

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Transistores Orgânicos de Efeito de Campo

Gabriel Volkweis Leite

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Porto Alegre, 27 de maio de 2019

Agradecimentos

Ao CNPQ pelo financiamento das pesquisas realizadas durante o doutorado.

Ao professor Henri Ivanov Boudinov, pela orientação.

Aos colegas de laboratório, pelas trocas de ideias.

Ao professor Ivo A. Hümmelgen (*in memoriam*), pelas contribuições, incluindo o fornecimento do P3HT 100 %rr.

Aos membros da banca, pelas sugestões para o aprimoramento do texto.

A minha esposa e meu filho, pelo carinho.

Aos meus pais e meu irmão, pelo incentivo.

Resumo

Neste trabalho, desenvolveu-se a tecnologia de fabricação de transistores orgânicos de efeito de campo utilizando-se as técnicas de fotolitografia e plasma de oxigênio. Foram produzidos transistores com boas características: alta reprodutibilidade, ótima estabilidade ambiental, altas mobilidades, altas correntes, baixas tensões de operação e baixas resistências de contato, se comparados com os obtidos na literatura.

Observou-se a degradação devido ao transporte de cargas. Quanto mais cargas atravessam o canal do transistor, maior é a degradação. Foi mostrado que esta degradação é dependente do grau de regiorregularidade. Quanto maior é a regiorregularidade, menor é a degradação.

Mostramos que os contatos de fonte e dreno podem ser compostos por Ni, sendo este uma excelente alternativa ao metal mais utilizado, o Au. Medimos a resistência de contato na fonte e no dreno utilizando o Ni e encontramos valores que estão próximos aos melhores reportados na literatura. Obtivemos valores de mobilidade independentes da resistência de contato, mostrando que ambas variam de acordo com o efeito de campo.

Fabricamos transistores com Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) sem defeitos de regiorregularidade, obtendo transistores com mais altas correntes, devido ao aumento da cristalinidade dos filmes e da melhora da estabilidade de operação dos dispositivos.

Palavras Chave: OFET, P3HT, Fotolitografia, Plasma Etching, Estabilidade Operacional, Resistência de Contato

Abstract

In this work, the technology of organic field-effect transistors was developed using the techniques of photolithography and oxygen plasma. Transistors with good characteristics were produced: high reproducibility, excellent environmental stability, high mobility, high currents, low operating voltages and low contact resistance, in comparison with the other ones obtained elsewhere.

The degradation was observed due to the transport of charges. The more charges through the transistor channel, the greater the degradation. It has been shown that this degradation is dependent on the degree of regioregularity. The greater the regioregularity, the lower the degradation.

We have shown that the source and drain contacts can be composed of Ni, this being an excellent alternative to the most used metal, Au. We measured the contact resistance at the source and the drain using Ni, and found values that are close to the best reported in the literature. We obtained mobility values independent of the contact resistance, showing that both vary according to the field effect.

We produced transistors with Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) without defects of regioregularity, obtaining transistors with high currents, due to the increase of crystallinity of the films and the improvement of the stability of operation of the devices.

Keywords: OFET, P3HT, Photolithography, Plasma Etching, Operational Stability, Contact Resistance

Lista de Tabelas

2.1	Viscosidades de soluções de PVA em função do peso molecular M_W para 4 diferentes grades comerciais [1].	32
2.2	Variações de diversas propriedades do PVA em função do peso molecular e do grau de hidrólise [2].	33
2.3	Grade do PVA utilizado na otimização.	34
3.1	Relação de amostras de filmes finos de P3HT.	39
4.1	Parâmetros encontrados para os OFETs.	62
4.2	Parâmetros encontrados para os OFETs nos dois conjuntos de medidas.	68
5.1	Metais utilizados como eletrodos para fonte e dreno em transistores de P3HT [3, 4, 5].	76
5.2	Tensões de limiar e mobilidades efetivas obtidas no regime linear com $V_{DS} = -2$ V.	80
6.1	Mobilidade (μ), Tensão de Limiar (V_{Th}) e Máxima Corrente no Dreno (I_{Max}) para transistores com comprimento de canal de $5 \mu\text{m}$	98
6.2	Espessura e rugosidade dos filmes de P3HT, obtidos a partir das medidas de XRR.	102

Lista de Figuras

1.1	Em a), protótipo do “Readius E-reader” da PolymerVision. Em b), protótipos de telas flexíveis produzidas pela Samsung [6].	2
1.2	Fotografia de uma etiqueta para prevenção a roubo. Podemos ver claramente a antena em forma de bobina [6].	3
2.1	À esquerda, as ligações σ e π do eteno, que é o exemplo do mais simples sistema π conjugado eletrônico. À direita, são mostrados os níveis de energia de uma molécula π conjugada. A menor excitação eletrônica ocorre entre o orbital π ligante e o orbital π^* antiligante (adaptado de [7]).	8
2.2	Estruturas moleculares de alguns semicondutores orgânicos: PPV: poly(p-phenylenevinylene), PFO: polyfluorene, P3AT: poly(3-alkylthiophene), Alq ₃ : tris(8-hydroxyquinoline)aluminium, fullerene C ₆₀ , CuPc: Cu-phthalocyanine, pentacene [7].	9

2.3	A diferença energética entre um estado excitado situado em uma molécula (frequentemente chamado exciton de Frenkel) e um par de cargas positiva e negativa não correlacionados, situados em diferentes moléculas distantes, define a energia de ligação do exciton. Uma simples estimativa, através da energia Coulombiana de um par elétron-lacuna localizado a uma distância de 10 Å em um meio com uma constante dielétrica de 3, resulta em um valor de, aproximadamente, 0,5 eV para a energia de ligação do exciton [7]. . . .	11
2.4	Comparação entre as diferentes estruturas de bandas em semicondutores orgânicos (adaptado de [7]). LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) são os níveis equivalentes de energia quando as moléculas estão em fase gasosa.	12
2.5	Princípio do modelo MTR. Adaptado de [8].	14
2.6	Quatro possibilidades de configurações tríades de monômeros 3-alquiltiofenos.	18
2.7	Em a), P3HT regioirregular e, em b), P3HT regiorregular HT-HT [9].	19
2.8	Ordenamento das cadeias de P3HT em agregados cristalinos. As setas indicam possíveis direções para o transporte de carga lento e rápido [9].	24
2.9	Ilustração da morfologia de um semicondutor orgânico perto do contato fonte [8].	28
2.10	Estrutura química do PVA.	29
2.11	Esquemático da segunda etapa do processo de fabricação do PVA [2].	31
2.12	Estrutura química do Dicromato de Amônia.	33

3.1	Exemplo de espectro obtido pela técnica XRR [10].	40
3.2	Esquema do aparato experimental para a medida de fotoluminescência [11].	41
3.3	À esquerda, deposição do filme de PVA sobre o P3HT sem o aquecimento de ambos. À direita, com aquecimento. Ambas as figuras estão em mesma escala, da ordem de micrômetros.	44
3.4	Esquema da estrutura final dos capacitores.	44
3.5	Em a), contatos no fundo e porta no topo, em b), contatos no topo e porta no fundo e, em c), contatos no fundo e porta no fundo. . .	46
3.6	Desenhos das máscaras utilizadas nos três processos de fotolitografia.	48
3.7	Diagrama de bandas de energia do dispositivo.	49
3.8	Detalhe do projeto, com a finalidade de redução da capacitância parasita e da possibilidade de curto-circuito.	53
3.9	Esquema da vista lateral dos transistores, onde estão indicadas as espessuras dos filmes depositados.	53
3.10	Fotografia de um transistor com $L = 20\mu\text{m}$	54
4.1	Medidas de capacitância em função da tensão obtidas com uma frequência de 100kHz.	56
4.2	Medidas de capacitância em diferentes frequências.	57
4.3	Curvas de saída para diferentes comprimentos de canal.	59
4.4	Curvas de transferência obtidas dos dados de saída com $V_{DS} = -8$ V.	61
4.5	Correntes de fuga na porta para o transistor de $5\mu\text{m}$ em função de V_{DS} e V_{GS}	63
4.6	Primeiro e segundo conjuntos de curvas de saída para diferentes comprimentos de canal.	66

4.7	Curvas de transferência obtidas dos dados de saída com $V_{DS} = -8$ V, onde são mostradas, conjuntamente, as duas sequências de medidas.	67
4.8	Conjuntos de 30 curvas de $I_{DS} - V_{DS}$ medidas sequencialmente variando V_{DS} de 0 V a -8 V, mantendo $V_{GS} = -6$ V. Está mostrada a corrente I_{DS} de cada curva a $V_{DS} = -8$ V em função da carga total somada para os transistores com $L = 5, 10$ e $40 \mu\text{m}$	70
4.9	Dois conjuntos de 30 curvas $I_{DS} - V_{DS}$ medidas sequencialmente variando V_{DS} de 0 V até -8 V, com $V_{GS} = -6$ V para o transistor com $L = 40 \mu\text{m}$; No topo: I_{DS} de cada curva para $V_{DS} = -8$ V, como função da carga total somada; No fundo: I_G em cada curva para $V_{DS} = 0$ V, como uma função da carga total que atravessa o canal do transistor.	71
4.10	Conjuntos de 30 $I_{DS} - V_{DS}$ curvas medidas sequencialmente variando a tensão V_{DS} de 0 V a -8 V mantendo a tensão na porta $V_{GS} = -6$ V. As correntes I_{DS} de cada curva a $V_{DS} = -8$ V são mostradas como uma função da carga total somada ($L = 40 \mu\text{m}$).	73
5.1	Curvas de saída para transistores com quatro diferentes comprimentos de canal.	78
5.2	Curvas de transferência no regime linear para os transistores considerados.	79
5.3	$R_{TW}(L)$ para $V_{DS} = -3$ V e diferentes $V_{GS} - V_{Th}$	82
5.4	R_{CW} em função de $V_{GS} - V_{Th}$ para vários valores de V_{DS}	83
5.5	Resistência de Folha R_S em função de $V_{GS} - V_{Th}$ para vários valores de V_{DS}	85
5.6	Queda de potencial nos contatos (parte de cima) e no canal (parte de baixo) para transistores com $L = 5 \mu\text{m}$ e $L = 40 \mu\text{m}$	86

5.7	Mobilidade intrínseca μ_{int} como uma função de $ V_{GS} - V_{Th} $ e V_{DS} .	88
5.8	Largura da distribuição de armadilhas E_t como uma função de V_{DS} .	89
6.1	Curvas de saída de transistores com $L = 5 \mu\text{m}$. a) Transistor com P3HT 90 %rr recozido a 100 °C, b) P3HT 90 %rr recozido a 200 °C, c) P3HT 100 %rr recozido a 100 °C e d) P3HT 100 %rr recozido a 200 °C.	93
6.2	Curvas de saída de transistores com $L = 20 \mu\text{m}$. a) Transistor com P3HT 90 %rr recozido a 100 °C, b) P3HT 90 %rr recozido a 200 °C, c) P3HT 100 %rr recozido a 100 °C e d) P3HT 100 %rr recozido a 200 °C.	95
6.3	Curvas de transferência de transistores com comprimentos de canal de 5 e 20 μm com P3HT 100 %rr recozido a 100 e 200 °C: em a) e b), $V_{DS} = -2 \text{ V}$, em c) e d), $V_{DS} = -8 \text{ V}$. Em e) e f), a raiz quadrada das curvas de transferência para $V_{DS} = -8 \text{ V}$ para a extração dos parâmetros.	97
6.4	Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de P3HT depositados por spin coating em substratos de Si. Em a), amostras recozidas somente em prato quente, em contato com o ar. Em b), P3HT 90 %rr submetido a tratamento adicional por RTA em atmosfera de N_2	101

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ADC Dicromato de Amônia

Ag Prata

Al Alumínio

Au Ouro

Cr Cromo

Cu Cobre

DOS Density of States

HH Head to Head

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital

HT Head to Tail

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MOS Metal Oxide Semiconductor

MTR Multiple Trap and Release Model

Ni Níquel

OFET Organic Field Effect Transistor

OLED Organic Light Emitting Diode

OPVC Organic Photovoltaic Cell

P3AT Poly(3-alkylthiophene)

P3HT Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

PL Photoluminescence

Pt Platina

PVA Poly(vinyl alcohol)

rr regiorregular

RTA Rapid Thermal Annealing

SAM Self-Assembled Monolayers

Si Silício

TFT Thin-Film Transistor

TLM Transmission Line Method

TT Tail to Tail

XRR X-Ray Reflectometry

Sumário

1	Introdução	1
2	Transistores Orgânicos de Efeito de Campo a Base de P3HT e PVA	7
2.1	Semicondutores Orgânicos	7
2.2	P3HT como Semicondutor Orgânico	17
2.3	Transistores Orgânicos com Parte Ativa de P3HT	21
2.3.1	Fatores que influenciam a performance dos OFETs de P3HT	23
2.4	Álcool Polivinílico como Dielétrico de Porta em OFETs	29
2.4.1	Propriedades Gerais	30
2.4.2	Reticulação com Dicromato de Amônia	32
2.4.3	Otimização dos Parâmetros do PVA para uso em OFETs .	34
3	Metodologia Empregada e Tecnologia de Fabricação dos Transis- tores Desenvolvida	37
3.1	Métodos de Análise Estrutural dos Filmes de P3HT	38
3.1.1	Preparação dos Filmes de P3HT	38
3.1.2	Análises por Reflectometria de Raios-X	39
3.1.3	Medidas de Fotoluminescência	40
3.2	Fabricação e Análise de Capacitores Ni-P3HT-PVA-Al	42

3.2.1	Preparação dos Substratos de Vidro	42
3.2.2	Fabricação dos Capacitores Ni-P3HT-PVA-Al	42
3.3	Fabricação dos Transistores	45
3.3.1	Geometria dos Transistores	45
3.3.2	Projeto e Fabricação das Máscaras	47
3.3.3	Formação dos Contatos Fonte e Dreno	49
3.3.4	Formação da Área Ativa e Plasma de Oxigênio	50
3.3.5	Deposição do Eletrodo Porta e Estrutura Final	52
3.3.6	Análise Elétrica	52
4	Operação e Estabilidade dos Transistores	55
4.1	Medidas de Capacitância das Estruturas Ni-P3HT-PVA-Al	55
4.2	Caracterização dos OFETs	58
4.2.1	Curvas de Saída	58
4.2.2	Curvas de Transferência	60
4.3	Estudo da Estabilidade dos Transistores	64
5	Resistência de Contato em Eletrodos de Ni em OFETs de P3HT	75
5.1	Ni como Eletrodo Fonte e Dreno	75
5.2	Método de Extração da Resistência de Contato - TLM (Transmission Line Method)	77
5.3	Resistências de Contato e Resistências de Folha	81
5.4	Valores de Mobilidade Corrigida	87
6	OFETs de P3HT Livres de Defeitos de Regiorregularidade	91
6.1	P3HT 100 % _{rr} e Condições de Deposição	91
6.2	Curvas de Saída e de Transferência. Discussões dos Resultados	92
6.3	Análise Estrutural dos Filmes de P3HT e Medidas de Fotoluminescência	100

Capítulo 1

Introdução

Dependendo da finalidade de um determinado dispositivo eletrônico, pode existir a necessidade de torná-lo o mais portátil possível. Para este tipo de aplicação, as tecnologias desenvolvidas a base de semicondutores inorgânicos, principalmente o Si, são bastante satisfatórias, permitindo um elevado grau de integração. Por exemplo, o processador Intel Core i7-6950X possui um total de 4,7 bilhões de transistores [12], sendo que seus respectivos comprimentos de canal podem chegar ao valor mínimo de 14 nm. Dispositivos a base de semicondutores inorgânicos apresentam boa resistência a impactos e alto grau de confiabilidade com relação aos seus desempenhos. Entretanto, quando as aplicações envolvem o desenvolvimento de dispositivos que abranjam áreas maiores, como em telas de interface com o usuário, ou em aplicações de eletrônica complementar, como em circuitos sobre roupas, papéis, etc., esta microeletrônica convencional não é a mais apropriada, pois usa, como base, substratos rígidos e, quando as aplicações envolvem grandes áreas, o custo de fabricação se torna elevado.

A eletrônica orgânica é a área de estudo onde se desenvolvem circuitos e dispositivos com materiais orgânicos, como alternativa às tecnologias que usam por base semicondutores inorgânicos e, em alguns casos, metais. Seu início deu-

se no final da década de 70, quando o primeiro polímero condutor foi descoberto por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa [13, 14] em 1977. Eles receberam o Prêmio de Nobel de Química em 2000 por seus trabalhos sobre polímeros condutores.

As principais vantagens da eletrônica orgânica em relação à microeletrônica convencional são as baixas temperaturas de processamento, geralmente menores do que 150 °C, o menor custo de produção, as possibilidades de uso de substratos plásticos flexíveis e de se imprimir os circuitos [6]. Esta temperatura de processamento é muito menor do que a utilizada na tecnologia do Si, que é maior do que 1000 °C. Se fossem processados a esta temperatura, estes materiais plásticos entrariam em combustão ou derreteriam. A área da eletrônica orgânica explora um novo e específico nicho de mercado que inclui telas flexíveis e sistemas inteligentes, como superfícies sensoriais flexíveis. Na Fig. 1.1, são mostrados exemplos de protótipos de equipamentos produzidos por empresas que usam a tecnologia da eletrônica orgânica.

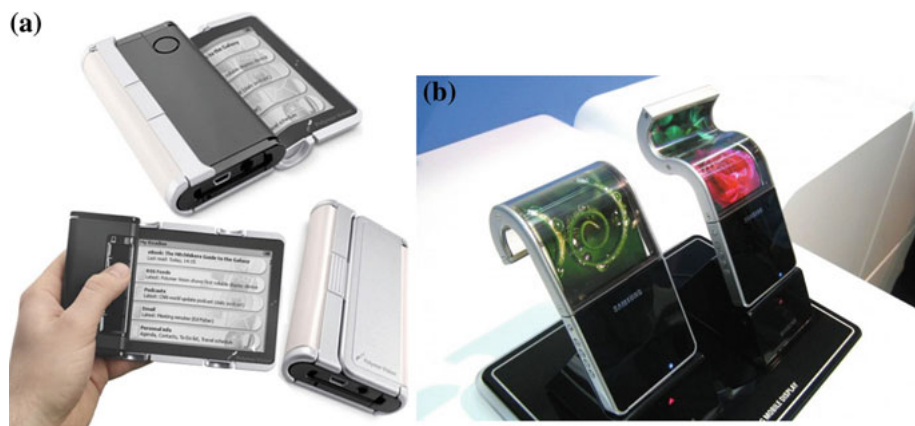


Figura 1.1: Em a), protótipo do “Radius E-reader” da PolymerVision. Em b), protótipos de telas flexíveis produzidas pela Samsung [6].

A eletrônica orgânica está ainda em sua infância e necessita superar uma série de desafios, impostos pelos processos de fabricação e pelas interações com o am-

biente, como a temperatura e a umidade [6]. Até o momento, vários componentes podem ser integrados com a tecnologia da eletrônica orgânica. No entanto, os indutores ainda não estão incluídos nesta lista, pois, devido às baixas mobilidades dos portadores nos transistores e, conseqüentemente, às altas impedâncias presentes nos circuitos, necessitam-se de indutores com altas indutâncias [6]. Desta forma, as áreas associadas à fabricação destes indutores seriam várias ordens de grandeza maiores do que os próprios circuitos. Mas, em uma aplicação específica, onde não envolve integração, indutores orgânicos podem ser utilizados. É o caso das etiquetas para identificação por rádio frequência [15] (Fig. 1.2), muito utilizadas atualmente em lojas para o controle de mercadorias.



Figura 1.2: Fotografia de uma etiqueta para prevenção a roubo. Podemos ver claramente a antena em forma de bobina [6].

Após a descoberta dos polímeros condutores, foi considerada a possibilidade de construção de dispositivos eletrônicos, como diodos e transistores, a partir de semicondutores orgânicos. Os primeiros transistores orgânicos foram fabricados no final da década de 80 [6, 16, 17, 18, 19]. Após alguns anos, circuitos integrados orgânicos puderam ser produzidos [20, 21]. Atualmente, a tecnologia de circui-

tos integrados está sendo desenvolvida também para a produção de circuitos de controle de matrizes ativas em telas flexíveis [22, 23, 24].

Desde a sua invenção, por Bardeen e Brattain em 1947 [25], o transistor à base de materiais inorgânicos, como substituto em estado sólido às válvulas eletrônicas, tornou-se o componente chave na eletrônica moderna, por sua capacidade de modular a corrente elétrica que atravessa dois terminais separados por materiais semicondutores.

Nos Transistores de Efeito de Campo, a porta está isolada da parte ativa por meio de um dielétrico. A corrente que flui através do canal de um contato, chamado fonte, a outro, chamado dreno, é controlada pela tensão na porta. A condutividade do canal é modulada pela tensão entre a porta e o substrato, devido a um acúmulo de cargas na interface entre o dielétrico e o semicondutor, sendo esta uma consequência do efeito de campo.

Esses transistores são utilizados em diferentes campos de aplicação atualmente. Por exemplo, em eletrônica digital, devido aos baixos tempos de chaveamento e a maior facilidade de integração, em circuitos integrados de alta densidade, tais como microprocessadores e memórias semicondutoras [26].

Com relação à indústria de telas de interface com o usuário, os transistores de efeito de campo realizam um papel importante, devido às funções de chaveamento dos “pixels” em telas de cristal líquido, de visores a base de eletroforese e de Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs – Organic Light Emitting Diode). No entanto, para estas aplicações, um tipo específico destes transistores é utilizado, o Transistor de Efeito de Campo de Filme Fino (TFT – Thin-Film Transistor). Estes transistores são compostos de camadas finas de semicondutores amorfos ou policristalinos, que podem ser depositadas por técnicas comuns de deposição de filmes finos, como deposição a vapor químico ou físico. Essas técnicas são menos restritivas quanto ao tipo de substrato utilizado, sendo possível com elas

depositar os materiais semicondutores em grandes áreas e substratos flexíveis [8].

Embora que as tecnologias de Si amorfo e policristalino estejam bem estabelecidas para a produção de TFTs, altas temperaturas são necessárias durante certas etapas do processo [27, 28, 29]. Aqui, os Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (OFET – Organic Field Effect Transistor) são de especial interesse, haja vista as baixas temperaturas envolvidas, permitindo a fabricação destes em substratos plásticos flexíveis, sem elevar o custo de produção [8].

Como em qualquer área da microeletrônica, os transistores são os componentes fundamentais para a fabricação de circuitos e dispositivos. Portanto, desenvolver e fabricar os OFETs é de importância crucial para o crescimento tecnológico e da indústria nestas aplicações. Neste trabalho de pesquisa, realizamos o desenvolvimento e estudo de desempenho de OFETs utilizando dois materiais orgânicos: P3HT (Poly(3-hexylthiophene), como material semicondutor, e PVA (Álcool Polivinílico), como dielétrico de porta. Desenvolvemos um método de fabricação dos OFETs através de litografia óptica das camadas e “etching” das camadas orgânicas, usando plasma de O_2 .

A presente tese está organizada em sete Capítulos, sendo o Primeiro esta Introdução. No Capítulo 2, são apresentadas as definições de semicondutores orgânicos, suas propriedades físicas e o que os diferem de seus equivalentes inorgânicos. Também são mostradas as propriedades físicas específicas do semicondutor orgânico P3HT, bem como uma descrição das propriedades isoladoras do PVA. O Capítulo 3 trata da apresentação da técnica desenvolvida no laboratório para a fabricação dos OFETs de P3HT/PVA utilizando as técnicas de fotolitografia, plasma de oxigênio e “spin-coating”. Na sequência, o Capítulo 4 mostra os resultados de operação e estabilidade dos transistores. No Capítulo 5, temos as análises de resistências de contato para o Ni, metal utilizado como eletrodo na fonte e no dreno dos OFETs aqui desenvolvidos. O Capítulo 6 mostra os resulta-

dos relativos a melhora de desempenho dos transistores ao se utilizar P3HT com ausência de defeitos de regiorregularidade. Finalmente, no Capítulo 7, constam a conclusão do trabalho e as perspectivas de estudos e desenvolvimentos futuros.

Capítulo 2

Transistores Orgânicos de Efeito de Campo a Base de P3HT e PVA

2.1 Semicondutores Orgânicos

Com a invenção do transistor na metade do século passado, os semicondutores inorgânicos, como o Si e o Ge, começaram a se tornar os materiais dominantes na eletrônica em oposição aos metais. Ao mesmo tempo, a substituição das válvulas eletrônicas pelos dispositivos de estado sólido desencadeou um processo que, no final do século 20, culminou com a onipresença da microeletrônica de semicondutores em nosso dia a dia. Agora, no começo do século 21, estamos vivenciando uma nova revolução da eletrônica, que foi possível graças aos desenvolvimentos e avanços de uma nova classe de materiais, os *Semicondutores Orgânicos*. Os grandes progressos nesta área têm sido motivados pelas expectativas de novas aplicações, como telas e fontes de iluminação com grandes áreas flexíveis, impressões de circuitos integrados e células solares com baixos custos [7].

Existem duas grandes classes de materiais semicondutores orgânicos: as moléculas de peso molecular pequeno e os polímeros. Ambas têm em comum um sistema de elétrons em ligação π conjugados, sendo formados pelos orbitais p_z de orbitais híbridos sp^2 dos átomos de carbono das moléculas [7]. Veja a Fig. 2.1.

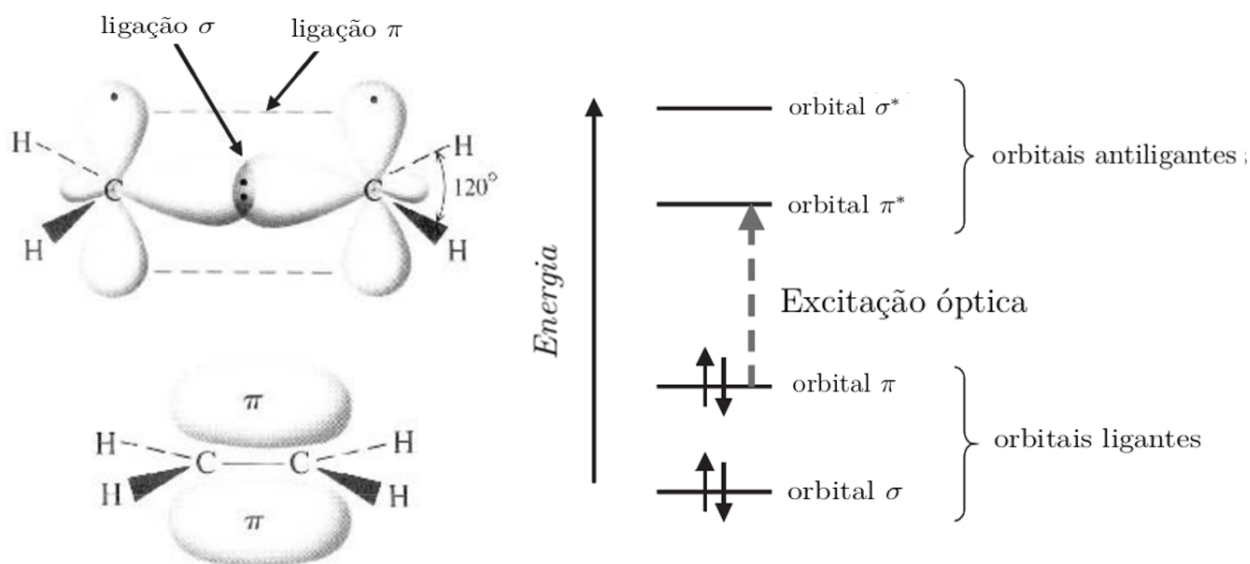


Figura 2.1: À esquerda, as ligações σ e π do eteno, que é o exemplo do mais simples sistema π conjugado eletrônico. À direita, são mostrados os níveis de energia de uma molécula π conjugada. A menor excitação eletrônica ocorre entre o orbital π ligante e o orbital π^* antiligante (adaptado de [7]).

Os filmes finos são formados de maneira diferente para cada uma destas duas classes de materiais. Enquanto pequenas moléculas são geralmente depositadas em fase gasosa por sublimação ou evaporação, polímeros conjugados podem ser depositados somente em solução, utilizando-se técnicas como “spin-coating” ou impressão [7]. O crescimento controlado de filmes finos altamente ordenados, tanto por deposição a vácuo, quanto por processamento de soluções, é ainda objeto de corrente pesquisa e é crucial para o aprimoramento do desempenho dos dispositivos [9]. Alguns exemplos de materiais semicondutores orgânicos são

mostrados na Fig. 2.2.

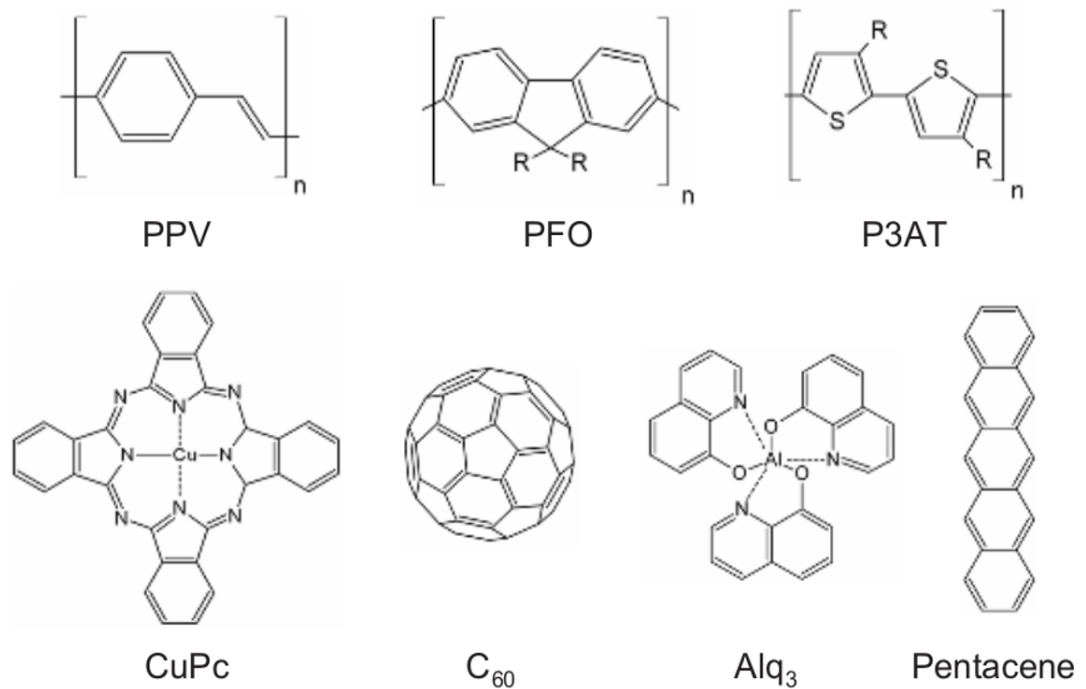


Figura 2.2: Estruturas moleculares de alguns semicondutores orgânicos: PPV: poly(p-phenylenevinylene), PFO: polyfluorene, P3AT: poly(3-alkylthiophene), Alq₃: tris(8-hydroxyquinoline)aluminium, fullerene C₆₀, CuPc: Cu-phthalocyanine, pentacene [7].

A principal diferença entre os semicondutores orgânicos e os correspondentes inorgânicos está no tipo de ligação química através da qual se formam as estruturas cristalinas. Nos materiais semicondutores orgânicos, as moléculas formam entre si ligações de van der Waals, ao passo que a formação das estruturas nos materiais sólidos inorgânicos se dá por ligações covalentes. As consequências são observadas nas propriedades termodinâmicas e mecânicas, como a redução da rigidez e os menores pontos de fusão. Estas ligações se caracterizam por funções de onda eletrônicas muito fracamente deslocalizadas entre moléculas vizinhas, acarretando em implicações diretas nas propriedades ópticas e no transporte eletrônico. No caso dos polímeros, devido à existência de uma cadeia polimérica, as

propriedades mecânicas podem ser melhor adaptadas. No entanto, as interações eletrônicas entre cadeias adjacentes são, em geral, também bastante fracas nesta classe de materiais [7].

Outra diferença encontra-se no fato de que, como as moléculas em um sólido semiconductor orgânico organizam-se de forma a interagirem entre si por ligações de Van der Waals, os espectros ópticos observados apresentam características de “gás orientado” [30]. Ou seja, os espectros obtidos a partir destas em estado gasoso são preservados, em primeira aproximação, mas, devido às orientações moleculares na rede, uma anisotropia pode ser observada nas medidas [7]. Como consequência, observa-se nos semicondutores orgânicos transições de níveis de energia através de estados de spin bem definidos (singleto e tripleto). Isto gera uma limitação para a eficiência energética em emissões de luz em OLEDs, devido ao fraco acoplamento entre estes dois sistemas.

Nestes materiais, ao contrário do que ocorre nos semicondutores inorgânicos, as excitações ópticas, os excitons, estão confinados ao interior das moléculas (excitons de Frenkel). Para que se possam gerar pares elétron-lacunas não correlacionados, que se desloquem por entre as demais moléculas do material, estas excitações precisam vencer uma energia de ligação, da ordem de 0,5 a 1 eV. Veja a Fig. 2.3. Isto é de fundamental importância para dispositivos fotovoltaicos, por exemplo [7].

