

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT)

MAÍZA DA SILVA OZÓRIO

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE TIPS-PENTACENO PARA
APLICAÇÕES EM TRANSISTORES**

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

2016

MAÍZA DA SILVA OZÓRIO

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE TIPS-PENTACENO PARA
APLICAÇÕES EM TRANSISTORES**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais junto ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob a orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

PRESIDENTE PRUDENTE - SP

2016

Ozório, Maíza da Silva.

Estudo de Compósitos de TIPS-pentaceno para
aplicações em transistores / Maíza da Silva Ozório,
2016 91 f.

Orientador: Neri Alves

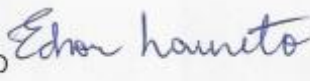
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Presidente Prudente, 2016

1. Transistores Orgânicos. 2. Compósitos
Semicondutores. 3. TIPS-pentaceno. I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia.
II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAIZA DA SILVA OZÓRIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 28 dias do mês de junho do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VII da FCT-UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. EDSON LAURETO do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina, Prof. Dr. CARLOS JOSE LEOPOLDO CONSTANTINO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MAIZA DA SILVA OZÓRIO, intitulada **Estudo de compósitos de TIPS-pentaceno para aplicações em transistores**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NERI ALVES


Prof. Dr. EDSON LAURETO


Prof. Dr. CARLOS JOSE LEOPOLDO CONSTANTINO

À minha família...
Pai, mãe e irmãos!!!

Agradecimentos

À toda minha família... meu pai, Carlos Ozório, minha mãezinha linda, Ana Clara e meus queridos irmãos. Obrigada por tudo, amo vocês infinitamente.

Ao Profº Neri Alves, pela orientação e paciência.

Ao Profº Messias Meneguette, por tudo que fez por mim, jamais me esquecerei...

Aos professores: Clarissa Olivati, Casé, Silvio Rainho, Agda Souza e Moacir Pereira, por fazerem parte da minha formação.

À Glenda Gonçalves (Glendinha) por toda ajuda ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

À minha amiga-irmã, Camila Al Zaher.

E à toda galera do LaDSor!!!

Deixo registrado aqui, os meus sinceros agradecimentos a todos!!

***“Cada coisa tem sua hora e
cada hora o seu cuidado”***

Rachel de Queiroz

Sumário

RESUMO	13
INTRODUÇÃO	15
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1. CONTEXTO HISTÓRICO: ELETRÔNICA ORGÂNICA	18
1.2. SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	20
1.2.1 Aspectos Gerais	20
1.2.2 Transporte de carga em polímeros conjugados	22
1.2.3. Materiais Semicondutores.....	25
1.2.4. Blendas e Compósitos.....	29
1.3. TRANSISTORES ORGÂNICOS	32
1.3.1. Perfil de Operação	35
2. MATERIAIS E MÉTODOS	38
2.1. Materiais	38
2.2. Limpeza dos substratos.....	38
2.3. Preparação dos dispositivos	39
2.4.Caracterizações morfológicas	42
2.5. Caracterizações ópticas.....	43
2.6. Caracterizações estruturais	43
2.7. Caracterizações elétricas.....	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
3.1. ETAPA 1: ESTUDO DO COMPÓSITO VARIANDO A PROPORÇÃO DE P3HT E TP	45
3.1.1. Caracterizações morfológicas	45
3.1.2. Caracterizações elétricas	60
3.2. ETAPA 2: ESTUDO DO COMPÓSITO 50P3HT:50TP VARIANDO O TIPO DE SOLVENTE E A CINÉTICA DE DEPOSIÇÃO	66
3.2.1. Caracterização morfológica	66
3.2.2. Caracterizações ópticas.....	69
3.2.3. Caracterizações estruturais.....	76
3.2.4. Caracterizações elétricas	82
4. CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: a) Imagem de uma réplica do transistor feito por Shockley, Bardeen e Brattain (Fonte: Bells Lab). b) Diagrama esquemático do primeiro transistor.....	18
Figura 2: Estrutura molecular do poliacetileno (topo) e representação esquemática das ligações na molécula (abaixo).	21
Figura 3: a) As duas estruturas do t-PA com diferentes alternações de ligações, ou fase. b) Diagrama de energia do t-PA para os seus estados degenerados.....	23
Figura 4: Diagrama de bandas para sólton positivo, neutro e negativo.....	24
Figura 5: Diagrama de bandas para pólarons e bipólarons.....	24
Figura 6: a) Molécula de politiofeno. b) molécula de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).	25
Figura 7: a) Estruturas moleculares do rr-P3HT e b) do rra-P3HT.....	26
Figura 8: Microestruturas do rr-P3HT: a) com baixo peso molecular e b) com alto peso molecular. [Adaptados de Ref. 36]	27
Figura 9: Estrutura molecular do TIPS-pentaceno.....	28
Figura 10: Representação esquemática da segregação de fase vertical devido a) evaporação do solvente e b) cristalização do soluto. [Extraído da Ref.].....	31
Figura 11: Diagrama de um transistor orgânico com canal de comprimento (<i>length</i>) L e largura (<i>width</i>) W.	32
Figura 12: Estruturas possíveis para transistores orgânicos de efeito de campo.	33
Figura 13: Esboço de curvas de a) saída e b) transferência.	35
Figura 14: Desenho das máscaras de sombra usadas para fabricação dos transistores de P3HT:TP, (a) Máscara para deposição do <i>gate</i> . (b) Máscara para deposição do eletrodo de fonte e dreno.	39
Figura 15: Diagrama ilustrativo do processo de anodização.	40
Figura 16: Estrutura dos transistores preparados com canal de largura 3 mm e comprimento 90 μm ..	41
Figura 17: a) <i>Sample holder</i> com pontas amortecidas para contato e b) criostato.....	44
Figura 18: Imagem em 3D de AFM: a) substrato de vidro e b) camada de Al (~200 nm).....	45
Figura 19: Imagens de MEV do Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	46
Figura 20: Imagem em 3D de AFM Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	47
Figura 21: Imagens de MEV para o TP depositado via casting. As imagens correspondem a regiões diferentes para um mesmo filme.....	48

Figura 22: Imagens de MO para o TP depositado via casting. As imagens correspondem a regiões diferentes para um mesmo filme.	49
Figura 23: Imagens de MEV do filme de 100P3HT sobre o Al ₂ O ₃ : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	51
Figura 24: Imagens em 3D de AFM do filme de 100P3HT sobre o Al ₂ O ₃ : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	51
Figura 25: Imagem de MO do filme de 100P3HT.	52
Figura 26: Imagens de MEV do filme de 75P3HT:25TP sobre o Al ₂ O ₃ : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.	52
Figura 27: Representação da segregação de fase do TP na matriz polimérica do P3HT.	53
Figura 28: Imagens em 3D de AFM do filme de 75P3HT:25TP sobre o Al ₂ O ₃ : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	54
Figura 29: Imagem de MO do compósito 75P3HT:25TP.	54
Figura 30: Imagens de MEV do filme de 50P3HT:50TP sobre o Al ₂ O ₃ : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.	55
Figura 31: Imagens em 3D de AFM do filme de 50P3HT:50TP sobre o Al ₂ O ₃ : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	55
Figura 32: Imagem de MO do compósito 50P3HT:50TP.	56
Figura 33: Imagens de MEV do filme de 25P3HT:75TP sobre o Al ₂ O ₃ : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.	57
Figura 34: Imagens em 3D de AFM do filme de 25P3HT:75TP sobre o Al ₂ O ₃ : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	57
Figura 35: Imagem de MO do compósito 25P3HT:75TP.	58
Figura 36: Imagens de MEV do filme de 100TP sobre o Al ₂ O ₃ : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.	59
Figura 37: Imagens em 3D de AFM do filme de 100TP sobre o Al ₂ O ₃ : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.	59
Figura 38: Imagem de MO do compósito 100TP.	60
Figura 39: Esquema do sistema de medidas DC usando o eletrômetro Keithley para a obtenção das curvas de saída e transferência.	61
Figura 40: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de 100P3HT.	62
Figura 41: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de 75P3HT:25TP.	63
Figura 42: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de 50P3HT:50TP.	64

Figura 43: Diferentes imagens de MEV para o compósito P3HT:TP, em função da variação da rotação do spin-coating e o solvente. Na horizontal temos a rotação e na vertical o solvente.	67
Figura 44: Imagem de MEV para P3HT:TP preparado com triclorobenzeno.	68
Figura 45: Espectros absorvância do P3HT e TP, ambos puro, e dos compósitos P3HT:TP com diferentes solventes.	69
Figura 46: Espectros de absorvância normalizados do P3HT puro e dos compósitos de P3HT:TP em diferentes solventes.	70
Figura 47: Espectros de fotoluminescência (PL) do P3HT e TP, ambos puro, e dos compósitos P3HT:TP com diferentes solventes. (Todos os filmes depositados sobre o Al ₂ O ₃).	71
Figura 48: A) Diagrama ilustrativo das diferentes interfaces em uma mesma amostra. B) Espectro de fotoluminescência do P3HT puro e dos compósitos sobre as diferentes interfaces: vidro, Al ₂ O ₃ e Al.	73
Figura 49: Tempo de decaimento do P3HT puro sobre o Al ₂ O ₃	74
Figura 50: Tempo de decaimento do compósito P3HT:TP preparado com triclorobenzeno sobre o Al ₂ O ₃	75
Figura 51: Espectros Raman do: a) P3HT e b) TP, ambos puros.	77
Figura 52: Espectros Raman entre 1100 e 1800 cm ⁻¹ do: a) P3HT e b) TP.	77
Figura 53: Estrutura química do TP com destaque para os eixos curto e longo.	78
Figura 54: Espectros Raman para os compósitos preparados com diferentes solventes.	79
Figura 55: Espectros Raman do compósito P3HT:TP da região: a) lisa e b) sobre o aglomerado.	80
Figura 56: Ilustração da possível distribuição do P3HT e do TP em diferentes regiões.	80
Figura 57: Espectros FTIR para: a) P3HT, b) TP e c) compósito P3HT:TP.	82
Figura 58: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de P3HT:TP preparado com clorofórmio.	83
Figura 59: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de P3HT:TP preparado com tolueno.	83
Figura 60: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de P3HT:TP preparado com triclorobenzeno.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de referência dos níveis de energia do P3HT e do TP.	31
Tabela 2: Principais parâmetros para os transistores preparados com 100P3HT, 75P3HT:25TP e 50P3HT:50TP	65
Tabela 3: Valores aproximados do deslocamento do máximo de emissão e da energia do gap do P3HT nos compósitos em função da interface e do solvente.	74
Tabela 4: Valores dos tempos de decaimento para o P3HT puro e o compósito P3HT:TP preparado com triclorobenzeno.	75
Tabela 5: Principais parâmetros para os transistores de P3HT:TP preparados com clorofórmio, tolueno e triclorobenzeno.	84

RESUMO

Um dos atuais desafios da eletrônica orgânica é a obtenção de semicondutores com alta mobilidade que forme filmes com boa morfologia quando depositado/impresso por solução, resultando em boa uniformidade e reprodutibilidade dos dispositivos. O poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o 6,13-(triisopropilsililetinil)pentaceno (TP) estão entre os semicondutores orgânicos mais utilizados. O TP tem como característica a formação de estruturas cristalinas, e desse modo, apresenta mobilidade muito maior que o P3HT, no entanto é difícil de obter filmes com boa morfologia e resultados reprodutíveis. Visando um material semicondutor que apresente mobilidade significativamente melhor que a do P3HT e uma morfologia melhor que a do TP, estudou-se compósitos a partir da mistura destes materiais (P3HT:TP) para aplicação em transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), utilizando óxido de alumínio anodizado (Al_2O_3) tratado com HMDS como dielétrico de *gate*. Para análise da morfologia dos compósitos semicondutores de P3HT:TP usou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia óptica (MO). Análise óptica foi feita através de medidas de fotoluminescência (PL) e de tempo de decaimento por fotoluminescência. Espectroscopia Raman e FTIR foram utilizadas para análises estruturais. No modo transistor a caracterização foi feita através de curvas de saída e transferência. Através das caracterizações elétricas determinou-se os parâmetros do semicondutor, tais como, mobilidade, voltagem limiar de chaveamento e razão entre o estado ligado e desligado. A morfologia da blenda semicondutora apresentou características específicas de cada material, ressaltando a formação de aglomerados. Observou-se diferenças bastantes consideráveis na morfologia do compósito em função da variação do solvente e da cinética de deposição dos filmes. Imagens de MEV mostram regiões cristalinas do TP dispersas na matriz polimérica do P3HT, onde o tamanho, forma e distribuição dos cristalitos dependem do tratamento dado à superfície do isolante. O aumento da concentração de TP dificulta a formação de compósitos com boas características. A melhor mobilidade foi obtida com o compósito 50P3HT:50TP, apresentando valores na ordem de $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Palavras chaves: TIPS-pentaceno, P3HT, compósitos, segregação de fase, transistores, mobilidade

ABSTRACT

One of the current challenges of organic electronics is the development of semiconductors with high mobility to form films with good morphology when deposited/printed by solution, resulting in good uniformity and reproducibility of the devices. The poly (3-hexylthiophene) (P3HT) and 6,13-(triisopropylsilyl)pentacene (TP) are among the most widely used organic semiconductors. The TP films are constituted by crystalline lamellar structures, and thus has greater mobility than the P3HT, however, it is difficult handling it to obtain films with good morphology and reproducible results. Targeting a semiconductor material with significantly better mobility than that of P3HT and better morphology than that of TP, we studied composites of these materials (P3HT: TP) for using in organic field effect transistors (OFETs). The transistor was prepared depositing the solution of the semiconductor composite, by spin coating, on the aluminium oxide, obtained by anodization and treated with HMDS, followed by the thermal evaporation of gold on the top, to form the drain and source electrodes. For analysis of the morphology of the composites semiconductors (P3HT: TP) was used scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and optical microscopy (OM). Optical analysis was performed using photoluminescence (PL) measurements and decay time by photoluminescence. FTIR and Raman spectroscopy were used to structural analysis. In mode transistor, characterization was performed using output and transfer curves. Through the electrical characterizations determined the semiconductor parameters such as mobility, threshold-switching voltage and the ratio between the current in “on” and “off” states. The morphology of the semiconductor composite presented specific characteristics of each material, emphasizing the formation of agglomerates. It has been observed quite considerable differences in the morphology of the composite depending on the solvent and the variation of the film deposition kinetics. SEM images show crystalline regions TP dispersed in the polymeric matrix of P3HT, where the shape, size and distribution of crystallites depend on the treatment of the surface of the dielectric. The increase in TP concentration hinders the formation of composites with good characteristics. The best mobility was obtained with the composite 50P3HT: 50TP, with values in the order of $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Keywords: TIPS-pentacene, P3HT, composites, phase segregation, transistors, mobility

INTRODUÇÃO

Materiais orgânicos com propriedades semicondutoras já eram conhecidos no começo do século XX [1]. No entanto, somente a partir do final dos anos 80 [2] a eletrônica orgânica passou a receber significativa atenção da comunidade científica e das empresas. Isso ocorreu devido à descoberta dos polímeros condutores e às amplas possibilidades de novos produtos que poderiam ser desenvolvidos com base nestes materiais. Em 1986, foi relatada a fabricação do primeiro transistor orgânico e atualmente tais dispositivos passaram a ter qualidade suficiente para diversas aplicações, como a produção de circuitos orgânicos integrados para uso em cartões flexíveis, etiquetas, circuitos lógicos para identificação de rádio frequência (RFIDs) [3], papel eletrônico, sensores químicos e biológicos [4].

O desempenho dos dispositivos baseados em semicondutores orgânicos tem melhorado continuamente, inclusive equipamentos e aparelhos com diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) já estão no mercado [5] e a eletrônica orgânica apresenta grande perspectiva de inovação tecnológica. O principal nicho que se vislumbra para a eletrônica orgânica é o de dispositivos impressos e de grandes áreas, como os displays, dispositivos fotovoltaicos e circuitos impressos em embalagens. Mas, para a produção de circuitos inteiramente orgânicos e impressos é necessário que se desenvolvam materiais e tecnologia para a fabricação dos referidos transistores. Este é o foco atual de várias pesquisas: desenvolvimento de materiais, técnicas de preparo, caracterização e estudo da estabilidade de transistores que possam ser impressos.

O pentaceno e o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) são materiais bastante utilizados como semicondutores orgânicos, pois possuem alta mobilidade e estabilidade. Atualmente, a mobilidade de efeito de campo desses semicondutores orgânicos, principal parâmetro que caracteriza o transistor, ultrapassa a do silício amorfo. Estudos relatam mobilidade de até $15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o pentaceno, o que o torna viável para uso em diversas aplicações [6]. No

entanto, por não ser solúvel, se faz necessário fabricar os dispositivos por evaporação, perdendo assim o principal apelo da eletrônica orgânica, que é a produção de dispositivos por solução em grandes áreas e com baixo custo.

Recentemente, houve grandes avanços no desenvolvimento de polímeros e oligômeros semicondutores, mas permanece o desafio de combinar boas características de processamento com alta cristalinidade para obtenção de valores elevados de mobilidades. O derivado do pentaceno, denominado TIPS-pentaceno (6,13-(triisopropilsililetinil)pentaceno), tem despontado como um material interessante devido à solubilidade, cristalinidade e alta mobilidade [7].

Embora o TIPS-pentaceno (TP) tenha uma mobilidade muito maior que o P3HT, estes dois polímeros apresentam características morfológicas bem distintas. O P3HT possui formação de estruturas lamelares que se auto organizam devido a suas cadeias laterais. O TP apresenta forte anisotropia quando processado por solução, o que resulta em baixa reprodutibilidade e uniformidade na produção de dispositivos.

Uma solução para melhorar as qualidades morfológicas e a mobilidade em semicondutores orgânicos é a preparação de blendas e/ou compósitos. Por exemplo, vários trabalhos referem-se à adição de óxido de grafeno reduzido (rGO), nanotubos de carbono ou pequenas moléculas ao P3HT visando a melhoria da mobilidade pela formação de pontes conectando as regiões cristalinas e facilitando o transporte das cargas [8]. Outros referem-se à adição destes materiais ao TP, onde também é observado um incremento na mobilidade, mas neste caso devido a indução de uma melhor formação cristalina. Em outra frente, estudos de compósitos de TP com polímeros isolantes mostram que é possível produzir materiais com boa mobilidade e com boa morfologia [9].

Desta forma, apresentamos nesse trabalho a preparação e a caracterização de compósitos de TP com P3HT (P3HT:TP) para aplicação em transistores. Foram realizadas

caracterizações morfológicas, ópticas, estruturais e elétricas, das quais estudou-se parâmetros relacionados à transistores. O trabalho visa contribuir, em última instância, para a área de tecnologia de materiais e para a eletrônica orgânica através do estudo do composto semiconductor (P3HT:TP) para aplicações em dispositivos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. CONTEXTO HISTÓRICO: ELETRÔNICA ORGÂNICA

Em dezembro de 1947, John Bardeen, Walter Brattain e Willian Shockley, cientistas do Bell Labs em Murray Hill, Nova Jersey, EUA, inventaram o primeiro dispositivo bipolar de junção (P-N) à base de germânio [10], mostrado na Fig. 1a. Esse dispositivo foi patenteado com o nome de **transistor**, termo designado por John R. Pierce como uma contração de “*Transfer Resistor*”. O transistor continha uma pequena cunha plástica parcialmente revestida por uma fina folha de ouro, pressionada por uma mola contra uma placa de germânio que repousava sobre uma base metálica. No gume inferior da cunha, a placa de ouro era cortada de tal forma que as duas bordas ficassem muito próximas, porém sem se tocarem, formando assim dois contatos independentes. A placa de germânio, colocada sobre um contato metálico, denominada base, tinha uma face dopada com impureza do tipo p e outra tipo n, como mostra a Fig. 1b. Assim obteve-se o primeiro amplificador de estado sólido, dispositivo de três terminais (base-coletor-emissor), no qual uma pequena corrente aplicada na base controla uma corrente de intensidade maior entre o coletor e o emissor.

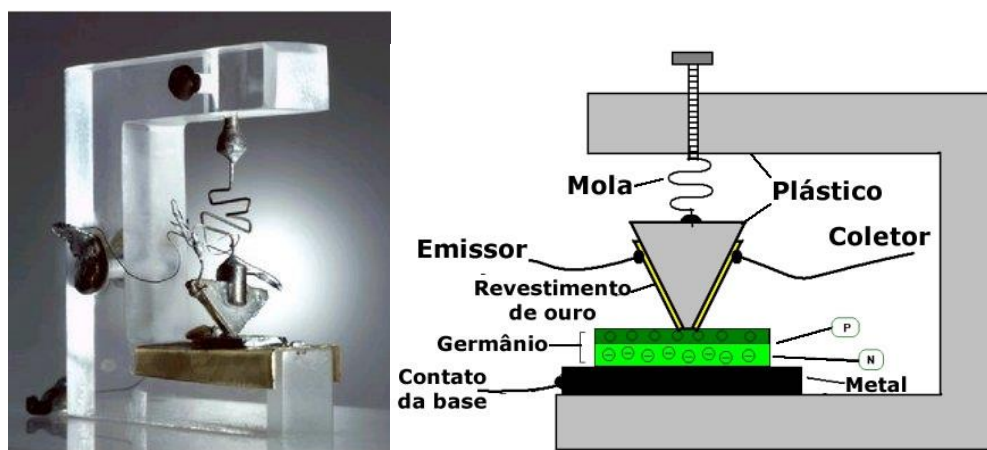


Figura 1: a) Imagem de uma réplica do transistor feito por Shockley, Bardeen e Brattain (Fonte: Bells Lab). b) Diagrama esquemático do primeiro transistor.

O desenvolvimento do transistor intensificou consideravelmente as pesquisas sobre semicondutores inorgânicos, o que levou a mais descobertas e invenções, incluindo o

transistor de efeito de campo (FET) a base de metal (M), óxido (O) e semicondutor (S), conhecido popularmente como MOSFET [11, 12]. Juntamente com a tecnologia de processamento de semicondutores, o MOSFET permitiu o desenvolvimento de circuitos inversores baseado na utilização de dois MOSFETs, um tipo-p e outro tipo-n, ligados de forma complementar (CMOS). Esse circuito permitiu a criação da lógica CMOS, presente nos circuitos de processamento de dados que são a base da eletrônica digital [13 -15].

O transistor não só revolucionou o campo da eletrônica, mas também mudou a maneira como vivemos, em particular no que diz respeito à forma como gravar, armazenar, exibir informações e como nos comunicamos uns com os outros. Como consequência, o transistor é considerado um dos inventos mais importantes do século XX, o que fez com que Shockley, Bardeen e Brattain fossem agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 1956.

Os polímeros, mais popularmente conhecidos como plásticos, também tiveram um forte impacto na nossa vida cotidiana. Devido às suas propriedades peculiares, baixo custo e facilidade de fabricação, os materiais poliméricos têm substituído muitos dos materiais tradicionais, tais como madeira, couro, metal, vidro e cerâmica. É válido ressaltar que esses materiais (polímeros), sejam naturais ou sintéticos, já eram objeto de estudo antes da criação do primeiro transistor, e na década de 60 era possível encontrá-los em dispositivos eletrônicos, como por exemplo, os primeiros microfones de eletreto a base de teflon [16].

Mas, até então, em termos de aplicações elétricas, esses compostos orgânicos eram usados apenas como materiais dielétricos ou para o isolamento dos condutores e semicondutores inorgânicos. Isso começou a mudar em 1976, quando Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa descobriram que era possível alterar, por várias ordens de grandeza, a condutividade do polímero orgânico poliacetileno, aproximando suas propriedades às dos metais [2]. Com esse estudo, os autores publicaram um artigo intitulado *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, onde apresentaram medidas elétricas em filmes de

poliacetileno no regime metálico obtido através da dopagem química [17, 18]. Esta descoberta deu a Heeger, MacDiarmid e Shirakawa o Prêmio Nobel de Química em 2000, abrindo novos caminhos para a possibilidade de transformar um material dielétrico em um material semicondutor ou condutor, aumentando assim interesse pelos semicondutores orgânicos e levando a criação de um novo campo de pesquisa, conhecido como **eletrônica orgânica** [2].

A eletrônica orgânica baseia-se na fabricação de dispositivos utilizando semicondutores orgânicos e, apesar de recente, tem mostrado grande potencial científico e tecnológico em novos dispositivos, com destaque para a eletrônica flexível, a tecnologia de displays e de células solares e o desenvolvimento de novos sensores e biossensores [5, 19, 20]. Por exemplo, os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) já são comercializados e podem ser encontrados em muitos produtos portáteis, como os celulares.

O progresso da eletrônica orgânica, sem dúvida, é notável. O foco das pesquisas tem sido melhorar as propriedades dos semicondutores orgânicos e assim, combinar boas características de processamento com funcionalidade física e química, parâmetros importantes para o desempenho de dispositivos.

1.2. SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

1.2.1 ASPECTOS GERAIS

Semicondutores orgânicos são divididos em pequenas moléculas e polímeros, cuja estrutura principal é composta de carbono e possuem ligações simples e duplas alternadas [21]. As características eletrônicas desses materiais se devem à conjugação das ligações simples e duplas e a estrutura eletrônica é determinada pela hibridização sp^2 . Os carbonos da cadeia principal são unidos pelas ligações σ (ligações simples formadas pelos orbitais sp^2), enquanto que os orbitais p_z se sobrepõem em um plano perpendicular ao da cadeia, formando orbitais preenchidos, denominados de ligantes (π) e orbitais vazios, denominados como anti-ligantes (π^*) [22]. Na Fig. 2 é mostrado um esquema simples do polímero conjugado poliacetileno.

