressaltar também que R_S à temperatura ambiente cresceu de $1,6M\Omega$ antes do ciclo para $2,1M\Omega$ depois do ciclo, sugerindo que mudanças morfológicas devem ocorrer durante o ciclo térmico. Tais mudanças devem ser responsáveis pela completa falha dos dispositivos fabricados com o TMTESp puro, mas foram limitados pela presença do iPVN na blenda.

Um gráfico tipo Arrhenius pode ser feito usando os valores de R_S listados na tabela 3.2. Este gráfico é mostrado na figura 3.12 e os valores correspondem moderadamente bem a uma linha reta levando a uma energia de ativação de cerca 0,07 eV. Este resultado está de acordo com a literatura desde que o HOMO do TMTES-pentaceno foi estimado ser -5,19 eV abaixo do nível de vácuo (25). Levando-se em consideração a função trabalho dos contatos de ouro igual a 5,1 eV, temos que a barreira de injeção de buracos seria cerca de 0,09 eV, um valor bem próximo da energia de ativação obtida anteriormente, confirmando o método usado para obtenção dos valores de R_S e indicando que a resistência parasítica deve ser majoritariamente associada à fonte do transistor.

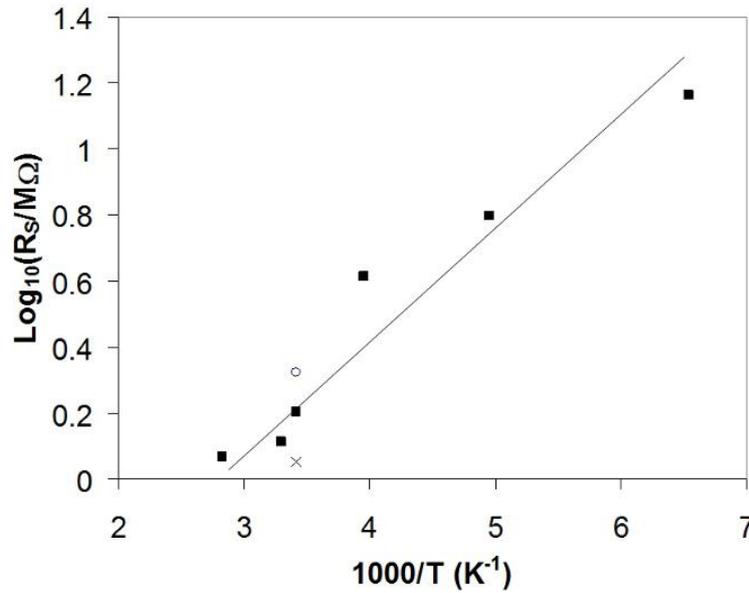


Figura 3.12 – Gráfico de Arrhenius para as resistências parasíticas R_S . Os três pontos em 293 K correspondem às medidas inicial (×) em ar e (■) em vácuo e (○) é a medida subsequente em vácuo depois do ciclo de temperaturas. O valor de energia de ativação obtido foi de $\sim 0,07$ eV.

Os valores de R_S e V_T podem agora ser combinados com o objetivo de determinar a verdadeira dependência de μ em V_G . Na presença de resistências em série, a saturação de dos transistores ocorre em

$$V'_D = V'_G - V_T \quad (3.5)$$

, ou seja,

$$V_D = (V_G - V_T) + (1 - \alpha)I_{D\ sat}R_S \quad (3.6)$$

É fácil mostrar que, desde que o transistor esteja em saturação ($I_D = I_{D\ sat}$), a mobilidade efetiva pode ser determinada através da curva I_D vs V_G usando a equação

$$\mu = \frac{2L}{WC_{iso}} \frac{I_{D\ sat}}{(V_G - V_T)^2 - 2\alpha R_S I_{D\ sat} (V_G - V_T) + \alpha^2 R_S^2 I_{D\ sat}^2} \quad (3.7)$$

O parâmetro α não é conhecido, mas é possível considerar três possíveis casos:

- (i) $\alpha = 0$: Neste caso, R_S está inteiramente associado com o dreno tal que a equação 3.7 se reduz

para a equação do dispositivo ideal a mobilidade efetiva (diamantes preenchidos na figura 3.9) será a mobilidade real de buracos no dispositivo. Esta hipótese pode ser descartada porque (a) μ decresce para altos valores de V_G e (b) isso implicaria em nenhum limite para injeção de cargas através da fonte.

- **(ii)** $\alpha = 1$: Agora, R_S é totalmente associada com a fonte tal que a aplicação da equação 3.7 nos dados de I_D vs V_G produz uma dependência quase linear da mobilidade em V_G como descrito na literatura para outros transistores orgânicos (49). O fato de que a energia de ativação obtida através dos valores de R_S em função da temperatura é bem próxima da barreira de injeção de buracos do ouro para o semiconductor serve como suporte para a afirmação de que R_S pode estar associado principalmente com a fonte. Entretanto, o crescimento monotônico com V_G parece deixar de existir em 153 K (figura 3.9), fato que aponta para uma possível limitação do modelo em baixas temperaturas.
- **(iii)** $\alpha = 0,5$: Este cenário representa a situação onde R_S é igualmente dividido entre a fonte e o dreno. Esta é uma suposição bastante razoável dada a espessura do semiconductor entre os contatos e as extremidades do canal. Usando a equação 3.7 obtemos as curvas intermediárias às duas situações anteriores mostrando certa saturação.

Uma possível limitação no modelo usado neste trabalho foi a suposição de que R_S era constante e independente de V_G . A princípio, isto pode ser justificado através dos bons resultados nos ajustes que foram obtidos (figura 3.11). Ainda, os valores de campos elétricos aplicados nos dispositivos são relativamente baixos tanto transversalmente ao semiconductor, devido aos filmes espessos (~ 100 nm), quanto longitudinalmente ao longo do canal do transistor. Nestas condições, a emissão da fonte e o transporte no volume do semiconductor entre os contatos e o canal permanecem no regime ôhmico.

3.4 Conclusões do capítulo

Foi feito um estudo detalhado do comportamento elétrico de OFETs usando TMTESp puro e uma blenda de TMTESp-iPVN em um grande intervalo de temperatura. Os dispositivos usando a blenda mostraram um bom comportamento durante todos os experimentos variando-se a temperatura de teste de 353 K até 153 K. Por outro lado, os transistores usando o semiconductor puro mostraram-se instáveis, frequentemente falhando em baixas temperaturas e mostrando características de diodo. Além disso, os dispositivos fabricados com a blenda são mais robustos, recuperando o comportamento apresentado em temperatura ambiente mesmo depois do ciclo de temperatura, embora uma diferença na voltagem de formação de canal e na resistência parasítica tenha sido observada. Acreditamos que esta é a primeira observação de uma estabilização termo-mecânica descrita na literatura para semicondutores semicristalinos através do uso de uma matriz isolante polimérica. Estimativas incorretas da mobilidade de saturação

de dispositivos baseados na blenda TMTESp-iPVN mostraram uma dependência em V_G geralmente observada com crescimento até um máximo seguindo um pequeno decréscimo com aumento da voltagem de porta. De acordo com literatura, este comportamento deve ser atribuído à presença de resistência parasítica nos contatos dos dispositivos. Dessa forma, os valores de R_S obtidos das medidas de condutividade do canal no regime linear estão relacionados com uma energia de ativação de cerca de 0,07 eV que nos leva a conclusão de que esta resistência está associada com o volume do material semicondutor entre as os contatos fonte/dreno e o canal formado. Quando corretamente calculada, levando-se em consideração o efeito das resistências parasíticas, a mobilidade efetiva nos dispositivos baseados na blenda mostra obedecer um crescimento constante e quase linear em função de V_G , dependendo do padrão de distribuição da resistência entre a fonte e o dreno. Desta forma, conclui-se que valores significativamente maiores de mobilidades devem ser obtidos em temperatura ambiente através de uma diminuição da espessura da camada semicondutora. Também foi mostrado que o oxigênio presente na atmosfera melhora o desempenho dos dispositivos provavelmente através da redução da redução das resistências parasíticas e pelo efeito de dopagem no semicondutor. Por fim, a incorporação do TMTESp em uma matriz polimérica parece contribuir para a redução de transporte lateral, fato importante na redução de interferência entre dispositivos a serem usados em circuitos eletrônicos impressos com materiais orgânicos.

4 *Transistores usando rr-P3HT como semicondutor e PMMA como isolante*

4.1 Métodos experimentais

4.1.1 Ambiente de produção em atmosfera inerte

Os OFETs *P3HT/PMMA* foram produzidos em atmosfera inerte de nitrogênio, exceto alguns procedimentos que serão declarados explicitamente. Este cuidado é necessário para evitar degradação por oxidação do *rr-P3HT* e deposição de água nos filmes finos metálicos e poliméricos. Para isso, utilizamos duas *glove-boxs* com atmosfera inerte alimentadas por cilindros nitrogênio com grau de pureza 4,6 FID ($< 5\text{ ppm}$ de O_2 e $< 3\text{ ppm}$ de H_2O). A *glove-box* #1 (Inertec, ver Fig. 4.1.a) continha o frasco original do semicondutor *rr-P3HT* e frascos com todos os solventes necessário para a preparação das soluções de *rr-P3HT* e deposição dos filmes finos via *spin-casting*. Esta *glove-box* era equipada com uma balança usada na produção das soluções de *rr-P3HT*, um placa de aquecimento e agitação magnética (*hot-plate*) onde as soluções eram deixadas sob agitação. A *glove-box* #1 também contava com um *spinner* multi-estágio com controle de velocidade e aceleração para a produção de filmes finos de *rr-P3HT* e *PMMA*. O tratamento térmico nos filmes poliméricos também era feito no *hot-plate* descrito acima. Os níveis de concentração de oxigênio e água na *glove-box* #1 foram monitoradas durante os processos e em geral foram abaixo de 100 ppm para oxigênio e água.

A *glove-box* #2 (mBraun, ver Fig. 4.1.b) foi usada para deposição dos metais *Au* e *Al* para obtenção dos contatos dreno/fonte e porta, respectivamente. A *glove-box* #2 era equipada com uma evaporadora de metais *Edwards* com controle de espessura e taxa de deposição. A taxa de evaporação tanto dos contatos dreno e fonte como do contato da porta foi em torno de $1 \text{ \AA}/s$. Todas as evaporações foram realizadas com pressão $< 2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$. Os níveis de concentração de oxigênio e água na *glove-box* #2 foram monitoradas e em geral foram abaixo de 10 ppm para oxigênio e água. Por fim, o transporte das amostras de uma *glove-box* para outra foi feito usando uma câmara de aço inox com tampa para fechamento hermético (Fig. 4.1.c), tal que os dispositivos permanecessem em atmosfera de nitrogênio mesmo durante o transporte entre as *glove-boxs*.

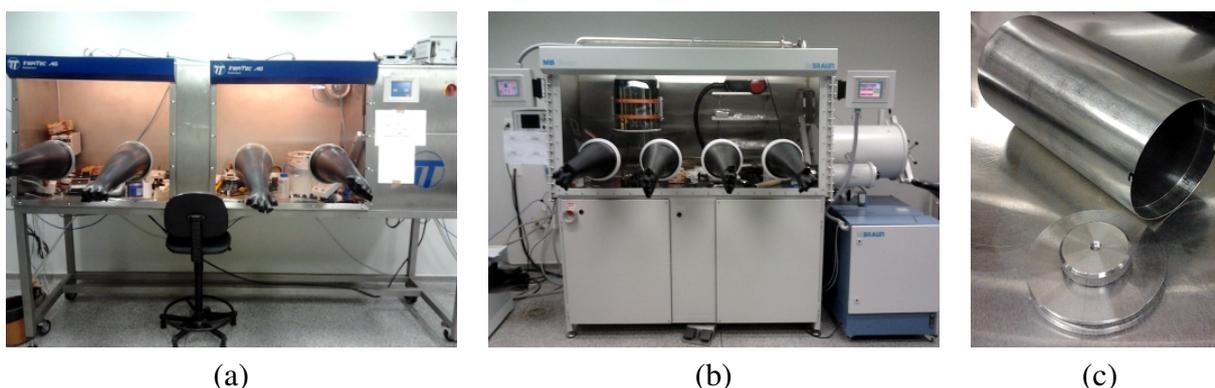


Figura 4.1 – a) Imagem da *Glove-box* #1 usada para produção de soluções de *rr-P3HT*, deposição e tratamento térmico dos filmes de *rr-P3HT* e *PMMA*. b) Imagem da *Glove-box* #2 onde a deposição dos eletrodos de *Au* e *Al* foi realizada. c) Câmara com fechamento hermético para transporte de amostras entre as *glove-boxs* #1 e #2

4.1.2 Obtenção e limpeza de substratos

Os substratos utilizados nos OFETs *P3HT/PMMA* foram padronizados em quadrados $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$. Os substratos de vidro foram obtidos por corte de lâminas de microscópio ($25\text{ mm} \times 75\text{ mm}$) em três quadrados. A limpeza dos substratos de vidros foi realizada da seguinte forma: i) as lâminas foram primeiramente lavadas em água destilada corrente e detergente neutro; ii) em uma solução de água deionizada e detergente (cerca de 4:1), as lâminas foram deixadas para aquecer à temperaturas acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos, tempo suficiente para que a solução começasse a ferver; iii) as lâminas foram lavadas mergulhando-as em água deionizada várias vezes para remoção de detergente e impurezas; iv) depois, os substratos foram levados em água deionizada ao ultrassom por 10 minutos para ajudar na remoção de detergente; v) após a remoção de detergente, os substratos foram colocados em acetona para ferver por 5 minutos e vi) em seguida, os substratos foram fervidos em isoporpanol também por 5 minutos; por fim, vii) os substratos foram secados usando um jato de nitrogênio para remoção de solvente residual. As lâminas sempre foram lavadas minutos antes de serem levadas à *glove-box* #1 ou à evaporadora da *glove-box* #2, dependendo do tipo de dispositivos que seria produzido.

4.1.3 Máscaras, porta-amostra e sistema de medidas

Os eletrodos metálicos nos OFETs *P3HT/PMMA* foram depositados por evaporação térmica de metais com o uso de máscaras de sombra mostradas na figura 4.2. Estas máscaras foram projetadas usando o *software* DWGEditor e produzidas pela empresa *Photo Etch Technology - EUA*. As máscaras foram confeccionadas usando uma liga metálica chamada *Invar*, a base de níquel e ferro, com baixo coeficiente de dilatação térmica. Essa característica da liga *Invar* a torna excelente para a utilização em máscaras de sombra para evaporação térmica de metais, e adequada para dimensões micrométricas como as dos canais de transistores. Neste trabalho, optamos por utilizar máscaras de sombra para obtenção

dos eletrodos ao invés de utilizar técnicas de fotolitografia, por questões de facilidade e versatilidade de uso. Além de oferecer um processamento mais rápido dentro das nossas instalações, máscaras de sombra permitem a fabricação de qualquer estrutura de transistor desejada. Por outro lado, a técnica de produção da máscara, de corte a laser, tem limitações quanto à dimensão e com ela dificilmente se obtém canais inferiores a $50\mu\text{m}$.

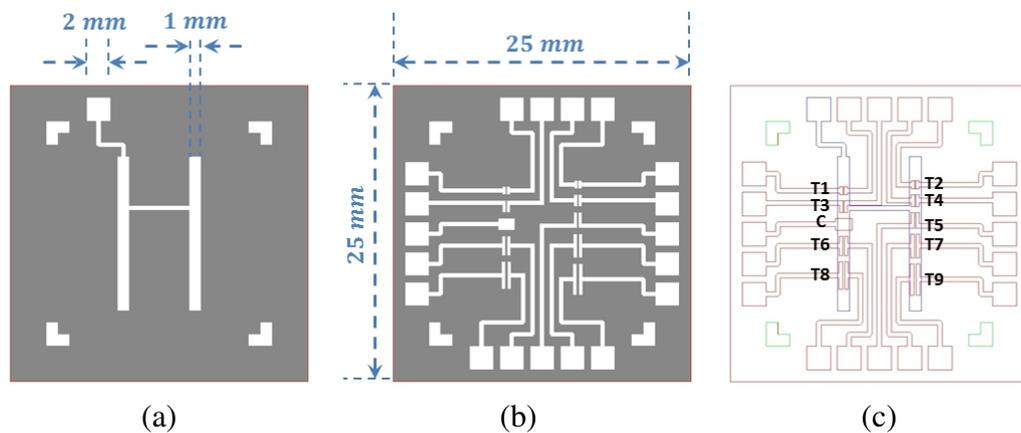


Figura 4.2 – Máscara de sombra para fabricação dos OFETs P3HT/PMMA. a) Máscara para deposição da porta, comum para todos os dispositivos na amostra. b) Máscara para deposição do dreno e fonte contendo nove transistores com W e L listados na tabela 4.1. Além dos transistores, temos um contato para um sistema tipo capacitor. c) Ilustração da superposição das máscaras e indicação dos nomes dos dispositivos.

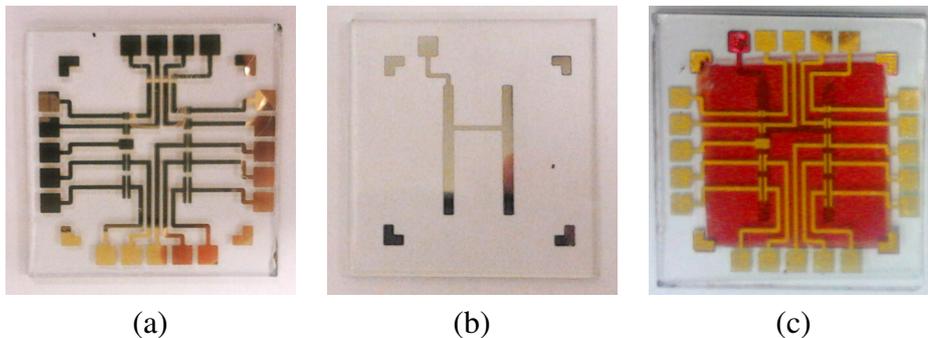
Na Figura 4.2 podemos ver os diagramas das máscaras de sombra produzidas. A máscara de porta utilizada em todos os OFETs P3HT/PMMA foram iguais à mostrada na figura 4.2.a. Por outro lado, a máscara dos contatos dreno e fonte foi produzida em duas versões: a versão **1** tem contatos dreno e fonte com razão $W/L = 13$ e a versão **2** tem razão $W/L = 20$. Para cada amostra feita e apresentada nesta tese será discriminado qual a razão W/L da máscara utilizada. Cada amostra contém 9 transistores e um capacitor. Para reduzir a corrente de fuga, cada transistor tem seu par de contatos dreno e fonte independente dos outros transistores. As dimensões dos contatos dreno e fonte para cada transistor nas duas versões são mostrados na tabela 4.1.

Os procedimentos de evaporação térmica foram feitos em pressão de $\sim 1 \times 10^{-6}$ mbar. O tempo necessário para a evaporadora alcançar este estado de vácuo é em torno de uma hora. As evaporações, ambos de Au e Al, foram feitas sempre à taxa menor que $5 \text{ \AA}/\text{s}$. A espessura dos contatos dreno e fonte sempre foram iguais a 50 nm enquanto a espessura da porta foi fixada em 70 nm . Após todos os passos citados na tabela 4.3, os dispositivos eram armazenados na *Glove-box* #2 protegido de umidade, oxigênio e luz, até o momento da medida.

Na figura 4.3.a, mostramos uma imagem dos contatos dreno e fonte de ouro depositados via evaporação térmica sobre um substrato de vidro de $(25\text{mm} \times 25\text{mm})$. De forma semelhante, a figura 4.3.b apresenta um substrato de vidro com uma camada de alumínio evaporada para formação da porta. Em cada canto

Tabela 4.1 – Características dos dispositivos mostrados na figura 4.2.c (razão $W/L = 13,33$)

OFET	Versão 1 ($W/L = 13$)		Versão 2 ($W/L = 20$)	
	W (mm)	L(μm)	W (mm)	L(μm)
T1	0,66	50	1	50
T2	0,66	50	1	50
T3	1,00	75	1	50
T4	1,00	75	2	100
T5	1,33	100	2	100
T6	1,66	125	3	150
T7	2,00	150	3	150
T8	2,33	175	4	200
T9	2,66	200	4	200
Capacitor	Área (cm^2)			
C	1×10^{-2}			

**Figura 4.3** – Fotografia dos substratos de vidro após a evaporação dos contatos a) dreno e fonte de Au e b) da porta de Al.

existe um marcador que serve de guia para alinhamento manual das máscaras. Nas figuras 4.3.a e 4.3.b, chama-se atenção para os terminais quadrados ($2mm \times 2mm$) no final de cada contato dreno, fonte ou porta (20 no total). Esses terminais foram usados para conexão com o porta-amostra. Para as medidas elétricas, as conexões nesses terminais eram feitas via pontas amortecidas de ouro. A montagem do porta-amostra pode ser vista nas figuras 4.4.a e 4.4.b, onde temos em a) o conjunto com a parte superior de teflon servindo de suporte para as pontas de ouro e a parte inferior de alumínio servindo de base condutora de calor para as medidas variando a temperatura. Em b) temos a visão interna mostrando a extremidade das pontas de ouro que entram em contato com os terminais da amostra

As medidas elétricas DC para obtenção das curvas de saída e de transferência para caracterização dos OFETs foram obtidas usando dois eletrômetros *Keithley*. Um eletrômetro *Keithley 238* foi utilizado como fonte de potencial para o dreno (V_D) e medidor de corrente (I_D). Outro eletrômetro *Keithley 237* foi utilizado para aplicação do potencial de porta (V_G) (ver Figura 4.5). As curvas de saída foram padronizadas usando o intervalo de potencial para V_D com uma varredura a partir de +10 V até -80 V com passo de 2 V. Esta varredura foi repetida para diferentes valores de V_G que assumia valores de 0 V, -10 V,

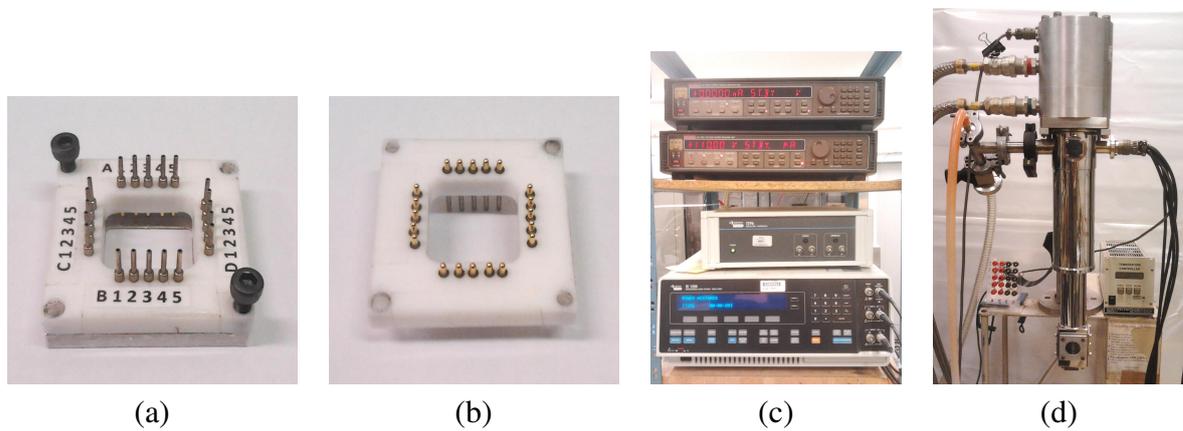


Figura 4.4 – a) Fotografia do conjunto do porta-amostra usado para os transistores produzidos com as máscaras da figura 4.2. b) Visão interna do porta-amostra onde pode-se ver as extremidades das pontas de ouro. c) Instrumentos para medidas elétricas AC e DC. De cima pra baixo: Eletrômetro Keithley 238, Eletrômetro Keithley 237, Interface dielétrica Solartron 1296 e Impedanciômetro Solartron 1260. d) Criostato Janis

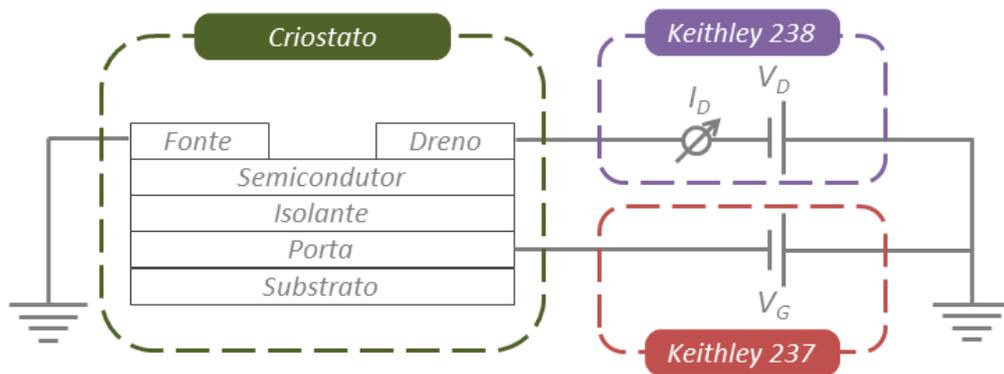


Figura 4.5 – Esquema do sistema de medidas DC usando os eletrômetros Keithley para obtenção das curvas de saída e transferência.

-20 V, -30 V e -40 V. As curvas de transferência foram obtidas através de varredura de V_G indo de +40 V até -80 V e voltando de -80 V até +40 V com passo de 1 V. Estas curvas foram obtidas para 3 diferentes valores de V_D (0 V, -40 V e -80 V). Devido à problemas com eletrômetro *Keithley 237*, não foi possível se obter as medidas de corrente de fuga diretamente. Por outro lado, as curvas de transferência para $V_D = 0$ V podem nos dar uma medida qualitativa da corrente de fuga no dispositivo.

As medidas de capacitância do dielétrico foram realizadas no capacitor de área igual a 1 mm^2 disponível nas amostras. Para a obtenção da capacitância foi utilizado um impedanciômetro *Solartron 1260* conectado a uma interface dielétrica *Solartron 1296* (ver Figura 4.6). Todas as medidas foram realizadas em um criostato *Janis* (Figura 4.4.d) onde as amostras eram mantidas em ambiente evacuado durante todas as medidas, exceto quando explicitamente anunciado. O criostato permitia a realização de medidas em um intervalo de temperatura de 150 K a 330 K. Como procedimento padrão, todas as amostras foram deixadas em vácuo por no mínimo uma hora antes do início das medidas. Neste intervalo de tempo em

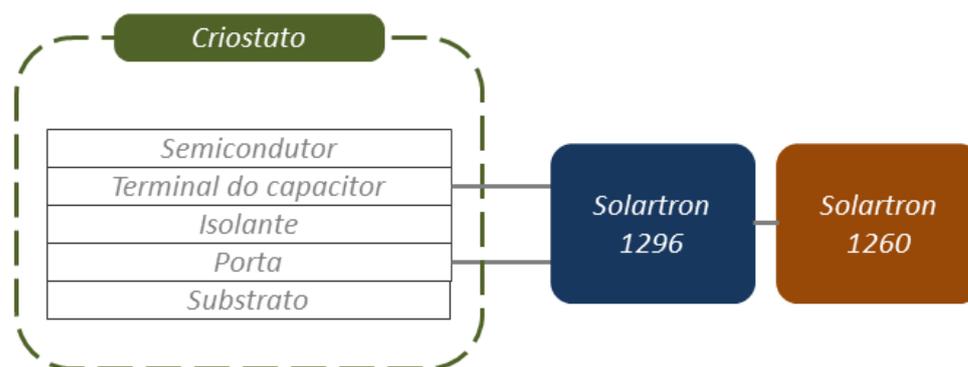


Figura 4.6 – Esquema do sistema de medidas AC usando o impedanciômetro Solartron para obtenção da capacitância da camada isolante.

vácuo, a amostra era aquecida a 330 K por 30 min e deixada esfriar à temperatura ambiente. Só então as medidas eram iniciadas. Este procedimento foi realizado em uma tentativa de padronizar as medidas e remover eventuais solventes e água adsorvida na amostra durante o procedimento de limpeza dos terminais para contato elétrico.

4.1.4 Soluções e filmes de *rr-P3HT* e PMMA

Para a fabricação de dispositivos poliméricos de multicamadas é necessário que haja uma compatibilidade em termos de solventes de cada camada, isto é, uma camada subsequente não pode ser feita a base de um solvente que dissolva a camada inferior. Quando esta condição é respeitada, dizemos que os solventes usados nas soluções são *ortogonais*. Sendo assim, a escolha dos solventes para a produção de filmes finos para transistores é um passo muito importante durante o processamento dos dispositivos. Nesta seção, apresentaremos alguns solventes para preparação de soluções dos polímeros semicondutores e isolantes utilizados nos OFETs *P3HT/PMMA* (ver Figura 4.7). Por questão de organização, nesta seção serão apenas apresentados as linhas gerais de preparação das soluções enquanto os detalhes como concentração e modo de uso serão apresentados quando necessário.

O semicondutor polimérico *rr-P3HT* (Sigma-Aldrich) foi mantido em atmosfera inerte na *glove-box* #1, desde a abertura do frasco e durante toda sua utilização. Este procedimento foi realizado para minimizar os efeitos de oxidação causados pela atmosfera ambiente. Diferentes solventes foram usados, dependendo da estrutura utilizada para fabricar o transistor. A tabela 4.2 mostra um quadro resumo dos solventes utilizados para cada situação apresentada nesta tese.

No caso das soluções de *rr-P3HT*, todos os procedimentos foram realizados dentro da atmosfera inerte da *glove-box* #1. Após feita a pesagem da massa de polímero necessária para preparar a solução, o solvente escolhido era adicionado tal que a concentração desejada fosse obtida. A mistura era posta em agitação em temperatura ambiente até o momento da utilização. Apenas a solução *rr-P3HT/CHCl₃* apresentou coloração típica de completa dissolução em temperatura ambiente. Os outros solventes apre-

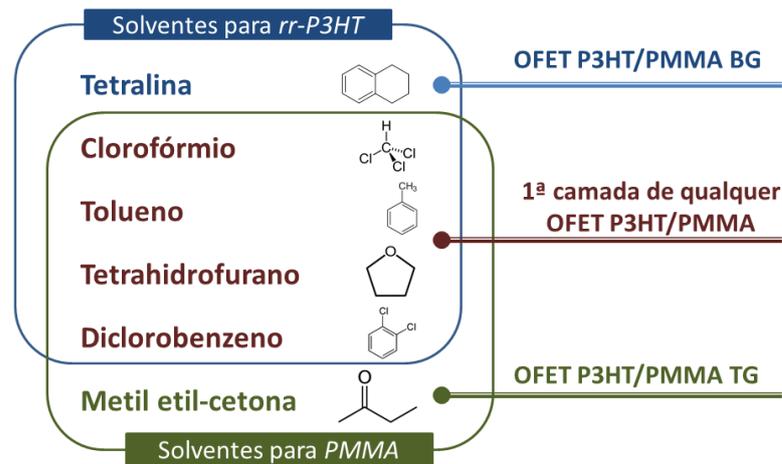


Figura 4.7 – Solventes usados para *rr-P3HT* e *PMMA*.

Tabela 4.2 – Lista de solventes utilizados para preparação das soluções de *rr-P3HT*. Também é mostrado a temperatura de ebulição bem como o tipo de OFET produzido com cada solvente

Solvente	Ponto de ebulição (°C)	Tipo
Clorofórmio ($CHCl_3$)	61,2	TG
Tetrahidrofurano (THF)	66,0	TG
Tolueno (TOL)	110,6	TG
Diclorobenzeno (DCB)	180,5	TG
Tetralina (TTL)	206 - 208	TG e BG

sentaram aspecto turvo à temperatura ambiente devido provavelmente à formação de fibras de *rr-P3HT*. Devido a isso, antes do uso, as soluções de *rr-P3HT* em *THF*, *TOL*, *DCB* e *TTL* eram sempre deixadas em agitação por 5 min à 60 °C para o *THF* e à 90 °C para o *TOL*, *DCB* e *TTL*. Após esse período, as soluções assumiam a coloração parecida com a da solução *rr-P3HT/CHCl₃* e permaneciam neste estado por cerca de uma hora, tempo suficiente para deixar a solução esfriar novamente para temperatura ambiente e serem usadas para formação dos filmes.

Para a produção de OFETs com estruturas do tipo TG, qualquer um dos solventes acima citados podem ser usados para o *rr-P3HT*. Por outro lado, o solvente para o *PMMA* deve ser escolhido cuidadosamente respeitando o critério de ortogonalidade para multicamadas. Um solvente para o *PMMA* que não dissolve o *rr-P3HT* é o metil-etil cetona (*MEK*). As soluções de *PMMA* em *MEK* permitem a construção de transistores do tipo TG. As soluções de *PMMA* foram feitas fora da *glove-box* #1, ou seja, a pesagem e adição de solvente foram feitas em atmosfera ambiente. Esse procedimento foi feito devido à grande dificuldade de se obter uma medida precisa da massa do polímero que foi comprado originalmente em pó. Além disso, o *PMMA* não sofre degradação por oxidação. Após a mistura ser feita fora da *glove-box* #1, o frasco contendo a solução era levado para o ambiente inerte onde ficava em agitação à temperatura ambiente por cerca de 24 horas até o momento da utilização.

Já os transistores do tipo BG merecem atenção especial pois devemos escolher o solvente para o *rr-P3HT* tal que ele não dissolva o *PMMA*. Para facilitar a busca por tal solvente, que não é descrito na

literatura, utilizamos a teoria de parâmetros de solubilidade de Hanssen, brevemente descrita na seção 2.3. A teoria dos parâmetros de solubilidade apresentou um possível solvente para a combinação *rr-P3HT* sobre *PMMA*. O solvente indicado foi a *TTL*, listado na tabela 4.2. Em estruturas do tipo BG, qualquer solvente do *PMMA* pode ser usado já que está será a primeira camada a ser depositada. Escolhemos *TOL* para a dissolução do *PMMA* nas estruturas BG.

Os filmes de *rr-P3HT* e *PMMA* foram produzidos usando um *spinner* dentro da *glove-box* #1. De forma geral, a concentração das soluções e as velocidades de rotação no *spinner* foram escolhidas para manter os filmes de *PMMA* com espessura em torno de 600 nm e para os filmes de *rr-P3HT* a espessura variou de 100 nm a 150 nm. Em cada caso será descrito os valores de concentração e parâmetros de rotação. Após os filmes serem produzidos, eles eram levados imediatamente para a placa aquecedora a fim de serem expostas ao tratamento térmico escolhido. Após o tempo determinado, a amostra era imediatamente retirada do aquecedor e deixada esfriar até a temperatura ambiente antes que o próximo procedimento fosse realizado. Os valores de temperatura e tempo de tratamento para as diferentes camadas foram objeto de estudo nesta tese e serão descritos em seções a seguir.

Por questão de organização apresentamos de forma esquemática as etapas de produção de cada arquitetura e do procedimento de limpeza dos terminais após os dispositivos estarem prontos. Vale ressaltar que as soluções necessárias foram produzidas com cerca de 24 horas de antecedência e os substratos foram limpos imediatamente antes do início dos procedimentos listados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Passos para obtenção das diferentes arquiteturas dos OFETs P3HT/PMMA

Etapa #	Descrição	Ambiente
<i>Top-Gate Bottom-Contacts</i>		
1	Evaporação do dreno e fonte	<i>Glove-box</i> #2
2	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
3	Deposição do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
4	Tratamento térmico do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
5	Deposição do isolante	<i>Glove-box</i> #1
6	Tratamento térmico do isolante	<i>Glove-box</i> #1
7	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
8	Evaporação da porta	<i>Glove-box</i> #2
<i>Top-Gate Top-Contacts</i>		
1	Deposição do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
2	Tratamento térmico do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
3	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
4	Evaporação do dreno e fonte	<i>Glove-box</i> #2
5	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
6	Deposição do isolante	<i>Glove-box</i> #1
7	Tratamento térmico do isolante	<i>Glove-box</i> #1
8	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
9	Evaporação da porta	<i>Glove-box</i> #2
<i>Bottom-Gate Bottom-Contacts</i>		
1	Evaporação da porta	<i>Glove-box</i> #2
2	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
3	Deposição do isolante	<i>Glove-box</i> #1
4	Tratamento térmico do isolante	<i>Glove-box</i> #1
5	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
6	Evaporação do dreno e fonte	<i>Glove-box</i> #2
7	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
8	Deposição do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
9	Tratamento térmico do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
<i>Bottom-Gate Top-Contacts</i>		
1	Evaporação da porta	<i>Glove-box</i> #2
2	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
3	Deposição do isolante	<i>Glove-box</i> #1
4	Tratamento térmico do isolante	<i>Glove-box</i> #1
5	Deposição do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
6	Tratamento térmico do semicondutor	<i>Glove-box</i> #1
7	Transporte entre <i>Glove-boxes</i>	Câmara de troca
8	Evaporação do dreno e fonte	<i>Glove-box</i> #2

Para facilitar a conexão entre os terminais da amostra e as pontas do porta-amostra, fez-se necessário o processo de limpeza das camadas poliméricas usando um solvente que dissolvesse as duas camadas. No caso dos OFETs *P3HT/PMMA*, o clorofórmio poderia ser usado. Na figura 4.8 é apresentado os passos para a limpeza dos terminais.

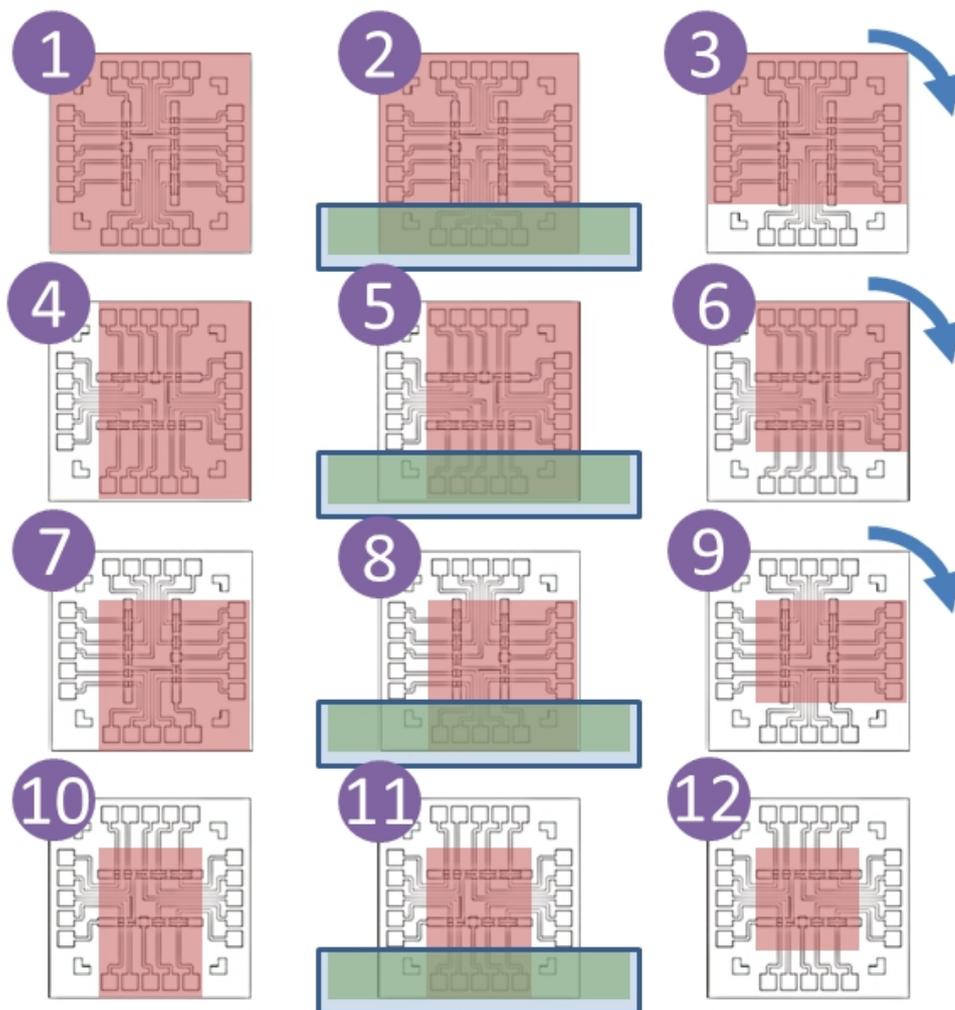


Figura 4.8 – Etapas de limpeza dos terminais na amostra finalizada.