Com relação ao transporte eletrônico, deve-se levar em consideração que, no caso de moléculas pequenas, este se dá através de estados moleculares iônicos [7]. Dependendo da molécula, e, para o caso de polímeros, o transporte intramolecular se dá através de pôlarons [7, 8]. Ainda, considera-se, devido ao caráter iônico do transporte de cargas em semicondutores orgânicos, a possibilidade de polarização de moléculas próximas, levando ao desenvolvimento do modelo de quase-partícula pôlaron molecular [8]. Estes mecanismos de transporte são estabilizados no sólido

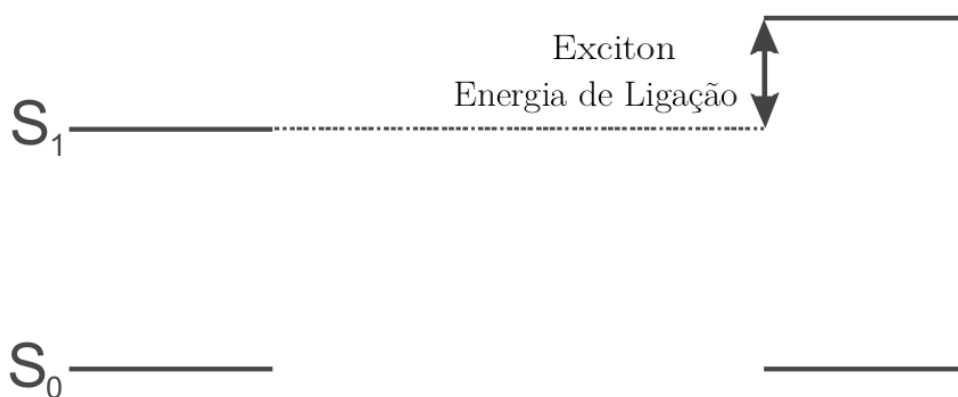
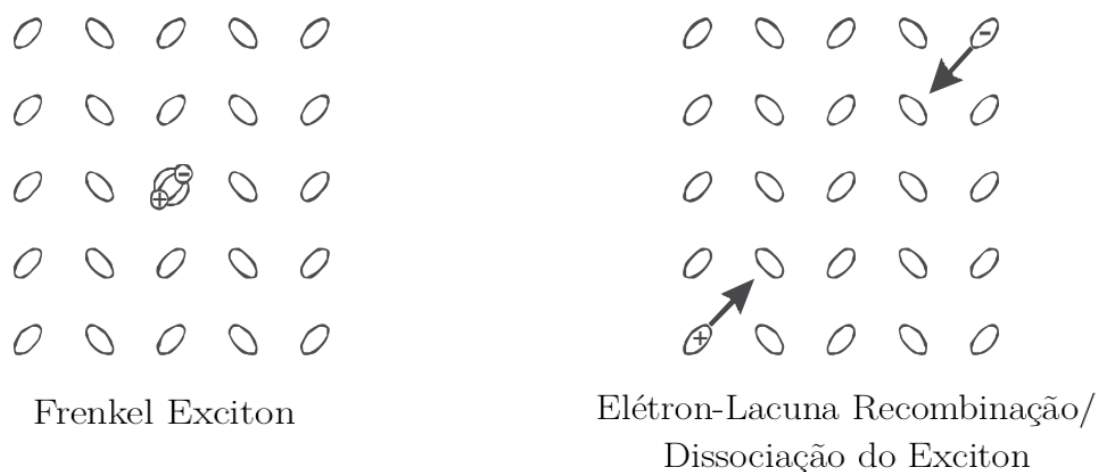


Figura 2.3: A diferença energética entre um estado excitado situado em uma molécula (frequentemente chamado exciton de Frenkel) e um par de cargas positiva e negativa não correlacionados, situados em diferentes moléculas distantes, define a energia de ligação do exciton. Uma simples estimativa, através da energia Coulombiana de um par elétron-lacuna localizado a uma distância de 10 Å em um meio com uma constante dielétrica de 3, resulta em um valor de, aproximadamente, 0,5 eV para a energia de ligação do exciton [7].

molecular por energias de polarização, gerando as estruturas de bandas mostradas na Fig. 2.4. Para sólidos cristalinos, formam-se bandas com pouca dispersão. Por outro lado, em sólidos amorfos, devido a flutuações nas energias de polarização causadas pela aleatoriedade do sistema, formam-se bandas com densidades de estados gaussianas [7].

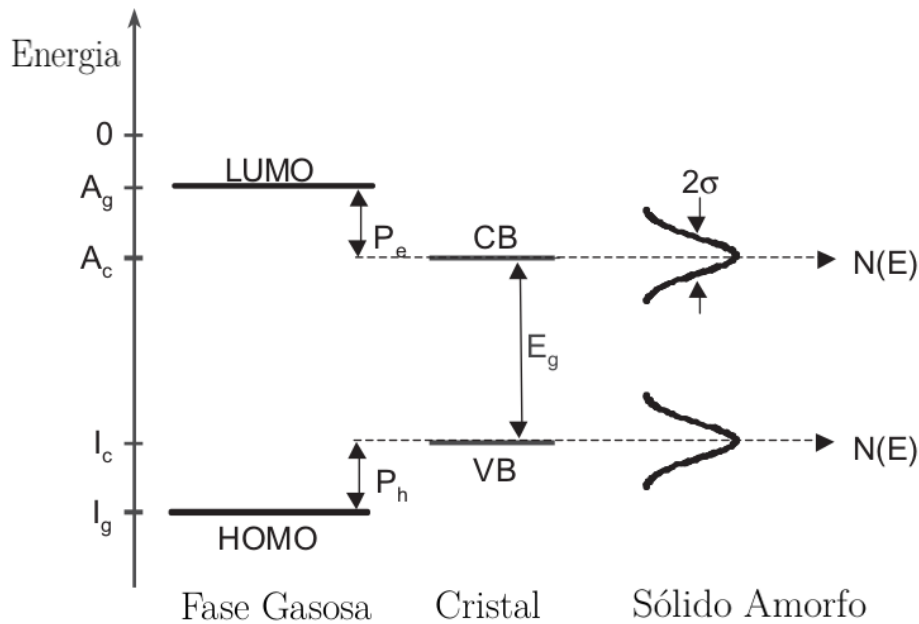


Figura 2.4: Comparação entre as diferentes estruturas de bandas em semicondutores orgânicos (adaptado de [7]). LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) e HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) são os níveis equivalentes de energia quando as moléculas estão em fase gasosa.

Portanto, dependendo do grau de ordenamento do sólido, o transporte eletrônico pode se dar por bandas ou por saltos (hopping). Se comparadas ao que é observado nos semicondutores inorgânicos, as larguras das bandas de condução e de valência nos semicondutores orgânicos são estreitas, da ordem de poucos kT à temperatura ambiente, devido à fraca deslocalização eletrônica. Isto explica os valores muito mais baixos de mobilidade em semicondutores orgânicos em relação aos seus correspondentes inorgânicos [7]. Para o caso de semicondutores amorfos, duas teorias são geralmente usadas para explicar os fenômenos de transporte: hopping, ou uma modificação desta, modelo de múltiplas armadilhas e liberação (Multiple Trap and Release Model – MTR) [8, 31].

Em semicondutores orgânicos amorfos, como os compostos por polímeros, o

transporte de cargas é dominado por estados localizados. No modelo de hopping, para que estas participem do transporte, é necessário que realizem saltos entre estes estados localizados, levando a uma mobilidade extremamente baixa. Para superar a diferença de energia entre dois estados, as cargas absorvem ou emitem um fônon [8]. Estes primeiros são caracterizados por uma densidade de estados (Density of States – DOS) que, para semicondutores orgânicos, em geral, é assumido como tendo a forma gaussiana, baseado no fato de que o acoplamento entre um portador e uma distribuição aleatória de dipolos gera uma função gaussiana [32]. Veja Eq. 2.1. Aqui, N_t é a densidade total de estados localizados, σ é a largura da distribuição e E é a energia associada aos estados.

$$N(E) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.1)$$

Um importante resultado, oriundo da distribuição das densidades de estados, é a possibilidade de, em transistores de efeito de campo, se poder descrever a dependência da mobilidade com a tensão na porta. A explicação reside no fato de que, com a aplicação de uma tensão na porta, os portadores são injetados no canal e preenchem os níveis mais baixos do DOS. Qualquer nova carga injetada no canal irá preencher níveis mais altos de energia e, portanto, precisarão de menos energia para pular em direção a outro estado localizado, levando ao aumento da mobilidade [8].

O ponto de partida do modelo MTR é a distribuição de níveis localizados na vizinhança da borda de uma banda de transporte deslocalizada. A distribuição gaussiana de níveis localizados, na qual o transporte de cargas ocorre através de saltos, pode ser considerado como uma banda de transporte. Durante o trânsito na banda de transporte, os portadores interagem com os níveis localizados através de aprisionamentos e liberações térmicas [8]. A Fig. 2.5 mostra o diagrama de níveis de energia suposto pela teoria e o respectivo DOS à direita. As hipóteses

básicas do modelo são: cargas que chegam a uma armadilha são imediatamente capturadas com probabilidade quase unitária; as liberações das cargas presas são processos ativados termicamente [8].



Figura 2.5: Princípio do modelo MTR. Adaptado de [8].

Um importante resultado do modelo MTR é que a mobilidade dos transistores é dependente da tensão na porta. Quando uma tensão é aplicada à porta, uma queda de potencial V_S é estabelecida na interface semicondutor-isolante, que resulta no deslocamento do nível de Fermi em direção à borda da banda, preenchendo, portanto, parcialmente os DOS. Desta forma, qualquer carga adicional passa a ter sua energia mais próxima à da borda da banda, o que facilita a correspondente liberação térmica, ocasionando o aumento da mobilidade nos transistores. A forma matemática da dependência da mobilidade em transistores em função da tensão na porta depende de qual DOS é escolhido para a modelagem. Para uma densidade de portadores baixa, que é comum em semicondutores orgânicos, pode-se utilizar como DOS a cauda da gaussiana, dada pela Eq. 2.1, que corresponde a uma função exponencial [8]:

$$N(E) = \frac{N_t}{kT_0} \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right), \quad (2.2)$$

onde a temperatura T_0 representa a largura da distribuição e k é a constante de Boltzmann. A mobilidade, então, é dada por:

$$\mu = \mu_0 \frac{N_c}{N_t} \left(\frac{C_i(V_G - V_{Th})}{qN_t} \right)^{T_0/T-1}, \quad (2.3)$$

onde N_c é o DOS efetivo na borda da banda de condução, μ_0 é uma constante com dimensões de mobilidade, q é a carga do elétron e C_i é a capacitância por unidade de área, V_G é a tensão na porta e V_{Th} é a tensão de limiar do transistor.

No nível macroscópico, a densidade de corrente através do material é dada pela densidade de portadores livres n e pela velocidade de deriva v , sendo que esta última pode ser expressada pela mobilidade e pelo campo elétrico ε :

$$j = env = en\mu\varepsilon \quad (2.4)$$

Ao contrário do que ocorre nos metais, esta não é usualmente uma relação linear entre j e ε , haja vista que, tanto a densidade de cargas, quanto a mobilidade, podem depender do campo aplicado [7]. De acordo com esta equação, juntamente com o campo elétrico, os dois parâmetros n e μ determinam a magnitude da densidade de corrente. Portanto, é instrutivo comparar seus valores típicos com aqueles encontrados em semicondutores inorgânicos e discutir diferentes formas de controlá-los.

Como mencionado anteriormente, a mobilidade depende fortemente do grau de ordem e pureza em semicondutores orgânicos. Desta forma, a mobilidade é afetada diretamente pela preparação dos sólidos e condições de crescimento. As mobilidades, atualmente, chegam a valores de até 25 cm²/Vs [33] para semicondutores orgânicos altamente ordenados, mas valores de apenas 10⁻⁵ cm²/Vs em materiais amorfos não são incomuns [7]. Os maiores valores de mobilidade encontrados em filmes finos são, atualmente, comparáveis com aqueles obtidos para silício amorfo que são ordens de magnitude menores do que os valores para Si cristalino [34, 35].

O segundo parâmetro a ser considerado é a densidade de portadores livres n . A densidade intrínseca de portadores livres em um semicondutor com uma energia de gap E_g e uma densidade efetiva de estados N_0 (que é o produto entre as densidades de estados das bandas de condução e de valência) é dado por:

$$n_i = N_0 \exp(-E_g/2kT) \quad (2.5)$$

Tomando valores típicos para um semicondutor orgânico, $E_g = 2,5$ eV e $N_0 = 10^{21}$ cm⁻³ leva a uma densidade de portadores livres hipotética $n_i = 1$ cm⁻³ à temperatura ambiente, que é, de fato, nunca alcançado, haja vista que impurezas, muito frequentes nas formações dos filmes, ou quando em contato com a atmosfera, tendem a tornar este valor muito mais alto na prática. Entretanto, o valor correspondente para o Si ($E_g = 1,12$ eV e $N_0 = 10^{19}$ cm⁻³) é $n_i = 10^{10}$ cm⁻³, ou seja, muitas ordens de grandeza maiores, o que demonstra que os semicondutores orgânicos devem apresentar uma condutividade extremamente baixa, se estes forem puros o suficiente.

Para se alterar a concentração de portadores livres nos semicondutores orgânicos, a técnica de implantação iônica não é adequada, pois requer equipamentos sofisticados e o processo de implantação gera muitos danos aos materiais [7]. A dopagem química, através da adição de doadores ou aceitadores eletrônicos fortes têm sido realizada com sucesso [36, 37]. Outras formas de aumento da concentração de portadores são a injeção de cargas, que ocorre geralmente em OLEDs, fotogeração de cargas em OPVCs (Organic Photovoltaic Cells) ou dopagem por efeito de campo em OFETs. Essa dopagem em transistores orgânicos corresponde ao seu princípio de funcionamento, que ocorre por acumulação, e não por inversão, como nos transistores de efeito de campo em semicondutores inorgânicos. Em princípio, a inversão seria possível em semicondutores orgânicos, mas estudos mostram que esta configuração não é atingida por não ser possível atingir o equi-

líbrio termodinâmico para isto na escala de tempos de uso dos transistores [38]. Transistores de estrutura heterogênea, formados por camadas de semicondutores orgânicos tipo-p e tipo-n, são usados para se conduzir lacunas ou elétrons, dependendo da polaridade aplicada à porta [39].

2.2 P3HT como Semicondutor Orgânico

O material semicondutor orgânico utilizado no presente trabalho é o polímero Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) – P3HT. Ele é um derivado dos politiofenos, sendo este um polímero semicondutor que, quando oxidado, torna-se condutor. Os tiofenos são compostos heterocíclicos de fórmula C_4H_4S , consistindo de um anel planar com 5 membros, quatro de carbono e um de enxofre. A característica aromática de estados deslocalizados nestes anéis conferem as propriedades semicondutoras a estes quando são polimerizados. O transporte eletrônico nestes materiais a nível intramolecular ocorre através de pôlarons, conforme descrito na seção anterior [40].

Politiofenos, no entanto, são insolúveis em solventes orgânicos, o que impossibilita o seu uso para a deposição de filmes finos, passo essencial para a fabricação de dispositivos, como transistores. Para resolver esta limitação, uma modificação de sua estrutura química foi desenvolvida, através da adição de cadeias de alquilas na posição 3 dos anéis de tiofeno. Se estas cadeias possuírem um comprimento suficiente, os polímeros podem ser dissolvidos em solventes orgânicos comuns [40]. Isto resulta nos semicondutores orgânicos Poly(3-alkylthiophenes) – P3ATs, sendo que a sua estrutura molecular é mostrada na Fig. 2.2. Na representação, a posição das alquilas são simbolizadas genericamente pelo símbolo R, referente a radical. Especificamente, o P3HT é um Poli(3-alkiltiofeno), onde a alquila é composta de 6 átomos de carbono [40].

Dependendo da orientação da ligação entre 3-alkiltiofenos, podemos ter 4 diferentes configurações intramoleculares. A cabeça (Head –H) do 3-alkiltiofeno é definida como a posição 2 do anel, e a cauda (Tail – T), a posição 5. Desta forma, podemos ter acoplamentos HT-HT, HH-TH, HH-TT e TT-HT. Estas configurações são mostradas na Fig. 2.6. A regiorregularidade nestes materiais é definida como a percentagem de existência de algum destes acoplamentos, em detrimento dos demais [40].

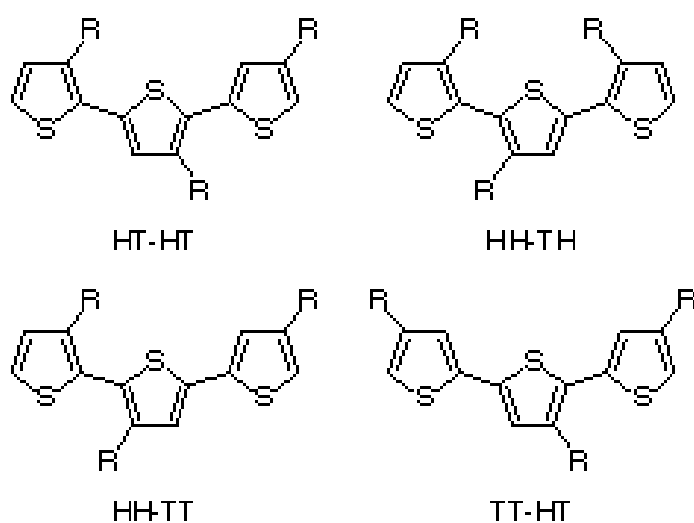


Figura 2.6: Quatro possibilidades de configurações tríades de monômeros 3-alkiltiofenos.

O P3HT é um semiconductor tipo-p, que foi sintetizado pela primeira vez em meados dos anos 1980, sendo que suas propriedades optoeletrônicas e seu desempenho em dispositivos têm sido extensivamente estudados [9, 41, 42, 43]. Os filmes finos de P3HT podem apresentar a forma amorfa ou policristalina, sendo que a cristalinidade é fortemente dependente da regiorregularidade do polímero [9]. Nas regiões cristalinas do filme, existem caminhos por onde os portadores podem ser transportados com eficiência, devido ao aumento da contribuição de transporte por pôlarons ao longo da espinha dorsal do polímero [7, 44]. Na Fig.

2.7, é mostrada a comparação entre cadeias poliméricas de P3HT regioirregulares e regiorregulares HT-HT. O P3HT se cristaliza melhor quanto maior é a sua regiorregularidade HT-HT, pois as alquilas do polímero podem se acomodar lado a lado, formando uma estrutura mais compacta e ordenada [9, 40]. Daqui por diante, regiorregularidade refere-se sempre a acoplamentos HT-HT.

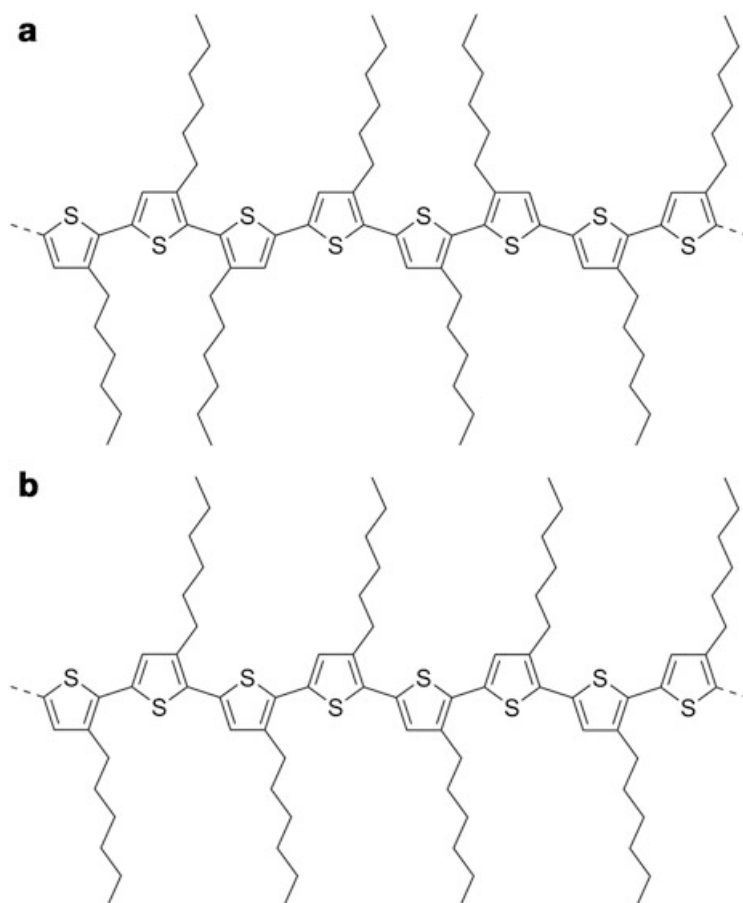


Figura 2.7: Em a), P3HT regioirregular e, em b), P3HT regiorregular HT-HT [9].

Podemos caracterizar os níveis de energia destas cadeias poliméricas por bandas LUMO e HOMO . O nível HOMO possui valor de $-5,12\text{eV}$ e o nível LUMO corresponde a $-2,84\text{ eV}$ [9]. Desta forma, a largura de banda deste material pode ser calculada por $\text{largura de banda} = |E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})| = 2,28\text{ eV}$.

O P3HT é solúvel em uma série de solventes, o que permite sua deposição por técnicas de deposição líquida, como spin-coating. A rigidez e a conformação planar das espinhas dorsais conjugadas do P3HT regiorregular permitem um empacotamento eficiente e uma cristalização. No entanto, é mais comum a formação de filmes de P3HT policristalinos, devido à dificuldade de se formar estruturas cristalinas ordenadas a partir de cadeias poliméricas interpenetrantes e com alta rigidez [9, 45]. Os filmes de P3HT tipicamente apresentam uma estrutura cristalina bem definida, com 1 dimensão (nano fibrilas, nano fios de bigodes, nano filamentos e nano hastes) [9]. A agregação das moléculas durante a formação dos filmes é controlada pelas interações fortes π - π perpendiculares à espinha dorsal e pelas interações hidrofóbicas das cadeias laterais.

Camadas de P3HT altamente cristalinas podem ser obtidas por pré-agregação de nano fibrilas em solução, seguida pela deposição das nanoestruturas agregadas no substrato, o que desacopla o processo de cristalização do de deposição do filme. Entretanto, a fabricação de dispositivos demanda técnicas baratas e rápidas para gerar filmes homogêneos em larga escala. Conseqüentemente, a técnica de formação de cristais de maneira controlada em solução é de difícil implementação na construção de dispositivos. Nestes casos, a formação dos filmes de polímeros conjugados é geralmente realizada a partir da dissolução destes em bons solventes e por posterior deposição por técnicas líquidas, como spin-coating, dip-coating, impressão a jato de tinta, entre outras. Nestes processos rápidos, a formação dos cristais ocorre durante a evaporação do solvente no filme e, portanto, geralmente em condições de não equilíbrio. A morfologia microcristalina é fortemente dependente das condições de processamento do filme, como a técnica utilizada, a escolha do solvente e a natureza do substrato [42, 9]. Também os parâmetros moleculares do polímero, como o peso molecular e regiorregularidade são determinantes nas características da morfologia [46, 47, 48].

2.3 Transistores Orgânicos com Parte Ativa de P3HT

O primeiro OFET de P3HT foi produzido no final da década de 1980 por Assadi et al. [49] e desde os anos 1990 muitos grupos têm trabalhado em aperfeiçoar a performance destes transistores e em entender mais profundamente a física envolvida [41, 42, 50].

Em sua maioria, os semicondutores orgânicos apresentam em geral portadores majoritários tipo-p, não possuindo portadores minoritários. Desta forma, o princípio de funcionamento destes transistores é por acumulação de portadores majoritários na interface dielétrico-semicondutor, atuando como uma dopagem por efeito de campo [7, 9]. Nos transistores de P3HT, uma tensão negativa na porta em relação à fonte tende a atrair as lacunas injetadas na fonte em direção a esta interface. A injeção de lacunas ocorre na banda HOMO, e os metais da fonte e do dreno devem possuir funções de trabalho com energias próximas ao nível HOMO do P3HT para que uma eficiente injeção e extração de lacunas ocorra [51], sendo que a escolha destes influencia diretamente a resistência de contato do transistor [52]. Ao contrário dos transistores inorgânicos, não há o fenômeno de inversão, e os portadores atraídos para a interface preenchem progressivamente os níveis de mais baixa energia, onde são aprisionados em armadilhas. A medida que a tensão na porta aumenta, mais lacunas são acumuladas e, a partir de uma densidade crítica, forma-se o canal condutor, por onde elas são conduzidas em níveis deslocalizados de energia.

A equação que descreve as curvas de saída no regime linear nestes transistores, em primeira aproximação, é a seguinte [53]:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} C_i \mu_{lin} \left[(V_G - V_{Th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]. \quad (2.6)$$

Nesta equação, W é a largura do canal, L é o comprimento do canal, C_i é a capacitância da estrutura dielétrico-semicondutor em acumulação, V_G é a tensão na porta em relação à fonte, V_{Th} é a tensão de limiar e V_{DS} é a tensão entre o dreno e a fonte e μ_{lin} é a mobilidade quando o transistor está no regime linear. A tensão de limiar V_{Th} corresponde a tensão mínima que deve ser aplicada a porta para que haja a atração de lacunas o suficiente para iniciar a condução no canal.

Para cada tensão na porta V_G , existe um valor de V_{DS} acima do qual ocorre o chamado estrangulamento do canal na região mais próxima ao dreno, devido à redução da acumulação de cargas na região próxima ao dreno, onde a curva de saída entra em saturação, e obedece à equação [53]

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} C_i \mu_{sat} (V_G - V_{Th})^2, \quad (2.7)$$

onde μ_{sat} é a mobilidade no transistor quando este se encontra na região de saturação. Em geral, $\mu_{sat} \neq \mu_{lin}$ [9] e, além disso, pode ser mostrado que, em geral, μ depende da tensão na porta V_G [52]. Da Eq. 2.7 é possível, com os dados de $\sqrt{I_{DS}}$ e V_G , determinar μ_{sat} e V_{Th} pela inclinação e extrapolação com o eixo das ordenadas da reta resultante. No entanto, estas equações são válidas apenas para OFETs ideais. Por exemplo, o valor encontrado de V_{Th} em geral não coincide com o valor de V_G para o qual o transistor começa a conduzir. Este modelo é utilizado para grandes comprimentos de canais em transistores de efeito de campo de Si, mas não leva em conta fatores como efeito “Early”, correntes de fuga na porta e resistências em série parasitas [53].

A mobilidade dos portadores é um dos fatores determinantes da velocidade de operação dos transistores. Quanto maior a mobilidade, maior a aplicabilidade dos transistores orgânicos. Mobilidades com valores entre 0,1 e $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ são considerados os mínimos necessários para as aplicações, sendo que muitos esforços estão sendo realizados para o aumento destes números [24].

Outro parâmetro crucial é o aumento da razão I_{On}/I_{Off} nos transistores. A corrente I_{Off} pode ser oriunda de vários fatores, entre eles a dopagem não intencional, a resistência finita do semiconductor e a corrente de fuga na porta [9]. Quanto maior I_{On} , melhor. Nas aplicações de transistores inorgânicos, geralmente, razões da ordem 10^6 a 10^9 são necessárias.

A acumulação de cargas e o transporte ocorrem muito próximos à interface dielétrico-semiconductor. Portanto, a superfície do dielétrico e a ordem do semiconductor na interface impactam diretamente na performance do dispositivo [9]. Portanto, a escolha da sua estrutura, por exemplo, a porta no topo ou a porta no fundo, é extremamente importante para o seu desempenho. Os mais comuns, devido a maior conveniência e facilidade de produção, são os com a porta no fundo. Os contatos são, mais comumente, evaporados no semiconductor através de uma máscara. Em geral, os contatos do fundo são gravados por fotolitografia antes da deposição do semiconductor. Mesmo quando o mesmo material é utilizado como eletrodo, as propriedades de injeção são diferentes, dependendo se os contatos estão no topo ou no fundo, o que pode influenciar o valor da mobilidade.

2.3.1 Fatores que influenciam a performance dos OFETs de P3HT

A performance dos transistores de P3HT é influenciada por muitos fatores, que dependem tanto da síntese do material quanto do processamento. Estes influenciam a mobilidade, a tensão de limiar, a razão I_{On}/I_{Off} e a estabilidade dos OFETs. O entendimento de suas origens e impactos levou a uma substancial melhora na performance dos OFETs de P3HT, desde os primeiros trabalhos até o estado da arte atual. Uma das propriedades do P3HT é a formação de pilhas de ligações π e pilhas de lamelas laterais, conforme mostrado na Fig. 2.8. A relação entre orientação, comprimento e interconectividade destes agregados é

fundamental para o transporte de cargas no canal do OFET.

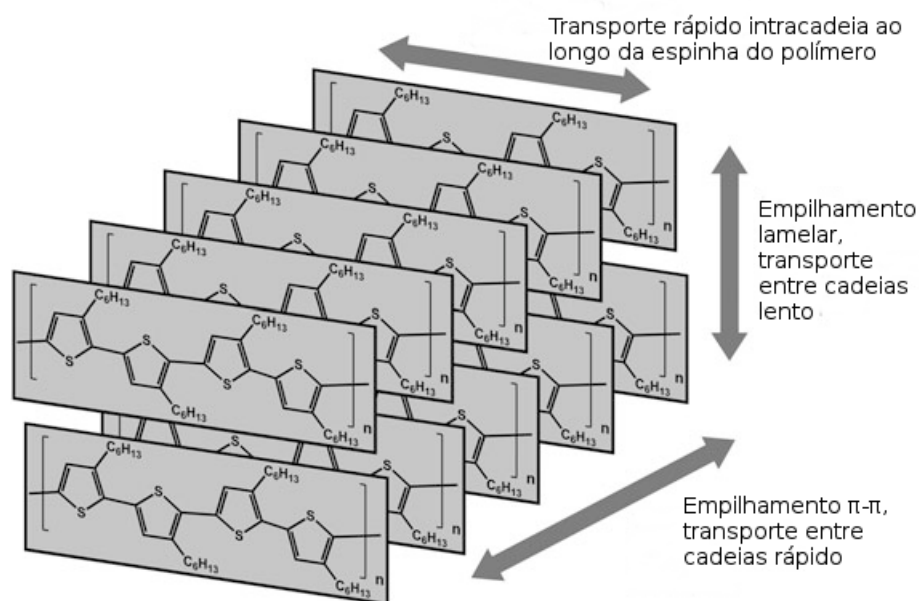


Figura 2.8: Ordenamento das cadeias de P3HT em agregados cristalinos. As setas indicam possíveis direções para o transporte de carga lento e rápido [9].

Regiorregularidade

O primeiro OFET demonstrado por Assadi et al. apresentava mobilidades baixas, $\sim 10^{-4}$ a $10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, sendo, portanto, impraticável a sua aplicação. O primeiro ganho substancial em mobilidade das lacunas deu-se graças ao uso de P3HT altamente regiorregular HT-HT (rr-P3HT) ao invés do P3HT regioirregular utilizado anteriormente [42]. Isto foi possível devido a uma nova forma de sintetização do P3HT, hoje conhecida como método de McCullough, que permite a formação de longas cadeias de cabeça-a-cauda [54, 55], juntamente com a observação do melhoramento da ordem, com uma distância de empilhamento fixa, através de medidas de difração de raios-X [56]. Siringhaus et al. em seguida mostrou que o P3HT regiorregular, conforme mostrado na Fig. 2.7 b) ($rr > 91\%$),

formava lamelas com forte empilhamento π - π e com a borda orientada em relação ao substrato (Fig. 2.8), resultando em mobilidades acima de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto que, em amostras com o P3HT menos regiorregular ($rr \sim 80\%$), apresentava a face orientada ao substrato e baixas mobilidades, $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [41]. A alta regiorregularidade gera a planaridade da espinha dorsal do polímero e, portanto, o comprimento de conjugação, que leva à formação de nano fibrilas, nas quais as cadeias de P3HT formam pilhas laterais através de ligações π - π [9]. Atualmente, está disponível comercialmente P3HT com $rr > 95\%$.

Em 2014, P3HT 100 % regiorregular foi produzido pela primeira vez por Kumar et. al. [57] com muito baixo índice de polidispersividade (1.1 – 1.3), síntese com fluxo contínuo de rr-P3HT, tempo de polimerização ultrarrápido (em menos de 2 min) e alta reprodutibilidade.

Peso Molecular

A mobilidade das lacunas nos OFETS de P3HT aumenta várias ordens de magnitude, de 10^{-5} a $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, em um relativamente estreito intervalo de pesos moleculares (2-50 kg/mol) e, então, entra em saturação [46, 47, 58]. É observado que, quanto maior a cristalinidade, maior a mobilidade. No entanto, filmes de P3HT com alto peso molecular são menos cristalinos do que aqueles com menor peso molecular [47].

A formação de nano fibrilas cristalinas de P3HT e seus respectivos comprimentos aumentam com o peso molecular, mas somente até 10 kg/mol [9]. A medida em que o peso molecular continua aumentando, a cristalinidade diminui, enquanto que a mobilidade das lacunas melhora. Este aumento da mobilidade é explicado pelo fato de que, com o aumento do peso molecular, apesar da redução da cristalinidade, ocorre uma redução do espaçamento entre as regiões cristalinas, melhorando o transporte de cargas [9].

Solventes, Condições de Deposição e Tratamento Pós-Deposição

A ordem e a cristalinidade do P3HT também dependem das condições de deposição do filme. Spin-coating, dip-coating e drop-casting são as técnicas mais populares no ambiente de pesquisa [9]. Em geral, evaporações lentas do solvente melhoram a agregação e a cristalinidade e, portanto, a mobilidade. Filmes depositados pela técnica de drop-casting tendem a apresentar performance superior a de spin-coating. Um estudo detalhado de Chang et al. [59] mostrou que o uso de solventes com um alto ponto de ebulição, como triclorobenzeno ao invés de clorofórmio, em filmes de P3HT depositados por spin-coating, apresentava maior cristalinidade e, conseqüentemente, um aumento da mobilidade por um fator de 10 de $0,012$ para $0,12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para P3HT com peso molecular mediano [9]. A dependência da transcondutância e, portanto, da mobilidade com a tensão na porta também muda com o ponto de ebulição do solvente. Clark et al. mostrou que este comportamento pode estar correlacionado com a largura de banda dos excitons livres dos agregados de P3HT, determinados a partir de medidas simples de absorção [60]. Utilizando solventes com alto ponto de ebulição, existe uma fraca dependência da mobilidade com a tensão na porta. Por outro lado, solventes com baixo ponto de ebulição geram transistores com alta dependência da mobilidade com a tensão na porta.

A velocidade de rotação nas deposições por spin coating afeta a orientação das cadeias de P3HT e, portanto, na mobilidade dos OFETs, porque isto muda o tempo de secagem. DeLongchamp et al. mostrou que velocidades rápidas, de 4000 rpm, resultam em orientação planar das cadeias poliméricas, com a face dos planos voltada para o substrato, e com mobilidades mais baixas, enquanto que, utilizando velocidades mais lentas, a 250 rpm, as cadeias se orientam com a borda direcionada ao substrato, gerando mobilidades mais altas, em filmes finos depositados com clorofórmio [61].

Com relação ao tratamento térmico pós-deposição, aquecimento dos filmes de P3HT a temperaturas acima de 150 °C não levam a melhorias significativas na morfologia e na mobilidade das lacunas [62]. Tratamento térmico prolongado a temperaturas acima de 160 °C levam a degradação da performance dos OFETs [63].

Em resumo, a ordem e a microestrutura dos filmes finos de P3HT são extremamente sensíveis aos solventes utilizados, às condições de deposição e ao tratamento pós-deposição, o que pode gerar problemas de reprodutibilidade. Portanto, ter um controle cuidadoso de todos os parâmetros utilizados no processo de fabricação e a realização de caracterizações complementares, são cruciais para se traçar conclusões a partir das características dos dispositivos [9].

