

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Desafios no Processamento de Transistores
de Filmes Finos Orgânicos a partir de Soluções**

Cecília Teixeira da Rocha

Brasília, Dezembro de 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**Desafios no Processamento de Transistores
de Filmes Finos Orgânicos a partir de Soluções**

Cecília Teixeira da Rocha

*Relatório submetido ao Departamento de Engenharia
Elétrica como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Eletricista*

Banca Examinadora

Prof. Dr. Stefan Michael Blawid, ENE/UnB _____
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Soares Romariz, _____
ENE/UnB
Examinador interno

Prof. José Edil Guimarães de Medeiros, _____
ENE/UnB
Examinador interno

Aos meus pais, Sandra e Adson.

Dedicatória

Cecília Teixeira da Rocha

Agradecimentos

Aos meus amados pais, Sandra e Adson, pelo apoio e ajuda incondicional em todos os obstáculos encontrados nesta etapa, e que foram parte fundamental na conclusão deste projeto. À minha irmã Laura pela cumplicidade de todo dia.

Às minhas amigas queridas da vida inteira Vesna e Vanessa, que acompanham tudo de perto. E aos meus amigos Danielli, Natália, Marina, Júlia e Gabriela que tive a grande sorte de encontrar nessa jornada.

Ao meu querido Caio, pela paciência, amor e apoio constante.

A todos os amigos e colegas que tiveram participação de alguma forma nesse período de graduação e o tornaram de alguma forma muito especial.

Ao Prof. Stefan pela orientação e dedicação durante todo o projeto, e ao Prof. Martin pela ajuda e sugestões.

Cecília Teixeira da Rocha

RESUMO

Eletrônicos orgânicos são uma área em constante desenvolvimento que sustenta a promessa de aplicações tecnológicas inovadoras. O processamento de materiais orgânicos apresenta diversas vantagens, que possibilitam a fabricação de eletrônicos flexíveis, transparentes, a um custo menor e com maior facilidade de implementação. Circuitos eletrônicos são ativados por chaves eletrônicas, que são tipicamente implementadas por meio de transistores de filmes finos, quando referente à área de materiais orgânicos. Neste trabalho são apresentados os desafios encontrados na fabricação de um transistor orgânico por meio da deposição de soluções no Laboratório de Desenvolvimento de Circuitos Integrados, na Universidade de Brasília. São apresentados uma sequência extensa de experimentos envolvendo a deposição dos elementos constituintes de um OTFT, tais como as camadas de dielétrico, de condutor e de semiconductor. Os experimentos são documentados e analisados em grande detalhe com a intenção de servirem como uma exploração inicial para futuros trabalhos envolvendo a fabricação de um OTFT.

ABSTRACT

Organic electronics is a rapidly developing area which holds the promise of innovative new applications. The processing of organic materials presents several advantages enabling flexible, transparent, large-area electronics at lower cost and ease of implementation. Electronic circuits are enabled by electronic switches which are typically realised as thin-film transistors when working with organic materials. In this work the challenges of building an organic thin-film transistor (OTFT) at the Laboratory for Devices and Integrated Circuits hosted by the Universidade de Brasília are described. A large sequence of experiments that involve the deposition of several building blocks of a OTFT, such as the dielectric, conductive and semiconductor layers are presented. The experiments are analysed and documented in great detail with the intent to be used as an initial exploration for future works heading towards the fabrication of an OTFT.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2	DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	1
1.3	OBJETIVOS DO PROJETO	2
1.4	APRESENTAÇÃO DO MANUSCRITO	2
2	Fundamentos Teóricos e Práticos	3
2.1	FUNDAMENTOS DE MATERIAIS ORGÂNICOS SEMICONDUTORES	3
2.2	FUNCIONAMENTO BÁSICO DE UM OFET	4
2.3	O DIELÉTRICO	6
2.3.1	O SEMICONDUTOR	8
3	Materiais e Métodos	10
3.1	ARQUITETURA GERAL	10
3.2	A ESCOLHA DO SUBSTRATO	12
3.3	O FILME CONDUTOR	13
3.4	A CAMADA DIELÉTRICA	15
3.5	A ESCOLHA DO FILME SEMICONDUTOR	16
3.6	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	16
3.7	EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO	18
4	Resultados Experimentais	21
4.1	O SUBSTRATO	21
4.1.1	MATERIAL PVC VULCAN	21
4.1.2	MATERIAL DE TRANSPARÊNCIA 3M	22
4.1.3	MATERIAL POLIÉSTER	23
4.2	O MATERIAL CONDUTOR	23
4.2.1	PEDOT:PSS	23
4.2.2	CONTATOS METÁLICOS	27
4.3	O MATERIAL DIELÉTRICO	28
4.3.1	EXPERIMENTOS DE DEPOSIÇÕES DO FILME DIELÉTRICO	28
4.4	O FILME SEMICONDUTOR	42
4.4.1	EXPERIMENTOS DE DEPOSIÇÕES DO FILME SEMICONDUTOR	43

