

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

Taiza Aparecida Neves

**Contato Metal-Semicondutor Orgânico P3HT**

Porto Alegre

2023

Taiza Aparecida Neves

## **Contato Metal-Semicondutor Orgânico P3HT**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física, realizado sob orientação do Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov e apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Porto Alegre

2023

## RESUMO

A influência que a eletrônica tem na vida das pessoas é inegável. Do mercado de entretenimento ao mercado de pesquisas espaciais, milhões de pessoas dependem de funções que são realizadas por processamento digital de sinais. Nesse cenário a facilidade de processamento e as aplicações da eletrônica orgânica vem chamando atenção.

Além do baixo custo de produção e baixa temperatura de processamento, a eletrônica orgânica possui como outra vantagem: a possibilidade de aplicação em materiais flexíveis. Nesse contexto, se estuda o semicondutor que venha a substituir o Si e o isolante que possa substituir o SiO<sub>2</sub>.

O semicondutor orgânico P3HT está sendo percebido como uma opção viável para ser utilizado em aplicações de dispositivos flexíveis de baixo custo e grandes áreas. Avanços relacionados a manipulação da estrutura visando o transporte de carga tem melhorado consideravelmente, e de maneira, que são feitas comparações com o transporte de carga no Silício amorfo. Ademais, o estudo sobre a influência de fatores ambientais como exposição ao oxigênio, luz e umidade também estão ganhando espaço.

O objetivo do presente trabalho é o de estudar a injeção de portadores de carga no P3HT considerando diferentes metais.

Palavras-chave: eletrônica, eletrônica orgânica, semicondutor orgânico, injeção.

## ABSTRACT

The influence that electronics has on people's lives is undeniable. From the entertainment market to the space research market, millions of people depend on functions that are performed by digital signal processing. In this scenario, the ease of processing and applications of organic electronics has been drawing attention.

In addition to the low production cost and low processing temperature, organic electronics has as another advantage the possibility of application in flexible materials. In this context, the semiconductor that can replace Si and the insulator that can replace SiO<sub>2</sub> are studied.

The P3HT organic semiconductor is being perceived as a viable option for use in low-cost, large-area flexible device applications. Advances related to handling the structure for cargo transport have improved considerably so that comparisons are made with cargo transport in amorphous Silicon. Furthermore, the study of the influence of environmental factors such as exposure to oxygen, light and humidity is also gaining ground.

The goal of the present work is to study the injection of charge carriers into P3HT considering different metals.

Keywords: electronics, organic electronics, organic semiconductor, injection.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	7
1.1	Objetivos.....	11
2	P3HT e OFET .....	13
2.1	Semicondutores orgânicos .....	13
2.2	P3HT como semicondutor orgânico .....	15
2.3	Síntese do P3HT.....	16
2.4	Transistores orgânicos com Parte Ativa de P3HT.....	17
2.5	Fatores que influenciam a performance dos OFETs de P3HT.....	18
3	METODOLOGIA .....	22
3.1	Preparação das Amostras .....	22
3.2	Descrição do Método de medida C-V .....	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5	CONCLUSÃO .....	35
	REFERÊNCIAS .....	36

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: : Eletrônica orgânica em materiais flexíveis [8, 9] .....	7
Figura 2: Bandas de energia de estrutura MOS – a) Banda Plana; b) Acumulação; c) Depleção; d) Inversão [19].....	10
Figura 3: A- Orbitais para uma ligação dupla entre dois carbonos; B – Níveis de energia de uma molécula pi conjugado [31, 32] .....	14
Figura 4: Técnica de spin coating: A. Estágio giratório, B. Superfície do alvo, C. Fluido de revestimento [37]. .....	15
Figura 5: Estrutura química do P3HT [16].....	16
Figura 6: Representação da configuração HT-HT e HT-HH para o P3HT.....	19
Figura 7: P3HT regiorregular [16].....	20
Figura 8: Diagrama esquemático das estruturas dos capacitores .....	23
Figura 9: A capacitância do capacitor MOS é formada por capacitância do dielétrico e capacitância da camada de depleção, ligadas em série. ....	24
Figura 10: Comportamento de alta frequência da capacitância equivalente C do capacitor MOS em função da tensão VG aplicada no gate. [21].....	25
Figura 11: Medidor HP4284A LCR [53 – Adaptado] .....	26
Figura 12: : Características I-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Ni .....	27
Figura 13:Características I-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Al .....	28
Figura 14: Características I-V dos capacitores Al/PVA/Ni .....	29
Figura 15: Características C-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Ni em diferentes frequências. ....	30
Figura 16: Características C-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Al em diferentes frequências. ....	31
Figura 17: : Esquemático do comportamento dos capacitores. ....	32
Figura 18: Estrutura de banda plana para ambos os capacitores Al/PVA/P3HT/Ni .....	33
Figura 19: Estrutura de banda plana para ambos os capacitores Al/PVA/P3HT/Al .....	34

## Lista de Abreviaturas e Siglas

- P3HT - Poli (3-hexiltiofeno)
- OFET - Organicfield-effect transistors
- Al - Alumínio
- PVA - Polyvinyl Alcohol
- Ni - Níquel
- OLED - Organic light-emitting diodes
- OPV - Organic photovoltaics
- TFT - Thin-Film Transistor
- Si - Silício
- MOS – Metal Óxido Semicondutor
- HOMO - highest occupied molecular orbital
- LUMO - lowest unoccupied molecular orbital
- OLCD - Organic Liquid Crystal Display
- PAT – Poli(alquil-tiofenos)
- DC - Direct Current
- ADC - Ammonium dichromate

## 1 INTRODUÇÃO

O início da eletrônica orgânica é marcado pela descoberta do primeiro polímero orgânico por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa [1,2]. Essa descoberta acidental ocorreu no final da década de 70 e permitiu uma nova visão dos orgânicos que não estava baseada, apenas, na sua aplicação como isolantes em dispositivos orgânicos, mas também como semicondutores e condutores orgânicos [3].

A eletrônica orgânica analisa o emprego de circuitos e dispositivos de materiais orgânicos. A importância dessa eletrônica está relacionada à materiais que tem como base semicondutores orgânicos utilizados para aplicações que envolvem grandes áreas, ou ainda, aplicações em eletrônica complementar como roupas. Desse modo, os semicondutores orgânicos são compatíveis com uma série de substratos como vidros e materiais poliméricos flexíveis, além disso, tem fácil processamento com métodos como deposição ou impressão [4, 5].

O fato de terem facilidade de processamento quando comparados aos materiais inorgânicos, permite aos materiais orgânicos uma cadeia produtiva versátil. São exemplos da facilidade de processamento, a possibilidade de impressão de dispositivos em grandes áreas ou ainda miniaturização. Essas possibilidades são resultado dos materiais orgânicos terem boa solubilidade e poderem ser utilizados com técnicas de deposição por impressão [6]. Tem-se como exemplo de eletrônica impressa OFETs (Organic field-effect transistors), OLEDs (Organic light-emitting diodes), OPVs (organic photovoltaics), dentre outros [7].

Na Fig. 1 são mostrados dois exemplos da aplicação da eletrônica orgânica em materiais flexíveis

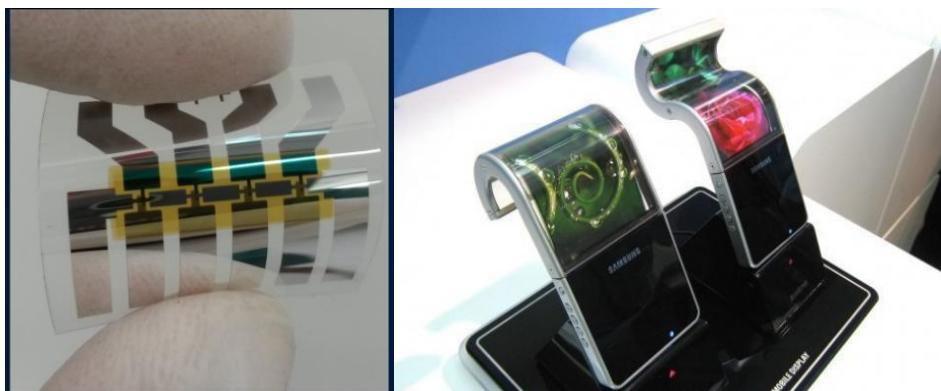


Figura 1: : Eletrônica orgânica em materiais flexíveis [8, 9]



Atualmente se tem investimentos volumosos na área da eletrônica orgânica [10]. Entretanto, essa eletrônica ainda tem que superar fatores como a influência da umidade e da temperatura.

Como contraponto, a eletrônica orgânica apresenta vantagens como baixo custo de produção, a possibilidade de ser utilizada em materiais flexíveis, além do fato de ter baixa temperatura de processamento (inferior à 150 °C para orgânicos e superior a 1000 °C para o caso do silício) [11].

Para aplicações na indústria de telas de interface com usuário, um tipo específico de transistor de efeito de campo de filme fino (TFT – Thin-Film Transistor) é muito utilizado. Os transistores TFT são formados por técnicas comuns de deposição, como exemplo pode ser citada a deposição a vapor ou a deposição física, onde são depositadas camadas de semicondutores amorfos ou cristalinos. Essa deposição é pouco limitada em relação ao substrato e permite que os materiais sejam depositados em grandes áreas e em substratos flexíveis [12].

Em contraste com o acima citado se tem o Silício amorfo e o policristalino, os quais exigem altas temperaturas durante o processo [13, 14, 15]. A utilização de altas temperaturas, como é o caso do Silício, limitam o substrato que pode ser utilizado no processo, devido á isso, tecnologias que permitam temperaturas menores de processamento são de particular interesse. Indo ao encontro desse interesse, se tem os transistores Orgânicos de Efeito de Campo (OFET – Organic Field Effect Transistor) cuja tecnologia, sem elevar o custo de fabricação, tem temperaturas baixas envolvidas no processamento [12].

Os transistores Orgânicos de Efeito de Campo são formados por, no mínimo, um material condutor que forma a fonte, dreno e porta (três terminais), o material dielétrico e o semicondutor.

É interessante notar que modelos físicos de OFET ainda são um desafio devido as variações ambientais aos quais esse material pode ser exposto e a variação elevada das características do materiais orgânicos durante o processamento. Portanto, o foco do desenvolvimento de OFETs são aplicações específicas e não a substituição da tecnologia a base de Si [16].

Recentemente, para aplicações em largas escala, como etiquetas de identificação por rádio frequência, foram demonstrados circuitos digitais orgânicos de 8-bits, 64-bits e 128-bits [17].

A forma de funcionamento de um OFET é caracterizada pela aplicação de um campo elétrico, esse campo elétrico resulta na formação de um canal que é condutor na interface

dielétrico/semicondutor. Sobre o semicondutor orgânico são depositados dois contatos de metal, sendo eles responsáveis pelo contato fonte e dreno, sobre o dielétrico se tem um terceiro contato que é a porta [18].

Uma limitação do OFET é o fato desses dispositivos possuírem alta potência dissipada, isso vem do fato deles exigirem altas tensões de operações. Essas tensões de operação normalmente são superiores a 20V [19].

Outro dispositivo relevante na indústria eletrônica são os capacitores. Os capacitores têm a função de armazenamento de energia e são muito utilizados em circuitos presentes em televisores, lâmpadas, flashes de máquinas fotográficas... O capacitor mais comum utilizado é o capacitor de placas paralelas o qual é formado por placas paralelas separadas por um dielétrico que pode ser orgânico ou não.

O dielétrico tem uma função fundamental no capacitor porque após carregado as cargas elétricas são mantidas na estrutura do capacitor.

Na equação 1.1,  $C_i$  é a capacitância do material dielétrico,  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo,  $\epsilon_i$  a constante dielétrica,  $A$  é área do eletrodo e  $D$  é a espessura do dielétrico [16].

$$C_i = \epsilon_0 \epsilon_i \frac{A}{D} \quad 1.1$$

Tensões de operações mais baixas são resultado de uma camada fina do dielétrico ou alta permissividade. Filmes muito finos já foram testados, entretanto o seu custo de operação é elevado devido a complexa produção [3]. Portanto, como alternativa se tem materiais com alta constante dielétrica.