4.1.5 Caracterização morfológica e termo-mecânica dinâmica do *rr-P3HT* e *PMMA*

Todas as medidas de espessura citadas nesta tese foram obtidas usando um perfilômetro *Dektak 150* da *Veeco*. As medidas foram feitas em filmes produzidos nas condições semelhantes as de fabricação dos OFETs e ocasionalmente eram feitas medidas de certificação das espessuras nos dispositivos após as caracterizações elétricas serem feitas. As medidas eram realizadas em filmes produzidos em diversas condições de concentração e parâmetros de rotação no *spinner* para obtenção da espessura desejada. Em cada substrato eram feitas no mínimo quatro medidas em posições diferentes para que a uniformidade

fosse garantida. A medida de espessura em filmes finos no perfilômetro é um procedimento destrutivo, obtida mediante uma varredura de perfil na borda de um risco feito usando uma ponta metálica apropriada. No caso das amostras de transistores do tipo TG, foi possível determinar diretamente os valores de espessuras das camadas de *rr-P3HT* e *PMMA* na dupla camada devido ao fato de que durante a obtenção do risco, o filme de *PMMA* apresentava uma fratura ou rasgo que se destacava da camada inferior de *rr-P3HT*. Nas amostras do tipo BG, a medida foi feita indiretamente via subtração do valor da camada de *PMMA*, que foi medida previamente sem camada superior de *rr-P3HT*.

Para comparar o efeito dos diferentes solventes nas propriedades morfológicas do *rr-P3HT*, foram feitos filmes usando cinco diferentes solventes: *CHCl₃*, *THF*, *TOL*, *DCB* e *TTL*. Na tabela 4.4 apresentamos a concentração das soluções e os parâmetros de rotação no *spinner* usado para obtenção dos filmes.

Tabela 4.4 – Lista de solventes utilizados para preparação das soluções de *rr-P3HT* contendo a concentração da solução e os parâmetros de rotação no *spinner*

Solvente	Concentração (mg/mL)	Parâmetros do <i>spinner</i>
<i>CHCl₃</i>	10	7000 rpm / 1 min
<i>THF</i>	10	7000 rpm / 1 min
<i>TOL</i>	10	4000 rpm / 1 min
<i>DCB</i>	20	500 rpm / 1 min + 3000 / 1 min
<i>TTL</i>	20	500 rpm / 2 min + 2000 / 2 min

A Figura 4.9 apresenta as imagens de microscopia ótica obtidas usando o perfilômetro durante as medidas de espessura. Observa-se a presença de estrias nos filmes produzidos com *CHCl₃* e *THF*, que são solventes de temperatura de ebulição relativamente baixa. Os cortes nas imagens são os riscos usados para obtenção dos perfis necessários para a realização das medidas de espessura.

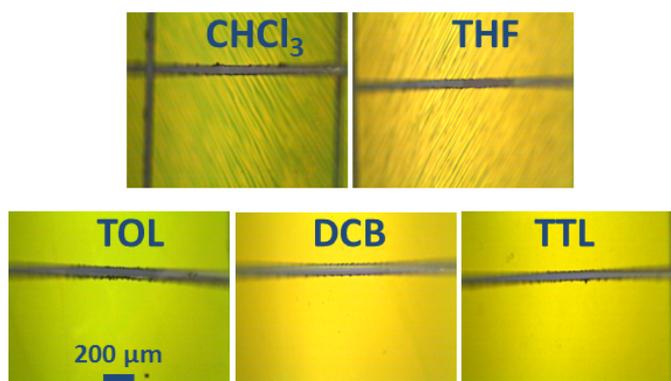


Figura 4.9 – Imagens de microscopia ótica obtidas usando a câmera do perfilômetro durante as medidas de espessura dos filmes de *rr-P3HT*. Pode ser observado os riscos produzidos sobre os filmes para a formação do perfil para medida de espessura.

Imagens de microscopia de força atômica nos filmes de *rr-P3HT* foram obtidas usando um *AFM Nanoscope 3A Multimode* da *Digital Instrument* no modo de contato intermitente. Foram realizadas

varreduras de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ usando uma agulha de silício vibrando a 330 KHz. A Figura 4.10 mostra as imagens de AFM nos filmes de *rr-P3HT* produzidos via *spincasting* nas mesmas condições mostradas na tabela 4.4. Podemos ver a presença de aglomerados nas imagens dos filmes produzidos usando CHCl_3 , *THF* e *TOL*.

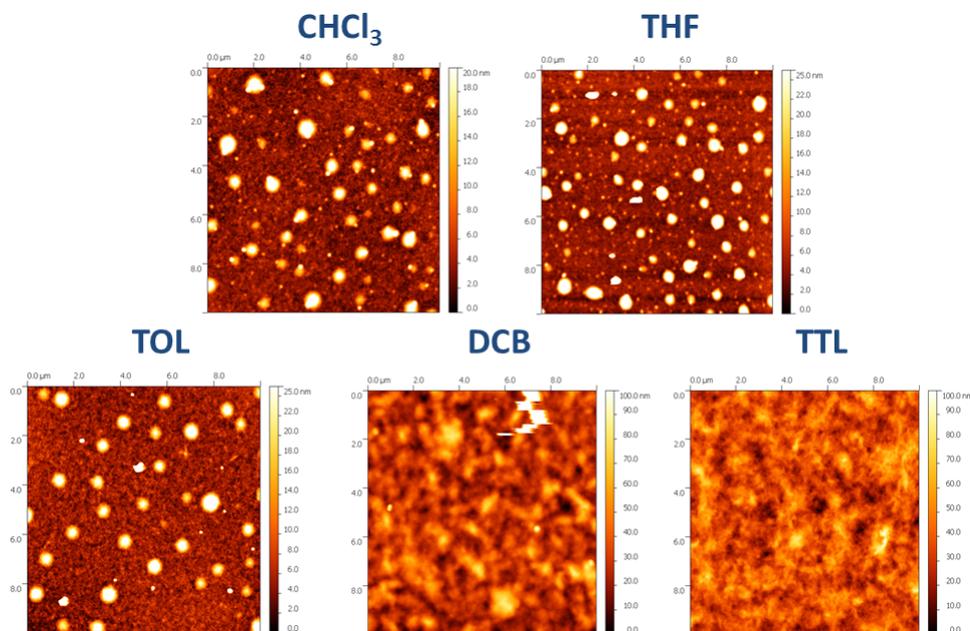


Figura 4.10 – Imagens de AFM dos filmes de *rr-P3HT* para os diferentes solventes utilizados. A imagem foi feita em uma área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$.

A análise termo-mecânica dinâmica no *PMMA* e *rr-P3HT* foi feita usando um *DMA 242C* da *Netzsch*. As medidas foram realizadas usando a técnica *material pocket*, onde os polímeros, na forma de pó, foram depositados entre duas placas de aço inox e então submetidos aos testes de *stress* mecânico em várias temperaturas. O modo *single cantilever* foi usado para obter medidas de $\tan \delta$ em 1 Hz e 10 Hz para o intervalo de temperatura de $-50\ ^\circ\text{C}$ a $200\ ^\circ\text{C}$ para o *PMMA* e de $-130\ ^\circ\text{C}$ a $200\ ^\circ\text{C}$ para o *rr-P3HT*.

A Figura 4.11 mostra os resultados de $\tan \delta$ em função da temperatura para quatro amostras iguais de *PMMA*. O pico apresentado em todas as quatro amostras em torno de $140\ ^\circ\text{C}$ sugere que a T_G do *PMMA* utilizado seja à esta temperatura. É importante ressaltar que são apresentadas quatro amostras diferentes devido à região em torno de $60\ ^\circ\text{C}$ apresentar uma certa não reprodutibilidade nas medidas em amostras iguais de *PMMA*. Pode-se ver a presença bem definida de um pico na amostra #4, enquanto nas amostras #2 e #3 temos um pico menos pronunciado. Já na amostra #1 não temos nenhum sinal de relaxação em torno de $60\ ^\circ\text{C}$. A implicação destas observações na fabricação dos OFETs serão discutidas na seção 4.4.

Também foi realizadas medidas de DMA em amostras de *rr-P3HT* em pó. As curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para o *rr-P3HT* são mostradas na Figura 4.12. As curvas de $\tan \delta$ não apresentam picos bem definidos mas mostram uma mudança que indica um processo de relaxação entre 0 e $40\ ^\circ\text{C}$.

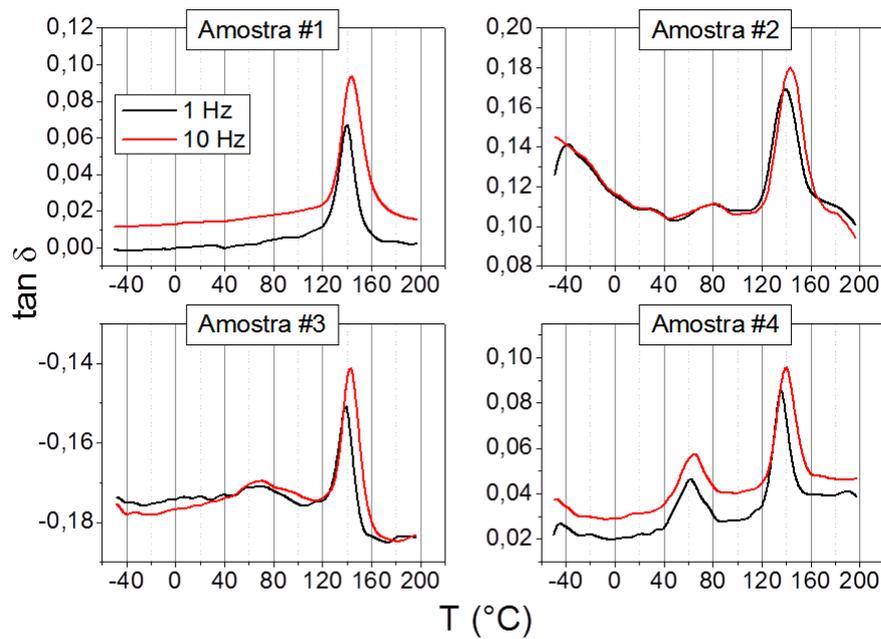


Figura 4.11 – Curvas de $\tan \delta$ do PMMA em função da temperatura para 1 e 10 Hz

Esta relaxação pode deve ser relacionada à T_G do *rr-P3HT*(33, 57).

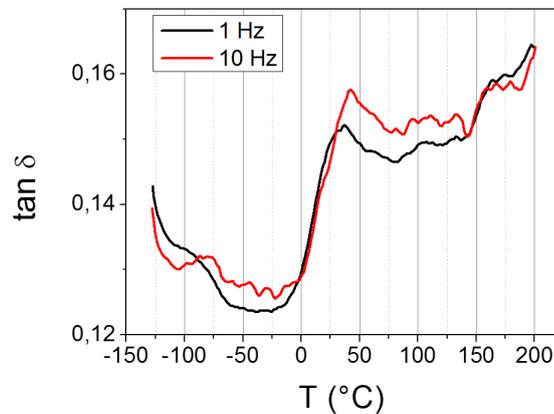


Figura 4.12 – Curvas de $\tan \delta$ do *rr-P3HT* em função da temperatura para 1 e 10 Hz

4.2 Caracterização dos OFETs *Top-gate* P3HT/PMMA

Nesta seção apresentaremos as curvas de saída e de transferência para os transistores do tipo TG usando *rr-P3HT* como semicondutor e *PMMA* como isolante. Os OFETs foram fabricados em lâminas de vidro preparadas como descrito na seção 4.1.2. Foi estudado a influência do tempo de tratamento térmico e do solvente da camada semicondutora. Em todas as amostras desta seção, os parâmetros de fabricação para a camada isolante de *PMMA* foram mantidos constantes. Os filmes da camada isolante foram

produzidos usando uma solução de *PMMA* dissolvido em *MEK* em uma concentração de 40 mg/mL e o volume necessário para deposição via *spincasting* foi 500 μL . A velocidade de rotação foi de 1000 rpm por 1 minuto, parâmetros ajustados para obtenção de filmes de cerca de 600 nm \pm 20 nm. Em todas as amostras desta seção, os filmes de *PMMA* foram tratados termicamente a 60 °C por 5 minutos. Nesta seção utilizamos a máscara versão 1 para deposição dos contatos dreno e fonte.

Por questão de organização, esta seção, bem como a seção 4.3, se limitará a apresentar os resultados das curvas de saída e transferência dos OFETs sem nenhum tratamento ou comparação. As comparações e tratamento de dados serão feitas na seção 4.5. As subseções 4.2.1 e 4.2.2 apresentam os detalhes de cada experimento e ao final serão apresentados todos os gráficos, uma amostra por página. As curvas de saída são apresentadas com saturação se dando no terceiro quadrante devido aos valores de corrente e potencial serem negativos para esse regime em transistores a base de semicondutores do tipo-p. As curvas de transferência são apresentadas em escala semilogarítmica para evidenciar os diferentes estados *ON* e *OFF*. A indicação de absoluto ou negativo da corrente no eixo das ordenadas dos gráficos de transferência foram omitidos.

Devido a problemas durante o processo de evaporação, em geral os transistores de comprimento de canal 50 μm^* apresentaram condutividade muito alta ou mesmo curto-circuito. Esses transistores não serão apresentados em nenhuma das seções. Para cada amostra, serão apresentados no mínimo três e no máximo seis transistores. Esta variação na quantidade de dispositivos funcionando no mesmo substrato tem origem em problemas de processamento que podem surgir em diversas etapas do processamento, desde a não uniformidade dos filmes a danos nos contatos elétricos. Em uma tentativa de garantir uma certa reprodutibilidade, todos os experimentos foram executados pelo menos duas vezes e foi definido a quantidade mínima de transistores funcionando em uma amostra igual a três. Este procedimento foi mantido durante todos os experimentos.

4.2.1 Variação do tempo de tratamento térmico da camada semicondutora

Apresentamos resultados de transistores do tipo TGBC. Como ponto de partida, escolhemos variar o tempo de tratamento térmico usado para a camada de *rr-P3HT*. A temperatura de tratamento térmico foi mantida em 90 °C enquanto o tempo de tratamento foi variado assumindo valores iguais a 0, 3, 8 e 15 minutos para quatro amostras diferentes (ver Tabela 4.5). Os filmes de *rr-P3HT* foram obtidos usando uma solução de *rr-P3HT* dissolvido em *CHCl₃* em uma concentração de 10 mg/mL. O volume de solução usado para cobrir completamente os substratos de vidro contendo os contatos dreno e fonte foi de 250 μL . Os filmes foram obtidos via *spincasting* a uma velocidade de 7000 rpm por 1 minuto. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16.

* T1 e T2 na máscara versão 1 e T1, T2 e T3 na máscara versão 2

Tabela 4.5 – Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.2.1

OFET	Tipo	rr-P3HT		PMMA		W/L	Figura
		Solvente	Trat. térmico	Solvente	Trat. térmico		
3	TGBC	<i>CHCl₃</i>	S/ T.T.	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.13
4	TGBC	<i>CHCl₃</i>	90 °C / 3 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.14
5	TGBC	<i>CHCl₃</i>	90 °C / 8 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.15
6	TGBC	<i>CHCl₃</i>	90 °C / 15 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.16

4.2.2 Variação do solvente da camada semicondutora

Com o objetivo de identificar o melhor solvente para *rr-P3HT*, realizamos experimentos com diferentes solventes para o semicondutor. Os solventes utilizados foram *CHCl₃*, THF, TOL, DCB e TTL. A escolha dos solventes foi feita baseada na tentativa de obter solventes que tivessem temperatura de ebulição variando da mais baixa (61 °C para o *CHCl₃*) até a mais alta (208 °C para a TTL, que será usada nos transistores do tipo BG). Na Tabela 4.4 foram apresentados os detalhes para a obtenção dos filmes usando os diferentes solventes. A temperatura de tratamento térmico escolhida foi mantida de 90 °C por 15 min para todas as amostras (ver Tabela 4.6). O volume de solução usado para cobrir completamente os substratos de vidro contendo os contatos dreno e fonte foi de 250 μ L.

Os resultados da caracterização elétrica dos OFETs produzidos usando os diferentes solventes para o *rr-P3HT* são mostrados nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21.

Tabela 4.6 – Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.2.2

OFET	Tipo	rr-P3HT		PMMA		W/L	Figura
		Solvente	Trat. térmico	Solvente	Trat. térmico		
7	TGBC	<i>CHCl₃</i>	90 °C / 15 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.17
8	TGBC	<i>THF</i>	90 °C / 15 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.18
9	TGBC	<i>TOL</i>	90 °C / 15 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.19
10	TGBC	<i>DCB</i>	90 °C / 15 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.20
11	TGBC	<i>TTL</i>	90 °C / 15 min	<i>MEK</i>	60 °C / 15 min	13,3	4.21

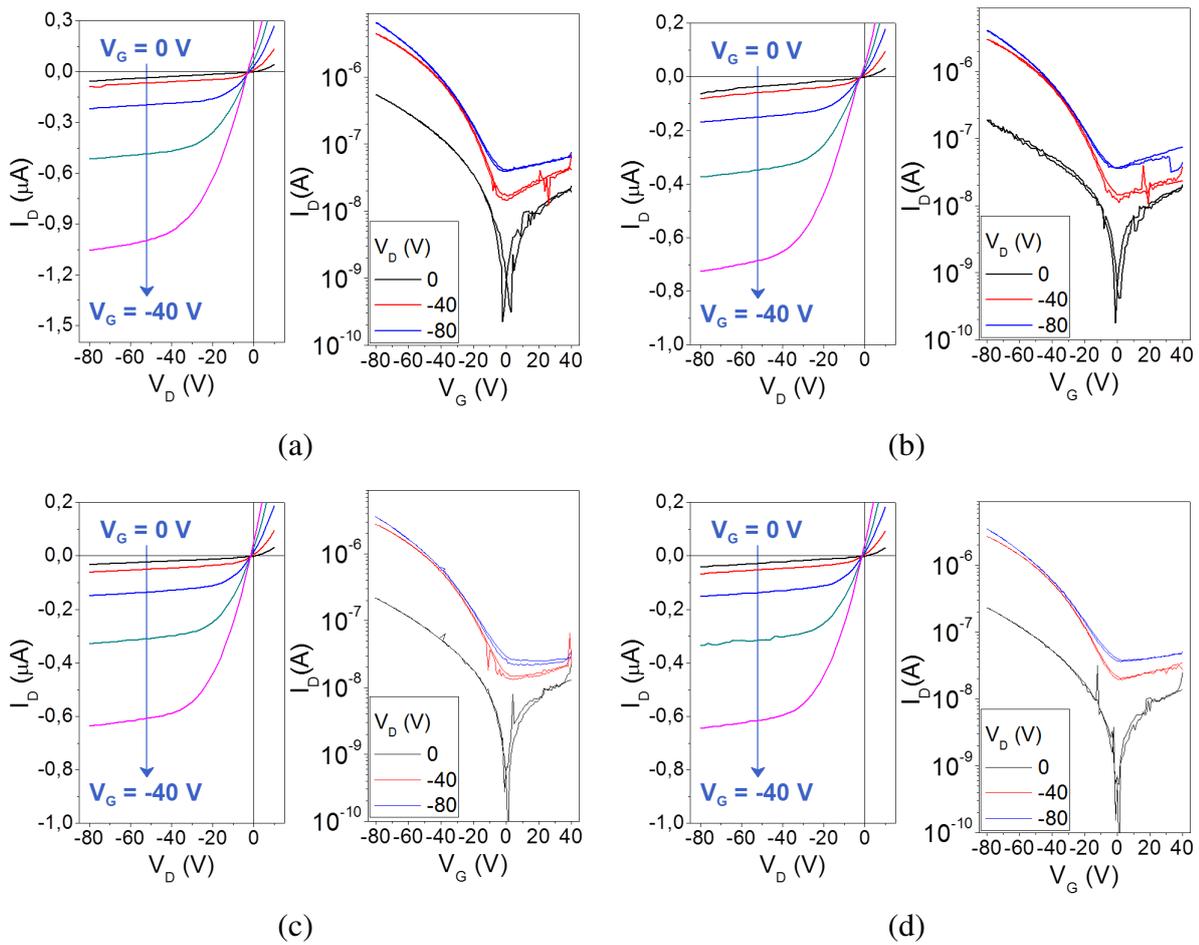


Figura 4.13 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T6, c) T8, e d) T9 da amostra OFET 3 descrita na seção 4.2.1. Amostra sem tratamento térmico do rr-P3HT

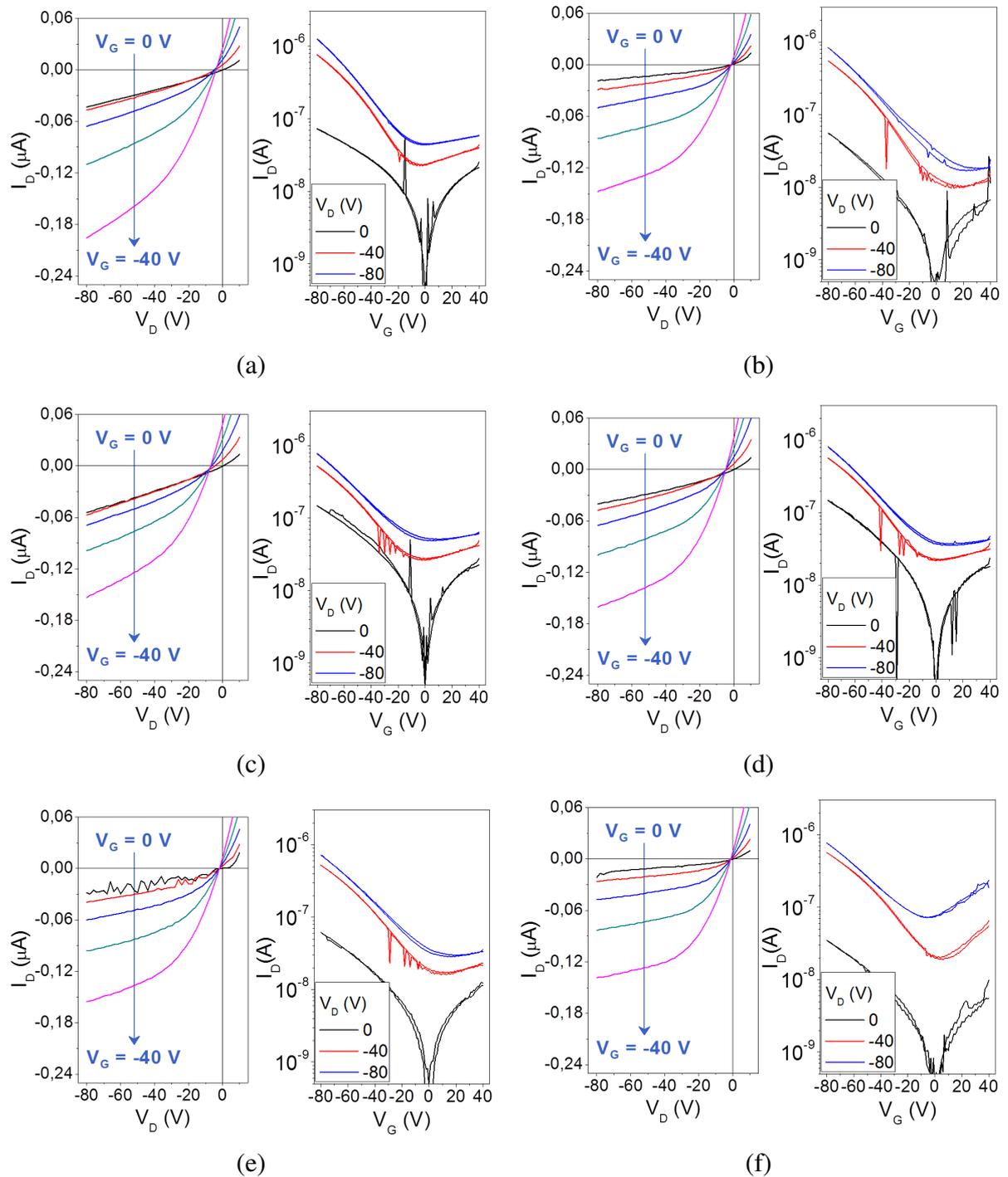


Figura 4.14 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 4 descrita na seção 4.2.1. A temperatura de tratamento térmico do rr-P3HT foi de 90 °C por 3 minutos.

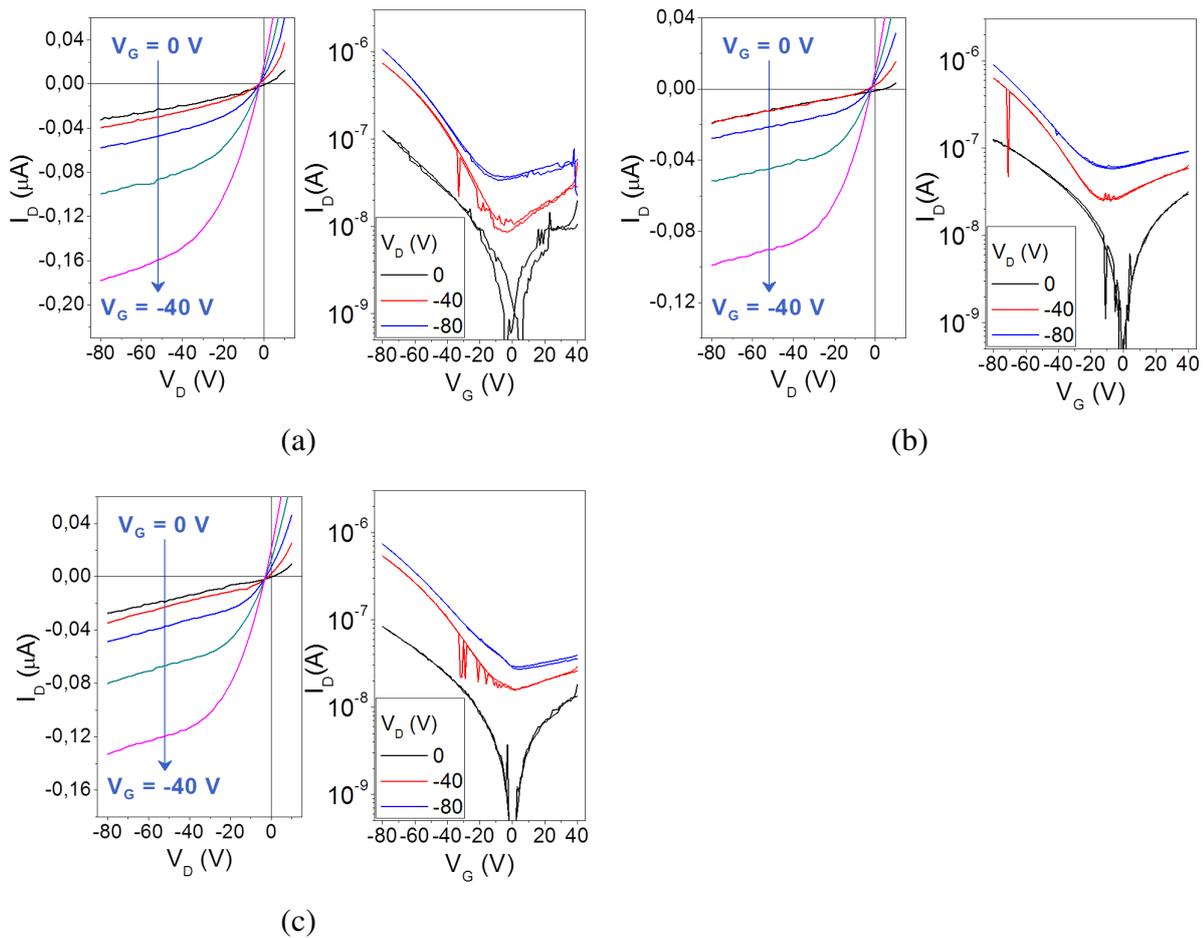


Figura 4.15 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T5 e c) T8 da amostra OFET 5 descrita na seção 4.2.1. A temperatura de tratamento térmico do rr-P3HT foi de $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 minutos.

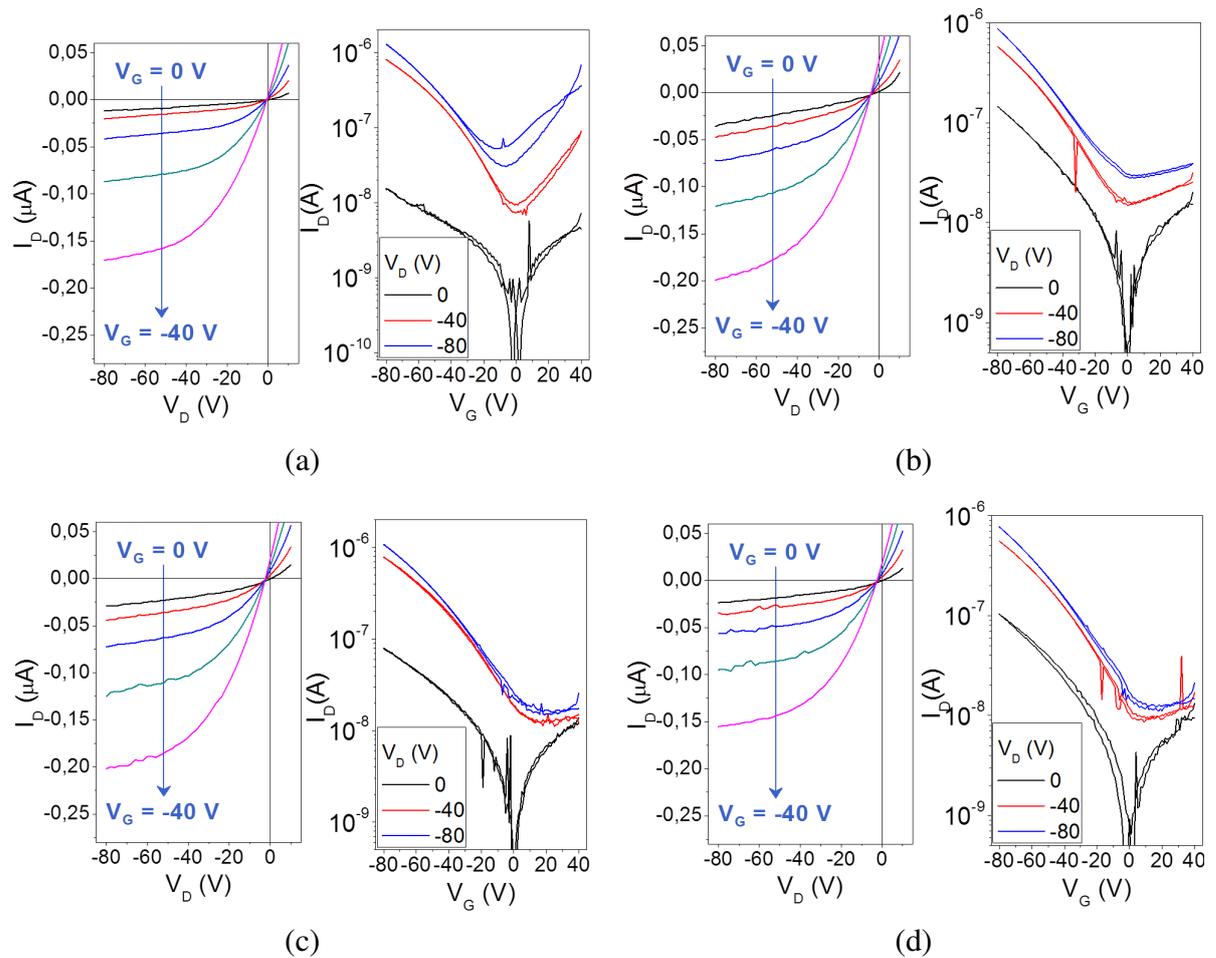


Figura 4.16 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T4, c) T5 e d) T6 da amostra OFET 6 descrita na seção 4.2.1. A temperatura de tratamento térmico do rr-P3HT foi de 90°C por 15 minutos.

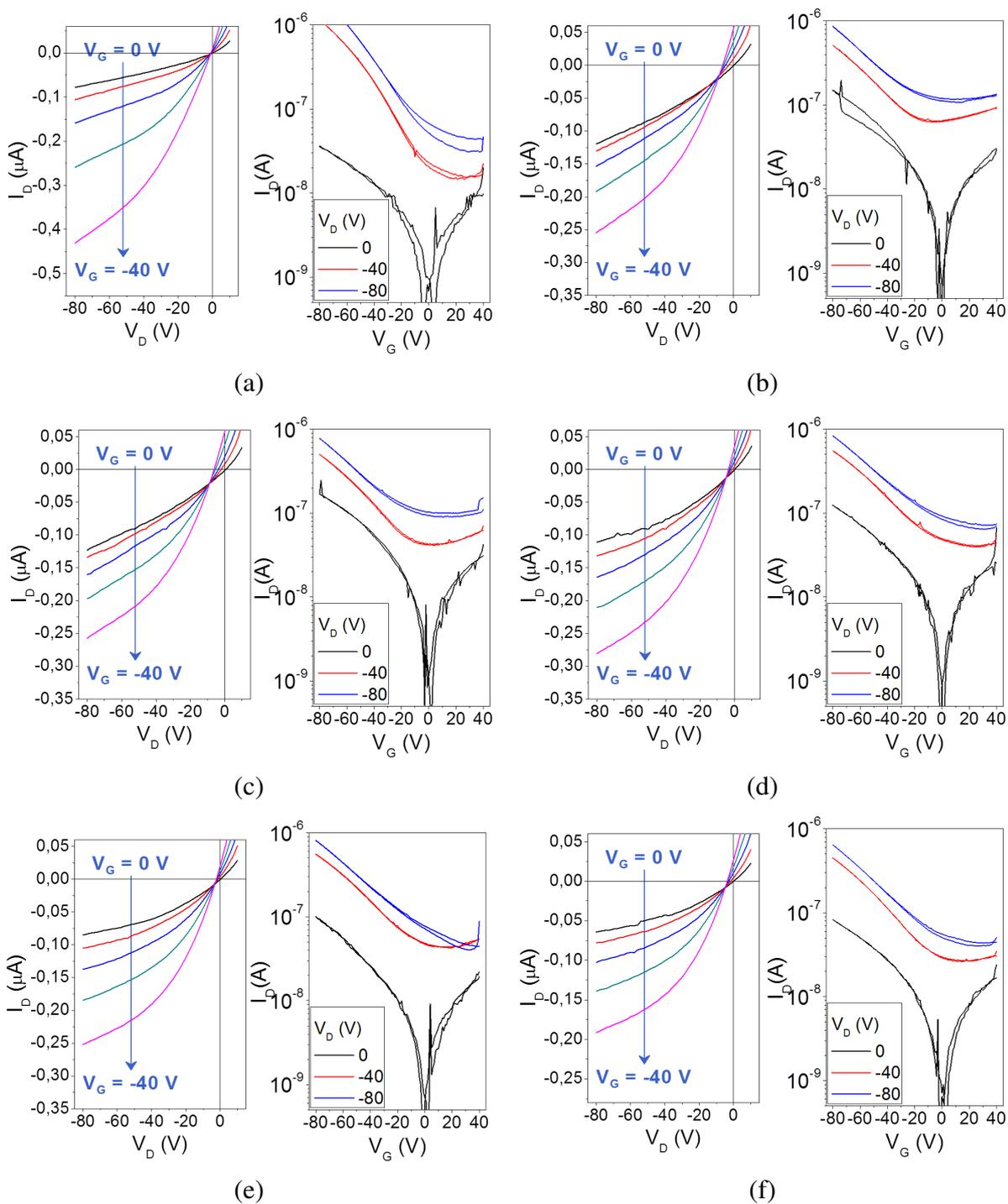


Figura 4.17 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 7 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de rr-P3HT foi o CHCl_3 .

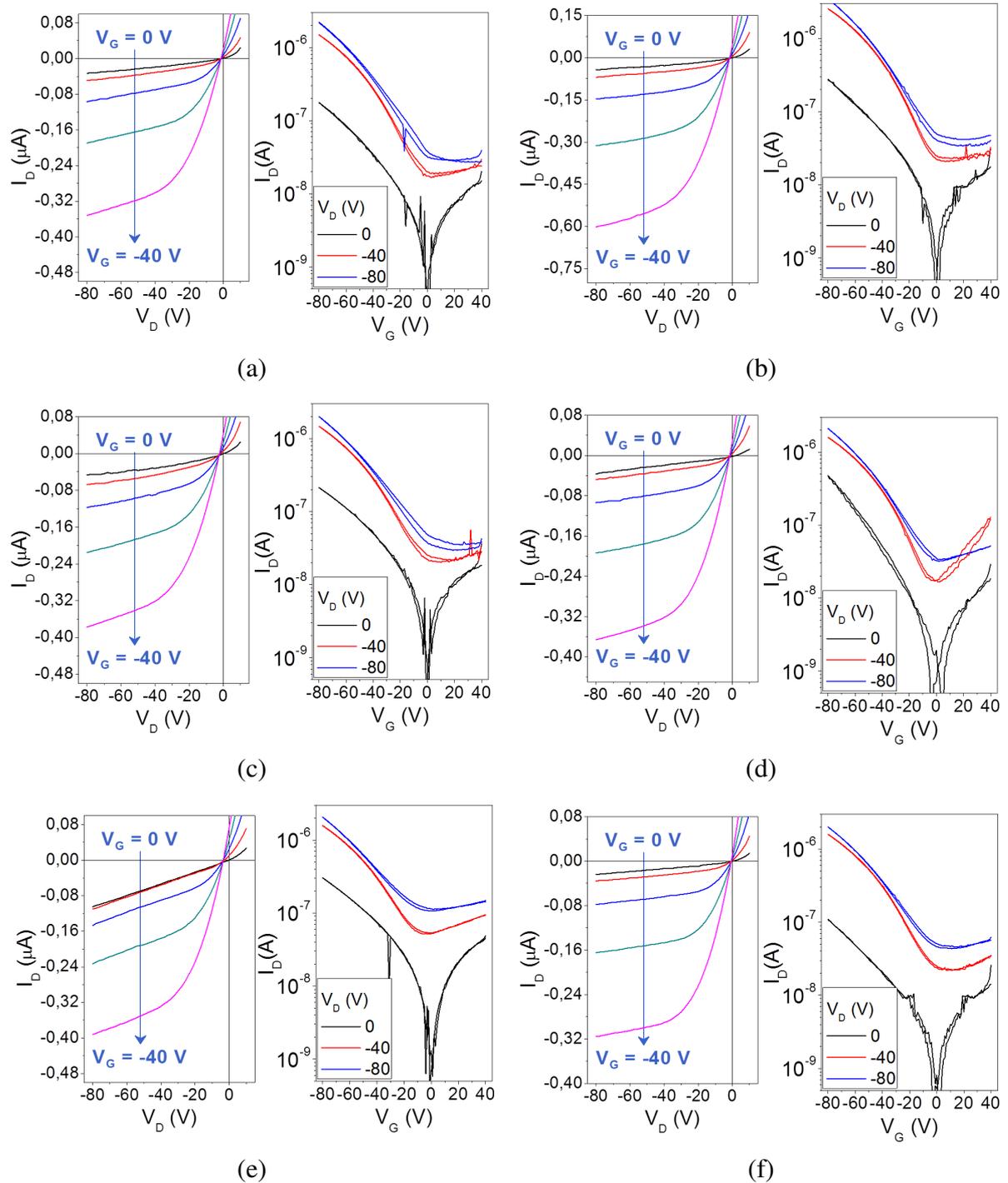


Figura 4.18 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 8 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de rr-P3HT foi o THF.