Resistência de Contato

Sendo provavelmente o maior fator decisivo em eletrônica orgânica, a injeção de cargas através dos eletrodos nos semicondutores orgânicos tem sido um assunto muito estudado. Existem dois aspectos que governam a injeção de cargas: alinhamento energético e morfologia [8].

Para haver boa injeção de lacunas no P3HT, o nível de Fermi do metal que compõe o eletrodo onde haverá injeção deve estar alinhado com a posição do nível HOMO do P3HT, ou seja, o metal deve ter uma energia de Fermi de $\sim 5,1$ eV. Exemplos de metais adequados para tal são o Au e o Ni, como veremos adiante. No entanto, isto corresponde ao alinhamento na ausência de campo elétrico entre fonte e dreno, o chamado alinhamento de nível de vácuo. Quando um campo é aplicado, surge uma camada de interface no semicondutor onde um desvio significativo dos níveis de energia é criado. Atualmente, é consenso que este desvio é devido a presença de uma interface de dipolos, chamada barreira de dipolos da interface Δ [8].

Quanto aos efeitos da morfologia, transistores com contatos no topo geralmente apresentam melhor performance em termos de mobilidade e tensão de limiar com relação a dispositivos com contatos no fundo. Isto porque, além do degrau existente devido ao eletrodo, a superfície altamente energética do metal tende a “deitar” o semicondutor [8]. Veja a Fig. 2.9.

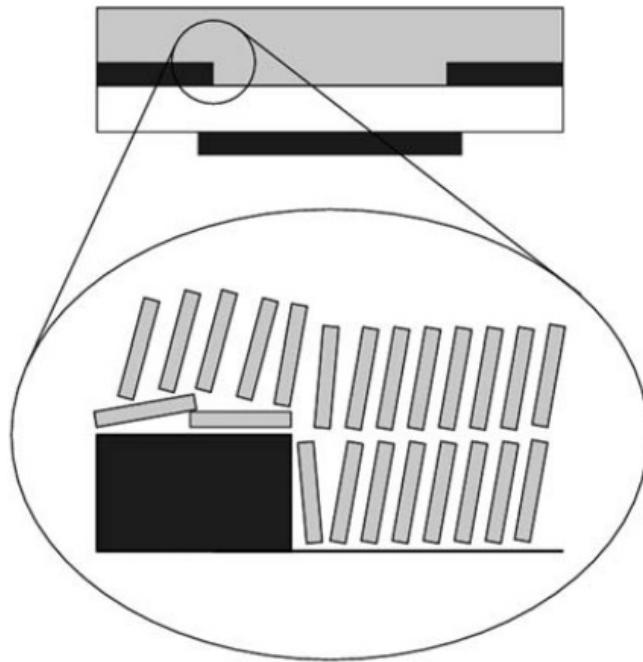


Figura 2.9: Ilustração da morfologia de um semicondutor orgânico perto do contato fonte [8].

As resistências de contato em transistores orgânicos de P3HT apresentam uma grande variabilidade. Para fins de comparação entre dispositivos, para que esta seja independente da largura W do canal, multiplicam-se os seus valores por W , em cm. As resistências de contato variam entre $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ e $4 \text{ }\Omega\text{cm}$ [64]. A resistência varia de acordo com o tipo de metal e se houve tratamento na superfície do eletrodo (SAM – Self-Assembled Monolayers) [8].

2.4 Álcool Polivinílico como Dielétrico de Porta em OFETs

O álcool polivinílico (poly(vinyl alcohol) – PVA), com estrutura química mostrada na Fig. 2.10, foi utilizado como dielétrico de porta na construção dos transistores do presente trabalho. Dentre outros polímeros dielétricos, o PVA é particularmente atrativo, pois ele oferece a combinação desejada de uma alta constante dielétrica κ , flexibilidade mecânica e a processabilidade para a formação de filmes finos sem defeitos [65, 2]. Estas características têm efetivamente servido para reduzir as tensões de operação em OFETs. Além disso, o PVA é biodegradável, solúvel em água, de baixo custo comercial e não tóxico [66]. O PVA tem a propriedade de se reticular, através do uso de algum agente reticulante, na presença de luz UV ou sob aquecimento, o que melhora as suas características isolantes e permite a possibilidade de construção dos OFETs por fotolitografia [65, 2, 67, 68].

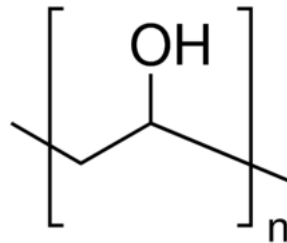


Figura 2.10: Estrutura química do PVA.

Apresenta a possibilidade de cristalização, é resistente a solventes orgânicos e é hidrofílico por natureza, isto é, exibe solubilidade em água em uma grande faixa de temperaturas [2]. Também é impermeável ao oxigênio, mas esta propriedade é relaxada quando é exposto a umidade [1].

2.4.1 Propriedades Gerais

O monômero do PVA é o álcool vinílico, que é instável e não pode ser isolado ou obtido em altas concentrações [1]. Por esta razão, o método mais comum para a sintetização do PVA segue duas etapas: (1) polimerização de radicais livres de acetato vinílico e (2) hidrólise para a conversão dos grupos funcionais acetatos para grupos hidroxila [2].

Dependendo das condições usadas nas reações, a síntese do PVA pode gerar moléculas com diferentes quantidades de grupos acetilas. O grau de hidrólise no PVA é determinado pela porcentagem molar de grupos acetila que foram convertidos em grupos hidroxila. O conteúdo residual de grupos podem ser ajustados pela variação de concentração do catalisador, o tempo de reação e a temperatura em que ocorre a reação [2]. Na Fig. 2.11, estão mostrados os PVAs parcialmente hidrolisado e totalmente hidrolisado, sendo que este último é definido como materiais em cujas moléculas restam menos de 1,5 %mol de acetilas. Estas se distribuem em blocos no polímero, como indicado na Fig. 2.11, e a distribuição destas nas moléculas dependem fortemente do tipo de procedimento adotado para a hidrólise.

O valor do peso molecular é diretamente proporcional ao grau de polimerização do PVA, que pode ser controlado, por exemplo, pelos tipos e concentrações do iniciador da reação e do solvente [2]. Na Tabela 2.1, são mostrados os pesos moleculares e as correspondentes viscosidades para PVA dissolvido em água na proporção de 4 peso% a 20 °C para 4 diferentes grades comerciais [1]. O PVA produzido pelo método acima apresenta uma alta polidispersividade, em torno de 2 [2].

Na Tabela 2.2, são mostradas as variações de diversas propriedades do PVA como dependentes do peso molecular e do grau de hidrólise. Mantendo constante o grau de hidrólise, aumentar o peso molecular implica em aumentar a viscosidade

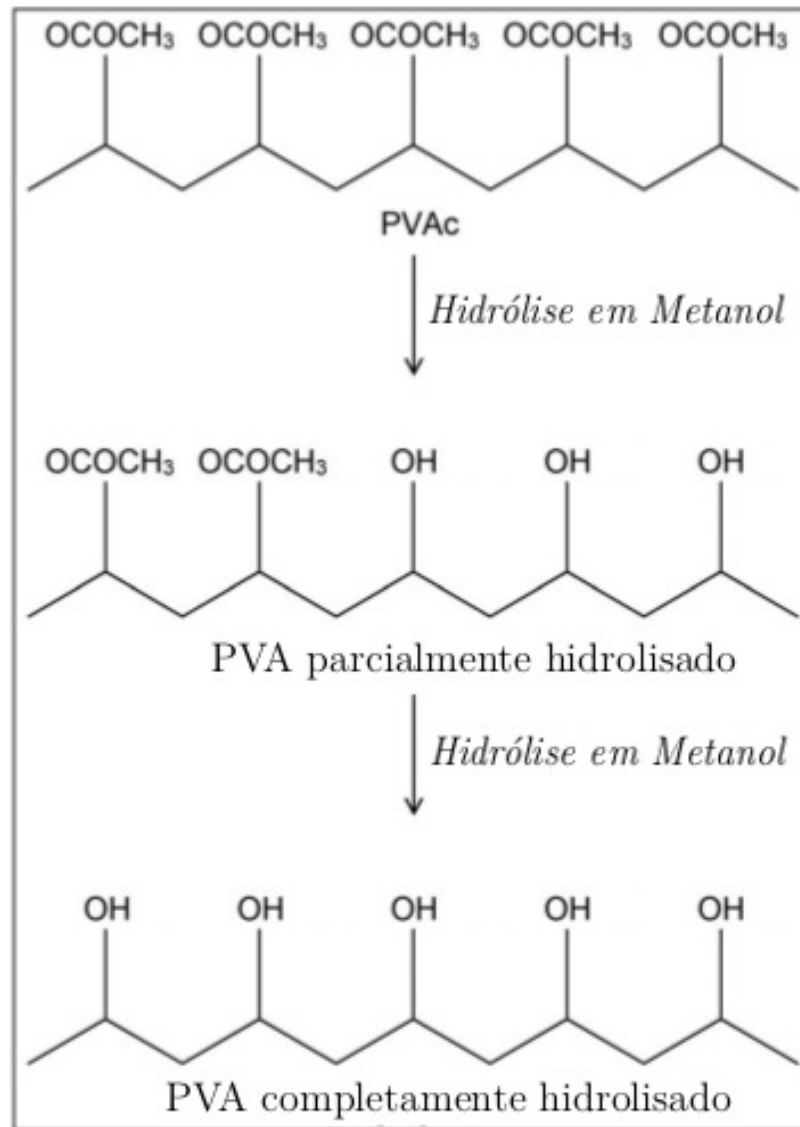


Figura 2.11: Esquemático da segunda etapa do processo de fabricação do PVA [2].

e a resistência à água e aos solventes, e diminuir a solubilidade e a flexibilidade do PVA. Por outro lado, mantendo o peso molecular constante, aumentar o grau de hidrólise resulta em aumentar a resistência à água e aos solventes, aumentar a adesão a superfícies hidrofílicas, mas também diminuir a solubilidade, a flexi-

Tabela 2.1: Viscosidades de soluções de PVA em função do peso molecular M_W para 4 diferentes grades comerciais [1].

Grades	M_W [g/mol]	Viscosidade em Água [cP]
Baixas	22.000–27.000	4–7
Intermediárias	35.000–40.000	13–18
Médias	75.000–82.000	26–30
Altas	89.000–100.000	48–65

bilidade, a sensibilidade à água e a adesão a superfícies hidrofóbicas de PVA [2].

O PVA forma estruturas policristalinas, com configuração em zigue-zague planas, onde as hidroxilas do PVA se situam no mesmo lado deste plano. As moléculas se unem devido a ligações entre as hidroxilas e forças de Van der Waals. As ligações entre as hidroxilas são consideravelmente fracas, possivelmente devido à distribuição aleatória destas nas moléculas [2].

2.4.2 Reticulação com Dicromato de Amônia

A estrutura química do PVA e suas funcionalidades podem ser modificadas pela reticulação com diversos materiais. Um dos mais utilizados para aplicações em eletrônica orgânica é o Dicromato de Amônia – ADC, cuja estrutura química é mostrada na Fig. 2.12.

A reticulação no PVA é considerada benéfica, pois ela melhora as propriedades isolantes do PVA, característica essencial para a redução da corrente de fuga em OFETs [65, 2, 68]. Isto porque este processo promove uma melhor interconexão entre as cadeias poliméricas e a redução da densidade de hidroxilas, convertendo-as para outros grupos eter. Além disso, possibilita a preparação de filmes menos rugosos e mais finos, e também aumenta a imunidade contra a umidade e os solventes [2].

Tabela 2.2: Variações de diversas propriedades do PVA em função do peso molecular e do grau de hidrólise [2].

Aumentando o Peso Molecular	
<i>Diminui</i>	<i>Aumenta</i>
Solubilidade	Resistência à tração
Flexibilidade	Resistência à água
Sensibilidade à água	Resistência a solventes
	Força de adesão
	Viscosidade

Aumentando o Grau de Hidrólise	
<i>Diminui</i>	<i>Aumenta</i>
Solubilidade	Resistência à tração
Flexibilidade	Resistência à água
Sensibilidade à água	Resistência a solventes
Aderência a superfícies hidrofóbicas	Aderência a superfícies hidrofílicas

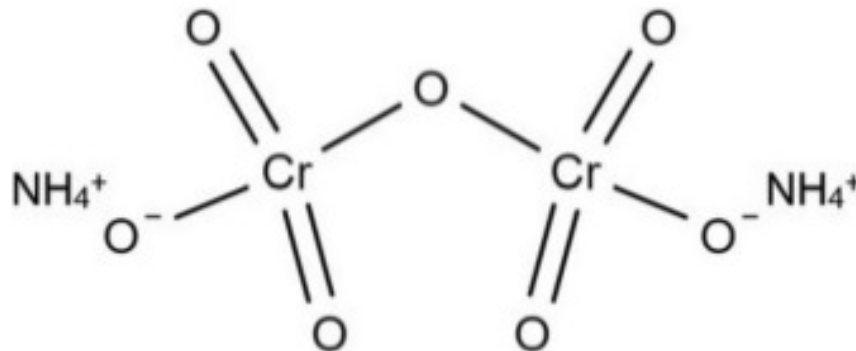


Figura 2.12: Estrutura química do Dicromato de Amônia.

A reação pode ser induzida por luz ultravioleta [2] ou por aquecimento a 100 °C [65, 67, 68]. Como resultado, o cromo atua como uma ponte que realiza uma ligação covalente entre as cadeias poliméricas. Na reação, cromo (VI) reduz para cromo (V) e as hidroxilas oxidam, transformando-se em cetonas. Portanto, o PVA é um dielétrico com terminações de hidroxilas, enquanto que o PVA reticulado

Tabela 2.3: Grade do PVA utilizado na otimização.

Grade	M_W [g/mol]	Grau de hidrólise
PVA1	31–50 k	87–89
PVA2	31–50 k	99
PVA3	146–186 k	87–89
PVA4	146–186 k	99

(PVA:ADC) apresenta uma maior densidade de cetonas [2].

2.4.3 Otimização dos Parâmetros do PVA para uso em OFETs

Para aplicações do PVA como dielétrico de porta em OFETs, deve-se investigar quais parâmetros do PVA são mais adequados. Deseja-se, nestas aplicações, materiais com alta constante dielétrica, alta capacidade de isolamento, baixa histerese, dentre outras.

Para tanto, deve-se descobrir, tendo em vista a Tabela 2.2, quais os valores de peso molecular e grau de hidrólise do PVA são os mais adequados. Estudos anteriores a este trabalho foram realizados em nosso laboratório [65], com a finalidade de se determinar quais materiais seriam utilizados na sequência das pesquisas. A grade utilizada, obtida da Sigma Aldrich, encontra-se na Tabela 2.3.

Os experimentos foram realizados com e sem a reticulação por ADC, este obtido da B. Herzog. Capacitores Al/PVA/Si, para a simulação da operação do PVA como dielétrico em transistores, foram preparados. Analisando-se os resultados, observou-se que a reticulação reduz consideravelmente a corrente de fuga nos capacitores. Por outro lado, a reticulação também tende a reduzir a constante dielétrica e aumentar a histerese, sendo esta última atribuída à presença de íons de cromo e amônia residuais do processo de reticulação [65]. Encontrou-se

que as características de resposta dielétrica e isolamento estão em antítese, sendo necessária a devida análise para uso em projetos.

Como resultado, o PVA deve ser reticulado, com alto peso molecular e com grau de hidrólise incompleto. Portanto, para os OFETs do presente trabalho, foi utilizada a grade PVA3, reticulada com ADC.

Capítulo 3

Metodologia Empregada e Tecnologia de Fabricação dos Transistores Desenvolvida

A metodologia de trabalho consistiu, em um primeiro momento, no desenvolvimento da tecnologia para a fabricação dos transistores por fotolitografia. Após o domínio da técnica, passou-se a caracterização elétrica e a investigações a respeito da estabilidade destes. Estudos a respeito da morfologia e características ópticas do P3HT após a deposição em filmes finos também foram realizados, haja vista que o desempenho dos transistores está fortemente ligado às suas condições estruturais.

A tecnologia desenvolvida faz uso de três processos de fotolitografia: um para a definição dos contatos para a fonte e o dreno, que cria o comprimento do canal e sua largura, um para a formação da parte ativa, onde se encontram o semicondutor e o dielétrico orgânicos, e, finalmente, um terceiro, que define o contato da porta.

3.1 Métodos de Análise Estrutural dos Filmes de P3HT

3.1.1 Preparação dos Filmes de P3HT

P3HT, com regiorregularidade $>90\%$ e peso molecular entre 50.000 e 100.000 g/mol, obtido da Sigma Aldrich, foi dissolvido em clorobenzeno na concentração de 0.5% em peso, sendo posteriormente filtrado com papel filtro. Utilizando o mesmo procedimento, P3HT com regiorregularidade 100% e peso molecular de 56.500 g/mol, obtido a partir da empresa fundada pelo Dr. Anie Kumar, da Índia, foi também dissolvido em clorobenzeno.

A técnica utilizada para a deposição dos filmes finos, tanto de P3HT quanto de PVA, foi a de spin coating, por estes serem polímeros. Sobre substratos de silício, já devidamente limpos em sala limpa, foram depositados os filmes de P3HT com regiorregularidades $>90\%$ e de 100% a uma velocidade de 1000 rpm durante 50 s em contato com o ar, à temperatura ambiente. Logo após a deposição, uma amostra com P3HT 100% rr e outra com P3HT 90% rr foram submetidas a recozimento em prato quente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 min, em contato com o ar. Analogamente, uma amostra de filme fino com P3HT 100% rr e outra com P3HT 90% rr foram submetidas, nas mesmas condições, a um recozimento a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min.

Uma amostra adicional de P3HT 90% rr foi recozida, inicialmente, a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ no prato quente por 5 min para a volatilização do solvente sendo, posteriormente, submetida a tratamento térmico com RTA (“Rapid Thermal Annealing”) em atmosfera de N_2 a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min. As amostras foram armazenadas em porta amostras no interior da sala limpa. A relação delas está resumida na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Relação de amostras de filmes finos de P3HT.

Nº	Regiorregularidade [%rr]	Temperatura de Recozimento [°C]
1	100	100
2	100	200
3	90	100
4	90	200
5	90	240 (RTA-N ₂)

3.1.2 Análises por Reflectometria de Raios-X

A reflectometria de raios-X (XRR) é uma técnica não destrutiva, na qual obtemos informações sobre a espessura, homogeneidade, densidade e rugosidade de filmes finos sobre substratos planos [10].

A curva de refletividade resultante desta técnica consiste em um gráfico que relaciona a intensidade dos raios-X refletidos com o ângulo de incidência θ . Para ângulos entre 0 e um ângulo crítico θ_c (que depende da densidade eletrônica do material e da radiação do feixe incidente) ocorre a reflexão total. Acima de θ_c , parte da onda incidente na amostra penetra no material. Dessa forma, para $\theta > \theta_c$, ocorrerá interferência dos raios-X refletidos por diferentes interfaces, resultando em oscilações (franjas de Kiessig) na intensidade dos raios-X refletidos em função do ângulo de incidência θ [69]. Um exemplo de espectro que pode ser obtido por esta técnica está mostrado na Fig. 3.1, onde estão indicadas as informações que dele podem ser extraídas.

Através de ajustes teóricos com os valores medidos, pôde-se determinar a rugosidade da superfície e a espessura dos filmes de P3HT.

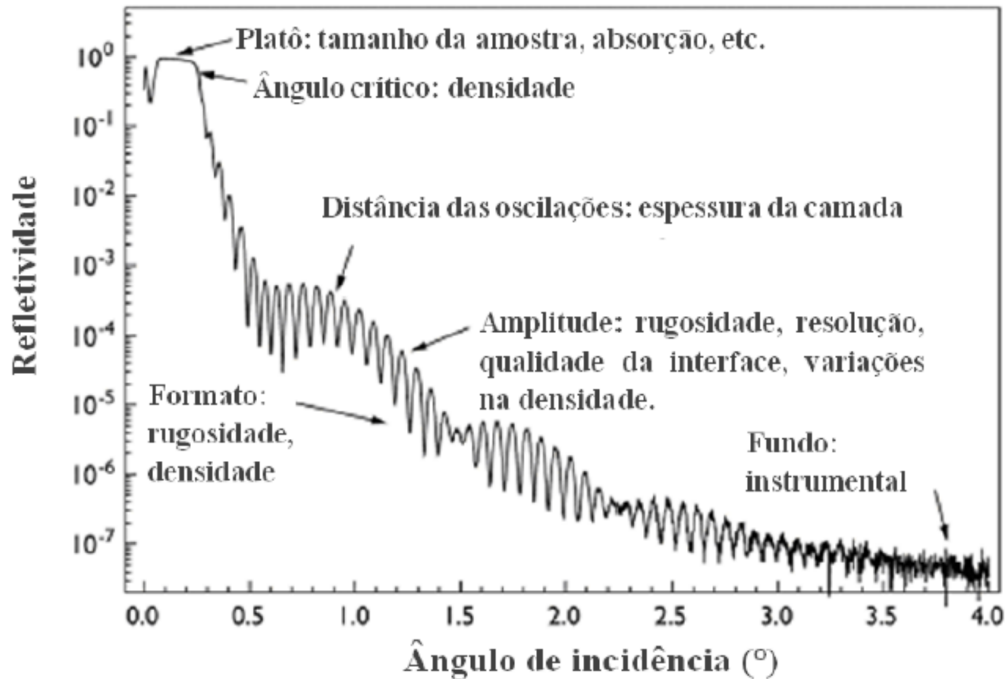


Figura 3.1: Exemplo de espectro obtido pela técnica XRR [10].

3.1.3 Medidas de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas utilizando o sistema da empresa *Princeton Instruments*, montado no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. O sistema consiste em um porta amostras, monocromador e CCD do modelo PIXIS 256BRUV. O sistema é controlado via software SPECTRA SENSE. Foi utilizado um laser de ultravioleta de onda contínua, com comprimento de onda de 266 nm e potência máxima de 10 mW da marca CRYLAS, modelo FQCW 266-10.

A luz é produzida pelo laser na sua potência máxima e é direcionada à amostra passando por um filtro de densidade neutra ajustável. O filtro é ajustado de tal forma que a densidade de potência incidente na amostra seja 2 mW/mm². O ângulo de incidência da luz é de 60° com a normal da amostra, garantindo com que o feixe refletido especularmente não entre no detector. Adicionalmente,

utiliza-se um filtro na entrada do monocromador, que impede a passagem de fótons com comprimentos de onda abaixo de certo valor. Este monocromador consiste em um sistema de espelhos móveis com uma rede de difração de 1200 ranhuras/mm e com eficiência (Blaze) de 500 nm. O monocromador decompõe a luz saída da amostra para que seja possível quantificar a intensidade luminosa em cada comprimento de onda. O sistema está representado esquematicamente na Fig. 3.2. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, $\sim 297\text{K}$.

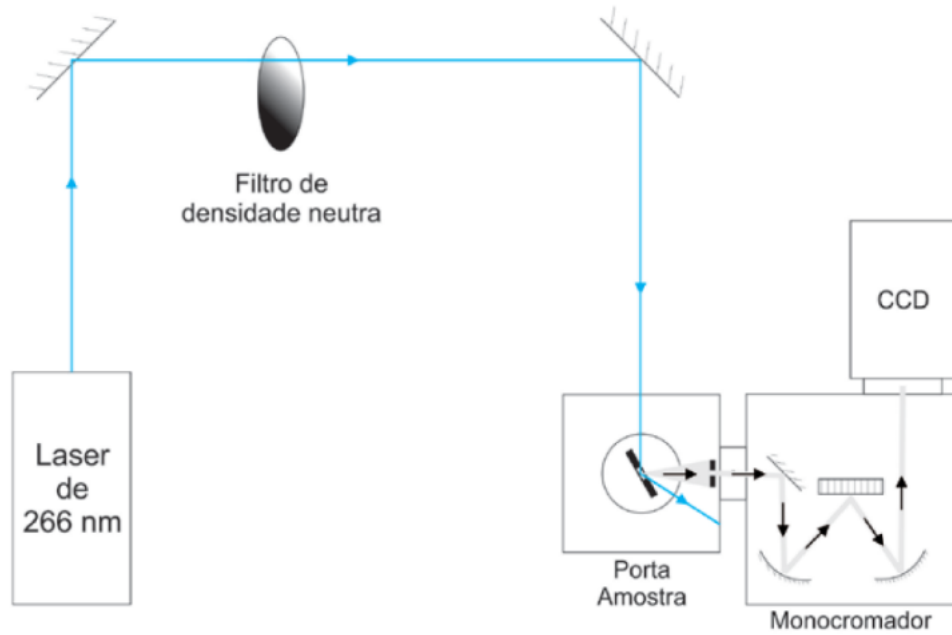


Figura 3.2: Esquema do aparato experimental para a medida de fotoluminescência [11].

3.2 Fabricação e Análise de Capacitores Ni-P3HT-PVA-Al

3.2.1 Preparação dos Substratos de Vidro

Em eletrônica orgânica, pode-se construir os OFETs sobre praticamente qualquer substrato, inclusive sobre substratos orgânicos flexíveis. No entanto, para um estudo voltado ao desenvolvimento da tecnologia e à caracterização destes, é interessante estudá-los primeiramente sobre superfícies que apresentam maior facilidade de manuseio e processamento. É o caso de substratos de vidro, que são inertes a praticamente todos os ácidos utilizados nos processos de corrosão e não se deformam devido às variações de temperatura envolvidas nos processos, que podem ir desde a temperatura ambiente até poucas dezenas acima de 100 °C.

Antes de se depositar o metal que comporá os contatos da fonte e do dreno, o substrato foi limpo em álcool isopropílico aquecido sobre o prato quente à ~ 80 °C por 30min. Em seguida, o álcool foi retirado com água deionizada corrente e foi secado com jato de nitrogênio. Este processo é necessário para a remoção de partículas que possam afetar o desempenho do OFET, principalmente com relação ao valor de I_{Off} , dada a ordem de grandeza destas correntes, ~500 pA. Os substratos apresentam a forma quadrada, de lado 5 cm, com espessura de 0,7 mm.

3.2.2 Fabricação dos Capacitores Ni-P3HT-PVA-Al

Para a construção dos capacitores de Ni-P3HT-PVA-Al, foram depositados sobre os substratos de vidro, devidamente preparados, filmes finos de Ni com espessura de 150 nm pelo método de “sputtering” com o equipamento AJA Orion-8 UHV. Os parâmetros de deposição destes filmes foram: temperatura de 20 °C, pressão

base de 7×10^{-8} Torr, fluxo de Ar de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, potência RF de 300 W, diâmetro do alvo de 2 pol, diferença de potencial de 450 V e taxa de deposição de $2,9 \text{ \AA}/\text{s}$. Uma pequena área do filme foi, então, protegida com fita crepe para que, após a deposição dos materiais orgânicos, pudesse ser retirada e a área resultante servisse de contato inferior na estrutura.

A partir da solução de P3HT, preparada na forma descrita na Subseção 3.1.1 para o P3HT 90 %rr, foram formados filmes finos de P3HT sobre o Ni por spin coating com velocidade de rotação de 1000 rpm por 50 s. Logo em seguida, as amostras foram recozidas em prato quente a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min para que, com a lenta volatilização do solvente, ocorra a acomodação das cadeias poliméricas.

PVA3 com $M_W = 146.000$ a 186.000 g/mol e grau de hidrólise de 87 a 89 % foi diluído em água deionizada à concentração de 2,5 % em peso. Dicromato de amônia, usado como agente reticulante, foi adicionado à solução de PVA na concentração de 0,4 % em peso. A deposição do PVA sobre o filme de P3HT exigiu o desenvolvimento do seguinte procedimento: da solução de PVA obtida, destaca-se uma pequena porção, $\sim 2 \text{ mL}$, que é submetida, simultaneamente com a amostra com filme de P3HT, a um aquecimento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 min. Após, realiza-se a deposição do PVA por spin coating com ambos aquecidos, a uma velocidade de rotação de 4000 rpm por 50 s. Finalmente, a amostra com a estrutura resultante é recozida em prato quente a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min. Podemos ver pela Fig. 3.3, que o filme de PVA apresenta uma maior uniformidade quando é aplicado este método. A superfície do filme de P3HT é hidrofóbica, mas o PVA3 é hidrofílico, devido às hidroxilas. Assim, depositando-o sobre o P3HT, forças de repulsão entre o P3HT e o PVA impedem a formação de um filme homogêneo, e também porque o solvente é a água. Para tanto, ao se aquecer por 2 min uma pequena porção de PVA com ADC a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, dá-se início ao processo de reação de reticulação em solução que, conforme descrito na Seção

2.4.2, reduz consideravelmente a densidade de hidroxilas nas cadeias, aumenta a rigidez entre as cadeias poliméricas e reduz a densidade de água no filme. Este passo da tecnologia é crucial para boa parte do desenvolvimento do trabalho, sendo inédito para estruturas com P3HT/PVA [68].

Estas deposições de filmes de P3HT sobre filmes de PVA, e vice-versa, são possíveis de se realizar porque ambos os materiais se dissolvem em solventes diferentes. Isto garante que a deposição do segundo filme não irá degradar a que já estava presente anteriormente.

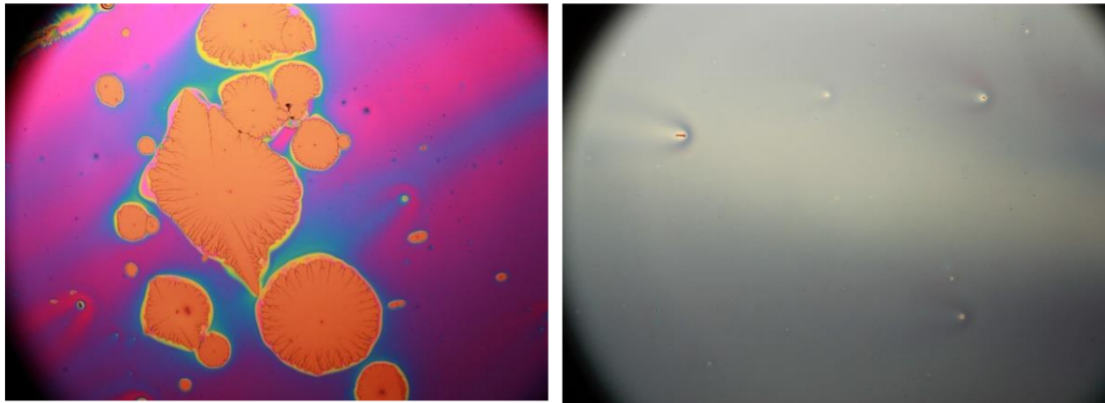


Figura 3.3: À esquerda, deposição do filme de PVA sobre o P3HT sem o aquecimento de ambos. À direita, com aquecimento. Ambas as figuras estão em mesma escala, da ordem de micrômetros.

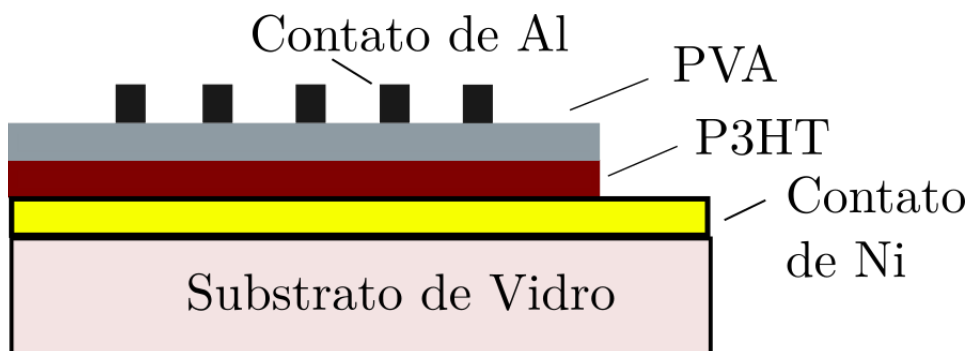


Figura 3.4: Esquema da estrutura final dos capacitores.

Contatos circulares de Al com diâmetro de $200\ \mu\text{m}$ e espessura de $0,5\ \mu\text{m}$ foram depositados por evaporação térmica através de uma máscara mecânica sobre o filme de PVA. O equipamento utiliza um cadinho de tungstênio, no qual se coloca um pedaço de Al, sendo que aquele, ao ser percorrido por uma corrente elétrica ajustável, aquece-se, realizando a ebulição do Al e realizando a sua deposição. O processo ocorre em uma câmara de vácuo, com pressão $\sim 10^{-6}$ Torr. Na Fig. 3.4, é mostrado um esquema do resultado da fabricação dos capacitores.

3.3 Fabricação dos Transistores

3.3.1 Geometria dos Transistores

As principais geometrias utilizadas para a construção dos transistores são: contatos para a fonte e o dreno no fundo e contato da porta no topo, contatos para a fonte e o dreno no topo e contato para a porta no fundo, e contato para a fonte e o dreno no fundo e contato para a porta no fundo, conforme ilustrado na Fig. 3.5.