Na Figura 2 são expostos o comportamento das bandas de energia em um capacitor MOS. A tensão  $V$  é o potencial que é aplicado entre o terminal de porta e o semicondutor. Vale ressaltar que em um dispositivo MOS ideal, a resistência é infinita e não há cargas no óxido [20, 21, 22]. Sendo  $E_i$  o nível de Fermi no semicondutor intrínseco;  $E_v$  o nível de energia do topo da banda de valência do semicondutor;  $E_c$  o nível de energia do fundo da banda de condução do semicondutor;  $E_{Fs}$  o nível de Fermi do semicondutor;  $E_{Fm}$  o nível de Fermi do metal;  $e\phi_m$  a função trabalho do metal, e,  $e\phi_s$  a função trabalho do semicondutor [19].

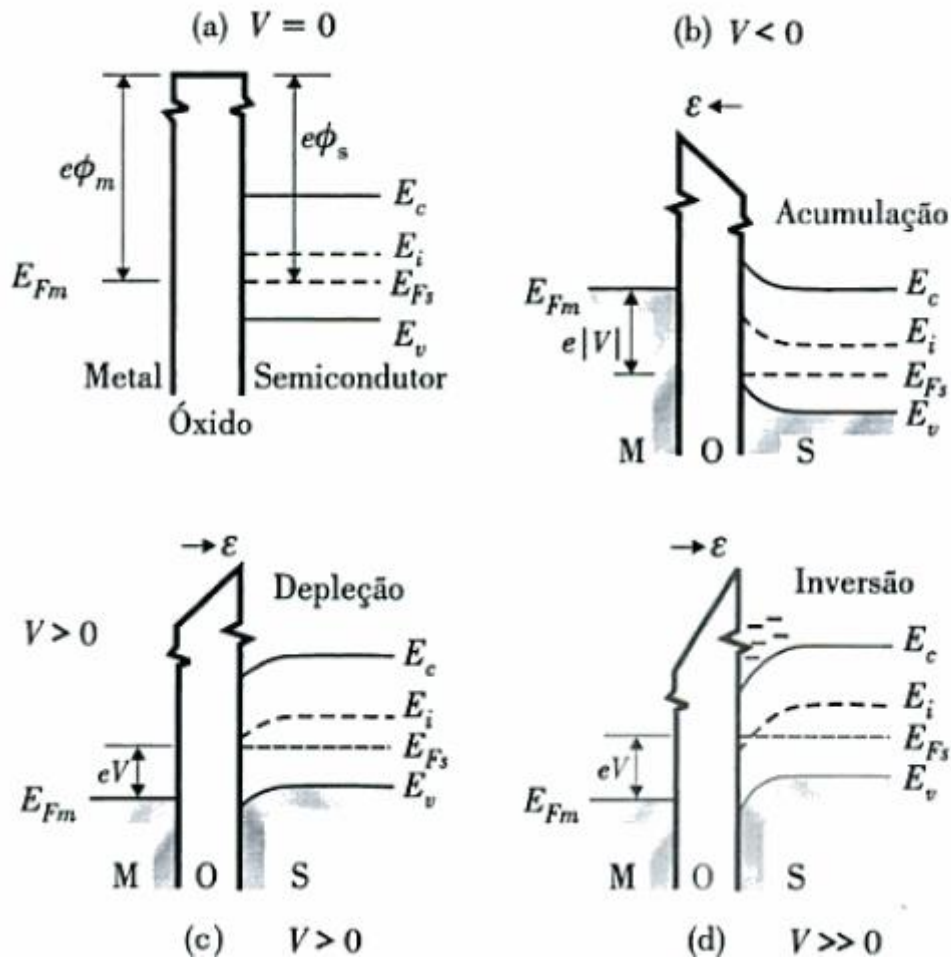


Figura 2: Bandas de energia de estrutura MOS – a) Banda Plana; b) Acumulação; c) Depleção; d) Inversão [19]

A condição de banda plana é atingida quando  $V = 0$  e os materiais estão em contato e em equilíbrio termodinâmico. Nesse caso, a função trabalho do metal e a função trabalho do semiconductor são equivalentes. O fenômeno de acumulação ocorre quando a tensão aplicada à porta é inferior a zero. Como no semiconductor tipo-p as lacunas são os portadores majoritários, na acumulação se tem no semiconductor cargas positivas e no metal cargas negativas [19].

O nível de Fermi do semiconductor intrínseco se aproxima do nível de Fermi do semiconductor e devido à isso, próximo ao óxido, quando à tensão aplicada é superior a zero ocorre uma diminuição da concentração dos portadores majoritários e abertura da camada de depleção. Quando a tensão aplicada é ainda maior ocorre o fenômeno de inversão, onde, os portadores minoritários ficam em maior número, do que os majoritários, já que devido a tensão aplicada o nível de Fermi do semiconductor fica acima do nível de Fermi intrínseco [19].

A estrutura exposta acima é de um dispositivo MOS de silício. Na tecnologia orgânica

se pesquisa semicondutores que venham a substituir o Si e um isolante que possa substituir o SiO<sub>2</sub> para se ter um material totalmente aplicável a substratos flexíveis.

Surge como alternativa de dielétrico o PVA (Álcool Polivinílico). O PVA é um polímero sintético semicristalino que é compatível com substratos flexíveis. Esse possui excelente capacidade de aderência e formação de filmes [23, 24], sendo produzido por polimerização do acetato de vinila em acetato de polivinila [25].

As propriedades do PVA têm alta dependência do seu grau de polimerização e hidrolização, seu grau de reticulação promove uma melhora significativa na sua capacidade de ser utilizado como isolante de porta. Assim, o PVA é um candidato promissor para ser usado como dielétrico devido à sua alta solubilidade em água, baixo custo, versatilidade, não toxicidade [25]. O PVA tem constante dielétrica classificada entre as mais altas considerando os dielétricos orgânicos [3, 26].

Como alternativa de semicondutor, tem-se o semicondutor orgânico P3HT. O P3HT é um semicondutor orgânico tipo p que apresenta mobilidade elevada, é biocompatível, além de apresentar boa solubilidade em uma quantidade considerável de solventes, permitindo que sua deposição possa ocorrer por *spin coating* ou outras técnicas de deposição líquida [27, 28, 29].

Os filmes formados por P3HT possuem cristalinidade dependente da regiorregularidade do polímero, em função disso, pode-se ter filme de P3HT na forma semicristalina e amorfa. Uma elevada regiorregularidade atribui ao P3HT maior mobilidade [28].

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho é estudar o mecanismo de injeção de portadores de carga no P3HT a partir de diferentes metais. Para isso, foram fabricadas diferentes estruturas com diferentes tipos de Metais à fim de entender como ocorre a injeção de portadores tipo p no semicondutor orgânico P3HT. Esse entendimento ocorre por meio da comparação da influência dos diferentes metais que compõem o eletrodo de injeção.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- A) Fabricar as estruturas que vão possibilitar a verificação da injeção de portadores;
- B) Estudar a caracterização que permitirá a compreensão do modo que ocorre a injeção de portadores;
- C) Estudar e comparar os resultados da caracterização.

## 2 P3HT e OFET

Neste capítulo, em um primeiro momento foram descritas algumas características dos semicondutores orgânicos. Posteriormente, foram expostos alguns aspectos do P3HT, que é o semicondutor orgânico utilizado no presente estudo.

A partir disso, focando no semicondutor de interesse, foi descrita a sua síntese e a sua aplicação na composição da parte ativa de transistores orgânicos. E no final do capítulo, são discutidos os fatores que influenciam a performance de OFETs de P3HT.

### 2.1 Semicondutores orgânicos

Semicondutores orgânicos são formados por moléculas que são interligadas entre si por ligações de Van der Waals. Esse tipo de ligação tem como característica funções de onda eletrônicas que são fracamente deslocalizadas entre moléculas vizinhas, e, como consequência esse fato afeta diretamente as propriedades ópticas e as propriedades do transporte eletrônico. As ligações de Van der Waals fazem com que os semicondutores orgânicos tenham menor rigidez e menores pontos de fusão quando comparados aos semicondutores inorgânicos [30].

A alternância entre as ligações duplas e simples entre os átomos de Carbono (C) são responsáveis pelas características eletrônicas desses materiais. Oriundo da hibridização  $sp^2$  dos átomos de C, a sobreposição entre os orbitais  $p_z$  pode descrever a estrutura eletrônica dos semicondutores orgânicos. As ligações simples formadas pelos orbitais  $sp^2$  (ligações sigma) são responsáveis por unir os carbonos da cadeia principal. Para formar os orbitais vazios  $\pi^*$  e preenchidos  $\pi$  os orbitais  $p_z$  são sobrepostos em um plano perpendicular ao da cadeia [30].

Os átomos de carbono que tem hibridização  $sp^2$  possuem ligação  $\pi$  e ligação  $\sigma$ . No caso das ligações  $\sigma$  ocorre sobreposição de dois orbitais. Tem-se uma grande diferença de energia entre orbitais de ligação ocupados e os orbitais de não-ligação não ocupados.

As propriedades isolantes do material ocorrem devido as grandes cadeias de carbono que tem ligações  $\sigma$ , uma vez que se tem um gap grande entre o orbital HOMO – orbital molecular ocupado mais alto – e LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo. Semicondutores são formados quando se tem ligações sigma e ligações pi alternadas devido ao deslocamento dos elétrons  $\pi$  que estão ligados fracamente formando unidade de conjugação  $\pi$  [16].

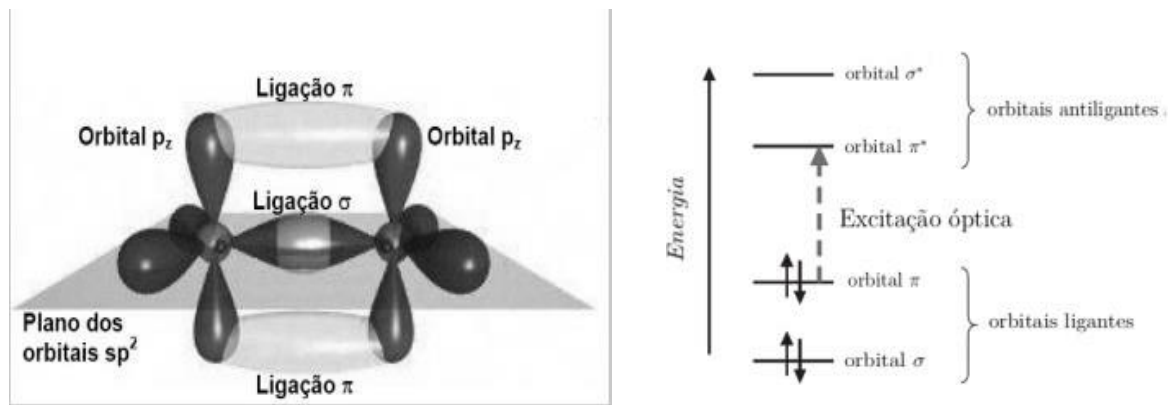


Figura 3: A- Orbitais para uma ligação dupla entre dois carbonos; B – Níveis de energia de uma molécula pi conjugado [31, 32]

A condutividade dos polímeros é influenciada pelo uso de dopantes, pela manipulação química da cadeia, pela mistura com outros polímeros e também pela cristalinidade [33]. Há estudos que comprovam a influência da cristalinidade na mobilidade das cargas no semicondutor [34, 35, 36].

A diferença mais notória entre os semicondutores orgânicos e inorgânicos está relacionada ao tipo de ligação que ocorre entre as moléculas. No caso de semicondutores orgânicos, a ligação é feita por ligações de Van der Waals, enquanto em semicondutores inorgânicos as ligações são ligações fortes (covalentes ou covalentes polarizadas).