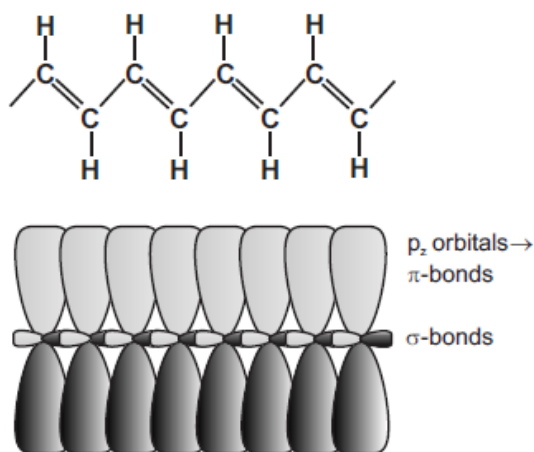


Figura 2: Estrutura molecular do poliacetileno (topo) e representação esquemática das ligações na molécula (abaixo).

Em um oligômero ou polímero, os níveis de energia destes orbitais são equivalentes às bandas de valência e de condução dos semicondutores inorgânicos, cuja banda proibida (*bandgap* ou *gap*), é limitada pelo orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO) e orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO). Em geral, em materiais orgânicos, a energia do *gap* é da ordem de 1,5 a 6,0 eV.

O valor da banda de energia proibida (*gap*), ou seja, a distância entre a banda de condução (LUMO) e a banda de valência (HOMO) de um polímero em particular nos permite a classificação da sua condutividade. Portanto, para classificar polímeros como materiais condutores e não condutores o caminho mais apropriado é dividi-los com base na sua banda de energia proibida. Polímeros isolantes possuem uma banda de energia proibida maior que 4 eV. Este valor é muito grande para ser superado por uma carga elétrica mesmo em condições extremas como alta temperatura e iluminação, logo, não há condução. Entretanto, em polímeros semicondutores com *gap* de 2 eV, os portadores podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução, sob certas condições, como por exemplo, por excitação térmica. Nos polímeros condutores as bandas de valência e de condução se sobrepõem, não havendo banda de energia proibida.

Em resumo, podemos dizer que a propriedade fundamental que permite com que as moléculas orgânicas conduzam cargas elétricas é a conjugação molecular, ou seja, a presença de ligações alternadas, simples e duplas, entre átomos de carbono. Mas, como sabemos, as dimensões dos dispositivos orgânicos geralmente excedem em muito as dimensões de uma molécula individual. Portanto, a maioria dos dispositivos orgânicos são constituídos de filmes finos, onde um grande número de moléculas orgânicas são dispostas de uma maneira mais ou menos ordenada. A facilidade com que os elétrons são transportados ao longo do filme, sob a influência de um campo elétrico, é denominado como **mobilidade das cargas**.

A mobilidade no semicondutor orgânico é limitada, geralmente, por aprisionamento em estados localizados (armadilhas). Isso ocorre devido às características desses materiais, tais como, estrutura química, defeitos e impurezas, o que significa que a condução nesses materiais necessita ser ativada por mecanismos térmicos e, em geral, espera-se que seja muito menor do que em semicondutores inorgânicos.

Polímeros semicondutores amorfos quando preparados a partir de solução, geralmente têm mobilidades, em temperatura ambiente, na faixa de 10^{-6} - 10^{-3} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Com auxílio da engenharia molecular é possível induzir ordens semicristalinas nesses polímeros e, assim, melhorar a formação dos filmes, fazendo com que a mobilidade possa ser aumentada para cerca de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23]. Por outro lado, pequenas moléculas semicondutoras orgânicas muitas vezes se organizam espontaneamente em filmes semicristalinos quando depositadas por evaporação em vácuo, o que resulta em altas mobilidades, em torno de $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, à temperatura ambiente [24].

1.2.2 TRANSPORTE DE CARGA EM POLÍMEROS CONJUGADOS

As propriedades dos polímeros orgânicos podem ser alteradas por meio de um processo conhecido como *dopagem*. Os dois métodos mais conhecidos são: dopagem química (transferência de elétrons via agentes dopantes) e a dopagem eletroquímica (transferência de

elétrons via eletrodo de contato). Nesses casos, a adição de elétrons (semicondutor tipo-n) ou a remoção de elétrons (semicondutor tipo-p), pode ser vista quimicamente como a redução e oxidação do semicondutor, respectivamente.

Dentre os polímeros conjugados, o trans-poliacetileno (t-PA) é o material que apresenta a estrutura química mais simples, e por esse motivo, tem sido usado como um modelo para o estudo das propriedades eletrônicas desses materiais [25]. O t-PA possui degenerescência no estado fundamental, ou seja, dois tipos de configuração com a mesma energia, conforme ilustrado na Fig. 3a. Na Fig. 3b temos o diagrama de energia do t-PA ilustrando sua estabilização devido aos estados degenerados.

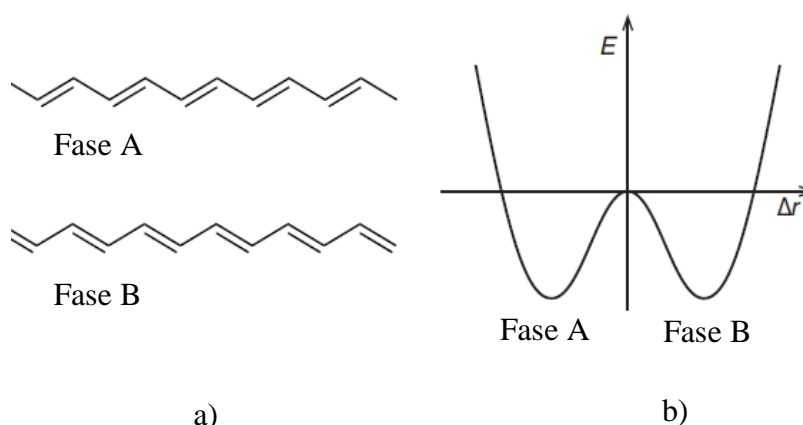


Figura 3: a) As duas estruturas do t-PA com diferentes alternações de ligações, ou fase. b) Diagrama de energia do t-PA para os seus estados degenerados.

Durante a polimerização do t-PA pode ocorrer um defeito estrutural denominado sóliton, que faz com que a estrutura polimérica alterne entre as duas configurações. O sóliton faz surgir um nível de energia permitido na banda proibida que pode ser de três tipos: positivo, caso em que o estado está vazio; neutro, caso em que o estado está ocupado por um elétron; ou negativo, caso em que o estado está ocupado por dois elétrons (ver diagrama de bandas da Fig. 4). O sóliton positivo surge após o sóliton neutro sofrer uma oxidação (remoção de elétrons – tipo-p) e o sóliton negativo origina-se após o sóliton neutro sofrer uma redução (adição de elétrons – tipo-n) [26].

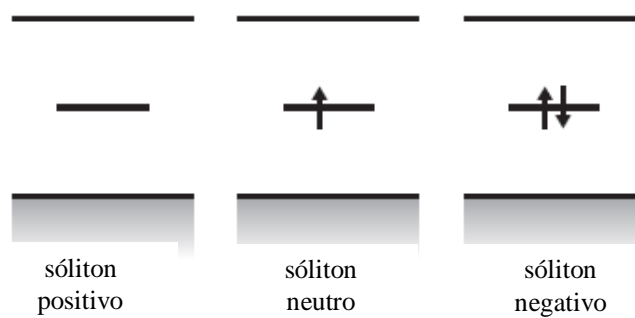


Figura 4: Diagrama de bandas para s3l3iton positivo, neutro e negativo.

Os demais pol3meros n3o apresentam s3l3itons livres, pois n3o possuem o estado fundamental degenerado. A condu33o nesses casos pode ser explicada utilizando-se conceitos f3sicos que envolvem a forma33o de p3larons, bip3larons e 3xcitons. P3laron 3 a denomina33o que se d3 para uma mol3cula conjugada em seu estado excitado (radical 3on). Se a mol3cula sofre oxida33o, ela 3 denominada p3laron buraco (radical c3tion), e se sofrer uma redu33o 3 denominada p3laron el3tron (radical 3nion), conforme mostrado na Fig. 5 [27].

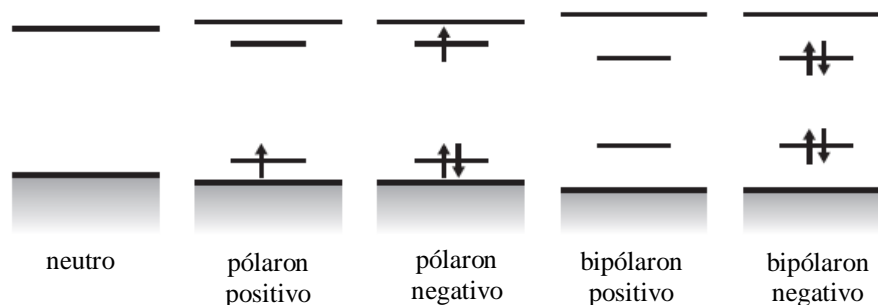


Figura 5: Diagrama de bandas para p3larons e bip3larons.

Quando um segundo el3tron 3 retirado de um pol3mero j3 oxidado, podem ocorrer duas situa33es: o el3tron pode ser retirado de segmentos diferentes da cadeia, criando outro p3laron, ou o el3tron pode ser retirado de um p3laron j3 existente, formando um radical dic3tion, que 3 chamado de bip3laron (ver Fig. 5). A energia necess3ria para a cria33o de um bip3laron 3 exatamente igual 3 energia necess3ria para a forma33o de dois p3larons independentes. Entretanto, a forma33o de um bip3laron leva a uma diminui33o da energia de

ionização do polímero, motivo pelo qual um bipólaron é termodinamicamente mais estável que dois pólarons. Um pólaron, assim como um bipólaron, podem se mover pela cadeia polimérica por um rearranjo das ligações duplas e simples que pode ocorrer em um sistema conjugado, quando expostos a um campo elétrico [28].

Após excitação, por exemplo, pela absorção de um fóton pela molécula, um elétron do HOMO é promovido para o LUMO, deixando uma vacância (buraco) no HOMO. Forças de interação coulombiana fazem com que o elétron e o buraco se liguem formando o éxciton. O éxciton é uma quase-partícula eletricamente neutra e também pode resultar da interação coulombiana de um pólaron elétron com um pólaron buraco. Após a formação do éxciton ocorre um processo de desequilíbrio com uma relaxação estrutural na geometria da molécula e uma redistribuição da sua densidade eletrônica [29].

1.2.3. MATERIAIS SEMICONDUTORES

Como afirmado anteriormente, existem basicamente dois tipos de semicondutores orgânicos, os poliméricos e as pequenas moléculas conjugadas. O polímero semicondutor tipo-p mais conhecido é o politiofeno (ver Fig. 6a), no entanto, esse semicondutor é insolúvel, o que dificulta seu processamento por solução para fabricação de filmes finos [30]. Mas, a adição de grupos alquílicos no anel tiofeno, como no poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (ver Fig. 6b), torna-os solúveis na maioria dos solventes orgânicos [31].

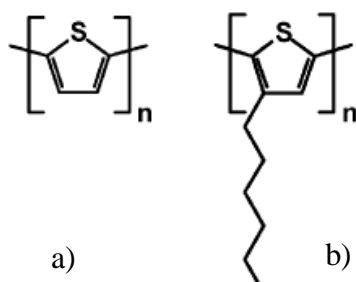


Figura 6: a) Molécula de politiofeno. b) Molécula de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

O poli(3-hexiltiofeno) regioregular (*rr*-P3HT) foi um dos primeiros exemplos da modificação estrutural do politiofeno. O *rr*-P3HT tem suas cadeias laterais de hexil todas alinhadas para o mesmo lado de forma alternada entre os anéis de tiofenos [32], conforme mostrado na Fig. 7a. Esta organização, chamada de configuração cabeça-cauda (*head-to-tail*), é de extrema importância, permitindo que o *rr*-P3HT tenha valores de mobilidade até duas ordens de grandeza maior que o seu isômero, o poli(3-hexiltiofeno) regioaleatório (*rra*-P3HT) [33]. No caso do *rra*-P3HT, apenas metade das cadeias laterais estão alinhadas no modo *head-to-tail* [34], (ver Fig. 7b). Neste trabalho vamos nos atentar apenas às propriedades do *rr*-P3HT e para facilitar a nomenclatura vamos apenas usar o termo P3HT.

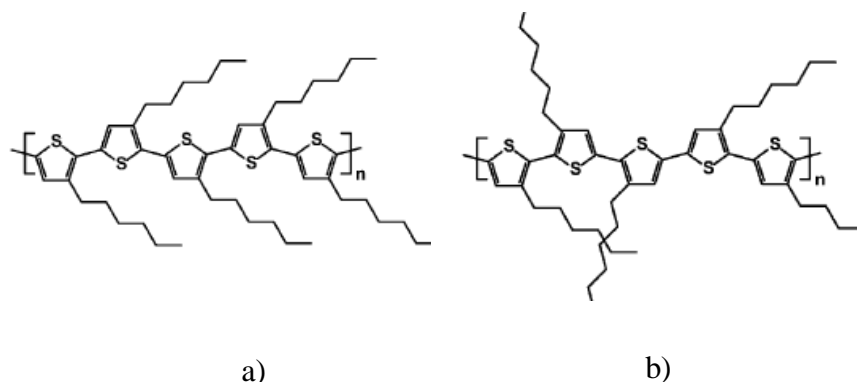


Figura 7: a) Estruturas moleculares do *rr*-P3HT e b) do *rra*-P3HT.

A solubilidade do P3HT em diferentes solventes, aliada à sua alta condutividade e boa estabilidade térmica, o faz um dos polímeros conjugados mais utilizados em aplicações eletrônicas [35]. A morfologia dos filmes é influenciada pelos parâmetros da cinética de formação, dependendo assim do método de deposição adotado, do tipo de solvente ou da taxa de evaporação, e também da realização de tratamentos térmicos [36, 37]. A estrutura do filme é formada por lamelas cristalinas interconectadas, embebidas numa matriz amorfa, sendo que o tamanho e a sua organização dependem dos fatores mencionados acima.

Estudos mostram que a orientação dos domínios lamelares é influenciada pelo peso molecular, pelo grau de regioregularidade do P3HT e também pelas condições de

deposição (formação rápida ou lenta do filme) [38]. Em filmes de P3HT com baixo peso molecular, o transporte de cargas é eficaz apenas sobre a lamela, mas ao longo do filme a mobilidade é afetada pela falta de interligação entre os domínios (Fig. 8a) [39]. Em filmes com alto peso molecular os domínios são menores, permitindo maior interligação e, conseqüentemente, maior mobilidade de cargas no filme [40] (Fig. 8b).

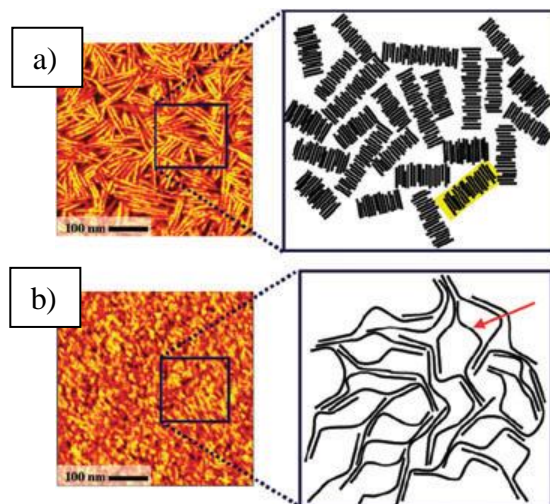


Figura 8: Microestruturas do rr-P3HT: a) com baixo peso molecular e b) com alto peso molecular. [Adaptados de Ref. 36]

Em contraste com a maioria dos polímeros conjugados, pequenas moléculas conjugadas têm baixa solubilidade. Esses materiais geralmente são depositados por evaporação em vácuo ou deposição em fase de vapor (PVD), apresentando altas mobilidades. Dentre as principais moléculas conjugadas, o pentaceno é uma das mais estudadas, com mobilidade em torno de $6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Com o objetivo de aliar processos via solução com alta mobilidade, derivados do pentaceno foram sintetizados, e dentre eles podemos destacar o 6,13- (triisopropilsililetinil)pentaceno (TIPS-pentaceno), uma molécula semicondutora tipo-*p* com constante dielétrica de ~ 3 . Na Fig. 9 temos a sua estrutura molecular, obtida a partir da inclusão de grupos triisopropilsililetinil nas posições 6 e 13 da estrutura do pentaceno ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$), o que a torna solúvel na maioria dos solventes, sem grande perda na mobilidade, e favorece o

alinhamento lateral π - π . O empilhamento face a face é altamente benéfico para a sobreposição dos orbitais π e colabora para formação cristalina na forma de lamelas [41].

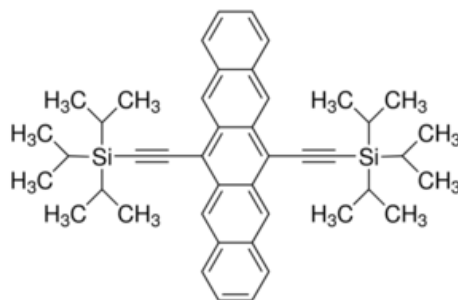


Figura 9: Estrutura molecular do TIPS-pentaceno.

A mobilidade do TIPS-pentaceno (TP) é altamente dependente da orientação dos cristais, tamanho do domínio monocristalino, presença de rachaduras e a espessura do cristal, podendo chegar a valores de mobilidade em torno de $1,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [42, 43]. Estes parâmetros são determinados pela escolha do solvente, concentração, temperatura de tratamento térmico, método de deposição e material do substrato. Em geral, solventes de alto ponto de ebulição, ou uma mistura binária, permitem um crescimento lento dos cristais e assim obtêm-se mobilidades mais altas. Ocorre que, nestes casos, para uma remoção completa do solvente é necessário a realização de tratamento térmico, sendo que temperaturas superiores à 60°C podem produzir rachaduras nos filmes [44], prejudicando a sua qualidade. Portanto, os filmes de TP preparados por solução apresentam alta mobilidade, mas é necessário um cuidado extremo com as condições de processamento.

Filmes finos preparados por *spin coating* apresentam alta ordem cristalina, que se estendem numa grande área, mas por razões já expostas, não é trivial a obtenção de dispositivos com características uniformes. Com outras técnicas de deposição, como impressão jato de tinta ou deposição localizada da solução (*drop casting*), o desafio de fabricar dispositivos é ainda maior, pois nestes casos a mobilidade varia entre $2,5 \times 10^{-4}$ a

0,24 cm² V⁻¹s⁻¹ [45]. Ou seja, a mobilidade pode variar em até três ordens de grandeza devido à falta de controle do crescimento cristalino.

1.2.4. BLENDA E COMPÓSITOS

Uma abordagem bastante usada para melhorar a morfologia do filme de TP é o desenvolvimento de blendas/compósitos, que possibilita reduzir a anisotropia localizada e melhorar a uniformidade [46] e assim, pode-se controlar e otimizar o tamanho do grão, a cristalinidade e a morfologia. Compósitos com polímeros isolantes, como o poli(α -metil estireno) (P α MS), polivinilpirrolidona (PVP) e poliestireno (PS), permitem obter mobilidades de 0,1; 0,14 e 0,85 cm² V⁻¹s⁻¹, respectivamente. Os polímeros escolhidos devem ter baixa constante dielétrica para limitar a redução na mobilidade, proveniente de desordens dipolares [12, 47].

A incorporação de nanopartículas e pequenas moléculas [48] é outra abordagem usada para melhorar a morfologia e a mobilidade do filme de TP. Por exemplo, a adição de nanopartículas de SiO₂ pode triplicar sua mobilidade, devido a indução de melhor formação cristalina. Estudos mostram que a adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) também melhora o desempenho e reprodutibilidade, pois reduz as variações na orientação molecular e melhora a uniformidade dos filmes. Aumentar a mobilidade pela adição de moléculas com alta condutividade pode degradar a relação da corrente do estado ligado e desligado (I_{on}/I_{off}) em transistores. No entanto, a adição de rGO em pequenas quantidades modifica a cristalização, sem prejudicar a relação I_{on}/I_{off} . Outros estudos referem-se à adição de rGO ao P3HT, onde a atuação é diferente. Neste caso, a adição de rGO melhora a conexão entre as regiões cristalinas, reforçando e facilitando o transporte de cargas.

A mistura de TP com polímeros semicristalinos pode levar a segregação de fase. Desse modo, a segregação de fase devido a cristalização do TP em misturas poliméricas tem sido o fator chave de muitos estudos. A variação da intensidade de segregação de fase pode ser

dependente da diferença de polaridade entre os dois componentes da mistura. Além disso, o processo de cristalização e orientação do cristal pode ser influenciado pela intensidade de segregação ou grau de separação de fase entre os dois constituintes. Esses diferentes comportamentos podem ser explicados pela teoria de *Flory-Huggins* [49]. O parâmetro de interação de *Flory-Huggins* (χ), é a variação de energia quando um componente A é removido de sua área e substituído por um componente B. Isso significa que χ é a medida da força de segregação ou de miscibilidade entre dois componentes. Tradicionalmente, o parâmetro de *Flory-Huggins* pode ser calculado a partir dos parâmetros de solubilidade de *Hildebrand* [43]:

$$\chi_{12} = \frac{V_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (1)$$

onde δ_1 e δ_2 são os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, respectivamente, e V é o volume molar do solvente. Valores positivos de χ indicam que entre a mistura A e B houve aumento de energia, sendo energeticamente desfavoráveis do ponto de vista entálpico. Valores negativos de χ é energeticamente favoráveis [50].

O comportamento da segregação de fase, como discutido acima, depende do solvente. À medida que o solvente evapora aumenta-se a concentração do soluto e a viscosidade da solução. Desse modo, a formação do filme pode ser dominada por dois fatores de interação: solvente-soluto e soluto-soluto [51]. No primeiro caso, a evaporação do solvente no topo da superfície leva a uma maior concentração do soluto, e como consequência, temos uma concentração do componente mais solúvel na interface e sua segregação vertical, como mostrado na Fig. 10a. Para o segundo caso, à medida que os dois componentes se solidificam, a estrutura do filme é afetada pela cristalização, pois o primeiro componente a solidificar é expulso para a superfície. Em sistemas eutéticos (cristalino-cristalino) a segregação de fase é induzida pelo componente que cristaliza primeiro [52], conforme ilustrado na Fig. 10b.

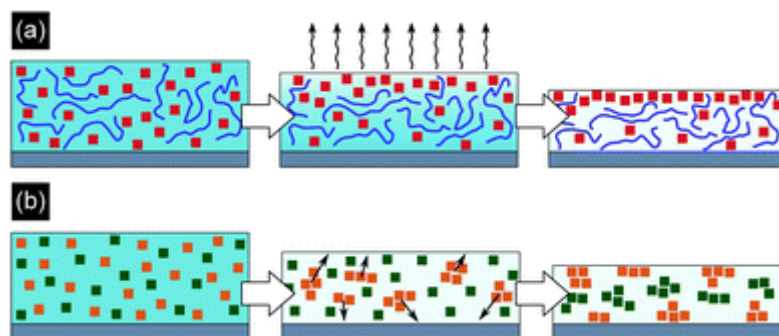


Figura 10: Representação esquemática da segregação de fase vertical devido a (a) evaporação do solvente e (b) cristalização do soluto. [Extraído da Ref. 53]

A segregação de fase vertical do TP em polímeros isolantes também tem sido o objeto de estudos de vários grupos de pesquisas, pois possibilita altas mobilidades devido a concentração de moléculas de aceno na superfície/interface. No atual “estado da arte” tem-se o conhecimento de uma única publicação sobre transistores preparados com blendas de P3HT com TP, no qual mostra-se que tal blenda apresenta propriedades fotossensíveis e mobilidade de $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que aumenta sob iluminação [54]. No entanto, não é apresentado um estudo detalhado da formação do compósito entre estes dois constituintes.

Os níveis HOMO, LUMO, a função trabalho e a energia da banda proibida do P3HT e TP são apresentados na Tabela 1. Quando estes materiais são colocados em contato, o alinhamento do nível de Fermi traz as bandas de valência para níveis próximos facilitando a condução por buraco entre eles, o que é importante para uso em transistores.

Tabela 1: Valores de referência dos níveis de energia do P3HT e do TP.

Material	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Largura da Banda proibida - E_g (eV)	Função Trabalho (eV)
P3HT	$4,65 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,1$	$1,85 \pm 0,05$	$4,37 \pm 0,07$
TP	$5,29 \pm 0,05$	$3,55 \pm 0,05$	$1,65 \pm 0,05$	$4,67 \pm 0,13$

Na revisão apresentada acima, mostra-se a existência de estudos que endossam a viabilidade do uso blendas/compósitos para aplicação em transistores. Neste contexto, esse trabalho apresenta a preparação de filmes de P3HT:TP, o estudo de sua morfologia e da

condutividade induzida pelo campo. Portanto, foram preparados transistores de efeito de campo, com o semicondutor exposto, de forma a permitir estudos da morfologia e as caracterizações elétricas, dando atenção para a mobilidade. Enfatiza-se que os filmes devem ser estudados sobre a estrutura de OFET, pois a cristalinidade depende do substrato e do solvente usado e o interesse maior é pela morfologia na interface, a qual é fortemente influenciada pelas características do dielétrico.

1.3. TRANSISTORES ORGÂNICOS

Transistores são dispositivos que atuam como elementos ativos em circuitos eletrônicos, sendo utilizados em projetos de circuitos inversores, anéis osciladores, alguns tipos de memórias, dentre outros. Esses dispositivos têm como princípio de funcionamento a modulação da corrente que passa através do canal semicondutor. O canal é a região entre os contatos metálicos dreno e fonte, separados por uma distância (*length*) L e largura (*width*) W , conforme mostrado na Fig. 11.

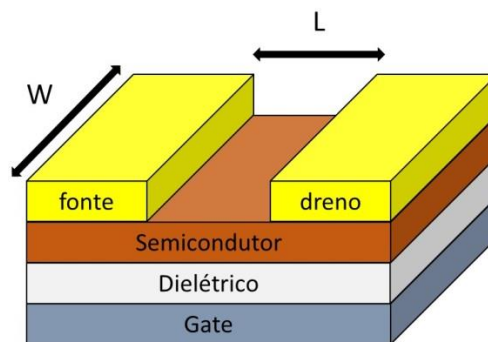


Figura 11: Diagrama de um transistor orgânico com canal de comprimento (*length*) L e largura (*width*) W .