Em geral, a geometria mostrada na Fig. 3.5 a) é menos comum na literatura, pois esta apresenta dificuldades ao se realizar a construção do transistor. Isto porque os semicondutores são vulneráveis ao ataque de solventes orgânicos e condições de plasma utilizados para a deposição e padronização da camada dielétrica [70]. Entretanto, foi observado até o momento durante o desenvolvimento da pesquisa que a técnica de fotolitografia não é adequada para a construção de transistores com as geometrias com a porta no fundo (Fig. 3.5, b) e c)), pois na etapa final do processo, durante a gravação (“etching”) dos contatos referentes à fonte e ao dreno, os ácidos removedores do metal tendem a degradar o P3HT, inutilizando o transistor. Os demais autores, por utilizarem máscaras mecânicas na deposição dos metais nesta etapa, não necessitam utilizar tais substâncias

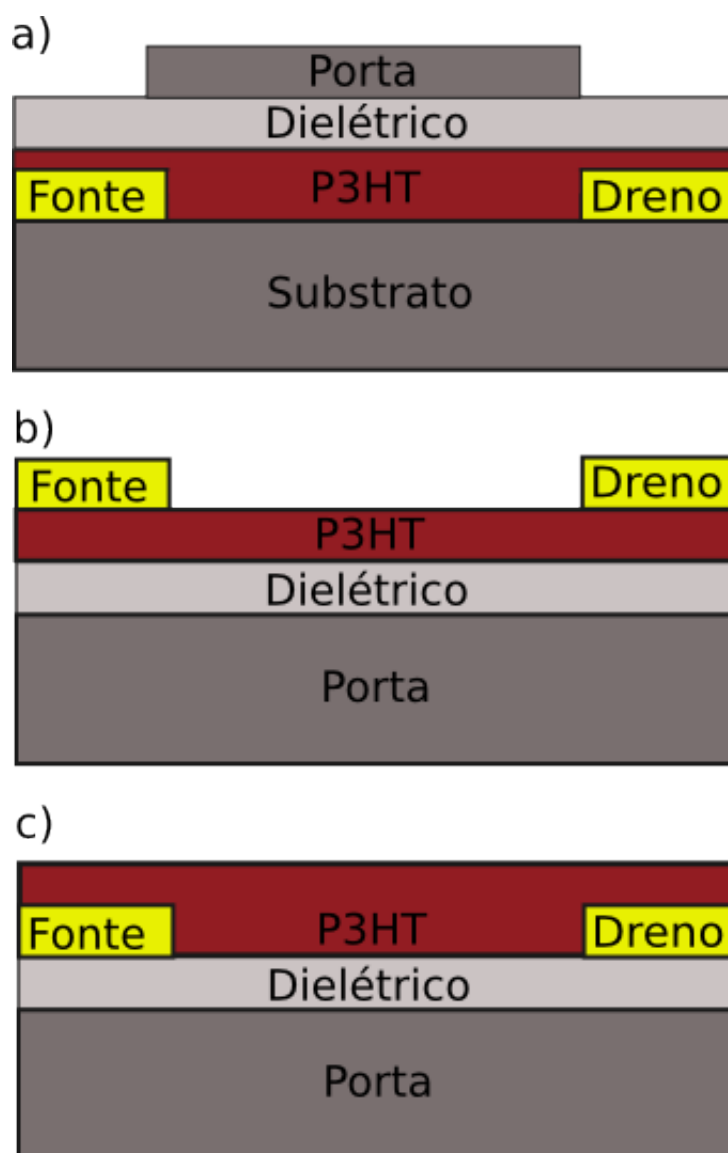


Figura 3.5: Em a), contatos no fundo e porta no topo, em b), contatos no topo e porta no fundo e, em c), contatos no fundo e porta no fundo.

abrasivas para a abertura dos canais.

Desta forma, a geometria que resultou em transistores operacionais, utilizando a técnica de fotolitografia, foi a de contatos no fundo e porta no topo (Fig. 3.5 a)). Isto porque as camadas superiores da estrutura, como o fotorresiste, o contato de Al e o próprio PVA, protegem o P3HT das ações abrasivas do plasma et-

ching e do processo de etching do metal da porta. Esta configuração resulta em transistores mais estáveis em relação ao ambiente, dado que o metal que compõe a porta tende a proteger os materiais orgânicos contra a umidade e o oxigênio. Além disso, é sabido que o PVA tem propriedades de isolamento com relação ao O₂ [1], sendo este prejudicial para o funcionamento dos transistores, pois funciona como agente dopante no P3HT [71]. Este é o único processo de fabricação de transistores orgânicos de P3HT com porta de PVA fabricada pela técnica de fotolitografia reportada na literatura até o momento [2]. As principais vantagens da fabricação de circuitos por fotolitografia são a miniaturização dos circuitos, que é de fundamental importância em aplicações como em telas [72], a possibilidade de um alinhamento mais preciso das camadas e o uso do plasma etching, que elimina áreas com materiais orgânicos que não participam das operações dos dispositivos, mas podem ajudar a degradá-los através da absorção de umidade e O₂. Além disso, o plasma etching ajuda a reduzir as correntes I_{off} nos transistores, pois elimina caminhos laterais para as correntes de fuga no semicondutor orgânico.

3.3.2 Projeto e Fabricação das Máscaras

As máscaras são responsáveis pelas criações dos padrões das estruturas dos dispositivos. Placas de vidro com cromo previamente depositado foram cobertas com fotorresiste e expostas no gerador de imagens μ PG 101, Heidelberg Instruments. O equipamento faz a exposição do fotorresiste com um laser, desenhando a máscara pré-definida no computador. O fotorresiste exposto foi revelado, deixando áreas de cromo expostas. Através de corrosão úmida, este cromo exposto foi removido. Após esta corrosão, o fotorresiste não revelado foi eliminado com acetona. As máscaras foram, então, limpas e secas.

Os transistores desenvolvidos neste trabalho fazem uso de três processos de fotolitografia, aplicados, durante a fabricação, nesta ordem: formação dos conta-

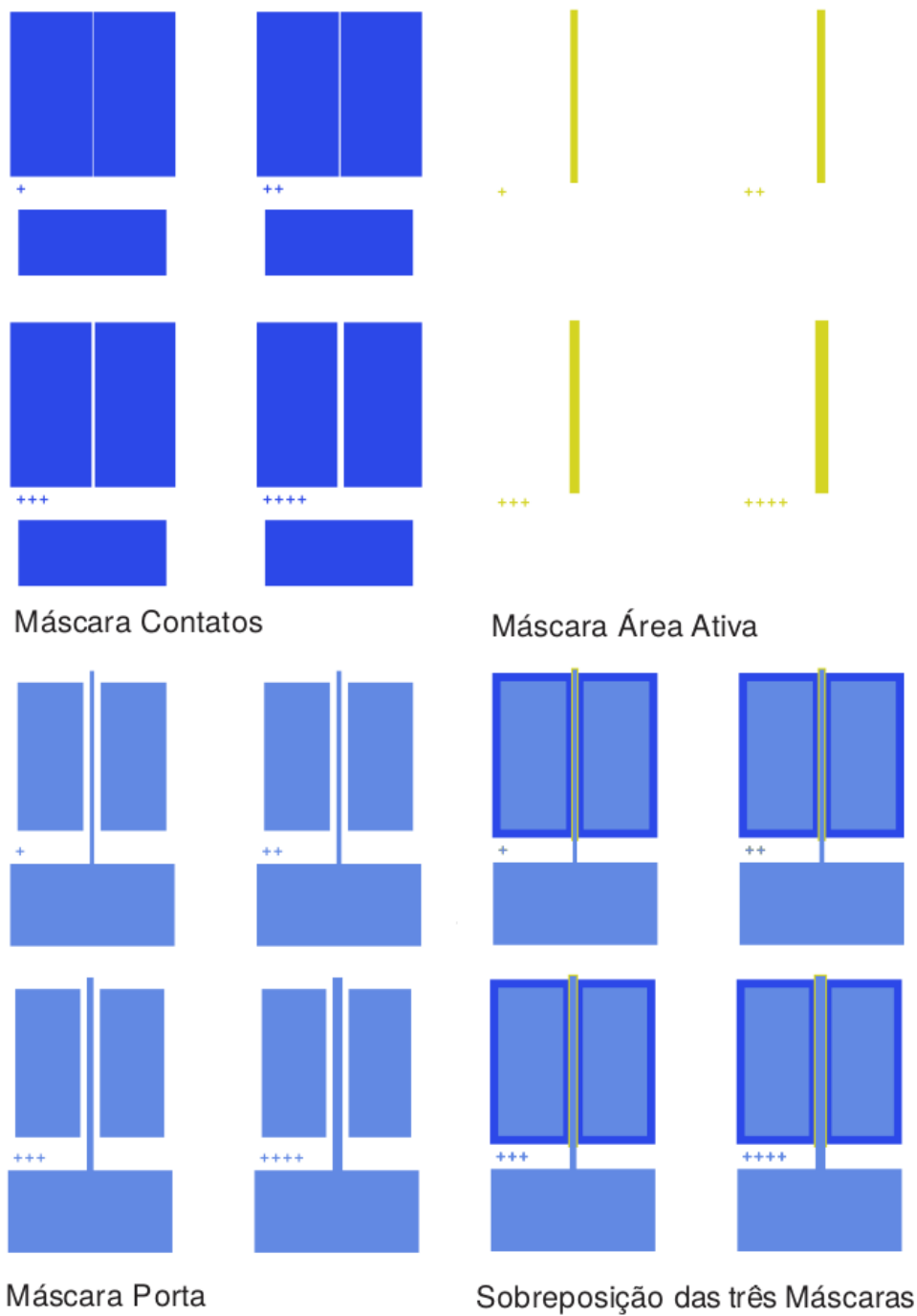


Figura 3.6: Desenhos das máscaras utilizadas nos três processos de fotolitografia.

tos da fonte e do dreno, definição da área ativa e formação da porta. Para tanto, o projeto destas máscaras foi realizado no software LayoutEditor, da empresa “juspertor”. Neste, foram desenhados transistores com largura de canal de 1 mm e comprimentos de canal de 5, 10, 20 e 40 μm , que são definidos na primeira máscara. Na Fig. 3.6, são mostrados os desenhos das máscaras utilizadas nos processos, incluindo a sobreposição das mesmas para formar os dispositivos.

3.3.3 Formação dos Contatos Fonte e Dreno

Em geral, quanto maior a condutividade, melhor o funcionamento dos contatos. Os eletrodos fonte e dreno são responsáveis pela injeção e pela extração de cargas no canal. Como a corrente no dispositivo é devido principalmente pela injeção de cargas, os materiais que compõem a fonte e o dreno têm papel essencial e recebem considerável atenção por estarem em contato direto com o semiconductor [72, 73].

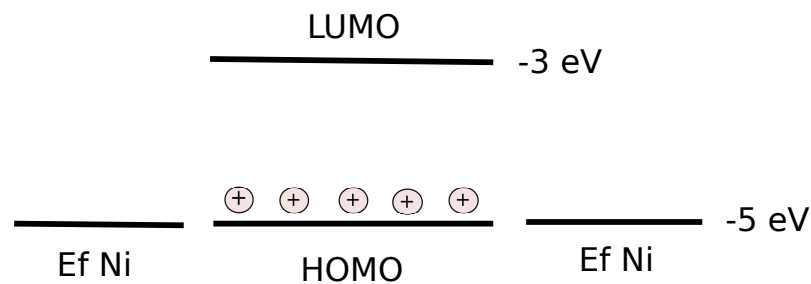


Figura 3.7: Diagrama de bandas de energia do dispositivo.

A compatibilidade dos contatos com o material semiconductor é um dos fatores mais importantes no desenvolvimento dos dispositivos, tanto em relação ao processamento quanto à sua otimização. A barreira para a injeção de cargas na interface entre o metal e o material orgânico é dada pela diferença de energia entre o nível de Fermi do metal e a banda de energia do semiconductor orgânico. Nos transistores de P3HT, ocorre a injeção de lacunas na banda HOMO. Portanto, o valor da energia de Fermi do metal que compõe os contatos da fonte e do dreno

deve ser $\sim -5,12$ eV. Um metal que satisfaz a esta condição é o Ni ($W_f = 5,04$ eV), conforme mostrado na Fig. 3.7. Além disso, o Ni é de fácil processamento, compatível com os processos de fotolitografia e corrosão úmida, e tem boa adesão ao vidro.

Filmes finos de Ni com 150 nm de espessura foram depositados sobre os substratos de vidro, seguindo os passos descritos nos itens 3.2.1 e 3.2.2.

Seguindo os procedimentos para a primeira fotolitografia, filme fino de fotorresiste AZ1512 da Clariant com espessura $\sim 1,2 \mu\text{m}$ foi depositado por spin coating sobre o filme de Ni, com uma velocidade de rotação de 4000 rpm por 50 s. As amostras, então, foram submetidas a um aquecimento com temperatura entre 90 e 100 °C por 5 min, processo este chamado de “soft baking”. Logo após a este recozimento, a amostra foi submetida à etapa de exposição, com o equipamento fotoalinhador e iluminador. Neste, as amostras foram colocadas em contato com a Máscara Contatos e iluminadas por 50 s. A revelação foi realizada com solução aquosa de revelador 1:5 AZ351:H₂O por 30 s. As amostras foram, então, limpas em água deionizada, secas com jato de nitrogênio e submetidas a recozimento em prato quente à temperatura entre 100 e 110 °C para o endurecimento do fotorresiste, o chamado “hard baking”.

Em seguida, com o padrão definido pelo resiste, o Ni foi corroído em solução aquosa de ácido nítrico com proporção 3:7 HNO₃:H₂O à temperatura ambiente. Após a corrosão, as amostras foram inspecionadas em microscópio ótico. Ao final, o fotorresiste foi retirado com acetona e lavado em álcool isopropílico e água deionizada corrente.

3.3.4 Formação da Área Ativa e Plasma de Oxigênio

Na sequência, para a formação da área ativa, realizou-se a deposição de P3HT e PVA com o procedimento descrito na Subseção 3.2.2. Em seguida, o fotorresiste

foi depositado e a fotolitografia realizada, utilizando o mesmo método descrito acima, mas, porém, com a Máscara Área Ativa. As cruzes mostradas na Fig. 3.6 são usadas para o alinhamento da amostra com a máscara.

Em seguida, fez-se a corrosão por plasma de oxigênio. Os íons de oxigênio reagem, durante a corrosão, com os materiais orgânicos, sendo o produto destas reações voláteis e eliminados pelo sistema de bombeamento. A câmara onde ocorre a reação é mantida evacuada, com pressão controlada. Este tipo de corrosão é chamada de corrosão seca (dry etching) e apresenta vantagens em relação à corrosão úmida, como o baixo consumo de produtos químicos e a fácil remoção dos produtos da reação. A técnica de corrosão por plasma está consolidada na indústria da microeletrônica, mas é pouco utilizada para semicondutores orgânicos [53, 74, 75].

O eficiente uso da fotolitografia, juntamente com a corrosão por plasma de oxigênio para a definição da área ativa orgânica, nos OFETs de P3HT/PVA, é inédita.

A eliminação dos materiais orgânicos por plasma de oxigênio das áreas não protegidas pelo fotorresiste foi realizada com o equipamento PE-25, Plasma Etch Inc. Os diferentes filmes foram submetidos individualmente ao plasma para a determinação de suas taxas de corrosão. Os valores encontrados estão entre 1,5 e 2,0 nm/s, que estão de acordo com os obtidos na literatura. Kymissis destacou que as taxas de corrosão dos semicondutores orgânicos podem ser as mesmas que a do fotorresiste [53]. As condições durante o processo de plasma foram: tempo de plasma de 3 min e 30 s, potência RF de 120 W e pressão de trabalho de 550 mTorr.

Após a retirada das amostras da câmara de plasma, estas foram lavadas em água deionizada corrente para a remoção dos resíduos do processo. Em seguida, o resultado foi avaliado com a observação das estruturas em microscópio óptico

e com a realização de medidas elétricas. Então, o fotorresiste foi eliminado de maneira usual, conforme descrito anteriormente.

3.3.5 Deposição do Eletrodo Porta e Estrutura Final

O Al foi depositado por evaporação térmica, conforme descrito na Subseção 3.2.2, mas sem o uso de máscara mecânica, formando um filme contínuo. Então, utilizando a Máscara Porta, realizou-se a fotolitografia, da mesma maneira explicada na Subseção 3.3.3. Para a remoção do Al das áreas sem o fotorresiste, foi utilizada corrosão úmida com ácido ortofosfórico concentrado à temperatura de 55 °C. O tempo de corrosão foi de 5–10 min, e o final do processo identificado visualmente. O resiste foi removido da mesma forma que antes, e as amostras foram secas e guardadas em porta amostras hermético, em ambiente de baixa umidade e luminosidade, até serem submetidas às análises elétricas.

Com isto, a estrutura final está concluída. Cabe ressaltar que, no projeto dos OFETs, a área ativa avança sobre os contatos fonte e dreno, em todos os transistores, a uma distância de 20 μm . O contato da porta, por sua vez, avança até uma distância de 10 μm sobre o contato da fonte e do dreno. Este procedimento foi realizado a fim de se reduzirem capacitâncias parasitas e curtos-circuitos entre a porta e os demais contatos, conforme mostrado na Fig. 3.8.

Na Fig. 3.9, é mostrado um corte lateral dos transistores, onde estão indicadas as espessuras dos filmes depositados. Na Fig. 3.10, é exibida uma fotografia de um transistor, obtida a partir de um microscópio óptico, mostrando o resultado final do processo de fabricação.

3.3.6 Análise Elétrica

As características de corrente-tensão foram avaliadas com o equipamento analisador de parâmetros semicondutores HP4155A. Este apresenta grande versatilidade

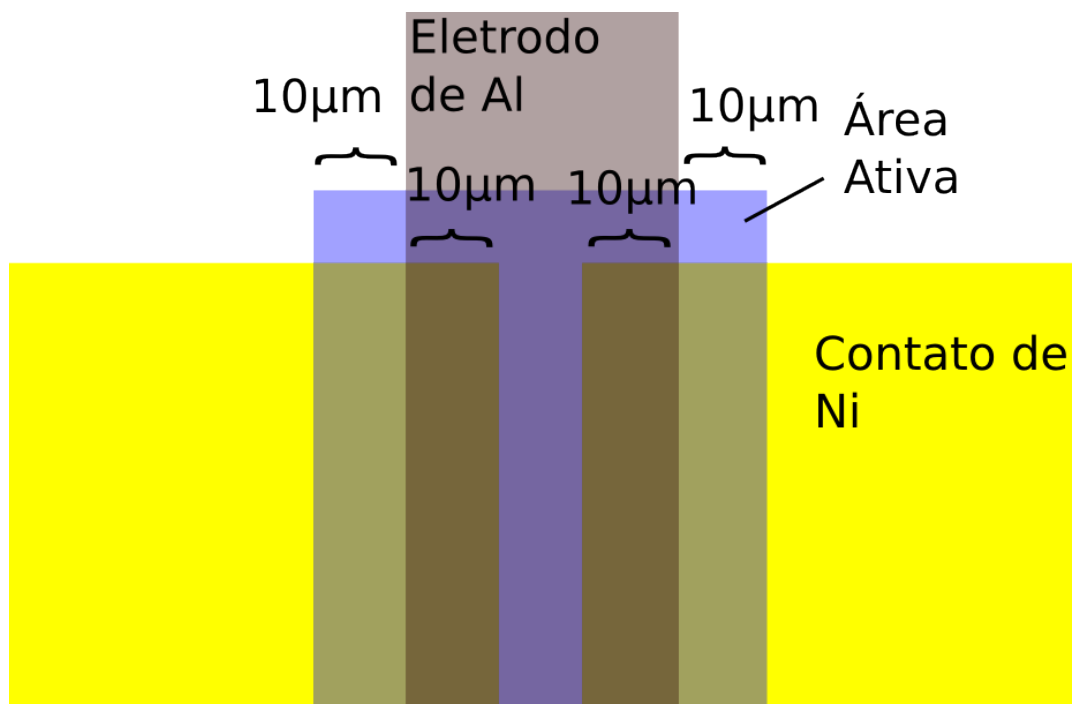


Figura 3.8: Detalhe do projeto, com a finalidade de redução da capacitância parasita e da possibilidade de curto-circuito.



Figura 3.9: Esquema da vista lateral dos transistores, onde estão indicadas as espessuras dos filmes depositados.

e confiabilidade, sendo adequado para o uso na caracterização de semicondutores, dispositivos, materiais e componentes ativos e passivos.

Curvas de capacitância-tensão com frequência variável foram obtidas com o medidor LCR HP4284A, controlado por um software via interface GPIB. Este é um programa gráfico que facilitou o monitoramento dos processos, a aquisição e a análise dos dados. O medidor LCR aplica uma tensão DC superposta a um

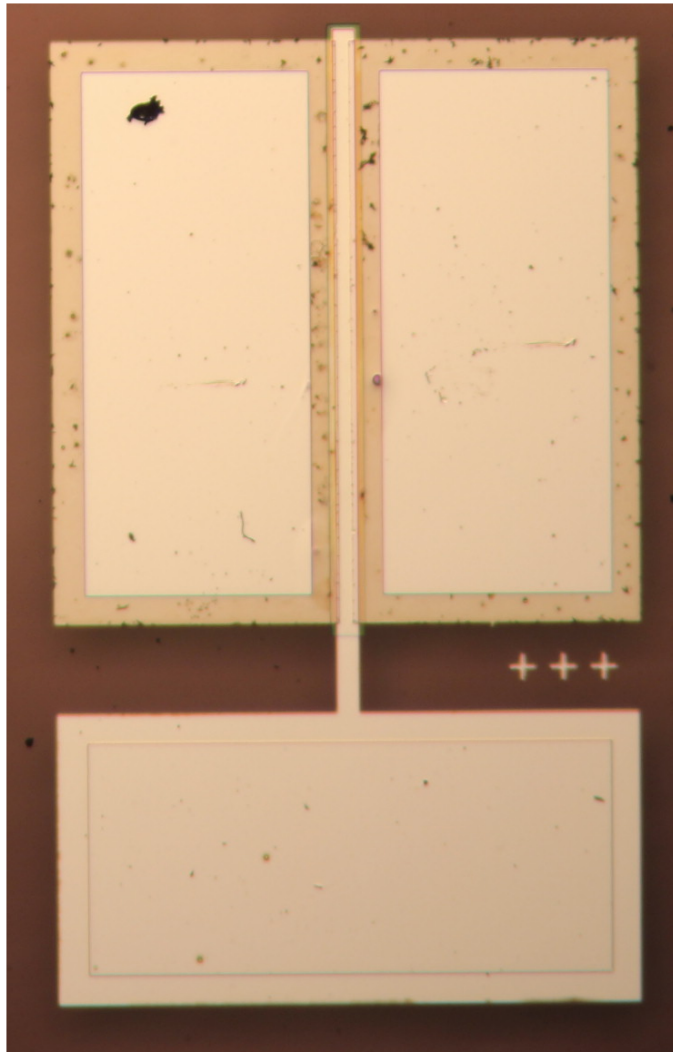


Figura 3.10: Fotografia de um transistor com $L = 20\mu\text{m}$.

sinal AC de baixa amplitude e alta frequência.

Nestas duas caracterizações, as amostras são posicionadas e presas com vácuo sobre uma base metálica em uma gaiola de Faraday escura, sendo os contatos realizados com pontas de tungstênio, cuidadosamente posicionadas com a ajuda de um microscópio. Ajustes podem ser feitos com a ajuda de posicionadores de precisão, que movimentam as pontas nas três direções.

Capítulo 4

Operação e Estabilidade dos Transistores

4.1 Medidas de Capacitância das Estruturas Ni-P3HT-PVA-Al

As medidas de capacitância em função da tensão para uma frequência de 100kHz estão mostradas na Fig. 4.1. Estas foram tomadas com tensões aplicadas ao contato de Al com passo de 0,1V, variando de 2V a -6V em relação ao potencial terra, sendo este último aplicado ao contato de Ni.

Assim como nos capacitores MOS, observa-se, a partir desta curva, três regiões com comportamentos distintos, mas com algumas diferenças. Entre 2 e 0V, ocorre a depleção máxima, sendo os portadores lacunas no P3HT depletados em direção ao contato de Ni, entre 0 e -3V, forma-se a zona de depleção e, finalmente, entre -3 e -6V, o sistema está na zona de acumulação, quando os portadores majoritários, as lacunas no P3HT, estão acumulados na interface entre o PVA e o P3HT. Ambas as zonas de depleção e acumulação máximas não ficam completamente saturadas

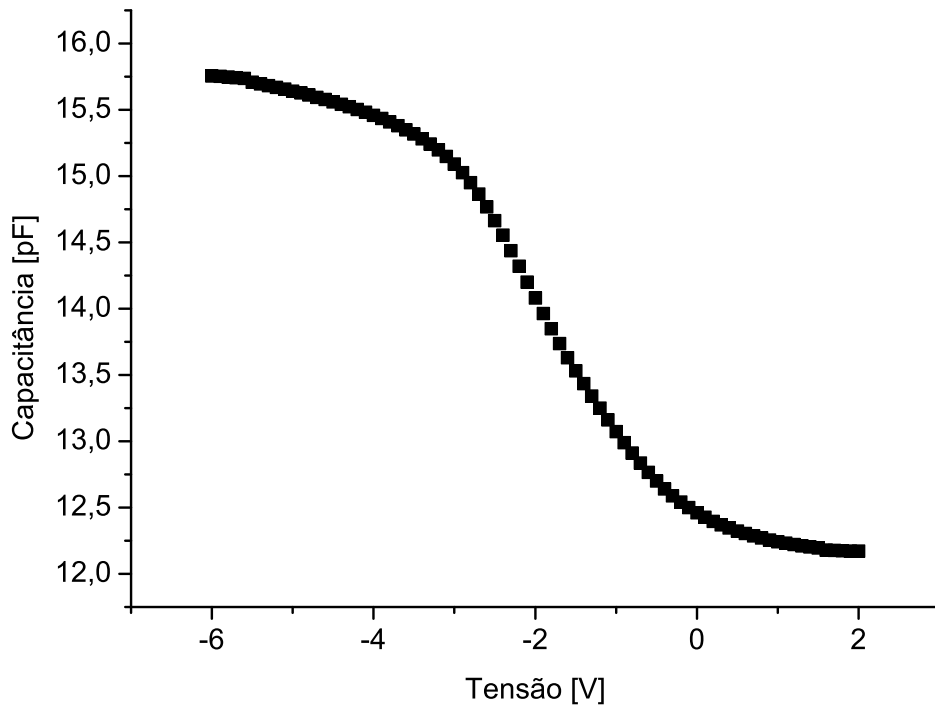


Figura 4.1: Medidas de capacitância em função da tensão obtidas com uma frequência de 100kHz.

como nas estruturas MOS do Si, devido às características de transporte do P3HT, onde os estados de mais baixa energia vão sendo progressivamente preenchidos, conforme os modelos de Hopping descritos na Seção 2.1. Para calcular o valor da capacitância por unidade de área a ser utilizado na extração dos valores da mobilidade e da tensão de limiar das curvas de transferência dos transistores, foi utilizado o valor no início da acumulação, por ser a região de operação onde ocorre a formação do canal condutivo nos transistores, dividido pela área dos contatos de Al, resultando em $C_i = 50 \text{ nF/cm}^2$. Na região de depleção máxima, as lacunas são depletadas do material semiconductor, resultando em um sistema de dois capacitores em série, o que reduz os valores de capacitância.

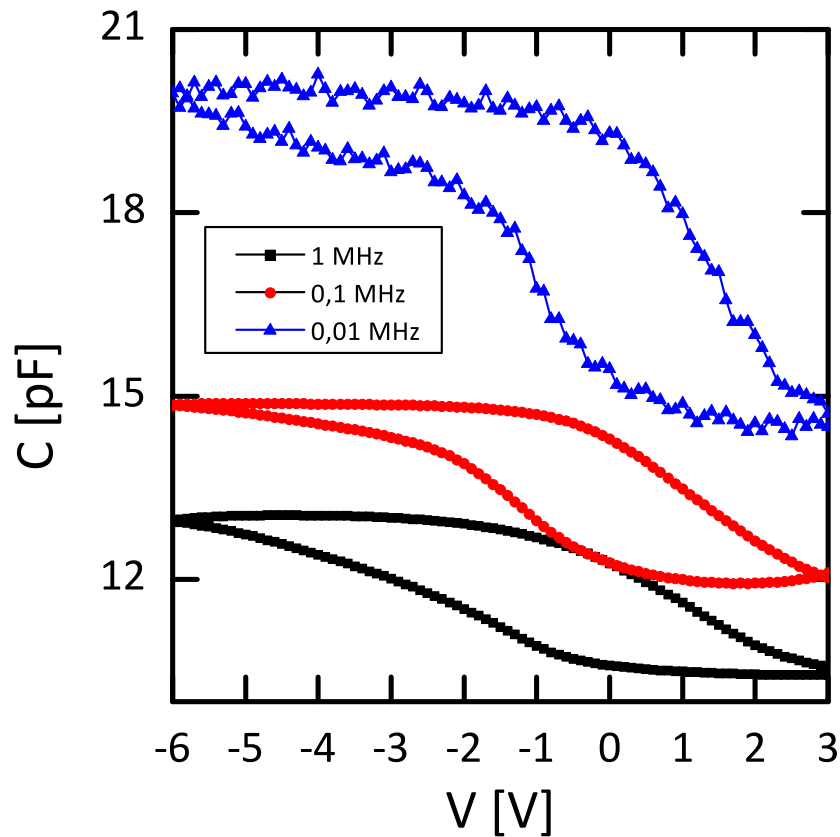


Figura 4.2: Medidas de capacitância em diferentes frequências.

Os valores da capacitância variam consideravelmente em função da frequência. Pela Fig. 4.2, vemos que, quanto maior a frequência AC aplicada, menor é o valor da capacitância. O principal mecanismo envolvido neste processo é o fato de que o PVA3 reticulado com ADC, utilizado nestas amostras, reduz progressivamente a sua constante dielétrica de ~ 8 em medidas a 10 kHz para $\sim 6,2$ em medidas realizadas a 1 MHz. Duas hipóteses secundárias podem ser consideradas: a baixa taxa de injeção de lacunas que, em geral, apresentam os semicondutores orgânicos devido à resistência de contato e as baixas mobilidades nestes materiais, que reduzem o tempo de resposta às medidas. Podemos observar, também, que existe o fenômeno de histerese envolvido, o que indica a presença de cargas móveis na

estrutura. Estas cargas estão presentes no PVA reticulado, devido a resíduos da síntese do PVA e do processo de reticulação por ADC [2, 65]. Estes fenômenos se propagam no comportamento dos transistores, conforme será mostrado adiante.

4.2 Caracterização dos OFETs

4.2.1 Curvas de Saída

As curvas de saída obtidas para os transistores foram realizadas com tensão na porta entre 0 e -6 V, com passos de -0,1 V. Na Fig. 4.3, são mostrados apenas partes selecionadas destes dados, para fins de clareza. O motivo para a escolha deste procedimento de medidas reside no lento tempo de resposta dos transistores, que é consequência da baixa taxa de injeção, das baixas mobilidades no P3HT e do movimento das cargas no dielétrico, conforme o que foi discutido na seção anterior.

Podemos observar que os transistores operam a baixas tensões, ~ 5 V de tensão na porta em relação ao terra e entre fonte e dreno. Isto é devido à alta constante dielétrica do PVA3/ADC que, neste caso, apresenta um valor de $\epsilon \sim 8,9$ para frequências abaixo de 1 kHz à temperatura ambiente ($T = 24$ °C) [65]. Isto satisfaz a um requisito necessário para as aplicações em eletrônica atualmente, onde as tensões de operação são desta ordem. Podemos ver a alta corrente produzida, ~ 6 μ A para tensões na porta $\sim 4,5$ V em transistores com comprimento de canal de 5 μ m. Pelas curvas de saída, concluímos que a corrente é, aproximadamente, inversamente proporcional ao comprimento de canal, o que está de acordo com o modelo de Shockley (Eq. 2.6). Também vemos que, no início da região de saturação, ocorre o fenômeno de protuberância, sendo este um aumento localizado de corrente que tende a ser reduzido a medida em que a saturação aumenta. Este fenômeno geralmente é observado em OFETs onde o dielétrico é a base de

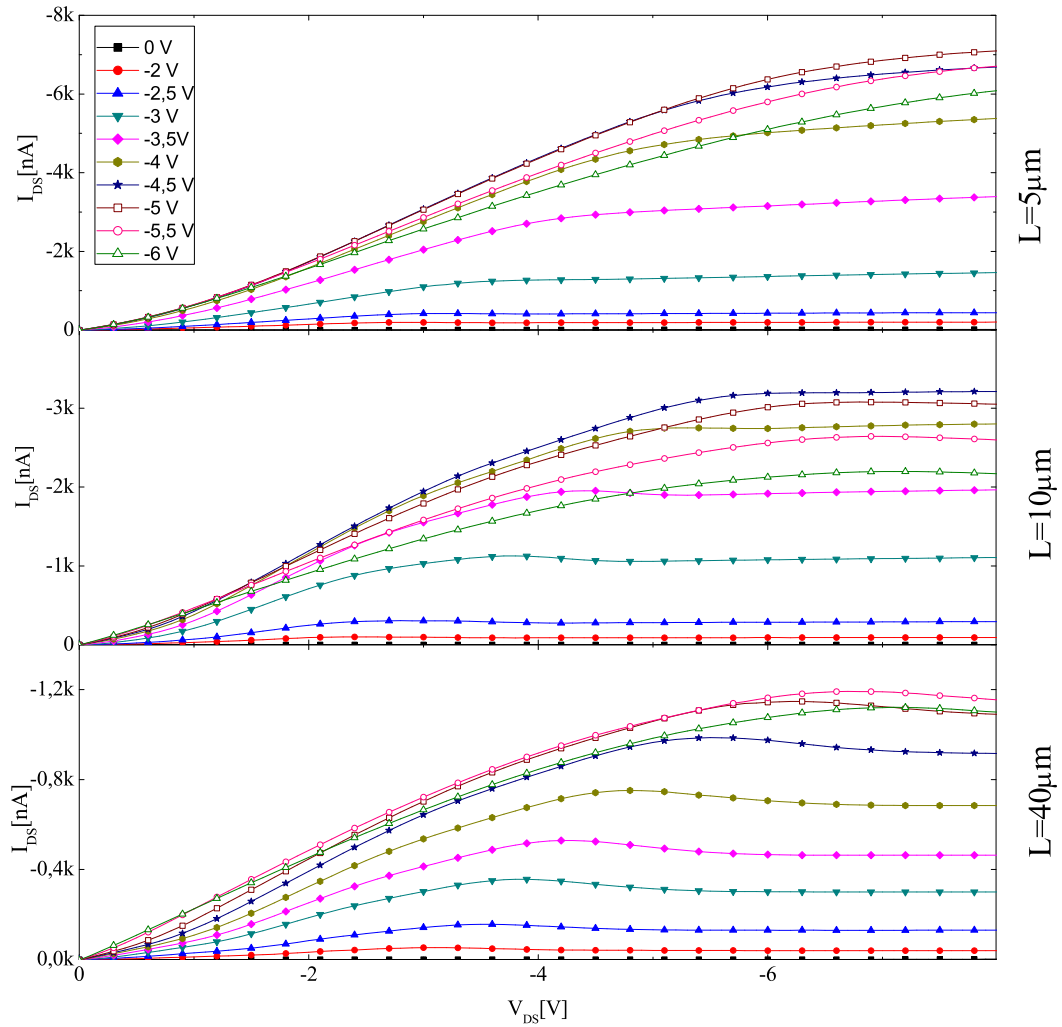


Figura 4.3: Curvas de saída para diferentes comprimentos de canal.

água, sendo que algumas explicações são encontradas na literatura [76, 77]. Os valores de I_{On} são dados pelos valores máximos da corrente no transistor na região de saturação para $V_{DS} = -6$ V, e os valores de I_{Off} para os valores mínimos de corrente no transistor para tensões $V_{DS} = -6$ V com $V_{GS} = 0$ V.