As vantagens dos semicondutores orgânicos em relação aos semicondutores inorgânicos, esta relacionada às seguintes propriedades presentes nos semicondutores orgânicos: boa solubilidade, possível cobertura de grandes áreas, propriedades eletrônicas baseadas na deslocalização [33].

A formação de filmes finos a partir dos semicondutores orgânicos depende da classificação do semicondutor orgânico, ou seja, moléculas de peso molecular pequeno ou polímeros. Filmes finos de polímeros conjugados são depositados em solução, utilizando, por exemplo, a técnica de *spin-coating* ou impressão. Para o caso de moléculas com peso molecular pequeno, as técnicas mais usadas são sublimação ou evaporação, ou seja, técnicas de deposição de fase gasosa [30].

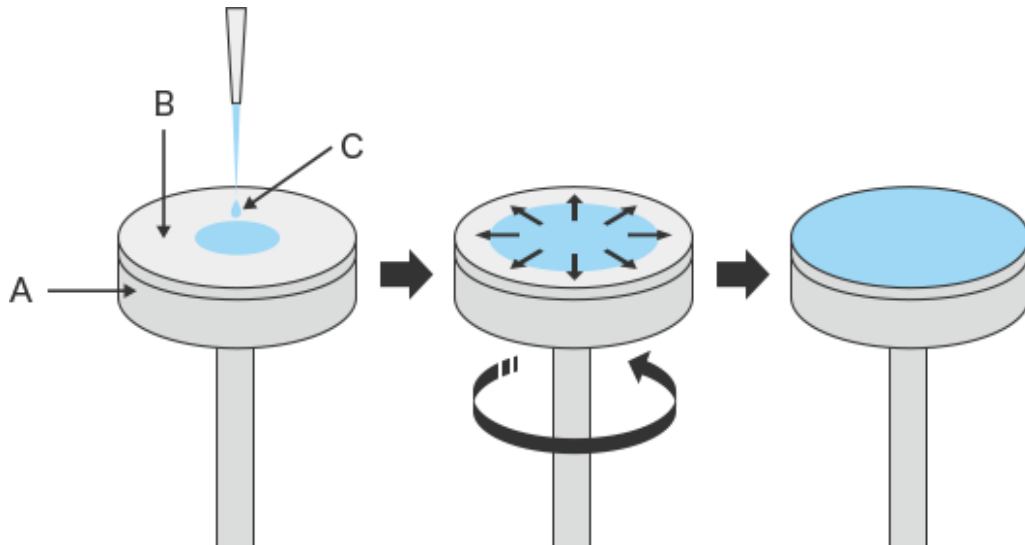


Figura 4: Técnica de spin coating: A. Estágio giratório, B. Superfície do alvo, C. Fluido de revestimento [37].

A evolução dos estudos dos semicondutores orgânicos permite a fabricação de dispositivos como células fotovoltaicas orgânicas, smart cards, sensores, diodos orgânicos emissores de luz (OLED), displays de cristal líquido orgânicos (OLCD), ou seja, permite a construção de dispositivos de baixo custo e flexíveis [16]. Entretanto, é importante que os semicondutores orgânicos sejam protegidos, pois são instáveis tanto expostos as condições ambientais como exposição ao oxigênio, luz, umidade e quanto expostos a produtos químicos oxidantes [34].

## 2.2 P3HT como semicondutor orgânico

O P3HT é um semicondutor orgânico tipo p originado a partir dos politiofenos. É um polímero que quando oxidado se torna condutor, possui excelentes propriedades de formação de filmes finos e boas propriedades elétricas, além de ser biocompatível, fotossensível, e ter boa solubilidade em uma quantidade considerável de solventes permitindo que este semicondutor orgânico seja depositado por *spin coating* ou outras técnicas de deposição líquida [27, 28, 29].



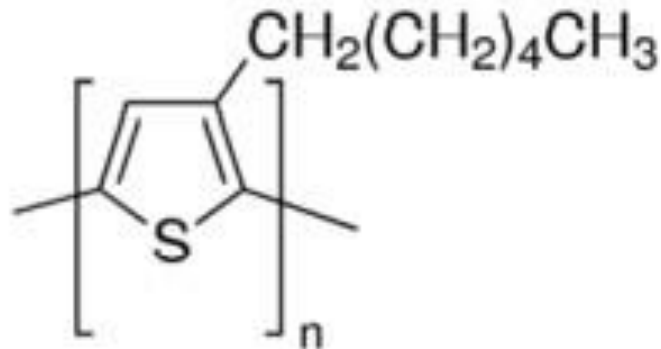


Figura 5: Estrutura química do P3HT [16]

A estrutura do polímero P3HT (exposta na Figura 5) é afetada por propriedades dos substratos e da solução como: capacidade térmica, concentração, taxa de evaporação, solubilidade, eficiência da transferência de calor e quantidade de solução utilizada [3].

Semicondutores orgânicos, normalmente, possuem portadores majoritários. Por exemplo, o princípio de funcionamento dos OFETs é por acumulação de portadores majoritários na interface dielétrica com o semicondutor [28, 30].

Os níveis de energia das cadeias poliméricas podem ser descritas pela banda HOMO que é caracterizada por um valor de  $|5,12|eV$  e a banda LUMO que é caracterizada por  $|2,84|eV$  [28]. Como a largura da banda é calculada pela relação  $|E(HOMO) - E(LUMO)|$ , tem-se que a largura da banda é igual a  $2,28eV$ . Para que ocorra a injeção e extração de cargas o nível de energia do orbital Molecular Ocupado Superior (HOMO) deve estar alinhado com a função trabalho do metal que forma a fonte e o dreno.

Como já citado, fatores externos, como exposição ambiental ao oxigênio, umidade e luz influenciam a performance dos semicondutores orgânicos, como o P3HT [39]. Para minimizar esses efeitos o uso de geometrias de contato da porta superior e o uso de camadas de passivação no topo do semicondutor são técnicas que se mostraram adequadas [40, 41, 42].

### 2.3 Síntese do P3HT

O princípio do estudo do P3HT data de 1883, onde se tem uma descrição primária de sua síntese [43]. Por volta de 1980, tem-se resultados de síntese com baixa concentração de impureza e com um volume significativo.-

No ano de 1986 foi publicado por Elsenbaumer a síntese de poli(alquil-tiofenos) (PAT).

Esse estudo refletiu em uma síntese mais facilmente processável [33]. No entanto, como consequência se obtêm filmes finos que ainda que possuam condutividade considerável ela é limitada.

Rick McCullough em 1992 sintetizou o poli (3-hexiltiofeno) regiorregular. A síntese proposta por Rick McCullough produz polímeros altamente regiorregulares e com condutividade que chega a  $10^5$ S/m. Esse método se baseia no mecanismo de Kumada com catalizador Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> [44]. Ainda no ano de 1992 Chen e Rieke estudaram outro método de síntese de P3HT, onde o resultado também era um P3HT altamente regiorregular [45]. Ambas as sínteses estudadas no ano de 1992 exigiam temperaturas criogênicas o que tornavam os métodos limitados [46].

No ano de 1999, por meio do uso de Grignard metathesis, McCollough estudou uma forma mais simples de realizar a síntese de P3HT sem a necessidade de temperaturas criogênicas [47]. O grupo de pesquisa de Yokozawa, no ano de 2004, expôs um estudo onde é possível chegar a um P3HT com distribuição de peso molecular e peso molecular controlado [48].

#### **2.4 Transistores orgânicos com Parte Ativa de P3HT**

Como citado na seção 2.2, o semicondutor orgânico P3HT é um semicondutor que possui portadores majoritários tipo p, não possuindo portadores minoritários. No semicondutor orgânico P3HT, a injeção de lacunas ocorre na banda HOMO e para que a injeção e extração de lacunas seja eficiente a função trabalho dos metais da fonte e dreno devem ter energias próximas ao nível HOMO do P3HT.

O funcionamento de transistores orgânicos com parte ativa de P3HT ocorre por acumulação de portadores majoritários na interface dielétrico semicondutor [28, 30]. Nesses transistores não ocorre inversão e se tem os portadores majoritários atraídos para a interface e preenchendo os níveis de mais baixa energia. Até a tensão crítica o aumento da tensão gera um aumento do acúmulo de lacunas, quando a tensão crítica é atingida se forma o canal condutor e as lacunas são conduzidas em níveis deslocalizados de energia [32].

Assim como ocorre nos transistores inorgânicos, o funcionamento dos OFETs pode ser dividido em: regime linear (a tensão aplicada na porta é maior que a diferença de tensão fonte e dreno) e regime de saturação (tensão aplicada na porta é menor que a tensão dreno-fonte). As equações 2.1 e 2.2 expõem o  $I_{DS}$  (Corrente dreno-fonte) do regime linear e de saturação,

respectivamente.

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_i [(V_{GS} - V_{Th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2}] \quad (2.1)$$

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{GS} - V_{Th})^2 \quad (2.2)$$

Onde,  $V_{GS}$  é a tensão na porta em relação à fonte,  $V_{Th}$  é a tensão de limiar e  $V_{DS}$  é a tensão entre o dreno e a fonte,  $W$  é a largura do canal,  $L$  é o comprimento do canal,  $C_i$  é a capacitância por área do dielétrico e  $\mu$  é a mobilidade.

As equações 2.1 e 2.2 são usadas em casos ideais e para serem discutidas se deve considerar como ausente a resistência de contato e a condutividade, isso para valores de  $V_{GS} < V_{Th}$ . Deve-se pressupor a mobilidade dos portadores constante pensando que não há armadilhas profundas no semiconductor e, por fim, proveniente da aplicação de tensão na porta, o campo elétrico perpendicular ao canal deve ser muito maior que o campo elétrico ao longo do canal [16].

O aumento da mobilidade dos portadores vem sendo muito estudada, já que ela influencia diretamente na frequência máxima dos transistores [23].

A razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  também é outro parâmetro importante, esse valor indica a capacidade do transistor em se desligar, o que é fundamental quando se usam transistores em circuitos lógicos. Os valores  $I_{OFF}$  dependem da resistência do semiconductor, da corrente de fuga e da dopagem não intencional [28].

## 2.5 Fatores que influenciam a performance dos OFETs de P3HT

OFETs são formados por no mínimo três materiais com diferentes funções. O semiconductor é um desses materiais e influencia diretamente na performance do OFET, no caso do P3HT tanto o processo quanto a síntese desse material interferem na mobilidade, estabilidade, tensão limiar e razão  $I_{ON}/I_{OFF}$  do Transistor de efeito de campo orgânico [16].

A cristalinidade é um fator importante para a mobilidade de cargas no semiconductor, já que regiões amorfas limitam a passagem de corrente. No caso da condutividade, a interferência ocorre por meio da manipulação química da cadeia, mistura com outro polímero e o uso de dopantes [16].

### 2.5.1 Regiorregularidade

O P3HT pode apresentar dois tipos de ligações diferentes, a ligação *Head – to – Head* (HH) ou a ligação *Head – to – Tail* (HT) (conforme exposto na Figura 6). Para o caso da cadeia ter apenas configuração HT, o resultado é um polímero 100% regiorregular. Conforme o grau de HH aumenta e HT diminui, a porcentagem de regiorregularidade diminui.

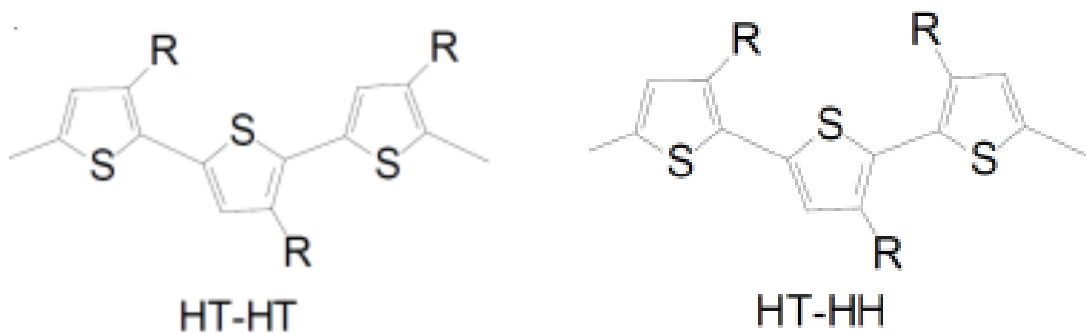


Figura 6: Representação da configuração HT-HT e HT-HH para o P3HT

A síntese do P3HT regiorregular ocorreu pela primeira vez no ano de 1992. O processamento do P3HT influencia diretamente na sua estrutura cristalina, sendo que a sua cristalinidade altera a mobilidade das cargas.