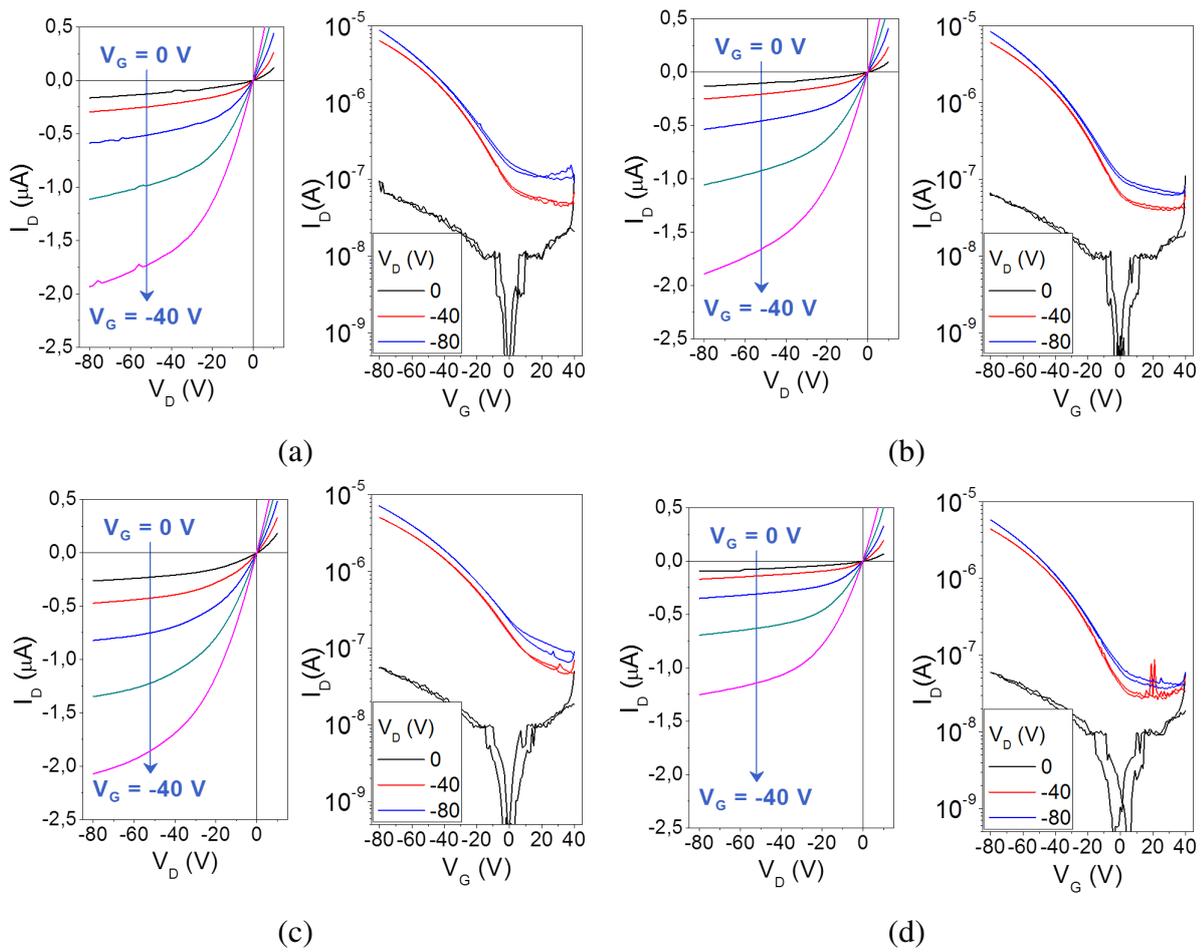


Figura 4.19 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T6, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 9 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de rr-P3HT foi o TOL.

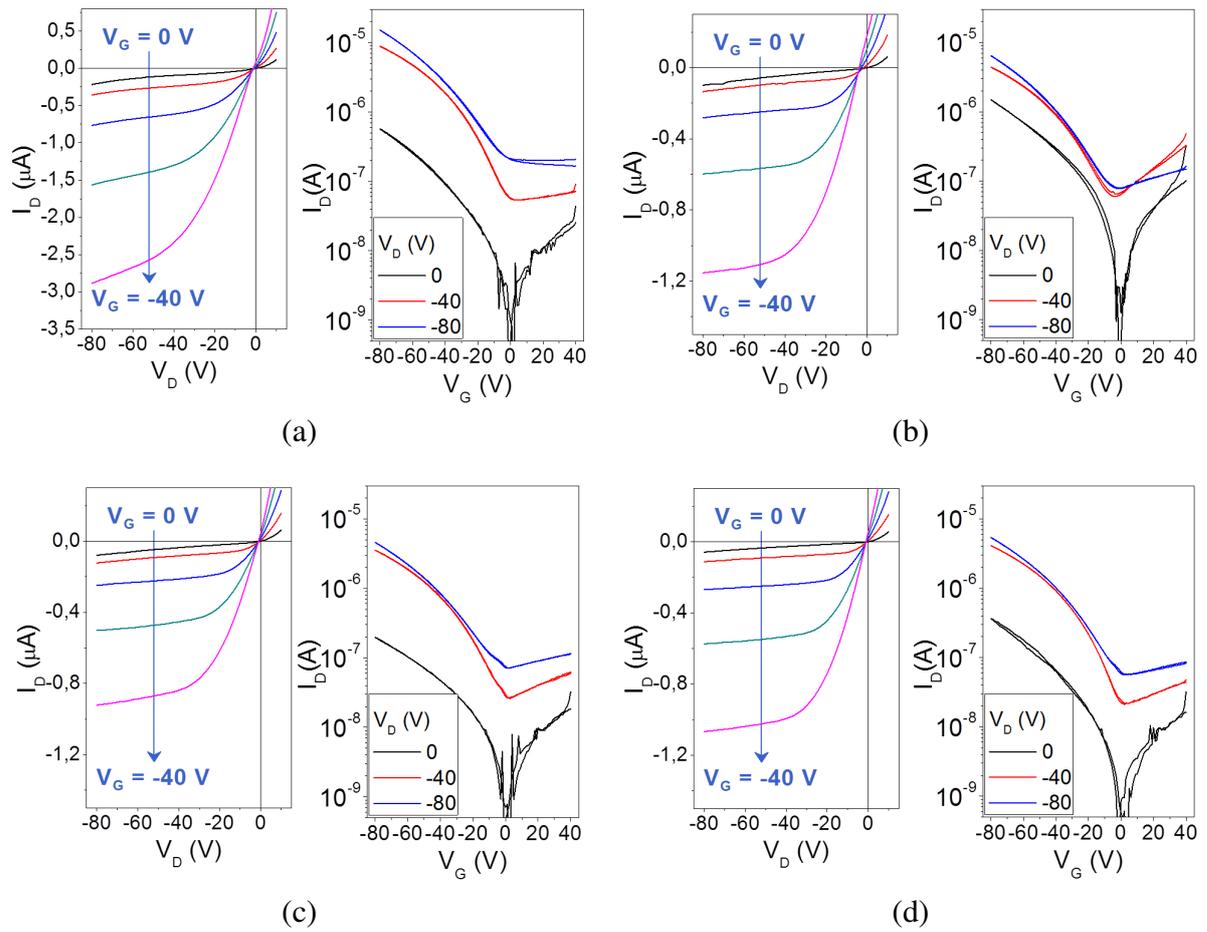


Figura 4.20 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T5, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 10 descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de rr-P3HT foi o DCB.

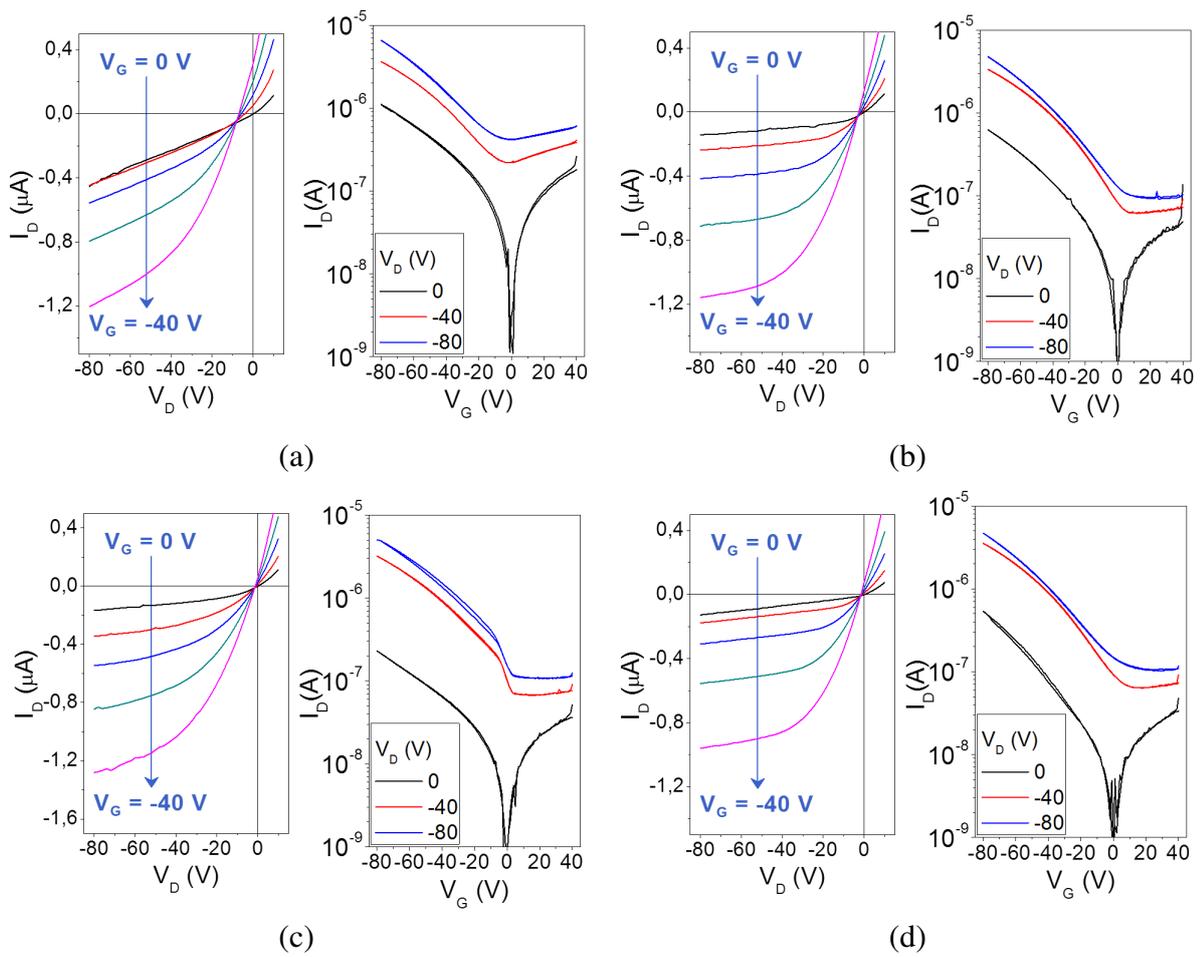


Figura 4.21 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T3, b) T5, c) T8 e d) T9 da amostra OFET II descrita na seção 4.2.2. O solvente usado para a solução de rr-P3HT foi a TTL.

4.3 Caracterização dos OFETs *Bottom-gate* P3HT/PMMA

Nesta seção apresentaremos os resultados para os OFETs do tipo BG. A maior parte dos resultados são relacionadas a experimentos realizados na tentativa de encontrar os melhores parâmetros de processamento de transistores BG usando TOL como solvente para o *PMMA* e TTL como solvente do *rr-P3HT*. O primeiro experimento realizado foi para certificar de que a TTL não iria dissolver a camada de *PMMA*. Para isso, usamos 250 μL de uma solução de *PMMA/TOL* a 40 mg/mL para produzir filmes via *spin-casting* a uma velocidade de 800 rpm por 2 minutos. Os filmes de *PMMA* fabricados nestas condições apresentaram espessura de cerca de 630 nm \pm 25 nm. Sobre estes filmes, foi depositado 180 μL de TTL pura e posto a girar no *spinner* nas mesmas condições necessárias para produzir os OFETs (400 rpm por 2 minutos seguido de 1000 rpm por 2,5 minutos). Após serem expostos à TTL no *spinner*, medidas de espessura revelaram uma redução de 15 a 20 nm na espessura média dos filmes de *PMMA*. Nestas condições, assumiremos que os valores de espessuras da camada de *PMMA* nos OFETs desta seção terão um valor nominal final de 600 nm. Como explicado anteriormente, na estrutura BG não foi possível medir diretamente as espessuras das duas camadas. Assim sendo, as medidas de espessura da camada de *rr-P3HT* foram obtidas subtraindo 600 nm do valor total da espessura das duas camadas.

Para a fabricação de todos os OFETs descritos nesta seção, foram depositados 250 μL de *PMMA/TOL* (40 mg/mL) sobre o substrato contendo o eletrodo de Al da porta. Os parâmetros do *spinner* para a deposição do *PMMA* foram de 800 rpm por 2 minutos. Para a camada semicondutora, usamos uma solução de *rr-P3HT* em TTL a uma concentração de 20 mg/mL. Os filmes foram obtidos usando dois estágios de rotação no *spinner*. O primeiro estágio tinha velocidade de 400 rpm por 2 minutos. O segundo estágio teve início imediatamente após com uma velocidade de 1000 rpm por 2,5 minutos. Nestas condições, os filmes de *rr-P3HT* apresentaram valores de espessura de cerca de 150 nm.

Nesta seção utilizamos a máscara versão 2 para deposição dos contatos dreno e fonte. A máscara versão 2 apresenta a vantagem de ter uma maior razão W/L do que a versão 1. Outro ponto positivo é que ela apresenta duplicata de cada transistor, ou seja, dois dispositivos de cada comprimento de canal em cada amostra. Por outro lado, os contatos dreno e fonte obtidos com essa máscara apresentaram valores de L um pouco diferentes dos valores nominais. Desta forma, foi necessário medir o valor de L para cada transistor testado nesta seção. Assim como na seção 4.2, esta seção se limitará a apresentar os resultados das curvas de saída e transferência dos OFETs sem nenhum tratamento ou comparação. As comparações e tratamento de dados serão feitas na seção 4.5.

Nas subseções abaixo, serão descritos os procedimentos dos experimentos com relação ao posicionamento dos contatos dreno e fonte (subseção 4.3.1) e ao tratamento térmico das camadas semicondutora e isolante nos OFETs (subseções 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4 e 4.3.5). São apresentados também resultados de um dos transistores funcionando em diferentes temperaturas, variando de 330 K a 210 K (subseção 4.3.6). Por fim, os transistores foram testados em diferentes condições de atmosfera para avaliar a estabilidade de funcionamento dos dispositivos (subseção 4.3.7). Ao final serão apresentados todos os gráficos,

uma amostra por página. Cada página apresentará também uma tabela com os valores medidos dos canais. Estes valores serão utilizados para normalização das curvas de transferência e para os cálculos dos parâmetros de interesse dos OFETs.

4.3.1 Comparação entre as estruturas BGTC e BGBC

Como ponto de partida, escolhemos comparar as estruturas de OFET BGTC e BGBC. Desta vez, nenhuma das camadas foi submetida ao tratamento térmico discutido nas seções anteriores. Este experimento nos auxiliará na decisão de qual estrutura usar para os experimentos posteriores de tratamento térmico das camadas. Na Tabela 4.7 apresentamos um resumo das estruturas BGTC e BGBC. Os resultados das curvas de saída e transferência são mostrados nas Figuras 4.22 e 4.23. Os valores de L para cada OFET funcionando é mostrado nas Tabelas 4.12 e 4.13.

Tabela 4.7 – Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.1

OFET	Tipo	rr-P3HT		PMMA		W/L	Figura
		Solvente	Trat. térmico	Solvente	Trat. térmico		
12	BGBC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	S/ T.T.	20	4.22
13	BGTC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	S/ T.T.	20	4.23

4.3.2 Variação da temperatura de tratamento térmico do PMMA

O primeiro parâmetro de tratamento térmico das camadas a ser testado foi a temperatura de tratamento térmico do isolante. De acordo com os resultados da subseção 4.3.1, a estrutura recomendada para construção dos OFETs BG de *rr-P3HT* e *PMMA* é a BGBC, que será utilizada neste experimento. Após testes preliminares, observamos que o intervalo de temperatura de maior interesse para análise se encontrava entre a temperatura ambiente e 120 °C. Desta forma escolhemos quatro diferente valores de temperatura para o tratamento térmico da camada de *PMMA*: 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C. Todos as quatro amostras ficaram sob tratamento térmico por 15 minutos. Para estas amostras, a camada de *rr-P3HT* não foi submetida a tratamento térmico. Os resultados das curvas de saída e transferência são mostrados nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27. Os valores de L para cada OFET funcionando é mostrado nas Tabelas 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17.

Tabela 4.8 – Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.2

OFET	Tipo	rr-P3HT		PMMA		W/L	Figura
		Solvente	Trat. térmico	Solvente	Trat. térmico		
14	BGBC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	60 °C / 15 min	20	4.24
15	BGBC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	80 °C / 15 min	20	4.25
16	BGBC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	100 °C / 15 min	20	4.26
17	BGBC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	120 °C / 15 min	20	4.27

4.3.3 Variação do tempo de tratamento térmico do PMMA

Na seção anterior, todas as amostras foram tratadas térmicamente a diferentes temperaturas por 15 minutos. Com o objetivo de investigar o tempo necessário de tratamento térmico da camada de *PMMA* foram produzido duas amostras adicionais. Neste subseção, apresentamos resultados para OFETs do tipo BGBC na qual a camada de *PMMA* foi tratada a 100 °C por 30 e por 60 minutos. As duas amostras foram produzidas com a camada semicondutora de *rr-P3HT* sem tratamento térmico. Os resultados das curvas de saída e transferência são mostrados nas Figuras 4.28 e 4.29. Os valores de *L* para cada OFET funcionando é mostrado nas Tabelas 4.18 e 4.19.

Tabela 4.9 – Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.3

OFET	Tipo	rr-P3HT		PMMA		W/L	Figura
		Solvente	Trat. térmico	Solvente	Trat. térmico		
18	BGBC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	100 °C / 30 min	20	4.28
19	BGBC	<i>TTL</i>	S/ T.T.	<i>TOL</i>	100 °C / 60 min	20	4.29

4.3.4 Variação da temperatura de tratamento térmico do P3HT

Outro fator muito importante durante o processamento de um OFET é tratamento térmico da camada semicondutora. Nesta subseção apresentamos o experimento usado para investigar a melhor temperatura para tratamento térmico da camada de *rr-P3HT*. Os OFETs apresentados aqui foram produzidos na estrutura BGBC usando a camada de *PMMA* tratada a 100 °C por 60 minutos. Experimentos preliminares mostraram que as temperaturas de interesse para este experimento seriam entre 100 e 160 °C. Deste modo quatro amostras foram preparadas tendo como temperatura de tratamento térmico de 100, 120, 140 e 160 °C por 15 minutos. Os resultados das curvas de saída e transferência são mostrados nas Figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33. Os valores de *L* para cada OFET funcionando é mostrado nas Tabelas 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23.

Tabela 4.10 – Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.4

OFET	Tipo	rr-P3HT		PMMA		W/L	Figura
		Solvente	Trat. térmico	Solvente	Trat. térmico		
20	BGBC	<i>TTL</i>	100 °C / 15 min	<i>TOL</i>	100 °C / 60 min	20	4.30
21	BGBC	<i>TTL</i>	120 °C / 15 min	<i>TOL</i>	100 °C / 60 min	20	4.31
22	BGBC	<i>TTL</i>	140 °C / 15 min	<i>TOL</i>	100 °C / 60 min	20	4.32
23	BGBC	<i>TTL</i>	160 °C / 15 min	<i>TOL</i>	100 °C / 60 min	20	4.33

4.3.5 Variação do tempo de tratamento térmico do P3HT

O último parâmetro relacionado ao tratamento térmico das camadas nos OFETs discutido nesta tese é o tempo de tratamento térmico da camada de *rr-P3HT*. Novamente, foram produzidos OFETs na estrutura BGBC usando a camada de *PMMA* tratada a 100 °C por 60 minutos. A temperatura de tratamento da camada semicondutora foi fixada em 160 °C e dois tempos de tratamento foram testados: 30 e 60 minutos. Os resultados das curvas de saída e transferência são mostrados nas Figuras 4.34 e 4.35. Os valores de L para cada OFET funcionando é mostrado nas Tabelas 4.24 e 4.25.

Tabela 4.11 – Tabela resumo do OFETs descritos na subseção 4.3.5

OFET	Tipo	rr-P3HT		PMMA		W/L	Figura
		Solvente	Trat. térmico	Solvente	Trat. térmico		
24	BGBC	<i>TTL</i>	160 °C / 30 min	<i>TOL</i>	100 °C / 60 min	20	4.34
25	BGBC	<i>TTL</i>	160 °C / 60 min	<i>TOL</i>	100 °C / 60 min	20	4.35

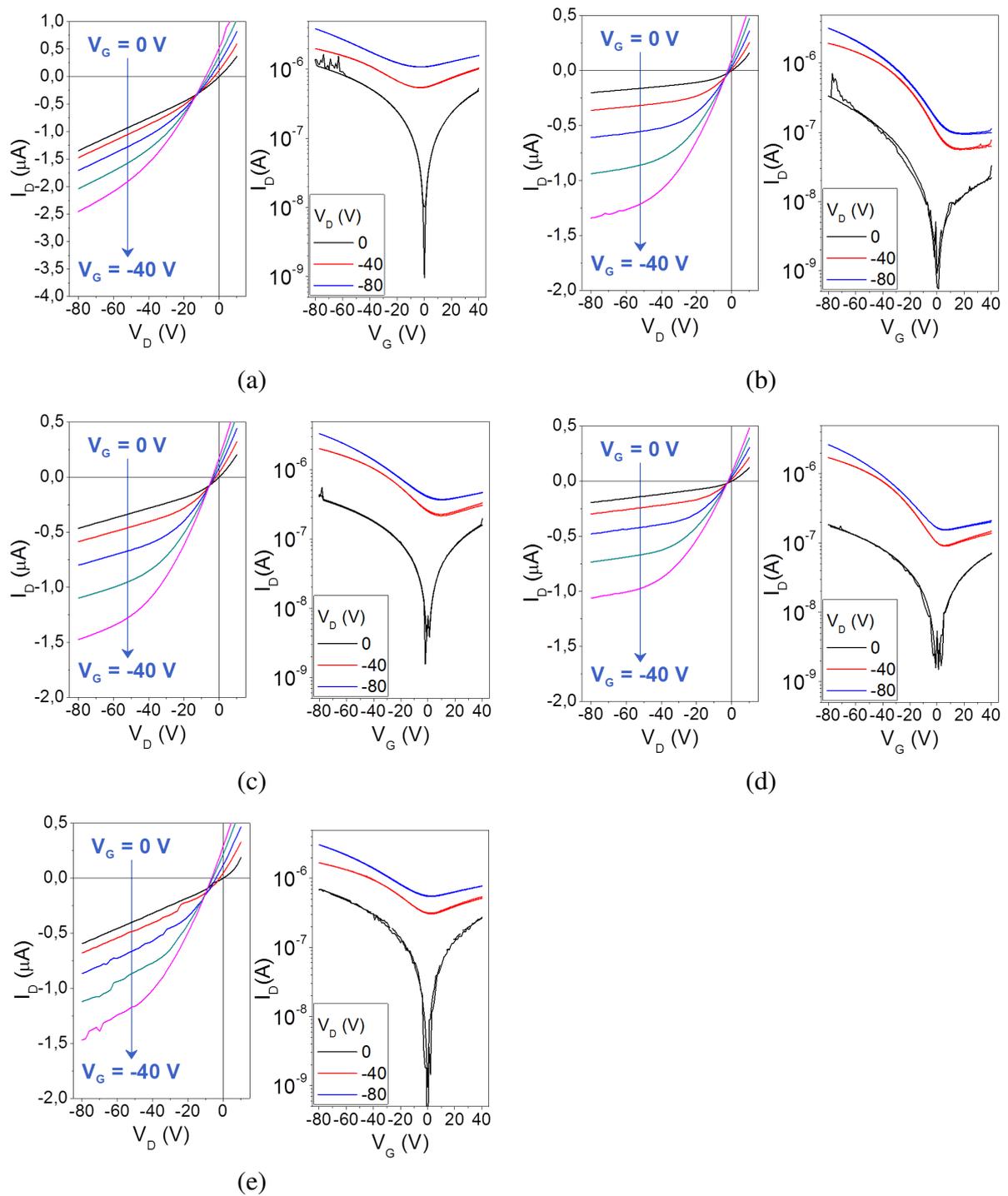


Figura 4.22 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T8 e e) T9 da amostra OFET 12 descrita na seção 4.3.1. A estrutura usada nestes OFETs foi BGTC.

Tabela 4.12 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.22.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	22 ± 3	67 ± 8	93 ± 12	---	146 ± 11	146 ± 10

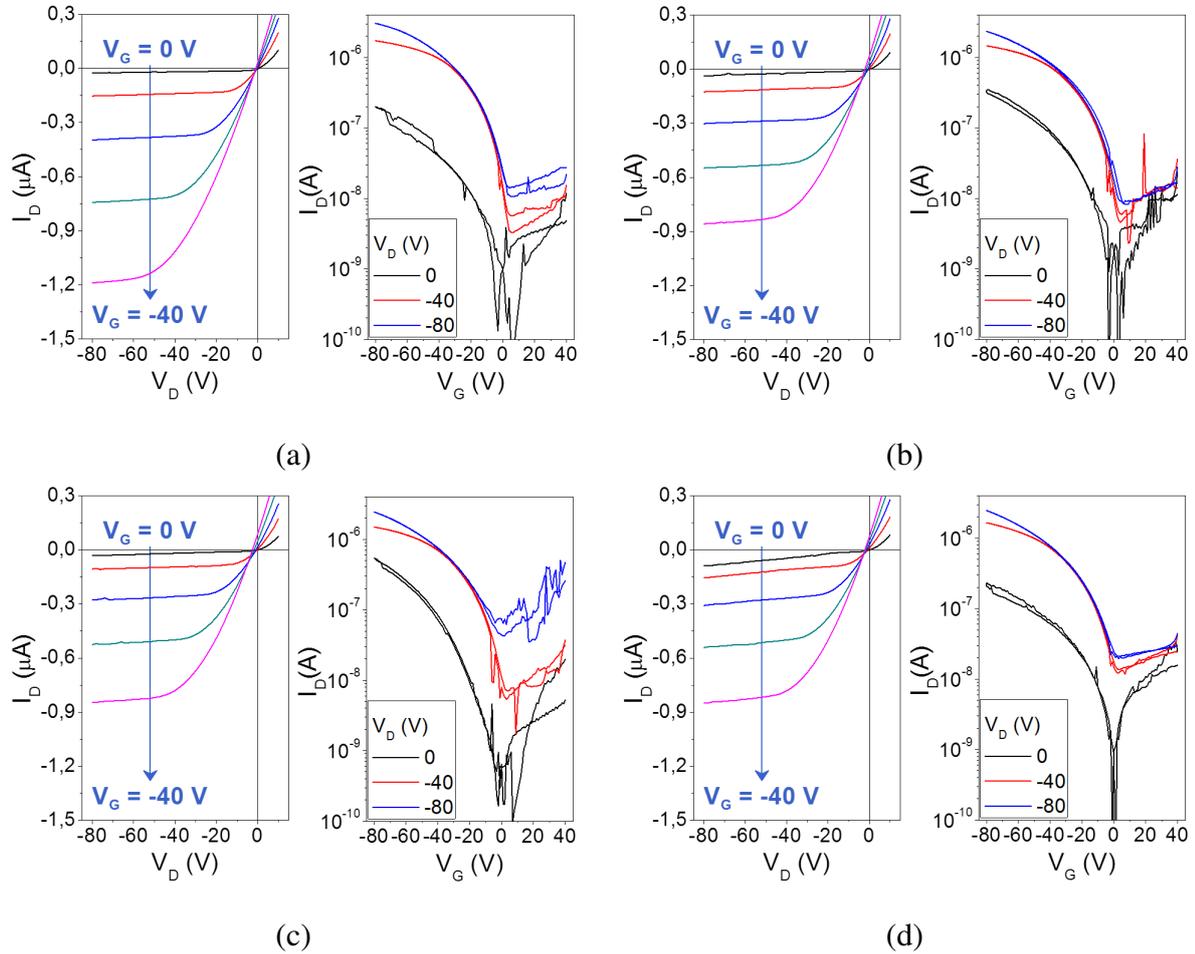


Figura 4.23 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T6, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 13 descrita na seção 4.3.1. A estrutura usada nestes OFETs foi BGBC.

Tabela 4.13 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.23.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	---	---	63 ± 14	79 ± 11	139 ± 11	137 ± 10

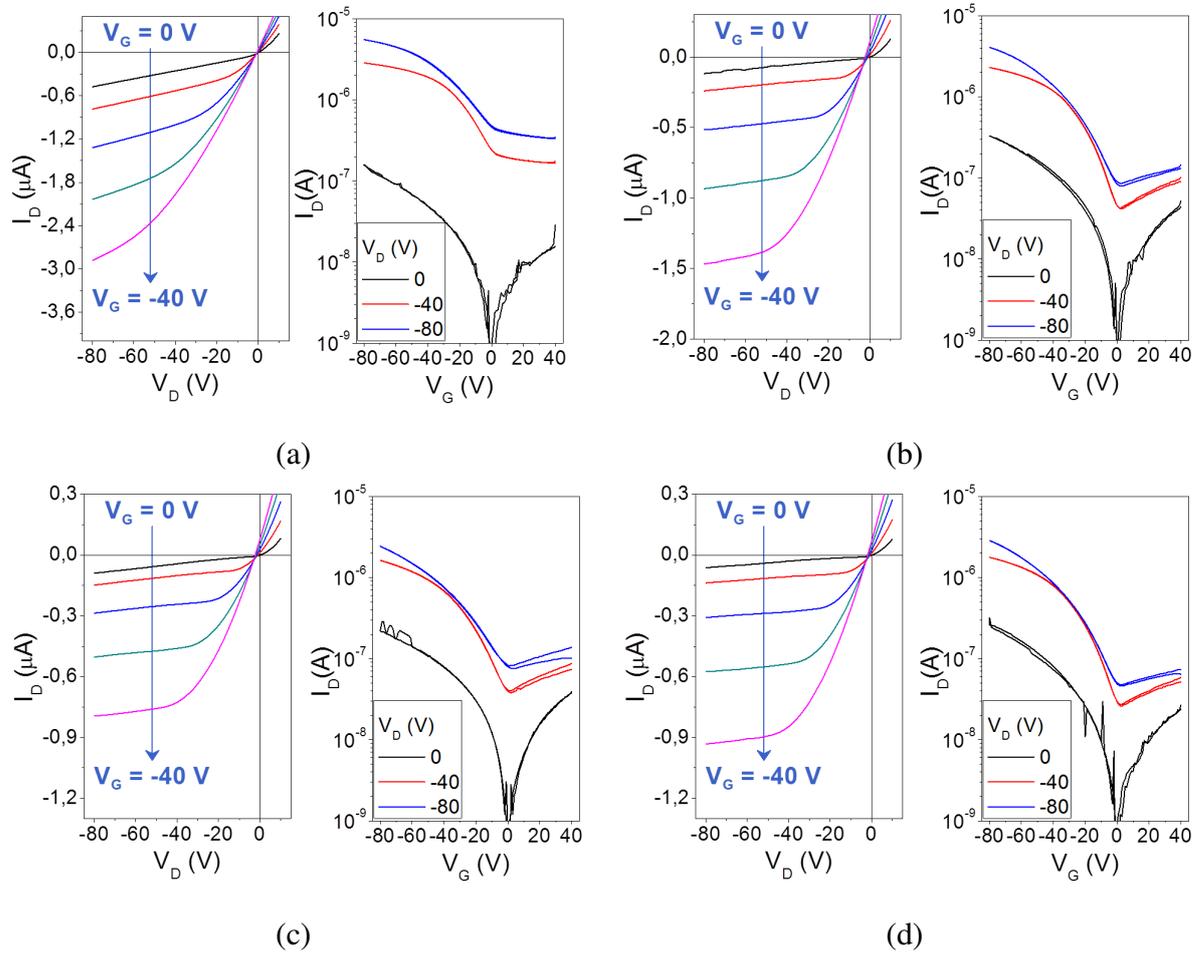


Figura 4.24 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 14 descrita na seção 4.3.2. A temperatura de tratamento térmico do PMMA foi de 60 °C por 15 minutos.

Tabela 4.14 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.24.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	---	23 ± 6	---	49 ± 13	132 ± 8	121 ± 11

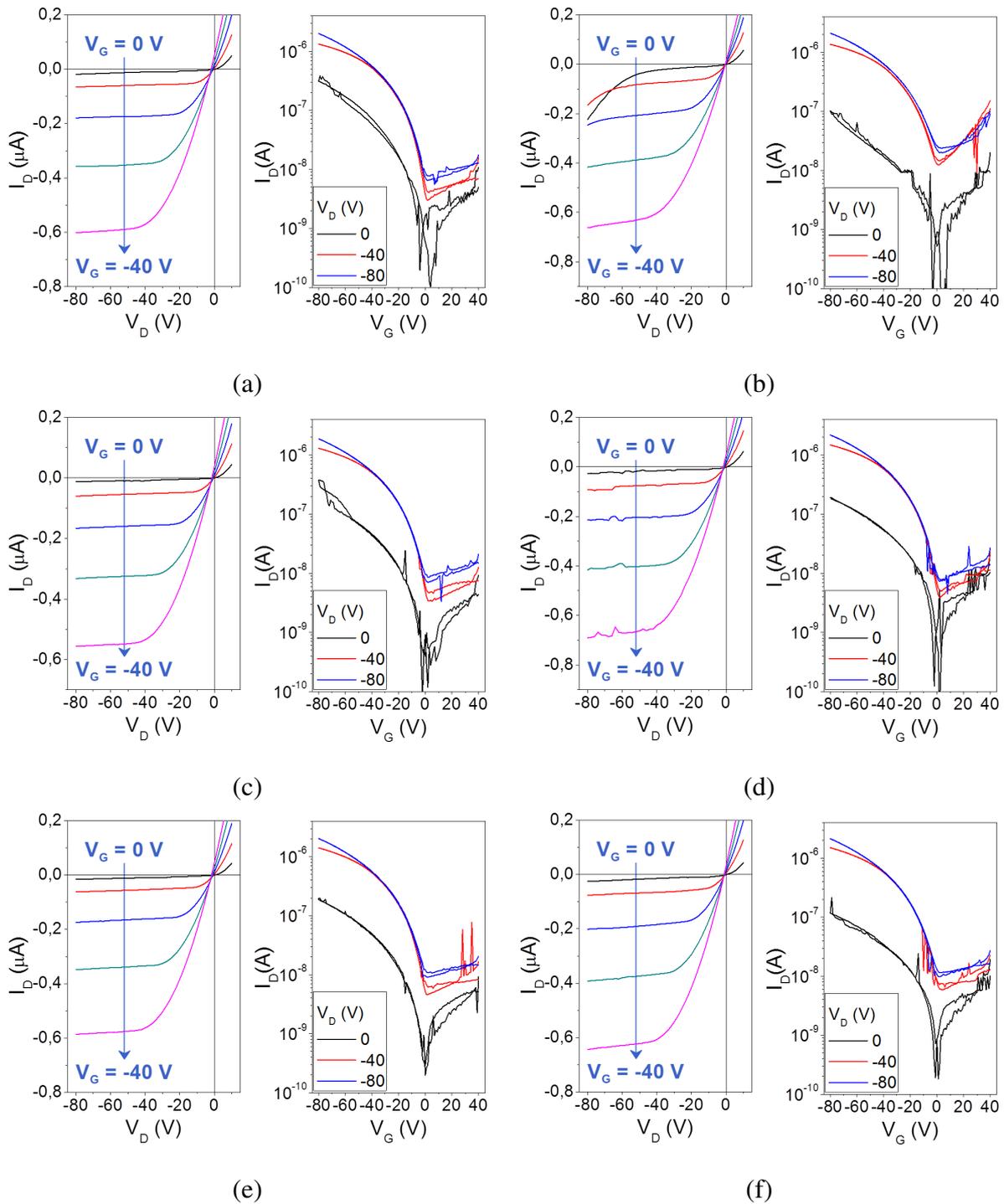


Figura 4.25 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 15 descrita na seção 4.3.2. A temperatura de tratamento térmico do PMMA foi de 80 °C por 15 minutos.

Tabela 4.15 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.25.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	95 ± 14	62 ± 11	152 ± 12	124 ± 17	207 ± 15	203 ± 10

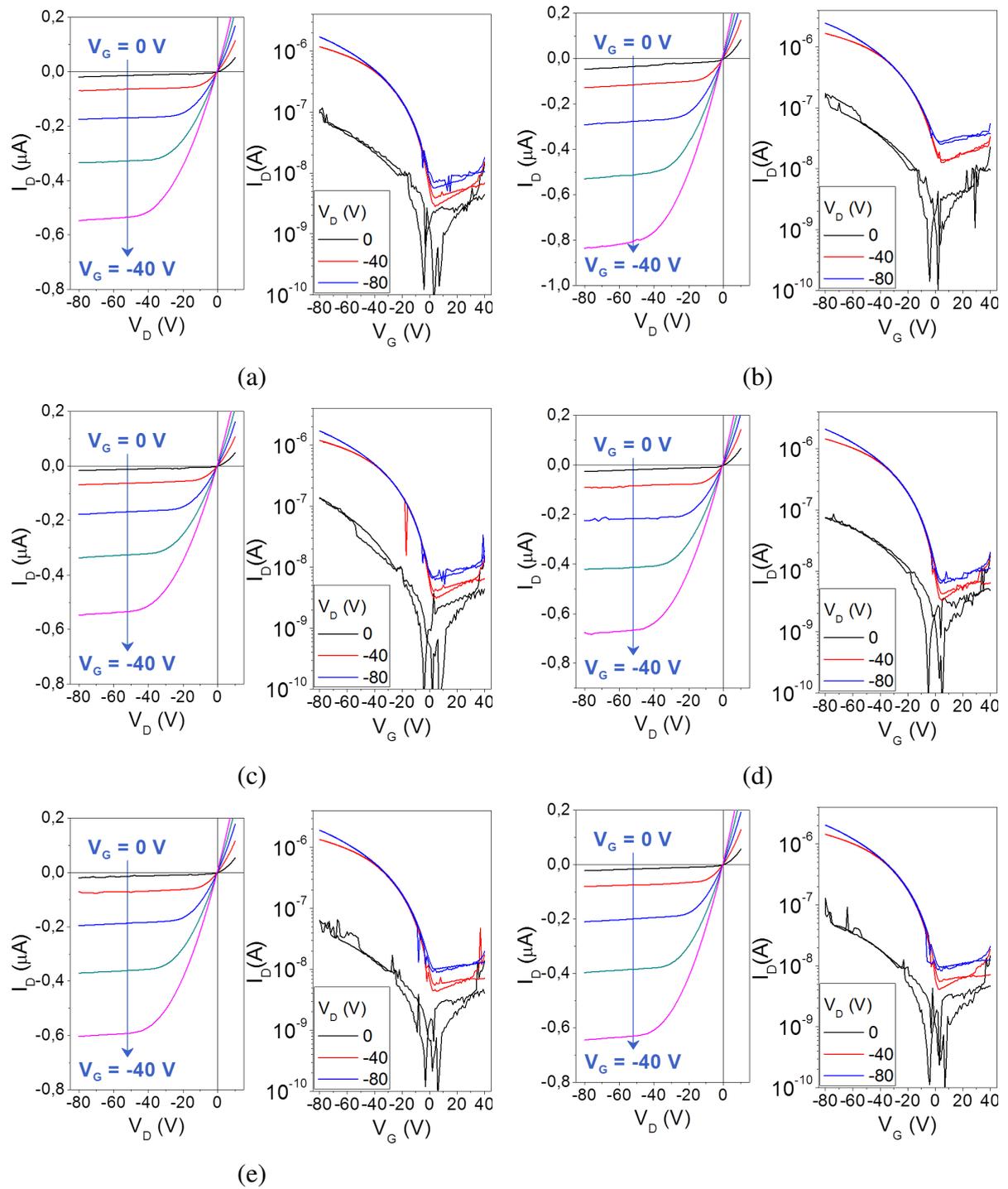


Figura 4.26 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 16 descrita na seção 4.3.2.

Tabela 4.16 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.26.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	101 ± 12	71 ± 8	157 ± 10	134 ± 15	204 ± 16	205 ± 7

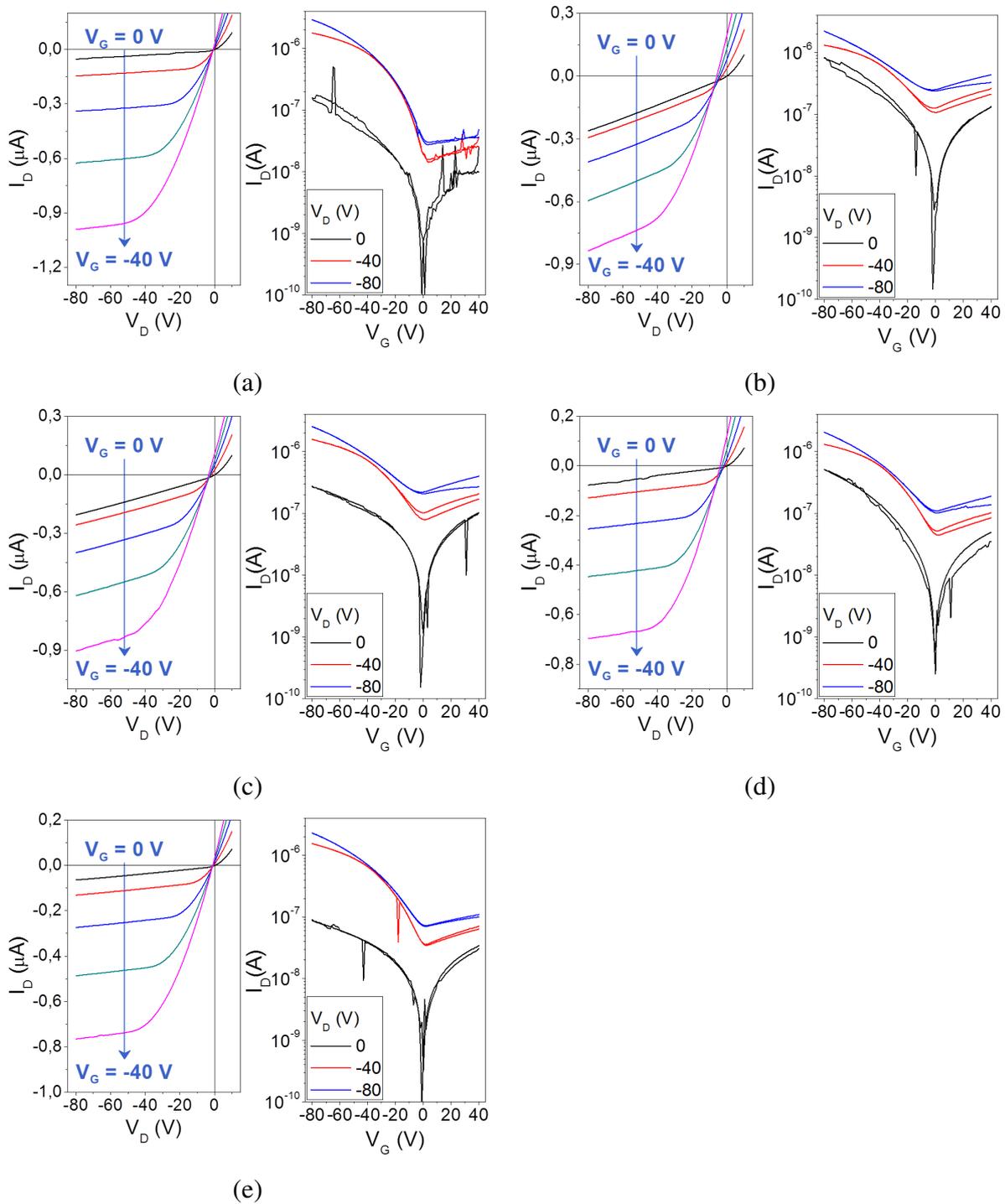


Figura 4.27 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T6, c) T7, d) T8, e e) T9 da amostra OFET 17 descrita na seção 4.3.2. A temperatura de tratamento térmico do PMMA foi de 120 °C por 15 minutos.