Os transistores orgânicos normalmente são produzidos utilizando o efeito de mobilidade induzida pelo campo elétrico e por isso são denominados de transistores orgânicos de efeito de campo (*Organic field effect transistors- OFET*). No entanto, estes dispositivos normalmente são preparados pela deposição, consecutiva, de camadas de materiais condutores,

dielétricos e semicondutores, e por isso também podem ser denominados como transistores de filmes finos (*Thin film transistor* – TFT) [55]. Neste trabalho usaremos a nomenclatura OFET.

Existem quatro diferentes estruturas possíveis para os OFETs, conforme ilustrado na Fig. 12. A estrutura de um transistor é um importante aspecto que determina suas características, sendo assim crucial para evitar ou melhorar interações das camadas ativas com o ambiente. A denominação de cada estrutura depende da localização do *gate* e dos contatos de fonte e dreno em relação ao semicondutor.

Na primeira estrutura, mostrada na Fig. 12a, temos o *gate* no topo e os contatos de fonte e dreno depositados sobre a camada semicondutora. Esse tipo de estrutura é denominado *Top-Gate Top-Contacts*. Para a segunda estrutura (Fig. 12b) temos o *gate* no topo e os contatos sob o semicondutor, nesse caso temos *Top-Gate Bottom-Contacts*. Outra maneira de montar a estrutura do transistor é com o *gate* abaixo das camadas ativas, no caso da Fig. 12c o *gate* está sob as camadas e os contatos sob o semicondutor, então temos *Bottom-Gate Bottom-Contacts*. Na última estrutura (ver Fig. 12d) temos *gate* sob as camadas e contatos de fonte e dreno sobre o semicondutor, ou seja, *Bottom-Gate Top-Contacts*.

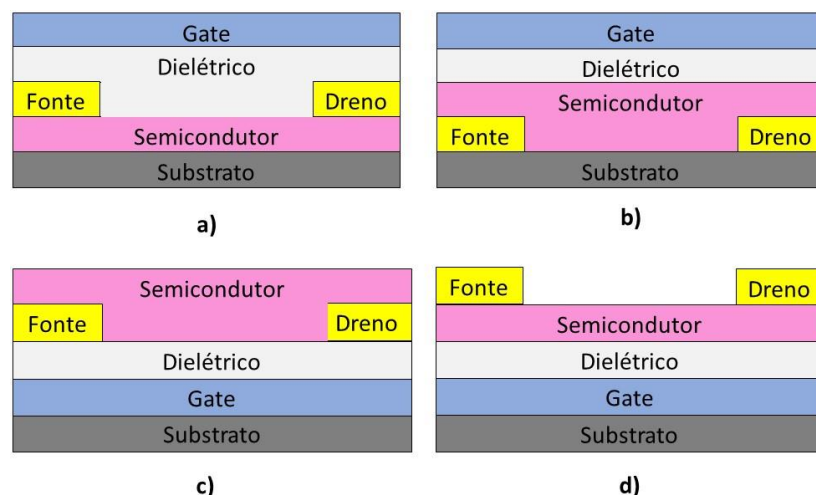


Figura 12: Estruturas possíveis para transistores orgânicos de efeito de campo.

Através das possíveis estruturas percebe-se que a base para um OFET é um capacitor metal-isolante-semicondutor (MIS) no qual prepara-se o transistor inserindo-se os

eletrodos de dreno e de fonte, conforme Fig. 12. Geralmente o tipo de estrutura escolhida depende do objetivo do estudo e dos materiais utilizados, pois deve ser levado em consideração a adesão de uma camada na outra. Além disso, um fator que deve ser analisado é a dissolução da camada inferior pelo solvente da camada superior, desse modo, a ortogonalidade dos solventes utilizados é importante.

No caso das estruturas *Bottom-Gate Top-Contact* e *Top-Gate Bottom-Contact*, os portadores de carga precisam deslocar pelo semicondutor para formar o canal de condução na interface dielétrico-semicondutor, resultando assim na resistência de acesso. Essa resistência pode ser minimizada reduzindo se a espessura do semicondutor para facilitar o deslocamento dos portadores de carga. Devido a forma de preparação das camadas ativas do dispositivo e adesão das mesmas, a estrutura utilizada nesse trabalho foi a *Bottom-Gate Top-Contact*. Essa estrutura também permite a caracterização do semicondutor sobre as outras camadas, bem como medidas simultâneas no modo capacitor MIS.

Uma polarização entre o dreno e a fonte produz uma corrente, quando em acumulação, devido à existência de portadores livres na interface. A carga disponível no canal, para condução, é induzida pela capacitância do *gate* ($Q = CV_g = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} V_g$), onde, Q é a carga, C a capacitância, ϵ é a constante dielétrica do material, ϵ_0 é constante de permissividade, A é a área do eletrodo e d a espessura do filme. Assim, a corrente entre dreno e a fonte será maior, e a voltagem de operação menor, quando a espessura isolante for fina e apresentar alta constante dielétrica. A corrente produzida entre o dreno e a fonte (i_{DS}) devida à polarização dos eletrodos (V_{DS}) é dada por $i_{DS} = \frac{V_{DS}}{R_{Canal}} = \sigma \frac{W}{L} V_{DS}$, sendo a condutividade, $\sigma = e\mu N_A$. Ou seja, o número de portadores disponíveis para condução (N_A) e a mobilidade (μ) são fatores que limitam a corrente.

Como a mobilidade e a densidade de portadores nos semicondutores orgânicos é baixa, a fim de se aumentar a corrente e reduzir a voltagem de operação busca-se uma alta

relação comprimento/largura (W/L) para os canais dos transistores. Outro aspecto que sobressai é a influência da morfologia do filme semiconductor, especialmente na interface com o dielétrico, que é a região onde ocorre a acumulação e se dá a condução. Portanto, para transistores orgânicos é de fundamental importância associar boa morfologia com alta mobilidade.

1.3.1. PERFIL DE OPERAÇÃO

O perfil de operação de um transistor pode ser avaliado a partir de dois tipos de curvas geradas através de medidas elétricas do dispositivo. Estas curvas, denominadas de curvas de saída e de transferência, estão ilustradas nas Fig. 13a e 13b, respectivamente.

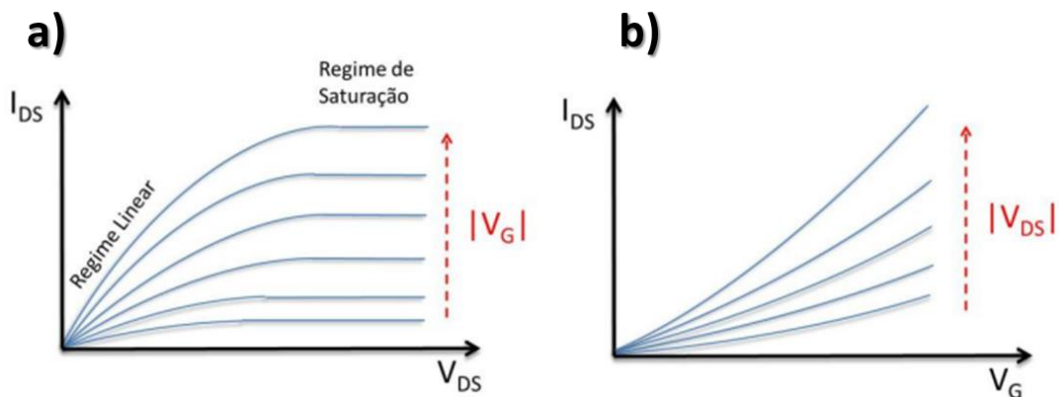


Figura 13: Esboço de curvas de a) saída e b) transferência.

Para a obtenção da curva de saída de um transistor (Fig. 13a), varia-se V_{DS} para diferentes valores constantes de voltagem no *gate* (V_G). Já a curva de transferência (Fig. 13b) é obtida variando-se continuamente V_G para diferentes valores constantes de V_{DS} . Em ambas as situações, I_{DS} é mensurada. Essas curvas nos permitem obter diversas informações sobre o dispositivo, sendo que o comportamento da corrente elétrica I_{DS} pode ser descrito pela equação:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_I \left[(V_G - V_T) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right] \quad (2)$$

onde C_I é a capacitância do isolante por unidade de área, μ é a mobilidade e V_T é a voltagem limiar de chaveamento (*threshold voltage*), definida como a voltagem do *gate* para a qual o transistor inicia a condução da fonte para o dreno.

Usualmente a mobilidade (μ) é calculada para o regime de saturação, onde $V_{DS} = (V_G - V_T)$. Nesse caso, a Equação 2 é reduzida à:

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_I (V_G - V_T)^2 \quad (3)$$

Desse modo, a mobilidade pode ser calculada usando a seguinte relação:

$$\mu = \frac{2L}{WC_I} \left(\frac{dI_{DS}^{1/2}}{dV_G} \right)^2 \quad (4)$$

onde $\frac{dI_{DS}^{1/2}}{dV_G}$ é a inclinação da região linear da curva de transferência, plotada na forma de $I_{DS}^{1/2}$ versus V_G . Através dessa curva pode se extrair também a voltagem limiar de chaveamento pelo intercepto. Ou seja,

$$V_T = \left[\frac{2L}{WC_I} \frac{1}{\mu} I_{DS} \Big|_{V_G=0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

O valor da voltagem limiar de chaveamento é modificado pela existência de cargas fixas na interface do dielétrico com o semiconductor ou no volume do dielétrico.

Além de μ e V_T , outros parâmetros importantes na caracterização de um OFET são a razão de corrente entre os estados ligado e desligado (I_{on}/I_{off}) e a variação da voltagem na região sublimiar (S - *subthreshold swing*). O fator S é a medida da rapidez com que o dispositivo vai do estado ligado para o desligado, definida como:

$$S = \left[\frac{d \log(I_{DS})}{dV_G} \right]^{-1} \quad (6)$$

Em virtude da baixa densidade de cargas e da baixa mobilidade nos semicondutores orgânicos, os OFETs geralmente possuem operação com altas voltagens e baixa densidade de corrente. Abordagens diferentes têm sido consideradas no sentido de melhorar o desempenho destes dispositivos, especialmente através do desenvolvimento de estruturas otimizadas e de novos materiais com melhores propriedades.

O equacionamento básico para análise do desempenho de um transistor, apresentado acima, é usualmente adotado para os dispositivos baseados em materiais inorgânicos e a sua aplicação aos OFETs deve ser realizada considerando-se as devidas correções a respeito das especificidades dos semicondutores orgânicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são descritos os materiais e métodos utilizados na produção do compósito de P3HT:TP que será a base para o desenvolvimento do transistor. Os materiais utilizados na produção dos transistores podem ser divididos em substratos, materiais isolantes (dielétricos), polímeros semicondutores e materiais para contatos elétricos. As etapas de processamento usadas nesse trabalho são apresentadas na ordem de execução.

2.1. MATERIAIS

Foram utilizadas lâminas de vidro da marca Knittel[®] como substratos, alumínio (Al) como eletrodo de *gate* e óxido de alumínio anodizado como dielétrico de *gate*. P3HT e TP, adquiridos da Sigma Aldrich[®], foram utilizados para a produção do compósito semicondutor, e por fim, ouro (Au) para a obtenção dos eletrodos de fonte e dreno.

2.2. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos de vidro foram cortados em quadrados de 2,5 x 2,5 cm. A limpeza dos mesmos foi realizada da seguinte forma: i) as lâminas foram primeiramente lavadas com água deionizada e detergente não iônico da marca Niolab[®]; ii) em seguida, foram imersas em um béquer contendo água deionizada e detergente (proporção de 4:1), e deixadas em ultrassom com temperatura de 50 °C durante 30 min; iii) na sequência, foram enxaguadas em água corrente quente por diversas vezes para a remoção do detergente e possíveis impurezas; iv) depois do enxague com água quente, retornou-se as lâminas para o ultrassom com apenas água Mili-Q, onde permaneceu durante 30 min (repetiu-se esta etapa por 3x para a completa remoção do detergente); v) após a remoção do detergente, foram colocadas em acetona e aquecidas durante 5 min; vi) em seguida, foram armazenados imersos em álcool absoluto e por fim, vii) foram secos com fluxo de nitrogênio imediatamente antes de ir para a metalização.

2.3. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Todos os eletrodos metálicos foram depositados por evaporação térmica com o uso de máscaras de sombra ilustradas na Fig. 14. As máscaras foram produzidas pela empresa *Photo Etch Technology - EUA*, usando a liga metálica *Invar*, a base de níquel e ferro, que apresenta 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.

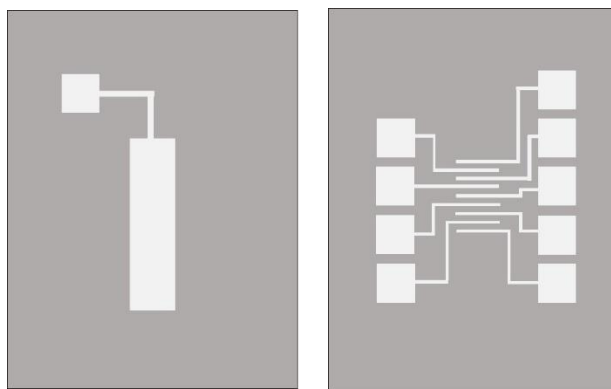


Figura 14: Desenho das máscaras de sombra usadas para fabricação dos transistores de P3HT:TP, (a) Máscara para deposição do *gate*. (b) Máscara para deposição do eletrodo de fonte e dreno.

A deposição dos metais foi feita por evaporação térmica em pressão de $\sim 1 \times 10^{-6}$ Tor utilizando uma evapora Edwards 306. Primeiramente, os substratos de vidro devidamente limpos e secos foram posicionados na evaporadora sobre a máscara mostrada na Fig. 14a, e foram evaporados ~ 200 nm de Al para ser utilizado como eletrodo de *gate*. Após a deposição da camada de Al, os substratos foram retirados da evaporadora e levados para o crescimento da camada de Al_2O_3 .

O Al_2O_3 foi obtido através do processo de anodização da camada de Al previamente depositada. Para a anodização é utilizada uma solução eletrolítica de 0,3 g de ácido tartárico, 10 ml de água Milli-Q e 50 ml de etilenoglicol. Com o objetivo de ajustar o pH, adicionou-se hidróxido de amônio à solução, até atingir um pH = 6. No processo de crescimento

do óxido utiliza-se uma lâmina de ouro, eletrodo inerte, como cátodo e o alumínio como anodo, ambos imersos na solução eletrolítica.

Na Fig. 15 é mostrado um diagrama do processo de anodização utilizado para o crescimento da camada de Al_2O_3 . O processo ocorre em duas etapas: 1) com uma fonte de corrente Keithley 2420 aplica-se uma densidade de corrente de $0,23 \text{ mA cm}^{-2}$, até atingir a voltagem necessária para obtenção da espessura de Al_2O_3 . A relação entre a voltagem de anodização (V_A) e a espessura (d) é dada pelo fator de anodização (f_a), $d=f_a V_A$, que nesse caso é igual a $1,2 \text{ nmV}^{-1}$; 2) a voltagem é mantida constante por 120 segundos enquanto a corrente decresce para aproximadamente um décimo do valor inicial. Essa etapa, com potencial constante, é importante para a homogeneização do filme de óxido.

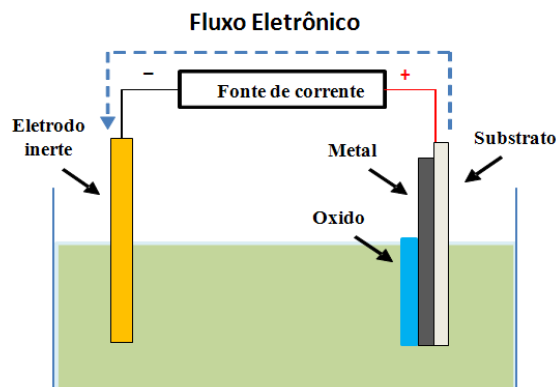


Figura 15: Diagrama ilustrativo do processo de anodização.

Desse modo, foram crescidos Al_2O_3 com espessuras de 60 nm. O crescimento dos óxidos é feito de forma a deixar uma camada residual de alumínio sob o mesmo que servirá como eletrodo de *gate*. Para melhorar as características do Al_2O_3 como isolante e as propriedades de sua superfície em termos de aderência e molhabilidade, o mesmo deve ser submetido a um tratamento de superfície. Neste trabalho, o tratamento de superfície foi realizado depositando uma monocamada de hexametildissilazano (HMDS) sobre o óxido. A deposição desta monocamada foi realizada imergindo as lâminas com os óxidos por 30 min na solução de HMDS.

Os semicondutores P3HT e TP foram dissolvidos em solventes orgânicos com concentração fixa de 10 mg/ml. A preparação dos semicondutores foi dividida em duas etapas: **ETAPA 1:** Foram preparadas soluções de P3HT e TP puros e da mistura de ambos, variando as proporções de 0 a 100%, todas dissolvidas em tolueno e depositadas com rotação fixa de 2000 rpm. Sendo assim, foram produzidas soluções com as seguintes proporções: 100%P3HT, 75%P3HT:25%TP, 50%P3HT:50%TP, 25%P3HT:75%TP e 100%TP. **ETAPA 2:** Foram preparadas soluções do compósito 50%P3HT:50%TP variando o solvente (clorofórmio, tolueno e triclorobenzeno) e a rotação do *spin coating* (500, 1000 e 2000 rpm).

Todas as soluções foram depositadas sobre Al_2O_3 em atmosfera inerte (*Glovebox*). Imediatamente após os filmes serem produzidos, eles foram colocados sobre uma placa aquecedora (*hot plate*) com temperatura de 100°C durante uma hora para o tratamento térmico.

Para finalizar a fabricação dos transistores foram depositados, sobre os filmes semicondutores, eletrodos de fonte e dreno de Au usando a máscara de sombra mostrada na Fig. 14b. A largura (W) e a comprimento do canal (L) utilizados foi de 3 mm e $90\ \mu\text{m}$, respectivamente. Na Fig. 16 temos a ilustração da estrutura dos transistores fabricados. As caracterizações morfológicas do compósito P3HT:TP foram realizadas preferencialmente sobre a região do óxido na estrutura do transistor.

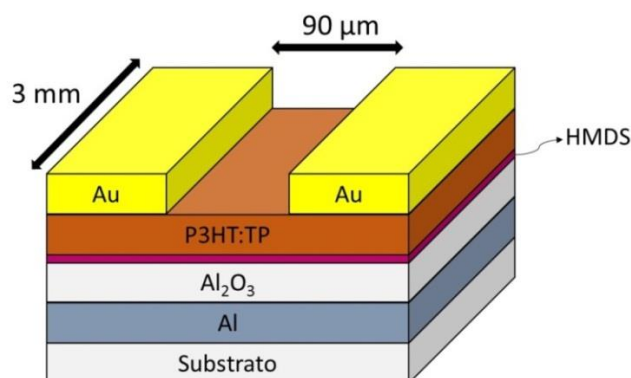


Figura 16: Estrutura dos transistores preparados com canal de largura 3 mm e comprimento $90\ \mu\text{m}$.

É válido ressaltar que algumas técnicas para o estudo do compósito exigiram outras formas de deposição do filme, desse modo, para facilitar a compreensão, esses métodos são previamente descritos antes da discussão de seu resultado, quando for o caso.

2.4. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS

Os filmes semicondutores com diferentes proporções de P3HT:TP foram caracterizados morfologicamente usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia óptica (MO).

As imagens de MEV foram obtidas utilizando o equipamento Evo Carl Zeiss modelo LS15 EVO, capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As medidas foram realizadas pela técnica de laboratório Glenda Gonçalves de Souza na FCT/UNESP de Presidente Prudente

As medidas de AFM foram realizadas em um equipamento de modelo MultiMode Nanoscope 3a fabricado pela empresa Digital Instruments/Veeco, usando contato intermitente (*tapping mode*) com uma ponta de silício oscilando a 330.000 Hz e velocidade de varredura de 10 $\mu\text{m/s}$, coletando imagens no sentido do retraço da varredura.

As imagens de MO foram adquiridas com o intuito de analisar a superfície dos compósitos de P3HT:TP e assim poder averiguar o aspecto morfológico devido ao comportamento interativo entre os constituintes. As imagens foram captadas pelo sistema de digitalização SDI, que constitui de um microscópio Leica DMRX com aumento de 50x, 100x, 200x, 500x, 1000x e 1500x; e um computador Pentium III acoplado a uma câmera digitalizadora (ExwaveHAD, Sony, modelo SSC-DC54A). O sistema dispõe do software Image-Pro Plus 4.0.

2.5. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

Medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas usando um laser de Ar+, com 514 nm de excitação e um filtro *edge* em 514,5 nm, para "barrar" o sinal do laser. O equipamento foi adquirido da empresa *Iridian*. A detecção foi feita utilizando um fotodetector (espectrômetro) da *Ocean Optics* modelo USB4000. Essas especificações são as mesmas para todas as regiões de medida de fotoluminescência utilizadas nesse trabalho. Medidas de tempo de decaimento foram realizadas usando laser pulsado com excitação de 514 nm e frequência de repetição de 10 MHz. O equipamento utilizado foi o FluoTime200, adquirido da empresa *PicoQuant*, que é baseado na técnica de *Time-Correlated Single-Photon Counting* (TCSPC). As detecções foram realizadas nos picos de emissão de cada amostra (o equipamento permite selecionar o comprimento de onda a ser detectado). As medidas de PL e de tempo de decaimento foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. José Leonil Duarte, da Universidade Estadual de Londrina (UEL)

2.6. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Para caracterização estrutural usou-se espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Essas caracterizações foram realizadas com objetivo de se estudar a interação da mistura de P3HT com TP e verificar se ocorrem modificações estruturais entre os dois componentes.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo in-Via equipado com microscópio ótico Leica, detector CCD e laser em 633 nm. Os espectros FTIR foram obtidos em um equipamento da marca Bruker, modelo Tensor 27, 400–4000 cm^{-1} , equipado com: acessório para medidas de transmissão, acessório para medidas de reflexão, acessório para medidas de ATR e polarizadores. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente no Laboratório de Filmes Finos e Espectroscopia do

Departamento de Física, Química e Biologia da FCT/ UNESP de Presidente Prudente, coordenado pelo Prof. Carlos José Leopoldo Constantino.

2.7. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

Para as medidas elétricas, as conexões nos terminais do transistor foram feitas utilizando contatos de pontas amortecidas de ouro (*sample holder*) mostrado na Fig. 17a, com uma base de teflon como suporte. Após a conexão dos transistores no *sample holder*, os mesmos foram colocados dentro de um criostato (sistema metálico fechado com controle de atmosfera e temperatura), mostrado na Fig. 17b, no qual se fez vácuo através de uma bomba turbo de alto vácuo da marca Pfeiffer Vacuum, modelo HiCube.

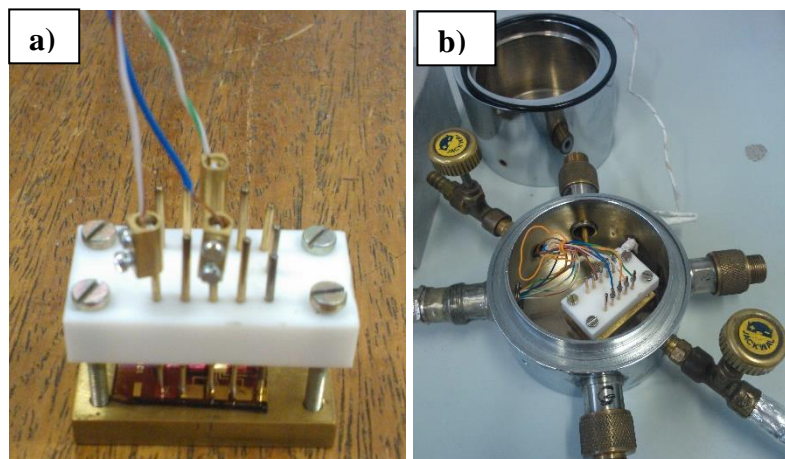


Figura 17: a) *Sample holder* com pontas amortecidas para contato e b) criostato.

As medidas no modo transistor foram realizadas usando um sistema de caracterização de semicondutores Keithley SCS 4200 para a obtenção das curvas de saída e de transferência, a partir das quais se determinam os parâmetros do dispositivo, tais como, mobilidade, voltagem limiar de chaveamento e razão entre o estado ligado e desligado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados nessa dissertação estão divididos em duas etapas. Na ETAPA 1 são apresentados os resultados dos compósitos variando a proporção de P3HT e TP e mantendo fixo o solvente (tolueno) e a cinética de deposição (2000 rpm). Na ETAPA 2 são apresentados os resultados para o melhor compósito, obtido na primeira etapa, variando o solvente e a cinética de deposição.

3.1. ETAPA 1: ESTUDO DO COMPÓSITO VARIANDO A PROPORÇÃO DE P3HT E TP

3.1.1. CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS

A morfologia de um filme depende das propriedades interfaciais dos materiais que está sob ele, tais como, molhabilidade e rugosidade. Desse modo, para embasar o estudo dos compósitos de P3HT:TP foram feitas imagens de MEV e AFM no substrato de vidro, na camada de Al depositada por evaporação térmica e no Al_2O_3 crescido por anodização. Os resultados dessas caracterizações seguem abaixo.

a) Substrato, camada de Al e Al_2O_3

Um dos fatores a ser considerado em um substrato é a sua rugosidade, pois os materiais que se depositam sobre ele podem seguir sua topografia e interferir no desempenho final do dispositivo. Na Fig. 18 temos a imagem em 3D de AFM do substrato de vidro e da camada de Al (~ 200 nm) depositada sobre o mesmo.