A Figura 6 mostra o esquema da estrutura do empacotamento do P3HT regiorregular, nessa forma se tem as ligações  $\pi - \pi$  separadas por camadas isolantes, tendo a formação de domínios cristalinos bem formatados.

Isso resulta em filmes semicristalinos juntamente com domínios monocristalinos espalhado em uma matriz amorfa. Nesse caso, a forte interação entre as cadeias e a alta cristalinidade resultam em alta mobilidade de cargas [3].

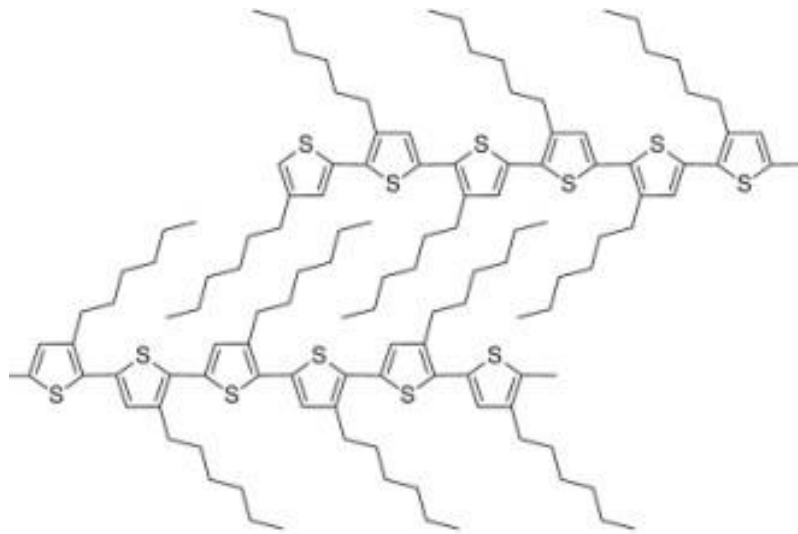


Figura 7: P3HT regiorregular [16]

A regioirregularidade resulta em irregularidades e desordem tensional no empacotamento, o que afeta o espaçamento intercadeias. Nesse caso, tem-se o impedimento do empacotamento no estado sólido devido a repulsões entre as moléculas no P3HT [49].

Como já citado anteriormente, a cristalinidade dos filmes formados por P3HT dependem da regiorregularidade do polímero. Assim, uma elevada regioregularidade atribui ao P3HT maior mobilidade [27].

Conforme reportou Siringhaus et al para o P3HT com  $rr \sim 80\%$  se tem como resultado mobilidades baixas em torno de  $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , e conforme se tem uma maior regiorregularidade,  $rr > 91\%$ , a mobilidade aumenta chegando a resultados acima de  $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [38].

### 2.5.2 Peso Molecular

Em uma variação de pesos moleculares de 2 – 50 Kg/mol, a mobilidade de um OFET de P3HT aumenta muitas ordens de magnitude ( $10^{-5}$  à  $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). O aumento no peso molecular varia a estrutura do filme de P3HT e acima desses valores a saturação é atingida. Filmes de P3HT com peso molecular elevado tem uma cristalinidade menor [32, 50].

Para nano fibrilas cristalinas de P3HT se tem que até o valor de peso molecular igual a 10 kg/mol, o seu aumento e seus comprimentos aumentam com a elevação do peso molecular.

Valores acima do citado geram uma diminuição na cristalinidade e um aumento na

mobilidade. Este aumento da mobilidade é explicado pelo fato de que, com o aumento do peso molecular, apesar da redução da cristalinidade, ocorre uma redução do espaçamento entre as regiões cristalinas, melhorando o transporte de cargas [28].

### 2.5.3 Solventes, Condições de Deposição e Tratamento Pós-Deposição

O P3HT é solúvel em diferentes solventes e a sua estrutura é dependente do solvente utilizado bem como das condições de deposição e do tratamento que ocorre posterior a essa deposição.

Em filmes de P3HT com peso molecular mediano e depositados por *spin coating* a cristalinidade, e como consequência, a mobilidade são influenciadas pelo ponto de ebulição do solvente utilizado. Solventes com alto ponto de ebulição geram uma baixa dependência da mobilidade com a tensão de porta, o que não ocorre com solventes com baixo ponto de ebulição, onde essa dependência é elevada [32].

Na técnica de *spin coating* a velocidade de rotação influencia na orientação das cadeias do P3HT. Para velocidades menores (250 rpm), em filmes finos depositados com clorofórmio, as mobilidades são mais altas e a borda das cadeias é direcionada ao substrato, enquanto que em velocidades maiores (4000 rpm) as mobilidades são menores e as cadeias poliméricas tem orientação planar com a face voltada para o substrato [51].

Após à deposição, tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 150 °C não melhoram a morfologia e a mobilidade das lacunas [52].

### 2.5.4 Resistência de contato

O tipo de metal e o tratamento na superfície influenciam na variação da resistência. A injeção de portadores tipo p no P3HT é adequada quando o nível do orbital HOMO do P3HT está alinhado ao nível de Fermi do metal, isso considerando o metal que compõe o eletrodo onde ocorre a injeção (Função trabalho do metal aproximadamente 5,1 eV) [12]. No entanto, isto corresponde ao alinhamento na ausência de campo elétrico entre fonte e dreno, o chamado alinhamento de nível de vácuo. Quando um campo é aplicado, surge uma camada de interface no semicondutor onde é criado um desvio significativo dos níveis de energia. Atualmente, é consenso que este desvio ocorre devido à presença de uma interface de dipolos, chamada barreira de dipolos da interface [12].

### 3 METODOLOGIA

Neste trabalho foram fabricadas estruturas do tipo Al/PVA/Ni, Al/PVA/P3HT/Ni e Al/PVA/P3HT/Al. As amostras foram fabricadas na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica IF-UFRGS, e as medidas de caracterização elétrica foram realizadas na sala de Medidas do Laboratório de Microeletrônica IF-UFRGS. Posteriormente, os dados foram analisados.

#### 3.1 Preparação das Amostras

Os substratos de vidro de tamanho 5 cm X 5 cm de área, foram limpos com isopropanol por 5 minutos e enxaguados com água corrente deionizada por 2 minutos. Posterior à essa etapa, um jato de N<sub>2</sub> foi utilizado para secar os substratos. E para todo o álcool e a água deionizada serem evaporados, os substratos foram recozidos durante 1 hora a 105 ° C.

A deposição do filme fino de Níquel (Ni) em dois conjunto de substratos de vidro ocorreu por pulverização catódica (AJA Orion-8 UHV). O alvo de Ni utilizado possui 2 polegadas e a temperatura de deposição foi a temperatura ambiente (21 ° C). O fluxo do feixe de Ar foi de 20 SCCM a uma pressão de  $2 \times 10^{-3}$  Torr. A potência utilizada foi de 300W com polarização DC de 454 V. Durante a deposição, o substrato girou com velocidade angular de 80 rpm, com taxa de deposição de 2,9 Å / s. Como resultado, foi obtido um filme fino de Ni. No outro conjunto de substratos de vidro foi depositado, ao invés de níquel, alumínio por meio de evaporação resistiva.

Para os capacitores Al/PVA/P3HT/Ni e Al/PVA/P3HT/Al sobre a camada de Ni ou Al foi depositado P3HT regiorregular (rr-P3HT) (regioregularidade > 90%) (Sigma Aldrich) dissolvido em clorobenzeno (0,5 w / w%). A deposição ocorreu por *spin coating* a 1000 rpm. A fim de acomodar as cadeias poliméricas e volatilizar o solvente, o filme foi recozido a 100°C por 5 min.

O dielétrico utilizado para os três tipos de capacitores foi o PVA com MW (g / mol) na faixa de 146.000–186.000 e grau de hidrólise de 87–89% (Sigma Aldrich) reticulado com Dicromato de Amônio (ADC), fornecido por B. Herzog, São Paulo. A solução de PVA foi depositada por *spin coating* a 4000 rpm. Após, os filmes finos foram recozidos novamente a 100 °C por 5 min.

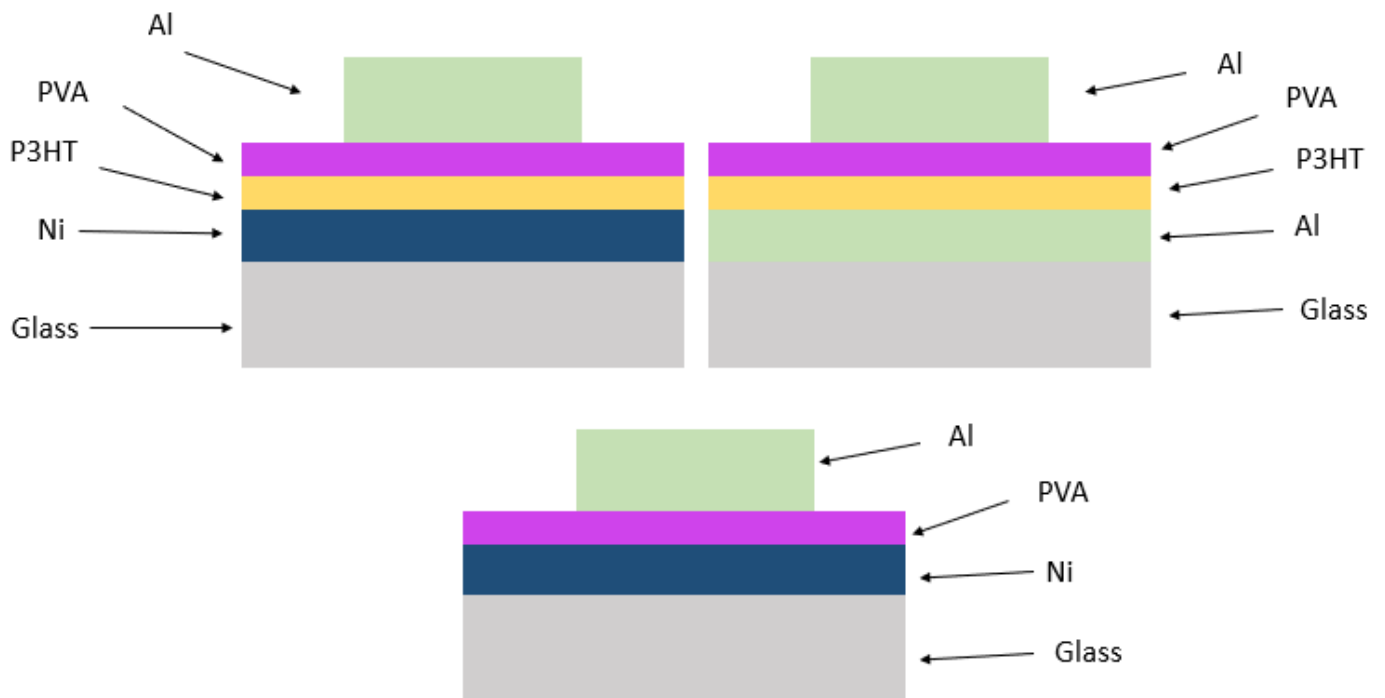


Figura 8: Diagrama esquemático das estruturas dos capacitores

Para formar os contatos, o Al foi evaporado a uma pressão de base de  $1 \times 10^{-6}$  Torr através de uma máscara. A deposição resultou em eletrodos circulares com diâmetro de  $200 \mu\text{m}$ .