Tabela 4.17 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.27.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	---	57 ± 10	107 ± 6	106 ± 10	169 ± 10	179 ± 9

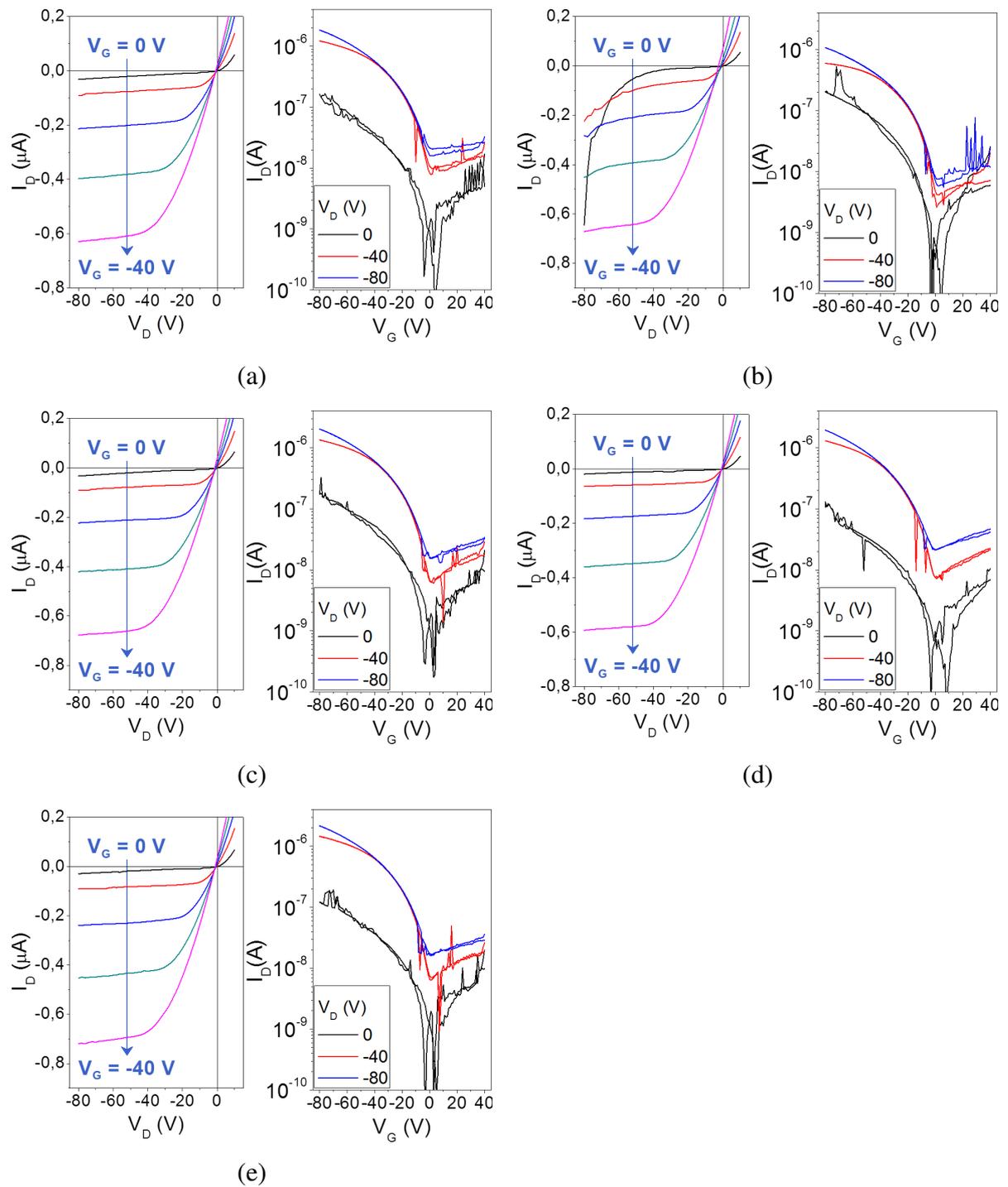


Figura 4.28 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T6, c) T7, d) T8, e) T9 da amostra OFET 18 descrita na seção 4.3.3. A temperatura de tratamento térmico do PMMA foi de 100 °C por 30 minutos.

Tabela 4.18 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.28.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	---	70 ± 9	103 ± 11	116 ± 12	153 ± 13	138 ± 11

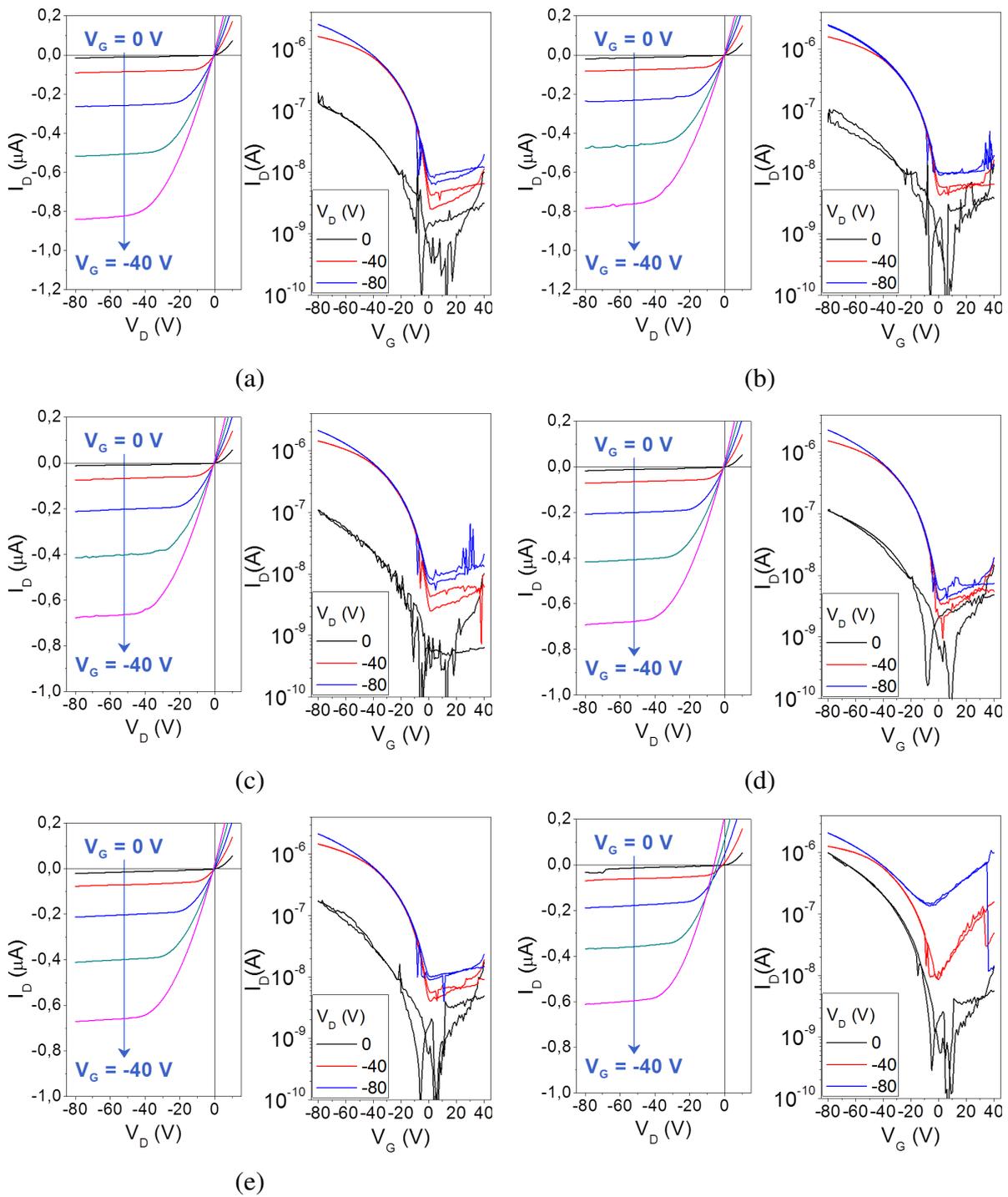


Figura 4.29 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 19 descrita na seção 4.3.2.

Tabela 4.19 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.29.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	56 ± 7	57 ± 11	104 ± 10	103 ± 8	145 ± 7	160 ± 11

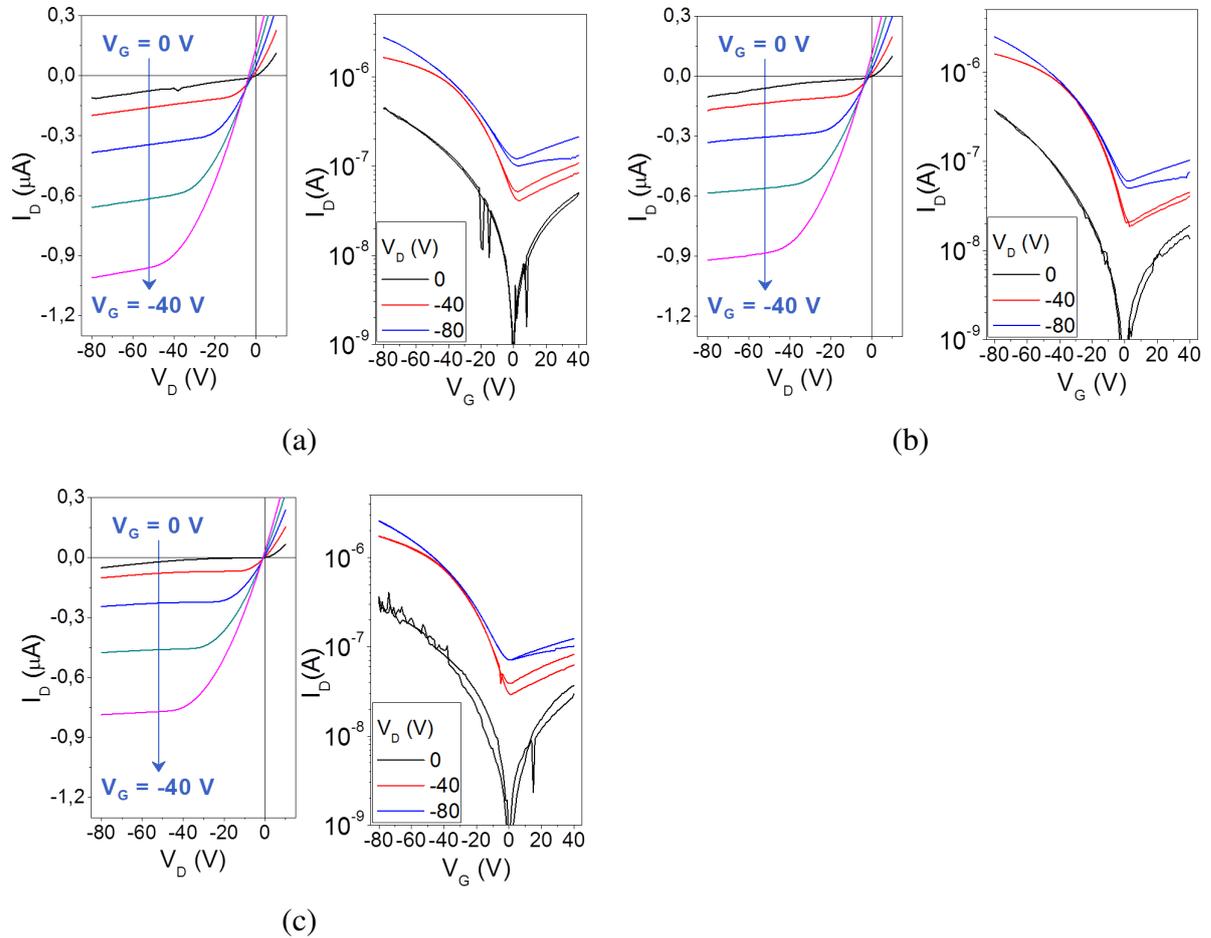


Figura 4.30 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T6 e c) T9 da amostra OFET 20 descrita na seção 4.3.4. A temperatura de tratamento térmico do rr-P3HT foi de 100 °C por 15 minutos.

Tabela 4.20 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.32.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	76 ± 6	---	126 ± 9	---	---	199 ± 10

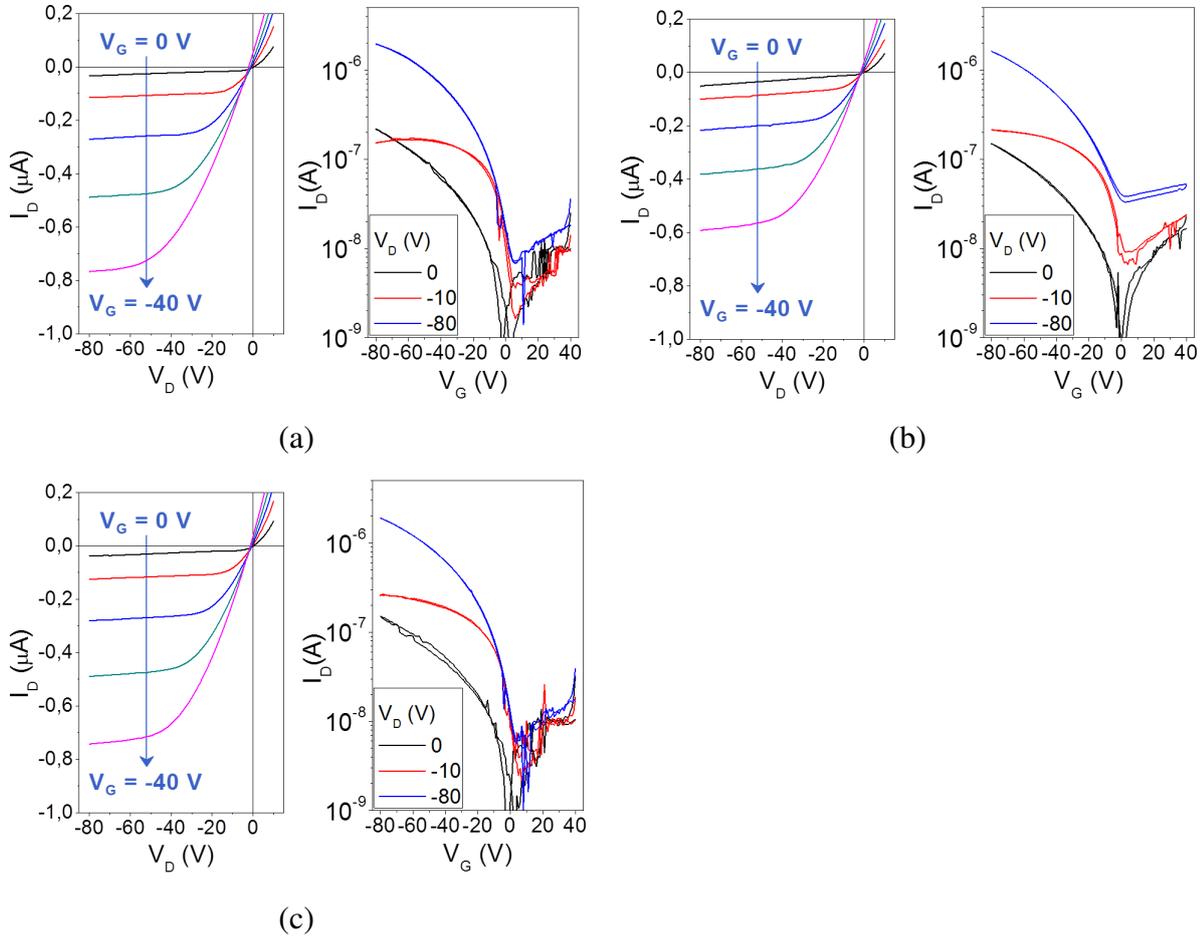


Figura 4.31 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5 e c) T7 da amostra OFET 21 descrita na seção 4.3.4. A temperatura de tratamento térmico do rr-P3HT foi de 120 °C por 15 minutos.

Tabela 4.21 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.31.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	88 ± 13	93 ± 8	---	142 ± 11	---	---

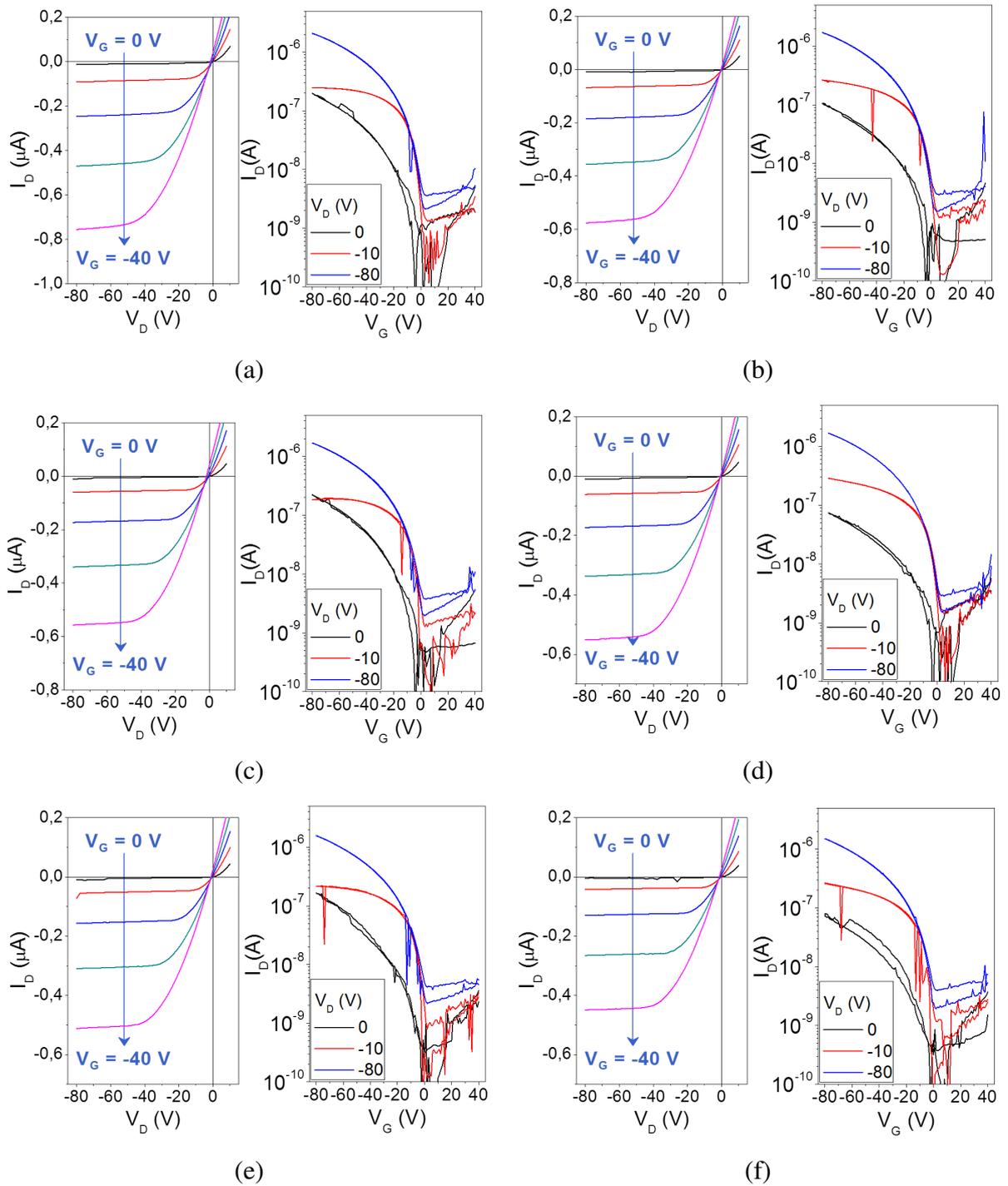


Figura 4.32 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7, e) T8 e f) T9 da amostra OFET 22 descrita na seção 4.3.4.

Tabela 4.22 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.32.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	65 ± 7	81 ± 10	116 ± 8	125 ± 9	157 ± 8	171 ± 11

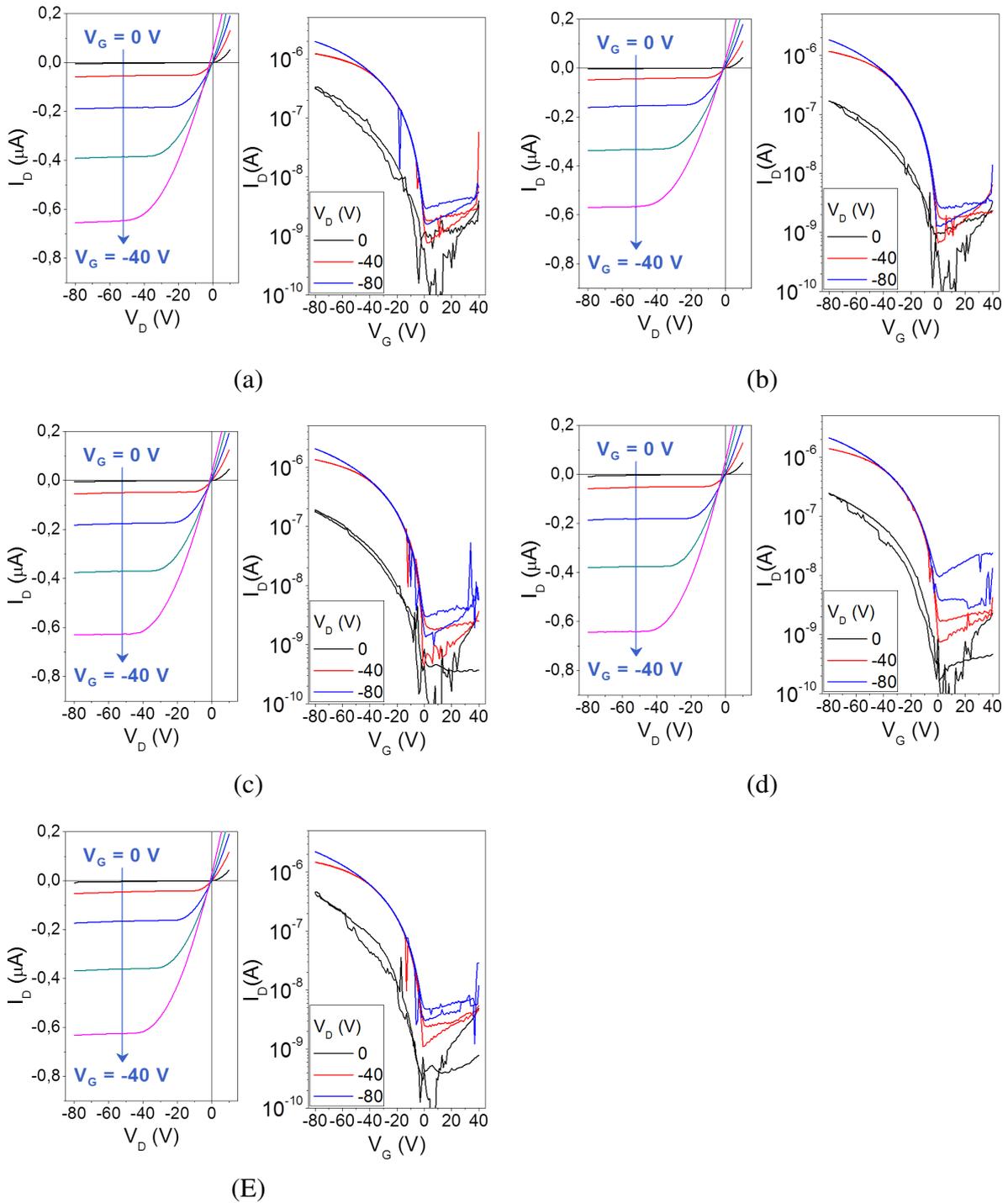


Figura 4.33 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T8 e e) T9 da amostra OFET 23 descrita na seção 4.3.4. A temperatura de tratamento térmico do rr-P3HT foi de 160 °C por 15 minutos.

Tabela 4.23 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.32.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	75 ± 8	94 ± 7	128 ± 10	---	170 ± 9	194 ± 9

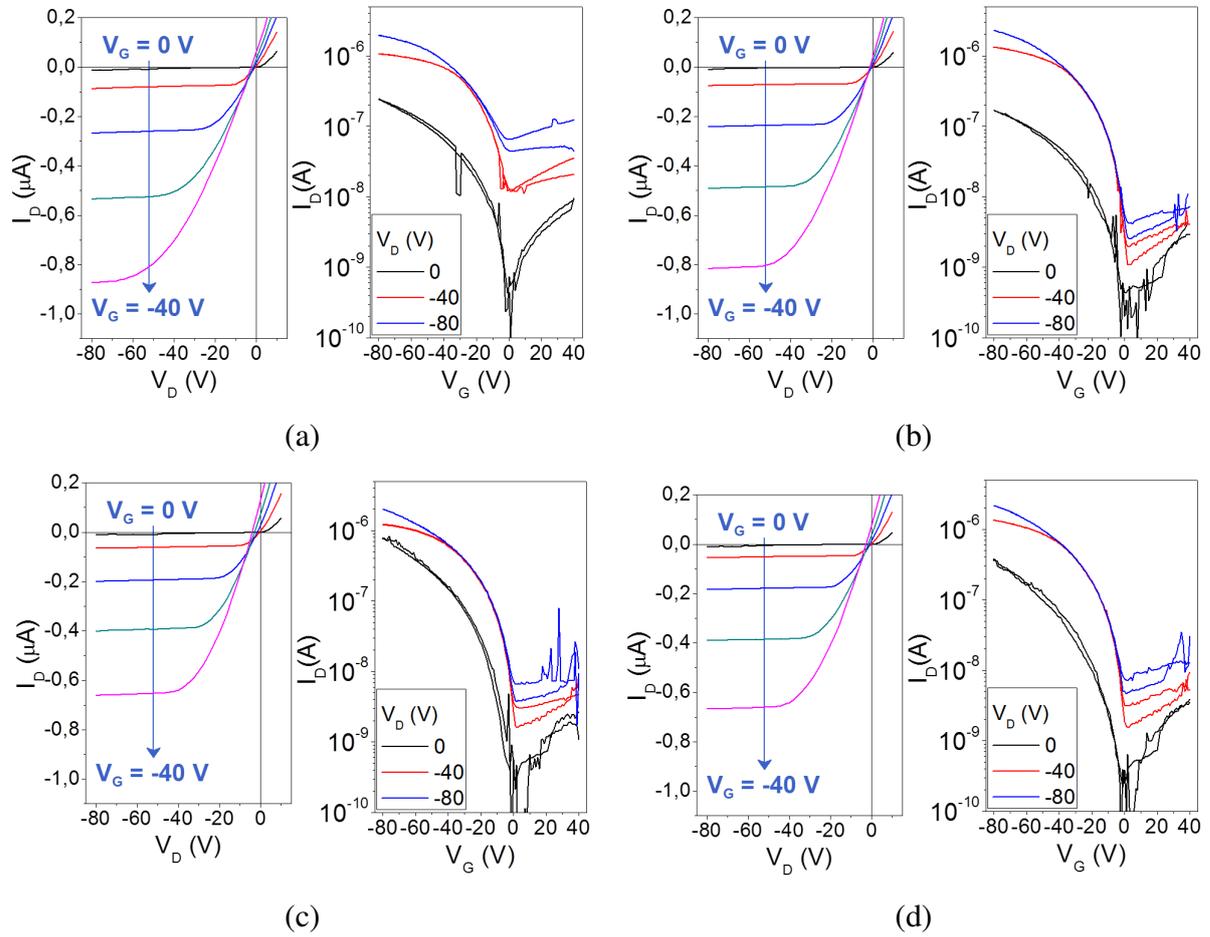


Figura 4.34 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T5, b) T7, c) T8 e d) T9 da amostra OFET 24 descrita na seção 4.3.5. O tempo de tratamento térmico do rr-P3HT foi de 30 minutos a 160 °C.

Tabela 4.24 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.34.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	---	69 ± 6	---	120 ± 12	157 ± 11	169 ± 13

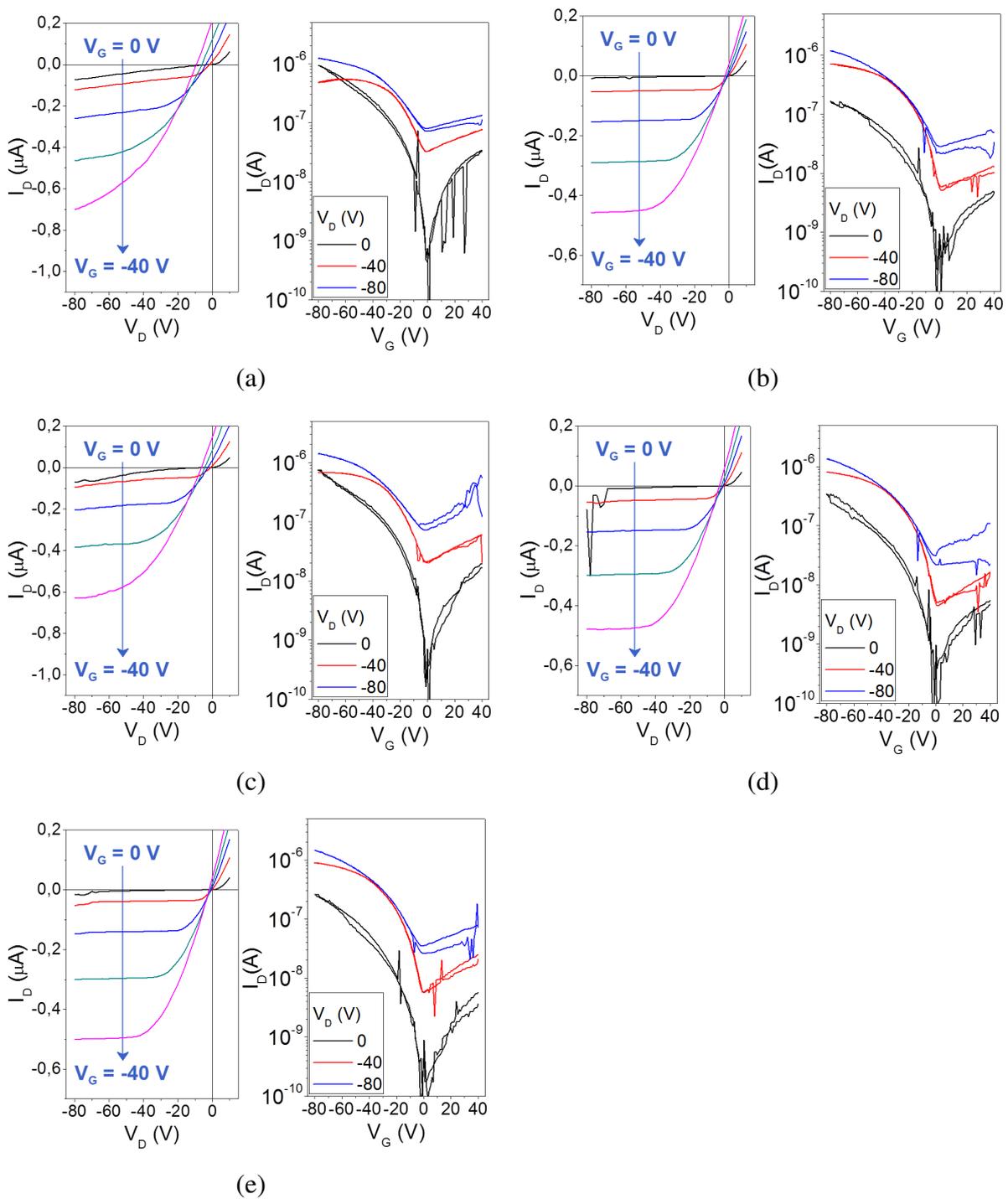


Figura 4.35 – a) Curvas de saída (esquerda) e transferência (direita) para os transistores a) T4, b) T5, c) T6, d) T7 e e) T9 da amostra OFET 25 descrita na seção 4.3.5. O tempo de tratamento térmico do rr-P3HT foi de 60 minutos a 160 °C.

Tabela 4.25 – Tabela com valores de comprimento de canal dos transistores apresentados na Figura 4.35.

Transistor	T4	T5	T6	T7	T8	T9
L (μm)	70 ± 8	66 ± 13	120 ± 7	160 ± 12	---	169 ± 9

4.3.6 Efeito da temperatura de medida

Foram realizadas medidas em transistores variando a temperatura de operação do dispositivo. Devido a limitações do criostato, a máxima temperatura usada neste experimento foi de 330 K. Realizamos medidas de transferência para temperaturas variando de 330 K até 210 K, nesta ordem, com intervalo de 10 K. Foi necessário esperar no mínimo 20 minutos entre cada medida para garantir que a temperatura fosse estabilizada e o equilíbrio térmico dentro do criostato fosse alcançado. O OFET produzido foi do tipo BGBC com a camada de *PMMA* obtida via solução em TOL depositada a 800 rpm por 2 minutos no *spinner* e tratada termicamente a 100 °C por 60 minutos. A camada de *rr-P3HT* foi obtida em solução de TTL depositada a 400 rpm por 2 minutos seguidos de 1000 rpm por 2,5 minutos no *spinner* e tratadas termicamente a 160 °C por 3 minutos. Os resultados são mostrados na figura 4.36.

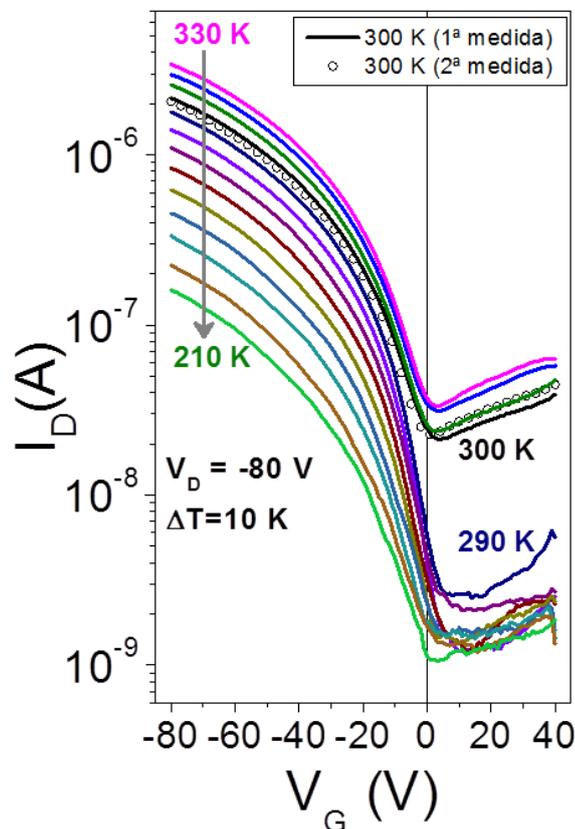


Figura 4.36 – Curvas de transferência para $V_D = -80$ V de um OFET em diferentes temperaturas variando de 330 K a 210 K e intervalo de 10 K.

As curvas de transferência foram obtidas para $V_D = -80$ V. As curvas foram obtidas em duas varreduras: indo de +40 V para -80 V e volta de -80 V para +40 V, ambas com passos de 1 V. O efeito de histerese foi inexistente ou desprezível. Assim sendo, usamos apenas as medidas de ida em cada curva de transferência. A primeira medida realizada foi a 330 K e a temperatura foi reduzida de 10 em 10 K até 210 K. O sistema foi então deixado aquecer para a temperatura ambiente onde foi novamente realizado uma medida a 300 K. Na Figura 4.36, apresentamos as curvas estão indicadas as duas medidas em 300 K:

a 1ª medida durante a descida da temperatura e a 2ª medida após o sistema ser reaquescido à temperatura ambiente.

4.3.7 Testes de estabilidade dos OFETs

Realizamos testes de estabilidade de funcionamento dos transistores. Para isso foram produzidos OFETs similares aos da subseção 4.3.6. Os testes de estabilidade foram feitos medindo a corrente I_D no canal do transistor em função do tempo enquanto o transistor é submetido a ciclos de estados ON e OFF. Durante todo o experimento o potencial de dreno V_D é mantido em -80 V enquanto o potencial da porta alterna entre 0 V e -80 V. O valor de V_G é mantido por 5 segundos e então alterado, fazendo o ciclo durar 10 segundos. O experimento foi realizado em três diferentes ambientes. α e β foram experimentos em vácuo e escuro, onde β foi realizado no dia seguinte ao do α , e a amostra foi mantida o tempo todo sob ambiente evacuado e escuro. χ foi realizado uma hora após β em ambiente escuro *não* evacuado. Por fim, o experimento δ foi realizado em ambiente não evacuado e iluminado com luz fluorescente, luz ambiente do laboratório de testes.

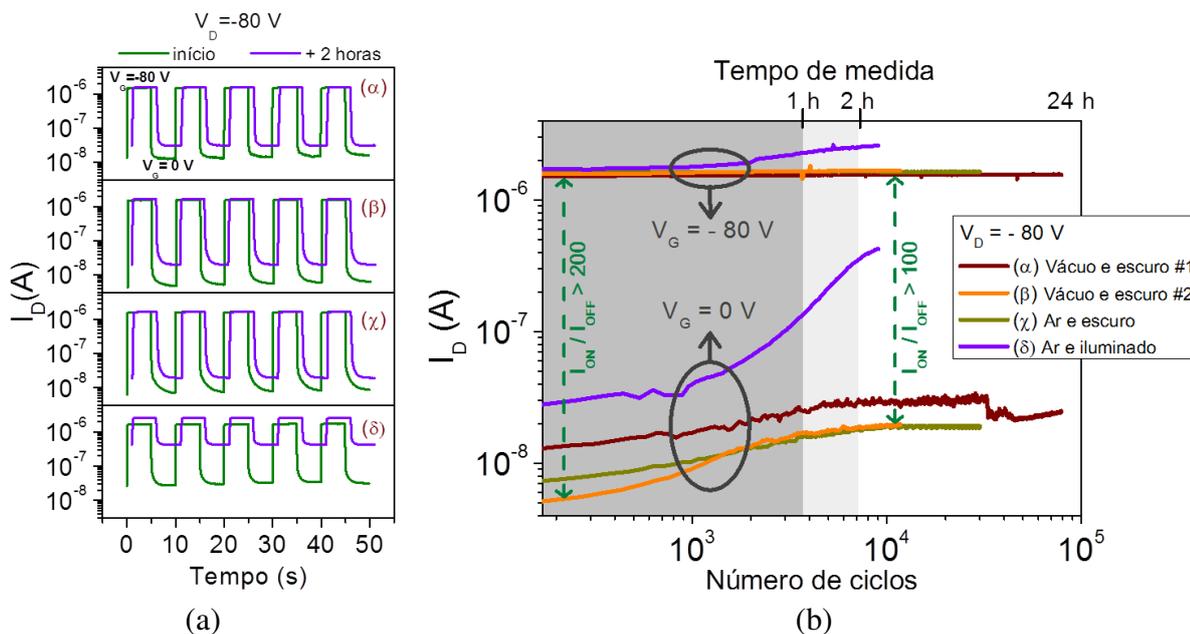


Figura 4.37 – Testes de estabilidade dos OFETs rr-P3HT/PMMA. a) Medidas da corrente no canal I_D em função do tempo para os primeiros 5 ciclos (linha verde) e para 5 ciclos após 2 horas de funcionamento (linha roxa). b) Valores das corrente I_{DON} ($V_D = -80$ V) e I_{DOFF} ($V_D = 0$ V) em função do número de ciclos de operação.