Foram obtidos no mínimo 10 transistores com curvas de saída semelhantes para cada comprimento de canal. Os resultados mostrados estão relacionados

a transistores pertencentes a estes grupos. Para esta lâmina, aproximadamente 70 % dos transistores apresentavam defeitos, geralmente relacionados a curtos-circuitos entre a porta e a fonte ou o dreno. Isto se deve, principalmente, a problemas na deposição do PVA sobre o P3HT que ainda persistem. Porém, um problema adicional nesta lâmina, que contribuiu para o aumento desta taxa de transistores defeituosos, foi o descolamento dos contatos de Ni da superfície do vidro durante a revelação do fotorresiste na formação da porta, gerando contatos diretos entre os eletrodos de injeção e de extração e a porta. Posteriormente, descobrimos que, a medida em que se aumenta o número de camadas depositadas, faz-se necessário movimentos suaves durante a revelação do fotorresiste no último processo de fotolitografia. Com este problema resolvido, aproximadamente 50 % dos transistores se tornam operacionais.

4.2.2 Curvas de Transferência

A partir dos dados das curvas de saída, tomando $V_{DS} = -8$ V, encontramos as curvas de transferência, mostradas na Fig. 4.4. A partir da parte linear dos dados de $\sqrt{|I_{DS}|}(V_{GS})$ (linha vermelha sobre os gráficos da Fig. 4.4), podemos encontrar, manipulando a Eq. 2.7, os valores da mobilidade e da tensão de limiar. Podemos ver que a região onde começa a condução no transistor não é abrupta, mas aumenta de maneira suave. Isto é devido ao progressivo preenchimento dos estados localizados na interface semicondutor-dielétrico.

Os valores encontrados para a mobilidade e a tensão de limiar estão na Tabela 4.1. Olhando para os dados no primeiro conjunto de medidas, os valores de mobilidade obtidos para os transistores estão entre aos melhores valores reportados para a tecnologia atual dos OFETs de P3HT [2], devido à alta constante dielétrica do PVA e condições de deposição. As tensões de limiar encontradas estão próximas de -1,7 V, valor um pouco acima do desejável para aplicações em eletrônica.

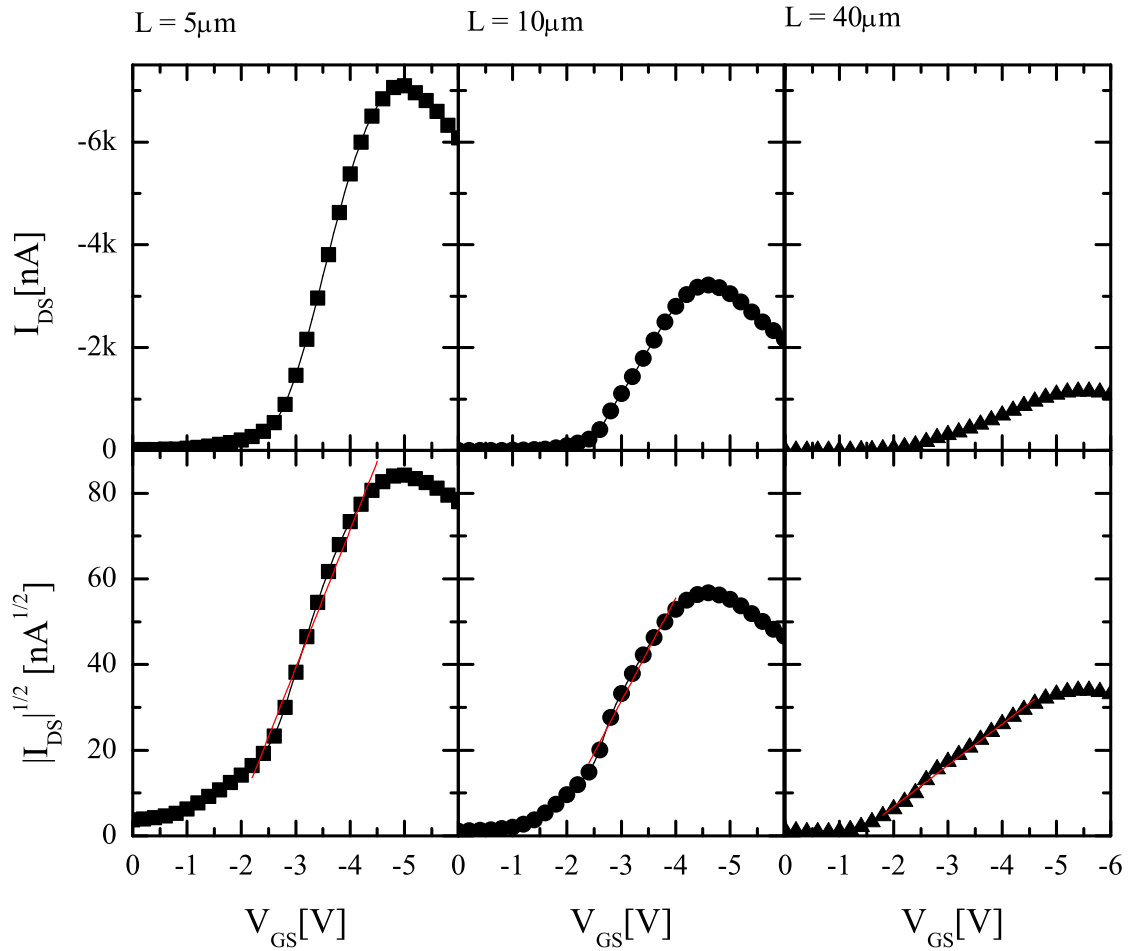


Figura 4.4: Curvas de transferência obtidas dos dados de saída com $V_{DS} = -8$ V.

Foi observado que a razão I_{On}/I_{Off} apresenta um máximo para transistores com comprimento de canal $L = 10\mu\text{m}$. Este comportamento está diretamente associado com a corrente I_{Off} , que é maior para comprimentos de canal menor, e se mantém aproximadamente constante para valores acima de $L = 10\mu\text{m}$.

Foi observada uma corrente máxima entre fonte e dreno de, aproximadamente, $7\mu\text{A}$ para $V_{GS} = -5$ V nos transistores com $L = 5\mu\text{m}$. Este máximo de I_{DS} é

Tabela 4.1: Parâmetros encontrados para os OFETs.

	L	μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	V_{th} [V]	I_{On}/I_{Off}	I_{Off} [nA]
Primeiro Conjunto	$5\mu\text{m}$	0,2	-1,8	500	-13
	$10\mu\text{m}$	0,23	-1,7	2400	-1,3
	$40\mu\text{m}$	0,13	-1,3	800	-1,6

7 vezes maior do que o valor máximo correspondente para I_{DS} obtido para transistores com comprimento de canal de $40\mu\text{m}$, que corresponde aproximadamente à razão de 8 para os respectivos comprimentos de canal. Portanto, podemos concluir que os transistores seguem aproximadamente o modelo de Shockley, e que esta razão de 7 sugere que a resistência de contato é muito menor do que a resistência do canal, o que está de acordo com resultados obtidos na literatura [72]. Mais detalhes a respeito da resistência de contato e as suas consequências nos OFETs de P3HT serão mostrados no Capítulo seguinte.

Simultaneamente às medidas de corrente I_{DS} , configuramos o equipamento para medir a corrente de fuga na porta. Os valores medidos para o transistor de $5\mu\text{m}$ acima estão mostrados na Fig. 4.5 em função de V_{DS} e V_{GS} . Em geral, as correntes de fuga máximas na porta ocorrem para $V_{DS} = 0\text{ V}$, onde a chance de curto-circuito entre a fonte e a porta é maior, possuindo valores tipicamente menores do que 10 nA , em módulo. Transistores com correntes de fuga maiores do que -15 nA são descartados e considerados curto-circuitados. Estes valores de corrente estão de acordo com estudos de correntes de fuga em capacitores com o dielétrico PVA3-ADC realizados em nosso laboratório [65]. Podemos ver uma dependência desta corrente com o efeito de campo. Na ausência de tensão na porta, a corrente tende a circular em direção à fonte, com uma intensidade sempre menor do que 4 nA . Por outro lado, com $V_{DS} = 0\text{ V}$, as correntes de fuga são de 3 a 4 vezes maiores, indicando que, na interface PVA/P3HT, o PVA

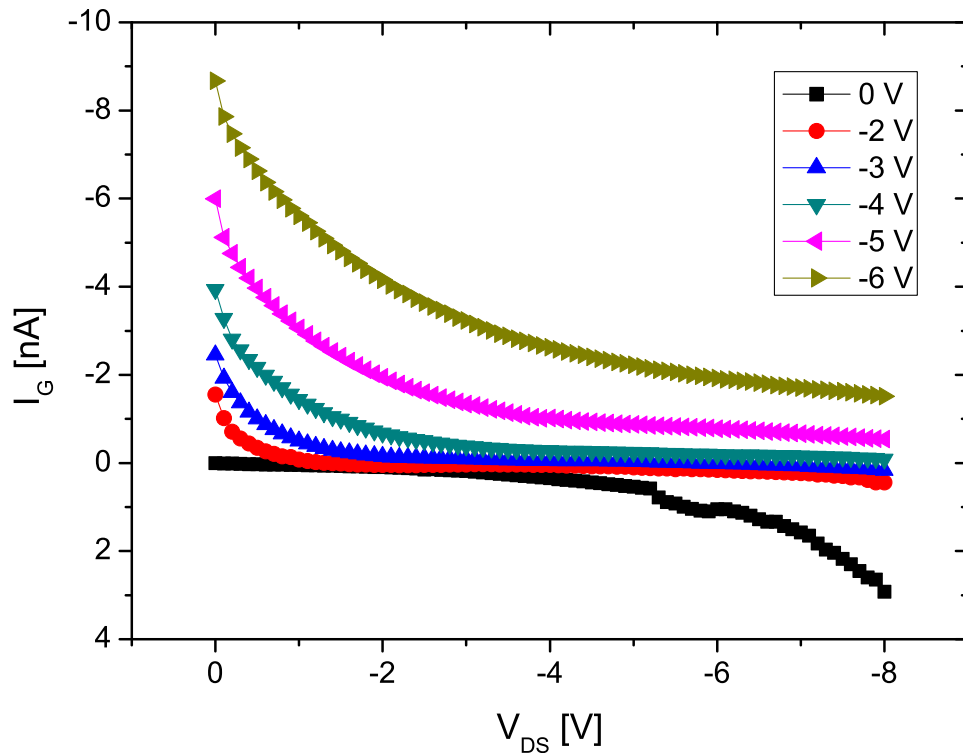


Figura 4.5: Correntes de fuga na porta para o transistor de $5 \mu m$ em função de V_{DS} e V_{GS} .

tem mais facilidade de extrair lacunas do que de injetá-las. Além disso, favorece a intensidade da corrente neste ponto o fato de ambos os eletrodos fonte e dreno estarem simultaneamente contribuindo com a corrente de fuga na porta. Nas regiões intermediárias, as correntes são muito menores, porque a distribuição do campo elétrico ao longo do canal tende a gerar uma diferença de potencial efetiva na interface PVA/P3HT, que possuindo valores sempre menores do que os extremos mencionados acima. Não foram observadas diferenças nas medidas de correntes de fuga entre transistores de diferentes comprimentos de canal. Isto porque elas existem principalmente nas áreas onde a porta encontra-se sobre os

eletrodos de fonte e dreno, sendo esta área a mesma para todos os transistores, conforme o que foi discutido na seção 3.3. No centro geométrico do canal, a contribuição é muito baixa, devido à resistência adicional imposta pelo semicondutor no caminho da corrente até os eletrodos. Estas correntes são mais significativas nas áreas mencionadas acima e no entorno dos contatos.

4.3 Estudo da Estabilidade dos Transistores

A maioria dos OFETs de P3HT são construídos com as geometrias mostradas na Fig. 3.5 b) e c), ou seja, com a porta no fundo. Nestas configurações, o material semicondutor fica exposto ao ambiente, o que pode causar a sua degradação devido à umidade e ao O_2 . Dispositivos com estas geometrias, sem o devido encapsulamento, acabam por degradar rapidamente. Com a arquitetura utilizada, mostrada na Fig. 3.5 a), aliada com as técnicas de fotolitografia e plasma etching, o P3HT fica protegido contra o ataque de substâncias do ambiente graças ao Al e ao PVA, sendo que este último serve de barreira ao O_2 , somente. As características elétricas não são afetadas pela influência do meio externo, nem do tempo. As mesmas curvas de saída e de transferência são observadas se as medidas são realizadas imediatamente após a fabricação dos dispositivos, ou após um período de, pelo menos, 6 meses. Deve-se, no futuro, encontrar o instante no qual tal degradação se inicia, e realizar testes de resistência a ambientes mais severos.

No entanto, assim como em qualquer OFET, a degradação por desgaste de uso existe nestes transistores. Atualmente, tendo em vista que os valores de mobilidade são comparáveis aos de dispositivos de Si amorfo e que existem transistores que operam a baixas tensões de operação, o principal obstáculo para a comercialização de circuitos com OFETs em substratos flexíveis é a baixa estabilidade deles.

Portanto, investigar os mecanismos que geram tais degradações é de fundamental importância para se desenvolver técnicas para corrigi-las. Ao se observar as Figs. 4.3 e 4.4, podemos ver que o fato de se realizar 61 curvas de medidas acabam por iniciar o processo de degradação a partir de $V_{GS} = -4$ V, alcançando correntes máximas em $V_{GS} = -5$ V em todos os transistores.

Para se estudar o processo de degradação, igualmente em todas as amostras, logo após cada primeiro conjunto de medidas, um segundo conjunto idêntico de 61 curvas de medidas foi realizado, mantendo sempre um intervalo de 15 min entre os dois conjuntos.

Na Fig. 4.6, são mostradas lado a lado as duas sequências de curvas de saída. Podemos observar no segundo conjunto uma redução considerável de corrente nas curvas de saída. Vemos também que a corrente aumenta em função da tensão na porta sem haver uma saturação expressiva para tensões acima de -5 V. Outro fato importante é a redução considerável ou a ausência do fenômeno de protuberância, que é muito acentuado no primeiro conjunto de medidas. Já no primeiro conjunto, ao se iniciar a degradação para $V_{GS} > -5$ V, esta redução do fenômeno já é notável.

Na Fig. 4.7, estão agrupados os dados correspondentes das curvas de transferência, obtidas das curvas de saída tomando $V_{DS} = -8$ V. Comparando os respectivos valores de corrente entre os dois grupos, podemos ver que no segundo conjunto de medidas estes se reduzem de 2 a 3 vezes com relação ao primeiro conjunto para todos os comprimentos de canais. Isto mostra que a degradação tem como efeito reduzir as correntes entre fonte e dreno nos transistores. Tomando a raiz quadrada dos dados de transferência, obtemos as curvas mostradas na parte inferior da Fig. 4.7. Realizando o ajuste da parte linear destas curvas, sinalizadas como uma linha vermelha na Figura, obtemos, com o auxílio da Eq. 2.7 do modelo de Shockley na região de saturação, os valores de mobilidade e V_{Th} .

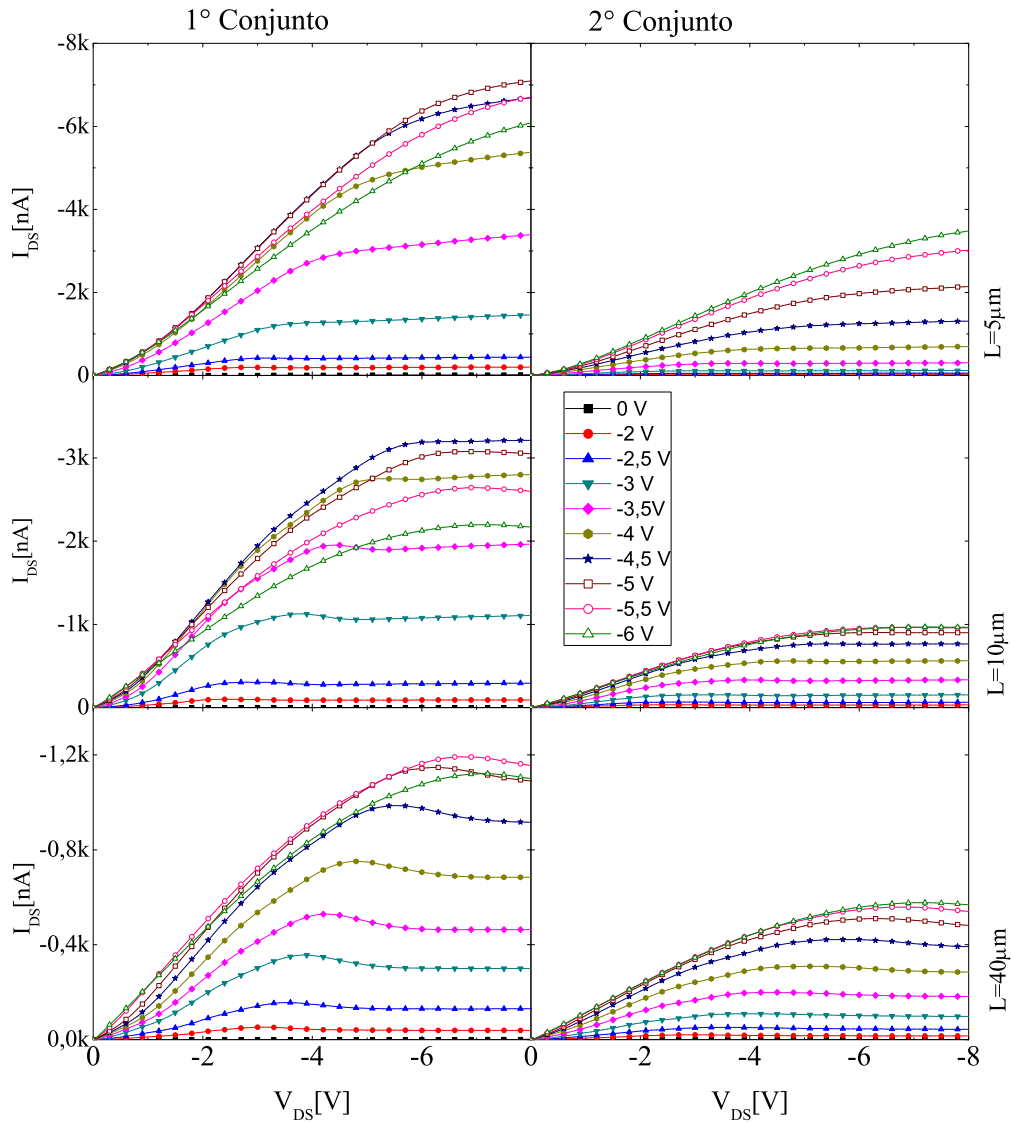


Figura 4.6: Primeiro e segundo conjuntos de curvas de saída para diferentes comprimentos de canal.

A Tabela 4.2 mostra os dados extraídos dos conjuntos de medidas obtidos. Podemos ver que um dos fatores que degradaram consideravelmente, em função das reduções das correntes I_{On} , foi a razão I_{On}/I_{Off} . Em todos os transistores, houve esta redução, sendo que as correntes I_{Off} variaram muito pouco.

Podemos ver um deslocamento da tensão de limiar V_{Th} para valores mais nega-

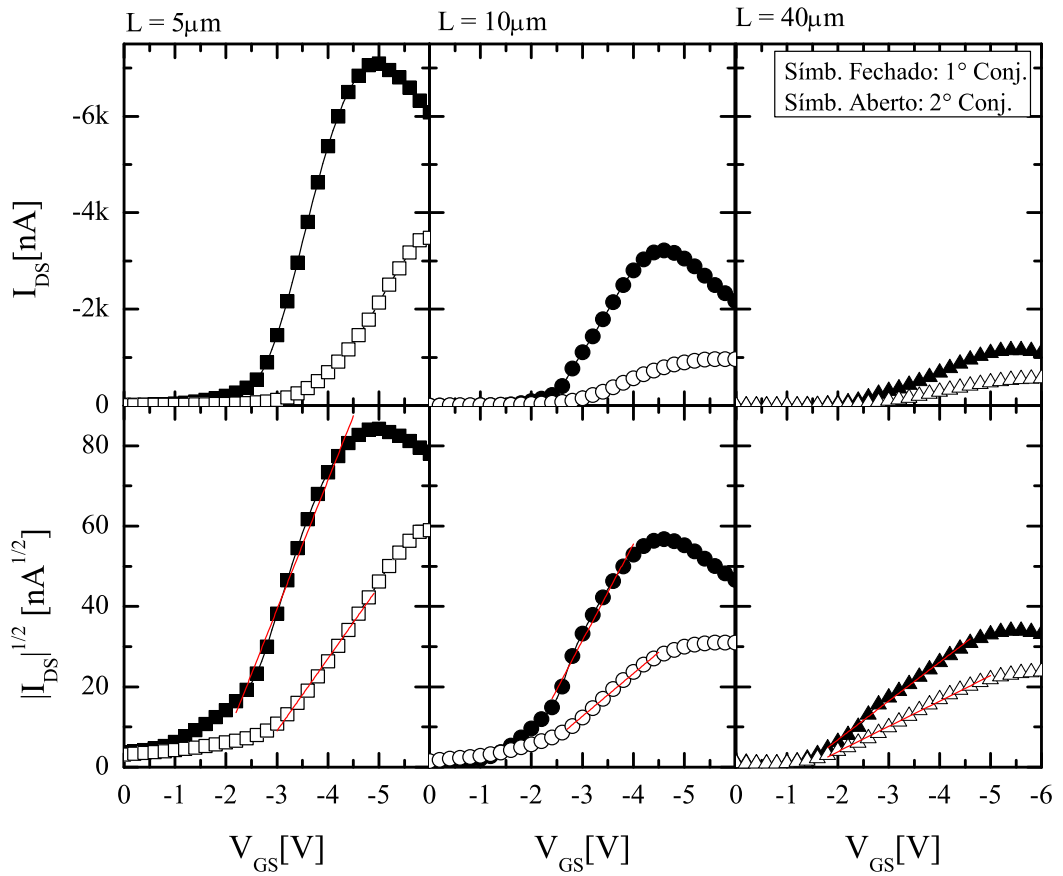


Figura 4.7: Curvas de transferência obtidas dos dados de saída com $V_{DS} = -8$ V, onde são mostradas, conjuntamente, as duas sequências de medidas.

tivos no nosso experimento, o que nos leva a concluir que deve haver a influência de stress por tensão de polarização na porta (Gate Bias Stress). O fenômeno do Bias Stress consiste na degradação dos OFETs devido a uma prolongada aplicação de tensão na porta, sendo atribuído a este a principal fonte de instabilidades em OFETs na literatura [78]. Na ação prolongada da tensão na porta, que induz a formação da acumulação de cargas na interface dielétrico-semicondutor, a tensão de limiar dos transistores se desloca com o passar do tempo e a corrente I_{DS} , como

Tabela 4.2: Parâmetros encontrados para os OFETs nos dois conjuntos de medidas.

	L	μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	V_{th} [V]	I_{On}/I_{Off}	I_{Off} [nA]
Primeiro Conjunto	5 μm	0,2	-1,8	500	-13
	10 μm	0,23	-1,7	2400	-1,3
	40 μm	0,13	-1,3	800	-1,6
Segundo Conjunto	5 μm	0,065	-2,5	350	-9,8
	10 μm	0,040	-1,9	420	-2,3
	40 μm	0,058	-1,5	560	-1

consequência, diminui. Diversos mecanismos têm sido invocados para explicar a origem deste fenômeno. Muitas destas explicações se baseiam na ocorrência de processos de aprisionamento de cargas, onde, durante a operação dos dispositivos, algumas lacunas podem permanecer localizadas em estados específicos de energia e, conseqüentemente, blindar parte do campo elétrico aplicado através da porta. Parte destas lacunas pode se tornar livre sob certas condições após o cessamento do stress. O fenômeno de Bias Stress na porta é correntemente associado a um deslocamento em V_{Th} e, conseqüentemente, a um menor I_{DS} , mas ele não implica diretamente em uma redução da mobilidade. O Bias Stress é parcialmente reversível e, em certas condições, os valores iniciais de V_{Th} e I_{DS} podem ser completamente recuperados se o dispositivo for deixado sem a aplicação de tensão na porta por um intervalo de tempo adequado. Como as mobilidades diminuíram consideravelmente, enquanto que V_{Th} aumentou pouco, acreditamos não ser este o efeito predominante de degradação nos nossos transistores.

Para investigar de maneira mais profunda a origem da degradação em mobilidade observada, mais experimentos foram propostos. Dois conjuntos de trinta curvas de tensão-corrente foram medidos sequencialmente variando V_{DS} de zero a -8 V, mantendo $V_{GS} = -6$ V. Entre ambos os conjuntos de medidas, houve um intervalo de 15 min. I_{DS} em função da carga total Q que atravessa o canal

condutivo é mostrado na Fig. 4.8. O equipamento usado para extrair as curvas I-V nos fornece o tempo no qual as medidas são realizadas para cada ponto, sendo $T = 1/60 = 0,01666$ s. Para calcular a carga total, a corrente em cada ponto foi multiplicada pelo tempo de medida e o resultado somado ao valor acumulado dos que foram obtidos anteriormente.

Quanto maior a corrente que atravessa o canal do semiconductor, maior é a degradação. Transistores que apresentam maiores I_{DS} no primeiro conjunto de medidas, como as que ocorrem para o transistor com comprimento de canal de $5 \mu\text{m}$, acabam por ter correntes menores no segundo conjunto de medidas. Esta redução acaba por deteriorar a vantagem de maior corrente em transistores de menor comprimento de canal. Podemos ver que, independentemente do valor de L , após este intenso stress, as correntes no segundo conjunto de medidas apresentam valores de mesma ordem. Os resultados indicam que uma passagem maior de cargas degrada os transistores.

Experimentos anteriores reforçam a tese de danos na estrutura do filme de P3HT causados pelo transporte de cargas. O trabalho de Grigorian et al. [79], usando a técnica de raios-X ressonante suave (resonant soft X-ray technique), mostrou que, no regime de baixas tensões e correntes, não somente as orientações dos planos de tiofenos conjugados no P3HT, mas também as cadeias laterais de hexilas foram afetadas pelas cargas durante o transporte eletrônico. Rösner et al. [80] também observou que há mudança na estrutura ou na orientação molecular devido ao movimento das cargas, através de medidas RAMAN de transistores de pentaceno em operação. Considerando estes resultados da literatura, e o que nos mostra a Fig. 4.8, nós sugerimos que, em nossos dispositivos, o mecanismo de degradação preponderante se dá através de defeitos estruturais causados na rede policristalina do P3HT pelo transporte de cargas, isto devido às altas correntes I_{DS} que obtivemos para os nosso transistores, alcançados pela técnica de fotoli-

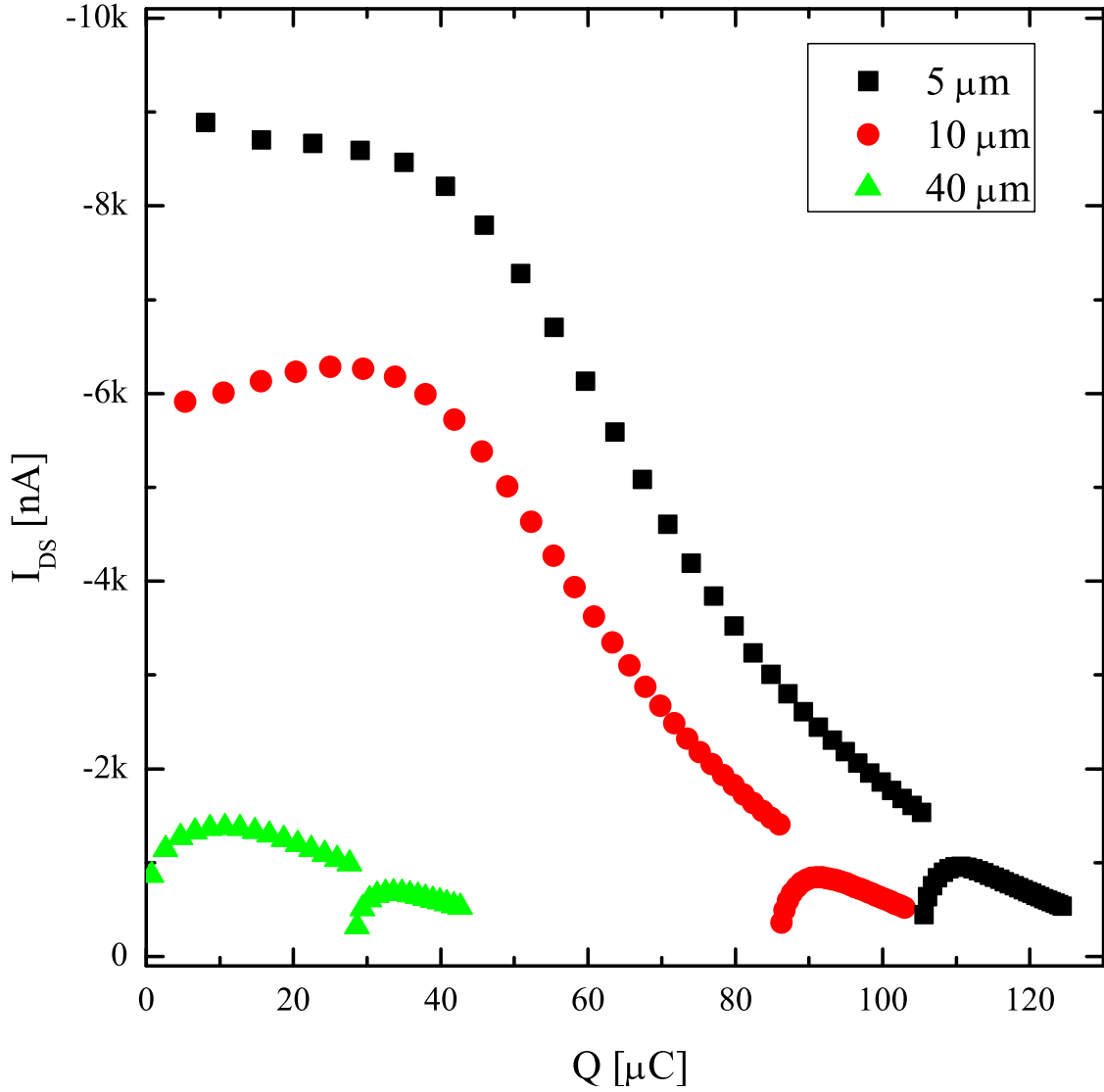


Figura 4.8: Conjuntos de 30 curvas de $I_{DS} - V_{DS}$ medidas sequencialmente variando V_{DS} de 0 V a -8 V, mantendo $V_{GS} = -6$ V. Está mostrada a corrente I_{DS} de cada curva a $V_{DS} = -8$ V em função da carga total somada para os transistores com $L = 5, 10$ e $40 \mu m$.

tografia e pelo isolador de porta com alta constante dielétrica. A interação dos portadores com as cadeias do polímero durante o transporte de cargas introduz

defeitos, que degradam as propriedades elétricas do P3HT. Estes defeitos eliminam alguns dos caminhos possíveis para os portadores ou podem aprisioná-los.

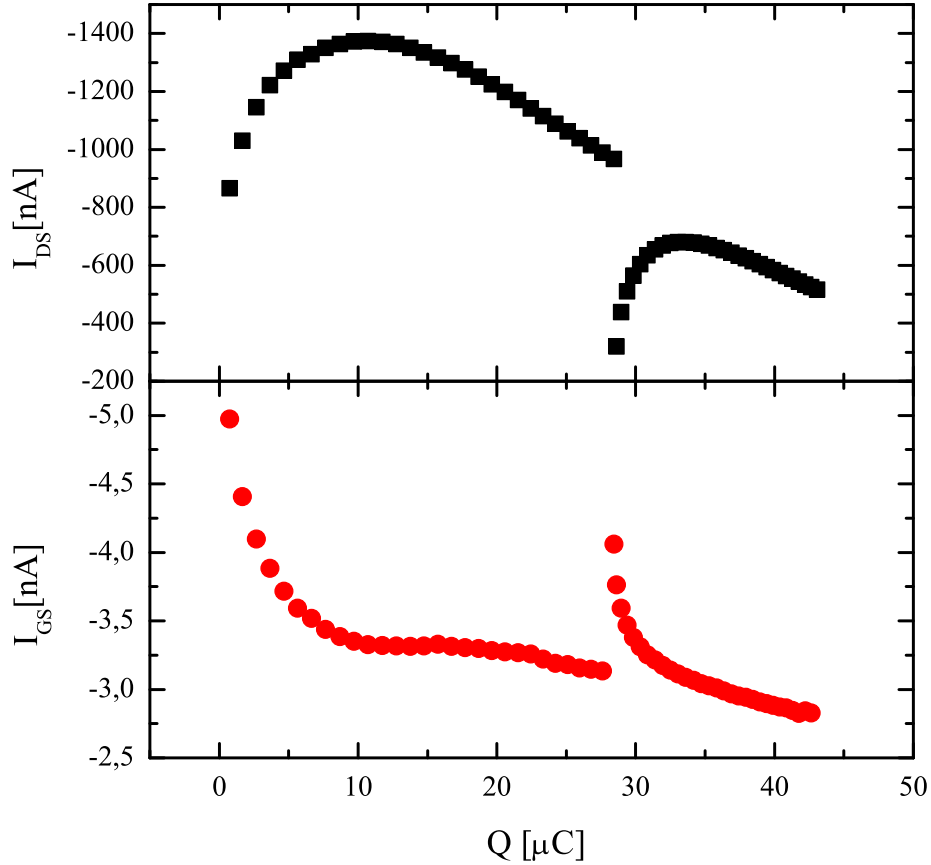


Figura 4.9: Dois conjuntos de 30 curvas $I_{DS} - V_{DS}$ medidas sequencialmente variando V_{DS} de 0 V até -8 V, com $V_{GS} = -6$ V para o transistor com $L = 40$ μm ; No topo: I_{DS} de cada curva para $V_{DS} = -8$ V, como função da carga total somada; No fundo: I_G em cada curva para $V_{DS} = 0$ V, como uma função da carga total que atravessa o canal do transistor.