### 3.2 Descrição do Método de medida C-V

As curvas C-V nos fornecem informações sobre praticamente todas as grandezas relevantes para um capacitor/transistor, como  $V_{th}$ , concentração de dopantes no substrato, espessura do dielétrico, estados de interface, entre outras.

Para entender o que essas medidas representam e como obter as informações de interesse, precisamos analisar mais a fundo a física de um capacitor MOS. Primeiramente, é preciso compreender que um capacitor MOS pode ser visto como um conjunto de duas capacitâncias ligadas em série, conforme a Figura 9.



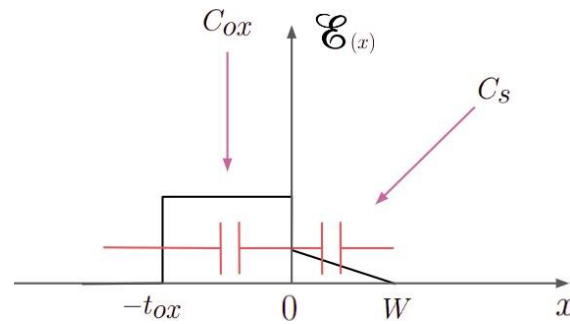


Figura 9: A capacitância do capacitor MOS é formada por capacitância do dielétrico e capacitância da camada de depleção, ligadas em série.

Na figura, temos o campo elétrico ao longo da extensão do capacitor. Nessa representação, um capacitor, de capacitância  $C_{ox}$ , está ligado entre o metal e a interface, ou seja, temos uma placa em  $x = -t_{ox}$  e outra em  $x = 0$ ; e outro, de capacitância  $C_s$ , entre a interface e começo do bulk, que é a parte do substrato para o qual  $x > W$ , ou seja, temos uma placa em  $x = 0$  e outra em  $x = W$ . Como os nomes sugerem,  $C_{ox}$  é uma capacitância associada ao dielétrico (óxido), e  $C_s$ , ao substrato. Temos ainda uma capacitância equivalente  $C$  definida pela relação.

$$C = dQ_m/dV_G \quad (3.1)$$

onde  $Q_m$  é a carga no metal, que tem módulo da soma da carga na camada de depleção e na camada de inversão. A capacitância equivalente da estrutura é:

$$C = (C_{ox}^{-1} + C_s^{-1})^{-1} \quad (3.2)$$

$C_{ox}$  é constante, porque depende apenas da espessura do dielétrico e do material do qual ele é feito; porém  $C_s$  muda porque depende da largura da camada de depleção, assim, ela pode ir de um valor (idealmente) infinito, quando a largura da camada de depleção é zero e o capacitor está na condição de acumulação até um valor mínimo, quando a camada de depleção atinge a largura máxima  $W$  - a largura não aumenta mais que isso, porque a partir desse ponto, um aumento na diferença de potencial faz com que comece a surgir uma camada de inversão, e não com que a de depleção aumente. Quando  $C_s = \infty$  (A igualdade deve ser interpretada como uma idealização matemática; fisicamente essa situação corresponde a uma capacitância muito alta), pela equação 3.2, teremos  $C = C_{ox}$ . Fisicamente, isso significa que quando o capacitor está na condição de acumulação, para a qual não há região de depleção, a sua capacitância depende unicamente do dielétrico. Conforme a camada de depleção vai abrindo,  $C_s$  vai

diminuindo, até atingir seu valor mínimo. Pela equação 3.2, isso significa que  $C$  também diminui até atingir um valor mínimo  $C_{min}$ .

Para medirmos uma capacitância, precisamos gerar uma pequena variação de tensão, que por sua vez gera uma pequena variação na carga  $d|Q_m|$ , de forma que podemos calcular a capacitância em um certo ponto  $V_G$  como sendo a razão entre essas duas variações. Ou seja, precisamos fazer a tensão variar ao redor de cada ponto  $V_G$ , e por essa razão, para medir a capacitância do capacitor MOS, usamos uma tensão  $V(V_G, t)$  (sendo  $t$  o tempo) de acordo com a Equação 3.3.

$$V(V_G, t) = V_G + V_1 \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

onde  $V_1 \ll V_G$  é a amplitude de oscilação da tensão ao redor de  $V_G$ . O parâmetro  $\omega$  é a frequência da oscilação do sinal, e dependendo de seu valor, a curva C-V pode ter comportamentos diferentes, porque a camada de inversão leva um certo tempo para responder a uma variação de tensão. Nesse trabalho, o foco é o regime de altas frequências, e nesse caso, a camada de inversão não é afetada pelas variações de tensão porque elas ocorrem muito rapidamente (a camada de inversão tem uma resposta mais lenta do que a de depleção), de forma que após atingir a capacitância  $C_{min}$ , não há mais variações na capacitância equivalente porque a partir desse ponto a tensão não afeta mais a camada de depleção. O comportamento de  $C(V_G)$  para um capacitor MOS com substrato tipo p no regime de alta frequência está ilustrado na Figura 10.

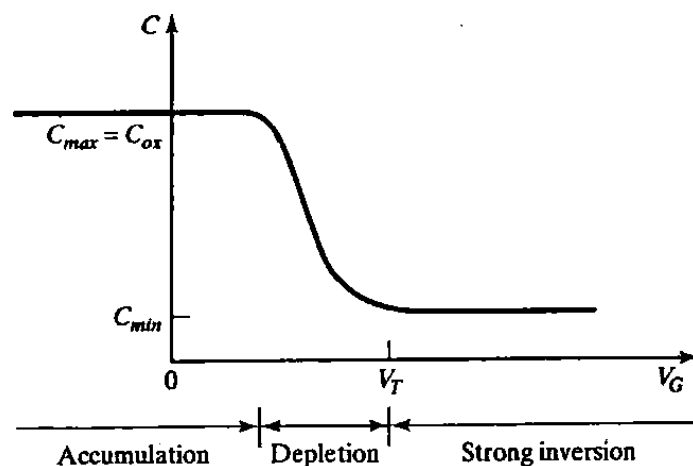


Figura 10: Comportamento de alta frequência da capacitância equivalente  $C$  do capacitor MOS em função da tensão  $V_G$  aplicada no gate. [21]

Para a análise da injeção de portadores, foram realizadas medições de capacitância-tensão (C-V) com frequência variável. As frequências utilizadas foram 1kHz, 10kHz, 100kHz e 1MHz. Para essas medições, utilizou-se um medidor HP4284A LCR, esse medidor está

disponível na sala de medidas do laboratório de Microeletrônica IF-UFRGS.

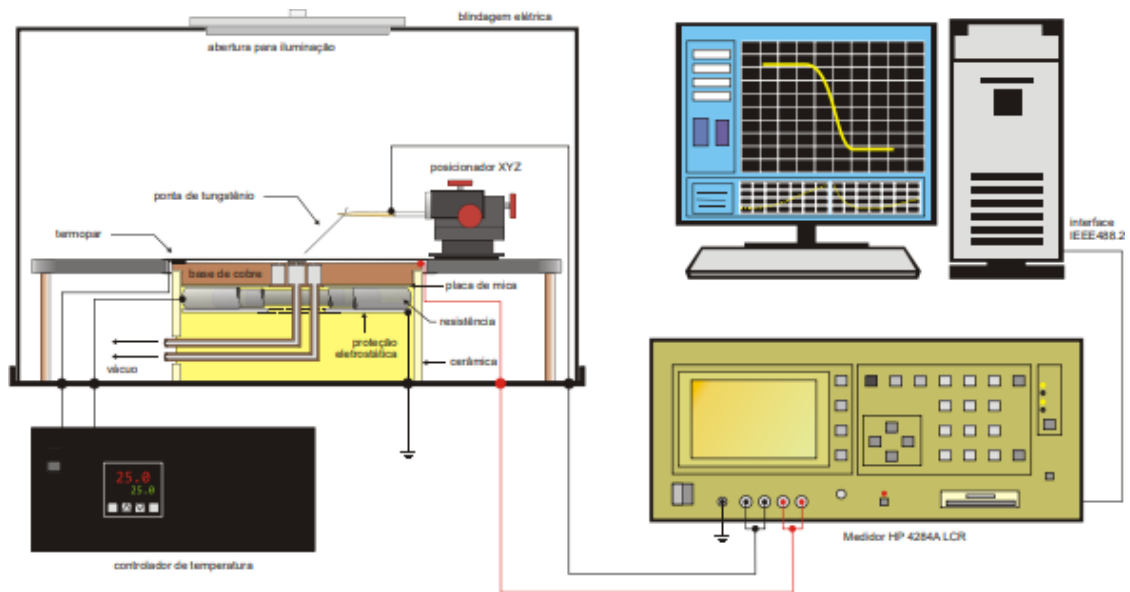


Figura 11: Medidor HP4284A LCR [53 – Adaptado]

Na realização das medidas C-V, no medidor de precisão HP4284A, fixou-se a amostra em uma base condutora, através de vácuo. O conjunto foi isolado de interferências magnéticas por uma caixa metálica. Com o auxílio de um microscópio óptico, a ponteira de tungstênio foi posicionada sobre o contato de um capacitor. O medidor de precisão LCR HP4284A foi controlado por um software via interface GPIB. E a ponteira e a base foram conectadas ao medidor.

Utilizou-se o software Agilent® VEE Pro 6.2 para facilitar o monitoramento dos processos, aquisição e análise de dados.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Usando a metodologia descrita na seção anterior foram fabricadas amostras com três caracterizações diferentes (Al/PVA/Ni, Al/PVA/P3HT/Ni e Al/PVA/P3HT/Al). Nesta seção se pretende discutir e comparar os resultados obtidos a partir das análises realizadas sob esses capacitores.

Nos gráficos abaixo são apresentados os resultados das medidas de Corrente X Tensão para os três conjuntos de amostras, os gráficos 12, 13 e 14 refletem os resultados para uma variação de tensão de 0V à -6V (à esquerda), e uma variação de tensão de 0V à 6V (à direita).

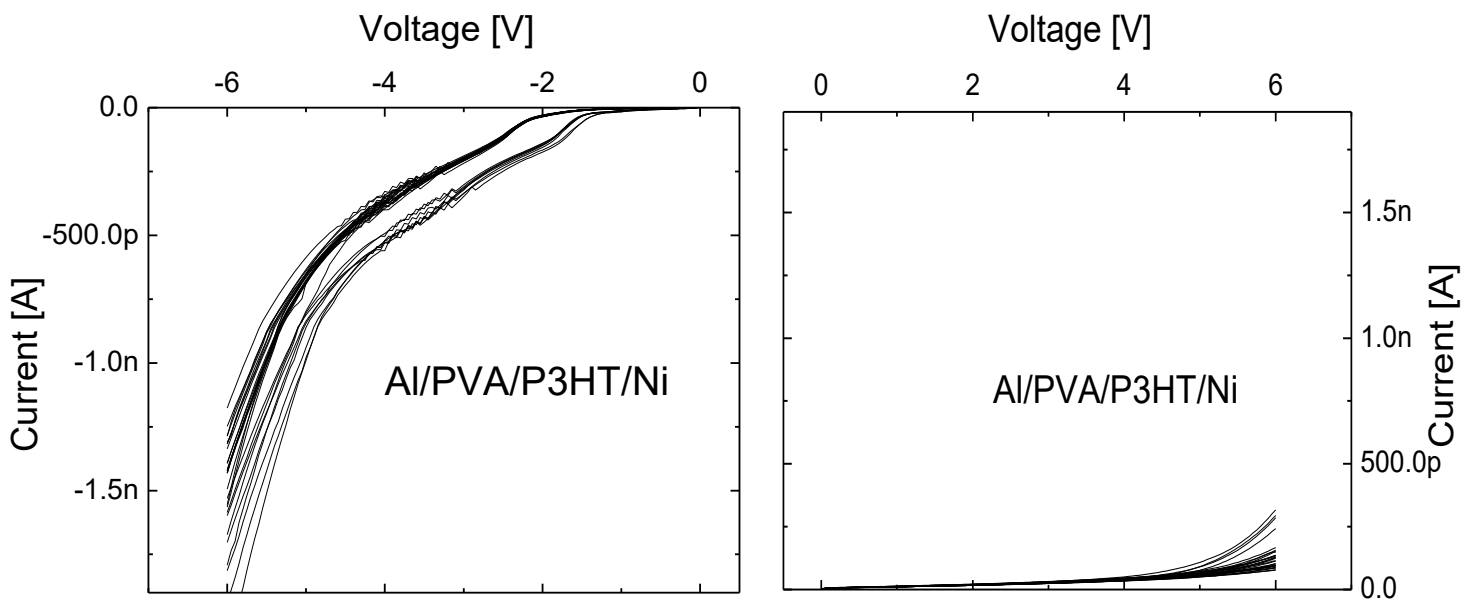


Figura 12: : Características I-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Ni

Os gráficos expostos apresentam entre 10 e 20 curvas para cada amostra, o objetivo é mostrar a variabilidade dos resultados.