Os experimento foram realizados por no mínimo duas horas para cada ambiente. Isto foi equivalente a um mínimo de 10 mil ciclos para cada ambiente. Na Figura 4.37.a mostramos 5 ciclos para cada ambiente no início do experimento (linha verde) e duas horas depois (linha roxa). Na Figura 4.37.b apresentamos apenas os valores de pico e vale em função do número de ciclos na qual o transistor foi

submetido para os diferentes ambientes.

4.4 Discussão dos resultados dos OFETs tipo TG

O primeiro parâmetro a ser discutido nesta tese será o tempo de tratamento térmico da camada de semicondutor. Primeiramente, será discutido o método usado para fazer as comparações entre as diferentes amostras. A dificuldade em comparar as amostras surge quando se observa uma certa dispersão nas curvas de transferências dos transistores em uma mesma amostra. Essas variações observadas (ver Figura 4.38) surgem da não uniformidade dos filmes de *rr-P3HT* e *PMMA*. As diferenças de espessura de um ponto para outro da mesma amostra vão alterar a capacitância do dielétrico e essas mudanças na capacitância da camada isolante vão alterar por sua vez os valores da corrente de canal (I_D), já que como é previsto nos modelos de OFETs, a corrente é função da capacitância do dielétrico. Outra grandeza que pode ser fortemente influenciada é corrente de estado *OFF* ($V_G > 0 V$) já que a espessura do semicondutor vai determinar a resistência do volume da camada ativa. Outro fator extremamente complexo de ser levado em consideração é a presença de impurezas nos filmes finos do semicondutor e do isolante. Com isto em mente, resolvemos adotar a metodologia de obter médias das curvas de transferências dos transistores apresentados em cada amostra. Esse método é uma tentativa de reduzir os efeitos de não uniformização aleatória apresentado nos OFETs produzidos e apresentados nesta tese. Como pode ser observado nos gráficos da Figura 4.38, além das curvas de transferência (linhas sólidas), também é apresentado uma curva da média (círculos semipreenchidos). Estes gráficos como procedimento de obtenção das médias não serão apresentados para todas as outras amostras e será considerado como curva de transferência representativa da amostra.

A partir das curvas médias de transferência dos OFETs **3**, **4**, **5** e **6** onde foi variado o tempo de tratamento do *rr-P3HT*, foi feito o gráfico mostrado na Figura 4.39.a. O gráfico mostra uma grande diferença entre as curvas de transferência da amostra não tratada termicamente (linha preta) e as tratadas a $90^\circ C$. A amostra não tratada apresentou um maior valor de corrente de canal comparado com as outras três amostras, que por sua vez, tiveram valores de corrente I_D no regime de acumulação bem semelhantes. O valor de I_D para a amostra não tratada em $V_D = -80 V$ é cerca de 5 vezes maior do que os valores de I_D nas outras amostras no mesmo potencial. Nenhuma relação pode ser obtida para o comportamento da curva de saída no regime $V_D > 0 V$.

Na Figura 4.39.b, apresentamos as curvas média de transferência para $V_D = 0 V$. Estas curvas de transferência podem ser usadas como medida indiretas da corrente de fuga nos dispositivos, como discutido anteriormente na seção 4.1.3. A princípio, desde que os transistores **3**, **4**, **5** e **6** são do tipo TG, nenhuma diferença significativa deveria ser notada nos valores de corrente de fuga para as quatro amostra. Isto se deve ao fato de que nesta estrutura, a camada isolante é depositada após o processo de tratamento térmico, ficando assim livre das influências deste procedimento. Mesmo assim, podemos ver que existe uma grande diferença na curva de corrente de fuga para a amostra não tratada em relação

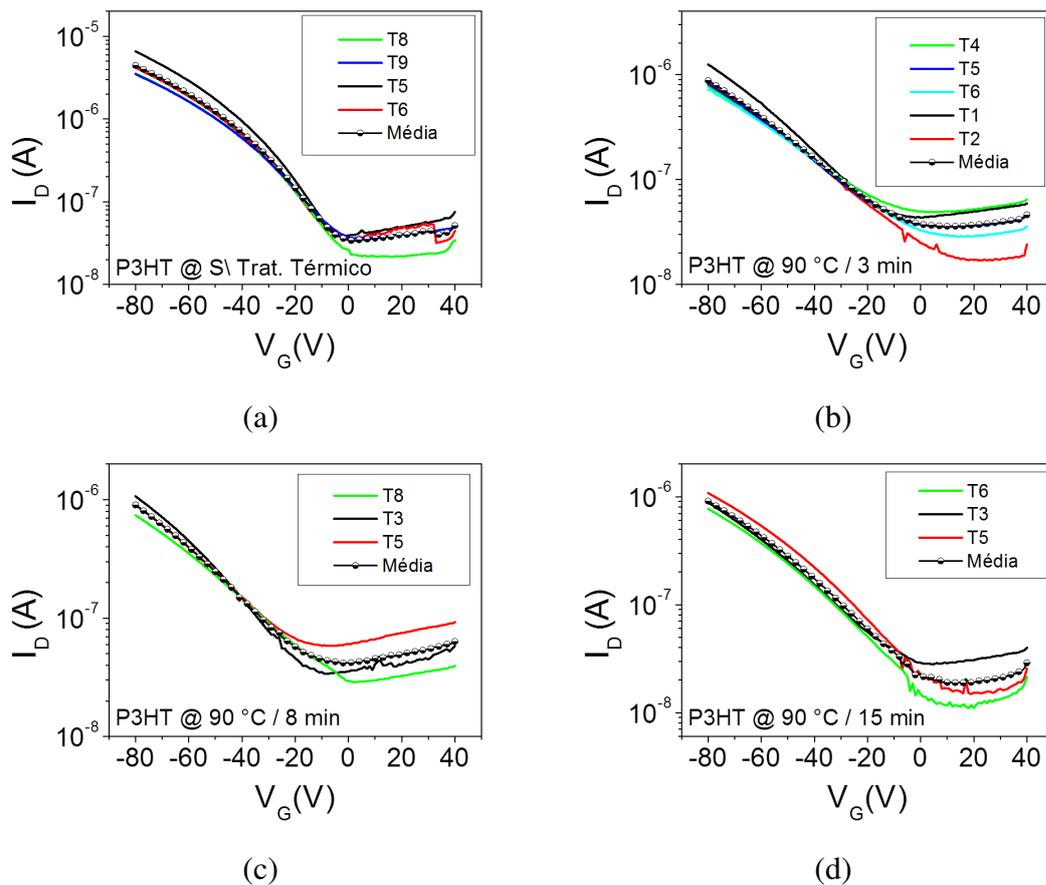


Figura 4.38 – Curvas de transferência em $V_D = -80\text{ V}$ para os OFETs a) 3, b) 4, c) 5 e d) 6 apresentados nas figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. As linhas sólidas são as curvas de transferência para cada transistor na amostra. As curvas representadas por círculos semipreenchidos são a média.

às outras amostras. Vemos que a corrente de fuga na amostra não tratada é cerca de 2,5 vezes maior em $V_G = -80\text{ V}$, sugerindo uma menor resistência da camada isolante. Isto, em geral, ocorre devido à espessura da camada isolante ser menor do que o esperado. Esta suposição pode ser fortalecida levando em consideração que a corrente no canal no regime de saturação é proporcional a $C_{iso}^{\frac{2T_0}{T}-1}$ (ver eq. 2.19), onde $T_0 = 425\text{ K}$ para o *rr*-P3HT (36). Nesse caso, sabemos que se a corrente de fuga é maior, a espessura da camada isolante é menor e portanto a capacitância é maior, proporcionalmente. Se a capacitância média for 2,5 vezes maior na amostra não tratada, à temperatura ambiente, a corrente de canal deveria ser 5,3 vezes maior, valor coerente com o valor de 5 vezes maior para $V_D = -80\text{ V}$. Este breve cálculo mostra que grande parte da diferença entre as curvas de transferência mostradas na Figura 4.39.a é provavelmente devido à diferenças na espessura da camada isolante. Medidas de capacitância nos dispositivos mostram que o dispositivo C (capacitor de área 1 mm^2 produzido pela máscara dreno e fonte) teve uma capacitância de $3,1 \times 10^{-10}\text{ F}$ para a amostra OFET 3, enquanto os valores para as amostras OFET 4, 5 e 6 foram de $8,1 \times 10^{-11}\text{ F}$, $8,0 \times 10^{-11}\text{ F}$ e $6,9 \times 10^{-10}\text{ F}$, respectivamente. Utilizando estes valores locais, a capacitância da amostra OFET 1 é cerca de 4 vezes maior do que das outras 3 amostras, indicando também uma grande contribuição da variação da capacitância para os resultados observados.

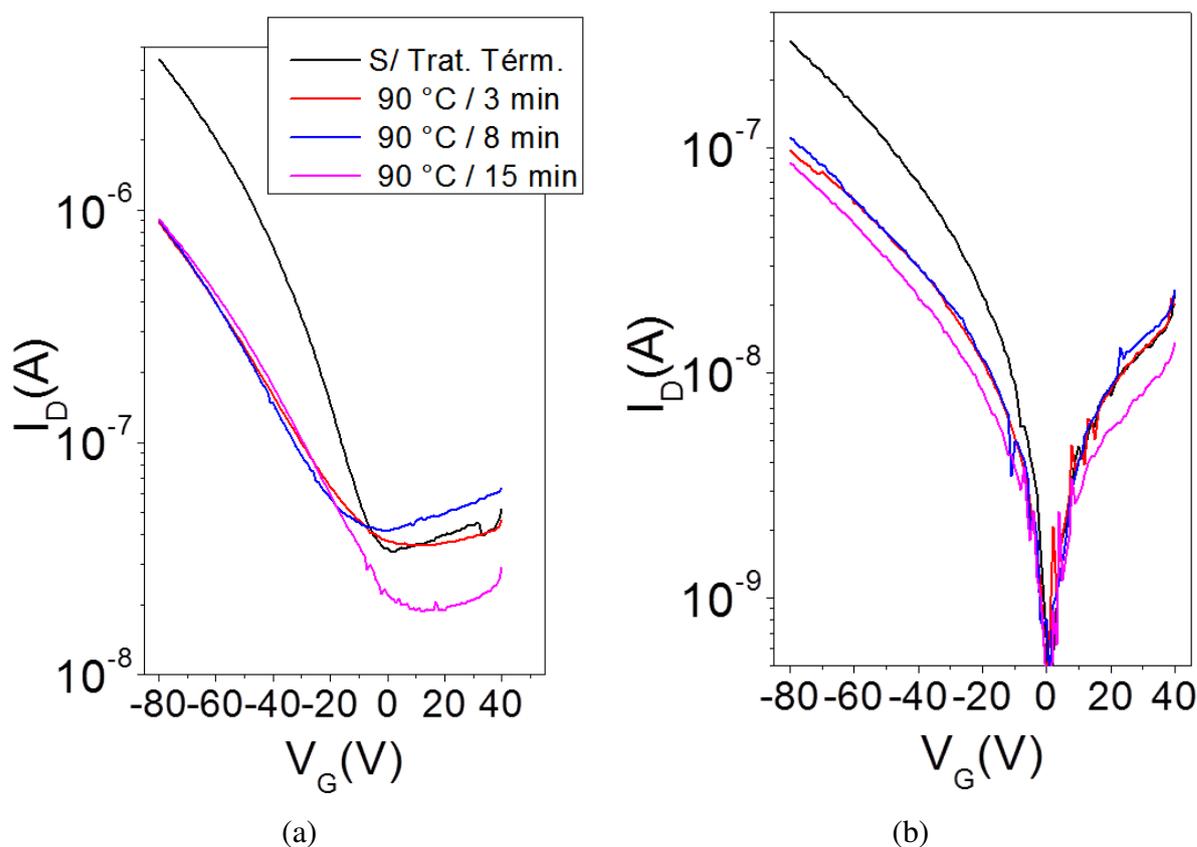


Figura 4.39 – Comparação das médias das curvas de transferência para os OFETs sujeitos às diferentes temperatura de tratamentos térmico para a) $V_D = -80$ V e b) $V_D = 0$ V.

A não reprodutibilidade da espessura dos filmes de *PMMA* sobre os filmes de *rr-P3HT* produzidos a partir de soluções em $CHCl_3$ persistiu em vários experimentos. Uma possível explicação para isso pode estar na interação entre a solução de *PMMA* em *MEK* com a morfologia do filme de *rr-P3HT* depositado anteriormente. As imagens de microscopia ótica e AFM (ver Figuras 4.9 e 4.10) mostraram uma grande dependência da morfologia dos filmes de *rr-P3HT* com o solvente usado. Observando as imagens de microscopia ótica, pode-se ver a presença de estrias nos filmes feitos a base de $CHCl_3$ e *THF*. Este comportamento é esperado em filmes de *rr-P3HT* produzidos a partir de solventes com temperatura de ebulição relativamente baixo, como é o caso destes solventes. Por outro lado, os solventes com temperatura de ebulição acima de 100 °C (*TOL*, *DCB* e *TTL*) não apresentaram as estrias e portanto os filmes parecem ser bem mais homogêneos. Na Figura 4.40 é mostrada uma comparação entre os filmes com e sem estrias (Figura 4.40.a). O perfil dos dois tipos de filmes é mostrado em uma varredura de 150 μm de comprimento na Figura 4.40.b. Vemos que os filmes que apresentam estrias sofrem de grandes variações na espessura ao longo do filme. Já os filmes sem estrias apresentam superfícies mais regulares na escala de 150 μm . Para observar com mais detalhe a morfologia dos filmes, usamos as medidas de AFM mostradas na Figura 4.10. Embora a escala de medida no AFM (10 $\mu m \times 10 \mu m$) não leve em consideração o perfil das estrias, que tem período médio de cerca de 20 μm , as imagens de

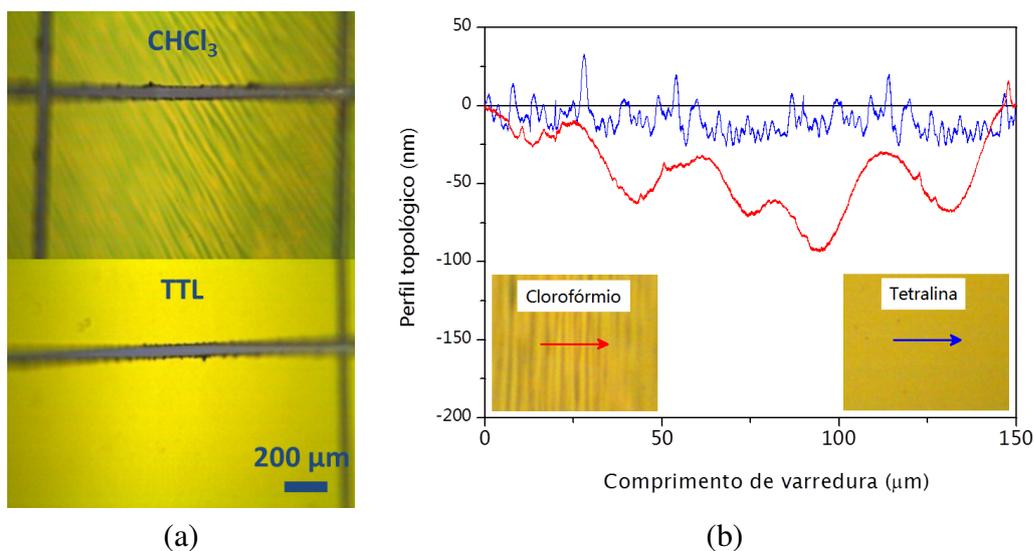


Figura 4.40 – a) Microscopia ótica dos filmes de *rr*-P3HT usando $CHCl_3$ e TTL. b) Comparação do perfil dos filmes mostrados em a).

AFM mostram novamente a separação das cinco imagens em dois grupos. O primeiro grupo, composto por $CHCl_3$, THF e TOL, apresenta aglomerados de altura variando de 50 nm a 150 nm de altura. O segundo grupo, formado por DCB e TTL, não apresentou aglomerados. O fato dos filmes de TOL não apresentarem as estrias e apresentarem os aglomerados é um indicativo de que os dois efeitos que ocorrem em escalas diferentes tenham também origens diferentes. A rugosidade dos diferentes filmes foi calculada através das imagens de AFM e são mostradas na Tabela 4.26. Podemos ver que apesar da presença de estrias e aglomerados, a rugosidade dos filmes de *rr*-P3HT em $CHCl_3$ foi a menor das amostras estudadas (4,3 nm), enquanto a amostra feita a partir de DCB teve maior rugosidade (14,0 nm) mesmo sem as estrias e aglomerados.

Tabela 4.26 – Tabela resumo dos filmes de *rr*-P3HT sobre vidro e dos OFETs produzidos utilizando os filmes no diferente solventes.

Solvente	$CHCl_3$	THF	TOL	DCB	TTL
Estrias	sim	sim	não	não	não
Aglomerados	sim	sim	sim	não	não
rms (nm)	4,3	8,2	5,9	14,0	11,8
razão ON/OFF	11	70	104	78	48
I_{fuga} (10^{-7} A)	1,1	2,3	0,7	6,5	6,2

Foram produzidas amostras de OFETs do tipo TG usando diferentes solventes para o *rr*-P3HT. Um gráfico comparativo entre as curvas de transferência no regime de saturação dos transistores para os diferentes solventes é mostrado na Figura 4.41.a. Podemos ver que existe uma grande diferença entre as curvas para os diferentes solventes. Primeiramente, vemos que de todos os solventes escolhidos para o *rr*-P3HT o $CHCl_3$ produziu o pior resultado com valor de razão ON/OFF de apenas 11. Embora os outros transistores não tenham apresentado valores de razão ON/OFF muito maiores que o último, a amostra

produzida com *TOL* apresentou uma razão ON/OFF de 104. O valor da razão ON/OFF para o *TOL* não foi o único parâmetro que destaca este solvente. A corrente de fuga medida na curva de transferência para $V_D = 0$ V foi menor para esta amostra também (ver Figura 4.41.b). Na Tabela 4.26 podemos ver os valores da corrente de fuga para todas as amostras. Podemos ver que as duas amostras obtidas usando *DCB* e *TTL*, alta temperatura de ebulição, apresentaram valores de corrente de canal semelhantes tanto para $V_G = -80$ V e para $V_G = 0$ V nas Figuras 4.41.a e 4.41.b.

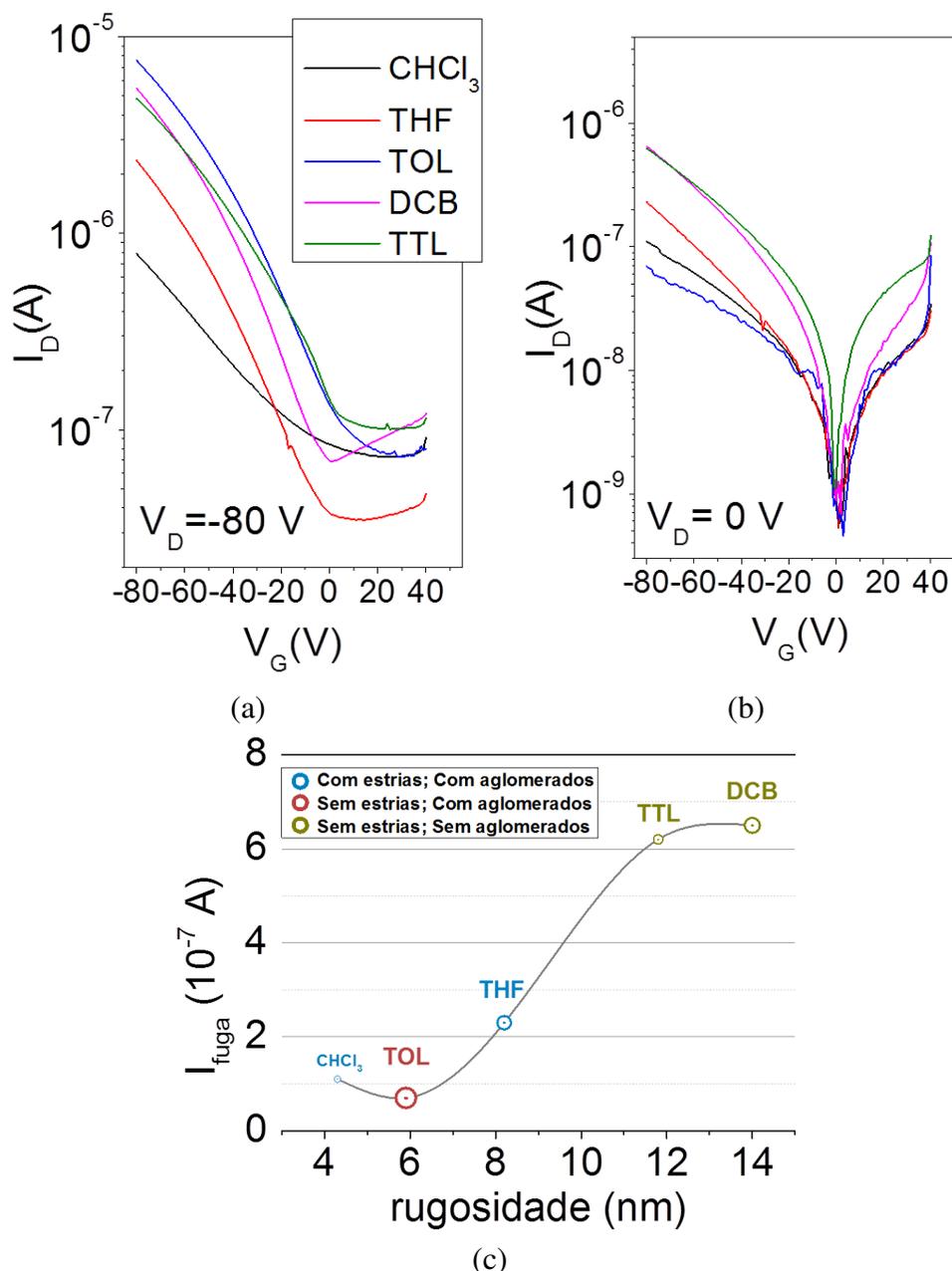


Figura 4.41 – Comparação das médias das curvas de transferência para os OFETs sujeitos aos diferentes temperatura de tratamentos térmico para a) $V_D = -80$ V e b) $V_D = 0$ V. Em c) mostramos um resumo das propriedades dos filmes e dos OFETs em função da rugosidade.

A Figura 4.41.c apresenta em modo gráfico as informações da tabela 4.26. O gráfico apresenta os

valores de da corrente de fuga em função da rugosidade dos filmes. As cores representam a presença ou não de estrias e aglomerados. O diâmetro de cada círculo é proporcional à razão ON/OFF e a linha sólida cinza apenas serve de guia. Podemos ver que existe uma relação quase linear entre a fuga observada e a rugosidade indicando que quanto menos rugosa for a superfície do *rr-P3HT* menor será a corrente de fuga através do *PMMA*. Por outro lado, pouca ou nenhuma relação pode ser atribuída à razão ON/OFF em função da rugosidade. Além disso, não foi observada uma clara relação entre a presença de imperfeições morfológicas como estrias e aglomerados e os parâmetros obtidos dos transistores fabricados.

4.5 Discussão dos resultados dos OFETs tipo BG

Com o objetivo de obter transistores do tipo BG, foram produzidos os OFETs apresentados nas Figuras 4.22 a 4.35. O primeiro aspecto a ser discutido na construção de transistores do tipo BG foi a posição dos contatos dreno e fonte. As duas opções são transistores do tipo BGTC e BGBC. Na primeira, os contatos dreno e fonte de ouro foram obtidos como último procedimento, ficando sobre a camada semicondutora. Este tipo de estrutura oferece uma maior área de injeção devido ao fato de toda a área abaixo do contato dreno ou fonte participar do processo de injeção e coleção de cargas. Isto significa que a resistência do contato é pequena. Por outro lado, esta estrutura geralmente apresenta efeitos de resistências de acesso, que surgem da necessidade de os portadores terem que atravessar toda a camada semicondutora antes de chegarem ao canal na interface semicondutor-isolante. No segundo tipo, os contatos dreno e fonte são depositados antes do semicondutor, portanto eles se localizam entre o semicondutor e a camada isolante. Neste caso, não existem problemas de acesso dos portadores ao canal, já que os contatos dreno e fonte estão próximos ao canal. Um fator decorrente do processamento de OFETs na estrutura BGBC que vale ser lembrado é que a deposição dos contatos dreno e fonte via evaporação é feita antes da deposição do *rr-P3HT*, evitando assim que a camada semicondutora seja exposta ao processo de deposição do ouro. Essa deposição pode alcançar altas temperaturas e promover penetração do metal no semicondutor e, dessa forma, produzir contatos não uniformes. Por outro lado, a geometria da estrutura indica que apenas uma pequena porção da área total dos contatos vai participar da injeção e coleção dos portadores. Dessa forma, é de esperar valores de corrente menores em OFETs usando a estrutura BGBC em comparação com a BGTC. Na Figura 4.42 temos uma comparação entre OFETs produzidos com as duas estruturas usando os mesmos parâmetros de processamento (OFETs **12** e **13**, ver Tabela 4.7). Nenhum tratamento térmico foi usado para as camadas de *PMMA* e *rr-P3HT*.

Ambos os gráficos estão na mesma escala de corrente e potencial. Pode-se observar que a corrente nos dispositivos do tipo BGTC são maiores do que nos dispositivos do tipo BGBC. Porém, é fácil observar que as curvas de transferência dos OFETs da amostra BGTC apresentam uma dispersão bem maior do que a amostra BGBC. Outro fator importante é o fato de que os transistores apresentados na figura 4.42.b tem razão ON/OFF claramente maior do que nos transistores da figura 4.42.a. A dispersão nos resultados foi discutida nos dispositivos tipo TG. Porém, para a estrutura TG, a dispersão era devida em

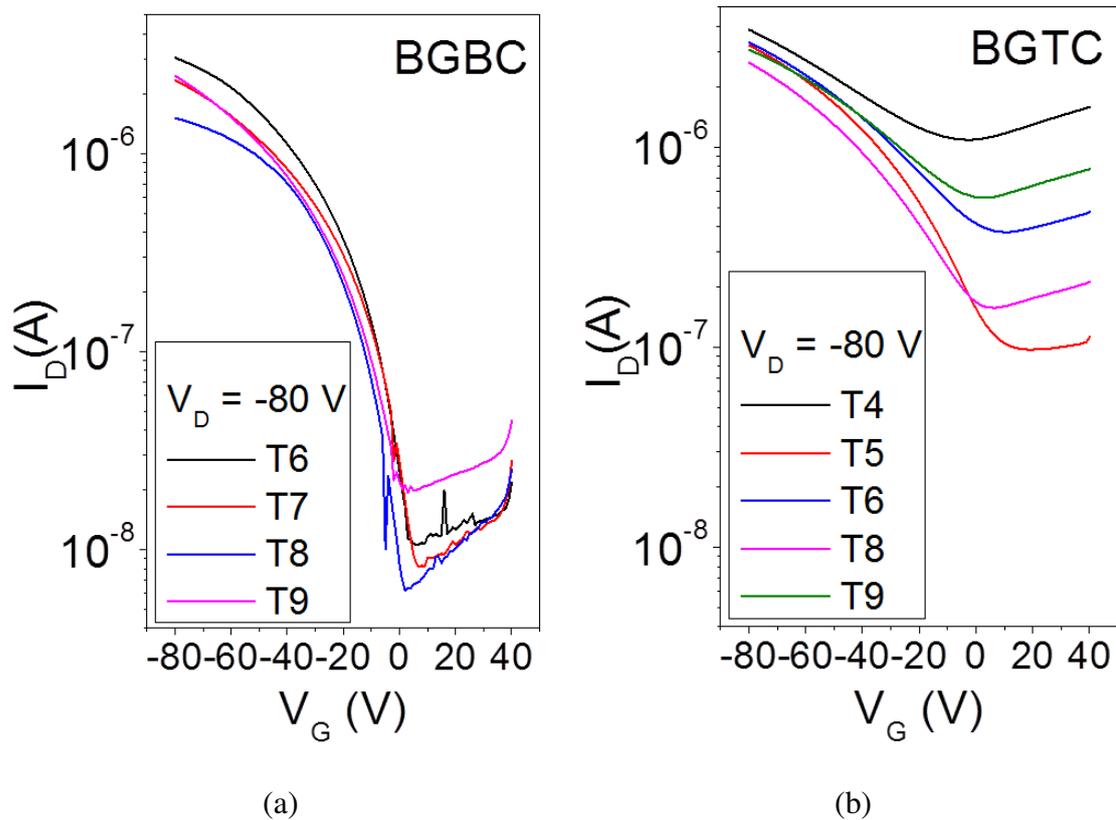


Figura 4.42 – Curvas de transferência em $V_D = -80$ V para os OFETs a) 12 e b) 13 apresentados nas figuras 4.22 e 4.23, respectivamente.

sua maioria à diferença de capacitância provocadas por variações de espessura na camada isolante. Este comportamento pode também ocorrer nos OFETs tipo BG. As medidas de capacitância local (dispositivo C das amostras) mostram que não houve grande diferença de capacitância entre as duas estruturas. Na estrutura BGTC a capacitância medida foi de $9,0 \times 10^{-11}$ F enquanto que para o dispositivo na estrutura BGBC foi de $10,0 \times 10^{-11}$ F. Embora esta diferença de 1 nF nas capacitâncias das duas estruturas seja pequena, observou-se persistente em todas as amostras analisadas. No entanto, já era esperada alguma diferença nos valores de capacitância já que no caso da estrutura BGTC temos a camada de *rr-P3HT* adicional contribuindo para a capacitância. Neste caso, a camada semicondutora está em série com a camada isolante diminuindo a capacitância total. Tomando a constante dielétrica do *rr-P3HT* como 6,5 (58) temos que a espessura calculada da camada semicondutora seria entre 60 nm e 70 nm. Embora os valores de espessura medida por perfilometria indicam espessura em torno de 100 nm, temos que o processo de evaporação dos contatos de ouro possam produzir regiões mais finas devido à penetração do metal no filme de *rr-P3HT* (59). Esta penetração do contato no semicondutor contribuem para um novo valor de espessura efetiva da camada semicondutora que pode ser igualada à média da espessura sob o contato metálico. Juntamente com a rugosidade natural dos filmes de *rr-P3HT* que é em torno de 12 nm, as imperfeições dos contatos devido à penetração na camada ativa pode ser a razão da grande dispersão apresentada nas medidas mostradas na Figura 4.42.a. Isto provavelmente se deve ao fato de que a

injeção dos portadores de carga em dispositivos do tipo BGTC se dá em toda a área do contato, tornando a corrente de canal extremamente sensível às variações morfológicas dos contatos.

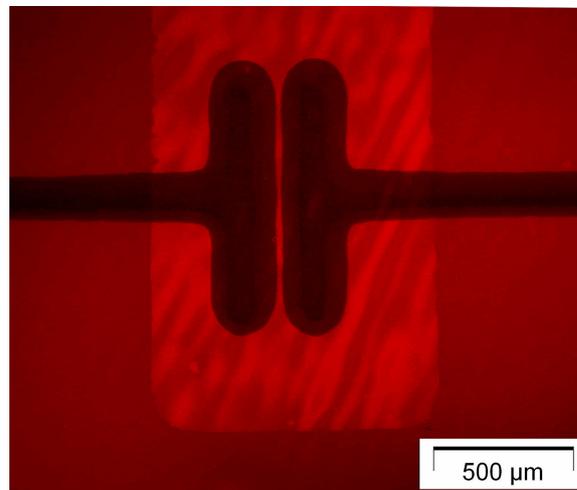


Figura 4.43 – Imagem de microscopia ótica de um transistor T1 com valor nominal de $L=50 \mu\text{m}$ e $W=1000 \mu\text{m}$. Os valores medidos de L e W foram 30 e $985 \mu\text{m}$, respectivamente.

Além dos fatores citados acima, a máscara versão 2, de razão W/L igual a 20, apresentou um problema adicional. Observou-se que os valores de comprimento e largura de canal não eram iguais aos valores nominais do desenho original. Desta forma, fez-se necessário a aferição dos valores de W e L para todos os transistores apresentados nesta tese usando a máscara versão 2 (ver Figura 4.43). Observou-se que a variação de W foi sempre abaixo de $20 \mu\text{m}$ em valores de 2000 , 3000 e $4000 \mu\text{m}$. Isso significa uma variação de menos de 1 % em todos os casos e, portanto, suficiente para ser desconsiderada. Por outro lado, a variação em L foi grande o suficiente para ser levada em conta. Devido à não uniformidade dos canais, foi necessário realizar várias medidas de L ao longo de cada canal e então foram obtidas médias dos valores. Em cada tabela dos valores de L apresentada nas páginas dos resultados das curvas de saída e transferência, temos os valores médio de 20 valores obtidos ao longo do canal e o desvio padrão.

Tabela 4.27 – Estatística dos valores de L para os transistores apresentados nesta tese.

Transistor	L (μm)	
	Nominal	Média (desvio padrão)
T4	100	72 (25)
T5	100	65 (20)
T6	150	114 (27)
T7	150	109 (29)
T8	200	162 (25)
T9	200	168 (29)

A razão pela qual os transistores T1, T2 e T3 não funcionaram apropriadamente pode estar ligado ao fato de que a variação dos valores de L juntamente com efeitos de sombra na máscaras provocada por uma

eventual curvatura da mesma durante o processo de evaporação poderiam produzir canais com defeitos e curto circuito. A Tabela 4.27 apresenta uma estatística dos valores de L medidos e apresentados nesta tese em comparação com os valores nominais. Percebe-se que a diferença entre os valores nominais e medidos é alta, alcançando valores de 40% em alguns casos e deve ser levada em consideração durante a análise dos resultados de corrente de canal. Para todos os modelos apresentados na introdução, pode ser notado que a corrente de canal I_D é proporcional às duas grandezas dimensionais W e L , tal que

$$I_D = \frac{W}{L} A f(V_D, V_G), \quad (4.1)$$

onde A é uma constante que pode depender de parâmetros do dispositivo e f é uma função que dá a dependência de I_D em V_D e V_G . Desta forma, uma maneira de se obter uma grandeza comparável entre os transistores com diferentes valores de W e L é multiplicando os valores de I_D pela razão L/W . Esta grandeza ($I_D \cdot L/W$) é um valor normalizado da corrente de canal e será o valor utilizado para a obtenção das médias das curvas de transferência utilizadas para comparação entre amostras. Como exemplo, na Figura 4.44 apresentamos o resultado da normalização para três diferentes amostras: OFETs **12**, **13** e **14**. É possível observar que em todos os casos a aplicação do processo de normalização diminuiu a dispersão das curvas de transferência em uma mesma amostra. As causas da dispersão remanescente ainda não foi completamente entendida neste trabalho. É possível que uma purificação adicional dos materiais e um controle maior das técnicas de deposição das camadas sejam necessários para que cada transistor em um substrato seja similar aos outros.

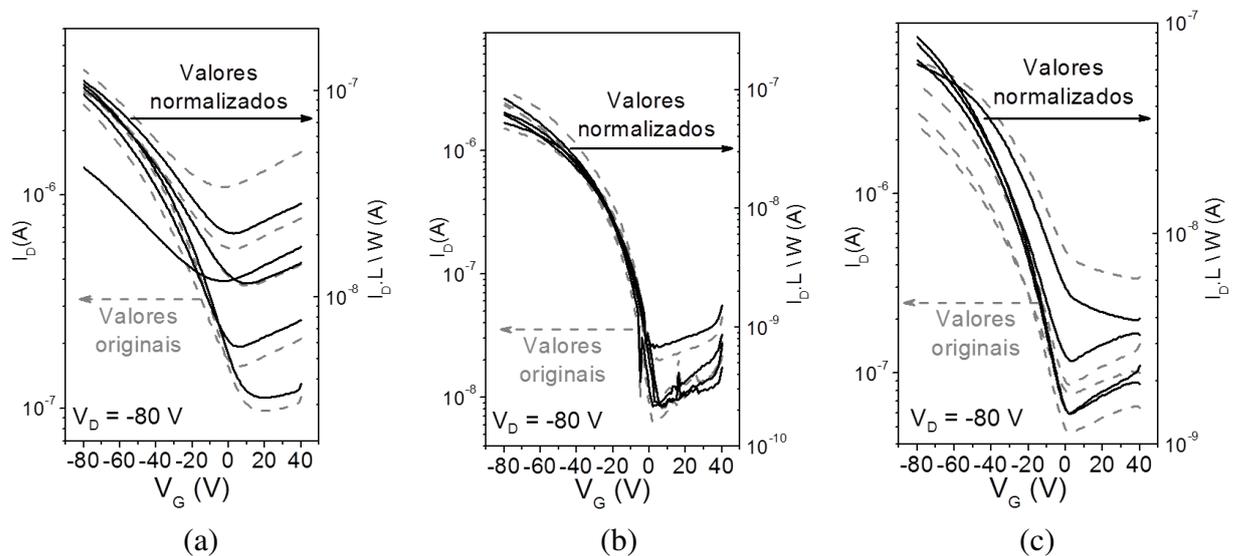


Figura 4.44 – Curvas de transferência para os OFETs a) **12**, b) **13** e c) **14**. Cada gráfico apresenta os resultados originais da corrente I_D para todos os transistores funcionando em cada amostra (linha tracejada cinza - eixo da esquerda) e o resultado da corrente normalizada $I_D \cdot L/W$ dos mesmos transistores (linhas sólidas preta - eixo da direita).

Definido que a estrutura BGBC apresentou resultados de curvas de transferência, realizamos dife-

rentes experimentos para determinar qual tratamento térmico das camadas semicondutora e isolante produziria o melhor resultado. Desde que a camada de *PMMA* é a primeira ser depositada nesta estrutura, escolhemos seu tratamento como ponto de partida. O primeiro parâmetro a ser testado foi a temperatura de tratamento térmico do *PMMA*. Para isso, diferentes amostras foram preparadas com temperatura de tratamento assumindo valores de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C, para as amostras OFETs **14**, **15**, **16** e **17**, respectivamente. Todas as amostras foram tratadas por 15 minutos e a camada semicondutora, depositada após o tratamento na camada isolante, não foi sujeita a tratamento térmico.

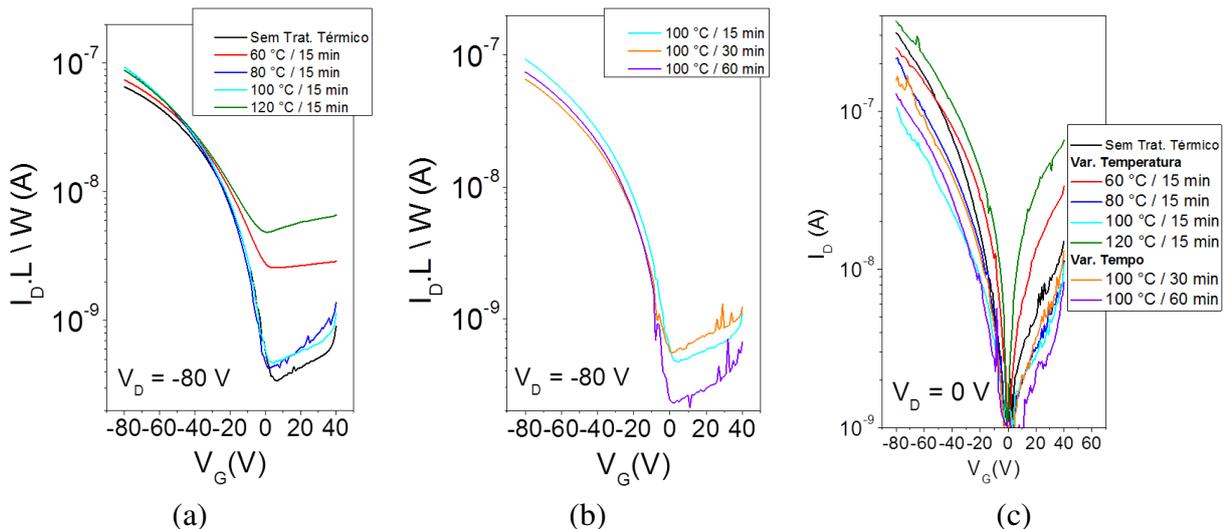


Figura 4.45 – Curvas de transferência média dos OFETs para $V_D = -80$ V para vários valores de a) temperatura e b) tempo de tratamento térmico da camada de *PMMA*. Em c), mostramos as curvas de transferência em $V_D = 0$ V para todas as amostras em diferentes condições de tratamento térmico.