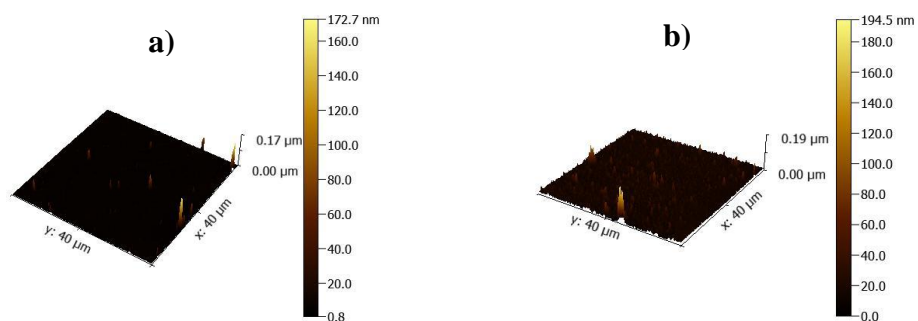


Figura 18: Imagem em 3D de AFM: a) substrato de vidro e b) camada de Al (~200 nm).

O substrato de vidro e a camada de Al apresentaram uma rugosidade média (*rms*) de 3,4 e 4,3 nm, respectivamente. Os valores próximos de rugosidade evidenciam que a camada de Al depositada em alto vácuo segue a rugosidade do substrato.

O Al_2O_3 , crescido sobre a camada de Al, teve sua superfície tratada com HMDS. Para um estudo comparativo, foram feitas análises de MEV e AFM no Al_2O_3 sem tratamento de superfície e tratado com HMDS. As imagens de MEV do Al_2O_3 , sem e com tratamento de superfície, não apresentaram diferenças, conforme é mostrado na Fig. 19. Os pequenos “pontinhos”, que aparecem em ambas as imagens, podem ser atribuídos à existência de grânulos na camada de Al.

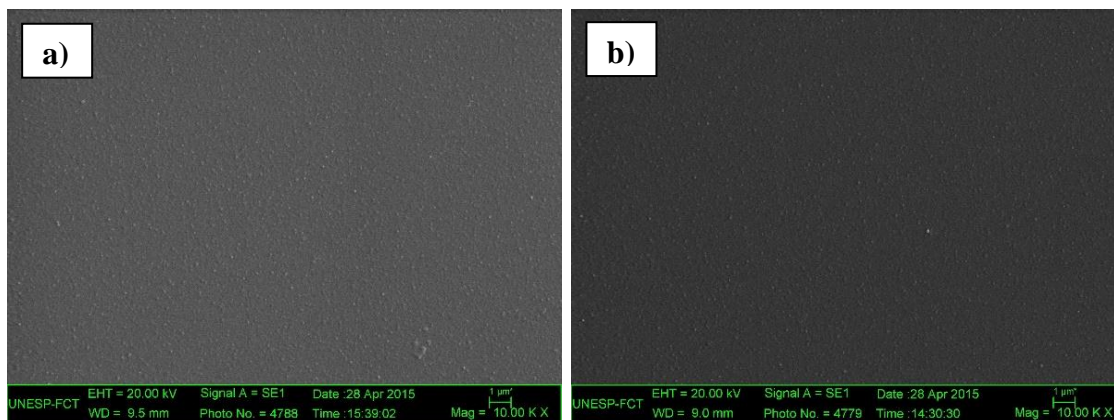


Figura 19: Imagens de MEV do Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

A imagem de AFM do Al_2O_3 é mostrado na Fig. 20. A rugosidade média (*rms*) apresentada pelo óxido sem e com tratamento de superfície foi de 5,6 e 4,6 nm, respectivamente. Como o óxido tratado com HMDS e o não tratado apresentaram rugosidades similares, não se pode afirmar que o tratamento interfere na sua rugosidade.

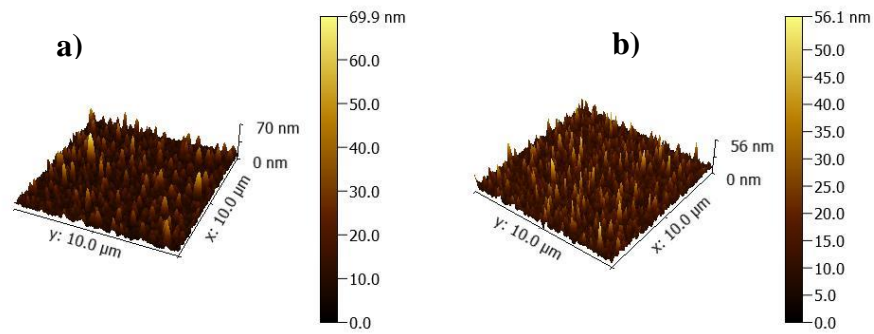


Figura 20: Imagem em 3D de AFM Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

O substrato de vidro, a camada de Al e o Al_2O_3 apresentaram rugosidades similares, o que mostra que as camadas depositadas/crescidas seguem o mesmo aspecto topográfico da superfície do vidro. Desse modo, ressalta-se a importância da escolha e análise da morfologia da superfície do substrato a ser usado em qualquer tipo de preparo de dispositivo.

A seguir são apresentadas as caracterizações morfológicas das superfícies do P3HT e do TP puro e com proporções entre 0 e 100%, depositados sobre a camada de Al_2O_3 . Foram feitas imagens de MEV, AFM e MO em todos os filmes, visando estudar as possíveis alterações em função da variação de proporção entre os dois materiais. Primeiramente, é apresentada uma análise da morfologia do TP depositado por *casting*, pois, facilita a compreensão dos mecanismos de formação do filme. Na sequência, são apresentadas as imagens dos compósitos de P3HT:TP que são a base do estudo para a aplicação em transistores.

b) Tips pentaceno depositado por casting

O desempenho de OFETs fabricados por solução pode variar bastante, principalmente quando se utiliza pequenas moléculas semicristalinas, pois, o processo de nucleação dos cristais é dependente dos métodos de deposição e tratamento térmico dos filmes finos. O TP, conforme já discutido anteriormente, é uma molécula semicristalina que tem despontado como um semiconductor do tipo-*p* com grande potencial para a aplicação na eletrônica orgânica, mas o seu preparo via solução para produção de filmes finos em

dispositivos não é trivial. A cinética de deposição e o solvente utilizado influencia no tamanho e na forma dos cristais.

Visando analisar de forma mais detalhada o crescimento cristalino, foi depositado uma solução de TP puro por *casting*. Imagens de MEV do filme formado são mostradas na Fig. 21. Na Fig. 21a podemos observar uma morfologia não uniforme, com elevações em algumas regiões, resultado da alta cristalização que ocorre em vários sentidos e acaba se sobrepondo, conforme vemos na Fig. 21b, 21c e 21d. Esse tipo de morfologia pode resultar em baixa mobilidade das cargas em dispositivos devidos aos defeitos.

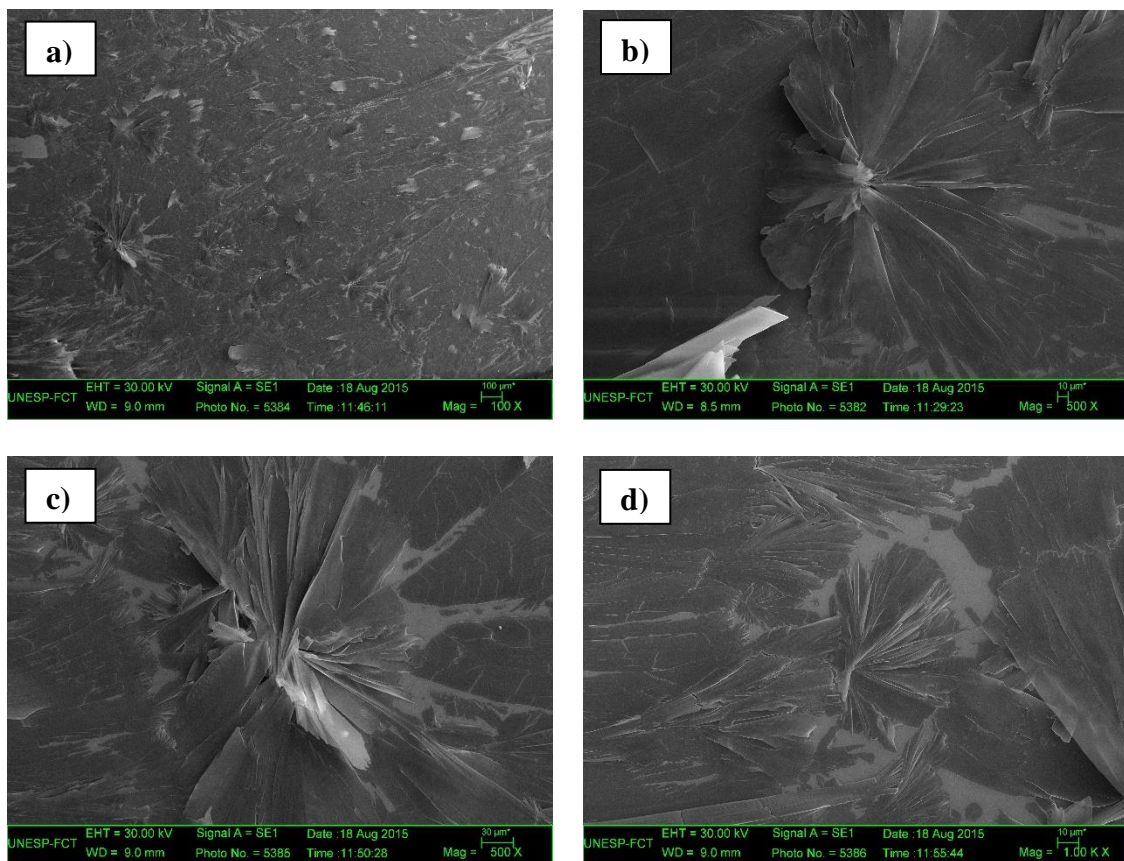


Figura 21: Imagens de MEV para o TP depositado via casting. As imagens correspondem a regiões diferentes para um mesmo filme.

Através das imagens de MO, os defeitos no filme citados acima, ficam ainda mais evidentes. Observa-se, nas Fig. 22a e 22b, falhas em certas regiões do filme e altas cristalizações em outros. A cristalização provoca rachaduras (ver Fig. 21d e Fig. 22c) afetando

diretamente suas propriedades mecânicas. Esse é certamente um fator que dificulta a aplicação do TP na fabricação de dispositivos em substratos flexíveis. Logo, a deposição por *casting* resulta em um crescimento cristalográfico desordenado, o que dificulta a fabricação de filmes com boas características morfológicas e conseqüentemente elétricas, em virtude da baixa reprodutibilidade.

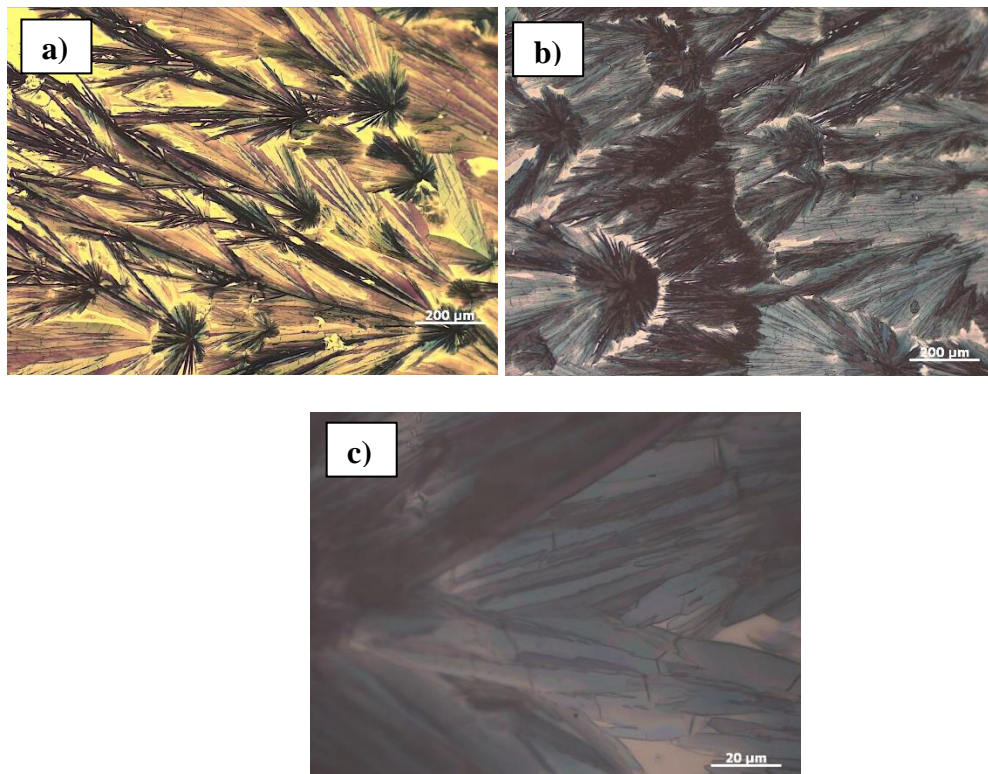


Figura 22: Imagens de MO para o TP depositado via casting. As imagens correspondem a regiões diferentes para um mesmo filme.

Vários pesquisadores têm tentado promover o crescimento direcionado do TP [56], mas para um crescimento ordenado, é necessário o estudo de todos os parâmetros que envolvem a cinética de crescimento do filme, que vai desde as características do substrato até a escolha adequada do solvente. Diante dessa dificuldade, Brown et al. [57] propôs a utilização de misturas de semicondutores semicristalinos com polímeros isolantes, onde as moléculas

semicristalinas sofrem uma segregação de fase após a deposição, permitindo a formação de camadas semicondutoras na superfície da matriz polimérica.

Diante disso, nesse trabalho apresentamos resultados da mistura do TP na matriz polimérica do P3HT. O principal objetivo foi investigar como ocorre o crescimento cristalográfico na mistura e como isso pode afetar a mobilidade de cargas em transistores.

c) Compósitos semicondutores de P3HT:TP

Os compósitos semicondutores foram produzidos variando-se as proporções de TP, de 0 a 100%, na matriz polimérica do P3HT, dissolvidos em tolueno. Desse modo, as proporções utilizadas nesse trabalho são descritas da seguinte forma: 100P3HT; 75P3HT:25TP; 50P3HT:50TP, 25P3HT:75TP e 100TP. Na primeira etapa do trabalho, todas as proporções foram dissolvidas em tolueno, o qual forma filmes mais homogêneos, devido à melhor fixação do TP na matriz do P3HT. Imagens de MEV, AFM e MO de cada uma das proporções depositadas sobre o Al_2O_3 com a superfície tratada com HMDS são apresentadas e discutidas a seguir. Para facilitar a leitura será mostrado primeiramente a imagem do compósito sobre o Al_2O_3 sem tratamento seguido do óxido tratado com HMDS, e assim sucessivamente.

- ***100P3HT***

A imagem de MEV do filme de 100P3HT sobre o óxido sem tratamento e tratado com HMDS, respectivamente, é mostrada na Fig. 23. A superfície do filme apresenta uma morfologia homogênea sem formação de agregados em ambas as imagens. O tratamento do Al_2O_3 com HMDS não modificou a morfologia do filme. O P3HT possui uma certa plasticidade por ser semicristalino e isso, associado à adesão no óxido, permite a formação de filmes com boas características morfológicas. Além disso, o P3HT tende a formar lamelas cristalinas na matriz amorfa, sendo que a densidade de entrelaçamento das lamelas, o grau de cristalinidade e a espessura do domínio lamelar é influenciado pelo tipo de processamento.

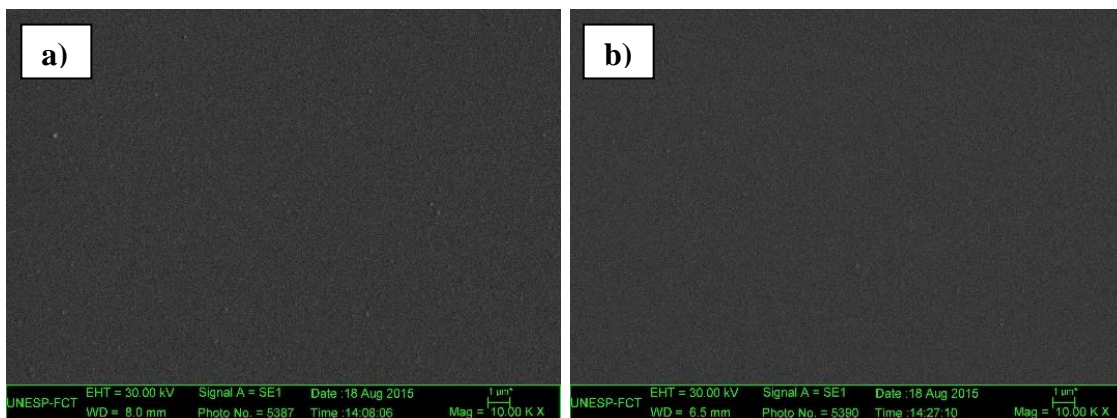


Figura 23: Imagens de MEV do filme de 100P3HT sobre o Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

Outro parâmetro analisado no filme de 100P3HT foi a sua rugosidade, conforme é mostrado na Fig. 24. Para o filme depositado sobre o Al_2O_3 sem tratamento de superfície e tratado, obteve-se uma rugosidade de 3,0 e 3,9 nm, respectivamente. A baixa rugosidade é devido à boa uniformidade do compósito, a qual pode ser melhor analisada através da imagem óptica mostrada na Fig. 25.

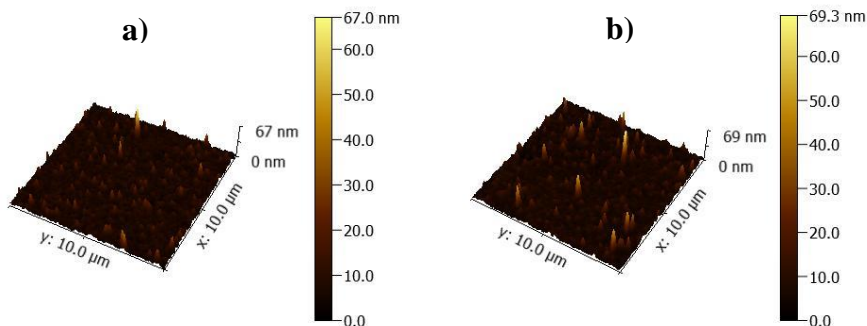


Figura 24: Imagens em 3D de AFM do filme de 100P3HT sobre o Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

O tolueno possibilita a produção de filmes de P3HT bem uniformes, sendo essa característica importante para a fixação do TP na matriz polimérica. Na imagem de MO mostrada na Fig. 25, vemos que a superfície do filme é bem homogênea, o que caracteriza uma boa dispersão do polímero.

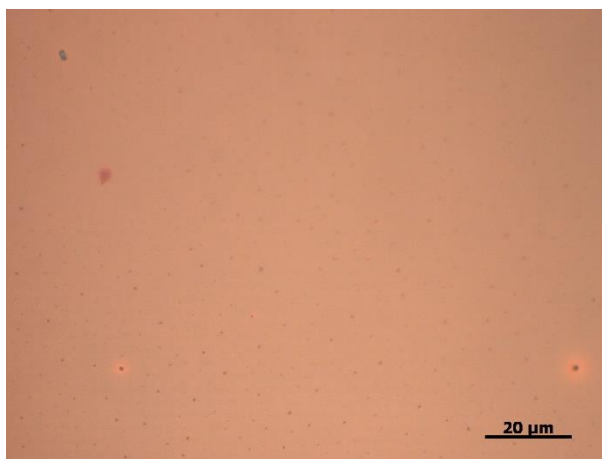


Figura 25: Imagem de MO do filme de 100P3HT.

- **75P3HT:25TP**

Na Fig. 26, temos a imagem de MEV do compósito com 75P3HT:25TP. Não há diferenças significativas entre as duas imagens, o que indica que o tratamento com HMDS não interferiu na morfologia para essa proporção. Comparando com o filme anterior, já começamos a perceber a formação de aglomerados na superfície, derivados possivelmente das estruturas cristalinas formadas pelo TP (ver Fig. 26a e 26b). Esses aglomerados apresentam-se dispersos na matriz do P3HT de forma não homogênea e não há a percolação entre eles, além disso, apresentam orientações diferentes, sendo tais características não benéficas para o desempenho de um dispositivo.

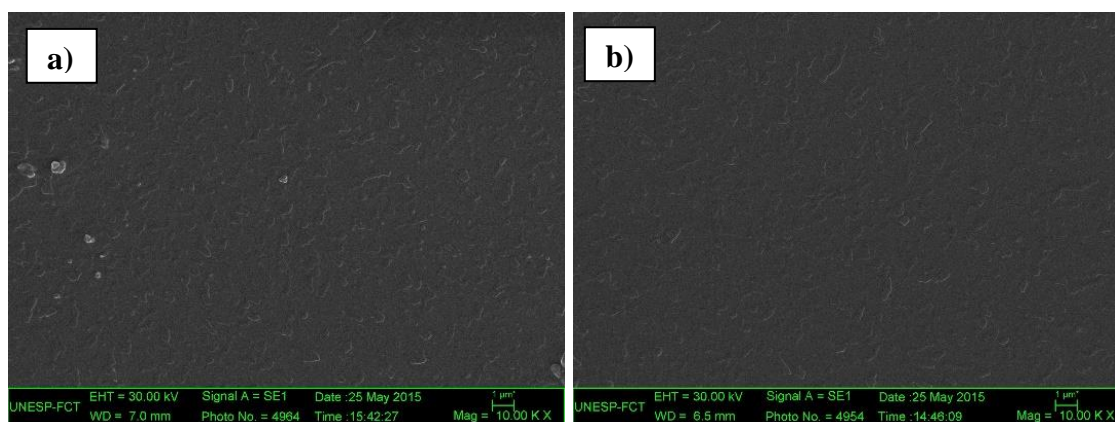


Figura 26: Imagens de MEV do filme de 75P3HT:25TP sobre o Al_2O_3 : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.

Podemos inferir que ocorre uma segregação de fase do TP na matriz polimérica do P3HT durante a deposição por *spin coating*. A alta rotação do *spinner* aliado com a evaporação do solvente faz com que ocorra a saturação da solução promovendo a segregação. No entanto, não há tempo suficiente para uma melhor organização estrutural do TP e, além disso, a sua adesão à matriz polimérica impede o crescimento de estruturas cristalinas maiores. Na Fig. 27 temos um esquema que ilustra melhor como ocorre a formação do filme, onde os “*pontinhos azuis*” representam os aglomerados de TP segregados na matriz polimérica do P3HT. Os aglomerados de TP cresce em sentidos diferentes e não formam caminhos contínuos, deixando a morfologia severamente irregular. O controle da segregação de fase é um desafio que requer muito estudo sobre os parâmetros físicos e químicos de processamento.

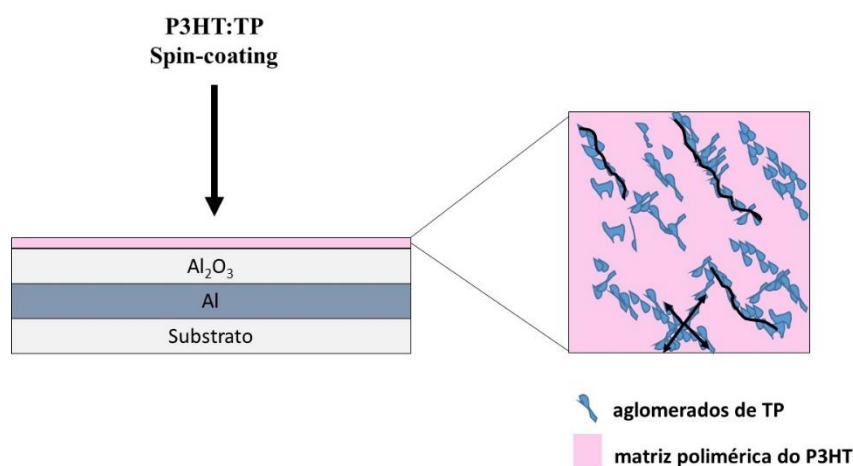


Figura 27: Representação da segregação de fase do TP na matriz polimérica do P3HT.

Na Fig. 28 apresenta-se as imagens de AFM dos filmes de 75P3HT:25TP. A presença de estruturas cristalinas segregadas são as responsáveis pela irregularidade na morfologia do filme, desse modo, a rugosidade média (*rms*) sobre o óxido não tratado e tratado foi de 20,8 e 19,1 nm, respectivamente. Como a diferença entre as duas rugosidades é muito pequena, não podemos afirmar que o HMDS favoreceu a interação entre o óxido e o compósito.

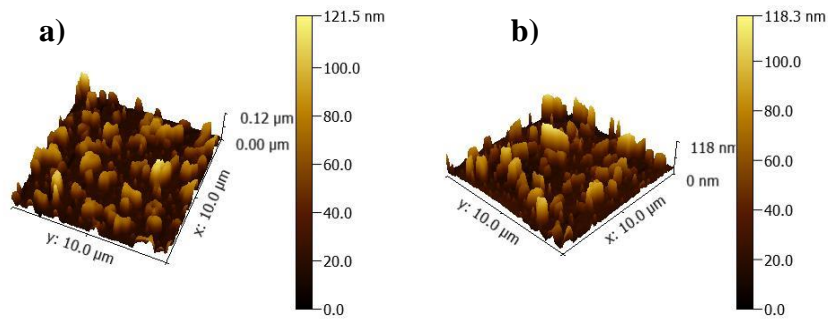


Figura 28: Imagens em 3D de AFM do filme de 75P3HT:25TP sobre o Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

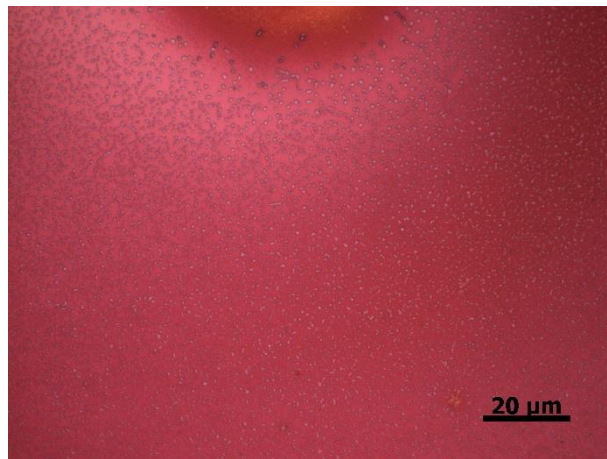


Figura 29: Imagem de MO do compósito 75P3HT:25TP.