O que diferencia os grupos de amostras apresentados nas imagens 12 e 13 é o metal utilizado como eletrodo de injeção, em um dos grupos o eletrodo é o níquel com função trabalho de 5,20 eV, e, em outro grupo o eletrodo é o alumínio com função trabalho de 4,15 eV. Essa diferença entre as funções resultam em uma diferente interação desses metais com o orbital HOMO do P3HT.

Para o conjunto de capacitores Al/PVA/P3HT/Ni quando o eletrodo Al está com polarização negativa, o semicondutor P3HT está em acumulação, portanto, nesse caso, se tem o campo elétrico totalmente distribuído sobre o filme dielétrico de PVA.

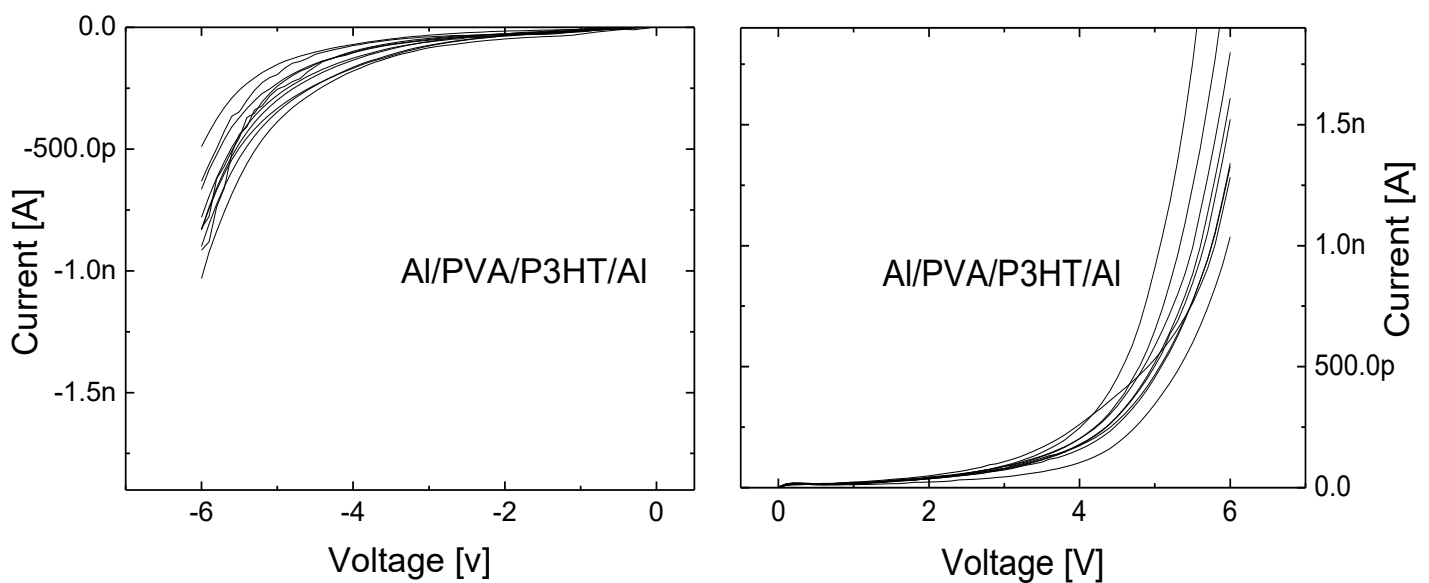


Figura 13: Características I-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Al

Por outro lado, quando o potencial positivo é aplicado no Al, a magnitude da corrente é uma ordem menor, o P3HT está em depleção e o campo elétrico está distribuído entre o PVA e o P3HT. Para os capacitores Al/PVA/P3HT/Al não há diferença considerável entre as correntes direta e reversa, devido à impossibilidade da passagem de portadores entre Al e P3HT e respectivamente, impossibilidade de abertura de camada de depleção no P3HT.

A figura 14 mostra as curvas (Corrente X Tensão) para capacitores Al/PVA/Ni.

Para esses capacitores não há diferença considerável entre as correntes direta e reversa. Alguma assimetria pode ser observada, devido à diferença na função trabalho para ambos os metais.

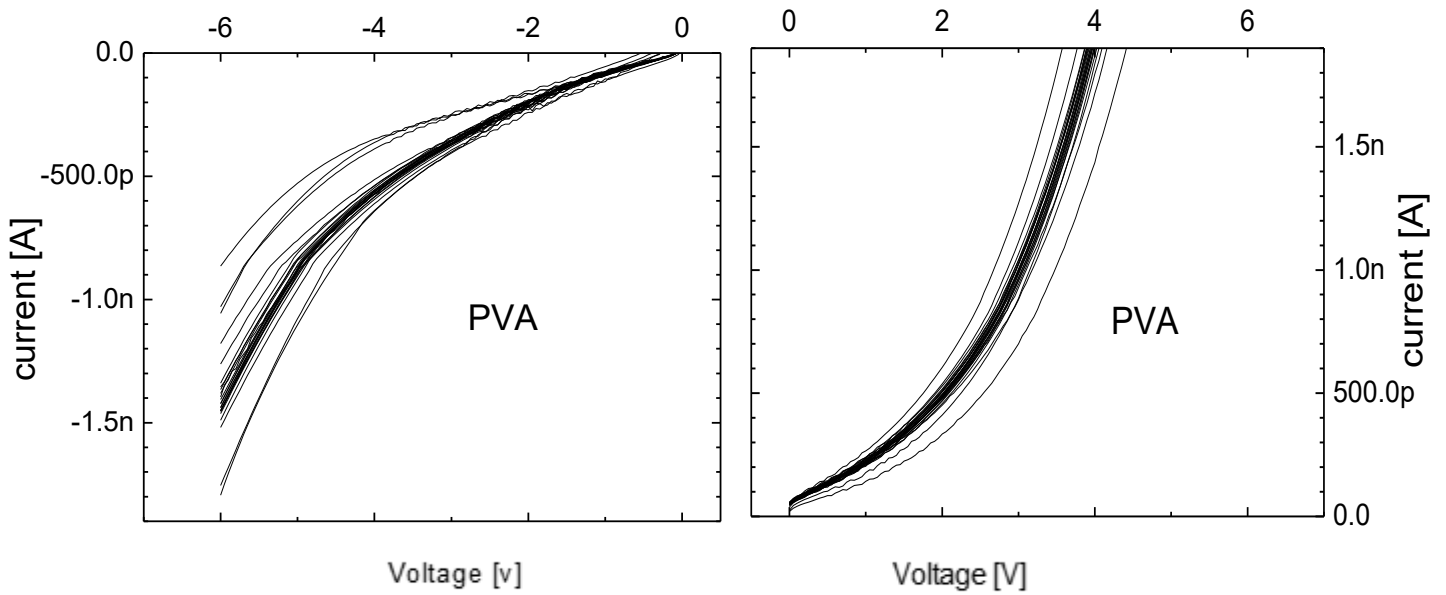


Figura 14: Características I-V dos capacitores Al/PVA/Ni

Conseqüentemente, uma corrente um pouco maior passa pelo capacitor quando o terminal Al é polarizado positivamente em relação ao terminal Ni. Esse comportamento é diferente do observado para os capacitores do tipo Al/PVA/P3HT/Ni. Para a polarização negativa do eletrodo de Al, a corrente é muito semelhante ao caso do PVA, pois o P3HT é semicondutor tipo p e está em acumulação, distribuindo o campo elétrico apenas no filme isolante de PVA.

Nas Figuras 15 e 16 são expostas curvas de Capacitância X Tensão para quatro frequências diferentes (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz), para as estruturas Al/PVA/P3HT/Ni e Al/PVA/P3HT/Al.

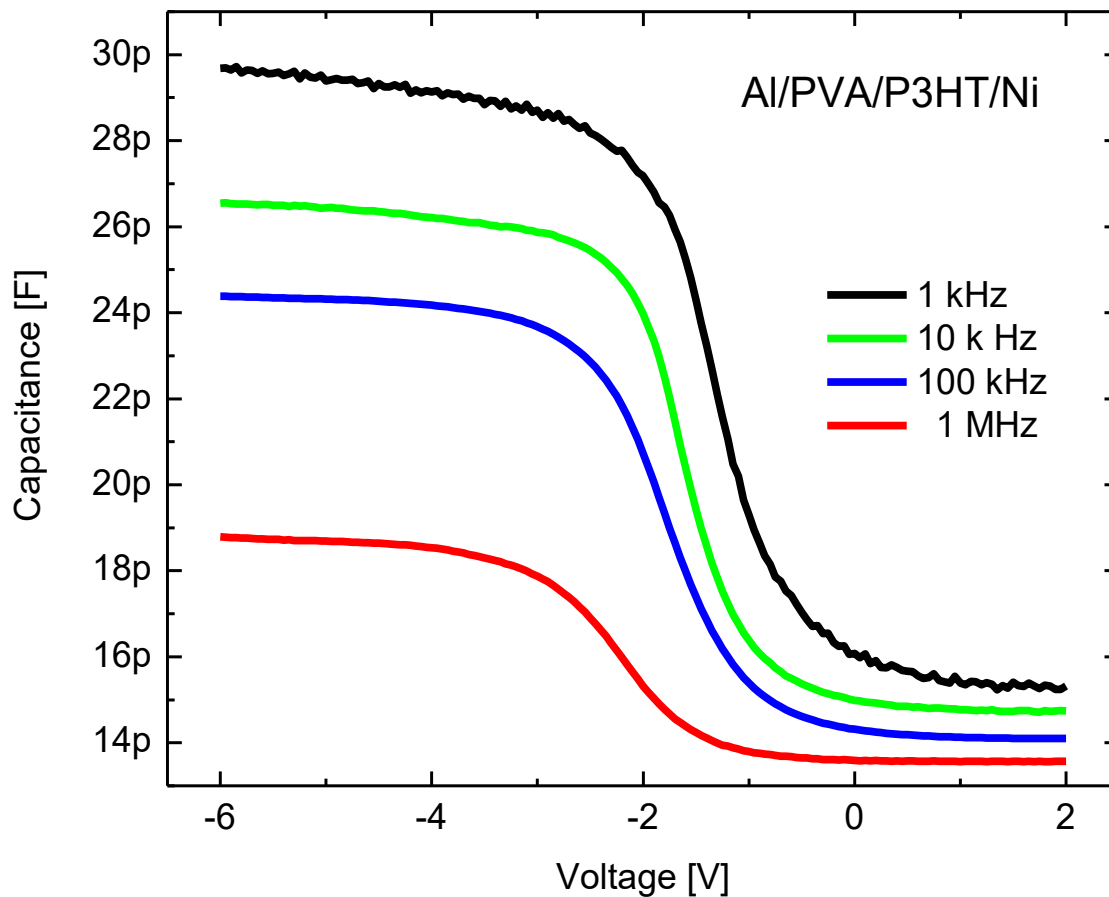


Figura 15: Características C-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Ni em diferentes frequências.