Na Figura 4.45.a mostramos uma comparação entre as curvas de transferência no regime de saturação das amostras com diferentes temperaturas de tratamento térmico do *PMMA*. Pode-se observar que a amostra não tratada, tratada a 80 °C e tratada a 100 °C apresentam valores de corrente semelhantes tanto no regime de acumulação (estado ON) quanto na depleção (estado OFF). A amostra tratada a 60 °C parece discordar com o comportamento, apresentando corrente no estado OFF bem maior do que as três amostras citadas acima. Durante as diversas vezes na qual foram produzidos OFETs usando 60 °C como temperatura de tratamento térmico da camada isolante, pode-se observar que o comportamento elétrico não era mantido. Este comportamento pode ser resultado de uma instabilidade das propriedades morfológicas do *PMMA*. As medidas da análise termo-mecânica apontam que o material utilizado apresenta essa instabilidade em torno de 60 °C. Na Figura fig:DMApmma é feita uma comparação de quatro amostras do mesmo *PMMA* utilizado para obtenção da camada isolante dos OFETs apresentados nesta tese. Pode-se observar que, principalmente em torno de 60 °C (região sombreada do gráfico), o valor de $\tan\delta$ não é bem estabelecido, apresentando em algumas amostras um processo de relaxação do tipo transição vítrea. Por outro lado, fora da região dos 60 °C, as medidas de DMA mostram uma certa reprodutibilidade. Concluímos então que amostras na qual o tratamento térmico da amostra de *PMMA* fosse feito com 60 °C estavam sujeitas a pouca reprodutibilidade devido à este comportamento. Um estudo mais de-

talhado das propriedades dielétricas e morfológicas nas condições necessárias para produção de OFETs deve ser feito para que estas observações seja entendidas apropriadamente. Próximo a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, as curvas de DMA mostram que o *PMMA* começa a sofrer outro processo de relaxação morfológica. Novamente observamos nas curvas de transferência mostrada na Figura 4.45.a que o transistor deixa de funcionar como nas amostras não tratada e tratadas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. É possível que esta segunda transição, presente em todas as amostras de *PMMA* testadas mecanicamente via DMA, danifique o filme de *PMMA* de forma não reversível através da formação de buracos na camada isolante. Na Figura 4.45.c, vemos que os OFETs produzidos com essa temperatura de tratamento para o *PMMA* apresentaram maiores valores de corrente para $V_D = 0\text{ V}$, indicando um valor de corrente de fuga maior.

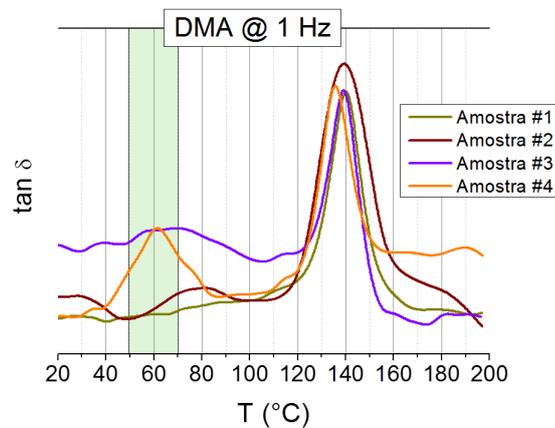


Figura 4.46 – Medidas de DMA em quatro amostras de *PMMA* em função da temperatura. Os valores de $\tan \delta$ foram normalizados pelo máximo em torno de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$

Com o objetivo de se fazer uma análise quantitativa da qualidade dos OFETs produzidos pelos diferentes temperaturas de tratamento térmico foram realizados ajustes dos resultados usando a equação 2.4. Este método permite a extração de parâmetros do transistor através do ajuste da raiz quadrada da corrente de canal I_D em função do potencial de porta V_G no regime de saturação. Por este método são obtidos a mobilidade de efeito de campo efetiva no regime de saturação μ_{FET} e a tensão de limiar V_T . Todos os ajustes feito neste capítulo foram obtidos usando o valor médio da corrente normalizada $I_D.L/W$ e a capacitância por unidade de área C_{iso} medida em cada amostra. Como o modelo usado para a obtenção da eq. 2.4 é limitada a valores constantes da mobilidade, é de se esperar que o ajuste seja aceitável apenas em um determinado intervalo de V_G . Os outros dois parâmetros obtidos são a razão ON/OFF e o parâmetro S. As Figuras 4.47.a, 4.47.b, 4.47.c, 4.47.d e 4.47.e apresentam as curvas de transferência (círculos aberto) e os ajustes de $(I_D.L/W)^{1/2}$ (linha sólida vermelha - eixo da esquerda) e de $\log(I_D.L/W)$ (linha sólida azul - eixo da direita) nos intervalos adequados.

Os ajustes lineares foram obtidos via mínimos quadrados e o desvio padrão foi calculado para os parâmetros através de soma em quadratura dos erros. Podemos ver que, como esperado, o ajuste das curvas de transferência no regime de saturação pela eq. 2.4 é limitado a um intervalo onde V_G assume valores negativos. Neste intervalo, onde ocorre acumulação de portadores de carga, o modelo de aproximação gradual de canal funciona muito bem. Já para valores positivos de V_G , o modelo falha e ne-

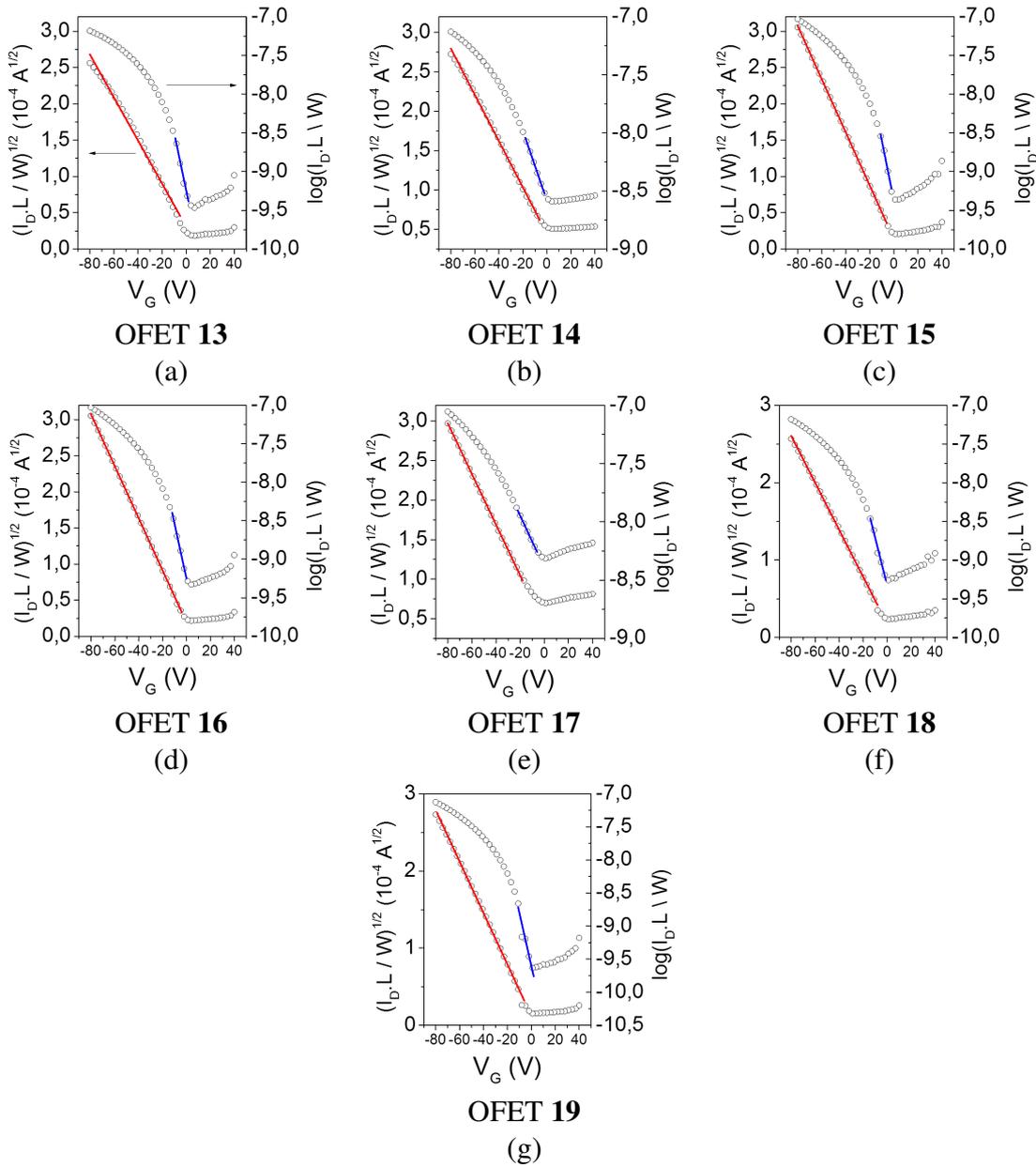


Figura 4.47 – Curvas de transferência dos OFETs 13-19.

nham informação pode ser extraída do regime de depleção. Para a obtenção do parâmetro S , é calculada através do inverso da inclinação da curva de transferência em escala logarítmica no início do crescimento da corrente. Os parâmetros extraídos são mostrados na Tabela 4.28. É apresentado na tabela o valor de desvio padrão máximo do ajuste para cada parâmetro como referência. Os maiores valores de μ_{FET} foram encontrados nas amostras tratadas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, na qual a mobilidade chegou a valores de $2,69$ e $2,83 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. Estas duas amostras também apresentaram os melhores valores para todos os parâmetros mostrados na tabela. Embora as duas temperaturas de tratamento térmico resultaram em amostras semelhantes em termos dos parâmetros mostrado na Tabela 4.28, escolhemos o tratamento a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido a dois fatores: através das curvas de transferência para $V_D = 0\text{ V}$ mostrado na

Figura 4.45.c, podemos ver que a amostra tratada a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentou menor corrente de fuga. O outro fator foi baseado nas medidas apresentadas na Figura 4.46, onde podemos ver que a aleatoriedade do comportamento do *PMMA* na medida de DMA se estende por uma região próxima a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Desta forma, variamos o tempo de tratamento térmico a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, adicionando duas amostras à análise: $100\text{ }^{\circ}\text{C} / 30\text{ min}$ e $100\text{ }^{\circ}\text{C} / 60\text{ min}$. Na Figura 4.45 foi apresentado as curvas de transferência para estas duas amostras em conjunto com a amostra tratada a $100\text{ }^{\circ}\text{C} / 15\text{ min}$. Os ajustes para estas duas amostras são mostrados nas Figuras 4.47.f e 4.47.g. Vemos na Tabela 4.28 que os valores de mobilidade foram consideravelmente menores para amostras tratadas por 30 e 60 minutos. Porém, pode-se notar que houve uma grande melhora tanto nos valores de razão ON/OFF (> 300) quanto para os valores de V_T ($< 6\text{ V}$) e S ($< 13\text{ V/dec}$) para a amostra tratada a $100\text{ }^{\circ}\text{C} / 60\text{ min}$. Outro fator importante na escolha do tratamento é a corrente de fuga, que mostrou ser menor no OFET **19**. Assim, escolhemos este tratamento como padrão para a camada de *PMMA*.

Tabela 4.28 – Parâmetros extraídos das curvas de transferência no regime de saturação apresentadas na Figura 4.45.a.

		C_{iso} (nF/cm^2)	μ_{FET} ($10^{-3}cm^2/V.s$)	razão ON/OFF	V_T (V)	S (V/dec)
	Máx. desvio padrão	± 1	$\pm 0,02$	± 5	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$
OFET 13	Sem trat. térmico	10	1,76	190	10,4	13,6
OFET 14	$60\text{ }^{\circ}\text{C} / 15\text{ min}$	10	1,73	30	15,0	33,2
OFET 15	$80\text{ }^{\circ}\text{C} / 15\text{ min}$	11	2,69	210	3,7	12,9
OFET 16	$100\text{ }^{\circ}\text{C} / 15\text{ min}$	9	2,83	195	5,2	14,0
OFET 17	$120\text{ }^{\circ}\text{C} / 15\text{ min}$	12	2,06	20	12,5	45,1
OFET 18	$100\text{ }^{\circ}\text{C} / 30\text{ min}$	10	1,84	120	5,7	16,2
OFET 19	$100\text{ }^{\circ}\text{C} / 60\text{ min}$	10	2,22	325	3,6	12,4

O próximo passo em encontrar as melhores condições de processamento para os transistores *rr-P3HT/PMMA* consiste no tratamento térmico da camada do semicondutor. Este procedimento é feito após a deposição do semicondutor via *spincoating* e atua não somente a camada semicondutora como também a camada de isolante depositada e tratada anteriormente. Novamente variamos a temperatura e o tempo de tratamento e os resultados são mostrados na Figura 4.48. Nas Figuras 4.48.a e 4.48.b mostramos os resultados das curvas de transferência para amostras tratadas em temperaturas de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos. Observa-se a amostra tratada a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta o pior resultado das amostras. Por outro lado, as amostras tratadas a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentam curvas de transferência bastante semelhantes (ver Fig. 4.48.a). Embora a amostra tratada a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentou maior corrente de fuga (ver Fig. 4.48.b), os valores dos parâmetros obtidos através de ajustes teóricos (Figuras 4.48.c, 4.48.d, 4.48.e e 4.48.f) mostrados na Tabela 4.29 apontam que o tratamento usado nesta amostra é o mais adequado para produção dos OFETs. Vemos que essa amostra obteve valores de mobilidade de $\sim 2,7 \times 10^{-3}cm^2/V.s$ e razão ON/OFF de 895, maior valor médio de razão ON/OFF obtido em todas as amostras produzidas e apresentadas neste capítulo. Vale ressaltar também os valores

de V_T e S , respectivamente 3 V e 7,3 V/dec, que também foram os melhores obtidos.

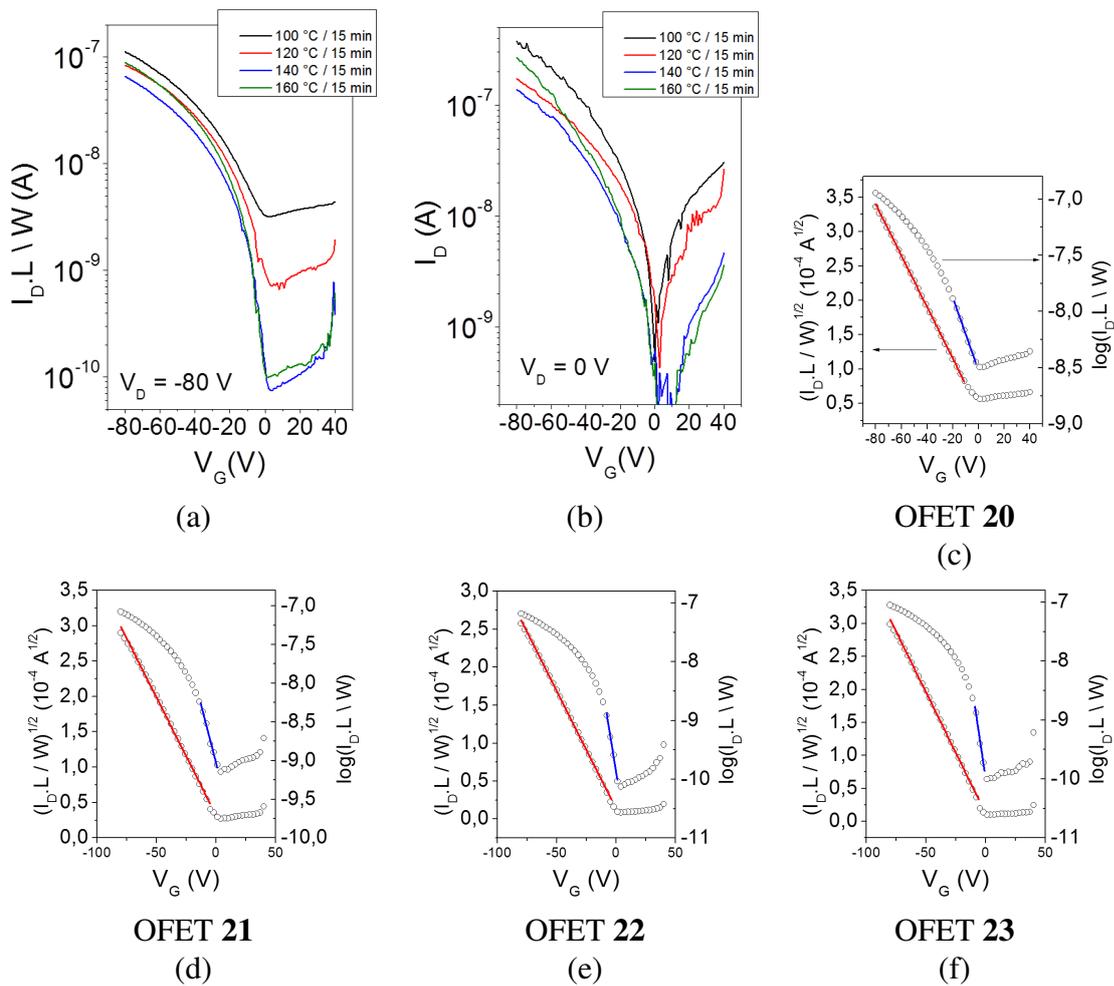


Figura 4.48 – Curvas de transferência média dos OFETs para a) $V_D = -80$ V e b) $V_D = 0$ V em vários valores de temperatura de tratamento térmico da camada isolante.

Para garantir que 15 minutos de tratamento térmico da camada semicondutora é tempo suficiente, comparamos os resultados da amostra tratada a 160 °C por 15 min com amostras tratadas por 30 e 60 min na mesma temperatura. Os resultados da comparação são mostrados nas Figuras 4.49.a e 4.49.b. Embora os valores de corrente I_D^{ON} das amostras tratadas por 15 e 30 minutos sejam semelhantes, a corrente I_D^{OFF} para a amostra tratada a 30 minutos é um pouco maior. Já a amostra tratada por 60 minutos apresentou valores de corrente diferentes da amostra tratada por 15 minutos tanto no estado *ON* quanto no estado *OFF*. Nas figuras 4.49.c e 4.49.d apresentamos os ajustes nas amostras tratadas a 30 e 60 minutos. Os parâmetros dos ajustes são mostrados na Tabela 4.29. Vemos que a qualidade do transistor é reduzida continuamente quando se usa tempos de tratamento maiores do que 15 minutos. A mobilidade cai para menos da metade quando comparados os valores entre tratamento de 15 e 60 minutos. Uma mudança maior é percebida para a razão *ON/OFF*, que caiu de quase 900 para 30. Os valores de S e V_T aumentam, indicando também que a qualidade da amostra é menor para os maiores tempos de tratamento.

Tabela 4.29 – Parâmetros extraídos das curvas de transferência no regime de saturação apresetadas na Figura 4.45.a.

		C_{iso} (nF/cm^2)	μ_{FET} ($10^{-3}cm^2/V.s$)	razão ON/OFF	V_T (V)	S (V/dec)
	Máx. desvio padrão	± 1	$\pm 0,02$	± 5	$\pm 0,5$	$\pm 0,7$
OFET 20	100 °C / 15 min	11	2,80	35	10,7	30,8
OFET 21	120 °C / 15 min	11	2,23	115	9,4	16,7
OFET 22	140 °C / 15 min	10	1,94	890	4,1	7,9
OFET 23	160 °C / 15 min	9	2,72	895	3,0	7,3
OFET 24	160 °C / 30 min	10	2,41	560	5,5	8,4
OFET 25	160 °C / 60 min	10	1,09	30	14,8	27,0

Chegamos a conclusão que existe um balanço complexo entre fatores que aumentam a qualidade dos transistores e aqueles que levam a degradação das propriedades das amostras. Se por um lado, é possível usar os tratamentos térmicos das camadas poliméricas para eliminação de solventes e modificação de morfologia, temos que levar em consideração que os mesmos tratamentos podem levar a formação de defeitos nos filmes. O tratamento de uma camada polimérica em um sistema multicamadas se torna mais complexo ainda do que a análise dos mesmo filmes separados. Primeiramente, as propriedades termo-mecânicas de filmes finos são diferentes das propriedades de volume, pois as interfaces começam a desempenhar um papel significativo no comportamento das moléculas. Em sistemas multicamadas, as interfaces dos diferentes filmes interagem umas com as outras, o que torna extremamente difícil extrapolar as propriedades individuais dos materiais para o sistema como um todo. Esta sequência de medidas em diferentes tratamentos térmicos mostra a complexidade do desafio. Por outro lado, foi possível mostrar a importância dos experimentos quando comparamos o OFET 13, sem tratamento térmico nas duas camadas, com o OFET 23, onde foi usada a combinação dos tratamentos de 100 °C por 60 minutos para o PMMA e 160 °C por 15 minutos para o *rr-P3HT*. Tivemos um aumento da qualidade de todos parâmetros, destacando-se a razão ON/OFF que teve um valor médio de quase 900.

Brown *et al.* (60) mostraram que a razão ON/OFF é proporcional à mobilidade e inversamente proporcional ao valor da condutividade do semiconductor. Vemos que a razão ON/OFF foi triplicada quando se compara os OFETs com e sem tratamento na camada semicondutora. Acreditamos que este tratamento atua em dois aspectos: elimina solvente residual (TTL) e portanto diminui a condutividade total do semiconductor e promove um rearranjo das cadeias a ponto de aumentar o aspecto cristalino do semiconductor devido ao empilhamento π dos anéis tiol. As duas alterações do semiconductor devido ao procedimento de tratamento térmico seriam os principais responsáveis pelo aumento razão ON/OFF.

A redução da espessura do semiconductor é indicada para obtenção de transistores com melhor razão ON/OFF. Porém, quando a espessura do semiconductor é levada em consideração como parâmetro de otimização do OFET, deve-se observar o seguinte compromisso: existe uma espessura mínima que levava a mínima corrente I_D^{OFF} devido à completa depleção da camada semicondutora, porém não muito fina tal que mobilidade não seja prejudicada (61) e portanto a corrente I_D^{ON} continue máxima. Para o

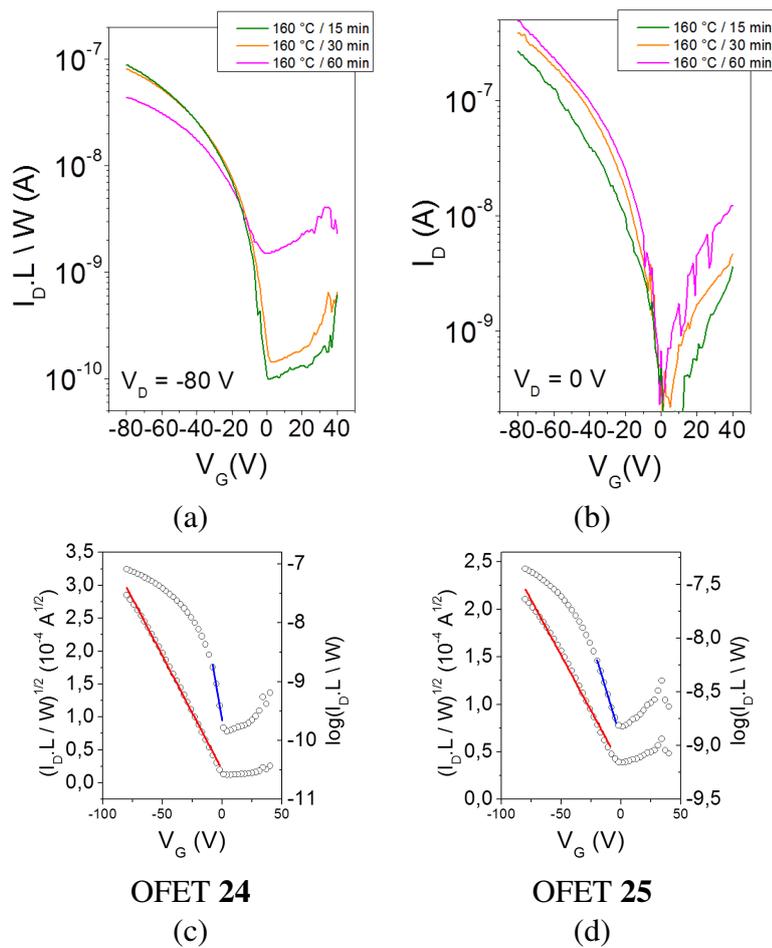


Figura 4.49 – Curvas de transferência média dos OFETs para a) $V_D = -80$ V e b) $V_D = 0$ V em vários valores de temperatura de tratamento térmico da camada isolante.

rr-P3HT, essa espessura é em torno de 50 nm. Experimentos variando a espessura da camada semicondutora se tornaram muito difícil de serem realizados usando TTL como solvente do *rr-P3HT*. Isto se deu principalmente devido às condições limitadas de processamento que a TTL impôs. Estudos futuros serão dedicados a fabricação de transistores com camada semicondutora mais finas do que 100 nm.

Os valores mínimo e máximo da mobilidade nos transistores foi de cerca de $1,7 \times 10^{-3}$ e $2,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. O pequeno aumento da mobilidade de buracos nos OFETs era esperado. O uso de um solvente com alta temperatura de ebulição proporciona uma formação mais lenta do filme devido ao tempo de secagem. A tetralina tem ponto de ebulição de cerca de $206 \text{ }^\circ\text{C}$, o que, de acordo com a literatura (62–65), melhora a cristalinidade do semicondutor conferindo uma certa plasticidade devido à persistência do solvente durante o processo de formação do filme no *spinner*. Valores similares de mobilidade foram encontrados em transistores do tipo TG usando *rr-P3HT* e *PMMA* (61). Mobilidades da ordem de $0,1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ foram encontradas para transistores de *rr-P3HT* sobre SiO_2 (62) com espessura de camada dielétrica de cerca de 200 nm. Para efeito de comparação, o campo elétrico na interface dos transistores usando *rr-P3HT* e SiO_2 é cerca de 5 MV/cm. Nos nossos dispositivos, para $V_G = -80$ V,

campo elétrico foi cerca de 1,3 MV/cm, fato que indica que o efeito de campo pode ser melhorado para filmes isolantes mais finos do que 600 nm.

Outro parâmetro que sofreu grande alteração devido aos tratamentos térmicos foi o parâmetro S . O OFET **23** precisava de apenas 7 V para variar uma década na corrente de canal ao sair do estado OFF, enquanto as amostras não tratadas necessitavam cerca de 14 V. Valores baixos para o parâmetro S são desejáveis desde que a operação dos transistores em baixo potencial depende do quão rápido o transistor muda do estado ON para o OFF. A redução de S , em geral, é atribuída à eliminação de armadilhas no volume do semiconductor ou na interface semiconductor-isolante (66–68). O entendimento dos mecanismo responsáveis pela diminuição das armadilhas exige estudos adicionais nestes dispositivos, mas é possível inferir que boa parte do fenômeno ocorre na eliminação dos estados de armadilha no volume do *rr-P3HT*. Isto se deve ao fato de que somente o tratamento da amostra OFET **16**, onde o *PMMA* foi tratado a 160 °C por 60 minutos e o *rr-P3HT* não foi tratado, não proporcionou uma redução considerável no valor de S , que variou de 13,6 para 14,0 V/dec, quando o desvio padrão do ajuste foi de 0,4 V/dec. Por outro lado, o tratamento da camada de *rr-P3HT* levou a uma diminuição considerável deste valor, que praticamente foi reduzido pela metade com o tratamento da camada semicondutora.

Com relação aos valores de V_T para os diferentes tratamentos térmicos observamos que os valores variaram entre um máximo de 15 V e mínimo de 3 V. Podemos afirmar que o valor não nulo do potencial de limiar é um forte indicativo da presença de estados localizados que armadilham portadores de cargas (37), sejam eles sítios doadores, aceitadores ou defeitos, principalmente da interface semiconductor-isolante. O fato de V_T ser positivo, indica que buracos são armadilhados, gerando um potencial interno independente dos potenciais interno e que deve ser anulado para que o transistor comece a acumular cargas móveis. Estes argumentos levam a conclusão de que a densidade de carga pode ser calculada usando $p_t = C_{iso}V_T/q$, ou seja, para os transistores apresentados nesta tese, uma concentração de cargas na interface que varia entre 2×10^{15} e $10 \times 10^{15} m^{-2}$, valor de acordo com estimativas apresentadas na literatura (69).

4.6 Discussão dos resultados em função da temperatura e medidas de estabilidade

A Figura 4.50 mostra os resultados da análise termo mecânica dinâmica no filmes de *rr-P3HT* e da caracterização elétrica de um OFET em função da temperatura de medida. No eixo da esquerda temos o valor de $\tan \delta$ (linha sólida roxa) medida a 1 Hz. A medida mostra um aumento do valor de $\tan \delta$ entre 270 e 310 K. Como mencionado anteriormente, valores para a T_G do *rr-P3HT* neste intervalo são apresentados na literatura (33), porém o valor depende da técnica usada, peso molecular e regioregularidade do *rr-P3HT*. Após 310 K, a $\tan \delta$ sofre um redução, bem menor do que o aumento anterior, mas de tal forma que não caracteriza um pico. Por outro lado, acredita-se que esta relaxação é

relacionada com a transição vítrea do polímero devido ao fato de que as curvas de $\tan \delta$ para 1 e 10 Hz, como pode ser visto na Figura 4.12, serem deslocadas uma da outra, indicando assim uma transição do tipo vítrea.

No eixo da direita, temos os valores de corrente de canal I_D^{ON} (círculos preenchidos verdes) e I_D^{OFF} (círculos preenchidos vermelhos) obtidos das curvas de transferência a $V_D = -80 V$ mostradas na Figura 4.36, para $V_G = -80 V$ e $V_G = 0 V$ respectivamente. Também são mostrados os valores para a segunda medida à temperatura ambiente de I_D^{ON} e I_D^{OFF} (círculos abertos). A escala linear no eixo da direita foi dividida em duas: a primeira na ordem das unidades e a segunda na ordem das centenas, para facilitar a comparação das duas correntes.

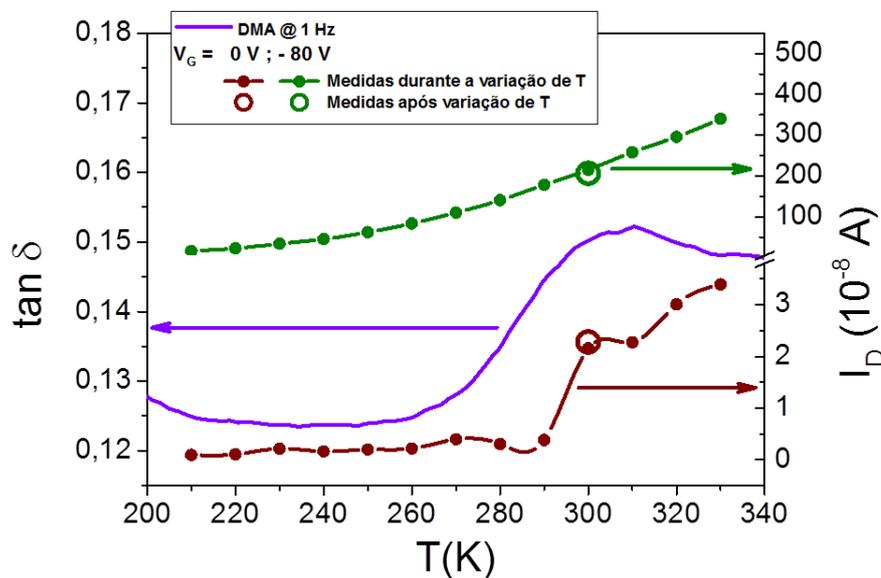


Figura 4.50 – Comparação entre as curvas de $\tan \delta$ das medidas de DMA do pó de rr-P3HT e corrente I_D ON e OFF de um OFET rr-P3HT/PMMA em função da temperatura de medida

A primeira observação a ser feita a respeito dos resultados mostrados na Figura 4.50 é que os comportamentos dos valores de I_D^{ON} e I_D^{OFF} em função da temperatura são diferentes. I_D^{ON} cresce monotonicamente durante todo o intervalo de temperatura. Este comportamento é comum a semicondutores devido ao caráter termoativado do processo de condução por saltos, que é característico dos materiais sólidos desordenados. Já os valores de I_D^{OFF} em função da temperatura apresentam um comportamento muito diferente. I_D^{OFF} mantém valores quase constantes em baixas temperaturas (de 210 a 290 K) e apresenta um aumento drástico de corrente entre 290 e 300 K. A partir de 300 K, I_D^{OFF} aumenta com a temperatura da mesma maneira que I_D^{ON} . Podemos ver que após a varredura de temperatura, que se deu de 330 para 210 K, o transistor volta a funcionar com os mesmos valores de corrente I_D^{ON} e I_D^{OFF} na temperatura ambiente (círculos abertos maiores). Isto indica que, independente do motivo para o comportamento de I_D^{OFF} , o processo é reversível.

Quando se compara as curvas de I_D^{OFF} vs T com as curvas de $\tan \delta$ vs T na Figura 4.50 percebe-se uma relação entre as alterações das duas grandezas em intervalos de temperaturas semelhantes. Uma ressalva deve ser feita: As medidas de DMA foram feitas usando o pó do polímero enquanto no transistor temos uma camada de cerca de 150 nm de *rr-P3HT* depositada via solução. Apesar das diferenças entre as condições onde os dois comportamentos ocorrem, é possível que haja uma correlação entre as variações. Porém, nenhuma transição é observada na corrente I_D^{ON} . A conclusão que chegamos tenta explicar a diferença na resposta de corrente entre os estados ON e OFF. Acreditamos que I_D^{OFF} é fortemente influenciada pela transição vítrea no semiconductor porque a corrente no estado OFF é uma propriedade de volume do filme. No estado OFF, as cargas móveis foram expulsas da interface semiconductor-isolante, fazendo com não exista mais um canal preferencial na interface. Deste modo, o volume do semiconductor passa a desempenhar um papel mais importante na condução de corrente do dreno para a fonte. Deste modo, a corrente fica susceptível à mudanças morfológicas, como a transição vítrea do *rr-P3HT*. Por outro lado, no estado ON a corrente é majoritariamente conduzida pelo canal acumulado na interface semiconductor-isolante. Desta forma, a condução de cargas não é tão sujeita à mudanças morfológicas de volume. Esta suposição indica que deve haver uma transição contínua entre os estados onde grande parte da corrente é afeta pela transição vítrea até o ponto onde não se tem influência das mudanças morfológica na corrente.

Para investigar esta transição quantitativamente precisamos de um parâmetro de medida do efeito da transição vítrea na corrente do canal. Este parâmetro será aqui definido como a diferença relativa entre as correntes a 300 K e a 290 K. Assim,

$$\Delta_r(V_G) = \frac{I_D^{300K} - I_D^{290K}}{I_D^{300K}}. \quad (4.2)$$

Na Figura 4.51 mostramos o gráfico de Δ_r em função do potencial de porta. A barra vertical cinza de 4 a 7 V representa a região onde o potencial de limiar do transistor está localizado. O cálculo desses valores é apresentado depois. Podemos ver neste gráfico que para valores de V_G maiores que V_T , estamos no estado OFF e a diferença relativa é praticamente constante e igual a 90 %. Esta é a região onde a transição vítrea afeta com mais intensidade a corrente no canal. A medida que variamos V_G para valores mais negativos e ultrapassamos V_T , podemos ver claramente que Δ_r continuamente decresce, como se cada vez menos a transição vítrea afetasse a corrente do dreno para a fonte. No máximo de V_G , Δ_r chega a ser menos de 20 %. Este comportamento concorda com a idéia proposta, ou seja, sendo I_D^{OFF} uma característica de volume do semiconductor, a mesma é fortemente afetada pelas propriedades morfológicas do *rr-P3HT*. Experimentos adicionais são necessários para entender completamente os processos físicos envolvidos neste fenômeno. Uma sugestão seriam medidas para diferentes espessuras do semiconductor e a determinação da espessura da camada de depleção no estado OFF.

Os valores de V_T apresentados na Figura 4.51 foram calculados por dois modelos diferentes. Primeiramente usamos a equação 2.7 da teoria de canal gradual, usada anteriormente para obter os parâmetros

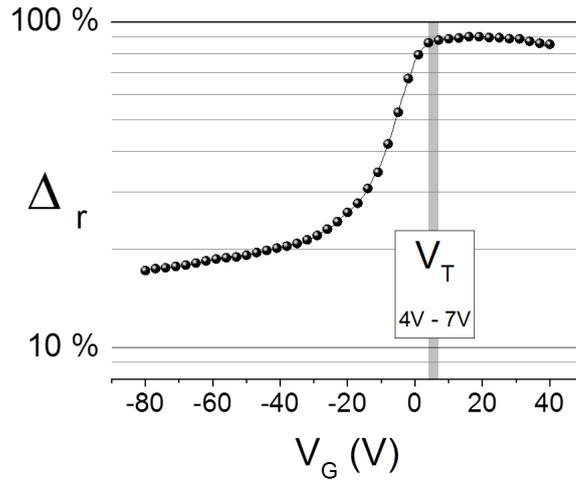


Figura 4.51 – Curva de Δ_r em função do potencial V_G

de transistores durante os experimentos de tratamento térmico das camadas de *PMMA* e *rr-P3HT*. Na Figura 4.52.a, temos o ajuste no regime de saturação (linhas sólida vermelha) para as curvas de transferência (círculo aberto) em todas as temperaturas. A capacitância da camada isolante foi de $\sim 10 \text{ nF/cm}^2$, e considerada constante em função da temperatura, e a razão $W/L = 25$. A mobilidade e o potencial de limiar foram deixados como parâmetros livres para cada temperatura de ajuste. Vemos que as curvas de transferência podem ser ajustadas em todas as temperaturas com muito acordo entre dados experimentais e curva teórica. No *inset* da Figura 4.52.a é mostrada os valores de V_T em função da temperatura de medida. Podemos ver que V_T varia de cerca de 3 a 8 V quando a temperatura sai de 210 para 330 K e que também existe uma mudança mais acentuada em V_T na região apresentada como região de transição vítrea. Esta vinculação de V_T com a transição vítrea do *rr-P3HT* pode ser um artefato da técnica de extração do potencial. Como discutido por Stallinga *et al.* (37, 69) e Meijer *et al.*(36), V_T é um parâmetro comparativo, porém de pouco significado físico em transistores orgânicos devido à falta de inversão de portadores. Além disso, o modelo de aproximação de canal gradual, usado para obtenção da Eq. 2.7, não oferece sustentação para uma análise de processos dependentes de temperatura.

Com isso em mente, decidimos usar um modelo de corrente de canal que seja mais apropriado para a análise dos processos de condução dependentes da temperatura. O modelo de VM oferece esta opção, desde que os processo de ativação térmica estão inseridos no seu desenvolvimento, como pode ser visto na Eq. 2.10 e 2.12 e demonstrado na literatura pelo ajustes de curvas de OFETs (36, 45, 46). Para ajustar as curvas de transferência no regime de saturação, usamos a Eq. 2.19

$$I_D = \gamma \frac{W}{L} \frac{T}{2T_0} \frac{T}{2T_0 - 1} (V_G - V_T)^{2T_0/T}$$

onde

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{q} \left(\frac{(T_0/T)^4 \text{sen}(\pi T/T_0)}{(2\alpha)^3 B_c} \right)^{T_0/T} \left(\frac{1}{2k_B T_0 \epsilon_{SC} \epsilon_0} \right)^{T_0/T-1} C_{iso}^{2T_0/T-1}$$

A Figura 4.52.b mostra o gráfico de I_D para $V_D = V_G = -80 \text{ V}$ em função da temperatura de medida

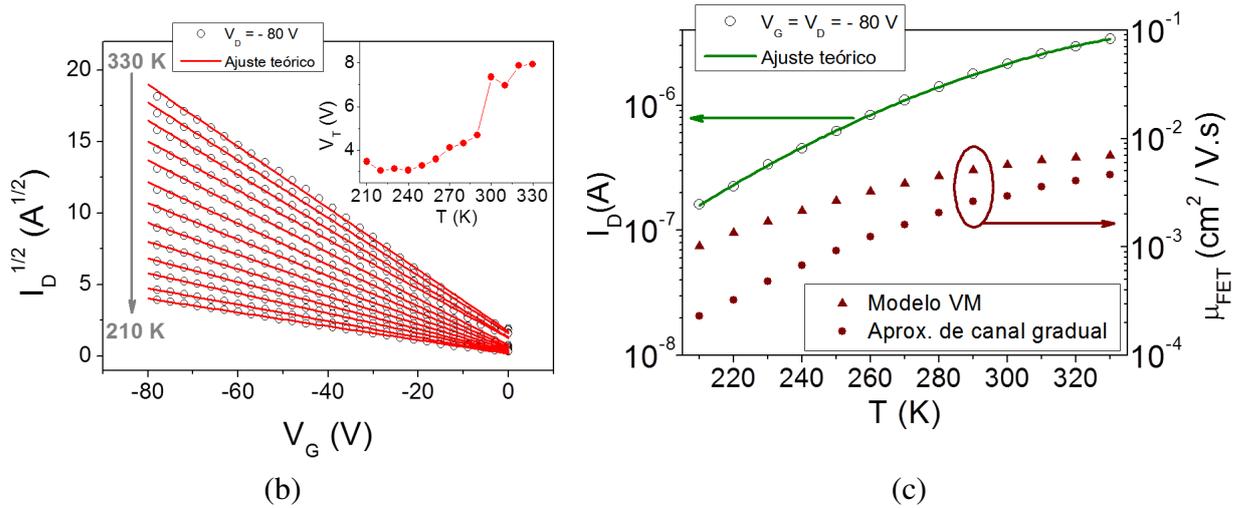


Figura 4.52 – a) Comparação das curvas de $\tan\delta$ das medidas de DMA do pós de rr-P3HT e corrente I_D ON e OFF de um OFET rr-P3HT/PMMA em função da temperatura de medida.