A imagem de MO para o compósito 75P3HT:25TP, mostrada na Fig. 29, complementa a discussão das imagens de MEV. Observa-se os aglomerados de TP distribuídos ao longo da superfície, mas conforme discutido acima, não ocorre a percolação. Como esses aglomerados são muito pequenos, acreditamos que a formação cristalina não ocorreu com sucesso, o que pode resultar numa maior resistividade do filme.

- **50P3HT:50TP**

Na Fig. 30 temos as imagens de MEV do compósito com a proporção 50P3HT:50TP. Para essa proporção nota-se uma diferença considerável devido ao tratamento de superfície com HMDS. O filme depositado sobre o óxido não tratado apresentou uma maior dispersão do TP na matriz do P3HT formando aglomerados maiores e desconexos, enquanto

que o filme depositado sobre o óxido tratado apresentou uma maior concentração de aglomerados, menores e mais conexos.

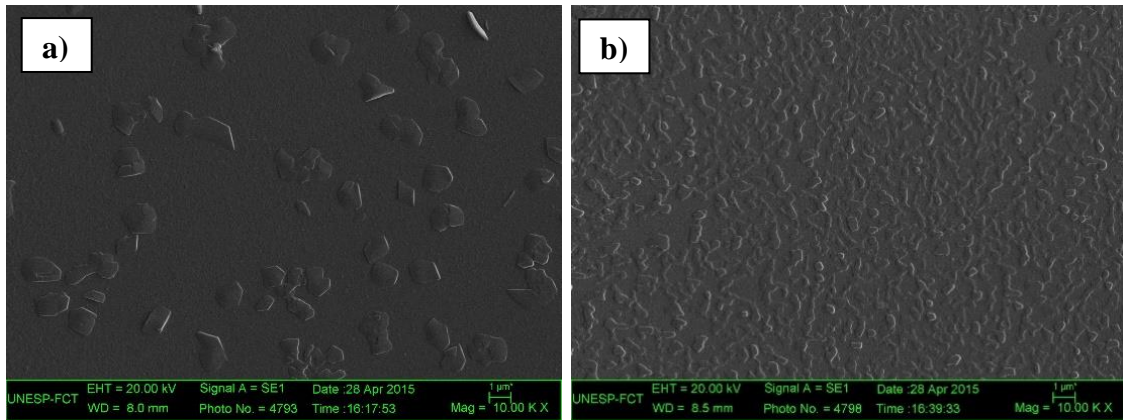


Figura 30: Imagens de MEV do filme de 50P3HT:50TP sobre o Al_2O_3 : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.

A maior concentração de aglomerados se deve à maior concentração de TP no filme, que permite uma intensa segregação de fase, com formação de estruturas cristalinas maiores que a do compósito anterior. Quando há a interação de dois materiais semicristalinos (sistema cristalino-cristalino), como no caso desse trabalho, a vantagem é que a separação de fases induzida pela cristalização pode conduzir a um elevado grau de segregação vertical [58]. No caso do compósito de 50P3HT:50TP há uma concentração suficiente de P3HT para que o TP se distribua no volume da matriz e também fixe e segregue verticalmente.

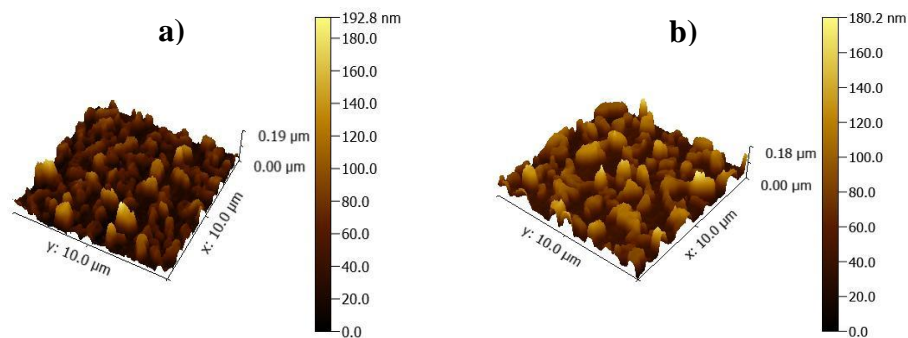


Figura 31: Imagens em 3D de AFM do filme de 50P3HT:50TP sobre o Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

As imagens de AFM para o compósito 50P3HT:50TP são apresentadas na Fig. 31. A rugosidade média (*rms*) sobre o óxido não tratado e tratado foi de 26,4 e 27,5 nm, respectivamente. Novamente nota-se que o aumento da quantidade de TP na matriz do polímero aumenta o valor da rugosidade média, se comparado com os compósitos anteriores, sendo que HMDS não influenciou na rugosidade do filme.

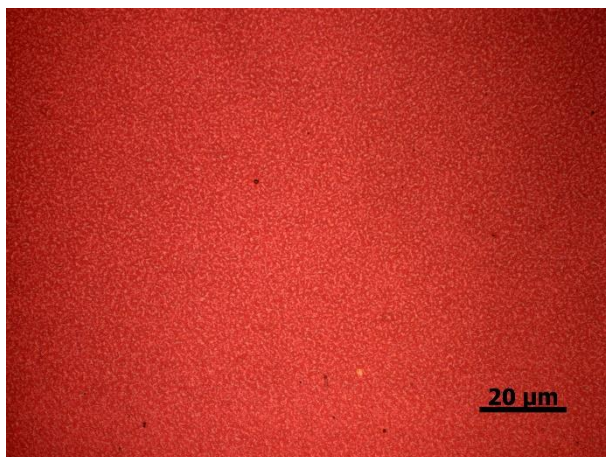


Figura 32: Imagem de MO do compósito 50P3HT:50TP.

A superfície do compósito 50P3HT:50TP apresenta uma alta concentração de aglomerados bem distribuídos na matriz polimérica, conforme mostrado na imagem de MO da Fig. 32. Os aglomerados de TP estão aderidos na matriz do P3HT e isso limita o seu crescimento, como observado através do tamanho dos aglomerados.

- **25P3HT:75TP**

Para a proporção de 25P3HT:75TP obteve-se uma diferença significativa na morfologia, comparado aos compósitos anteriores. Conforme vemos na Fig. 33, a morfologia do filme apresentou a formação de poucos e grandes aglomerados. É válido ressaltar que, com o aumento da proporção de TP na matriz do P3HT, ficou cada vez mais difícil obter-se boas características morfológicas.

Na proporção de 25P3HT:75TP a quantidade de P3HT é muito pequena para a fixação e retenção da segregação de fase do TP, e isso relacionado com a rotação do *spinner*

fez com que o TP não aderisse sobre a superfície (ver Fig.33a). Para o compósito sobre a superfície do Al_2O_3 tratado com HMDS, vemos pequenos “pontinhos” que correspondem à formação de pequenas estruturas cristalinas, mas devido à baixa proporção de P3HT, a adesão não é eficiente, desse modo, o TP acaba sendo expulso da superfície devido à rotação.

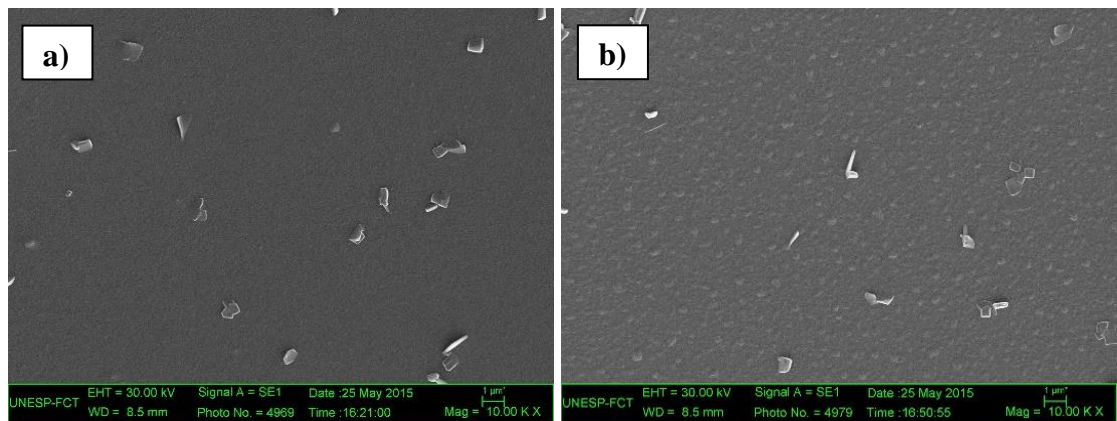


Figura 33: Imagens de MEV do filme de 25P3HT:75TP sobre o Al_2O_3 : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.

A rugosidade média para a proporção 25P3HT:75TP apresentou uma variação considerável, conforme imagens de AFM da Fig. 34, apresentando valores de 28,9 e 16,5 nm, para o compósito depositado sobre o Al_2O_3 sem tratamento e o tratado com HMDS, respectivamente. A influência do tratamento com HMDS na rugosidade do compósito fica mais evidente quando diminui a proporção de P3HT, pois a matriz polimérica responsável pela fixação do TP não possui proporção suficiente para criar camada homogênea de retenção.

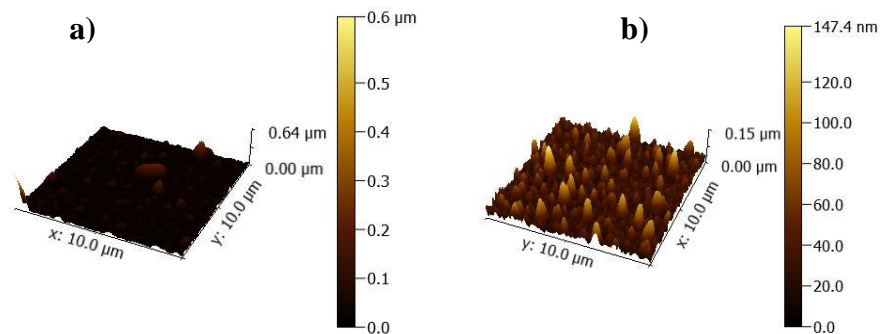


Figura 34: Imagens em 3D de AFM do filme de 25P3HT:75TP sobre o Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

Através da imagem de MO, mostrada na Fig. 35, vemos que não houve formação de filme. Os pequenos aglomerados apresentam-se isolados e a ausência de matriz para adesão, associado com a rotação do *spinner*, impede a formação de filmes com boas características. Para esses casos, a variação da cinética de deposição é um fator crucial para melhorar a morfologia do filme.

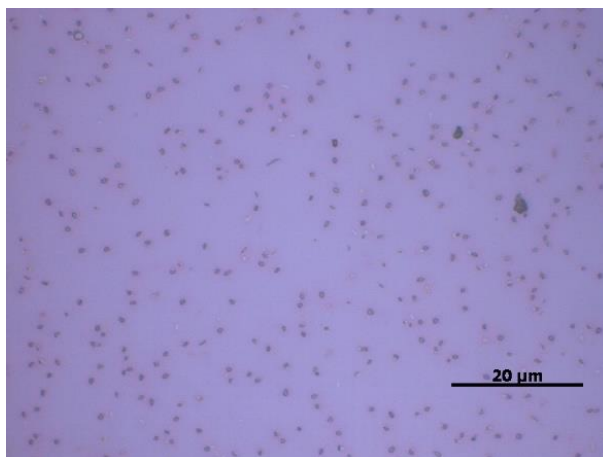


Figura 35: Imagem de MO do compósito 25P3HT:75TP.

- **100TP**

As imagens de MEV do filme de 100TP obtido via *spin coating* são apresentadas na Fig. 36. Nota-se a diferença na formação cristalográfica se comparada com as imagens de TP puro depositado via *casting*. Comparando a morfologia dos filmes, usando as duas técnicas, temos que o filme depositado por *spin coating* apresenta estruturas cristalinas muito menores e irregulares. Aparentemente, a alta rotação do *spinner* quebra as estruturas cristalinas do TP, impedindo a formação de aglomerados percolados. Desse modo, independentemente dos dois métodos de deposição, a formação do filme de TP continua sendo desafiador. Isso é interessante, pois nos mostra que é necessário variar parâmetros, como a diminuição da rotação do *spinner*, tentando assim um controle maior na organização estrutural do filme.

No entanto, comparando o filme de 100TP com todos os outros compósitos depositados por *spin coating* discutidos acima, vemos que devido à ausência da matriz

polimérica do P3HT, o crescimento cristalográfico foi muito mais intenso e desordenado. Isso nos mostra que, de fato a presença de P3HT permite um controle no crescimento e tamanho dos aglomerados cristalinos de TP.

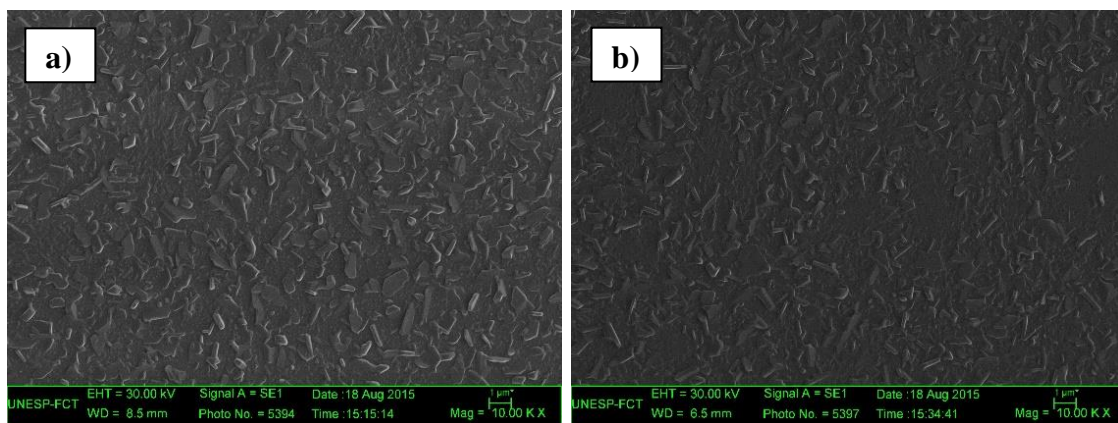


Figura 36: Imagens de MEV do filme de 100TP sobre o Al_2O_3 : (a) sem tratamento de superfície e (b) tratado com HMDS.

Na Fig. 37 temos as imagens de AFM do 100TP. A rugosidade encontrada foi de 90,8 e 59 nm, sobre o óxido sem tratamento e tratado, respectivamente. Essa rugosidade elevada é característica do filme contendo apenas TP, onde as estruturas cristalinas se sobrepõem, obtendo-se assim diversas irregularidades na morfologia.

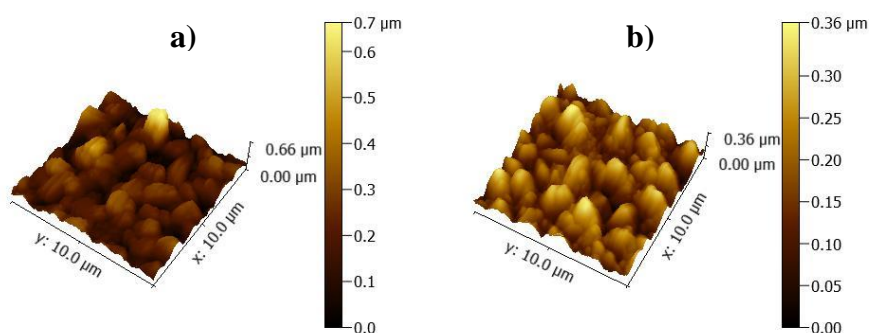


Figura 37: Imagens em 3D de AFM do filme de 100TP sobre o Al_2O_3 : a) sem tratamento de superfície e b) tratado com HMDS.

A diminuição ou ausência do P3HT, como neste caso, faz com que tratamento de superfície do óxido com HMDS provoque diferenças na rugosidade do filme. Isso não é

observado nos compósitos com maiores concentrações de P3HT, pois o polímero dissolvido usando o solvente tolueno apresenta uma morfologia bem uniforme, e com isso não se nota facilmente diferenças na rugosidade do semiconductor sobre a superfície do óxido tratado com HMDS.

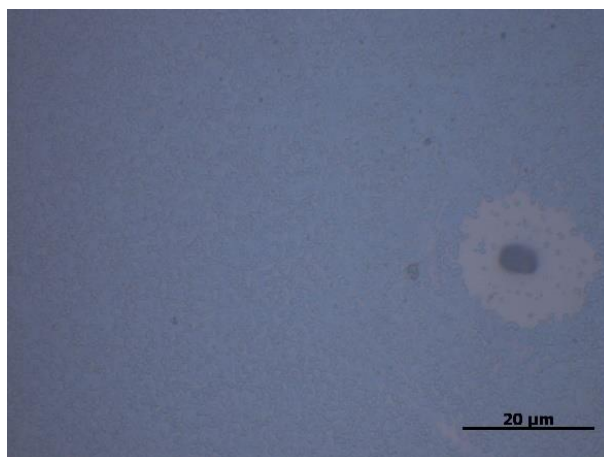


Figura 38: Imagem de MO do compósito 100TP.

Através da imagem de MO, mostrada na Fig. 38, vemos regiões apresentando falhas e defeitos. Devido às imperfeições, formação desordenada de estruturas cristalinas e ausência de percolação, o filme não apresenta boa morfologia para aplicações em dispositivos.

3.1.2. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

Com base nos resultados morfológicos apresentados acima, e de medidas AC no modo capacitor MIS (não mostrados), a seguir, serão apresentados apenas as caracterizações elétricas do filme sobre o óxido tratado. As caracterizações elétricas dos compósitos, abaixo, foram realizadas no modo transistor através das curvas de saída e de transferência.

As conexões foram feitas conforme a ilustração da Fig. 39, onde representamos o transistor dentro do criostato conectado a um eletrômetro Keithley 4200-SCS. Foram realizadas medidas de curvas de saída e transferência e através delas foram extraídas a mobilidade (μ), a voltagem limiar de chaveamento (V_T) e a razão I_{on}/I_{off} do transistor. A curva de transferência é apresentada na forma de um gráfico duplo, contendo o $\log(I_{DS})$ no eixo

vertical esquerdo e $(I_{DS})^{1/2}$ no eixo vertical direito em função de V_G , para valores de V_{DS} igual a -10V, em todos os casos.

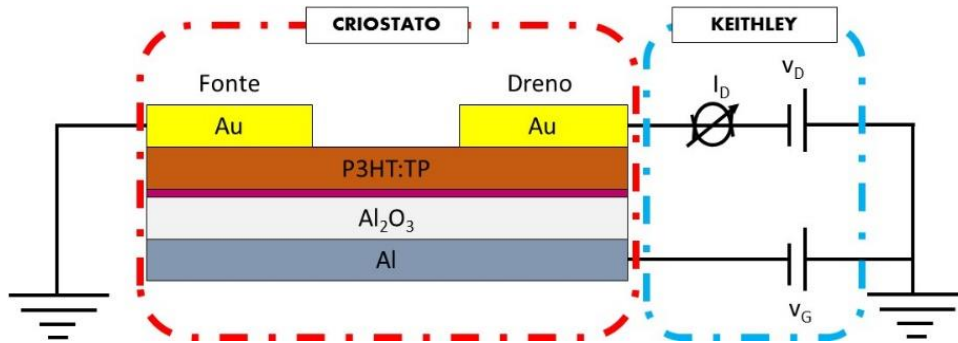


Figura 39: Esquema do sistema de medidas DC usando o eletrômetro Keithley para a obtenção das curvas de saída e transferência.

As curvas para os transistores usando o filme semiconductor com 100P3HT são mostradas na Fig. 40. Para a curva de saída variou-se a voltagem entre a fonte e dreno, V_{DS} , (0 a -10V) para diferentes valores de voltagem no *gate* V_G , conforme mostrado na Fig. 40a. A voltagem de operação do transistor, ou seja, a voltagem necessária para atingir o regime de saturação é relativamente baixa, o que se deve ao alto valor da constante dielétrica do Al_2O_3 associado à espessura do semiconductor (~70 nm). A curva de saída apresenta o perfil característico em regime linear e na saturação. Observa-se nas curvas de saída, no regime de saturação, uma ligeira inclinação que pode estar relacionada com correntes de fuga. A fuga pelo dielétrico é evidente, pois, quando $V_{DS} = 0$ observa-se uma dispersão nos valores de corrente, proporcional à tensão no *gate*. Por exemplo, quando se tem -10V no *gate* e zero entre fonte e dreno, observa se uma corrente da ordem de 9 nA. Embora este valor não seja muito elevado, é significativo uma vez que a corrente na saturação é da ordem de 60 nA. Os valores de corrente são da ordem de nanoampère (nA) devido à baixa mobilidade, a qual depende dos fatores discutidos anteriormente. Além disso, ressalta-se que o uso de óxidos com alta constante dielétrica e elevada rugosidade de superfície também pode influenciar na sua redução.

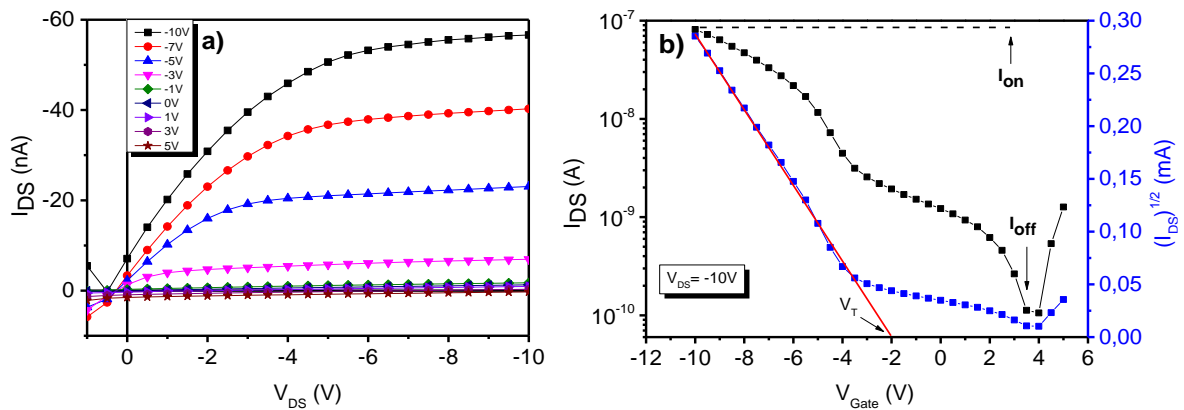


Figura 40: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de 100P3HT.

Na Fig. 40b temos a curva de transferência para $V_{DS} = -10V$ (região de saturação) para o transistor com 100P3HT. A partir das características da curva de transferência calculou-se a mobilidade (μ), usando a Equação 4 da Seção 1.3.1, e a razão I_{on}/I_{off} . Obtivemos valor de $\mu = 7,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, e a razão da corrente entre estado ligado e desligado (I_{on}/I_{off}) foi de $\sim 10^3$. O V_T foi calculado pela extrapolação da reta ajustada na região linear na curva de $(I_{DS})^{1/2}$ versus V_G para valores de $I_{DS} = 0$ (ver detalhe na Fig. 40b), onde obtivemos $V_T = -2V$. A mobilidade no modo transistor é maior que no modo capacitor MIS (não mostrado), pois a condução é feita na horizontal, enquanto que no modo capacitor é feita na vertical.

Na curva de transferência observa-se um mínimo de corrente para tensões de 4V. Esse comportamento é observado em todas as curvas, o que nos permite inferir que existem cargas negativas fixas na superfície do óxido que geram o potencial de -4V, assim a corrente é mínima pois ao aplicar 4V (positivo) cancela-se o potencial devido a tais cargas. Desse modo, a inclinação entre o valor mínimo de corrente e V_T na curva de $(I_{DS})^{1/2}$ se deve a corrente de fuga através do Al_2O_3 . Como o objetivo desse trabalho é estudar o semiconductor, considerou-se como corrente no estado desligado o mínimo valor de corrente, onde não há efeito de fuga.

Na Fig. 41 temos as curvas características de transistor para o composto 75P3HT:25TP. Com a adição do TP no P3HT notamos uma diminuição no valor de corrente ($\sim 3x$ menor que a do transistor com apenas P3HT), conforme mostrado na Fig. 41a. Isso ocorre

devido a não percolação dos aglomerados cristalinos e das moléculas isoladas, que ficam muito dispersas, aumentando a resistividade do filme e conseqüentemente afetando o transporte de cargas.

De maneira análoga a anterior, usou-se a curva de transferência (ver Fig.41b) para calcular os parâmetros do transistor. A mobilidade calculada foi de $2,42 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, apresentando um valor 3x menor que a do 100P3HT. A voltagem limiar de chaveamento foi de $-2,5 \text{ V}$ e a razão I_{on}/I_{off} foi da ordem de 10^3 .