Na Fig. 4.9, são mostrados dois conjuntos de 30 curvas $I_{DS} - V_{DS}$ medidas sequencialmente variando a tensão V_{DS} de 0 V a -8 V, mantendo a tensão na porta $V_{GS} = -6$ V para um transistor com $L = 40$ μm . Para ambos os conjuntos

de dados, a corrente entre fonte e dreno I_{DS} aumenta rapidamente até um determinado valor. A partir daí, começa a decrescer a uma taxa mais lenta do que na subida. A parte do fundo na Fig. 4.9 mostra a corrente de fuga na porta I_G para $V_{DS} = 0$ V, para todas as curvas, em função da carga total que atravessou o canal do transistor. I_G na Fig. 4.9 decresce exatamente na região onde I_{DS} aumenta. Isto está relacionado com uma transição da corrente na porta, devido à migração de cargas móveis na camada isolante do PVA [65]. Conforme foi discutido na Seção 2.4, estes íons são oriundos de resíduos do processo de fabricação do PVA e da reação de reticulação com ADC. Em contraste com o que ocorre no caso do Bias Stress discutido anteriormente, esta migração de íons gera um deslocamento da tensão de limiar na direção oposta da polaridade da tensão na porta. Ou seja, uma tensão negativa na porta resulta em um deslocamento positivo de V_{Th} , devido à migração dos íons negativos em direção à interface do PVA com o P3HT. Aqui se manifesta nos transistores a consequência direta do fenômeno de histerese, obtido das curvas de capacitância, mostradas na Seção 4.1. Desta forma, o aumento inicial de I_{DS} na Fig. 4.9 está relacionado com o deslocamento positivo de V_{Th} , devido à migração iônica na camada de PVA. Ao término da migração, I_{DS} volta a se reduzir.

Este efeito desaparece depois que uma quantidade de carga de, aproximadamente, $10 \mu\text{C}$ atravessa o canal. A partir deste ponto, a migração de íons no PVA alcança um equilíbrio e, então, o efeito da degradação devido ao transporte eletrônico começa a ficar evidente, sendo este o efeito dominante para a redução da corrente entre fonte e dreno. Este padrão se repete indefinidamente, medida após medida, conforme pode ser visto na Fig. 4.10. Dez medidas sequenciais de 30 $I_{DS} - V_{DS}$ curvas de saída foram executadas, com um intervalo de tempo de 15 min entre cada uma das 30 medidas sequenciais, para transistores com $L = 40 \mu\text{m}$, ou seja, no grupo de transistores com menores correntes de polari-

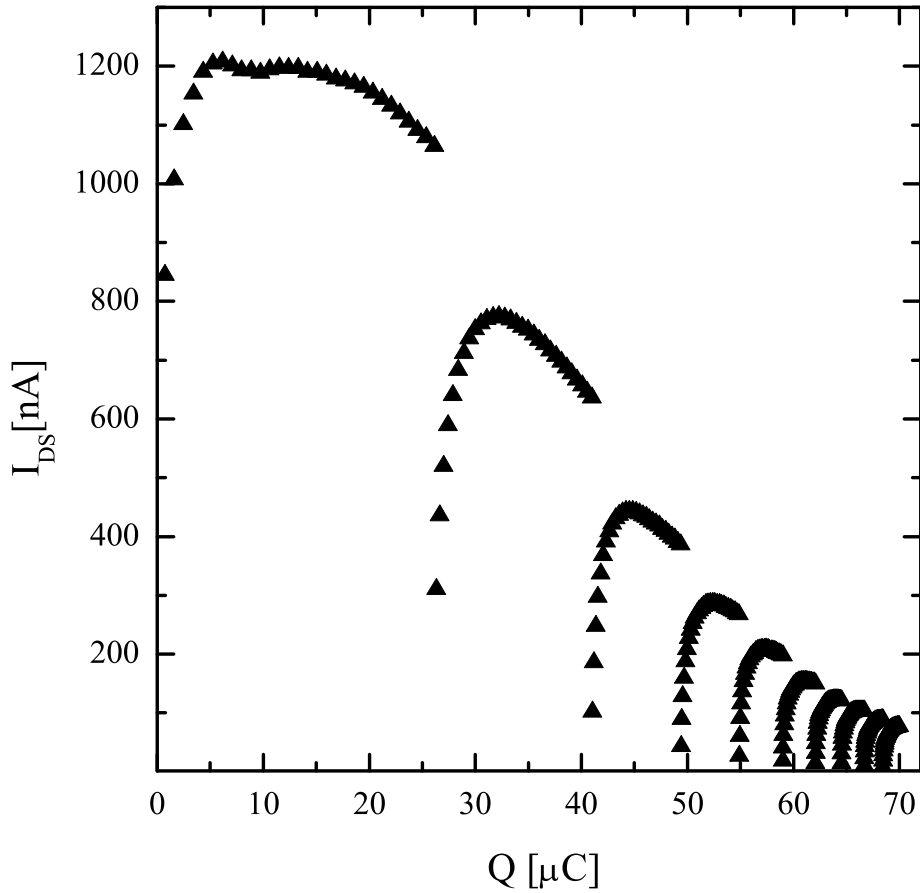


Figura 4.10: Conjuntos de 30 $I_{DS}-V_{DS}$ curvas medidas sequencialmente variando a tensão V_{DS} de 0 V a -8 V mantendo a tensão na porta $V_{GS} = -6$ V. As correntes I_{DS} de cada curva a $V_{DS} = -8$ V são mostradas como uma função da carga total somada ($L = 40 \mu\text{m}$).

zação. Cada curva de saída consistiu de variar V_{DS} de 0 V a -8 V, mantendo $V_{GS} = -6$ V. Todos os 10 conjuntos de curvas seguem o mesmo padrão, como descrito acima, mas com menor efeito de campo. A taxa de degradação diminuiu, a medida em que mais conjuntos de dados são obtidos, porém esta sempre persiste.

Novas medidas foram realizadas, após um período de 6 meses, nos transistores

desgastados pelo uso, sendo observado que o estado de degradação foi preservado neste período, com as propriedades elétricas voltando a serem deterioradas, partindo do ponto de onde estavam na última medida realizada. Portanto, trata-se de um processo irreversível, e o padrão de degradação permanece o mesmo.

Capítulo 5

Resistência de Contato em Eletrodos de Ni em OFETs de P3HT

5.1 Ni como Eletrodo Fonte e Dreno

Em eletrônica orgânica, o metal mais comumente utilizado para realizar a injeção ou a extração de portadores lacunas é o Au. Isto porque ele apresenta uma alta função de trabalho, que facilita a injeção de lacunas nos semicondutores orgânicos, através do alinhamento do seu nível de Fermi com a banda HOMO destes materiais. Além disso, o fato de o Au ser um metal inerte, facilita o seu uso em técnicas de passivação para a redução da barreira de injeção, como o tratamento por Monocamadas Automontadas (Self-Assembled Monolayers – SAM).

No entanto, o ouro apresenta duas desvantagens: o alto preço do metal e o fato de, justamente devido a sua alta capacidade inerte em comparação aos demais metais, não ter uma boa aderência a substratos plásticos flexíveis ou papéis, sendo

Tabela 5.1: Metais utilizados como eletrodos para fonte e dreno em transistores de P3HT [3, 4, 5].

	Au	Ag	Cu	Cr	Pt	Ni
W_f [eV]	5,2	4,89	4,72	4,68	5,6	5,04

estes alguns dos materiais que compõem os substratos nas aplicações de interesse da tecnologia da eletrônica orgânica. Para a adesão do Au a estes substratos, são necessários tratamentos prévios das superfícies antes de sua deposição [81]. Na maioria dos trabalhos, estes problemas de adesão não ocorrem, devido ao uso de geometrias com porta no fundo, que correspondem às configurações das Figs. 3.5 b) e c). Nestes casos, as deposições de Au são feitas, em geral, por evaporação térmica com máscaras mecânicas, o que permite, devido à energia cinética dos átomos de Au, penetrarem levemente nos materiais semicondutores ou em alguns dielétricos, conferindo a aderência.

Outros metais, além do ouro, foram testados para uso em transistores de P3HT. Uma lista deles, incluindo o Ni, com as suas respectivas funções de trabalho, estão mostrados na Tabela 5.1. Destes, conforme reportado, os que apresentaram melhores resultados em termos de resistência de contato foram o Au, a Pt e o Ni. Isto é justificado pelos valores de W_f , pois estes três apresentam valores compatíveis com a banda HOMO do P3HT.

Comparado com o Au, o Ni apresenta a vantagem de possuir maior aderência a substratos plásticos flexíveis. Isto é importante para a fabricação de circuitos sobre tais materiais, além da redução do custo envolvido. Para se fabricar transistores com a porta no topo, os contatos fonte e dreno precisam estar em contato com o substrato. Nesta geometria, pode-se aproveitar as vantagens do auto encapsulamento, conforme foi mencionado na Capítulo anterior, sem nenhum tratamento especial da superfície onde o Ni será depositado. Isto reduz

os passos tecnológicos necessários e os custos operacionais. Somos os pioneiros em aplicar o Ni como contato de fonte e dreno, e veremos a seguir que os resultados são promissores e resultam em transistores com características elétricas comparáveis aos OFETs de P3HT com melhor desempenho na atualidade.

5.2 Método de Extração da Resistência de Contato - TLM (Transmission Line Method)

Na Fig. 5.1, são mostradas as curvas de saída dos quatro transistores utilizados para as análises de resistência de contato, com $L = 5, 10, 20$ e $40 \mu\text{m}$. São transistores da mesma lâmina na qual foram realizadas as análises de degradação do Capítulo anterior, porém os transistores de $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ e de $40 \mu\text{m}$ não são os mesmos utilizados para a obtenção de nenhum resultado já mostrado. Isto serve para ilustrar a reprodutibilidade dos resultados. Nestas curvas de saída, foram excluídos os dados referentes à degradação, por não fazerem parte deste estudo inicial sobre a resistência de contato do Ni. As correntes das curvas de saída, para cada valor de V_{GS} , são inversamente proporcionais aos comprimentos de canais, estando, portanto, de acordo com o modelo de Shockley. Esta proporcionalidade mostra que as resistências de contato são relativamente baixas, se comparadas com as resistências dos canais, mas mostraremos que, mesmo neste caso, elas influenciam a extração da mobilidade.

Como no Método de Linha de Transmissão (TLM) se supõe que as resistências de contato estão em série com a resistência do canal, e que a resistência do canal deve ser homogênea em toda a sua extensão, de tal forma que possamos definir uma resistência de folha associada a ela, devemos extrair os dados da região linear de operação dos transistores, ou seja, longe do início da saturação, onde começa o estrangulamento do canal condutivo, próximo ao dreno.

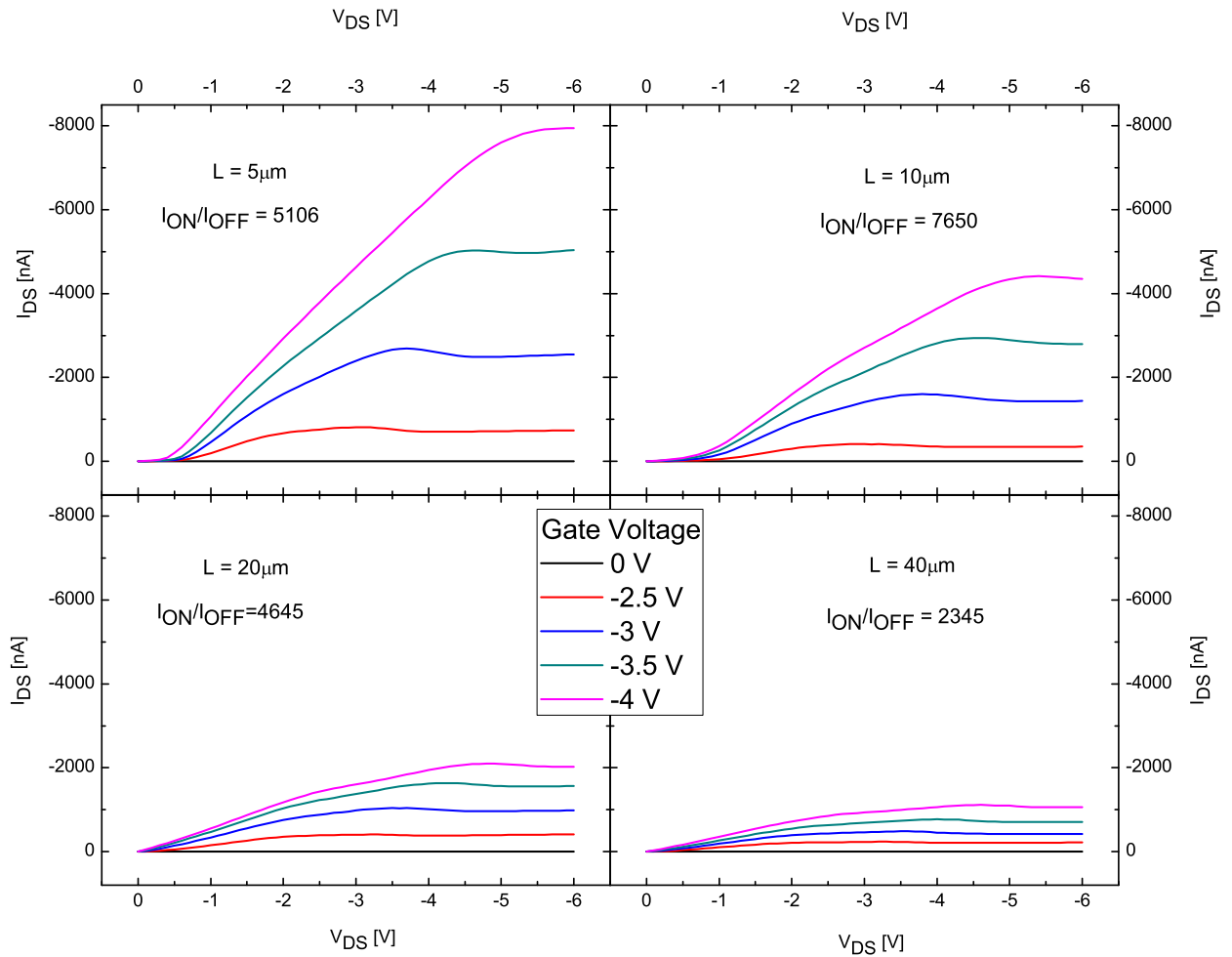


Figura 5.1: Curvas de saída para transistores com quatro diferentes comprimentos de canal.

Tendo em vista que todas as análises serão realizadas no regime linear (região de triodo), para fins de comparação, realizamos as extrações dos dados de mobilidade, que chamamos de mobilidade efetiva μ_{eff} , e de V_{Th} nesta região. A Fig. 5.2 apresenta as curvas de transferência para os quatro transistores, obtidos tomando $V_{DS} = -2$ V. Não podemos obter estes valores para tensões extremamente baixas, com valores de 50 mV, como é feito em transistores de Si, porque a resistência de contato limita tanto as correntes para esta região de tensões que

este procedimento se torna impraticável. Isto pode ser observado das curvas de saída, 5.1, onde temos curvas em S, com valores muito próximos de zero nestas regiões com $V_{DS} < -500$ mV. Desta forma, realizamos a comparação entre os valores obtidos usando o TLM e o modelo de Shockley. Na Fig. 5.2, são mostrados os ajustes lineares dos dados para a extração da μ_{eff} e da V_{Th} , usando a Eq. 2.6, abaixo transcrita, e a Eq. 5.1:

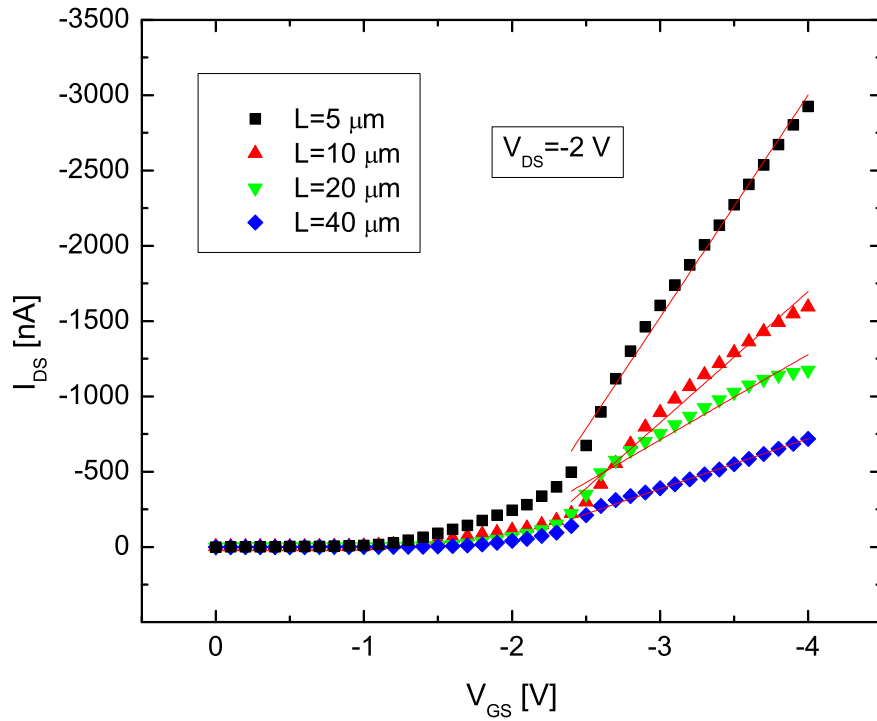


Figura 5.2: Curvas de transferência no regime linear para os transistores considerados.

$$I_{DS} = \frac{W}{L} C_i \mu_{lin} \left[(V_G - V_{Th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

Tabela 5.2: Tensões de limiar e mobilidades efetivas obtidas no regime linear com $V_{DS} = -2$ V.

L [μm]	V_{Th} V	μ_{eff} [cm^2/Vs]
5	-1,0	0,074
10	-1,0	0,087
20	-0,7	0,11
40	-0,8	0,13

Para valores não desprezíveis de V_{DS} , temos:

$$V_{Th} = V_{GS} - V_{DS}/2 \quad (5.1)$$

onde V_{GS} é o ponto de intersecção do ajuste linear com o eixo das abscissas. Os dados extraídos, usando este método e $C_i = 50$ nF/cm², estão mostrados na Tabela 5.2.

V_{Th} obtido para os transistores com Ni são muito próximos de -1 V. Este valor foi também obtido em outros trabalhos de transistores baseados em P3HT/PVA com eletrodos de Au [82, 83].

A partir da análise das curvas de saída, podemos verificar que há uma inflexão da I_{DS} para baixos valores de V_{DS} . Esta inflexão é uma evidência direta do efeito parasita e não linear da resistência de contato, que é maior para tensões no dreno menores, conforme será mostrado mais adiante. Portanto, a contribuição da resistência de contato não pode ser negligenciada. O TLM é um dos modelos usados para a extração da resistência de contato [84]. É assumido que o caminho entre a fonte e o dreno é equivalente à soma da resistência de contato R_C com a resistência do canal R_{Ch} .

Este método supõe que R_C é independente do comprimento do canal, enquanto que R_{Ch} é diretamente proporcional a L . A resistência total R_T do transistor é

dada por:

$$R_T = R_C + R_{Ch} = R_C + \frac{L}{W}R_S, \quad (5.2)$$

onde R_S é a resistência de folha do canal e R_C incorpora as resistências de contato da fonte e do dreno.

Na Fig. 5.3, são apresentadas as curvas $R_TW(L)$ para $V_{DS} = -3$ V e diferentes sobretensões $V_{GS} - V_{Th}$. Os valores de V_{Th} foram tomados da Tabela 5.2. Os valores de R_T são obtidos tomando-se as razões V_{DS}/I_{DS} para o V_{GS} considerado, e a multiplicação por W , em centímetros, serve como uma normalização, amplamente utilizada na literatura, que nos permite analisar os dados independentemente da dimensão da largura do canal. Com estes dados, regressões lineares foram feitas. A resistência de contato normalizada R_CW do níquel é obtida através da intersecção da regressão com o eixo das ordenadas e a resistência de folha R_S é dada pelo seu coeficiente angular.

5.3 Resistências de Contato e Resistências de Folha

Na Fig. 5.4, é mostrado a resistência de contato do níquel R_CW em função de $V_{GS} - V_{Th}$ para múltiplos valores de V_{DS} . R_C decresce com o aumento de $|V_{GS} - V_{Th}|$, mostrando que R_C tem uma dependência com o efeito de campo [4, 85]. Além disso, a resistência de contato é maior para menores valores de V_{DS} . Os valores da R_CW em nossos transistores com contatos de Ni estão em uma faixa de valores de 1 M Ω cm a 7 k Ω cm. Os resultados experimentais para R_CW em transistores de P3HT com contatos de fonte e dreno de Au ou de outros metais possuem um grande intervalo de valores. Valores reportados de R_CW para

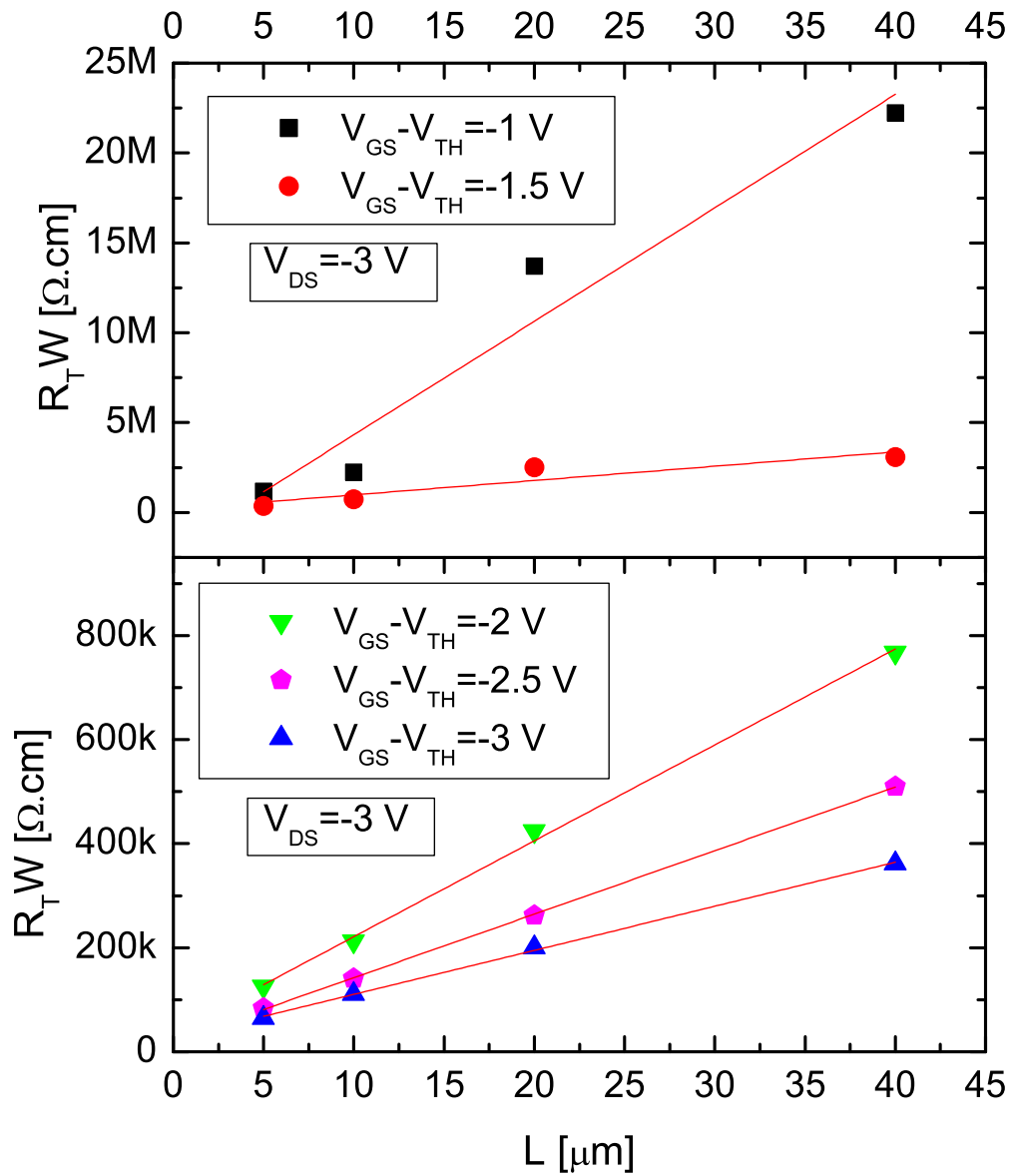


Figura 5.3: $R_T W(L)$ para $V_{DS} = -3 \text{ V}$ e diferentes $V_{GS} - V_{Th}$.

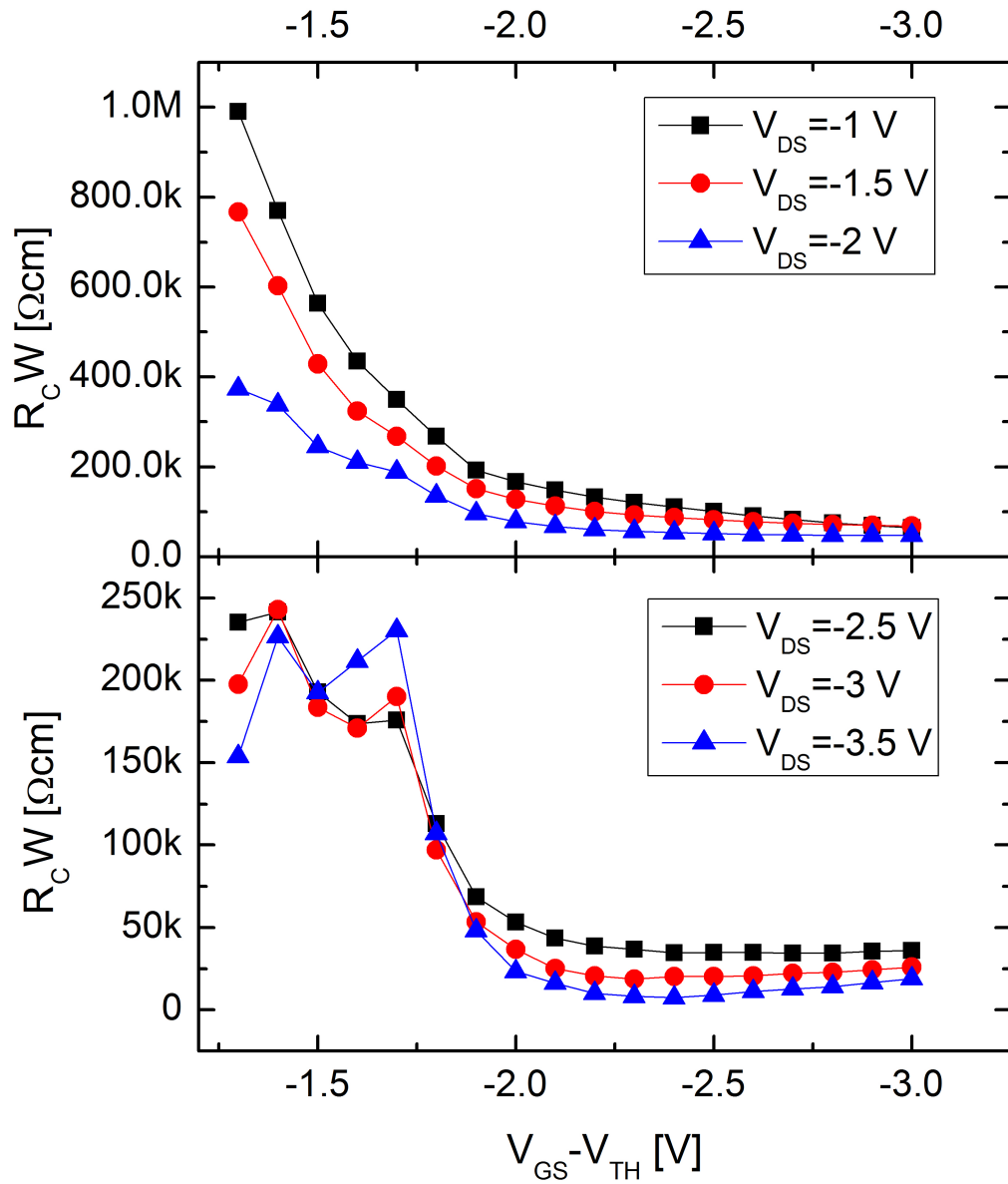


Figura 5.4: R_CW em função de $V_{GS} - V_{Th}$ para vários valores de V_{DS} .

o Au estão entre 18 $M\Omega\text{cm}$ e 4 Ωcm [3, 85, 86, 87, 88]. Este último valor, que é extremamente baixo para os padrões da eletrônica orgânica, foi obtido com o uso de um eletrólito sólido como dielétrico de porta, e os autores observaram que a resistência de contato depende fracamente do metal utilizado como eletrodo e da espessura da camada ativa do semiconductor [85]. Tratamentos por SAM (Seção 5.1) foram realizados para se tentar reduzir a resistência de contato em eletrodos de Au, pois estes podem reduzir a barreira de dipolos Δ na interface entre o metal e o semiconductor (Subseção 2.3.1). Os resultados de $R_C W$ estão entre 0,97–0,18 $M\Omega\text{cm}$ [89]. Para outros metais, as resistências de contato encontradas foram de 15 $M\Omega\text{cm}$, 320 $M\Omega\text{cm}$ e 5400 $M\Omega\text{cm}$ para os metais Ag, Cu e Cr, respectivamente [3]. Nestes últimos, a maior resistência de contato deve-se às menores funções de trabalho, conforme foi mostrado na Tabela 5.1. Baixas resistências de contato, com valores mínimos de 20 $k\Omega\text{cm}$, foram obtidas com o uso de platina como metal para os eletrodos, devido a sua alta função de trabalho (ver Tabela 5.1) [4]. Portanto, a resistência de contato do Ni está no intervalo de valores encontrados para outros metais. A função de trabalho do Ni tem aproximadamente o mesmo valor que a banda de energia HOMO do P3HT. Isto facilita a injeção e a extração de lacunas no P3HT, o que explica estes relativamente baixos valores de R_C .

Na Fig. 5.5, a resistência de folha R_S do canal do transistor é mostrada como uma função de $V_{GS} - V_{Th}$. A resistência de folha é maior para menores valores de $|V_{GS} - V_{Th}|$, como é esperado, por causa da formação do canal de condução, e é menor para menores V_{DS} . Estes dados estão de acordo com os obtidos para transistores de P3HT com Pt, onde R_S varia entre 100 $M\Omega/\square$ e 1,3 $G\Omega/\square$ [4]. Isto sugere que o Ni é um bom injetor de lacunas nos transistores de P3HT.

Na Fig. 5.6, realizamos uma comparação entre as quedas de tensão V_C devido à resistência de contato e devido à resistência do canal V_{Ch} , obtidas a partir do produto direto das resistências pelas correspondentes correntes. Podemos notar

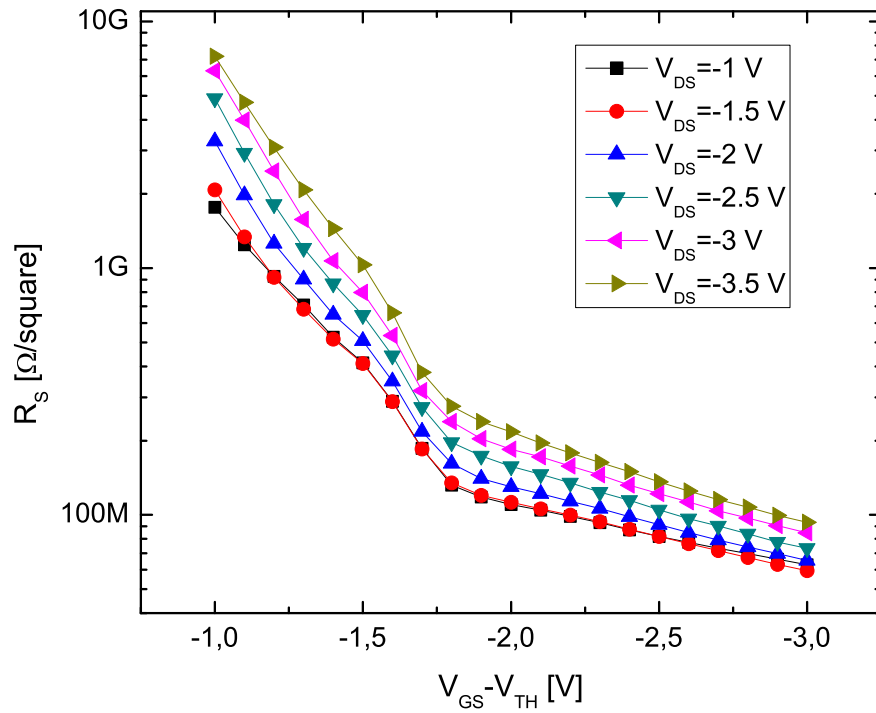


Figura 5.5: Resistência de Folha R_S em função de $V_{GS} - V_{Th}$ para vários valores de V_{DS} .

que a queda de tensão no contato é mais proeminente para menores V_{DS} , porque o potencial da barreira devido à interface metal-semicondutor é mais facilmente superado pelas cargas com o aumento de V_{DS} . O efeito da resistência de contato é mais importante para comprimentos de canal L menores, pois o fato de L ser menor implica em menores resistências de canal, permitindo uma maior corrente que irá contribuir com uma maior V_C . Pela mesma razão, as quedas de tensão nos contatos aumentam com o aumento de $|V_{GS} - V_{Th}|$. Estes resultados para o Ni limitam a redução de L , conforme já foi reportado para os transistores com eletrodos de Au [3].