Na figura 15 é possível observar três regiões bem definidas: a zona de acumulação, entre -6 V e -3 V, onde as lacunas estão acumuladas na interface P3HT/PVA; a zona de transição de depleção, entre -3 V e zero V; e a zona de saturação de depleção, entre zero V e 2 V.

Devido as características de transporte de lacunas no semiconductor P3HT, as zonas de acumulação e inversão não são tão bem saturadas quanto as zonas de acumulação e depleção em estruturas MOS de Si.

Na acumulação, a capacitância aumenta devido a atração das cargas positivas do P3HT para a interface entre o PVA e o P3HT. Na depleção, a capacitância total diminui e a carga positiva se afasta da interface, como resultado se forma a capacitância da camada de P3HT depletada, conectada em série com a capacitância do PVA.

A variação da capacitância máxima com a frequência é uma dependência bem conhecida, devido a alguma cristalização dielétrica, observada em vários dielétricos de alto k. Quanto maior a frequência, menor a capacitância máxima, devido ao atraso na resposta de polarização. Para ambos os capacitores, quanto maior a frequência, menor a capacitância medida porque o aumento da frequência leva a um atraso na polarização

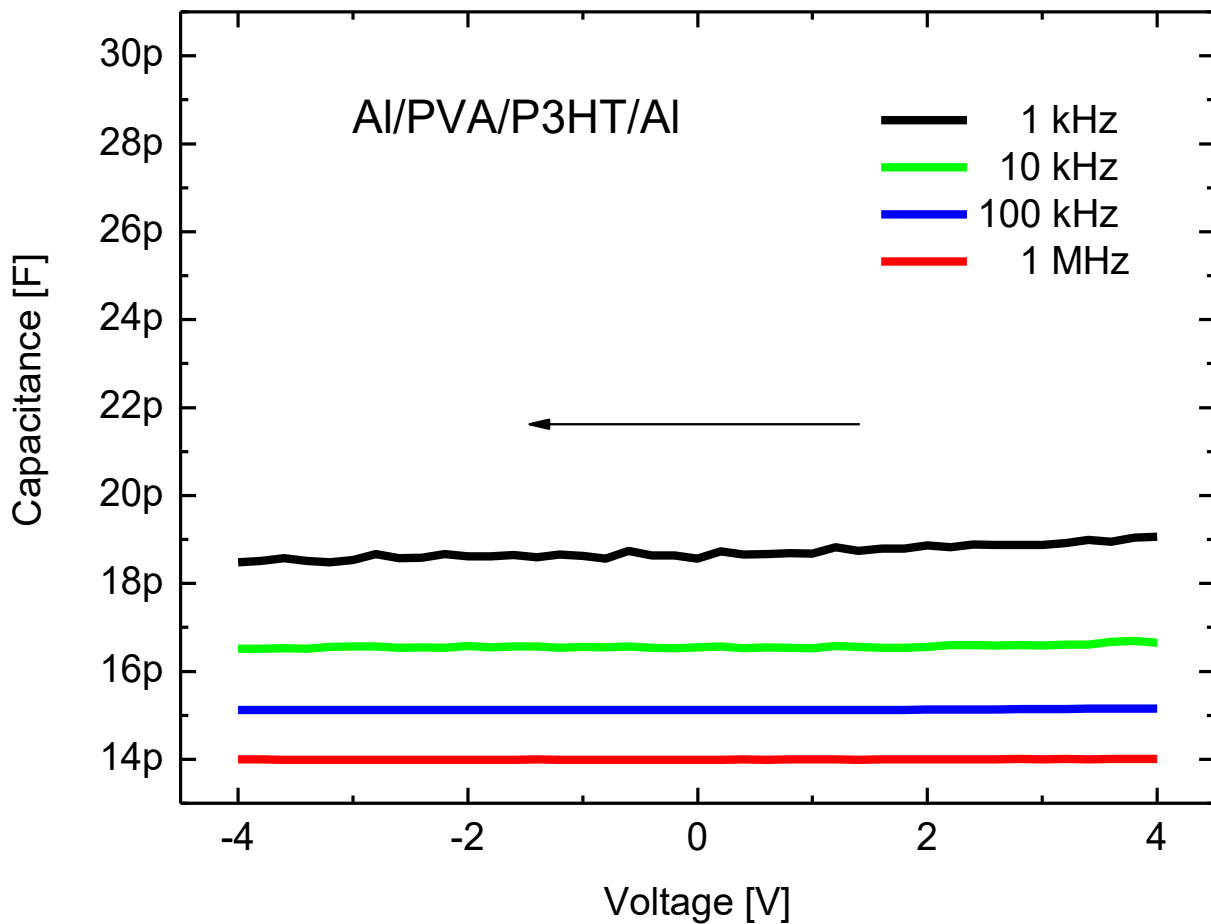


Figura 16: Características C-V dos capacitores Al/PVA/P3HT/Al em diferentes frequências.



Para os capacitores Al/PVA/P3HT/Al, pode-se observar que não existem diferentes regiões de valores de capacitância. As curvas de capacitância vs. tensão para essas estruturas são retas para polarização negativa ou positiva do eletrodo que está no topo do dielétrico PVA, pois o semicondutor P3HT está em depleção para ambas as polarizações. A comparação entre as Figuras 15 e 16 mostram que os valores observados na Figura 16 se aproximam dos valores correspondentes à região de máxima depleção da Figura 15. A explicação aqui está relacionada ao fato de que o Al inferior nesta estrutura não pode injetar portadores do tipo p, devido à maior barreira entre P3HT HOMO (5,20 eV) e função de trabalho Al (4,15 eV).

A figura 17 mostra, de modo esquemático, a distribuição de cargas para ambas as estruturas polarizadas com -4V e +4V.

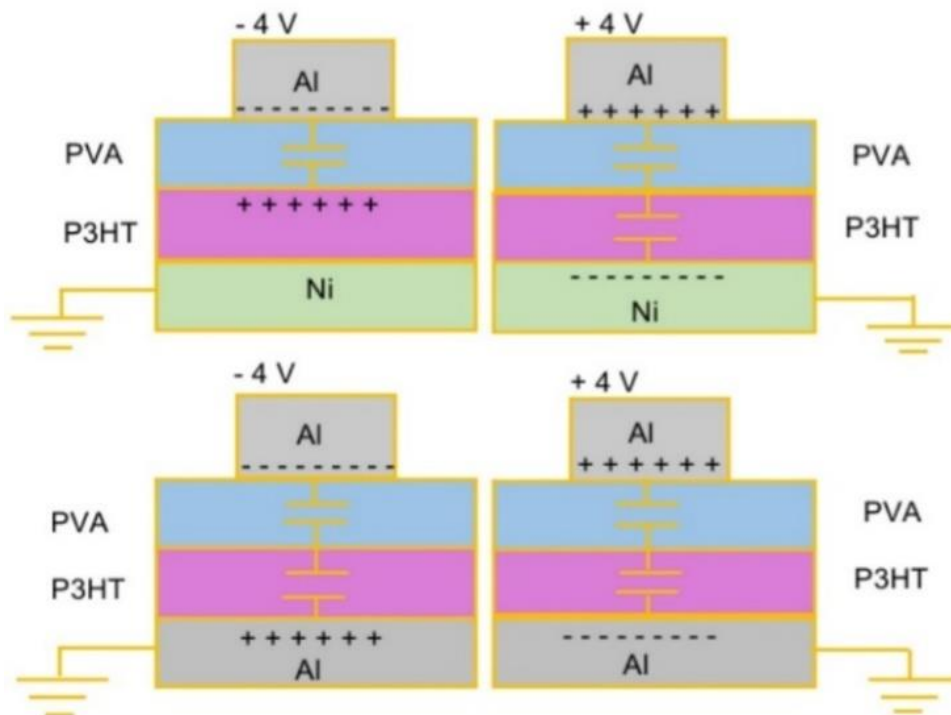


Figura 17: : Esquemático do comportamento dos capacitores.

Como P3HT é um material do tipo p, ou seja, os elétrons não são conduzidos nesse material, e, lacunas não são injetadas pelo Al, o P3HT se encontra completamente depletado. Para os capacitores Al/PVA/P3HT/Ni em acumulação, a capacitância é aumentada porque as cargas positivas atingiram a interface entre PVA e P3HT e a tensão aplicada cai inteiramente no filme dielétrico PVA.

Quando as lacuna não podem ser injetadas, o semiconductor P3HT é depletado e a capacitância diminui. Nestes casos, o sistema pode ser descrito como dois capacitores em série (Figura 17). O capacitor Al/PVA/P3HT/Al pode ser representado como um sistema de dois capacitores em série independente da polaridade da tensão aplicada.

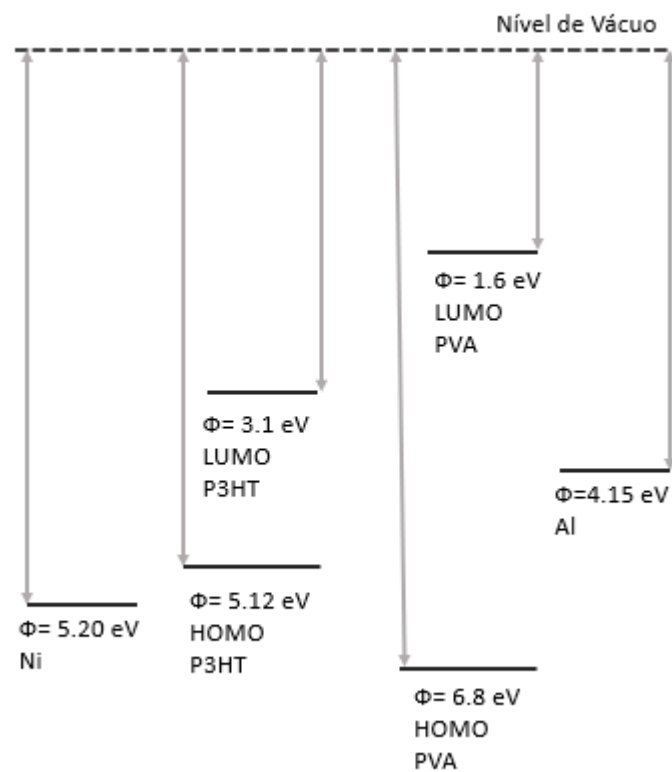


Figura 18: Estrutura de banda plana para ambos os capacitores Al/PVA/P3HT/Ni

O nível de Fermi do metal fonte-dreno (no nosso caso metal de fundo) onde ocorrerá a injeção deve estar alinhado com a posição HOMO do P3HT para que a injeção de lacunas no P3HT seja adequada. Portanto, a energia de Fermi do metal deve ser  $\sim 5,1$  eV [12]. Como mostrado na Fig.18 e na Fig.19, a função Trabalho do metal Ni é de cerca de 5,2 eV, está bem alinhada com o nível de energia do semiconductor orgânico P3HT HOMO (5,12 eV) e possibilita a injeção de portadores do tipo p na estrutura Al/PVA/P3HT/Ni.

Por outro lado, o nível de Fermi do Al não está alinhado com o orbital HOMO (Figura 19), logo, não haverá injeção de portadores do tipo p no P3HT na estrutura Al/PVA/P3HT/Al.