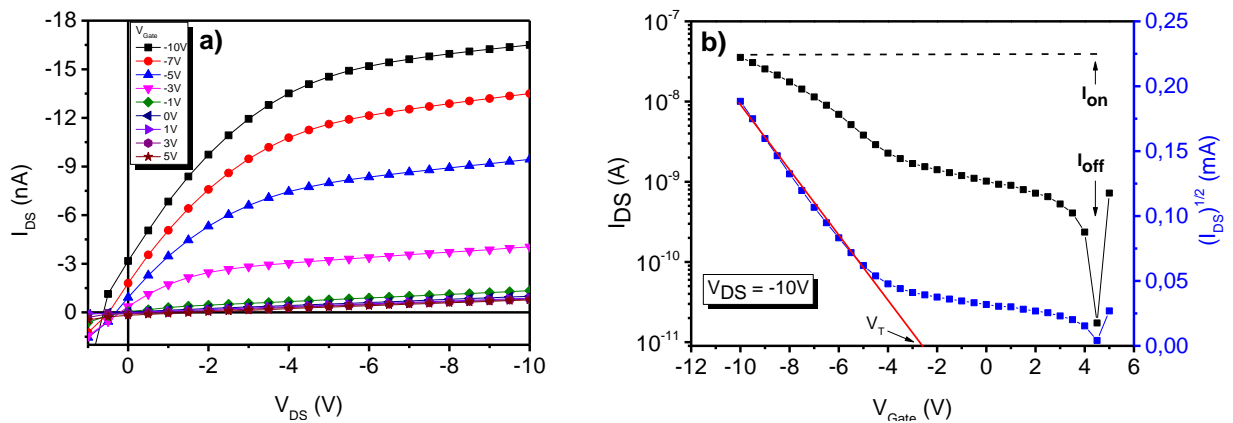


Figura 41: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de 75P3HT:25TP.

A dispersão dos valores de I_{DS} quando $V_{DS} = 0$ e a inclinação das curvas de saída no regime de saturação estão associadas a corrente de fuga, como discutido para o caso anterior. Nesse transistor, em particular, o efeito da dispersão é maior pois os valores de corrente são menores.

As curvas de saída e de transferência para o transistor com compósito 50P3HT:50TP são mostradas na Fig. 42. Notamos que para essa proporção os valores de corrente de saturação nas curvas de saída apresentam valores duas vezes maiores para as mesmas condições de polarização com relação ao compósito 100P3HT. Com o aumento da concentração de TP obteve-se maior formação de aglomerados cristalinos que, embora não

percolados permitiram um aumento na mobilidade de cargas. Observa-se um bom regime de saturação na curva de saída (ver Fig. 42a) com operação em baixa voltagem, sendo essa uma característica importante para aplicação em dispositivos.

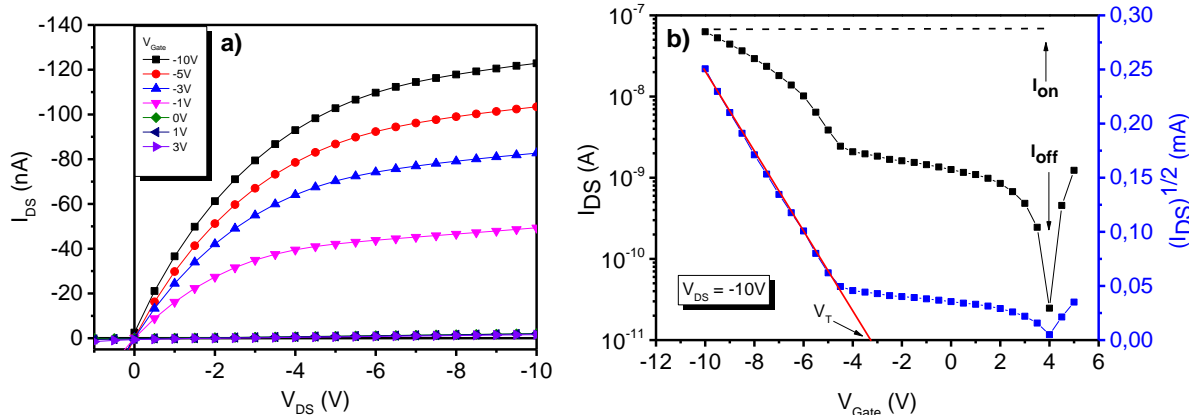


Figura 42: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de 50P3HT:50TP.

Através das curvas de transferência (ver Fig. 42b) calculou-se mobilidade de $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, voltagem limiar de aproximadamente $-3,2 \text{ V}$ e $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^3 . A mobilidade é uma ordem de grandeza maior em relação aos transistores anteriores. Como I_{DS} apresentou valores maiores que os transistores anteriores, a dispersão da corrente de fuga é menos evidente quando $V_{\text{DS}} = 0$.

Segundo Alberto Salleo *et al*, em sistemas não percolados tende a prevalecer a menor mobilidade dentre os constituintes. Ou seja, considerando o material com maior mobilidade (μ_{H}) em um volume V_{H} , e o material de menor mobilidade (μ_{L}) em um volume V_{L} , as cargas se movem de forma aleatória (devido a não percolação) em ambos os materiais, desse modo, a mobilidade da mistura (μ_{MIX}) pode ser estimada por [59]:

$$\mu_{\text{MIX}} = \frac{V\mu_{\text{H}}\mu_{\text{L}}}{[\mu_{\text{H}}V_{\text{L}} + \mu_{\text{L}}V_{\text{H}}]} \quad (7)$$

Usando a relação acima, para o compósito 50P3HT:50TP, a mobilidade ficou na ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, prevalecendo a mobilidade do P3HT. É válido ressaltar que essa é uma análise qualitativa, sendo aplicável apenas para misturas onde não ocorre a percolação.

Para os compósitos 25P3HT:75TP e 100TP não foi possível obter medidas de transistores. Como já discutido, a alta concentração de TP, associado com a desordem dos aglomerados cristalinos, dificultou a formação de bons filmes e consequentemente a realização de medidas elétricas. Em síntese, apresentamos na Tabela 2, os resultados dos parâmetros discutidos para os transistores com 100P3HT, 75P3HT:25TP e 50P3HT:50TP.

Tabela 2: Principais parâmetros para os transistores preparados com 100P3HT, 75P3HT:25TP e 50P3HT:50TP

	V_T (V)	I_{on}/I_{off}	μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
100P3HT	-2,0	10^3	$7,1 \times 10^{-4}$
75P3HT:25TP	-2,5	10^3	$2,4 \times 10^{-4}$
50P3HT:50TP	-3,2	10^3	$2,0 \times 10^{-3}$

A proporção que apresentou os melhores resultados foi a 50P3HT:50TP, mas ainda se fez necessário estudar parâmetros relacionados a formação do filme para que as estruturas cristalinas do TP formem caminhos na matriz do P3HT. Desse modo, a seguir (ETAPA 2) apresentamos alguns resultados da variação do solvente e da cinética de deposição somente para o compósito 50P3HT:50TP. O objetivo dessa análise foi investigar as mudanças na morfologia do filme em função de tais parâmetros e assim, tentar melhorar suas propriedades, uma vez que essa foi a proporção que apresentou os melhores resultados nas análises anteriores.

3.2. ETAPA 2: ESTUDO DO COMPÓSITO 50P3HT:50TP VARIANDO O TIPO DE SOLVENTE E A CINÉTICA DE DEPOSIÇÃO

3.2.1. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Para ampliar nosso estudo sobre o compósito 50P3HT:50TP, investigamos como a variação do solvente e a cinética de deposição pode modificar a sua morfologia. Nesse capítulo o compósito 50P3HT:50TP será referido simplesmente como P3HT:TP, para facilitar a nomenclatura e a leitura.

Preparou-se soluções de P3HT:TP dissolvidos em clorofórmio, tolueno e triclorobenzeno e, depositou-se por *spin coating* com rotações de 500, 1000 e 2000 rpm sobre o Al₂O₃ tratado com HMDS. O clorofórmio foi escolhido em virtude de ser muito mais volátil que o tolueno, e o triclorobenzeno por ser menos volátil, sendo que os pontos de ebulição destes solventes são ~60°C, 110°C e 200°C, respectivamente.

As imagens de MEV dos filmes produzidos são mostradas na Fig. 43. Na primeira coluna temos a morfologia dos compósitos preparados com clorofórmio com rotação de 500, 1000 e 2000 rpm. Na segunda coluna temos a morfologia dos compósitos preparados com tolueno e na terceira coluna com triclorobenzeno. Como discutido anteriormente, ocorre a formação de aglomerados de TP que segregam verticalmente de fase. Para o compósito com clorofórmio, a variação da rotação não influencia tanto na morfologia do filme, sendo isso uma característica própria para esse tipo de solvente. Devido à alta volatilidade do clorofórmio, a solução satura mais rápido durante a rotação e associado, com a alta cristalização do TP, temos a separação de fase dos constituintes.

Uma característica semelhante da discutida acima é encontrada para os filmes produzidos com tolueno nas diferentes rotações. Mas, a principal diferença observada na morfologia entre compósitos com clorofórmio e tolueno está na organização dos aglomerados cristalinos. Para os filmes com clorofórmio, os aglomerados de TP segregam

perpendicularmente ao plano do filme, e nos filmes com tolueno esses aglomerados estão preferencialmente paralelos ao filme.

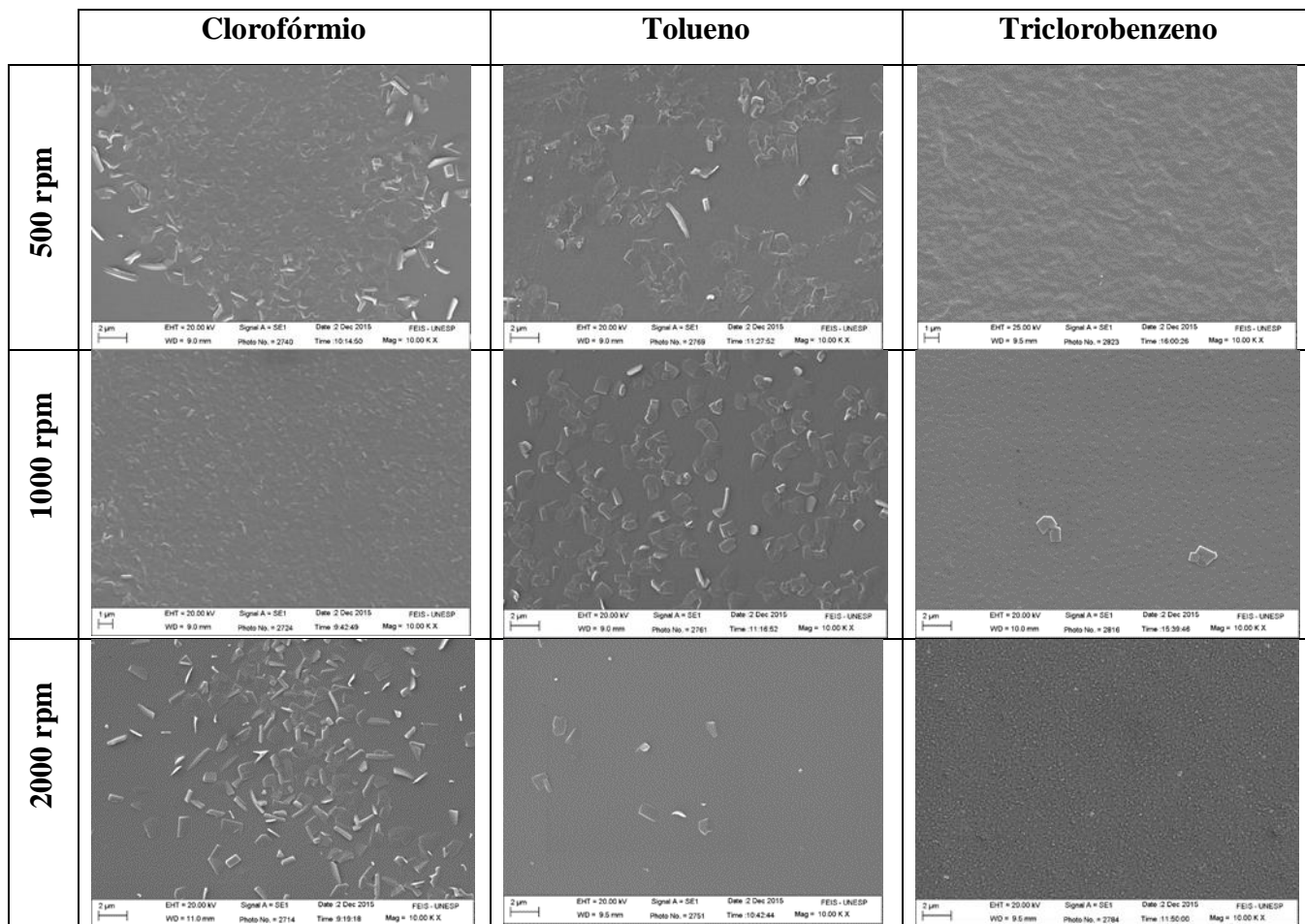


Figura 43: Diferentes imagens de MEV para o composto P3HT:TP, em função da variação da rotação do spin-coating e o solvente. Na horizontal temos a rotação e na vertical o solvente.

Para os compósitos preparados com triclorobenzeno, observamos uma melhor uniformidade dos filmes e uma segregação de fase menos intensa, não formando cristálitos como nos outros casos. Isso se deve à baixa volatilidade do solvente, fazendo com que a solução demore a saturar durante a deposição em diferentes rotações do *spinner*. Desse modo, o TP não consegue formar grandes aglomerados cristalinos na superfície, ficando envolvido na matriz do P3HT. Essa característica pode ser observada na Fig. 44, com ampliação de 50kx, onde vemos uma boa distribuição dos dois componentes e a formação de caminhos contínuos (percolação)

das diferentes estruturas. A estrutura topográfica do filme é formada por regiões salientes e vales, onde inferimos que as regiões mais elevadas são formadas principalmente por agregados de TP, material que tende a segregar verticalmente, como visto nas outras análises. Ressalta-se que esse é um fator importante, pois cria-se no compósito uma camada percolada do semicondutor de mais alta condutividade, o que pode ser vantajoso para a sua aplicação em transistor com arquitetura *top gate*.

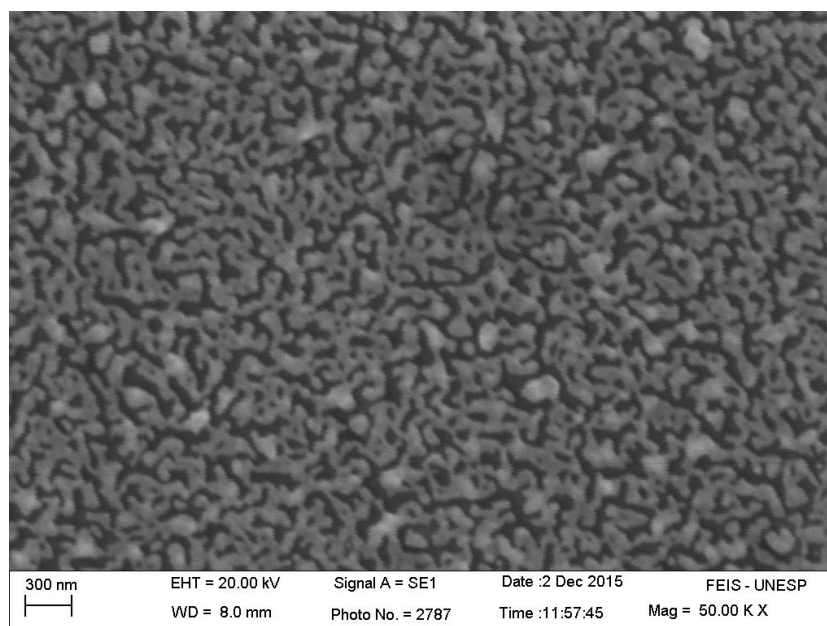


Figura 44: Imagem de MEV para P3HT:TP preparado com triclorobenzeno.

Com relação a velocidade de rotação do *spinner*, 1000 rpm foi a que formou melhores filmes. Desse modo, as próximas análises (ópticas, estruturais e elétricas) foram realizadas em filmes produzidos com tal rotação. É válido ressaltar que filmes preparados com 1000 rpm apresentam espessuras relativamente maiores que filmes preparados com 2000 rpm. Nesse caso, os filmes com 1000 rpm apresentaram espessuras de ~100 nm, calculadas a partir das medidas de capacitância ($C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}$).

3.2.2. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

a) Espectroscopia UV-vis

A seguir, na Fig. 45, são apresentados os espectros de absorção no UV-vis do P3HT, TP e dos compósitos com diferentes solventes. O TP tem dois picos de absorção pouca intensa em 450 e 700 nm, e o P3HT puro apresenta um pico em 512 nm e um ombro em 590 nm, sendo que essas bandas podem ser atribuídas a transição π - π^* . O P3HT, geralmente, apresenta uma elevada ordenação molecular (empilhamento π - π), que resulta em um aumento na absorção em comprimentos de onda mais longos e, conseqüentemente, no aumento da mobilidade dos portadores de carga. Os compósitos apresentaram a soma dos espectros característicos de cada um dos materiais constituintes.

Com a adição de TP no P3HT, notamos uma significativa redução da intensidade de absorção no intervalo visível (450-600 nm), conforme mostrado na Fig. 45. É válido ressaltar que todos os filmes têm espessuras muito próximas (~100 nm), sendo que as mesmas foram calculadas através de medidas de capacitância *versus* voltagem.

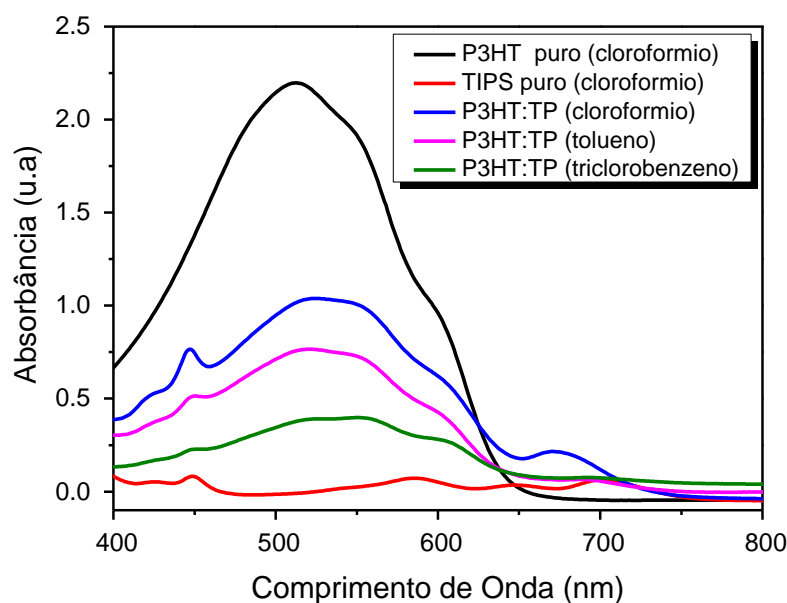


Figura 45: Espectros de absorção do P3HT e TP, ambos puro, e dos compósitos P3HT:TP com diferentes solventes.

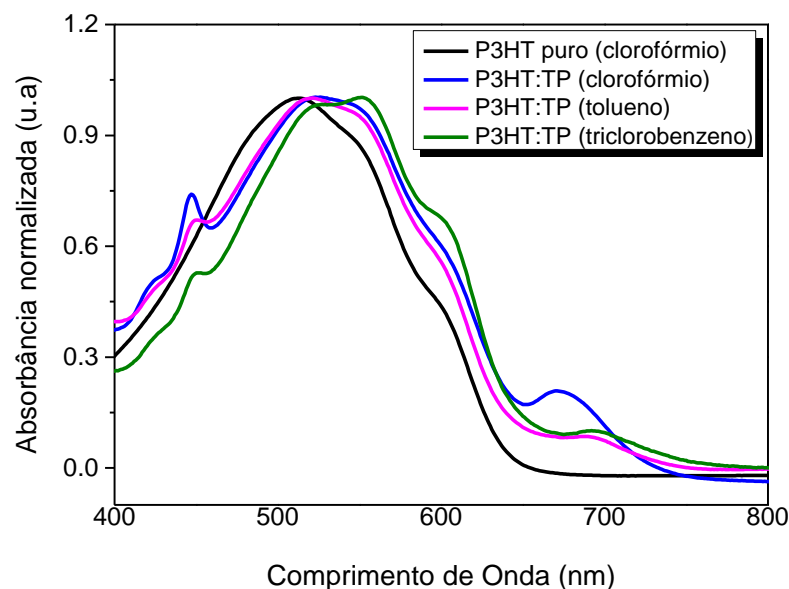


Figura 46: Espectros de absorção normalizados do P3HT puro e dos compósitos de P3HT:TP em diferentes solventes.

Para melhor análise, temos na Fig. 46 os espectros normalizados do P3HT puro e dos compósitos, onde notamos um pequeno deslocamento para o vermelho (região de mais baixa energia) de aproximadamente ~ 12 nm em relação ao P3HT puro, o que indica um sistema mais ordenado em relação ao filme puro. Todavia, os espectros apresentam uma banda larga. Esse comportamento se deve à adição do TP na matriz do polímero, em função da variação do solvente, onde a diferença de volatilidade do solvente induz de maneira diferente a formação dos domínios cristalinos do TP na mistura e isso se reflete na energia da banda proibida

b) Fotoluminescência

Na Fig. 47 apresentam-se os espectros de PL para os compósitos de P3HT:TP com diferentes solventes, obtidos em temperatura ambiente. Observam-se nestes espectros variações na intensidade da fotoluminescência e deslocamento de seu máximo. A fotoluminescência característica do P3HT em 650 nm (1,91 eV) corresponde à energia da banda proibida do polímero, e o “ombro” em 712 nm corresponde ao decaimento radiativo de éxcitons entre os seus estados intermediários [60-61].

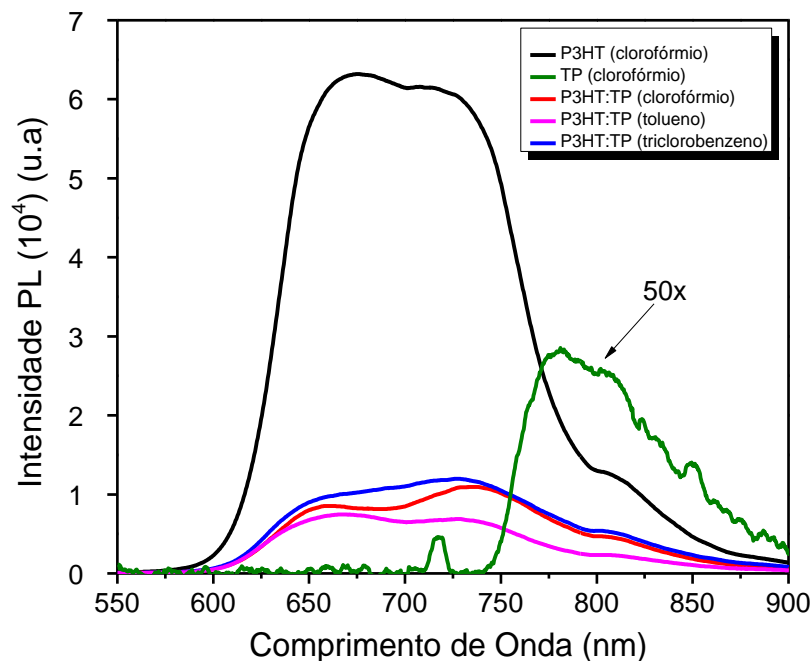


Figura 47: Espectros de fotoluminescência (PL) do P3HT e TP, ambos puro, e dos compostos P3HT:TP com diferentes solventes. (Todos os filmes depositados sobre o Al_2O_3).

Os espectros do composto, com os diferentes solventes, apresentam apenas as características do P3HT, no entanto com diferenças que podem ser atribuídas à sua organização devido a variação dos solventes. Nesses casos, é possível que a cinética de cristalização do TP, dependente do solvente, interfira no arranjo cristalino do P3HT. Em nossos resultados, não foi possível separar os dois efeitos (solvente e cristalização do TP). Os espectros de PL dos compostos (P3HT:TP) para os diferentes solventes apresentam uma redução em intensidade (*quenching*) em relação ao P3HT puro, e alterações que indicam mudanças na organização cristalina. A intensidade do espectro de PL do TP puro é extremamente baixa, então para melhor visualização seu espectro foi multiplicado por 50 (50x).

A redução da intensidade da PL é observado em outros tipos de compostos, similares ao que estamos estudando, como por exemplo em misturas de P3HT:PCBM [61-62], onde devido a diferenças entre os níveis de energia dos materiais constituintes (ver Tabela 1), criam-se “armadilhas” que impedem a recombinação dos éxcitons. No caso de uma célula solar

de heterojunção, para existir uma camada fotoativa, domínios doadores e aceitadores devem estar bem misturados e ter uma separação de fase em escala nanométrica para alcançar uma eficiente dissociação de cargas entre os domínios. Desse modo, a análise da redução da intensidade da fotoluminescência tem sido amplamente utilizada para testar o grau de separação de fase. Sendo assim, o decréscimo da PL observado na Fig. 47, associado à morfologia do compósito de P3HT:TP usando triclorobenzeno, mostrado na Fig. 44, indica que esse material apresenta potencial para aplicações em células solares de heterojunção.

Na Fig. 48B mostra-se o espectro de PL do P3HT puro e dos compósitos sobre diferentes interfaces: vidro, Al_2O_3 e Al. Ressalta-se que os espectros de PL das três interfaces foram obtidos em uma mesma amostra, mas em regiões diferentes, como ilustrado na Fig. 48A. Observa-se que a maior intensidade do espectro de PL sobre o alumínio e Al_2O_3 é devido a reflexão da luz nesses substratos. Todavia, os espectros, variando o solvente e interface, têm o mesmo perfil, exceto para o compósito com triclorobenzeno, onde notamos uma alternância na intensidade dos máximos de emissão, bem como o deslocamento dos mesmos. Acreditamos que devido a baixa volatilidade do triclorobenzeno, a cinética de cristalização associada com as diferentes superfícies induzam diferentes arranjos lamelares do P3HT (ver morfologia na Fig. 44).