Cabe aqui ressaltar que uma fonte adicional de resistência de contato em

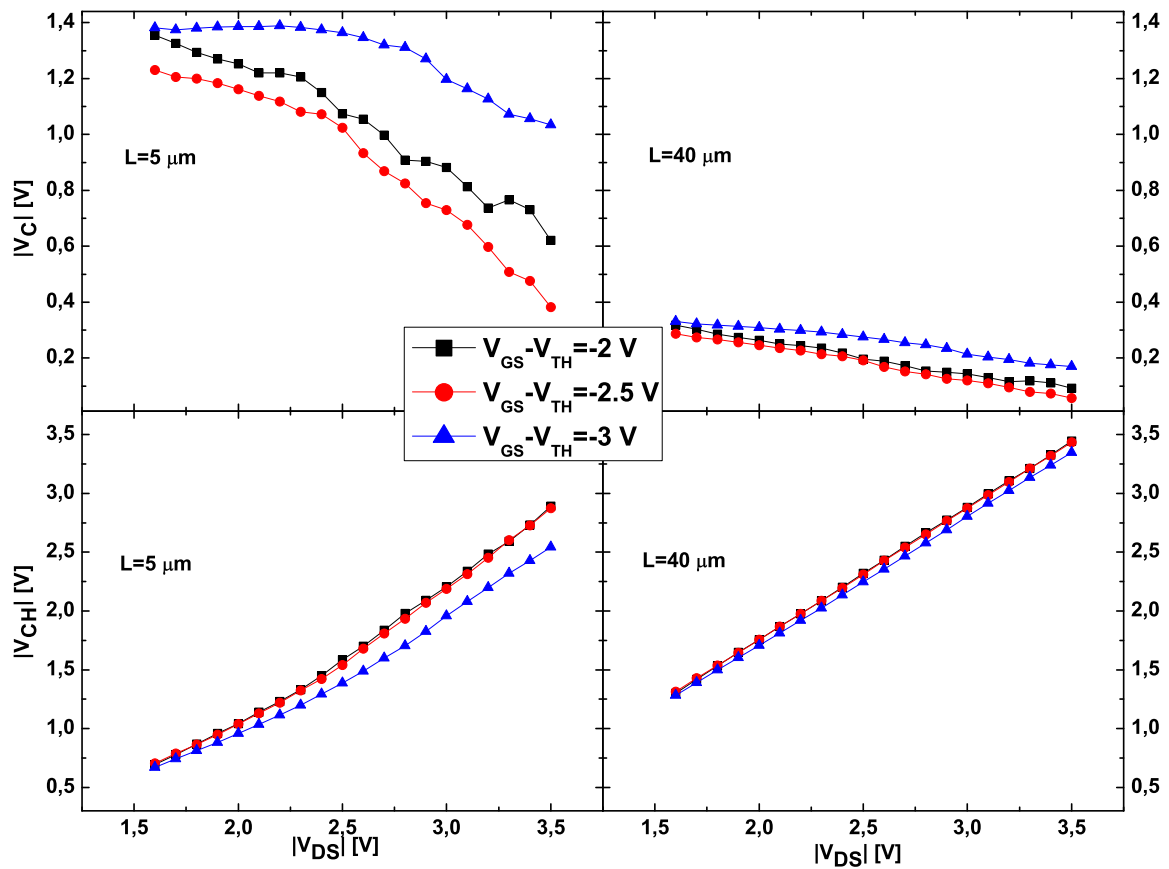


Figura 5.6: Queda de potencial nos contatos (parte de cima) e no canal (parte de baixo) para transistores com $L = 5 \mu\text{m}$ e $L = 40 \mu\text{m}$.

eletrodos de Ni pode surgir. Os eletrodos de Ni podem ter uma fina camada de óxido nativo, mas o oxigênio, durante o processo de plasma etching, não pode aumentar a espessura desta camada na região de contato como o P3HT, haja vista que esta está protegida pelo P3HT, o PVA e o fotorresiste durante o processo. Além disso, o óxido de níquel é um semiconductor tipo-p altamente dopado, sendo recentemente usado como eletrodo injetor de lacunas em dispositivos detectores UV de GaN [90], podendo, portanto, ser um bom injetor de lacunas no P3HT.

5.4 Valores de Mobilidade Corrigida

Podemos ver que a queda de tensão no canal é limitada por R_C . Quando $|V_{GS} - V_{Th}|$ é baixo, R_C é alto, portanto somente parte de V_{DS} é efetivo no canal. Portanto, o cálculo da mobilidade é afetado porque parte da tensão aplicada entre a fonte e o dreno é usada para vencer R_C . Portanto, considerando a queda de tensão sobre o canal V_{Ch} , para desprezar o efeito da resistência de contato,

$$R_{Ch} = \frac{L}{W} R_S = \frac{V_{Ch}}{I_{DS}}. \quad (5.3)$$

Consequentemente, obtemos a mobilidade intrínseca μ_{int} , substituindo I_{DS} pela equação no regime linear do modelo de Shockley, desprezando o termo quadrático e substituindo V_{DS} por V_{Ch} . μ_{int} é independente do comprimento de canal e da resistência de contato:

$$\mu_{int} = \frac{1}{R_S C_i (V_{GS} - V_{Th})}. \quad (5.4)$$

Este tratamento faz uso de duas funções a duas variáveis, $R_C(V_{GS} - V_{Th}, V_{DS})$ e $R_S(V_{GS} - V_{Th}, V_{DS})$. O TLM sugere que a mobilidade deve ser a mesma para todos os transistores com diferentes comprimentos de canal, mas dependendo de $V_{GS} - V_{Th}$ e V_{DS} . Esta função mobilidade, $\mu_{int}(V_{GS} - V_{Th})$ está mostrada na Fig. 5.7.

Estes valores de mobilidade intrínseca são comparáveis com os maiores valores encontrados na literatura para transistores de P3HT [4, 82, 83, 91]. Tipicamente, valores de mobilidade de $1,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para P3HT com regiorregularidade de 100 %, usando dados na saturação e com Au como eletrodo. Portanto, os resultados para o Ni são bastante satisfatórios, com as vantagens da melhor adesão a substratos plásticos flexíveis e dos menores custos.

Como esperado, a mobilidade aumenta com $|V_{GS} - V_{Th}|$ [52] e decresce com

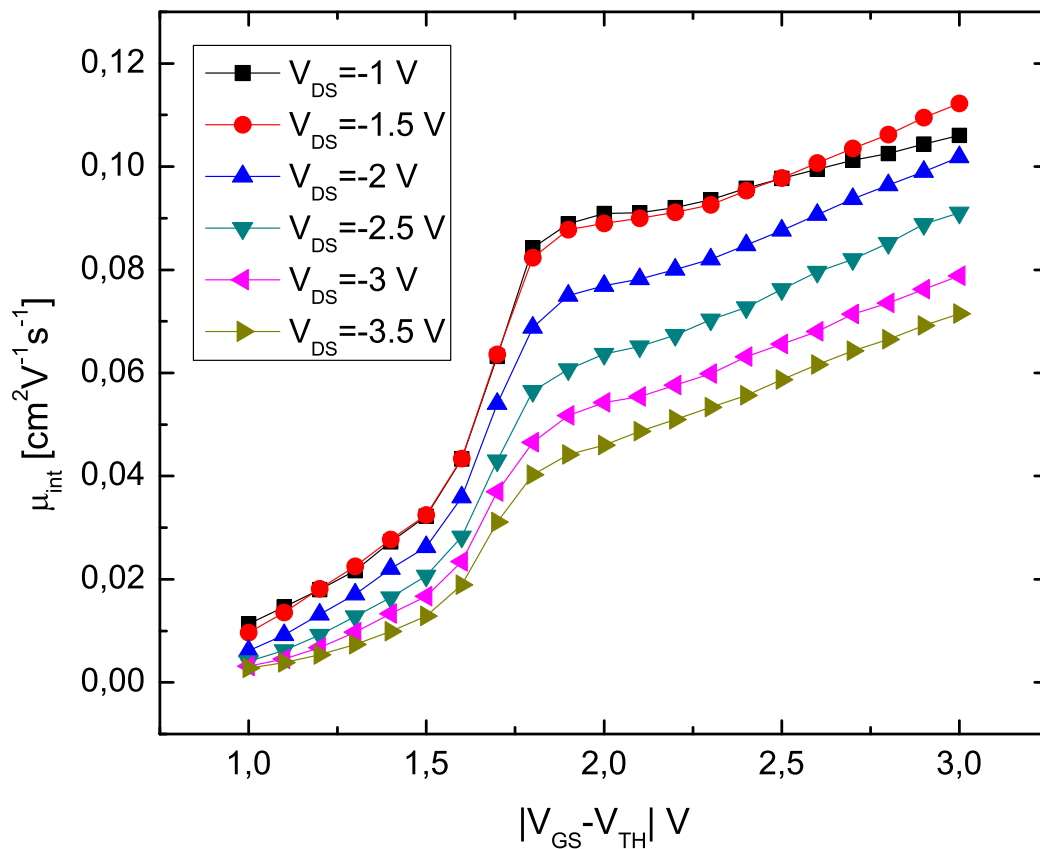


Figura 5.7: Mobilidade intrínseca μ_{int} como uma função de $|V_{GS} - V_{Th}|$ e V_{DS} .

V_{DS} . A primeira dependência é bem conhecida e explicada. O modelo de transporte de cargas MTR, explicado na Seção 2.1, foi desenvolvido para transistores de filme fino de silício amorfo e aplicado para OFETs [52]. À medida em que $|V_{GS} - V_{Th}|$ aumenta, uma quantidade maior de cargas é acumulada na região da interface entre o P3HT e o PVA, fazendo com que o nível de Fermi se aproxime, de acordo com o modelo, de estados deslocalizados, o que permite o aumento da mobilidade. Para valores mais baixos de tensão $|V_{GS} - V_{Th}|$, as lacunas estão preenchendo níveis de energia mais baixos nas armadilhas, devido a sua densidade

mais baixa, sendo mais difícil a sua liberação térmica, o que gera mobilidades menores. A redução da mobilidade com o aumento de V_{DS} é devido ao aumento da tensão no dreno, que tende a reduzir o acúmulo de cargas na região próxima a este eletrodo, reduzindo a mobilidade nesta região, pelo mesmo mecanismo físico descrito acima.

Voltando à Tabela 5.2, podemos ver que as mobilidades extraídas com o modelo linear de Shockley são diferentes daquelas obtidas com pelo TLM, já que os valores de resistência de contato não foram considerados. Além disso, a mobilidade naquele caso depende de L , sendo menor para menor L , devido à resistência de contato.

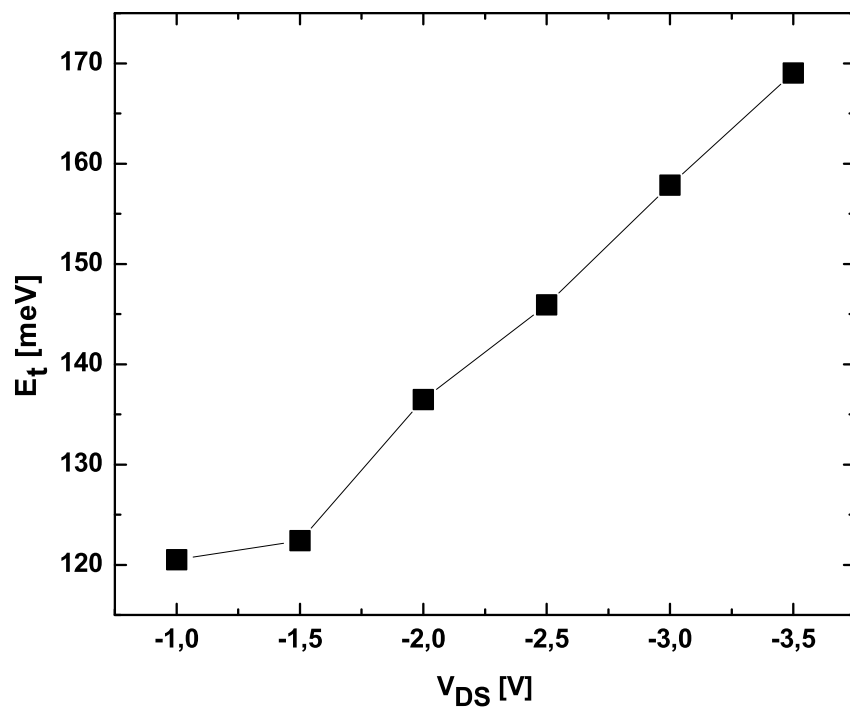


Figura 5.8: Largura da distribuição de armadilhas E_t como uma função de V_{DS} .

De acordo com o modelo MTR, a região de crescimento da mobilidade com $|V_{GS} - V_{Th}|$ pode ser ajustada pela Eq. 2.3 [92]. O intervalo de dados com $|V_{GS} - V_{Th}|$ entre 1,0 V e 1,7 V da Fig. 5.7 foi usado para o ajuste com a Eq. 2.3. Como $T = 298$ K, encontramos, a partir dos valores dos expoentes do ajuste, os correspondentes T_0 . Conforme foi discutido na Seção 2.1, $E_t = kT_0$ é a largura da distribuição exponencial de armadilhas, dada pela Eq. 2.2.

Os dados correspondentes de $E_t(V_{DS})$ estão mostrados na Fig. 5.8. Podemos observar que a largura da distribuição de armadilhas aumenta a medida em que V_{DS} cresce. Possivelmente, isto está relacionado com a inclinação dos estados de armadilhas causados pelo aumento do campo elétrico entre a fonte e o dreno, o que tende a alargar a distribuição. Entre os dois primeiros pontos, este aumento é mais lento, porque boa parte do campo está sobre os contatos, devido a sua alta resistência de contato para pequenos valores de V_{DS} , conforme pode ser visto na parte de cima da Fig. 5.4 da resistência de contato.

Capítulo 6

OFETs de P3HT Livres de Defeitos de Regiorregularidade

6.1 P3HT 100 %_{rr} e Condições de Deposição

Conforme o que está escrito na Seção 2.3, quanto maior a regiorregularidade, mais cristalinos são os filmes depositados. Isto porque, com o melhor ordenamento das hexilas, mais interpenetrantes elas podem ser durante a acomodação das cadeias poliméricas, melhorando a compacidade e a cristalinidade dos filmes. Com o aumento da cristalinidade, diminui o papel do transporte por hopping, que gera menor mobilidade, e aumenta a possibilidade do transporte por pólaron, que é muito mais eficiente.

No entanto, sabe-se, conforme foi mostrado na Seção 2.3, que o processo de cristalização do filme é lento. Isto demanda o uso de solventes com um alto ponto de ebulição e, também, a temperatura do aquecimento pós-deposição, para a evaporação do solvente, não pode ser elevada. O solvente utilizado neste trabalho foi o clorobenzeno, que possui ponto de ebulição de 131 °C, sendo muito utilizado na indústria e em ambiente de laboratório como um solvente com alto ponto de

ebulição [93].

Para estudar os efeitos da regiorregularidade e das temperaturas de tratamento térmico pós-deposição, foram confeccionadas 5 amostras de filmes finos de P3HT 90 %rr e 100 %rr, recozidos a temperaturas de 100 °C, abaixo do ponto de ebulição do clorobenzeno, e de 200 °C, acima do ponto de ebulição do clorobenzeno, e uma em RTA a 240 °C. Os detalhes das preparações das amostras em substratos de Si encontram-se na Subseção 3.1.1, sendo que estas estão relacionadas na Tabela 3.1.

Quatro lâminas de transistores orgânicos foram produzidos, utilizando exatamente as mesmas técnicas de fabricação descritas na Seções 3.2 e 3.3, mas seguindo o mesmo roteiro de deposições para o P3HT, descrito na Subseção 3.1.1, durante a formação da parte ativa, que resultou nas amostras de N^o 1 a 4 da Tabela 3.1.

6.2 Curvas de Saída e de Transferência. Discussões dos Resultados

As curvas de saída dos transistores fabricados com comprimento de canal de 5 μm estão mostrados na Fig. 6.1. Os transistores apresentam boa reprodutibilidade e estabilidade ambiental, como sempre foi observado nos transistores deste trabalho. No entanto, olhando para a Fig. 6.1 a), que corresponde a uma repetição do processo de fabricação da lâmina anterior, vemos que a sua corrente é em torno de 7 vezes e meia menor, veja os Capítulos 4 e 5, do que a medida para os transistores da lâmina anterior. Para os transistores anteriores, a deposição do P3HT foi realizada a partir de uma solução onde o polímero já estava previamente dissolvido por um período de, pelo menos, 1 mês. Sabe-se que o P3HT, quando em solução, pode se realizar uma pré-agregação, que pode melhorar, quando for depositado,

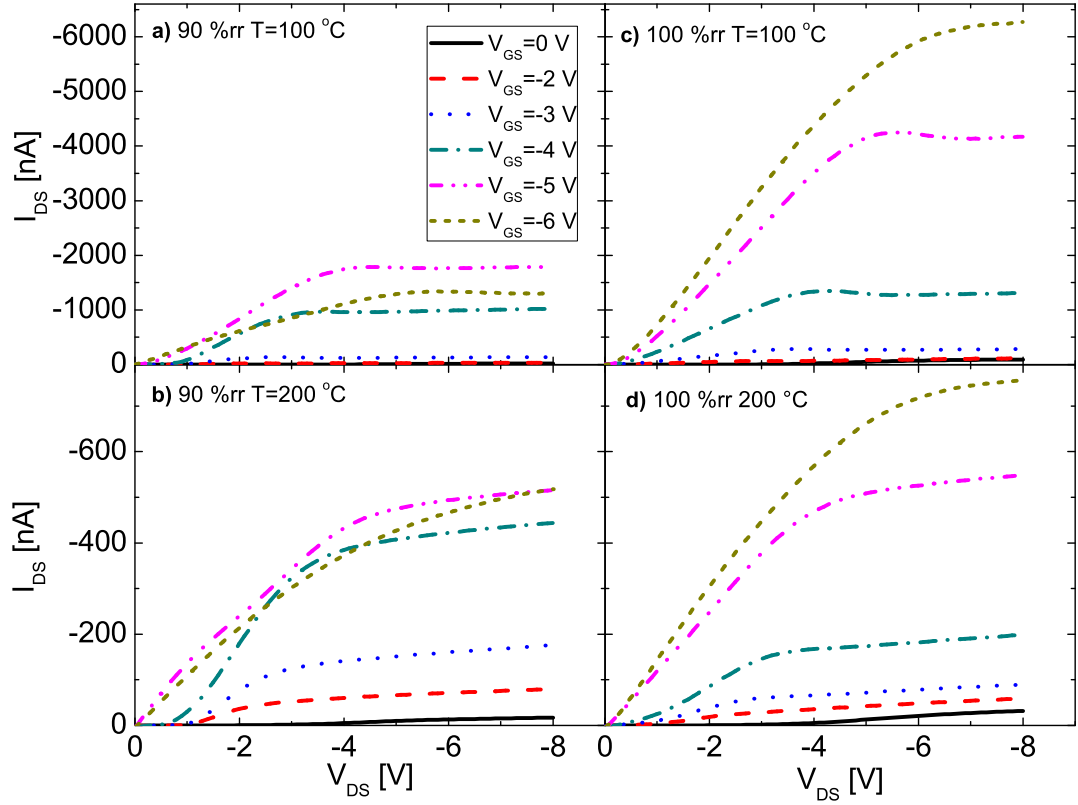


Figura 6.1: Curvas de saída de transistores com $L = 5 \mu\text{m}$. a) Transistor com P3HT 90 %rr recozido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, b) P3HT 90 %rr recozido a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, c) P3HT 100 %rr recozido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e d) P3HT 100 %rr recozido a $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

a sua cristalinidade. Este é um processo já bem conhecido e explicado na Seção 2.2. Para estas quatro últimas lâminas, ambos os P3HT 90 %rr e 100 %rr foram dissolvidos no mesmo momento e todas as deposições foram realizadas assim que as dissoluções foram concluídas. Portanto, estas correntes menores são devidas a filmes de P3HT mais amorfos do que os anteriores. Com o procedimento adotado, entretanto, pode-se fazer comparações diretas entre todas as amostras.

O único fator de degradação que pode ocorrer, novamente, é devido ao desgaste de uso. Como sempre neste trabalho, as medidas foram realizadas em passos de $0,1 \text{ V}$ nos valores de V_{DS} e V_{GS} , sendo mostrados apenas algumas cur-

vas na Fig. 6.1, por clareza. Com este procedimento, novamente, 61 curvas foram obtidas, permitindo a ocorrência do fenômeno de desgaste. Dos dados obtidos, mostrados na Fig. 6.1, nós concluímos que os transistores fabricados com P3HT 90 %rr tende a degradar quando $V_{GS} = -5$ V, quando recozido a 100 °C, o que está de acordo com os resultados já obtidos, mostrados no Capítulo 4. Para as amostras recozidas a 200 °C, veja a Fig. 6.1 b), a degradação é levemente maior do que aquela para recozimento a 100 °C. Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que, realizando o recozimento a 100 °C, as cadeias poliméricas do P3HT têm mais tempo para se acomodar em uma forma mais ordenada, e esta organização mais cristalina do polímero é mais resistente ao processo de degradação. Mas um grande aperfeiçoamento em estabilidade foi alcançado pelo uso de P3HT livre de defeitos em regiorregularidade, como se pode observar pelas Figs. 6.1 c) e d). Para estes transistores, a corrente não se reduz ao se aumentar V_{GS} . Ao invés disso, ela continua aumentando. E, também, não podemos inferir nenhuma diferença de estabilidade entre as amostras recozidas a 100 °C e 200 °C para o P3HT 100 %rr. A partir destes resultados, podemos concluir que a degradação por cargas depende menos da cristalinidade da camada de P3HT do transistor, sendo mais importante para este processo, o grau de regiorregularidade.

Na Fig. 6.2, são mostradas as curvas de saída dos transistores fabricados com comprimento de canal de 20 μm . Aumentando L , as correntes nos canais tendem a serem reduzidas. Para transistores com P3HT 90 %rr recozido a 100 °C operando com correntes de 500 nA, de acordo com a Fig. 6.2 a), o processo de degradação ainda pode ser observado. A Fig. 6.2 b) mostra que a degradação nos transistores é reduzida para intensidades de corrente mais baixas, neste caso, menores do que 200 nA. Estes dados estão de acordo com os resultados mostrados no Capítulo 4, haja vista que uma menor corrente implica em uma menor movimentação de cargas através do canal durante o conjunto de medidas. A degradação não é

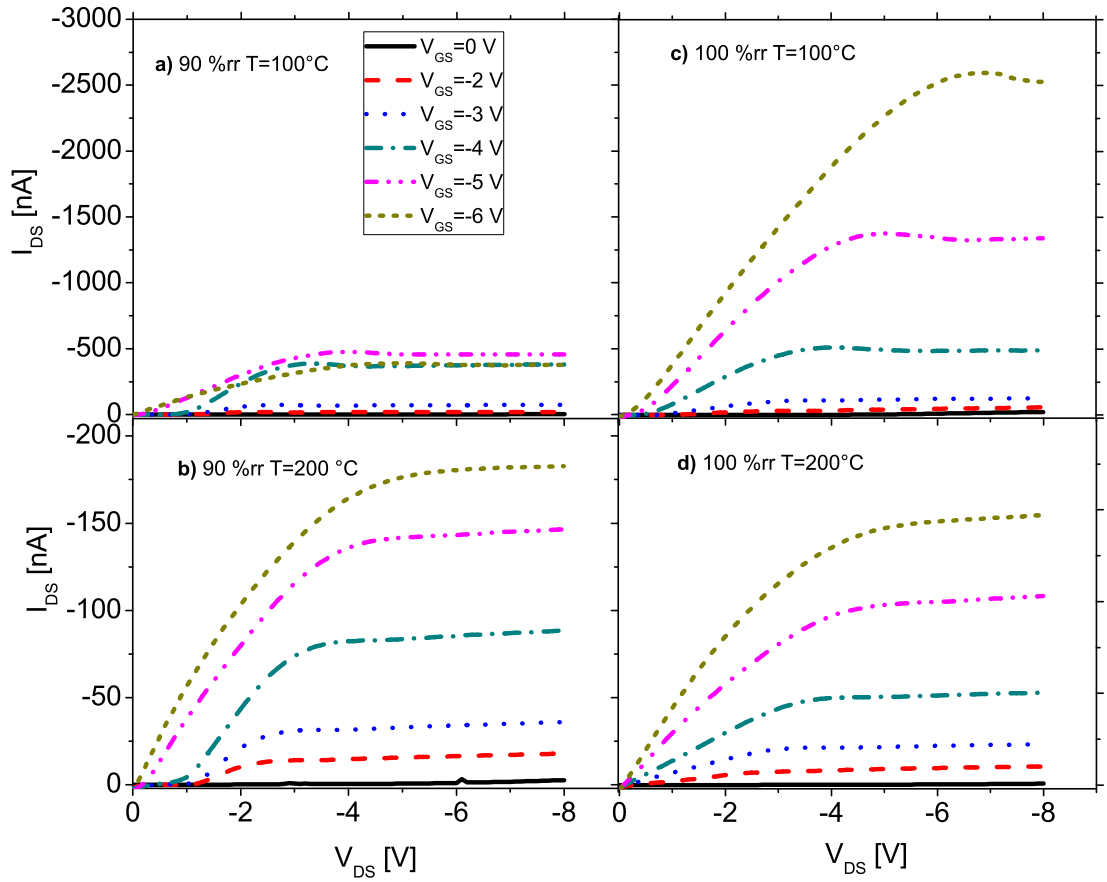


Figura 6.2: Curvas de saída de transistores com $L = 20 \mu\text{m}$. a) Transistor com P3HT 90 %rr recozido a 100°C , b) P3HT 90 %rr recozido a 200°C , c) P3HT 100 %rr recozido a 100°C e d) P3HT 100 %rr recozido a 200°C .

observada para os transistores com P3HT 100 %rr recozidos a 100°C e a 200°C , como é mostrado nas Figs. 6.2 c) e d). O P3HT recozido a 200°C resulta em transistores com intensidades de corrente I_{DS} muito similares, que independem da regiorregularidade, de acordo com as Figs. 6.1 b) e d), e as Figs. 6.2 b) e d). Este fato prova que as correntes dependem diretamente da cristalinidade. Portanto, um dos impactos da regiorregularidade nos parâmetros dos transistores é melhorar a cristalinidade, aperfeiçoando o transporte de cargas, o que está de

acordo com a literatura [9].

A partir da Fig. 6.1 c) e da Fig. 6.2 c), podemos observar que o fenômeno da protuberância, a acontece no início da região de saturação, ainda está presente nos transistores com P3HT 100 %rr recozido a 100 °C. Esta protuberância também está presente no P3HT 90 %rr recozido a 100 °C, mas, como podemos ver das Figs. 6.1 b) e d) e das Figs. 6.2 b) e d), este efeito desaparece quando a temperatura de recozimento aumenta para 200 °C. Isto mostra que o efeito da protuberância está diretamente relacionado com a cristalinidade. Podemos inferir, a partir desta conclusão, que a eliminação ou a redução da protuberância nos processos de degradação, mostrados no presente capítulo e no Capítulo 4, estão relacionadas com a redução da cristalinidade do filme.

As curvas de transferência dos transistores com comprimentos de canal de 5 e 20 μm estão mostradas nas Figs. 6.3 a), b), c) e d). As Figs. 6.3 a) e b) foram obtidas com $V_{DS} = -2 \text{ V}$ e as curvas de transferência nas Figs. 6.3 c) e d) a $V_{DS} = -8 \text{ V}$. Entre os transistores com P3HT recozido a 100 °C, as correntes nos dispositivos foram comparadas. Para transistores com $L = 5 \mu\text{m}$ e $V_{DS} = -2 \text{ V}$ na Fig. 6.3 a), a razão das correspondentes correntes máximas é de $\sim 2,5$. Para transistores com $L = 20 \mu\text{m}$ e dados referentes a $V_{DS} = -2 \text{ V}$ na Fig. 6.3 b), esta razão é de $\sim 3,4$. Na Fig. 6.3 c), comparando os dados para $L = 5 \mu\text{m}$ e $V_{DS} = -8 \text{ V}$, este valor fica $\sim 3,2$. Finalmente, realizando a mesma comparação para $L = 20 \mu\text{m}$ e $V_{DS} = -8 \text{ V}$ na Fig. 6.3 d), nós obtemos uma razão de 4,1. Os valores de correntes máximas correspondentes para os transistores com comprimento de canal de 5 μm estão mostrados na Tabela 6.1. O aumento em corrente é devido a uma melhor organização cristalina dos filmes poliméricos quando o P3HT é livre de defeitos de regiorregularidade [9]. A partir destas figuras, podemos ver que o aumento em corrente é devido, principalmente, a uma severa redução da degradação. As diferenças entre as razões das correntes

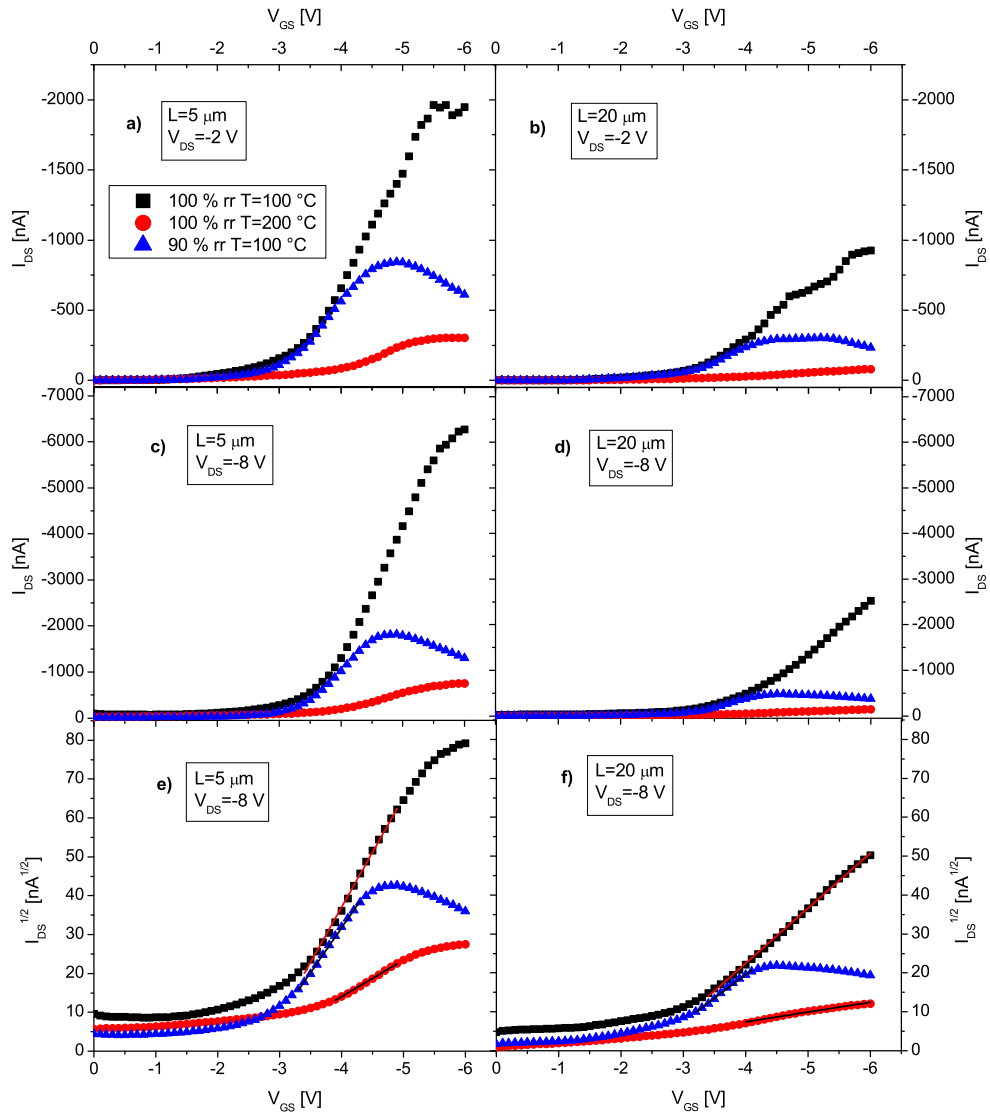


Figura 6.3: Curvas de transferência de transistores com comprimentos de canal de 5 e 20 μm com P3HT 100 %rr recozido a 100 e 200 $^{\circ}\text{C}$: em a) e b), $V_{DS} = -2 \text{ V}$, em c) e d), $V_{DS} = -8 \text{ V}$. Em e) e f), a raiz quadrada das curvas de transferência para $V_{DS} = -8 \text{ V}$ para a extração dos parâmetros.

máximas são devido, principalmente, às resistências de contato. Para menores comprimentos de canal, a resistência de contato é mais proeminente, reduzindo a queda de potencial no canal e o seu controle de modulação da corrente. Como

Tabela 6.1: Mobilidade (μ), Tensão de Limiar (V_{Th}) e Máxima Corrente no Dreno (I_{Max}) para transistores com comprimento de canal de $5 \mu\text{m}$.

	100 %rr		90 %rr	
	100 °C	200 °C	100 °C	200 °C
μ [cm^2/Vs]	0.16 ± 0.02	0.0096 ± 0.006	0.10 ± 0.04	0.011 ± 0.003
V_{Th} [V]	-2.6 ± 0.4	-1.7 ± 0.6	-2.3 ± 0.4	-1.3 ± 0.08
I_{Max} [nA]	-6269	-756	-1815	-525

resultado, temos menores razões de correntes máximas para comprimentos de canais menores. Por outro lado, é sabido que aumentar V_{DS} implica em diminuir a resistência de contato e a sua influência [64], e, pelo mesmo motivo, a razão entre as correntes tende a aumentar assim que V_{DS} cresce. Os valores das correntes nos conjuntos de transistores recozidos a 200 °C são da mesma ordem, e, a partir das Figs. 6.3 a), b), c) e d), as intensidades das correntes são reduzidas muito substancialmente se comparadas com os resultados para as amostras recozidas a 100 °C . Isto é uma evidência direta de que baixas temperaturas de recozimento são necessárias para uma acomodação mais cristalina das cadeias poliméricas do P3HT. Além disso, a temperatura de 200 °C está acima do ponto de ebulição do clorobenzeno, o que eleva a sua taxa de evaporação, reduzindo o tempo para a acomodação da estrutura polimérica [59].

Nas Figs. 6.3 e) e f), é mostrado o procedimento adotado para extrair os parâmetros dos transistores. Trata-se de aplicar a Eq. 2.7 do modelo de Shockley na saturação às partes lineares destas curvas, que foram obtidas tomando-se a raiz quadrada dos dados das curvas de transferência para $V_{DS} = -8 \text{ V}$. Foi suposto que a capacitância não varia consideravelmente para estas novas configurações de P3HT, tendo um valor de $C_i = 50 \text{ nF/cm}^2$, como antes. Os resultados estão na Tabela 6.1.

Nós observamos uma melhora na mobilidade usando P3HT 100 %rr e recozendo-

o a mais baixas temperaturas durante o processo de formação da área ativa. O aumento da mobilidade, neste caso, está relacionado com uma melhor estrutura cristalina do filme de P3HT, conforme será mostrado na Seção seguinte. O aumento da taxa de evaporação do solvente degrada a mobilidade, como era esperado. Os valores de mobilidade são independentes da regionarregularidade quando a temperatura de recozimento é de 200 °C. Um comportamento interessante acontece com V_{Th} : quando a mobilidade aumenta, V_{Th} também aumenta. O V_{Th} , de acordo com o modelo MTR, está relacionado com o progressivo preenchimento de níveis de energia de armadilhas nos filmes de semicondutores orgânicos [52]. Os OFETs operam por acumulação de cargas na interface dielétrico-semicondutor. Assim que as armadilhas são preenchidas, mais estados deslocalizados são ocupados, formando o canal condutivo. Uma possível explicação para este fenômeno é o seguinte: a medida em que a cristalinidade aumenta, mais compacta se torna a estrutura do filme e, conseqüentemente, passa a existir uma quantidade maior de faltas de ligações entre as regiões cristalinas. Portanto, mais cargas devem ser acumuladas na interface dielétrico-semicondutor para ser possível vencer as barreiras de potencial que existem entre as regiões cristalinas.