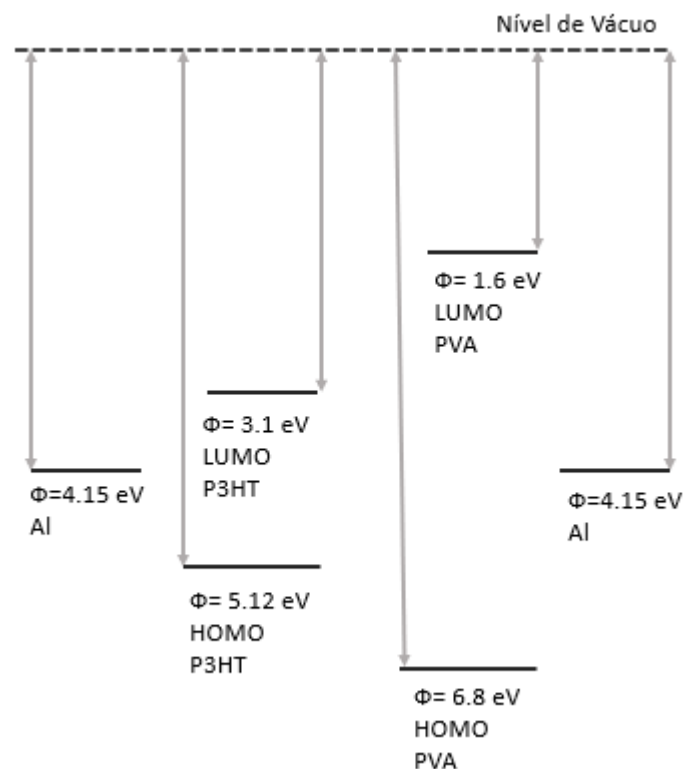


Figura 19: Estrutura de banda plana para ambos os capacitores Al/PVA/P3HT/Al

## 5 CONCLUSÃO

Em resumo, capacitores Al/PVA/Ni, Al/PVA/P3HT/Ni e Al/PVA/P3HT/Al foram fabricados neste trabalho. Medições I-V e C-V dessas estruturas foram realizadas e comparadas.

Há uma grande diferença na distribuição do campo elétrico da acumulação ao estado de depleção na estrutura Al/PVA/P3HT/Ni. Este fato explica os dados extraídos nas polarizações negativa e positiva no eletrodo de Al. Quando o P3HT está em depleção, o campo elétrico é distribuído entre PVA e P3HT e a corrente é uma ordem de grandeza menor do que no acúmulo. Na depleção, a carga positiva se afasta da interface PVA/P3HT e cria a capacitância P3HT depletada, conectada em série com a capacitância de acumulação e a capacitância total diminui.

Para os capacitores Al/PVA/P3HT/Al, pode-se observar que não existem diferentes regiões de valores de capacitância. As curvas de capacitância vs. tensão para essas estruturas são retas para polarização negativa ou positiva do eletrodo gate Al (que está no topo do dielétrico PVA), pois o semiconductor P3HT está em depleção para ambas as polarizações. Medições C-V desses capacitores confirmaram que a concentração de portadores livres em P3HT é muito baixa, devido à falta de injeção para ambas as polarizações.

A função Trabalho do metal que compõe o eletrodo de injeção, deve estar alinhada com o nível de energia orbital HOMO do P3HT para que a injeção de lacunas seja adequada, por isso a injeção de lacunas não ocorre na estrutura Al/PVA/P3HT/ Al.

## REFERÊNCIAS

- [1] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (ch)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 578–580, 1977.
- [2] The Royal Swedish Academy of Sciences. The nobel prize in chemistry, 2000: Conductive polymers. [Online; accessed 3-Maio-2017].
- [3] W. S. Machado, “Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação,” Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2011.
- [4] Facchetti, *Nature Materials* 12, 598-600 (2013).
- [5] S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* 36, 1902-1929 (2007).
- [6] Stefanelo, Josiani Cristina, “Fabricação e caracterização de transistores orgânicos por impressão de jato de tinta.
- [7] ARIAS, Ana Claudia, et al., et al. *Materials Applications for Large Area Electronics, Solution-Based Approaches*. Chem. Ver. 2010, Vol 110, 3-10.
- [8] Optimization of record-High-Frequency vertical organic transistor. <https://tu-dresden.de/mn/physik/iap/optoelektronik/studium/ods/optimization-of-record-high-frequency-vertical-organic-transistors>.
- [9] Hagen Marien, Michiel Steyaert, and Paul Heremans. *Analog Organic Electronics*. Springer, 2013.
- [10] CGEE, “Mapa do Site Semicondutores orgânicos é tendência tecnológica que País pode aproveitar, dizem especialistas, em estudo do.” [Online]. Available: 73 [http://www.cgee.org.br/noticias/viewBoletim.php?in\\_news=627&boletim=3](http://www.cgee.org.br/noticias/viewBoletim.php?in_news=627&boletim=3). [Accessed: 05-Nov-2012].
- [11] Hagen Marien, Michiel Steyaert, and Paul Heremans. *Analog Organic Electronics*. Springer, 2013.
- [12] Gregor Meller and Tibor Grasser, editors. *Organic Electronics*. Springer, 2010
- [13] M. Cuscunà et al. A novel fabrication process for polysilicon thin film transistors with source/drain contacts formed by deposition and lift-off of highly doped layers. *Solid-state Electronics*, 46:1351–1358, 2002.
- [14] Kenji Sera, Fujio Okumura, Hiroyuki Uchida, Shinji Itoh, Setsuo Kaneko, and Kazuaki Hotta. High-performance tft's fabricated by excimer laser annealing of hydrogenated amorphous-silicon film. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36(12):2868–

2872, 1989.

- [15] Holger Baur, Sven Jelting, Niels Benson, and Norbert Fruehauf. An LTPS active- matrix process with PECVD doped n+ drain/source areas. *Journal of the Society for Information Display*, 14:119–126, 2006.
- [16] Van Etten, Elaina Antunes Maciel Aquino, *Fabricação de Transistor orgânico de efeito de campo sobre substrato plástico flexível*, 2017.
- [17] SOU, A. et al. Programmable logic circuits for functional integrated smart plastic systems. *Organic Electronics*, 15, 2014. 3111-3119.
- [18] Mas-Torrent Marta, Rovira Concepció, *Role of Molecular Orger ans Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistor*, 2011.
- [19] Xiemenes, Eder Sandim, *Álcool Polivinílico (PVA) Como Dielétrico De Porta Em Eletrônica Orgânica*, 2014.
- [20] J. A. Martino, M. A. Pavanello, and P. B. Verdonck, *Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS*. São Paulo, 2003.
- [21] K. Kano, *Semiconductor Devices*, 1a ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998.
- [22] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2a ed. New York, 1981.
- [23] V. L. Gualberto and R. F. Aparecido, “et al, 2004).,” 2008. [Online]. Available: [http://www.umc.br/\\_img/\\_diversos/pesquisa/pibic\\_pvic/XIV\\_congresso/Arquivos/Va n essa Leandro Gualberto.pdf](http://www.umc.br/_img/_diversos/pesquisa/pibic_pvic/XIV_congresso/Arquivos/Va n essa Leandro Gualberto.pdf). [Accessed: 19-Feb-2014].
- [24] I. C. Moraes, G. Ghizi, R. A. De Carvalho, A. Mônica, Q. Barbosa, P. Victor, D. A. Bergo, and P. José, “Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol,” vol. 2008, no. 002981, pp. 738–745, 2008.
- [25] E. A. van Etten, E. S. Ximenes, L. T. Tarasconi, I. T. S. Garcia, M. M. C. Forte, H. Boudinov, “Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics,” *Thin Solid Films*, vol. 568, 2014, p. 111116.
- [26] J. Jeon, S. Member, B. Murmann, S. Member, and Z. Bao, “Full-Swing and High- Gain Pentacene Logic Circuits on Plastic Substrate,” vol. 31, no. 12, pp. 1488–1490, 2010.
- [27] JIN, G. et al. Photosensitive Materials and Potential of Photocurrent mediated tissue regeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 102, p. 93-101, 2011.
- [28] Sabine Ludwigs, editor. *P3HT Revisited – from Molecular Scale to Solar Cell Devices*. Springer, 2014. Alberto Salleo. Single-crystal polythiophene microwires grown by selfassembly. *Advanced Materials*, 18:719–723, 2006.
- [29] Wolfgang Brütting, editor. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005.

- [30] Seidel, Keli Fabiana, Efeitos do Preenchimento de Armadilhas de Portadores de Cargas em Transistores Orgânicos de Efeito de Campo, 2008.
- [31] Leite, Gabriel Volkweis, Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Transistores Orgânicos de Efeito de Campo, 2019.
- [32] WANG, X. et al. Organic Field Effect Transistors with Crosslinkable Poly(vinyl Alcohol) Insulator and Spin Coated Drop-Cast Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Semiconductor. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46, 2007. 1337-1342.
- [33] CHOI, D. et al. Effects of semiconductor/ dielectric interfacial properties on the electrical performance of top-gate organic transistors. *Organic Electronics*, 15, 2014. 1299 – 1305.
- [34] SCAVIA, G. et al. Effect of the silanization and annealing on the morphology of thin poly(3-hexylthiophene) (P3HT) layer on silicon oxide. *Surface Science*, 602, 2009. 3106-3115.
- [35] TREMEL, K.; LUDWIGS, S. Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties. *Advanced Polymer Science*, 265, 2014. 39-82.
- [36] Shaping the Future of Automation | Coating & Dispensing Technology, <https://www.keyence.com/ss/products/measure/sealing/coater-type/spin.jsp>
- [37] H. Sirringhaus et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401:685–688, 1999.
- [38] D. V. Skobel'tsyn, editor. *Optical Methods of Investigating Solid Bodies*, volume 25. Consultants Bureau, New York, 1965.
- [39] S. Park, S. Nam, L. Kim, T.K. An, W.M. Yun, J. Jang, J. Hwang, C.E. Park, "Synthesis and Characterization of a fluorinated oligosiloxane-containing encapsulation material for organic field-effect transistors, prepared via a non-hydrolytic sol-gel process", *Org. Electron.*, vol. 13, 2012, pp. 2786–2792.
- [40] B. Gburek, V. Wagner, "Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates", *Org. Electron.* Vol. 11, 2010, pp. 814–819.
- [41] D. Choi, T.K. Na, Y.J. Kim, D.S. Chung, S.H. Kim, C.E. Park, "Effects of semiconductor/ dielectric interfacial properties on the electrical performance of top-gate organic transistors", *Org. Electron.*, vol. 15, 2014, pp. 1299–1305.
- [42] MEYER, V. Künstliche Bildung des Thiophens. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 16, 1883. 1465.
- [43] MCCULLOUGH, R. D.; LOWE, R. D. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992. 70-72.

- [44] CHEN, T. A.; RIEKE, R. D. The first regio-regular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a reorandom isopolzmer\_ nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization. *Journal of American Chemical Society*, 1992. 10087- 10088.
- [45] SISTA, P.; LUSCOMBE, C. K. Progress in the Synthesis of Poly(3-hexylthiophene). In: LUDWIGS, S. P3HT Revisited - From Molecular Scale to Solar Cell Devices. Stuttgart: Springer, 2014. p. 1-38. 112
- [46] LOEWE, R. S.; KHERSONSKY, S. M.; MCCULLOUGH, R. D. A simple method to prepares head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophene) using Grignard metathesis. *Advanced Materials*, 1999. 250.
- [47] YOKOYAMA, A.; MIYAKOSHI, R.; YOKOZAWA, T. Chain-growth polymerization for poly(3-hexylthiophene) with a defined molecular weight and a low polydispersity. *Macromolecules*, 2004. 1169-1171.
- [48] BRISENO, A. L. et al. Self-Assembly, Molecular Packing, and Electron Transport in n-Type Polymer Semiconductor Nanobelts. *Chemistry of Materials*, 20, 2008. 4712–4719.
- [49] Joseph Kline, Michael D. McGehee, Ekaterina N. Kadnikova, Jinsong Liu, and Jean M. J. Fréchet. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Advanced Materials*, 15(18):1519–1522, 2003.
- [50] Jenny Clark, Jui-Fen Chang, Frank C. Spano, Richard H. Friend, and Carlos Silva. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 94:163306, 2009.
- [51] Dean M. DeLongchamp et al. Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed. *Chemistry of Materials*, 17:5610–5612, 2005.
- [52] R. Palmieri, “Caracterização elétrica e físico-química de estruturas dielétrico / 4H- SiC obtidas por oxidação térmica,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2009.