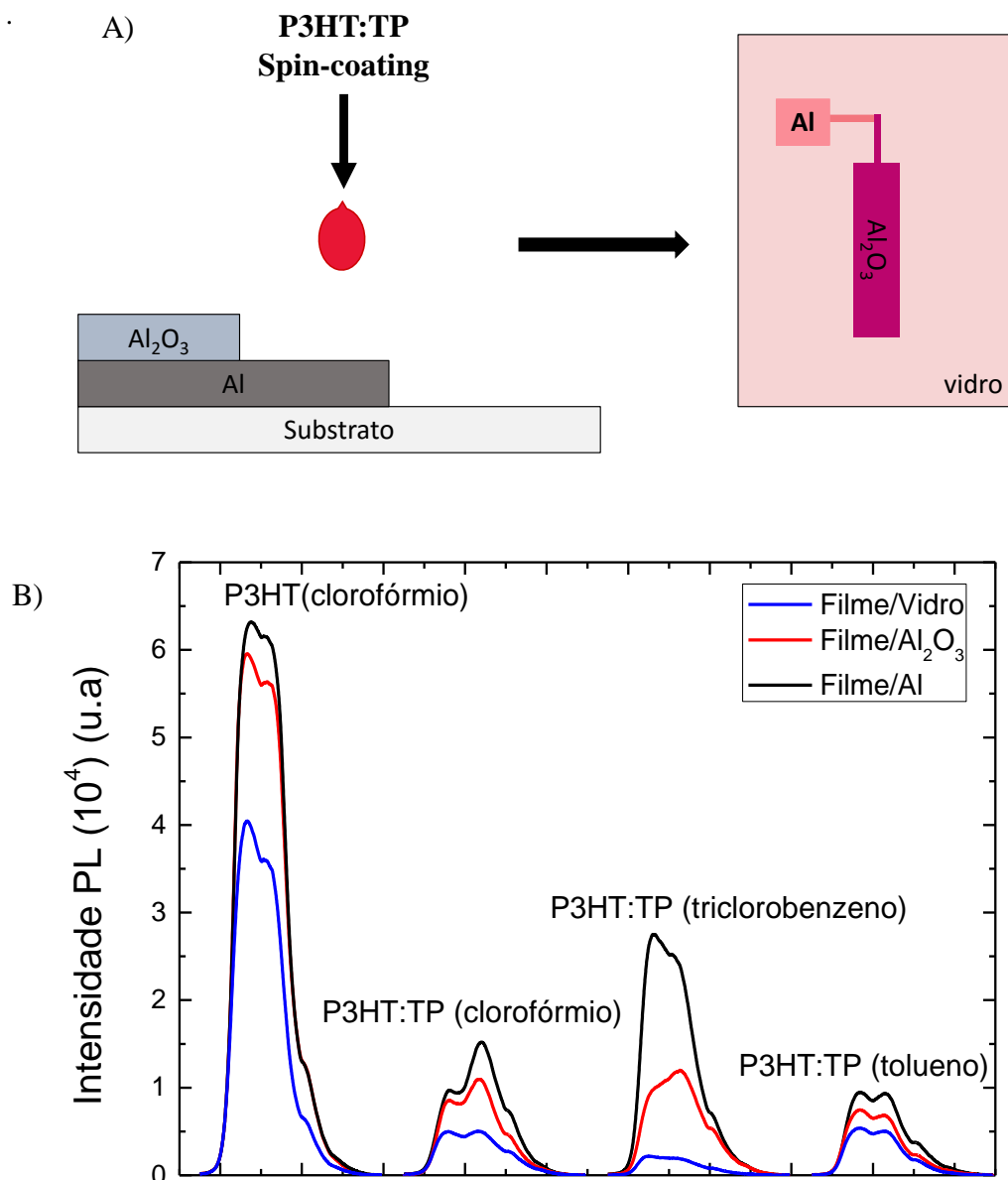


Figura 48: A) Diagrama ilustrativo das diferentes interfaces em uma mesma amostra. B) Espectro de fotoluminescência do P3HT puro e dos compósitos sobre as diferentes interfaces: vidro, Al_2O_3 e Al

Uma pequena variação na energia do *gap* do P3HT foi observada nos compósitos devido ao deslocamento do comprimento de onda dos máximos de emissão, conforme mostrado na Tabela 3. Essa variação, já discutida, está relacionada com a organização dos domínios lamelares do P3HT no compósito em função dos diferentes solventes.

Tabela 3: Valores aproximados do deslocamento do máximo de emissão e da energia do gap do P3HT nos compósitos em função da interface e do solvente.

Amostra Interface	P3HT puro	P3HT:TP (clorofórmio)	P3HT:TP (tolueno)	P3HT:TP (triclorobenzeno)
Al	674 nm (1,84 eV)	659 nm (1,88 eV)	612 nm (2,03 eV)	568 nm (2,18 eV)
Al ₂ O ₃	663 nm (1,87 eV)	660 nm (1,88 eV)	609 nm (2,04 eV)	569 nm (2,18 eV)
vidro	663 nm (1,87 eV)	655 nm (1,90 eV)	612 nm (2,03 eV)	568 nm (2,18 eV)

c) Tempo de Decaimento

As detecções para as medidas de tempo de decaimento foram realizadas nos picos de emissão de cada amostra, que no nosso caso é o P3HT. Na Fig. 49, temos o tempo de decaimento do P3HT puro e, na Fig. 50, do compósito preparado com triclorobenzeno.

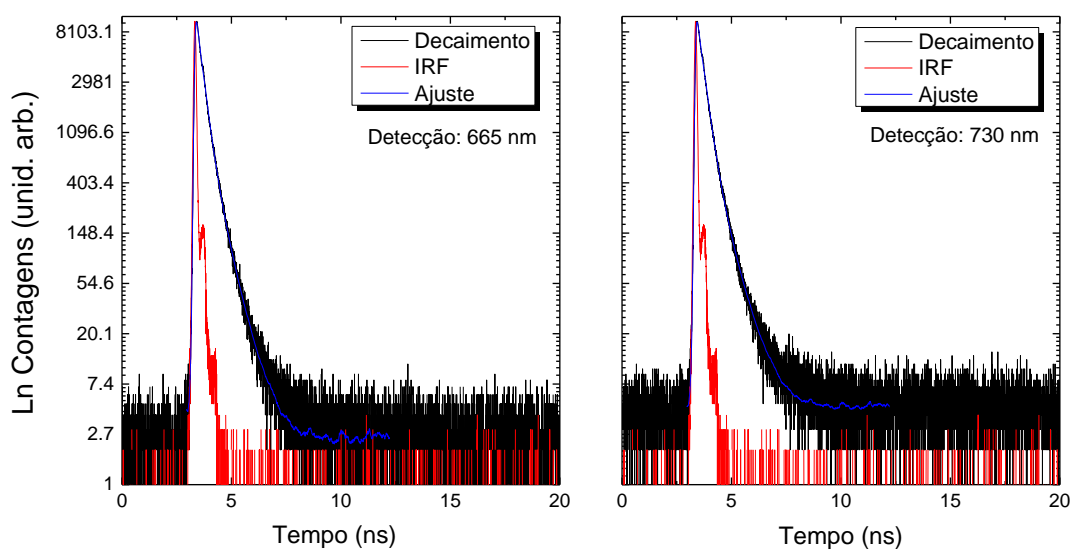


Figura 49: Tempo de decaimento do P3HT puro sobre o Al₂O₃.

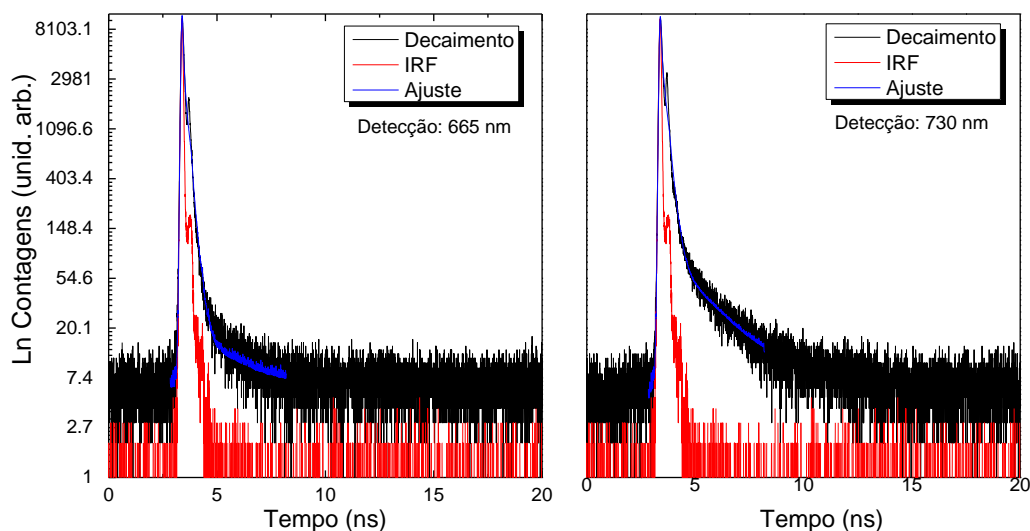


Figura 50: Tempo de decaimento do compósito P3HT:TP preparado com triclorobenzeno sobre o Al_2O_3 .

Observando os espectros, nota-se que a amostra de P3HT:TP (triclorobenzeno) apresenta componentes de tempo de decaimento mais longas quando comparadas as componentes de decaimento do P3HT puro e dos compósitos nos outros dois solventes (não mostrado). Os resultados obtidos para o P3HT puro e P3HT:TP com triclorobenzeno, ambos sobre o óxido, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores dos tempos de decaimento para o P3HT puro e o compósito P3HT:TP preparado com triclorobenzeno.

	Detecção	Componente	τ_i (ns)	$\Delta\tau_i$ (ns)	f_i (%)
P3HT puro	650 nm	1	0,15	0,01	68
		2	0,46	0,01	32
	730 nm	1	0,16	0,01	69
		2	0,50	0,01	31
P3HT:TP (triclorobenzeno)	650 nm	1	0,16	0,01	97
		2	1,95	0,97	3
	730 nm	1	0,19	0,01	88
		2	1,84	0,29	12

O compósito preparado com triclorobenzeno apresentou uma componente de decaimento rápida (160 ps), além de uma componente longa de decaimento (1840 ps), porém de baixa contribuição (12 %) (ver Tabela 3), que não está presente nos decaimentos das blendas com os outros dois solventes. A diminuição dos tempos de decaimento evidencia a transferência

de carga/energia proveniente do P3HT, indicando perda destas cargas para armadilhas de portadores ou outros tipos de recombinação. Estas características observadas exclusivamente na blenda com triclorobenzeno podem ser bastante interessantes para o uso em OFETs numa arquitetura *top gate-bottom contact*, de forma que a fase segregada de TP, material com maior mobilidade, contribua para maiores correntes de chaveamento e também pode ser interessante para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, diminuindo a possibilidade de recombinações dos portadores gerados.

3.2.3 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Nessa seção são apresentados os espectros Raman e FTIR do P3HT e TP puros e dos filmes do compósito P3HT:TP em diferentes solventes, visando a análise estrutural da mistura dos dois componentes.

a) *Espectroscopia Raman*

A ordenação molecular de semicondutores orgânicos pode ter efeitos significativos sobre suas propriedades eletrônicas, portanto, a compreensão dos modos vibracionais desses materiais é de suma importância, principalmente quando há a interação (mistura) entre dois componentes distintos. Para o estudo dos espectros Raman do compósito de P3HT:TP é necessário, primeiramente, conhecer os modos vibracionais de seus constituintes separadamente. Desse modo, na Fig. 51 apresentamos os espectros Raman de filmes de P3HT e do TP, ambos puro.

Na Fig. 51a temos o espectro Raman do filme de P3HT, no qual é possível observar uma banda larga de fluorescência para comprimentos de onda curtos e deslocamentos Raman nas regiões de baixa frequência entre 1200 – 1600 cm^{-1} [63]. A banda de fluorescência, por ser muito larga e ter uma intensidade alta, “mascara” os picos Raman do P3HT. Então, foi feita uma ampliação entre os números de onda 1100 e 1800 cm^{-1} , para melhor visualização dos picos (ver detalhe na Fig. 52). Através do gráfico ampliado, vemos que o principal pico no

espectro do P3HT ocorre em 1445 cm^{-1} , que está relacionado ao estiramento simétrico da ligação C=C. Além disso, temos um pico em 1381 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação C-C no anel tiofênico [64, 65]. Esses dois modos vibracionais, 1445 e 1381 cm^{-1} , são sensíveis a deslocalização π -elétron no P3HT [66].

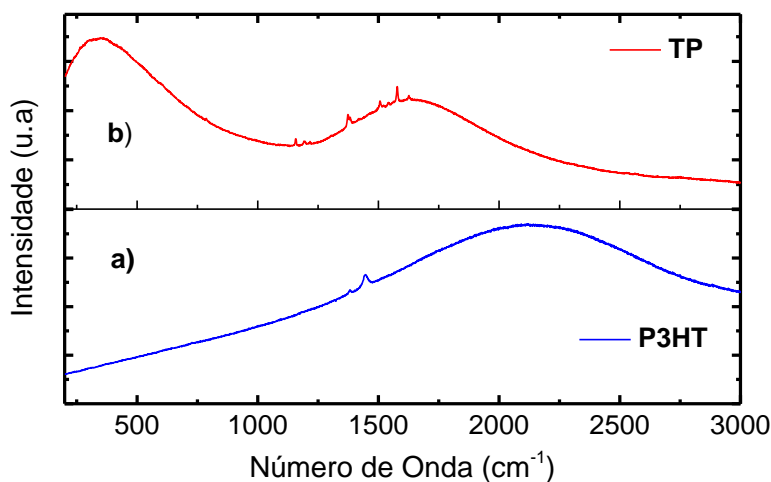


Figura 51: Espectros Raman do: a) P3HT e b) TP, ambos puros.

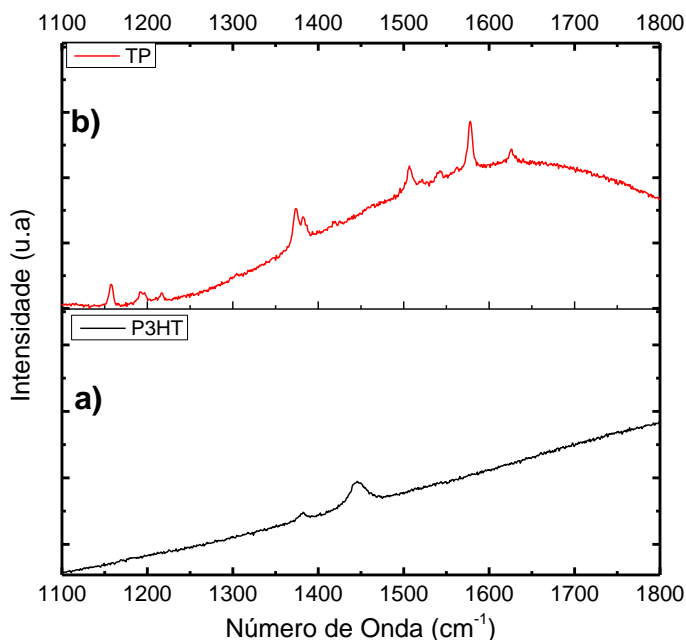


Figura 52: Espectros Raman entre 1100 e 1800 cm^{-1} do: a) P3HT e b) TP.

O espectro Raman do TP (ver Fig. 51b) apresentou duas bandas de fluorescência e vários modos vibracionais (ver detalhe na Fig. 52b). Observamos dois picos em 1157 e 1194 cm^{-1} que são atribuídos à deformação angular da ligação C-H, a partir do início e do fim,

respectivamente, da espinha dorsal da molécula de pentaceno [67]. Os picos em 1374 e 1574 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C-C, onde os átomos de carbono vibram ao longo do eixo curto e longo [68, 69], respectivamente, da espinha dorsal da molécula, conforme mostrado na Fig. 53.

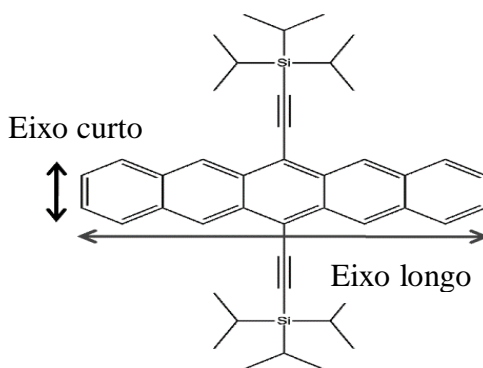


Figura 53: Estrutura química do TP com destaque para os eixos curto e longo.

Com relação aos espectros Raman do compósitos P3HT:TP para diferentes solventes (clorofórmio, tolueno e triclorobenzeno) (Fig. 54) observa-se que prevalece a banda de fluorescência do TP e mantém-se os picos característicos dos seus constituintes, o que confirma que os dois materiais estão de fato misturados mas sem nenhuma nova ligação ou mudanças espectrais significativas (deslocamento de bandas, alteração na intensidade relativa), o que caracteriza apenas uma interação física. Além disso, verificamos que os solventes não alteram a estrutura química do P3HT e do TP.

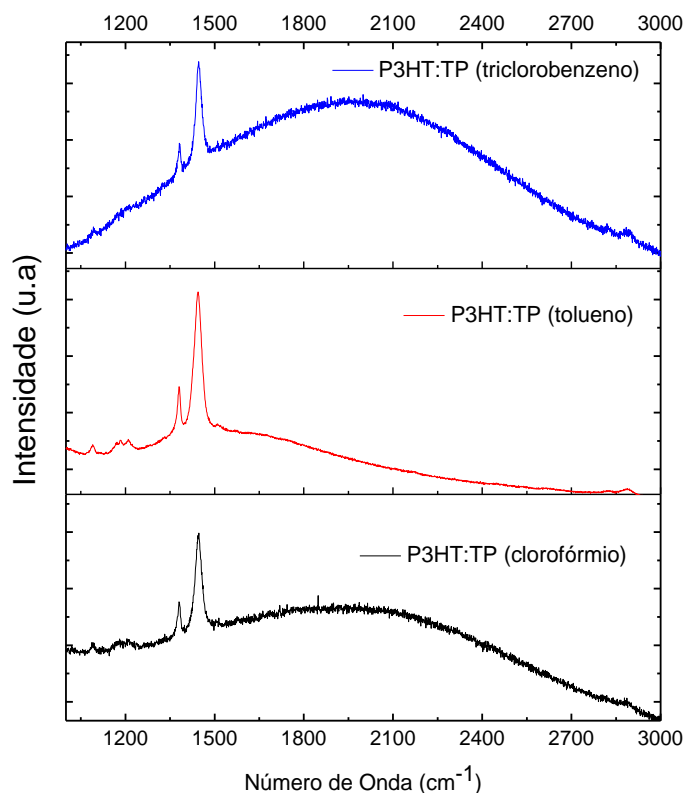


Figura 54: Espectros Raman para os compósitos preparados com diferentes solventes.

A análise por espectroscopia Raman dos compósitos P3HT:TP também foi feita em duas regiões diferentes, uma sobre o aglomerado e a outra sobre a região mais lisa, conforme é apresentado na Fig. 55. Esse estudo foi feito com o objetivo de analisar como os materiais, apesar da formação de aglomerados, estão distribuídos ao longo do filme. Os resultados dos dois espectros é praticamente o mesmo (independe do tipo de solvente) e isso evidencia a existência dos dois materiais em ambas regiões.

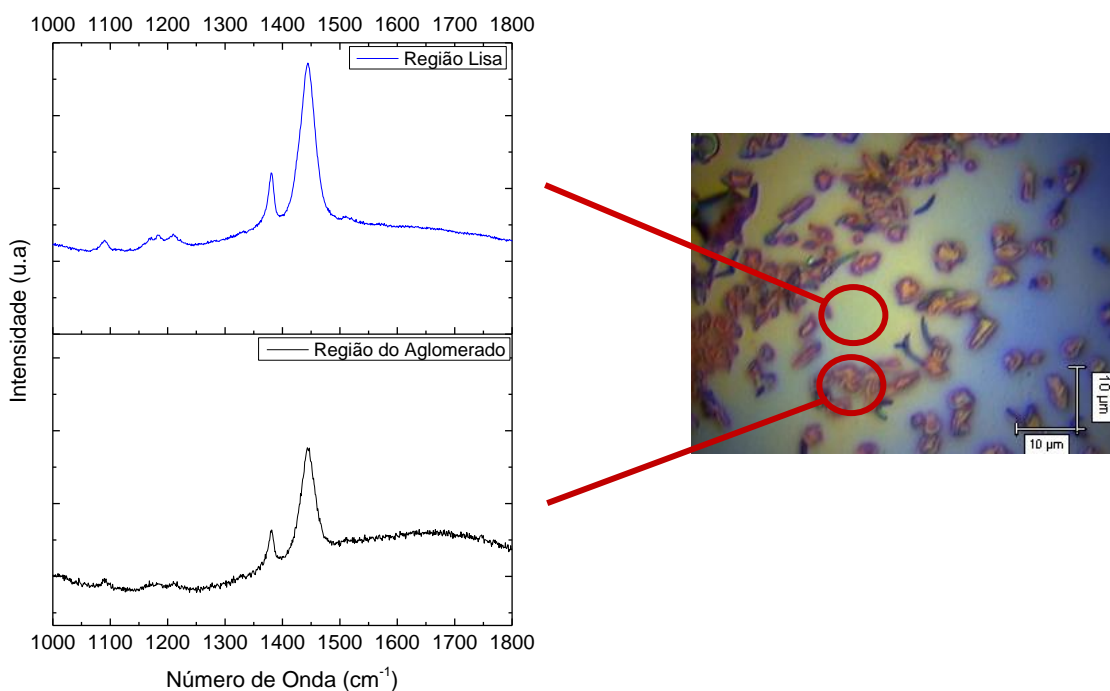


Figura 55: Espectros Raman do compósito P3HT:TP (tolueno) da região: a) lisa e b) sobre o aglomerado.

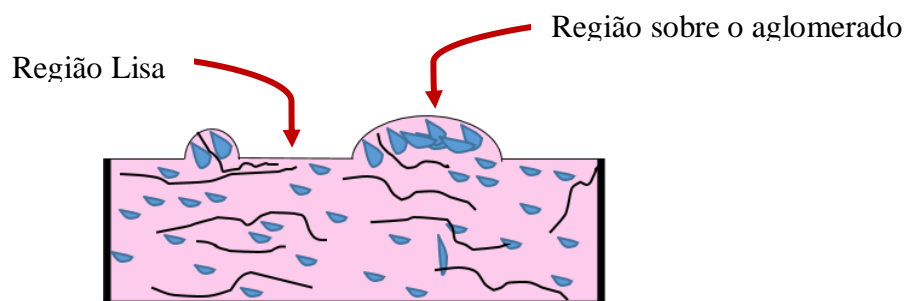


Figura 56: Ilustração da possível distribuição do P3HT e do TP em diferentes regiões.

Como os espectros em regiões com morfologias diferentes foram aproximadamente os mesmos, então, acreditamos que o TP possa estar também distribuído no volume da matriz polimérica do P3HT, como ilustrado na Fig 56, que representa um corte transversal do filme. Essa afirmação é baseada em uma avaliação qualitativa e minuciosa dos espectros, onde se conclui que a quantidade de TP é maior na região do agregado, embora esteja

presente nas diferentes regiões. Essa distribuição dos dois materiais permite compreender a equivalência dos dois espectros em regiões tão diferentes.

b) Espectroscopia FTIR

Na Fig. 57 são apresentados os espectros FTIR do compósito P3HT:TP e dos filmes de P3HT e TP puros. A espectroscopia FTIR foi realizada como complemento da análise dos espectros Raman.

Na Fig. 57a temos o espectro FTIR do P3HT, onde o pico a 725 cm^{-1} corresponde a absorção característica do átomo de S no anel tiofênico, enquanto que o pico em 820 cm^{-1} é atribuído à deformação angular da ligação C-H. O pico em 1375 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação CH_2 . Os picos que aparecem em 1454 e 1510 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, das ligações C=C. Os picos de absorção em 2850 - 2952 e 3047 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C-H no anel tiofênico da molécula de P3HT [70].

O espectro FTIR do TP é mostrado na Fig. 57b. O pico em 733 cm^{-1} corresponde a deformação angular da ligação C-H₃. Os picos 996 - 1170 cm^{-1} podem ser atribuídos à deformação angular da ligação C-H, no início e no fim da espinha dorsal da molécula. Em 1374 cm^{-1} temos um pico atribuído ao estiramento da ligação C-C, enquanto que em 1457 cm^{-1} temos o estiramento simétrico da ligação C=C.

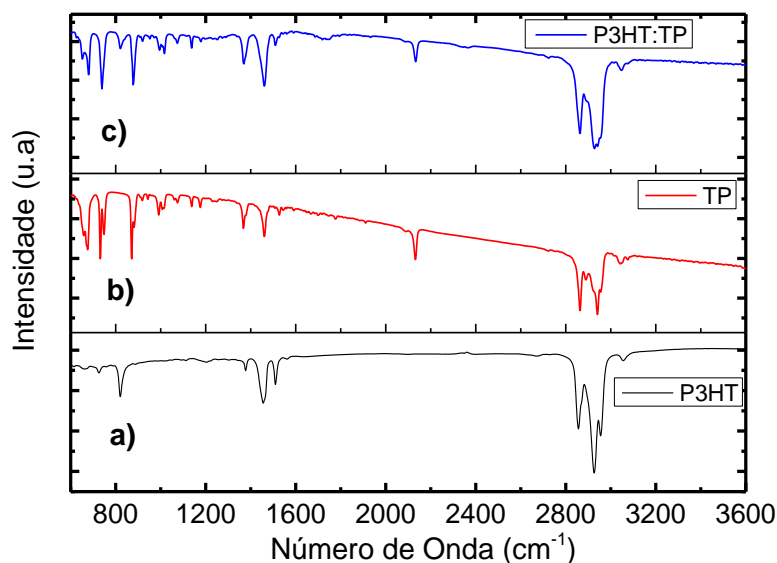


Figura 57: Espectros FTIR para: a) P3HT, b) TP e c) compósito P3HT:TP.