(círculo aberto - eixo da esquerda). Usamos a equação mostrada acima para ajustar os valores de I_D em função da temperatura. Novamente consideramos a capacitância igual a 10 nF/cm^2 e $W/L=25$. Como parâmetros de ajuste, temos T_0 , σ_0 , α e V_T . Vemos que o modelo VM consegue ajustar os dados experimentais de maneira muito satisfatória (linha sólida verde - eixo da esquerda). Os parâmetros de ajustes obtidos são dispostos na Tabela 4.30. Através dos parâmetros de ajuste, podemos calcular o valor da mobilidade de efeito de campo em função da temperatura. Na Figura 4.52.b é apresentado os valores de mobilidade calculados para os dois modelos, aproximação de canal gradual (círculo preenchido) e modelo VM (triângulo preenchido), ambos no eixo da direita. A mobilidade calculada pelo modelo VM é maior indicando que a utilização do modelo de canal gradual é adequada para efeitos comparativos mas subestima os valores de mobilidade efeito de campo dos transistores orgânicos.

Tabela 4.30 – Valores dos parâmetros obtidos através do modelo VM para OFETs usando rr-P3HT como semicondutor.

Referência	Tipo	Isolante	C_{iso} (nF/cm^2)	T_0 (K)	σ_0 (10^6 S/m)	α^{-1} (\AA)	V_T (V)	μ_{FET} ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$)
Este trabalho	BG	PMMA	10	385	1,8	2,1	7,0	7,0
(36)	BG	SiO_2	17	425	1,6	1,6	2,5	0,6
(61)	TG	PMMA	3	464	—	—	48,0	3,0

A Tabela 4.30 também trás valores dos parâmetros obtidos através do modelo VM para OFETs usando rr-P3HT como semicondutor e diferentes isolantes e tipo de estrutura. Vemos que o ajuste produziu um valor para T_0 consideravelmente menor do que para os dois OFETs da literatura. T_0 está relacionado com a largura da DOS, ou seja, um menor dispersão na densidade de estados pode estar relacionado com uma maior cristalinidade do semicondutor. Podemos ver que a mobilidade do transistor apresentado nesta tese também se mostrou maior do que as duas referências apresentadas. Com relação

aos outros parâmetros, vemos que σ_0 , α e V_T estão dentro dos valores esperados e apresentados na literatura. V_T igual a 7 V esta coerente com os valores produzidos pelo modelo de aproximação de canal gradual. σ_0 está dentro do valor esperado pela teoria de percolação (19).

Por fim, vale a pena destacar que os testes de estabilidade dos transistores produzidos nesta tese (ver Figuras 4.37.a e 4.37.b) indicam que os dispositivos funcionam sem degradação devido aos potenciais aplicados, desde que estejam devidamente protegidos da combinação ar e luz. Os dispositivos foram testados em ciclos de estados ON e OFF por no mínimo duas horas em três condições diferentes. O transistor no escuro porém exposto ao ar funcionou por mais de duas horas tão bem quanto em vácuo e escuro. Sinais de degradação consideráveis só foram observados para o ambiente em que luz e ar estavam presentes. Podemos ver que neste caso, a corrente I_D^{OFF} é quem sofre maior degradação, sendo responsável pela redução da razão ON/OFF pela metade. Estes testes indicaram que uma possível utilização destes dispositivos em uma aplicação pode ser feita sem a necessidade de encapsulamento hermético, sendo exigido apenas a ausência de luz para evitar fotooxidação.

4.7 Conclusões do capítulo

Apresentamos os processos de produção e tratamento térmico das camadas de *rr-P3HT* e *PMMA* para a construção de OFETs tipo TG e BG. Mostramos que os tratamentos térmicos de 100 °C por 60 minutos para a camada isolante e 160 °C por 15 minutos para a camada semicondutora produzem transistores com razão ON/OFF de ~ 900 e mobilidades de cerca de $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Medidas de DMA foram utilizadas para auxiliar o entendimento dos comportamento apresentados pelos dispositivos. Vimos que a instabilidades térmica do *PMMA* utilizado em torno 60 °C pode levar a problemas de processamento.

Identificamos uma relação entre o processo de condução no canal no estado OFF e a transição vítrea do semicondutor. Os diferentes processos de condução nos dois estados, ON e OFF, fazem com que a corrente no estado ON seja insensível à alterações morfológicas termicamente promovidas. Uma análise da influência da transição vítrea nos valores de corrente mostrou que os processos de condução no estado ON, onde os portadores são acumulados na interface semicondutor-isolante, não é afetada pela relaxação térmica do volume. Por fim, discutimos a estabilidade dos dispositivos, que se mostraram estáveis em ambientes não evacuados e escuros, abrindo assim a oportunidade para aplicações sem a necessidade de encapsulamento hermético.

5 Simulação 2D dos processos de transporte em OFETs

5.1 Generalização do modelo de Vissenberg-Matters

O modelo de Vissenberg *et al.* (19) tem tido bastante sucesso no estudo de OFETs operando no regime linear. O conceito fundamental por trás do modelo está na dependência entre a função ocupação $\delta(y)$ e o potencial elétrico local $V(y)$ (ver eq. 2.10). No apêndice A, mostramos o desenvolvimento algébrico necessário para a obtenção da forma explícita de $\delta(y)$ com ajuda das simplificações oferecidas pelo caso unidimensional. Essas simplificações são aceitáveis desde que o transistor esteja funcionando no regime linear. Neste caso, a diferença de potencial entre o dreno e a fonte desempenha apenas o papel de transportar as cargas na direção x após o equilíbrio eletrostático ser atingido. Deste modo, os potenciais aplicado no dreno e na fonte não interferem no estabelecimento de um dado perfil de carga responsável pela magnitude da condutividade efetiva da camada semicondutora. Por outro lado, estas simplificações impedem qualquer tentativa de entendimento do que ocorre no canal do transistor quando o mesmo passa a ser operado em potenciais de dreno fora do regime linear.

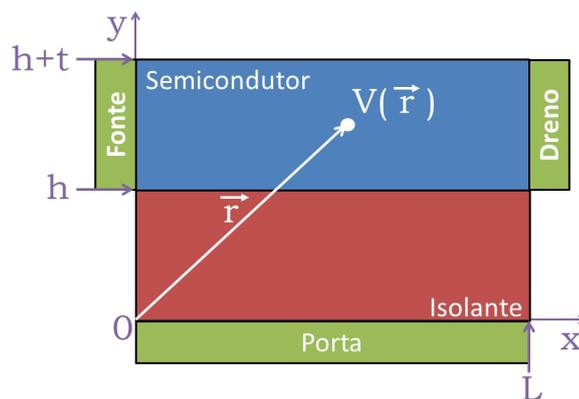


Figura 5.1 – Definição do sistema de coordenadas e dimensões das camadas isolante e semicondutora em uma representação 2D de um OFET.

Fora da região linear, a influência do potencial do dreno deve ser levada em consideração no estabelecimento do perfil de densidade de carga no volume do semicondutor. Isso leva o problema a ser resolvido a uma dependência bidimensional da função potencial, isto é, $V \equiv V(\vec{r})$, onde \vec{r} é a posição

em um espaço cartesiano 2D. Na figura 5.1 é mostrada uma representação 2D de um OFET simplificado onde é definido um sistema de coordenadas para a posição \vec{r} . Por motivos de simplificação, apenas a região do canal, do isolante abaixo do canal e os contatos são mostradas na figura 5.1. O comprimento do canal é L , a espessura da camada isolante é h e a espessura da camada semicondutora é t .

O primeiro passo para a generalização do problema 1D para 2D consiste em propor uma equação que faça a conexão entre a ocupação e o potencial local no volume do semicondutor. O argumento da exponencial na eq. 2.10 é resultante da hipótese que o potencial local é adicionado ao nível de Fermi, tal que $\epsilon_F \rightarrow \epsilon_F + qV(\vec{r})$. Isso significa que a função ocupação é afetada diretamente pelo incremento da energia potencial ao nível máximo de energia na ocupação. O problema com esse argumento é que os valores de qV no canal de um OFET podem ser bem maiores do que a largura da gaussiana que representa a densidade de estado. Assim, a aproximação exponencial da gaussiana não é mais válida. Por outro lado, associar a ocupação local ao potencial parece ser intuitivamente correto. Na equação 5.1, apresentamos uma versão generalizada da eq. 2.10.

$$\delta(V(\vec{r})) = \delta_0 e^{f(V(\vec{r}))} \quad (5.1)$$

Esta equação também assume que existe uma influência direta do potencial no nível de Fermi através da função $f(V(\vec{r}))$. Em uma primeira aproximação, podemos usar uma função linear para $f(V(\vec{r}))$ tal que $f(V(\vec{r})) = AV(\vec{r}) + B$. Quando o potencial local é nulo ($V(\vec{r}) = 0$), temos que a ocupação δ deve ser igual à ocupação intrínseca de portadores de carga longe da interface semicondutor-isolante, ou seja, a ocupação intrínseca do material δ_0 . Esta condição é satisfeita se $B = 0$. Como a ocupação é limitada ao intervalo $[0, 1]$, precisamos impor um limite superior à função δ . Isto pode ser obtido fazendo $A = \frac{\gamma}{V_m}$ onde V_m é um valor máximo de potencial existente do volume do semicondutor e γ é uma constante adimensional. O resultado é mostrado na eq. 5.2.

$$\delta(V(\vec{r})) \simeq \frac{\delta_{max}}{e^\gamma} \exp\left(\gamma \frac{V(\vec{r})}{V_m}\right) \quad (5.2)$$

Essa aproximação é matematicamente igual à proposição de Vissenberg *et al.*. A diferença surge quanto ao fato de que a função δ deve ser restrita ao intervalo $[0, 1]$. A constante proposta na eq. 2.10 impossibilita a normalização da função de ocupação desde que δ_0 é uma constante bem definida por T , T_0 e ϵ_F . Além disso, os potenciais envolvidos no canal do transistor fora da região linear são tais que o argumento da exponencial seria $\gg 1$.

Dado que cada valor de potencial está relacionado com um valor de ocupação, temos que a condutividade local $\sigma(\vec{r})$ (eq. 2.13) pode ser calculada desde que a função $V(\vec{r})$ seja conhecida. Se densidade de carga é tal que $\rho(\vec{r}) = qN_t \delta(\vec{r})$, temos que $V(\vec{r})$ pode ser encontrada via equação de Poisson (eq. 5.3), dado um conjunto de condições de contornos.

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_{SC} \epsilon_0} = -\frac{qN_t \delta(\vec{r})}{\epsilon_{SC} \epsilon_0} \quad (5.3)$$

A princípio, as condições de contorno são impostas pelos contatos dreno, fonte e porta e a solução da equação diferencial 5.3 seria suficiente para obtenção de $\delta(\vec{r})$, e conseqüentemente, de $\sigma(\vec{r})$. Combinando a eq. 5.2 e 5.3 vemos que a equação diferencial é uma equação transcendental e uma solução analítica não pode ser obtida. Isso significa que o problema deve ser resolvido numericamente, onde a solução é encontrada de forma iterativa em uma rede discreta. A cada ponto da rede é então associada uma resistência e a corrente é calculada via lei de Ohm.

5.2 Método numérico de solução da equação de Poisson

Nesta seção é apresentado o método numérico para solução da equação de Poisson (70). A solução é obtida de forma iterativa em uma rede quadrada bidimensional através do método de diferenciais finitas (FDM*). O primeiro passo para utilização do método consiste em representar um espaço contínuo 2D por uma rede discreta quadrada tal que cada ponto da rede seja representada por um par ordenado (x_i, y_j) (fig. 5.2). A separação dos pontos é h em ambas direções x e y . Por questões de simplificação, x_i será representado por i da mesma forma que y_j será representado por j .

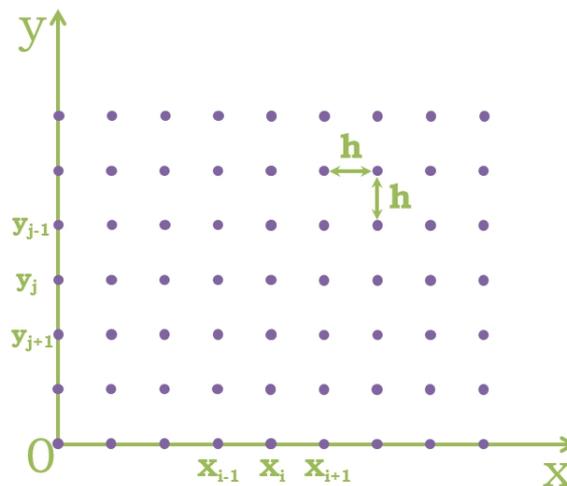


Figura 5.2 – Rede discreta quadrada 2D. Os pontos são separados por uma distância h .

A equação a ser resolvida é

$$\frac{\partial^2 V(i, j)}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 V(i, j)}{\partial^2 y} = -\frac{\rho(i, j)}{\epsilon_{sc} \epsilon_0}. \quad (5.4)$$

O método de diferenciais finitas usa a aproximação discreta dos dois termos diferenciais da eq. 5.4. Dessa forma, a segunda derivada do potencial com relação à posição em x pode ser aproximada por

$$\frac{\partial^2}{\partial^2 x} V(i, j) \approx \frac{V(i-1) - 2V(i, j) + V(i+1, j)}{h^2} \quad (5.5)$$

* Finite-Differences Method

e o mesmo pode ser feito para a derivada em y . Dessa forma, a eq. 5.4 pode ser escrita como

$$V(i-1, j) + V(i+1, j) + V(i, j-1) + V(i, j+1) - 4V(i, j) + \frac{\rho(i, j)h^2}{\epsilon_{SC}\epsilon_0} = R(i, j) \quad (5.6)$$

onde $R(i, j)$ é chamado de resíduo e foi incluído na equação para representar a diferença entre a solução numérica e a solução real do problema. O método consiste em resolver a equação 5.6 iterativamente ponto a ponto tal que $R(i, j)$ seja minimizado, isto é, todos os valores de $R(i, j)$ em uma dada iteração sejam menores que um valor R_c predefinido. Dessa forma, a qualidade da solução numérica obtida através do FDM é influenciada pela separação entre os pontos h e pelo valor de R máximo aceitável. Quanto menores os valores de h e R , mais próximo da solução real estaremos. Por outro lado, quanto menor o valor de h , maior será o número de pontos necessários para representar um específico espaço 2D e portanto maior o tempo de cálculo necessário. De forma similar, quanto menor o valor de R , maior o número de iterações necessárias para obtenção da convergência da solução.

Dois tipos de condições de contorno podem ser usadas: as condições de Dirichlet usam o valor do potencial e as de Neumann os valores da componente normal do campo elétrico no contorno, o que é equivalente à densidade de carga local. Nos cálculos realizados nesta tese, apenas condições de Dirichlet serão utilizadas.

5.3 Modelo aplicado à OFETs em 2D

A aplicação da generalização do modelo de Vissenberg *et al.* para um espaço 2D em OFETs foi feita da seguinte maneira: i) o OFET será representado de forma simplificada e aproximada por uma rede bidimensional, finita, discreta e quadrada; ii) dentro desse espaço 2D, duas áreas distintas são identificadas. Uma delas representa o semiconductor que forma o canal do OFET e nessa região é assumida a presença de cargas livres e ligadas. A outra região representa o isolante e assume-se apenas a presença de cargas ligadas. iii) Na região semicondutora, cada ponto da rede será associado uma resistência $R_{i,j}$ dependente da posição. Essas resistências serão associadas em série e paralelo da forma mostrada na figura 5.3. iv) Na região isolante, as resistências R_{iso} serão consideradas de resistência infinita, ou seja, não será admitido correntes de fuga no modelo. v) Cada valor de resistência $R_{i,j}$ será calculada através da condutividade local (ver eq. 2.13). O valor de $\delta_{i,j}$ necessário para o cálculo da condutividade é obtido via solução da equação de Poisson 2D numericamente (ver seção 5.2). vi) O cálculo da corrente é feito assumindo a lei de Ohm para a resistência equivalente da região semicondutora $R_{SC} \equiv R_{SC}(V_D, V_G, T)$. Detalhes das rotinas desenvolvidas em *Matlab* podem ser encontrados no apêndice B.

A corrente é então calculada como

$$I_D = \frac{1}{R_{SC}} V_D = Y_{SC} V_D, \quad (5.7)$$

onde V_D é a diferença de potencial entre o dreno e a fonte. Como podemos ver na figura 5.3, as re-

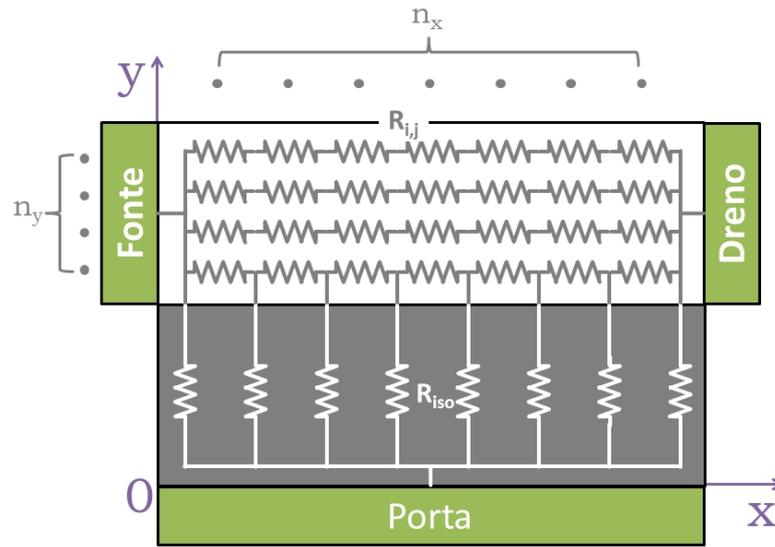


Figura 5.3 – Rede de resistores de um OFET do tipo *bottom-gate bottom-contacts*.

sistências $R_{i,j}$ são associadas tal que temos n_y resistências R_j associadas em paralelo. Cada R_j é resultado de uma associação em paralelo de n_x resistores $R_{i,j}$. As eq. 5.8, 5.9 e 5.10 formalizam as afirmações sobre os cálculos das resistências necessárias para a obtenção da corrente na eq. 5.7.

$$Y_{SC} = \sum_{j=1}^{n_y} \frac{1}{R_j} \quad (5.8)$$

$$R_j = \sum_{i=1}^{n_x} R_{i,j} \quad (5.9)$$

$$R_{i,j} = \frac{h}{hW\sigma_{i,j}} = \frac{1}{W\sigma_{i,j}}, \quad (5.10)$$

onde $\sigma_{i,j}$ é a condutividade local calculada através da eq. 2.13.

Na figura 5.4 temos outra representação simplificada de um OFET do tipo *bottom-gate bottom-contacts*. Os eixos de coordenadas foram definidos tais que o eixo $i \in [0, L_x]$ está na horizontal (direção longitudinal à interface semiconductor-isolante) e o eixo $j \in [0, L_y]$ está na vertical (direção normal à interface semiconductor-isolante). A figura mostra duas regiões da rede quadrada: na rede azul temos a região do semiconductor e na rede vermelha temos o isolante. Cada ponto no espaço 2D é representado por um par (i,j) tal que o par $(0,0)$ está localizado junto a porta sob a projeção da fonte. Dessa forma, podemos definir formalmente a região do isolante como a região onde $0 < i < L_x$ e $0 < j < kL_y$ e a região do semiconductor onde $0 < i < L_x$ e $kL_y < j < L_y$. $k \in (0, 1)$ está relacionado com o tamanho relativo entre as camadas isolante e semiconductor.

As condições de contorno são impostas tal que o potencial na região dos contatos dreno, fonte, porta, c.c.1, c.c.2 e c.c.3 sejam sempre preservados durante o processo de iterações para a solução numérica

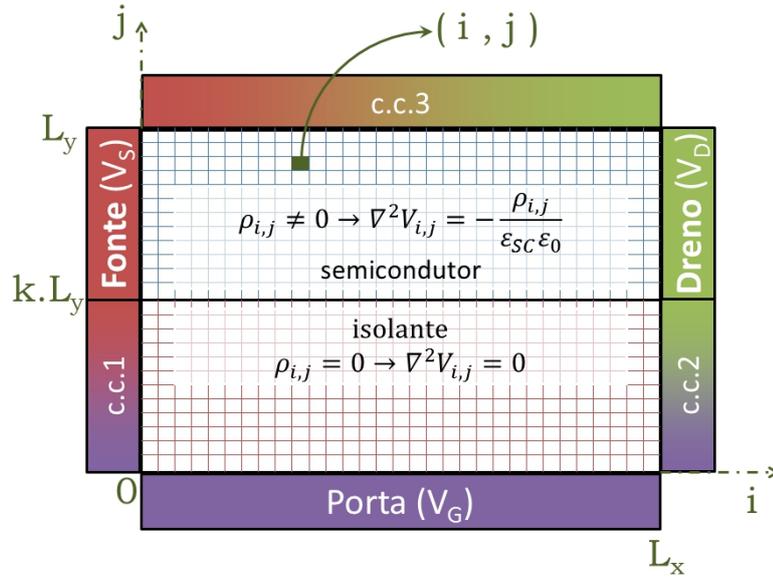


Figura 5.4 – Rede usada para solução da eq. de Poisson com condições de contornos de um OFET do tipo bottom-gate bottom-contacts.

da equação de Poisson. A tabela 5.1 apresenta os valores dos potenciais (condição de Dirichlet) em todo o contorno da região 2D que representa o OFET. Note que os potenciais na região dos contatos são constantes enquanto as condições de contorno c.c.1, c.c.2 e c.c.3 foram escolhidas tais que o potencial na borda entre dois contatos variasse linearmente no espaço de um contato para o outro.

Tabela 5.1 – Condições de Dirichlet nos contornos do espaço 2D do OFET.

Condição de contorno	Intervalo de i	Intervalo de j	Valor de V
Fonte	$i = 0$	$kL_y \leq j \leq L_y$	V_S
c.c.1	$i = 0$	$0 \leq j < kL_y$	$V_G + j \frac{(V_S - V_G)}{kL_y - 1}$
Dreno	$i = L_x$	$kL_y \leq j \leq L_y$	V_D
c.c.2	$i = L_x$	$0 \leq j < kL_y$	$V_G + j \frac{(V_D - V_G)}{kL_y - 1}$
Porta	$0 \leq i \leq L_x$	$j = 0$	V_G
c.c.3	$0 \leq i \leq L_x$	$j = L_y$	$V_S + i \frac{(V_D - V_S)}{L_x}$

Como dito anteriormente, assumimos que a densidade de carga livre na região semicondutora pode ser não nula enquanto na região isolante apenas cargas ligadas estão presentes. Como a equação de Poisson só leva em consideração as cargas livres, temos que $\rho_{i,j} \neq 0$ no semicondutor levando à necessidade da resolução da equação de Poisson não-homogênia. Por outro lado, $\rho_{i,j} = 0$ na região do isolante, de forma que apenas a solução da equação de Poisson homogênia é requerida.

Resumindo, o potencial $V_{i,j}$ é calculado numericamente para uma densidade de cargas $\rho_{i,j}$ igual à $qN_t \delta_{i,j}$ no semicondutor e nula no isolante. $\delta_{i,j}$ é função de $V_{i,j}$ da maneira proposta na seção 5.1. De posse da solução $V_{i,j}$ podemos calcular a condutividade $\sigma_{i,j}$ e portanto obter os valores de resistências $R_{i,j}$ necessários para o cálculo da corrente I_D .

5.4 Simulações de corrente em OFETs

Foram realizadas simulações de curvas de saída em OFETs usando o modelo proposto no capítulo 5. Na figura 5.5 é mostrado o perfil de δ em função da razão V/V_m , para vários valores de γ .

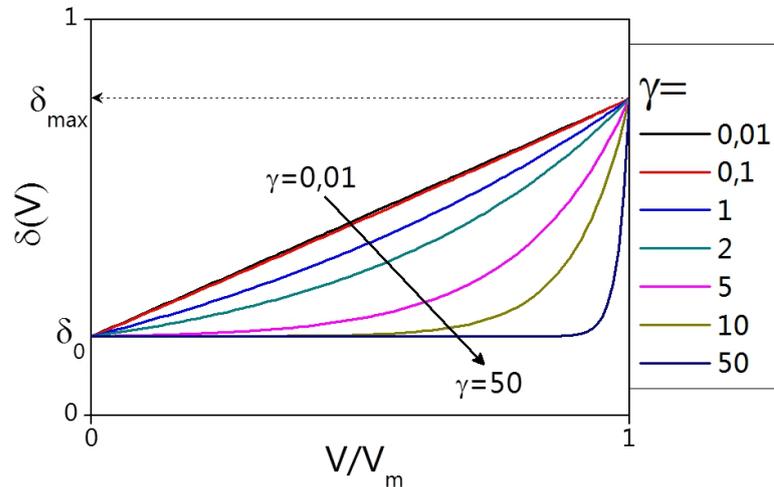


Figura 5.5 – Função ocupação da eq. 5.2 em função da razão V/V_m para vários valores de γ .

A partir da figura 5.5, podemos ver graficamente o papel de γ . Para pequenos valores de γ ($\gamma < 1$) a função δ é quase linear tal que a influência do potencial na ocupação é semelhante independente do regime de potencial. Por outro lado, para valores grandes de γ ($\gamma > 1$), temos que a função δ cresce mais lentamente para baixos valores de V/V_m e mais rapidamente quando V tende a V_m . Isto significa que baixos potenciais não influenciam de forma significativa no processo de ocupação. A influência da sensibilidade de δ com relação ao potencial local foi observada através da densidade de carga. Simulações de densidade de carga foram realizadas em redes de 3200×50 sítios e $k = 0,5$. A distância entre os sítios h foi de 1 nm . O valor de resíduo máximo aceitável foi definido como $R_c = 0,1 \text{ mV}$. Na função ocupação, V_m foi fixado em $V_D + V_G$. A simulação foi realizada para a situação onde o potencial de porta era igual a 1 V e a diferença de potencial entre o dreno e a fonte foi nula. Por questões de simetria, é esperado que isto gere um perfil de densidade de carga simétrico em relação ao eixo x . Porém, também é de se esperar que as cargas se acumulem mais na região próxima da interface semiconductor-isolante.

Na parte superior da figura 5.6 temos quatro imagens da densidade de carga no canal de um OFET simuladas para os parâmetros citados anteriormente. Pode-se ver que de fato não há mudança do perfil na direção x enquanto na direção y temos um decrescimento da intensidade quando nos afastamos da interface semiconductor-isolante. Na parte inferior da figura é mostrado um gráfico onde comparamos o perfil da densidade de carga normalizada em função da posição em y . Vemos que para baixos valores de γ ($0,1$ e 1) a densidade de carga decai quase que linearmente desde a interface em $y = 0 \text{ nm}$ até o outro lado do semiconductor. Por outro lado, quando γ assume valores maiores (4 e 10) podemos ver claramente uma preferência das cargas onde os potenciais são maiores, como é o caso da interface em $y = 0 \text{ nm}$. Outro fato interessante é a razão entre os valores da densidade de carga na interface e do outro lado do

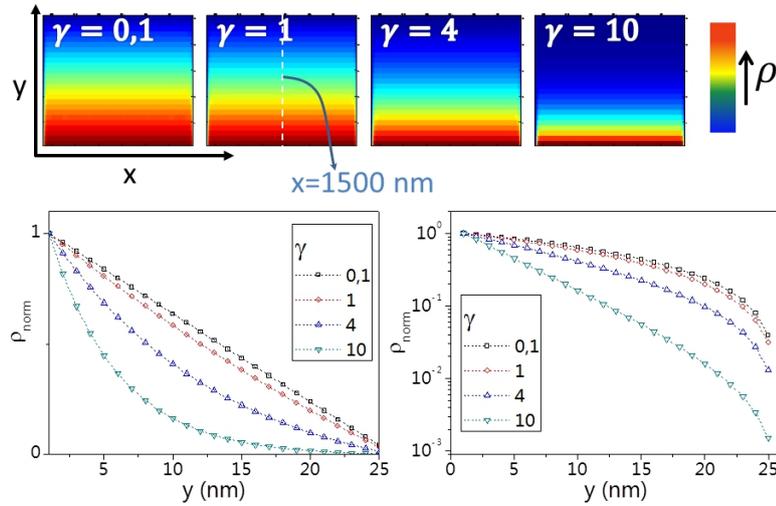


Figura 5.6 – Simulação da distribuição de cargas na direção y para vários valores de γ em um OFET para $V_D = 0\text{ V}$ e $V_G = 1\text{ V}$. Na parte superior da figura temos imagens da densidade de carga para quatro valores de γ . Em baixo temos um perfil de densidade de carga normalizado (linear à esquerda e semilog à direita) em função da distância no eixo y .

semicondutor ($y = 25\text{ nm}$). Como podemos ver no gráfico semilog na parte inferior direita da figura 5.6, a razão $\rho_{norm}(y = 0)/\rho_{norm}(y = 25)$ cresce com o aumento de γ .

Tabela 5.2 – Tabela de razões $\rho_{norm}(y = 0)/\rho_{norm}(y = 25)$ para diferentes valores de γ obtido da figura 5.6.

γ	$\rho_{norm}(y = 0)/\rho_{norm}(y = 25)$
0,1	25
1	32
4	76
10	656

As razões mostrada na tabela 5.2 indicam que quanto maior o valor de γ , maior a diferença entre a resistências associadas à região próxima do canal e à região longe do canal. Estas diferenças nas resistências locais definem a resistência equivalente do canal e portanto a corrente I_D . Os gráficos na figura 5.7 mostram como estas diferenças no perfil de densidade de carga influenciam no comportamento da curva de saída simulada em um OFET. Vemos que para valores de $\gamma < 4$ a corrente I_D , embora deixe o regime linear, parece crescer monotonicamente sem tendência de saturação. Por outro lado, para $\gamma > 4$ a corrente I_D cresce, alcança um valor máximo e decresce a medida que V_D aumenta. No caso em que $\gamma = 4$, a corrente cresce para pequenos valores de V_D e tende a saturar para valores de V_D maiores que $V_G = 1\text{ V}$. Algumas conclusões podem ser obtidas destes gráficos: i) Observamos uma dependência da resistência do canal ($R_{SC} = I_D/V_D$) com o potencial de dreno. Esta dependência resistência com o potencial de porta pode ser expressada como

$$R_{SC} \propto V_D^s \quad (5.11)$$

onde s é um expoente empírico. Em todos os casos, a resistência parece aumentar com o potencial de

dreno, ou seja, $s > 0$ para $V_D > 0$. ii) Para o caso onde γ é menor que 4, a resistência R_{SC} diminui com o aumento de V_D . Porém, a taxa de decrescimento não é linear com o potencial, ou seja, s é sempre menor que 1 para $\gamma < 4$. iii) Para valores de $\gamma > 4$, o comportamento é mais complicado pois s varia muito com V_D . Para valores de $V_D < V_G$, s é menor que 1 e portanto a corrente aumenta com o aumento de V_D . Quando V_D passa a ser maior que V_G , temos que a resistência R_{SC} passa a crescer em um regime supralinear. Dessa forma, a corrente começa a diminuir com o aumento de V_D . Este comportamento pode estar relacionado com a grande diferença entre os valores de densidade de carga no canal (ver tabela 5.2). Algumas regiões do canal (mais distantes da interface semiconductor-isolante) se tornam tão vazias de carga que sua resistência se torna muito grande elevando a resistência equivalente de forma suprelinear com V_D . iv) O comportamento de saturação da corrente I_D deve ser então produto de uma dependência de s com V_D tal que $s \rightarrow 0$ quando $V_D \rightarrow 0$ e $s = 1$ para $V_D > V_G$. Este balanço estabelecido, que leva a um aumento linear de R_{SC} para valores de V_D maiores que V_G , é obtido quando $\gamma = 4$ no nosso modelo.

Como mostrado nas equações 5.7 - 5.10, a corrente I_D é simulada via integração discreta das resistências locais que por sua vez dependem da concentração de carga na posição onde se calcula a resistência. É de se esperar que γ desempenhe um papel muito importante no comportamento da curva $I_D \times V_D$. Para avaliar os efeitos de γ na curva de saída do OFET, foram realizadas simulações em redes de 1600×25 sítios, $k = 0,5$ e $R_c = 1 \text{ mV}$. O valor de V_G foi fixado em 1 V enquanto V_D variou de 0 V a 5 V. Escolhemos três valores de γ ($= 1, 4$ e 5). Os resultados dessas simulações são mostrados na figura 5.7.

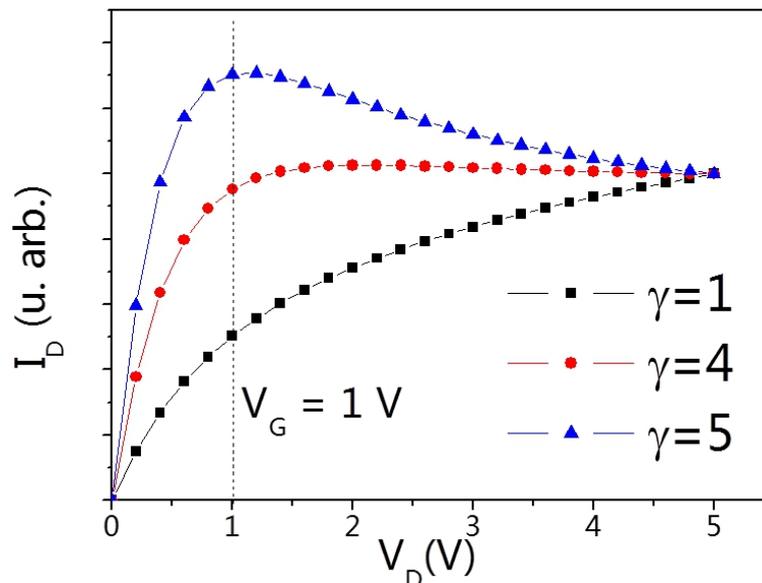


Figura 5.7 – Simulação de curvas de saída para diferentes valores de γ .

Como podemos ver, a curva $I_D \times V_D$ para $\gamma = 4$ (vermelho) apresenta um crescimento linear da corrente para baixos valores de potencial de dreno ($V_D < 0,5 \text{ V}$) tendendo a saturação para $V_D > 1 \text{ V}$. Este comportamento é similar aos resultados experimentais de curvas de saída em OFETs. Para valores

de $\gamma < 4$ (preto), a curva de corrente em função de V_D também apresenta um crescimento linear para baixos valores de V_D mas não foi observada tendência a saturação. Já para $\gamma \geq 5$, as curvas de saída simuladas apresentam um crescimento seguindo de um máximo de corrente em torno de $V_D = 1 \text{ V}$ e após o máximo a corrente decresce monotonicamente. É interessante observar o que acontece com a densidade de carga para cada valor de V_D durante uma varredura de potencial para a obtenção da curva de saída. Na figura 5.8 é apresentada várias imagens para valores de V_D variando de 0 a 1,6 V e $\gamma = 4$.

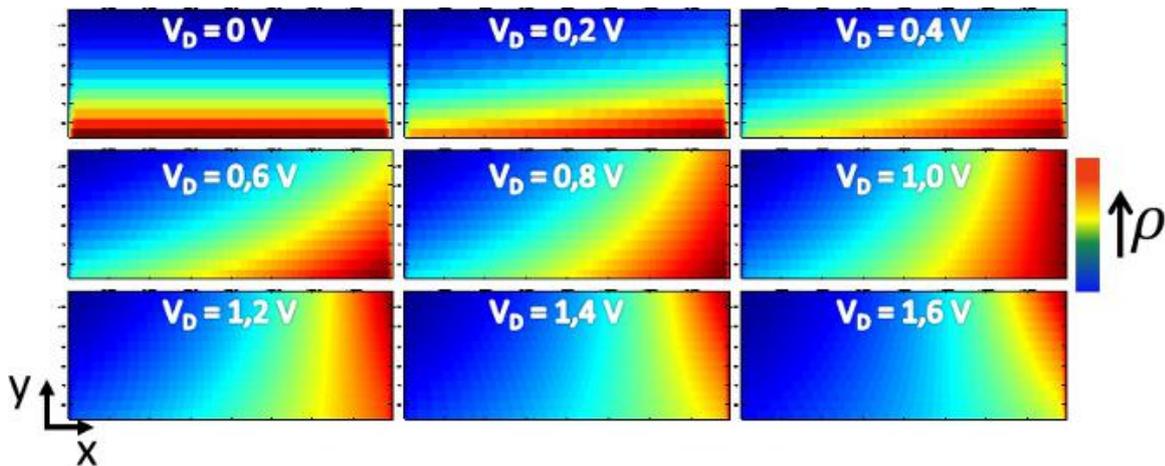


Figura 5.8 – Densidade de carga no canal do OFET durante a simulação da curva de saída para $\gamma = 4$. Por questão de simplificação da imagem, os contatos dreno e fonte, a direita e a esquerda respectivamente, foram omitidos e a interface semiconductor-isolante é localizado na parte inferior de cada imagem.

Uma das grandes vantagens do modelo proposto está na possibilidade de se acompanhar o perfil de densidade de carga para diferentes valores de V_D . Como mostrado na figura 5.8, podemos observar o que acontece com as cargas a medida que o potencial no dreno é alterado na situação onde $\gamma = 4$. Primeiramente vemos exatamente o que foi mostrado na figura 5.6, onde as cargas se acumulam de forma simétrica em x com uma maior concentração na região próxima da interface semiconductor-isolante. Porém, a medida que V_D deixa de ser nulo podemos ver claramente a atuação deste potencial alterando o perfil de densidade de carga. As cargas são levemente deslocadas tal que a maior concentração de cargas fica localizada próxima da região do dreno e da interface semiconductor-isolante (canto direito inferior das imagens). Este comportamento é semelhante, porém intensificado, para todos os valores de $V_D < V_G$. Quando $V_D = V_G$, uma mudança interessante acontece: a região do canto direito inferior deixa de ser a região onde ocorre o maior acúmulo de cargas. Agora, todo o lado direito da imagem (onde é localizado o dreno) parece ter uma alta concentração de cargas. A medida que aumenta além de V_G podemos ver que as cargas começam a migrar para longe da interface semiconductor-isolante. Acreditamos que este resultado não seja exatamente o que acontece em um canal de OFET real. Esta é uma limitação do modelo que está sendo investigada. Duas possíveis origens para o esse problemas são: 1) A proposição de uma função linear para $f(V_D)$ na equação 5.2 limita o uso do modelo para valores de $V_D > V_G$. Isto significa que embora seja obtida a saturação de I_D não se pode esperar previsões corretas além de $V_D = V_G$. 2) As condições de contorno impostas no parte superior de canal (c.c.3) não são adequadas

para o problema. Uma possível solução seria a adição de mais uma camada semicondutora acima do limite onde os contatos dreno e fonte são colocado. Isto nos permitiria incluir condições de contorno que sejam mais realísticas ao problema. Ainda assim, as curvas de saída simuladas para diferentes valores de V_G parecem prever com bastante sucesso o que é observado experimentalmente como pode ser visto na figura 5.9.