A mobilidade para o P3HT 90 %rr, encontrada no presente estudo, usando a nossa geometria e os contatos de Ni, está de acordo com os melhores resultados já obtidos para o P3HT 90 %rr com algumas diferentes configurações [9, 82, 91]. No entanto, o valor obtido, no nosso caso, para o P3HT 100 %rr, está abaixo do que foi encontrado por outros autores usando Au como metal de eletrodo na fonte e no dreno e a geometria mostrada na Fig. 3.5 b) [91, 94, 95], ou seja, porta no fundo e contatos no topo. Uma mobilidade de 1,2 cm²/Vs foi encontrada pela Ref. [91] para P3HT 100 %rr com deposição por spin coating. A Ref. [95] obteve uma mobilidade para P3HT ultra alta, a maior até o momento para OFETs de P3HT, de 6,3 cm²/Vs, utilizando o método de deposição de transferência

de filmes flutuantes, que resulta na formação de reuniões de moléculas muito alinhadas. Provavelmente, o valor mais baixo encontrado por nós, comparado com a Ref. [91], é devido ao uso de uma geometria diferente, com contatos no fundo e porta no topo. O P3HT 100 %rr, sendo mais cristalino, é também mais rugoso. Ao se depositar o PVA sobre o P3HT, esta rugosidade pode interferir na condutividade do canal e reduzir, portanto, a mobilidade. Para o P3HT 90 %rr, não foi observado nenhuma interferência da rugosidade superficial do P3HT no desempenho dos transistores.

A razão I_{On}/I_{Off} foi, ao longo de todo o trabalho, o fator mais variável, devido a dificuldade em se controlar as correntes I_{Off} . Neste estudo, as razões I_{On}/I_{Off} variaram entre 30 e 1600.

6.3 Análise Estrutural dos Filmes de P3HT e Medidas de Fotoluminescência

A partir das medidas de XRR, nós obtivemos as espessuras e as rugosidades dos filmes de P3HT. Entretanto, não foi possível medir estas características a partir dos filmes de P3HT 100 %rr. Provavelmente, estes filmes têm uma rugosidade muito alta, o que não permite a obtenção de resultados confiáveis a partir das medidas de XRR. Os resultados para o P3HT 90 %rr estão mostrados na Tabela 6.2.

A espessura do filme de P3HT recozido a 100 °C é maior do que aquela para o filme recozido a 200 °C. A rugosidade do filme recozido a 100 °C é maior do que aquela referente ao outro filme. Este resultado mostra que recozer a 100 °C gerou filmes com uma maior cristalinidade, o que está de acordo com as performances dos transistores.

Para os quatro diferentes filmes finos de P3HT e para aquele submetido ao

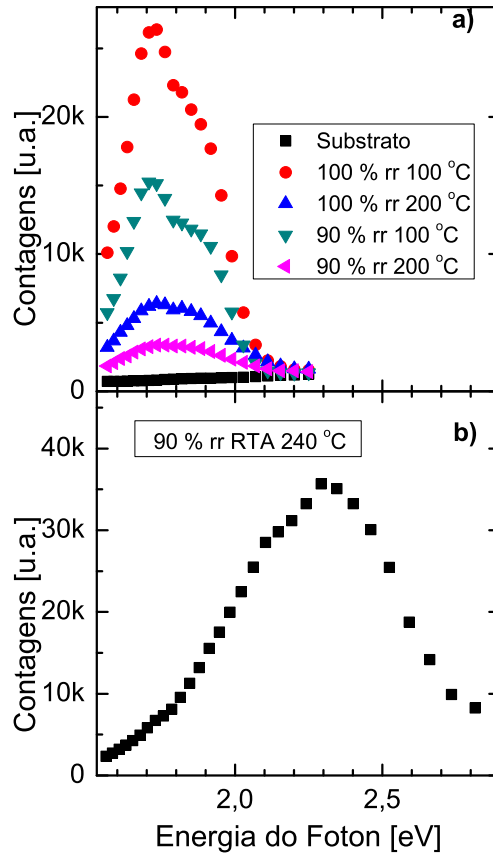


Figura 6.4: Espectros de fotoluminescência dos filmes finos de P3HT depositados por spin coating em substratos de Si. Em a), amostras recozidas somente em prato quente, em contato com o ar. Em b), P3HT 90 %rr submetido a tratamento adicional por RTA em atmosfera de N_2 .

RTA a 240 °C, os resultados de fotoluminescência são mostrados na Fig. 6.4. Na Fig. 6.4 a), observamos dois picos de emissão, em 1,9 eV e em 1,72 eV, que estão de acordo com os valores encontrados na literatura [96, 97, 98]. Para a regiorregularidade de 100 %, as emissões de fotoluminescência tendem a ser mais intensas do que aquelas obtidas para o P3HT 90 %rr. As posições dos picos de emissão não mudam com as regiorregularidades e as temperaturas de recozimentos. É repor-

Tabela 6.2: Espessura e rugosidade dos filmes de P3HT, obtidos a partir das medidas de XRR.

P3HT 90 %rr	100 °C	200 °C
Espessura	22,6 nm	21,0 nm
Rugosidade	1,1 nm	0,9 nm

tado que, para filmes de P3HT regioirregular, as medidas de fotoluminescência apresentam uma emissão espectral larga, centrada em $\sim 1,97$ eV [96], sendo atribuída à alta presença de defeitos nos polímeros, como a existência de torções e de radicais nas cadeias. Além disso, as emissões espectrais de filmes de P3HT regioirregulares são 3,6 vezes mais intensas do que aquelas obtidas para o P3HT regiorregular [96]. Na Fig. 6.4 b), nós observamos este espectro para o P3HT 90 %rr submetido ao RTA a 240 °C, mas centrado em 2,3 eV e com a proporção entre os espectros menor. O deslocamento para valores de mais altas energias deve-se ao fato de o RTA ter aumentado a quantidade de defeitos na amostra, e a proporção menor é devido à realização do experimento com P3HT 90 %rr. A acomodação do P3HT com ordem superior devido à maior regiorregularidade e menor temperatura de recozimento leva à formação de estruturas lamelares, com um aumento do empacotamento e da redução de defeitos. A Ref. [96] mediu a largura da banda proibida de filmes de P3HT 94.2 %rr, tendo encontrado o valor de 1,9 eV, que é menor do que aquela para P3HT regioirregular. Além disso, o nível HOMO, em uma estrutura mais cristalina, é dividido de tal forma que podemos medir ambos os picos de emissão nos espectros de fotoluminescência. Nos nossos filmes, tanto o P3HT 90 %rr, quanto o P3HT 100 %rr, apresentam estes picos, tendo o P3HT 100 %rr maior emissão, por causa do maior comprimento de conjugação dos polímeros de P3HT, em uma maior forma de agregação-H. E também, estas características foram observadas para diferentes temperaturas de

recozimento. Para recozimentos a 100 °C, as emissões espectrais são maiores do que para as amostras recozidas a 200 °C, devido à formação de mais área cristalina nas amostras. Estes resultados explicam as maiores mobilidades e V_{Th} dos transistores com P3HT 100 %rr e recozido à temperatura de 100 °C.

Capítulo 7

Considerações Finais

Desenvolvemos uma tecnologia de fabricação de transistores orgânicos de P3HT utilizando um dielétrico de porta com alta constante dielétrica, o PVA, e as técnicas de fotolitografia e plasma etching. Até o momento, a técnica permite somente a fabricação de transistores com contatos no fundo e porta no topo. Mas, é justamente devido a esta configuração que os transistores apresentam excelente estabilidade ambiental, em comparação com a maioria dos demais trabalhos, não havendo, até o momento, um prazo de validade para esta isolação do ambiente comum. Os transistores, fabricados por esta técnica, apresentam uma grande reprodutibilidade. No entanto, ainda se faz necessário refinar a técnica de deposição do PVA sobre o P3HT, para se reduzir a taxa de 50 %, aproximadamente, de transistores danificados devido a curtos circuitos entre a porta e algum dos eletrodos. Apesar de muitos defenderem que, no futuro, a eletrônica orgânica será dominada, principalmente, por técnicas que não fazem o uso da fotolitografia, esta ainda é imprescindível para uma das aplicações mais visadas pela eletrônica orgânica: as telas flexíveis, como, por exemplo, em celulares. Para se fabricar os pixels, compostos por OLEDs, os OFETs que realizam o controle de suas operações devem ser miniaturizados. Então a técnica a ser utilizada, neste caso, é a

fotolitografia.

Os parâmetros dos transistores obtidos foram excelentes, estando no nível dos melhores resultados da literatura. Isto é consequência da combinação do uso de um dielétrico de porta com alta constante dielétrica e o uso da fotolitografia com plasma de oxigênio. As mobilidades, para o P3HT 90 %rr, possuem os mesmos valores dos melhores já reportados, mas ainda é necessário melhorar este parâmetro para o P3HT 100 %rr. As tensões de operação são baixas, suprimindo a necessidade de economia de energia nos circuitos e parte da compatibilidade com os tradicionais circuitos a base de semicondutores inorgânicos.

Um dos entraves para a comercialização de circuitos baseados em semicondutores orgânicos é a alta taxa de degradação existente nos transistores. Os únicos dispositivos que são estáveis por um longo tempo são os OLEDs, sendo um dos fatores que corroboram para isto é o caminho extremamente curto que os pares elétron-lacuna devem percorrer para se recombinarem no material. Nos OFETs, deseja-se que altas correntes sejam drenadas pelo canal, e isto pode gerar degradação, conforme foi mostrado no presente trabalho. Nos nossos transistores, este tipo de degradação é preponderante, devido aos pequenos comprimentos de canal dos transistores e ao dielétrico com alta constante dielétrica usado. Mostramos, também, que o PVA reticulado realiza uma boa isolamento, permitindo uma baixa corrente de fuga pela porta dos transistores.

Fomos os primeiros a utilizar o Ni como metal para compor os eletrodos da fonte e do dreno. Suas principais vantagens, em comparação ao metal mais largamente utilizado, o Au, é a melhor adesão a substratos plásticos flexíveis e o menor custo. O Ni apresentou excelentes resultados como eletrodo de fonte e dreno, tendo resistências de contato, em diversos casos, melhores do que as outras duas melhores opções reportadas, o Au e a Pt. Mostramos que a resistência de contato apresenta uma dependência com o efeito de campo, diminuindo com o

aumento da tensão na porta, para valores acima da tensão de limiar. Também mostramos que existe uma dependência desta com a diferença de potencial entre a fonte e o dreno, diminuído para maiores V_{DS} . Mostramos que a mobilidade calculada pelo modelo de Shockley pode ser menor para comprimentos de canal menores, e que, para se calcular esta de maneira precisa, deve-se desacoplar a resistência do canal da resistência de contato. No nosso caso, utilizamos o modelo TLM. A partir daí, obtivemos as mobilidades intrínsecas, que dependem do efeito de campo e de V_{DS} , sendo que ambos os comportamentos podem ser explicados pelo modelo MTR.

Uma comparação de desempenho entre transistores com P3HT 90 %rr e P3HT 100 %rr, sintetizado há pouco tempo, foi realizada. Não verificamos, até o momento, degradação por cargas nos transistores fabricados com P3HT 100 %rr. Portanto, um grande ganho em estabilidade foi adquirido com este material. Mostramos que a melhora na estabilidade está relacionada mais diretamente com a propriedade molecular de regiorregularidade do que com a propriedade estrutural de cristalinidade do filme. Obtivemos transistores com correntes mais altas com o P3HT 100 %rr, devido à melhora da estabilidade dos dispositivos. Além disso, os filmes de P3HT 100 %rr são mais cristalinos, gerando transistores com mobilidades mais elevadas do que para o caso de dispositivos com P3HT 90 %rr. Também verificamos que, para a melhor acomodação das cadeias poliméricas do P3HT no filme, é preferível o recozimento, para a evaporação do solvente, a temperaturas menos elevadas. As medidas de fotoluminescência e XRR serviram como formas de validar os resultados obtidos em nível de dispositivo. Foi mostrado que os recozimentos a 100 °C geram filmes com emissões maiores de fotoluminescência, que estão relacionadas com a maior cristalinidade do filme. Apenas foi possível realizar medidas XRR em filmes com P3HT 90 %rr, porque a rugosidade dos filme de P3HT 100 %rr era muito elevada, devido à alta cristalinidade. Mostrou-se que

filmes recozidos a 100 °C são mais rugosos, sendo um indício de maior cristalinidade, concordando com os resultados obtidos nas medidas dos transistores.

Como forma de perspectivas de continuidade das pesquisas, podemos considerar as seguintes linhas:

- As mobilidades mais baixas obtidas com o P3HT 100 %rr são devidas a dois fatores: a alta rugosidade que este apresenta devido ao aumento de cristalinidade e ao fato de que, ao se depositar o P3HT sobre os contatos de Ni, a sua resistência é maior, devido a defeitos de morfologia na interface. Para corrigir isto, deve-se desenvolver a técnica de fotolitografia com os contatos no topo e a porta no fundo, pois isto resolveria ambos os problemas simultaneamente.
- Reproduzir a técnica de transferência pelo método de filme flutuante para os nossos transistores, usando P3HT 100 %rr. Isto serve para testar o Ni como eletrodo de fonte e dreno para este caso de estruturas poliméricas semicondutoras orgânicas cristalinas. Espera-se, neste caso, dependendo da orientação da rede, condução predominantemente ao longo da espinha dorsal do polímero semicondutor, ou seja, com a predominância de pôlarons. Isto gera transistores com altíssimas mobilidades, conforme já mostrado, para o caso do Au, sendo o máximo valor obtido, até o momento, para o P3HT.
- Realizar estudos para melhorar a resistência de contato do Ni, através, por exemplo, da verificação de existência e, se for o caso, eliminar e controlar o crescimento da fina camada de óxido nativo. Verificar, também, se o próprio óxido poderia ser uma opção para melhorar a injeção de lacunas no P3HT.
- Realizar estudos mais detalhados sobre o uso do modelo MTR para se obter a mobilidade como, por exemplo, a partir de medidas de capacitância em

função da tensão. Em princípio, isto seria possível, pois, de acordo com o modelo, a mobilidade é função do preenchimento das armadilhas, fenômeno observado nas medidas C-V. Esta é uma forma de testar o modelo e, de forma indireta, verificar o grau de cristalinidade do P3HT.

Publicações

Artigos Publicados em Revistas

1. Gabriel V. Leite, Eliana A. Van Etten, Maria M. C. Forte and Henri Boudinov. *Degradation Current due to charge transport in top gated P3HT-PVA organic field effect transistors*. Synthetic Metals, 229, 33-38, 2017.
2. Gabriel V. Leite and Henri I. Boudinov. *Contact Resistance Effects in Ni Drain-Source P3HT/PVA OFETs*. Journal of Electronic Materials, v. 48, p. 1268-1275, 2019.

Artigos Completos Publicados em Anais de Conferências

1. Gabriel V. Leite, Eliana A. Van Etten, Marco A. H. Vogt and Henri Boudinov. *Photolithographic and Plasma Etching Technique for Organic Field Effect Transistor Fabrication*. In 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017.
2. Eliana A. Van Etten, Gabriel V. Leite, Marco A. H. Vogt and Henri Boudinov. *Study of the source/drain contact resistance effect in Ni/P3HT/PVA/Al*

OFETs on flexible substrates. In 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2017.

Apresentações de Trabalhos em Simpósios

1. Gabriel V. Leite and Henri I. Boudinov. *P3HT/PVA Based Organic Field Effect Transistors*. 11th International Symposium on Flexible Organic Electronics, Thessaloniki, Greece, 2018.

Referências Bibliográficas

- [1] Olagoke Olabisi and Kolapo Adewale, editors. *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press, New York, 2nd edition, 2016.
- [2] Ali Nawaz and Ivo A. Hümmelgen. Poly(vinyl alcohol) gate dielectric in organic field-effect transistors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(6):5299–5326, Feb 2019.
- [3] L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus. Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 94(9):6129–6137, 2003.
- [4] Kang-Jun Baeg, Dongyoon Khim, Dong-Yu Kim, Jae Bon Koo, In-Kyu You, Won San Choi, and Yong-Young Noh. High mobility top-gated poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high work-function pt electrodes. *Thin Solid Films*, 518(14):4024 – 4029, 2010.
- [5] David R. Lide, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 84th edition, 2003.
- [6] Hagen Marien, Michiel Steyaert, and Paul Heremans. *Analog Organic Electronics*. Springer, 2013.
- [7] Wolfgang Brütting, editor. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2005.

- [8] Gregor Meller and Tibor Grasser, editors. *Organic Electronics*. Springer, 2010.
- [9] Sabine Ludwigs, editor. *P3HT Revisited – from Molecular Scale to Solar Cell Devices*. Springer, 2014.
- [10] Charles Airton Bolzan. Caracterização de dielétricos depositados por “Atomic Layer Deposition” usando estruturas MOS, 2016.
- [11] Guilherme Sombrio. *Foto e Eletroluminescência de Filmes de Nitreto de Silício Não Estequiométrico Depositados por Sputtering Reativo*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [12] Canaltech. Tudo que você precisa saber sobre o intel core i7-6950x e seus 10 núcleos., 2016. [Online; accessed January 20, 2019].
- [13] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{ch})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 578–580, 1977.
- [14] The Royal Swedish Academy of Sciences. The nobel prize in chemistry, 2000: Conductive polymers. [Online; accessed 3-Maio-2017].
- [15] Kris Myny, Soeren Steudel, Peter Vicca, Monique J. Beenhakkers, Nick A. J. M. van Aerle, Gerwin H. Gelinck, Jan Genoe, Wim Dehaene, and Paul Heremans. Plastic circuits and tags for 13.56 mhz radio-frequency communication. *Solid-State Electronics*, 53:1220–1226, 2009.
- [16] Gilles Horowitz, Denis Fichou, Xuezhou Peng, Zhigang Xu, and Francis Garnier. A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl. *Solid State Communications*, 72(4):381–384, 1989.

- [17] Akira Tsumura, Hiroshi Koezuka, Sei Tsunoda, and Torahiko Ando. Chemically prepared poly(n-methylpyrrole) thin film. its application to the field-effect transistor. *Chemistry Letters*, pages 863–866, 1986.
- [18] Akira Tsumura, Hiroshi Koezuka, and Torahiko Ando. Polythiophene field-effect transistor: its characteristics and operation mechanism. *Synthetic Metals*, 25:11–23, 1988.
- [19] J. H. Burroughes, C. A. Jones, and R. H. Friend. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature*, 335:137–141, 1988.
- [20] Mathias Bonse, Daniel B. Thomasson, Hagen Klauk, David J. Gundlach, and Thomas N. Jackson. Integrated a-Si:h/pentacene inorganic/organic complementary circuits. In *International Electron Devices Meeting 1998. Technical Digest*, pages 249–252. IEEExplore, 1998.
- [21] Stijn De Vusser, Soeren Steudel, Kris Myny, Jan Genoe, and Paul Heremans. A 2V organic complementary inverter. In *IEEE International Solid State Circuits Conference - Digest of Technical Papers*, pages 1082–1091. IEEExplore, 2006.
- [22] Gerwin H. Gelinck et al. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature Materials*, 3:106–110, 2004.
- [23] Makoto Noda et al. An otft-driven rollable oled display. *Journal of the Society for Information Display*, 19:316, 2012.
- [24] Gerwin Gelinck, Paul Heremans, Kazumasa Nomoto, and Thomas D. Anthopoulos. Organic transistors in optical displays and microelectronic applications. *Advanced Materials*, 22:3778–3798, 2010.

- [25] J. Bardeen and W. H. Brattain. The transistor, a semi-conductor triode. *Physical Review*, 74:230–231, Jul 1948.
- [26] Simon M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 3rd edition, 2007.
- [27] Holger Baur, Sven Jelting, Niels Benson, and Norbert Fruehauf. An LTPS active-matrix process with PECVD doped n^+ drain/source areas. *Journal of the Society for Information Display*, 14:119–126, 2006.
- [28] M. Cuscunà et al. A novel fabrication process for polysilicon thin film transistors with source/drain contacts formed by deposition and lift-off of highly doped layers. *Solid-state Electronics*, 46:1351–1358, 2002.
- [29] Kenji Sera, Fujio Okumura, Hiroyuki Uchida, Shinji Itoh, Setsuo Kaneko, and Kazuaki Hotta. High-performance tft’s fabricated by xecl excimer laser annealing of hydrogenated amorphous-silicon film. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36(12):2868–2872, 1989.
- [30] D. V. Skobel’tsyn, editor. *Optical Methods of Investigating Solid Bodies*, volume 25. Consultants Bureau, New York, 1965.
- [31] Gilles Horowitz, Mohsen E. Hajlaoui, and Riadh Hajlaoui. Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 87(9):4456–4463, 2000.
- [32] Francesco Maddalena, Carlo de Falco, Mario Caironi, and Dario Natali. Assessing the width of gaussian density of states in organic semiconductors. *Organic Electronics*, 17:304 – 318, 2015.
- [33] Yongbo Yuan, Gaurav Giri, Alexander L. Ayzner, Arjan P. Zoombelt, Stefan C. B. Mannsfeld, Jihua Chen, Dennis Nordlund, Michael F. Toney, Jinsong

- Huang, and Zhenan Bao. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method. *Nature Communications*, 5(3005), 2014.
- [34] H. Gleskova and S. Wagner. Electron mobility in amorphous silicon thin-film transistors under compressive strain. *Applied Physics Letters*, 79(20):3347–3349, 2001.
- [35] Momćilo Pejović, editor. *Different Types of Field-Effect Transistors – Theory and Applications*. IntechOpen, 2017.
- [36] M Pfeiffer, K Leo, X Zhou, J.S Huang, M Hofmann, A Werner, and J Blochwitz-Nimoth. Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Organic Electronics*, 4(2):89 – 103, 2003. High Efficiency Light Emitters.
- [37] Markus Gross, David C. Müller, Heinz-Georg Nothofer, Ulrich Scherf, Dieter Neher, Christoph Bräuchle, and Klaus Meerholz. Improving the performance of doped π -conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes. *Nature*, 405:661–665, 2000.
- [38] J. J. Brondijk, M. Spijkman, F. van Seijen, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw. Formation of inversion layers in organic field-effect transistors. *Phys. Rev. B*, 85:165310, Apr 2012.
- [39] A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi, and R. C. Haddon. Organic field-effect bipolar transistors. *Applied Physics Letters*, 68(8):1108–1110, 1996.
- [40] Denis Fichou, editor. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. WILEY-VCH, 1999.

- [41] H. Sirringhaus et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401:685–688, 1999.
- [42] Zhenan Bao, Ananth Dodabalapur, and Andrew J. Lovinger. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Applied Physics Letters*, 69:4108–4110, 1996.
- [43] Frank C. Spano. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics*, 122:234701, 2005.
- [44] Alberto Salleo. Charge transport in polymeric transistors. *Materials Today*, 10:38–45, 2007.
- [45] Alberto Salleo. Single-crystal polythiophene microwires grown by self-assembly. *Advanced Materials*, 18:719–723, 2006.
- [46] Achmad Zen et al. Effect of molecular weight and annealing of poly(3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors. *Advanced Functional Materials*, 14:757–764, 2004.
- [47] Joseph Kline, Michael D. McGehee, Ekaterina N. Kadnikova, Jinsong Liu, and Jean M. J. Fréchet. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Advanced Materials*, 15(18):1519–1522, 2003.
- [48] Jean-Marie Verilhac, Gilles LeBlevenec, David Djurado, François Rieutord, Mustapha Chouiki, Jean-Pierre Travers, and Adam Pron. Effect of macromolecular parameters and processing conditions on supramolecular organisation, morphology and electrical transport properties in thin layers of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Metals*, 156:815–823, 2006.

- [49] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs. Field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene). *Applied Physics Letters*, 53:195–197, 1988.
- [50] Rodrigo Noriega et al. A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nature Materials*, 12:1038–1044, 2013.
- [51] Akshay Kokil, Ke Yang, and Jayant Kumar. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors. *Journal of Polymer Science*, 50:1130–1144, 2012.
- [52] Gilles Horowitz, Riadh Hajlaoui, Denis Fichou, and Ahmed El Kassmi. Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 85(6):3202–3206, 1999.
- [53] Ioannis Kymissis. *Organic Field Effect Transistors – Theory, Fabrication and Characterization*. Springer, 2009.
- [54] Richard D. McCullough and Renae D. Lowe. Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pages 70–72, 1992.
- [55] Richard D. McCullough, Renae D. Lowe, Manikandan Jayaraman, and Deborah L. Anderson. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). *The Journal of Organic Chemistry*, 58(4):904–912, 1993.
- [56] Richard D. McCullough, Stephanie Tristram-Nagle, Shawn P. Williams, Renae D. Lowe, and Manikandan Jayaraman. Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 115(11):4910–4911, 1993.

- [57] Anshu Kumar, Jafar Hasan, Ashok Kumar Majji, Appasaheb B. Avhale, Sreelekha P. Gopinathan, Pritesh Sharma, Dattatray L. Tarange, Rishab Bajpai, and Anil Kumar. Continuous-flow synthesis of regioregular poly(3-hexylthiophene): Ultrafast polymerization with high throughput and low polydispersity index. *Journal of Flow Chemistry*, 4(4):206–210, Oct 2014.
- [58] Ajay A. Virkar, Stefan Mannsfeld, Zhenan Bao, and Natalie Stingelin. Organic semiconductor growth and morphology considerations for organic thin-film transistors. *Advanced Materials*, 22:3857–3875, 2010.
- [59] Jui-Fen Chang, Baoquan Sun, Dag W. Breiby, Martin M. Nielsen, Theis I. Sölling, Mark Giles, Iain McCulloch, and Henning Sirringhaus. Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents. *Chemistry of Materials*, 16(23):4772–4776, 2004.
- [60] Jenny Clark, Jui-Fen Chang, Frank C. Spano, Richard H. Friend, and Carlos Silva. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 94:163306, 2009.
- [61] Dean M. DeLongchamp et al. Variations in semiconducting polymer microstructure and hole mobility with spin-coating speed. *Chemistry of Materials*, 17:5610–5612, 2005.
- [62] Guangming Wang, James Swensen, Daniel Moses, and Alan J. Heeger. Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 93(10):6137–6141, 2003.
- [63] Shinuk Cho, Kwanghee Lee, Jonathan Yuen, Guangming Wang, Daniel Moses, Alan J. Heeger, Mathieu Surin, and Roberto Lazzaroni. Thermal annealing-

- induced enhancement of the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films. *Journal of Applied Physics*, 100:114503, 2006.
- [64] Gabriel Volkweis Leite and Henri Ivanov Boudinov. Contact resistance effects in ni drain-source p3ht/pva ofets. *Journal of Electronic Materials*, 48(2):1268–1275, Feb 2019.
- [65] Eliana A. Van Etten, Eder S. Ximenes, Lucas T. Tarasconi, Irene T.S. Garcia, Maria M.C. Forte, and Henri Boudinov. Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics. *Thin Solid Films*, 568:111 – 116, 2014.
- [66] Christopher J. Bettinger and Zhenan Bao. Organic thin-film transistors fabricated on resorbable biomaterial substrates. *Advanced Materials*, 22(5):651–655, 2010.
- [67] Gabriel V. Leite, Eliana A. Van Etten, Maria M. C. Forte, and Henri I. Boudinov. Degradation of current due to charge transport in top gated p3ht–pva organic field-effect transistors. *Synthetic Metals*, 229:33–38, 2017.
- [68] G. V. Leite, M. A. H. Vogt, H. I. Boudinov, and E. A. Van Etten. Photolithographic and plasma etching technique for organic field effect transistor fabrication. In *2017 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, pages 1–4, Aug 2017.
- [69] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley, 2nd edition, 2011.
- [70] Danbi Choi, Kyu Tae An, Yu Jin Kim, Dae Sung Chung, Se Hyun Kim, and Chan Eon Park. Effects of semiconductor/dielectric interfacial properties on the electrical performance of top-gate organic transistors. *Organic Electronics*, 15:1299–1305, 2014.

- [71] Mohamed S. A. Abdou, Francesco P. Orfino, Yongkeun Son, and Steven Holdcroft. Interaction of oxygen with conjugated polymers: Charge transfer complex formation with poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the American Chemical Society*, 119(19):4518–4524, 1997.
- [72] C.-C. Kuo and T. N. Jackson. Direct lithographic top contacts for pentacene organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 94(5):053304, 2009.
- [73] Jaehyung Hwang, Alan Wan, and Antoine Kahn. Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment of the field. *Materials Science and Engineering R*, 64:1–31, 2009.
- [74] X. F. Lu, L. A. Majewski, and A. M. Song. Electrical characterization of mica as an insulator for organic field-effect transistors. *Organic Electronics*, 9:473–480, 2008.
- [75] C. Balocco, L. A. Majewski, and A. M. Song. Non-destructive patterning of conducting-polymer devices using subtractive photolithography. *Organic Electronics*, 7:500–507, 2006.
- [76] Lung-Kai Mao, Jon-Yiew Gan, Jenn-Chang Hwang, Ting-Hao Chang, and Yu-Lun Chueh. The role of water in the device performance of n-type ptc-di-c8 organic field-effect transistors with solution-based gelatin dielectric. *Organic Electronics*, 15(4):920 – 925, 2014.
- [77] Cristiane de Col, Ali Nawaz, Isidro Cruz-Cruz, Anshu Kumar, Anil Kumar, and Ivo A. Hümmelgen. Poly(vinyl alcohol) gate dielectric surface treatment with vitamin c for poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors performance improvement. *Organic Electronics*, 17:22 – 27, 2015.
- [78] Henning Sirringhaus. Reliability of organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 21(38-39):3859–3873, 2009.

- [79] Souren Grigorian, Davide Tranchida, Dmitriy Ksenzov, Franz Schäfers, Holger Schönherr, and Ullrich Pietsch. Structural and morphological changes of p3ht films in the planar geometry of an ofet device under an applied electric field. *European Polymer Journal*, 47(12):2189 – 2196, 2011.
- [80] Benedikt Rösner, Nina Zeilmann, Ute Schmidt, and Rainer H. Fink. Employing microspectroscopy to track charge trapping in operating pentacene ofets. *Organic Electronics*, 15(2):435 – 440, 2014.
- [81] W. T. Li, R. B. Charters, B. Luther-Davies, and L. Mar. Significant improvement of adhesion between gold thin films and a polymer. *Applied Surface Science*, 233(1):227 – 233, 2004.
- [82] Wagner S. Machado and Ivo A. Hümmelgen. Low-voltage poly(3-hexylthiophene)/poly(vinyl alcohol) field-effect transistor and inverter. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 59(5):1529–1533, 2012.
- [83] Ali Nawaz, Isidro Cruz-Cruz, Rafael Rodrigues, and Ivo A. Hümmelgen. Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based field effect transistors through surfactant treatment of the poly(vinyl alcohol) gate insulator surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:26530–26534, 2015.
- [84] Shengwen Luan and Gerold W. Neudeck. An experimental study of the source/drain parasitic resistance effects in amorphous silicon thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 72(2):766–772, 1992.
- [85] Daniele Braga, Mingjing Ha, Wei Xie, and C. Daniel Frisbie. Ultralow contact resistance in electrolyte-gated organic thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 97(19):193311, 2010.
- [86] Kshitij Bhargava, Mayoerika Shukla, and Vipul Singh. Comparative analysis of contact resistance and photoresponse in poly(3-hexylthiophene) and

- poly(3-octylthiophene) based organic field-effect transistors. *Synthetic Metals*, 233:15 – 21, 2017.
- [87] B. H. Hamadani and D. Natelson. Temperature-dependent contact resistances in high-quality polymer field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 84(3):443–445, 2004.
- [88] Byoungnam Park, Avishek Aiyar, Jung-il Hong, and Elsa Reichmanis. Electrical contact properties between the accumulation layer and metal electrodes in ultrathin poly(3-hexylthiophene)(p3ht) field effect transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(5):1574–1580, 2011. PMID: 21517039.
- [89] K. A. Singh, T. L. Nelson, J. A. Belot, T. M. Young, N. R. Dhumal, T. Kowalewski, R. D. McCullough, P. Nachimuthu, S. Thevuthasan, and L. M. Porter. Effect of self-assembled monolayers on charge injection and transport in poly(3-hexylthiophene)-based field-effect transistors at different channel length scales. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(8):2973–2978, 2011. PMID: 21790138.
- [90] Liuan Li, Zhangcheng Liu, Lei Wang, Baijun zhang, Yang Liu, and Jin-Ping Ao. Self-powered gan ultraviolet photodetectors with p-nio electrode grown by thermal oxidation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 76:61 – 64, 2018.
- [91] Ali Nawaz, Michelle S. Meruvia, Dattatray L. Tarange, Sreelekha P. Gopinathan, Anshu Kumar, Anil Kumar, Hrishikesh Bhunia, Amlan J. Pal, and Ivo A. Hümmelgen. High mobility organic field-effect transistors based on defect-free regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). *Organic Electronics*, 38:89 – 96, 2016.

- [92] C. H. Kim, Y. Bonnassieux, and G. Horowitz. Charge distribution and contact resistance model for coplanar organic field-effect transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60(1):280–287, Jan 2013.
- [93] Barbara Elvers, editor. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 7th edition, 40 volume set edition, 2011.
- [94] Ali Nawaz, Isidro Cruz-Cruz, Jessica S Rego, Marlus Koehler, Sreelekha P Gopinathan, Anil Kumar, and Ivo A Hümmelgen. Polymer-dielectric molecular interactions in defect-free poly(3-hexylthiophene): dependence and consequences of regioregularity on transistor charge transport properties. *Semiconductor Science and Technology*, 32(8):084003, jul 2017.
- [95] Ali Nawaz, Anil Kumar, and Ivo A. Hümmelgen. Ultra-high mobility in defect-free poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) field-effect transistors through supra-molecular alignment. *Organic Electronics*, 51:94 – 102, 2017.
- [96] Wing C. Tsoi, Steve J. Spencer, Li Yang, Amy M. Ballantyne, Patrick G. Nicholson, Alan Turnbull, Alex G. Shard, Craig E. Murphy, Donal D. C. Bradley, Jenny Nelson, and Ji-Seon Kim. Effect of crystallization on the electronic energy levels and thin film morphology of p3ht:pcbm blends. *Macromolecules*, 44(8):2944–2952, 2011.
- [97] Yungting Chen, Hanyu Shih, Chunhsiung Wang, Chunyi Hsieh, Chihwei Chen, Yangfang Chen, and Taiyuan Lin. Ultraviolet electroluminescence from hybrid inorganic/organic zno/gan/poly(3-hexylthiophene) dual heterojunctions. *Optics Express*, 19:A319–A325, 2011.
- [98] O. J. Korovyanko, R. Österbacka, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, and R. A. J. Janssen. Photoexcitation dynamics in regioregular and regiorandom polythiophene films. *Phys. Rev. B*, 64:235122, Nov 2001.