O espectro FTIR para o compósito P3HT:TP (Fig. 57c) corresponde a soma dos espectros dos materiais separados, e independe do tipo de solvente. Logo, conclui-se que a interação entre o P3HT e TP é apenas física, sem modificações em suas respectivas ligações.

3.2.4. CARACTERIZAÇÕES ELÉTRICAS

A seguir são apresentadas as caracterizações elétricas para o P3HT:TP preparados com clorofórmio, tolueno e triclorobenzeno, respectivamente, com rotação constante de 1000 rpm. A descrição para a caracterização no modo transistor é análoga à apresentada na Seção 3.1.2.

As curvas de saída e transferência para P3HT:TP preparados com clorofórmio e tolueno (ver Fig. 58 e 59) são parecidas com as obtidas na ETAPA 1. A fuga de corrente pelo dielétrico também é característico para essas curvas e a corrente entre fonte e dreno é da ordem de nanoampère (nA), devido a fatores já discutido. Ambas as curvas de saída, para o compósito preparado com clorofórmio e tolueno (ver Fig. 58a e 59a), apresentam boa saturação em baixas voltagens. Utilizando as curvas de transferência (Fig. 58b e 59b), calculamos mobilidade de

$1,03 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $1,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, voltagem limiar de $-2,6 \text{ V}$ e $-3,4 \text{ V}$ e a razão da corrente entre estado ligado e desligado (I_{on}/I_{off}) na ordem de 10^3 , para transistores com clorofórmio e tolueno, respectivamente.

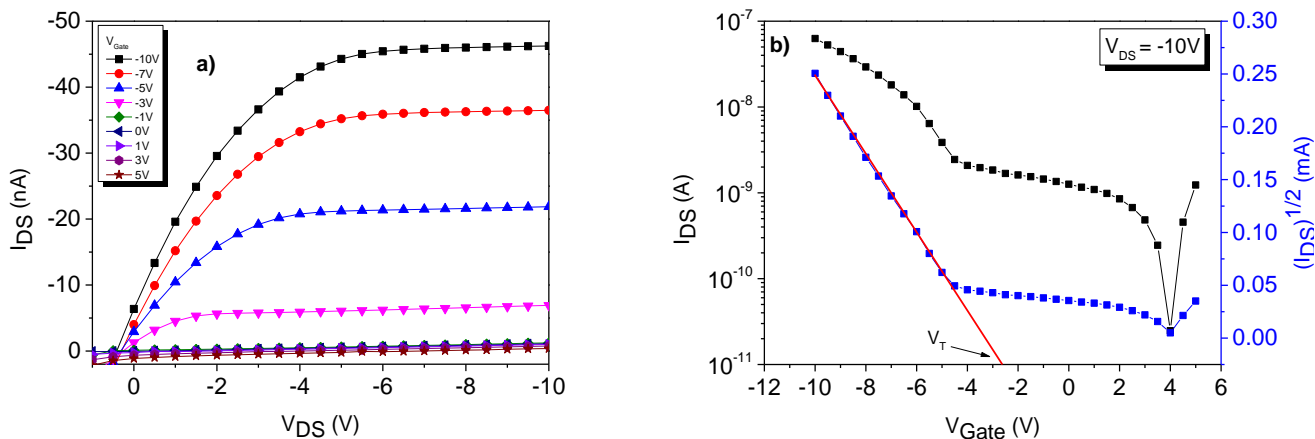


Figura 58: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de P3HT:TP preparado com clorofórmio.

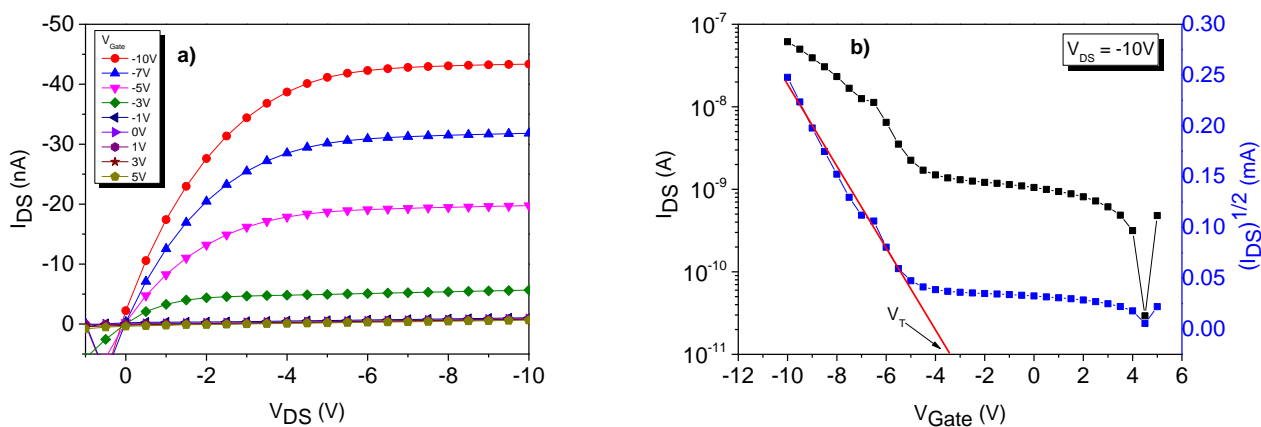


Figura 59: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de P3HT:TP preparado com tolueno.

Para o compósito preparado com triclorobenzeno observamos, na curva de saída, um acréscimo na corrente em comparação com o compósito de clorofórmio e tolueno (3x maior), conforme Fig. 60a. Esse fator se deve à melhor organização do TP quando se utiliza solventes menos voláteis. Não observamos uma completa saturação na corrente, pois para isso,

seria necessário um maior valor de tensão entre fonte e dreno, e o mesmo ocorre para a curva de transferência, sendo necessário, nesse caso, maiores valores de tensão no *gate*.

Através da curva de transferência (Fig. 60b) calculamos mobilidade de $5,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, voltagem limiar de $-7,2\text{V}$ e a razão da corrente entre estado ligado e desligado (I_{on}/I_{off}) na ordem de 10^1 . Como a curva de I_{DS} versus V_G parece não estar completa acreditamos que a I_{on}/I_{off} seja maior, semelhante aos anteriores.

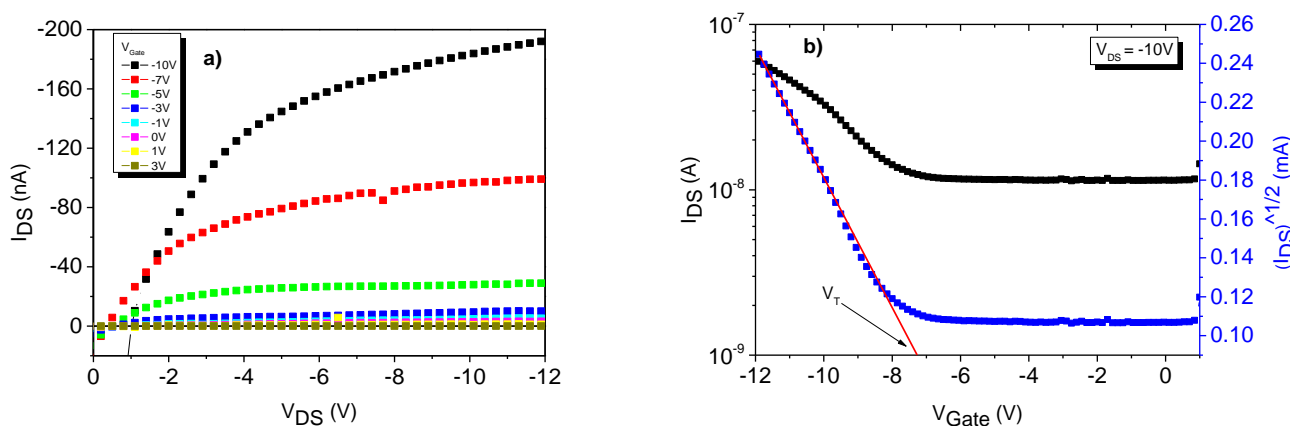


Figura 60: a) Curvas de saída e b) curvas de transferência para transistores de P3HT:TP preparado com triclorobenzeno.

Os resultados dos parâmetros para os transistores de P3HT:TP em função da variação do solvente são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Principais parâmetros para os transistores de P3HT:TP preparados com clorofórmio, tolueno e triclorobenzeno.

	V_T (V)	I_{on}/I_{off}	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
P3HT:TP (clorofórmio)	-2,6	10^3	$1,0 \times 10^{-3}$
P3HT:TP (tolueno)	-3,4	10^3	$1,9 \times 10^{-3}$
P3HT:TP (triclorobenzeno)	-7,2	10^1	$5,0 \times 10^{-3}$

Em síntese, podemos afirmar que o estudo da influência da volatilidade do solvente no compósito é de suma importância para a análise da cinética de cristalização e organização do filme, pois isso influencia drasticamente no desempenho final, como por exemplo na aplicação em dispositivos.

4. CONCLUSÕES

As análises morfológicas nos permitem concluir que a matriz polimérica do P3HT inibe o crescimento de cristais de TP. No entanto, ocorre a separação de fase entre os constituintes, resultando na formação de aglomerados cristalinos que são muito menores que no TP puro. A maioria desses aglomerados segregam verticalmente (para a superfície superior), mas medidas de espectroscopia confirmam que uma quantidade considerável também está dispersa no volume da matriz polimérica.

O tamanho, a forma e a quantidade de aglomerados de TP dependem da cinética de deposição, do solvente utilizado e das características da superfície em que é depositado. Por exemplo, as características morfológicas de compósitos preparados com clorofórmio, tolueno e triclorobenzeno, depositados em diferentes rotações, se mostraram distintas.

Pequenas quantidades de TP na matriz polimérica do P3HT causaram uma diminuição da mobilidade de cargas. Compósitos com proporções superiores a 50% de TP não formaram filmes com boas características, pois o volume da matriz polimérica não é suficiente para conter o crescimento cristalográfico e, além disso, devido à rotação do *spin coating*, ocorre a quebra das lamelas cristalinas e a expulsão do TP em função da baixa aderência à superfície. O compósito 50P3HT:50TP preparado com triclorobenzeno apresentou os melhores resultados morfológicos, pois possui maior concentração de aglomerados na superfície, muito próximos da condição de percolação. Esta morfologia é interessante para transistores, mas como a condução ocorre na interface do semicondutor com o isolante, para obter melhor resultado, deveria ser usado uma arquitetura *top gate*, e não *bottom gate*, como a usada nesta dissertação.

De acordo com as caracterizações ópticas, observamos que a diferença de volatilidade dos solventes influencia na organização dos domínios lamelares dos filmes. Os transistores preparados com o compósito 50P3HT:50TP depositado sobre Al₂O₃ tratado com HMDS apresentaram boas características evidenciadas pelas curvas de saída e transferência,

onde observa-se razão I_{on}/I_{off} de 10^3 , baixas voltagens de operação ($< 10V$), mobilidades da ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, voltagem limiar de chaveamento de $\sim 3V$ e baixa dispersão devido à corrente de fuga.

As características elétricas, morfológicas e ópticas dos compósitos 50P3HT:50TP evidenciam o seu potencial para aplicação em dispositivos. Observamos um decréscimo (*quenching*) da fotoluminescência em função da adição do TP no P3HT, o que associado à morfologia de fases distintas de dimensões nanométricas, possibilita o potencial para aplicações em células solares de heterojunção.

REFERÊNCIAS

- 1 MCGINNESS, J.; CORRY, P.; PROCTOR, P. *Amorphous semiconductor switching in melanins*. Science, v. 183, 853-854, 1974.
- 2 FORREST, S. R. *The path to ubiquitous and low cost organic electronic appliances on plastic*, Nature, vol. 428, 911-918, 2004.
- 3 KJELLANDER, B.K. C.; SMAAL, W. T. T.; MYNY, K.; GENOE, J.; DEHAENE, W.; HEREMANS, P.; GELINCK, G. H. *Optimized circuit design for flexible 8-bi3t RFID transponders with active layer of ink-jet printed small molecule semiconductors*, Organic Electronics, vol. 14, 768-774, ELSEVIER, 2013.
- 4 TSAO, H. N. *et al.* *The influence of morphology on high-performance polymer field-effect transistors*, Advanced Materials, v. 21, 209-212, 2009.
- 5 HOROWITZ, G. *Organic thin film transistors: from theory to real devices*, Journal Materials Research, v. 19, 1946-1962, 2004.
- 6 JURCHESCU, O. D.; BAAS, J.; PALSTRA, T. T. M. *Effect of impurities on the mobility of single crystal pentaceno*, Applied Physics Letters, vol. 84, 3061, 2004.
- 7 PARK, S. K. *et al.* *High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentaceno organic thin film transistors*, Applied Physics Letters, v. 91, 063514, 2007.
- 8 YADAV, P. *et al.* *Catalyst free novel synthesis of graphene and its application in high current OFET and phototransistor based on P3HT/G composite*, The Royal Soc. Chemistry, v. 03, 18049-18054, 2013.
- 9 ZHANG, L. *et al.* *Triisopropylsilylethynyl-functionalized graphene-like fragment semiconductors: synthesis, crystal packing, and density functional theory calculations*, Chem. Eur. Journal, v. 19, 17907-17916, 2013.
- 10 BARDEEN, J.; BRATTAIN, W. H. *The transistor, a semi-conductor triode*, Physical Review, v. 74, 230, 1948.
- 11 ATALLA, M. M. *et al.* *Stabilization of Silicon Surfaces by Thermally Grown Oxides*, Bell System Technical Journal, v. 38, 749-783, 1959.
- 12 KAHNG, D. *Electric Field Controlled Semiconductor Device*, U. S. Patent No. 3,102,230 (Filed 31 May 31, 1960, issued August 27, 1963).
- 13 WANLASS, F. M.; SAH, C.T. *Nanowatt Logic Using Field-Effect Metal-Oxide Semiconductor Triodes*, International Solid State Circuits Conference Digest of Technical Papers, 32-33, 1963.
- 14 WANLASS, F. M. *Low Stand-By Power Complementary Field Effect Circuitry*, U. S. Patent 3,356,858 (Filed June 18, 1963. Issued December 5, 1967).
- 15 AHRONS, R.; MITCHELL, M.; BURNS, J. *MOS micropower complementary transistor logic*, IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers, v. VIII, 80-81, 1965.
- 16 HUNG, L.; CHEN, C. *Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices*, Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 39 143-222, 2002

-
- 17 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 578-580, 1977.
- 18 HEEGER, A. J. Semiconducting polymers: the Third Generation, Chem. Soc. Rev., v. 39, 2354-2371, 2010.
- 19 HUNG, L.; CHEN, C. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, Materials Science and Engineering: R. Reports, v. 39, 143-222, 2002.
- 20 BUNDGAARD, E.; KBRES, F. *Low band gap polymers for organic photovoltaics*, Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 91, 954-985, 2007.
- 21 KLAUK H., *Organic thin-film transistors*, Chem. Soc. Rev., 39, 2643–2666, 2010.
- 22 TZAMALIS G.; LEMAUR V.; KARLSSON, F.; HOLTZ, PO.; ANDERSSON, M.; CRISPIN, X.; CORNIL, J.; BERGGREN, M. *Fluorescence light emission at 1 eV from a conjugated polymer*, Chem. Phys. Lett., v. 489, 92–95, 2010.
- 23 JURCHESCU, O. D.; BAAS, J.; PALSTRA, T. T. M. *Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene*, Appl. Phys. Lett., v. 84, 3061, 2004.
- 24 WARTA, W.; KAR, N. *Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities*, Phys. Rev. B, v. 32, 1172, 1985.
- 25 POPE, M.; SWENBERG, C. E. *Electronic process in organic crystals and polymers*. Clarendon press, 2 ed., Oxford Press, 1999.
- 26 DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. *Polímeros semicondutores*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2012.
- 27 BIANCHI, R. F. *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 28 BRABEC, C.; DYAKONOV, V.; PARISI, J.; SARICIFTCI, N. S. *Organic Photovoltaics: concepts and realization*, Springer Verlag, 2003.
- 29 BREDÁS L.; STREET, G. B. *Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers*, Acc. Chem. Res., 18, 309-315 1985.
- 30 TSUMURA, A.; KOEZUKA, H.; ANDO, T. *Macromolecular electronic device: Field-effect Transistor with a polythiophene thin film*, Appl. Phys. Lett., v. 49, 1210-1212, 1986.
- 31 ASSADI, A.; SVENSSON, C.; WILLANDER, M.; INGANAS, O. *Field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)*, Appl. Phys. Lett., v. 53, 195, 1988.

-
- 32 CHEN, T. –A.; WU, X.; RIEKE, R. D. *Regiocontrolled synthesis of poly(3-alkylthiophenes) mediated by rieke zinc: their characterization and solid-state properties*, Journal of the American Chemical Society, v. 117, 233-244, 1995.
- 33 BAO, Z.; DODABALAPUR. A.; LOVINGER, A. J. *Soluble and procesable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility*, Applied Physics Letters. v. 69, 4108, 1996.
- 34 MACIEL, A. C. *Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistors de filmes finos orgânicos*, Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.
- 35 MAJEWSKI, L. A; *Alternative Gate Insulators for Organic Field-Effect Transistors*, Thesis (Doctor of Philosophy in the subject of Physics) - University of Sheffield, 2005.
- 36 CHABINYC, M. L.; TONEY, M.F.; KLINE, R. J.; MCCULLOCH, I; HEENEY, M. *X-ray Scattering Study of Thin Films of Poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)*, Journal Am. Chemistry Society, v. 129, 3226-3237, 2007.
- 37 RIVNAY, J.; STEYRLEUTHNER, R.; JIMISON, L. H.; CASADEI, A.; CHEN, Z. H; TONEY, M. F.; FACCHETTI, A.; NEHER, D.; SALLES, A. *Drastic Control of Texture in a High Performance n-Type Polymeric Semiconductor and Implications for Charge Transport*, Macromolecules, v. 44, 5346-5255, 2011.
- 38 ONG, B. S.; WU, Y.; LIU, P.; GARDNER, S. *High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors*, J. Am. Chem. Soc., v. 126, 3378-3379, 2004.
- 39 KLINE, R. J.; *et al.*, *Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight*, Macromolecules, v. 38, 3312-3319, 2005.
- 40 JIMISON, L. H., *et al.*, *Charge-Transport Anisotropy Due to Grain Boundaries in Directionally Crystallized Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene)*, Adv. Mater., v. 21, 1568-1572, 2009.
- 41 RIVNAY, J.; MANNSFELD, S. C. B.; MILLER, C. E.; SALLES, A.; TONEY, M. F. *Quantitative determination of organic semiconductor microstructure from the molecular to device scale*, Chemical Reviews, v. 112, 5488-5519, 2012.
- 42 LEE, M. W.; RYU, G. S.; LEE, Y. U.; PEARSON, C.; PETTY, M. C.; SONG, C. K. *Control of droplet morphology for inkjet-printed TIPS-pentacene transistors*, Microelectronic Engineering, vol. 94, 1-4, 2012.
- 43 MADEC, M-B.; SMITH, P. J.; MALANDRAKI, A.; WANG, N.; KORVINK, J. G.; YEATES, S. G. *Enhanced reproducibility of inkjet organic thin film transistors based on solution processable polymer-small molecule blends*, Journal of Materials Chemistry, vol. 20, 9155-9160, 2010.
- 44 AKKERMAN, H. B.; LI, H.; BAO, Z., *TIPS-pentacene crystalline thin film growth*, Organic Electronics, v. 13, 2056-2062, 2012.

-
- 45 KEUM, C. M.; KWON, J. H.; LEE, S. D.; BAE, J. H. *Control of the molecular order and cracks of the 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacene on a polymeric insulator by anisotropic solvent drying*, Solid-State Electronics, v. 89, 189-193, 2013.
- 46 CHO, S. Y.; KO, J. M.; JUNG, J. Y.; LEE, J. Y.; CHOI, D. H.; LEE, C. *High-performance organic thin film transistors based on inkjet-printed polymer/TIPS pentacene blends*, Organic Electronics, v. 13, 1329-1339, 2012.
- 47 PARK, J. H.; LIM, H.; CHEONG, H.; LEE, K. M.; SOHN, H. C.; LEE, G.; IM, S. *Anisotropic mobility of small molecule-polymer blend channel in organic transistor: characterization of channel materials and orientation*, Organic Electronics, v. 13, 1250-1254, 2012.
- 48 HE, Z.; CHEN, J.; KEUM, J. K.; SZULCZEWSKI, G.; LI, D. *Improving performance of TIPS pentacene-based organic thin film transistors with small-molecule additives*, Organic Electronics, v. 15, 150-155, 2014.
- 49 FREDRICKSON, G. H.; LIU, A. J.; BATES, F. S. *Entropic Corrections to the Flory-Huggins Theory of Polymer Blends: Architectural and Conformational Effects*, Macromolecules, v. 27, 2503-2511, 1994.
- 50 KREVELEN, D. W. VAN.; KLAAS, T. N. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier Ltd, Oxford, 2009.
- 51 BJORSTROM, C.M.; MAGNUSSON, K.O.; MOONS, E. *Control of phase separation in blends of polyfluorene (co)polymers and the C60-derivative PCBM*. Synth. Met. v. 152, 109–112, 2005.
- 52 TON-THAT, C.; SHARD, A.G.; TEARE, D.O.H.; BRADLEY, R.H. *XPS and AFM surface studies of solvent-cast PS/PMMA blends*, Polymer, v.42, 1121-1129, 2001.
- 53 SMITH, J.; et al, *Solution-processed organic transistors based on semiconducting blends*, Journal of Materials Chemistry, v. 20, 2562-2574, 2010.
- 54 MAUSOURI, S.; MIR, L. E.; GHAMDI, A. A. A.; HARTOMY, O. A. A.; SAID, S. A. F. A.; YAKUPHANOGLU, F. *Characterization and modeling of TIPS-pentacene-poly(3-hexyl)thiophene blend organic thin film transistor*, Synthetic Metals, 185-158, 2013.
- 55 HOROWITZ, G. *Organic field-effect transistors*, Adv. Mat. v. 10, 365-377, 1998
- 56 PARK, M.; MIN, Y.; LEE, Y.-J.; JEONG, U. *Growth of long Triisopropylsilylethynyl Pentacene (TIPS-PEN) nanofibrils in a polymer thin film during spin coating*, Macromolecules Rapid Commun., v. 35, 655-660, 2014.
- 57 BROWN, B. A.; VERES, J.; ANEMIAN, R. M.; WILLIAMS, R. T.; OGIER, S. D.; LEEMING, S. W. *Wo Patent 2005055248*, 2005.
- 58 LIM, J. A. *Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Based on Semiconductor Nanowires Embedded in Insulating Polymers*, Adv. Func. Materials, v. 20, 1-6, 2010.
- 59 STREET, R. A.; NORTHRUP, J. E.; SALLES, A. *Transport in polycrystalline polymer thin-film transistors*, Physical Review B, v. 71, 165202, 2005.
- 60 PIRIS, J. et al, *Photogeneration and Ultrafast Dynamics of Excitons and Charges in P3HT/PCBM Blends*, J. Phys. Chem. C, v. 113, 32, 2009.

-
- 61 NISMY, N. A.; JAYAWARDENA, K. D. G. I.; ADIKAARI, A. A. D. T.; SILVA, S. R. P. *Photoluminescence Quenching in Carbon Nanotube-Polymer/Fullerene Films: Carbon Nanotubes as Exciton Dissociation Centres in Organic Photovoltaics*, *Adv. Mater.*, v. 23, 3796–3800, 2011,
- 62 JUNG, Y. S. et al, *Differentially pumped spray deposition as a rapid screening tool for organic and perovskite solar cells*, *Scientific Reports, Nature*, 6, 20357, 2016.
- 63 TSOI, W. C.; et al, *The nature of In-plane skeleton Raman modes of P3HT and their correlation to the degree of molecular order in P3HT:PCBM blend thin films*, *Journal Am. Chem. Soc.*, v. 133, 9834-9843, 2011.
- 64 WANG, X.; ZHANG, D.; BRAUN, K.; EGELHAAF, H. J.; BRABEC, C. J.; MEIXNER, A. J. *High resolution spectroscopic mapping of the chemical contrast from nanometer domains in P3HT:PCBM organic blend films for solar-cell applications*, *Adv. Func. Materials*, v. 20, 492-499, 2010.
- 65 BARBA, M. S.; SALVADOR, M.; KULKARNI, A.; GINGER, D. S.; KELLEY, A. M. *Plasmonic enhancement of Raman scattering from the organic solar cell material P3HT/PCBM by triangular silver nanoprisms*, *The Journal Physical Chemistry*, v. 115, 20788-20794, 2011.
- 66 FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press: San Diego, CA, 1994.
- 67 JENTZSCH, T.; JUEPNER, H. J.; BRZEZINKA, K. W.; LAU, A. *Efficiency of Optical Second Harmonic Generation from Pentacene Films of Different Morphology and Structure*, *Thin Solid Films* v. 315, 273–280, 1998.
- 68 JAMES, D. T.; et al, *Thin-Film Morphology of Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Using Polarized Raman Spectroscopy: Effect of Blending TIPS-Pentacene with Insulating Polymer*, *Amer. Chem. Soc.*, v. 5, 9824–9835, 2011.
- 69 BRILLANTE, A.; DELLA VALLE, R. G.; FARINA, L.; GIRLANDO, A.; MASINO, M.; VENUTI, E. *Raman Phonon Spectra of Pentacene Polymorphs*, *Chem. Phys. Lett.* v. 357, 32–36, 2002.
- 70 YUE, G. T.; et al, *Flexible dye-sensitized solar cell based on PCBM/P3HT heterojunction*, *Chinese Science Bulletin*, v. 56, 325-330, 2011.