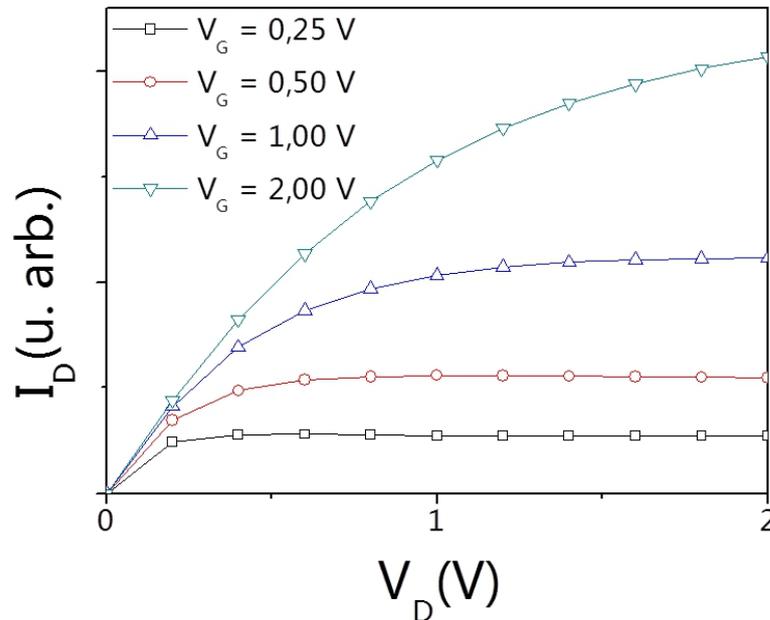


Figura 5.9 – Família de curvas de saída simuladas para diferentes V_G .

Resta-nos observar o efeito do potencial de porta no comportamento da curva de saída. Para isso, simulações em redes de 1600×25 sítios, $k = 0,5$ e $R_c = 1$ mV foram realizadas para diferentes valores de V_G . Neste caso, usamos $\gamma = 4$ para todas as simulações. Os resultados podem ser vistos na figura 5.9. Como pode ser visto, o modelo proposto consegue simular correntes de canal em função do potencial de dreno para diferentes valores de potencial de porta. Observamos também que a saturação é obtida em todas as curvas.

5.5 Conclusões do capítulo

Embora o modelo proposto neste capítulo ainda esteja nos primeiros estágios de desenvolvimento, pode-se ver que os resultados são promissores. Este modelo certamente ajudará a entender melhor os processos de condução no canal dos transistores de efeito de campo orgânicos. Muito ainda deve ser feito para que o modelo proposto seja usado para extração de parâmetros e ajustes de resultados experimentais. Principalmente no entendimento do papel dos parâmetros matemáticos usados e sua vinculação com parâmetros de importância em dispositivos reais. Um exemplo é o parâmetro γ , introduzido para modular a influência do potencial local no perfil de ocupação. A intuição aponta para uma relação entre γ e a capacitância local. O problema surge devido à grande dificuldade de calcular a capacitância em todos

os pontos do canal devido à geometria do problema. Vários outros estudos ainda devem ser feitos com relação à geometria e condições de contorno do problema. Mesmo assim, apesar de pouco desenvolvido, o modelo conseguiu simular curvas de saída com boa saturação sem a necessidade de imposição de validade de regimes.

6 Conclusões

As conclusões parciais dos capítulos foram apresentadas anteriormente de forma separada devido à natureza independente de cada capítulo. Porém, é válido ressaltar que os trabalhos apresentados nesta tese formam um conjunto a respeito da tecnologia e ciência de transistores de efeito de campo a base de filmes finos orgânicos. O conhecimento acumulado e o domínio de todas as etapas no desenvolvimento deste trabalho é de suma importância para o avanço da pesquisa na área de eletrônica orgânica dentro do Grupo de Polímeros Bernhard Gross.

Os resultados dos OFETs usando o semicondutor TMTES-pentaceno mostraram que é possível obter uma estabilização termo mecânica dos dispositivos através da inclusão de um polímero isolante com propriedades termoelásticas interessantes e que atue como matriz estabilizadora. O iPVN foi o polímero isolante usado e se mostrou eficiente na tanto no encapsulamento da camada ativa quando na prevenção de mudanças morfológicas irreversíveis que impedem o funcionamento do OFET sob *stress* térmico. Por outro lado, a presença de uma isolante na camada ativa do transistor leva à necessidade de incluir efeitos de resistências parasíticas nos modelos de corrente de canal. Isso foi demonstrado através da inclusão de resistores em série com os contatos dreno e fonte do transistor e utilizando a dependência da mobilidade com o potencial de porta como reportado no modelo MTR. O sucesso do modelo pode ser determinado pelo ajuste dos valores de condutividade do canal em diferentes temperaturas. Outro fator importante é que a inclusão de resistências parasíticas revelou que os valores de mobilidade podem ser subestimados se os devidos cuidados na análise teórica não levados em consideração.

Já os OFETs fabricados utilizando *rr-P3HT* como semicondutor e *PMMA* como isolante apresentaram como principal desafio o processamento das camadas de filmes finos. Tanto a ortogonalidade de solventes como o tratamento térmico das camadas foram estudados. Mostrou-se a possibilidade de obtenção de OFETs do tipo *Bottom-Gate* usando Tetralina como solvente para o *rr-P3HT* e Tolueno para o *PMMA* e as condições de tratamento térmico que otimizam os parâmetros de análise de um OFET. Concluimos que na estrutura *Bottom-Gate*, para as espessuras e solventes utilizados, o tratamento a 100 °C por 60 minutos na camada isolante seguido de um tratamento a 160 °C por 15 minutos na camada semicondutora é suficiente para obtenção de transistores com razão ON/OFF de cerca de 10^3 e V_T abaixo de 5 V. A mobilidade máxima dos OFETs foi de cerca de $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, superando valores da literatura em dispositivos similares. A análise das curvas de transferência em função da temperatura revelou um comportamento interessante onde uma transição não contínua no valor da corrente de canal

é observado no estado OFF ($V_G = 0$). Este comportamento, não observado no estado ON, foi atribuído à mudanças morfológicas que ocorrem no volume do semiconductor logo abaixo da temperatura ambiente. Esta mudanças morfológicas no volume do semiconductor não afetam o estado ON devido ao caráter interfacial do canal acumulado. Além disso os teste de estabilidade dos OFETs mostrou que é possível operar o dispositivo sem a necessidade de ambiente evacuado e escuro. Isto significa que o encapsulamento destes transistores não precisa ser hermético, reduzindo assim custo de aplicação.

Do ponto de vista técnico, este trabalho de doutorado ajudou a desenvolver toda a infraestrutura de fabricação e caracterização de OFETs. Muito ainda pode ser feito na direção de facilitar e melhorar os processos de obtenção dos dispositivos. Como pode ser visto, é necessário um maior cuidado no desenho das máscaras de sombra usada para obtenção dos contatos dreno, fonte e porta via evaporação térmica de metais. É preciso maior controle nas dimensões característica dos OFETs e também é necessário produzir uma quantidade maior de amostras por evaporação. Isso é importante para o desenvolvimento de trabalhos que levem em consideração tratamento estatísticos com maior validade. Além disso, sistemas de tratamento térmico mais confiáveis já estão em desenvolvimento.

Do ponto de vista teórico, vimos a importância do desenvolvimento de modelos que expliquem os fenômenos por trás dos processos de condução em OFETs. Modelos como *MTR* e o modelo *VM* apresentam características adicionais que não são apresentadas pelo modelo de aproximação de canal gradual. Principalmente, a influência da temperatura nos processos de condução. Vimos que no caso de semicondutores que apresentam uma maior cristalinidade, como o TMTES-pentaceno, os estados estendidos desempenham um papel fundamental nos processos de condução de forma que o modelo *MTR* foi usado com sucesso para ajustar as curvas de corrente em função da temperatura. Por outro lado, no caso do *rr-P3HT*, que apresenta uma cristalinidade menor, vimos que o modelo de saltos entre sítios com pouca deslocalização é mais adequando. Neste último caso, o modelo de *VM* oferece uma boa alternativa para a extração dos parâmetros em função da temperatura de medida. Porém, nem um dos modelos na literatura apresenta uma transição continua nas equações para o estabelecimento da saturação de corrente. Acreditamos que isso seja devido ao fato de que este comportamento padrão em OFETs seja uma consequência direta dos modificações no perfil de carga devido aos campos elétricos oriundos dos eletrodos. Esse perfil deve ser tratado, pelo menos, em duas dimensões para que o efeito de saturação seja obtido. Nosso modelo ajudou a mostrar que essa hipótese é válida e que pode-se obter curvas de saída simuladas em todo o regime de funcionamento do OFET sem a necessidade de separação de regimes de validade.

Referências

- 1 CONSUMER ELECTRONIC ASSOCIATION - CEA, *Global Consumer Tech Device Spending to Surpass \$ 1 Trillion in 2012*. 2012. Disponível em: <[http://www.ce.org/News/News-Releases/Press-Releases/2012-Press-Releases/Global-Consumer-Tech-Device-Spending-to-Surpass-\\$1.aspx](http://www.ce.org/News/News-Releases/Press-Releases/2012-Press-Releases/Global-Consumer-Tech-Device-Spending-to-Surpass-$1.aspx)>. Acesso em: 21/09/2012
- 2 DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MASCARO, D. J. Organic thin-film transistors: a review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, v. 45, n. 1, p. 11–27, Jan. 2001.
- 3 HEBNER, T. R. et al. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 5, p. 519, Feb. 1998.
- 4 FUECHSLE, M. et al. A single-atom transistor. *Nature nanotechnology*, v. 7, n. Apr., p. 242, Feb. 2012.
- 5 MOORE, B. G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Solid-State Circuits Newsletter*, v. 11, n. 8, p. 33–35, Sept. 2006.
- 6 HUNG, L.; CHEN, C. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 39, n. 5-6, p. 143–222, Dec. 2002.
- 7 BUNDGAARD, E.; KREBS, F. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n. 11, p. 954–985, July 2007.
- 8 HOROWITZ, G. Organic thin film transistors: from theory to real devices. *Journal of Materials Research*, v. 19, n. 7, p. 1946–1962, Apr. 2004.
- 9 MCGINNESS, J.; CORRY, P.; PROCTOR, P. Amorphous semiconductor switching in melanins. *Science*, v. 183, n. 4127, p. 853–855, Mar. 1974.
- 10 ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble ziegler-type catalyst solution. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 12, n. 1, p. 11–20, Jan. 1974.
- 11 SHIRAKAWA, H.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review*, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, Oct. 1977.
- 12 ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY - AIST. *n-Type organic thin film transistor prepared by printing method*. Disponível em: <http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2004/20041118/20041118.html>. Acesso em: 21/09/2012
- 13 FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, v. 428, n. 6986, p. 911–8, Apr. 2004.
- 14 IDTECHEX. *Organic & printed electronics forecasts, players & opportunities 2007-2027*. Disponível em: <http://www.idtechex.com/research/reports/organic_and_printed_electronics_forecasts_players_and_opportunities_2007_2027_000174.asp>. Acesso em: 21/09/2012

- 15 TSAO, H. N. et al. The influence of morphology on high-performance polymer field-effect transistors. *Advanced Materials*, v. 21, n. 2, p. 209–212, Jan. 2009.
- 16 USTA, H.; FACCHETTI, A.; MARKS, T. J. n-channel semiconductor materials design for organic complementary circuits. *Accounts of chemical research*, v. 44, n. 7, p. 501–10, July 2011.
- 17 VERES, J. et al. Gate insulators in organic field-effect transistors. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 23, p. 4543–4555, Nov. 2004.
- 18 HOROWITZ, G.; HAJLAOUI, R.; DELANNOY, P. Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene: determination of the density of traps. *Journal de Physique III*, v. 5, n. 4, p. 355–371, Apr. 1995.
- 19 VISSENBERG, M. C. J. M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B*, v. 57, n. 20, p. 12964–12967, May 1998.
- 20 JURCHESCU, O. D.; BAAS, J.; PALSTRA, T. T. M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 16, p. 3061, Feb. 2004.
- 21 KLAUK, H. et al. High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 9, p. 5259, Nov. 2002.
- 22 DE ANGELIS, F. et al. Direct mass spectrometry investigation on pentacene thin film oxidation upon exposure to air. *Chemical Physics Letters*, v. 468, n. 4–6, p. 193–196, Jan. 2009.
- 23 ANTHONY, J. E.; EATON, D. L.; PARKIN, S. R. A road map to stable, soluble, easily crystallized pentacene derivatives. *Organic Letters*, v. 4, n. 1, p. 15–18, Jan. 2002.
- 24 PARK, S. K. et al. High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 6, p. 063514, Aug. 2007.
- 25 LLORENTE, G. R. et al. High performance, acene-based organic thin film transistors. *Chemical communications (Cambridge, England)*, v. 21, n. 21, p. 3059–61, Apr. 2009.
- 26 MADEC, M.-B. et al. Organic field effect transistors from ambient solution processed low molar mass semiconductor-insulator blends. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 27, p. 3230, May 2008.
- 27 UKAI, S. et al. Electrical conduction of regioregular and regiorandom poly(3-hexylthiophene) doped with iodine. *Journal of the Physics Society Japan*, v. 74, n. 12, p. 3314–3319, Dec. 2005.
- 28 WANG, G. et al. Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 10, p. 6137, Feb. 2003.
- 29 SIRRINGHAUS, H. et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, v. 401, n. 6754, p. 685–688, Oct. 1999.
- 30 MALIK, S.; NANDI, A. K. Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 40, n. 18, p. 2073–2085, Sept. 2002.
- 31 CHEN, T.-A.; WU, X.; RIEKE, R. D. Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by zinc: their characterization and solid-state properties. *Journal of the American Chemical Society*, v. 117, n. 1, p. 233–244, Jan. 1995.
- 32 BAO, Z.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 26, p. 4108, Oct. 1996.

- 33 HOPKINSON, P. E. et al. A phase diagram of the p3ht:pcbm organic photovoltaic system: implications for device processing and performance. *Macromolecules*, v. 44, n. 8, p. 2908–2917, Apr. 2011.
- 34 MEJIA, I.; ESTRADA, M. Characterization of polymethyl methacrylate (PMMA) layers for OTFTs gate dielectric. In: INTERNATIONAL CARIBBEAN CONFERENCE ON DEVICES, CIRCUITS AND SYSTEMS, 6., 2006, Mexico. *Proceedings...* Mexico: IEEE, 2006. p. 375–377
- 35 HUANG, T.-S.; SU, Y.-K.; WANG, P.-C. Study of organic thin film transistor with polymethylmethacrylate as a dielectric layer. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 9, p. 092116, Aug. 2007.
- 36 MEIJER, E. J. et al. Switch-on voltage in disordered organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 20, p. 3838, May 2002.
- 37 STALLINGA, P.; GOMES, H. Modeling electrical characteristics of thin-film field-effect transistors I: trap-free materials. *Synthetic Metals*, v. 156, n. 21-24, p. 1305–1315, Dec. 2006.
- 38 KANO, M.; MINARI, T.; TSUKAGOSHI, K. Improvement of subthreshold current transport by contact interface modification in p-type organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 14, p. 143304, Aug. 2009.
- 39 GHARAGHEIZI, F. New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, n. 1, p. 31–36, Jan. 2007.
- 40 MACHUI, F. et al. Determination of the p3ht:pcbm solubility parameters via a binary solvent gradient method: impact of solubility on the photovoltaic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 100, p. 138–146, May 2012.
- 41 HANSEN, C. M.; SMITH, A. L. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of c60 fullerene in organic solvents and in polymers. *Carbon*, v. 42, n. 8-9, p. 1591–1597, Jan. 2004.
- 42 BOURGUIGA, R. et al. Extracting parameters from the current-voltage characteristics of polycrystalline octithiophene thin film field-effect transistors. *The European Physical Journal Applied Physics*, v. 39, n. 1, p. 7–16, June 2007.
- 43 AMBEGAOKAR, V.; HALPERIN, B.; LANGER, J. Hopping conductivity in disordered systems. *Physical Review B*, v. 4, n. 8, p. 2612–2620, Oct. 1971.
- 44 PIKE, G.; SEAGER, C. Percolation and conductivity: a computer study. I. *Physical Review B*, v. 10, n. 4, p. 1421–1434, Aug. 1974.
- 45 KEMERINK, M. et al. Temperature and density dependent channel potentials in high-mobility organic field-effect transistors. *Physical Review B*, v. 80, n. 11, p. 115325, Sept. 2009.
- 46 SMITS, E. et al. Ambipolar charge transport in organic field-effect transistors. *Physical Review B*, v. 73, n. 20, p. 205316, May 2006.
- 47 REESE, C.; BAO, Z. Detailed characterization of contact resistance, gate-bias-dependent field-effect mobility, and short-channel effects with microscale elastomeric single-crystal field-effect transistors. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 5, p. 763–771, Mar. 2009.
- 48 GUNDLACH, D. J. et al. An experimental study of contact effects in organic thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 2, p. 024509, July 2006.
- 49 HOROWITZ, G.; HAJLAOUI, M. E.; HAJLAOUI, R. Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 9, p. 4456, Nov. 2000.

- 50 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). *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 24, n. 11, p. 2032–2038, Nov. 1991.
- 51 STREET, R.; SALLES, A. Contact effects in polymer transistors. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 15, p. 2887, Oct. 2002.
- 52 NECLIUDOV, P. V. et al. Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors. *Solid-State Electronics*, v. 47, n. 2, p. 259–262, Feb. 2003.
- 53 KLAUK, H. et al. Contact resistance in organic thin film transistors. *Solid-State Electronics*, v. 47, n. 2, p. 297–301, Feb. 2003.
- 54 HAMADANI, B. H.; NATELSON, D. Temperature-dependent contact resistances in high-quality polymer field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 3, p. 443, Nov. 2004.
- 55 BÜRGI, L. et al. A microscopic view of charge transport in polymer transistors. *Synthetic Metals*, v. 146, n. 3, p. 297–309, Nov. 2004.
- 56 KIM, S.-J. et al. Flat band voltage shifts in pentacene organic thin-film transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 47, p. L1414–L1416, Nov. 2005.
- 57 HOFFMAN, J. D. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 13, n. 2, p. 397–397, Feb. 1969.
- 58 ESTRADA, M. et al. MIS polymeric structures and OTFTs using PMMA on P3HT layers. *Solid-State Electronics*, v. 52, n. 1, p. 53–59, Jan. 2008.
- 59 PESAVENTO, P. V. et al. Gated four-probe measurements on pentacene thin-film transistors: contact resistance as a function of gate voltage and temperature. *Journal of Applied Physics*, v. 96, n. 12, p. 7312, Aug. 2004.
- 60 BROWN, A. et al. Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synthetic Metals*, v. 88, n. 1, p. 37–55, Apr. 1997.
- 61 GBUREK, B.; WAGNER, V. Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates. *Organic Electronics*, v. 11, n. 5, p. 814–819, May 2010.
- 62 CHANG, J.-F. et al. Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 23, p. 4772–4776, Nov. 2004.
- 63 YANG, H. et al. Effect of mesoscale crystalline structure on the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexyl thiophene) in thin-film transistors.
- 64 KIM, D. H. et al. Solvent vapor-induced nanowire formation in poly(3-hexylthiophene) thin films. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 26, n. 10, p. 834–839, May 2005.
- 65 MAJEWSKI, L. A. et al. Influence of processing conditions on the stability of poly(3-hexylthiophene)-based field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 22, p. 222108, Apr. 2006.
- 66 SCHEINERT, S. et al. Subthreshold characteristics of field effect transistors based on poly(3-dodecylthiophene) and an organic insulator. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 1, p. 330, Apr. 2002.
- 67 HALIK, M. et al. Fully patterned all-organic thin film transistors. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 2, p. 289, May 2002.

- 68 BÄCKLUND, T. G. et al. Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials. *Synthetic Metals*, v. 148, n. 1, p. 87–91, Jan. 2005.
- 69 STALLINGA, P.; GOMES, H. Modeling electrical characteristics of thin-film field-effect transistors II: effects of traps and impurities. *Synthetic Metals*, v. 156, n. 21-24, p. 1316–1326, Dec 2006.
- 70 SADIKU, M. N. *Numerical techniques in electromagnetics*. 2nd. ed. London: CRC Press., 2000.

APÊNDICE A – Desenvolvimento dos cálculos do modelo de Vissenberg-Matters

O desenvolvimento apresentado neste apêndice tem a intenção de organizar e completar os cálculos apresentados nas referências (18, 19, 36) tendo como ponto de partida a eq. 2.13 da seção 2.6 e como ponto de chegada a eq. 2.14 da mesma seção. No regime linear ($-V_D < -V_G$), o potencial aplicado no dreno pouco influencia na distribuição de portadores de cargas no volume do semiconductor. Desta maneira, o problema de se torna unidimensional tal que a direção de interesse é normal à interface semiconductor-isolante (direção y). Esta simplificação do problema pode ser traduzida da seguinte maneira: o perfil de densidade de cargas no volume do semiconductor terá uma dependência com y desde $y = 0$, onde temos a interface semiconductor-isolante, até $y = t$, onde t é a espessura do semiconductor. A corrente I_D medida no dreno será dada por

$$I_D = \frac{W}{L} V_D \int_0^t \sigma(\delta(y), T) dy \quad (\text{A.1})$$

onde $\sigma(\delta(y), T)$ é dado pela eq. 2.13. Vemos então que para resolver a eq. A.1, temos que ter em mãos a função ocupação $\delta(y)$ ($\delta \in [0, 1]$).

A densidade de carga no volume do semiconductor pode ser expressada como $\rho(y) = qN_t\delta(y)$, onde q é a carga elementar, N_t é o número de estados por unidade de volume. A equação de Poisson determina a relação entre a distribuição espacial de cargas $\rho(y)$ e a distribuição de potencial $V(y)$ definido pelas condições de contorno impostas pelos contatos dreno, fonte e porta. O problema a ser resolvido é unidimensional tal que a equação de Poisson pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dE(y)}{dy} = \frac{qN_t\delta(y)}{\epsilon_{SC}\epsilon_0} \quad (\text{A.2})$$

onde $E(y)$ é o campo elétrico local, ϵ_{SC} é a constante dielétrica do semiconductor e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Aplicando uma mudança de variável tal que a equação diferencial A.2 fique em função de $dV(y)$ em vez de dy , temos

$$E(y)dE(y) = -\frac{qN_t\delta(y)}{\epsilon_{SC}\epsilon_0}dV(y) \quad (\text{A.3})$$

Recorremos a uma das condições de contorno: para $y \rightarrow \infty$, temos que $V(y) \rightarrow 0$ assim como $E(y) \rightarrow$

0. Desta forma, podemos resolver as integrais abaixo.

$$\int_0^E E' dE' = -\frac{qN_t}{\epsilon_{SC}\epsilon_0} \int_0^V \delta(V') dV' \quad (\text{A.4})$$

Na acumulação, temos que $\delta(y) \gg \delta_0$, assim a equação A.4 resulta em

$$E^2(y) = \frac{2K_B T_0 N_t}{\epsilon_{SC}\epsilon_0} \delta(y) \quad (\text{A.5})$$

Para encontrar a dependência explícita de $\delta = \delta(y)$, usaremos a outra condição de contorno: Em $y = 0$ temos que $V(y) = V_G$. Substituindo o campo elétrico pela variação do potencial na equação A.5, podemos escrever

$$\int_{V_G}^V \exp\left(-\frac{qV'}{2K_B T_0}\right) dV' = \Omega \delta_0^{1/2} \int_0^y dy' \quad (\text{A.6})$$

onde

$$\Omega = \left(\frac{2K_B T_0 N_t}{\epsilon_{SC}\epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

Por fim, temos a expressão para $\delta(y)$

$$\delta(y) = \left(\frac{1}{\sqrt{\delta(0)}} - \frac{q\Omega}{2k_B T_0} y\right)^{-2} \quad (\text{A.8})$$

Para completar a demonstração de $\delta(y)$, precisamos expressar $\delta(0)$ em termos das grandezas envolvidas no problema. Para isso, voltaremos a eq. A.5, onde podemos expressar $\delta(0)$ em função de $E(0)$. $E(0)$ pode ser encontrado via aplicação da lei de Gauss com contorno mostrado na figura A.1. Dessa forma, chegamos a uma expressão para o campo elétrico na interface semiconductor-isolante: $E(0) = \frac{C_{iso} V_G}{\epsilon_{SC}\epsilon_0}$. Aqui, C_{iso} é a capacitância por unidade de área da camada isolante, V_G é a potencial aplicado na porta.

Agora, é possível expressar $\delta(0)$ na sua forma explícita em termos das grandezas relevantes ao problema.

$$\sqrt{\delta(0)} = \frac{C_{iso} V_G}{(2k_B T_0 N_t \epsilon_{SC}\epsilon_0)^{1/2}} \quad (\text{A.9})$$

Combinando as eq. A.1, A.8 e 2.13, temos

$$I_D = \frac{W V_D \sigma_0 \gamma}{L b (1 - 2T_0/T)} \left((a - bt)^{-\frac{2T_0}{T} + 1} - a^{-\frac{2T_0}{T} + 1} \right) \quad (\text{A.10})$$

onde $a = \delta(0)^{-1/2}$, $b = q\Omega/2k_B T_0$ e

$$\gamma = \left(\frac{\pi N_t (T_0/T)^3}{(2\alpha)^3 B_C \Gamma(1 - T/T_0) \Gamma(1 + T/T_0)} \right)^{T_0/T} \approx \left(\frac{N_t (T_0/T)^4 \text{sen}(\pi T/T_0)}{(2\alpha)^3 B_C} \right)^{T_0/T} \quad (\text{A.11})$$

Para baixos valores de temperatura ($T < 2T_0$) e quando a espessura do semiconductor for grande

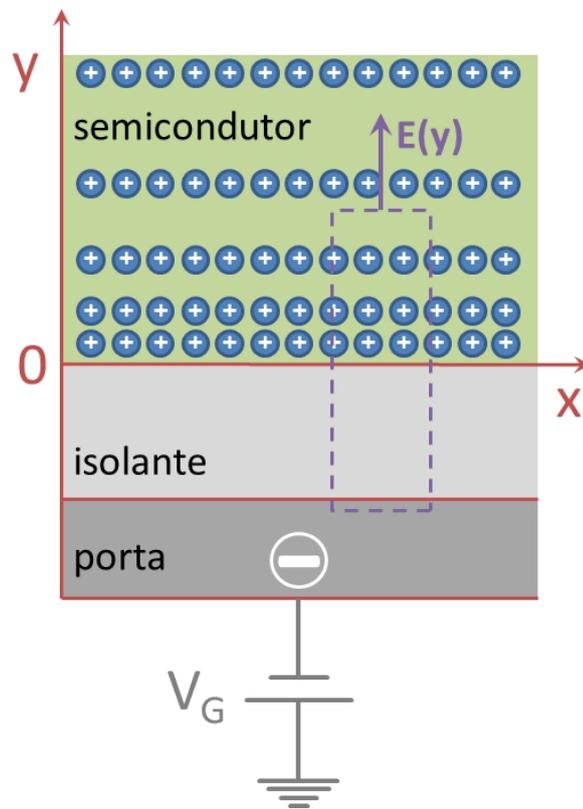


Figura A.1 – Seção do canal de um OFET com uma densidade de carga variando na direção y . O retângulo tracejado indica os contornos para aplicação da lei de Gauss.

o suficiente para que a grande maioria das portadores de cargas estejam concentrados em uma região próxima da interface semicondutor-isolante ($t \gg a/b$), podemos fazer a seguinte aproximação:

$$I_D = \frac{WV_D\sigma_0\gamma}{Lb} \left(\frac{T}{2T_0 - T} \right) a^{-\frac{2T_0}{T} + 1} \quad (\text{A.12})$$

A eq. A.12 é o resultado final para a corrente I_D em função de V_D , V_G e T no regime linear de operação de um OFET baseado nos argumentos apresentados por Vissenberg e Matters (19). A versão explícita dessa equação é apresentada na seção 2.6, eq. 2.14.

APÊNDICE B – Códigos em Matlab

Este apêndice apresenta o algoritmo e o código em matlab usado para calcular a corrente no canal de um transistor usando a generalização do modelo de Vissenberg *et al.* discutido no capítulo 5. A figura B.1 mostra um fluxograma do algoritmo usado. A rotina $\mathbf{J} \times \mathbf{V}$ (ver código em matlab *JxV.mat*) é responsável pela inicialização dos parâmetros de rede e constantes físicas. Nesta mesma rotina, é feito um *loop* no potencial (V_D ou V_G) onde para cada valor de potencial as condições de contorno são redefinidas. Dadas as condições de contorno, a equação de Poisson é resolvida numericamente conforme mostrado na seção 5.2. Com a solução numérica em mãos, podemos calcular a resistência equivalente da rede e então a corrente no canal conforme mostrado na seção 5.3.

A subrotina **Poisson numérico** (ver código em matlab *numerical_poisson.v12.mat*) é feita da seguinte maneira. Para otimizar o tempo de cálculo, a equação de Poisson é resolvida em estágios de resolução de rede. Primeiramente, a solução é encontrada para uma rede com um dado valor de h (distância entre pontos). A convergência da solução é atingida quando nenhum valor de resíduo R na rede é maior do que o valor mínimo R_{min} . Quando esta condição é aceita, a solução da rede serve de ponto de partida para a solução de uma nova rede com o dobro de pontos, ou seja, $h \rightarrow h/2$. Esta operação de mudança de rede é feita pela subrotina **Subrotina Dobra rede** (ver código em matlab *double_net.mat*). Esta operação de transcrição de uma rede com menos pontos para outra com mais pontos é feitas n vezes até a rede atingir a quantidade de pontos desejada.

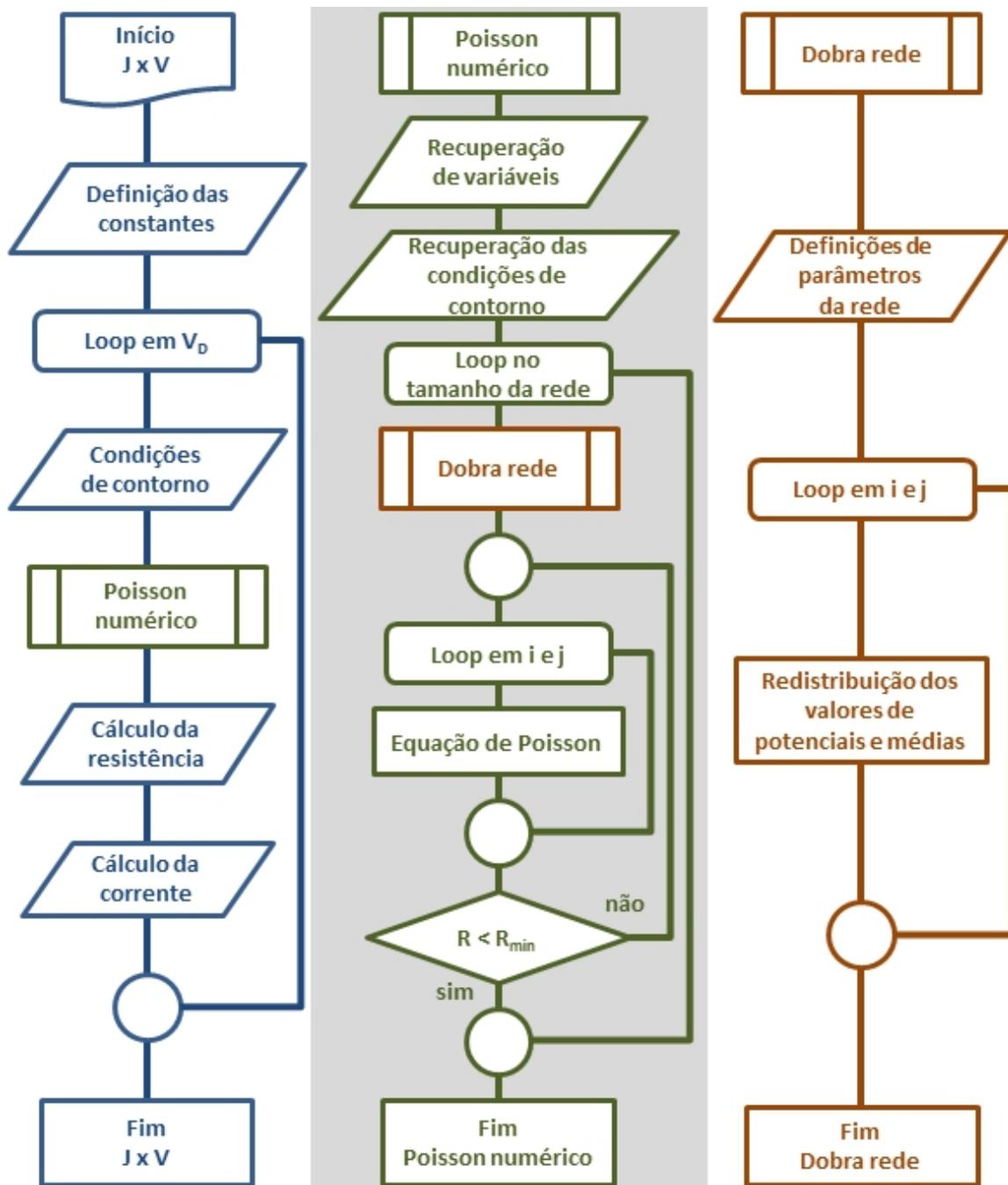


Figura B.1 – Fluxograma indicando o algoritmo usado nas simulações

Rotina J x V (*JxV.mat*)

```

clear;
n=4;
Pis=0.5;
toll0=1e-4;
rho0=1e-19;
sig0=1e25;
D=1;
W=1e-3;
T=300;
T0=425;
q=1.60e-19;
k=1.38e-23;
eps0=8.85e-12;
V0=(k*T^2)/(q*T0);
eps_sc=4;
eps_is=0;
Nt=1;
g=3.9;
A=1/(eps_sc*eps0);

VX=0:0.2:5;
VX=VX';
dimVX=size(VX);
for t=1:dimVX(1)
    Vd=2;
    Vg=VX(t);
    Vs=0;

    h=1e-9; %Unidade de medida da rede = 1 nm
    p=n-1;
    h=h*2^p;
    Lx=200;
    Ly=4;
    Lxf=(Lx-1)*2^p+1;
    Lyf=(Ly-1)*2^p+1;
    Lis=double(uint16(Pis*Lyf));

```

```

Lsc=Lyf-Lis;

Vfet=[Vd Vs Vg];
net=[n Lx Ly];
cte=[h toll0 Nt g Pis A];

%CONDIÇÃO DE CONTORNO PARA REDE FINAL
for i=1:Lxf
    Bxf(i,1)=Vg;
    Bxf(i,2)=Vs+(Vd-Vs)*(i-1)/(Lxf-1);
end
for j=1:Lyf
    if(j<Lis)
        Byf(j,1)=Vg+(Vs-Vg)*(j-1)/(Lis-2);
        Byf(j,2)=Vg+(Vd-Vg)*(j-1)/(Lis-2);
    else
        Byf(j,1)=Vs;
        Byf(j,2)=Vd;
    end
end
end
%FIM DA CONDIÇÃO DE CONTORNO PARA REDE FINAL

[V,Lis,Lx,Ly,h]=numerical_poisson_v12(Vfet,net,cte,Bxf,Byf);

VSC=V(:,Lis:Ly);
Vm=max(max(VSC));
rhoSC=Nt*(exp(abs(g*VSC/(Vd+Vg)))-1)/(exp(g)-1);

if(t==1)
    rhoTot=sum(sum(rhoSC));
else
    rhoTot2=sum(sum(rhoSC));
    rhoSC=(rhoTot/rhoTot2)*rhoSC;
end

dim=size(rhoSC);

Vshow=zeros(Lx,Ly);

```

```

for j=1:Ly
    Vshow(:,j)=V(:,Ly-j+1);
end
Vshow(:,Ly-Lis+1)=max(max(V));

sig=sig0*D*rhoSC.^(T0/T);
Y=0;
R1=zeros(dim(2));
for j=1:dim(2)
    for i=1:dim(1)
        R1(j)=R1(j)+1/(W*sig(i,j));
    end
    Y=Y+1/R1(j);
end

VXfet(t)=Vg;
Jfet(t)=Y*Vd;
Rfet(t)=1/Y;
Rlin=linspace(Rfet(1),Rfet(t),t);
x=1:dim(1);
subplot(4,1,1);
imagesc(rhoSC');
subplot(4,1,2);
plot(x,rhoSC(:,1),x,rhoSC(:,dim(2)));
subplot(4,1,3);
plot(VXfet,Jfet);
subplot(4,1,4);
plot(VXfet,Rfet,VXfet,Rlin);
drawnow;
pause(0);
Vtotal(:,:,t)=V;
rhototal(:,:,t)=rhoSC;
end

```

Subrotina Poisson numérico (*numerical_poisson_v12.mat*)

```

function [V,Lis,Lx,Ly,h] = numerical_poisson_v12(Vfet,net,cte,Bxf,Byf)

Vd=Vfet(1);
Vs=Vfet(2);
Vg=Vfet(3);
n=net(1);
Lx=net(2);
Ly=net(3);
h=cte(1);
toll0=cte(2);
Nt=cte(3);
g=cte(4);
Pis=cte(5);
A=cte(6);

dmin=0.8;
dmax=1;

p=n-1;

%TRANSCRIÇÃO DA CONDIÇÃO DE CONTORNO DA REDE FINAL PARA INICIAL
for i=1:Lx
    Bx(i,1)=Bxf((i-1)*2^p+1,1);
    Bx(i,2)=Bxf((i-1)*2^p+1,2);
end
for j=1:Ly
    By(j,1)=Byf((j-1)*2^p+1,1);
    By(j,2)=Byf((j-1)*2^p+1,2);
end
%FIM DA TRANSCRIÇÃO DA CONDIÇÃO DE CONTORNO DA REDE FINAL PARA INICIAL

%INICIALIZAÇÃO DAS REDES DE POTENCIAL
V=zeros(Lx,Ly);
%FIM DA INICIALIZAÇÃO DAS REDES DE POTENCIAL

for m=1:n

```

```

if(m>1)
    [newV,newLx,newLy,newBx,newBy,newh]=double_net(Lx,Ly,Bxf,Byf,m,n,V,h);
    V=newV; Lx=newLx; Ly=newLy; Bx=newBx; By=newBy; h=newh;
end
Lis=double(uint16(Pis*Ly));
[m Lx Ly Lis]
Vt=zeros(Lx,Ly);
Vt=V;
toll=toll0/m;
ok=1;
while ok
    ok=0;
    VSC=V(:,Lis:Ly);
    Vm=max(max(VSC));
    for i=1:Lx
        for j=1:Ly
            if(i~=1) V1=V(i-1,j); else V1=By(j,1); end
            if(i~=Lx) V2=V(i+1,j); else V2=By(j,2); end
            if(j~=1) V3=V(i,j-1); else V3=Bx(i,1); end
            if(j~=Ly) V4=V(i,j+1); else V4=Bx(i,2); end
            if(j>=Lis)
                rho=Nt/(exp(g)-1);
                rho=rho*((dmax-dmin)*exp(g*V(i,j)/Vm)+dmin*exp(g)-dmax);
            else
                rho=0;
            end
            R(i,j)=V1+V2+V3+V4-4*V(i,j)+A*rho*h^2;
            if(abs(R(i,j))>toll)
                Vt(i,j)=V(i,j)+R(i,j)/4;
                ok=1;
            end
        end
    end
    end
    V=Vt;
end
end

```

Subrotina Dobra rede (*double_net.mat*)

```

function [newV,newLx,newLy,newBx,newBy,newh] = double_net(Lx,Ly,Bxf,Byf,m,n,V,h)

newh=h/2;
newLx=2*Lx-1;
newLy=2*Ly-1;
newV=zeros(newLx,newLy);
newBx=zeros(newLx,2);
newBy=zeros(newLy,2);
p=n-m;

for i=1:newLx
    newBx(i,1)=Bxf((i-1)*2^p+1,1);
    newBx(i,2)=Bxf((i-1)*2^p+1,2);
end
for j=1:newLy
    newBy(j,1)=Byf((j-1)*2^p+1,1);
    newBy(j,2)=Byf((j-1)*2^p+1,2);
end

for i=1:Lx
    for j=1:Ly
        ii=2*(i-1)+1;
        jj=2*(j-1)+1;
        newV(ii,jj)=V(i,j);
    end
end
for i=2:2:newLx-1
    for j=2:2:newLy-1
        newV(i,j)=(newV(i-1,j-1)+newV(i-1,j+1)+newV(i+1,j-1)+newV(i+1,j+1))/4;
    end
end
for i=2:2:newLx-1
    for j=1:2:newLy
        switch j
            case {1}
                newV(i,j)=(newV(i-1,j)+newV(i+1,j)+newV(i,j+1))/3;

```

```
        case {newLy}
            newV(i,j)=(newV(i-1,j)+newV(i+1,j)+newV(i,j-1))/3;
        otherwise
            newV(i,j)=(newV(i-1,j)+newV(i+1,j)+newV(i,j-1)+newV(i,j+1))/4;
        end
    end
end
for j=2:2:newLy-1
    for i=1:2:newLx
        switch i
            case {1}
                newV(i,j)=(newV(i+1,j)+newV(i,j-1)+newV(i,j+1))/3;
            case {newLx}
                newV(i,j)=(newV(i-1,j)+newV(i,j-1)+newV(i,j+1))/3;
            otherwise
                newV(i,j)=(newV(i-1,j)+newV(i+1,j)+newV(i,j-1)+newV(i,j+1))/4;
            end
        end
    end
end
```