4.5	DISCUSSÃO	76
5	Conclusões.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	Anexos.....	84
I	Amostras de Filmes Semicondutores	85

LISTA DE FIGURAS

2.1	Quatro geometrias possíveis: <i>top-gate, top-contact; top-gate, bottom-contact; bottom-gate, top-contact; bottom-gate, bottom-contact</i> [1]	4
2.2	Esquemático de Funcionamento de transistores Tipo-N e Tipo-P	6
2.3	(a) Esquemático que ilustra o Mecanismo de influência de Dipolos sobre DOS do Semicondutor; (b) Diminuição da Mobilidade do material Semicondutor com o aumento da constante dielétrica para diversos materiais.	7
2.4	Orientação Molecular do P3HT [2].....	8
3.1	Modelo de Transistor que serviu como base para Arquitetura de OTFT a ser fabricado neste trabalho. [3]	11
3.2	Modelo de Transistor inicial do projeto.....	11
3.3	<i>Roadmap</i> da realização dos experimentos do projeto	12
3.4	Material PET utilizado em [3]	13
3.5	Amostras (a) <i>Spin coater</i> , marca Laurell; (b) <i>Sputterer</i> , marca BOC Edwards; (c) Impressora Dimatix FUJIFILM; (d) <i>Source meter</i> , marca Keithley; (e) Fonte de Tensão, marca Agilent; (f) Multímetro, marca Minipa; (g) Ultrassom, marca Thornton; (h) <i>Waver Prober Station</i> fabricado no LDICI; (i) Balança, marca Digimed; (j) Forno, marca Marconi; (k) Medidor de espessa, marca Instrutherm.	19
3.6	(a) Luvas de Látex; (b) Óculos protetores; (c) Máscara para o rosto; (d) Exaustor; (e) Jaleco.	20
4.1	Material PVC.....	22
4.2	Material de transparência	22
4.3	Material de Poliéster	23
4.4	Amostras (a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3; (d) Amostra 4; (e) Amostra 5.....	25
4.5	Amostra A.....	26
4.6	Amostras (a) C02; (b) C03 ; (c) C05.	29
4.7	Amostras (a) C13; (b) C14 ; (c) C15; (d) C16.	31
4.8	Amostras sem <i>etching</i> (a) C31.1; (b) C32.1 ; (c) C33.1; (d) C34.1.	35
4.9	Amostras com <i>etching</i> (a) C31.2; (b) C32.2 ; (c) C33.2; (d) C34.2.	38
4.10	Amostras (a) B01; (b) B05 ; (c) B09; (d) B03; (e) B07; (f) B11.	39
4.11	Amostra G07.....	42

4.12 Amostras (a) Solução 1: concentração inicialmente estimada em 25mg ml ⁻¹ (b) Pasta de Prata Aldrich.....	43
4.13 (a) Bancada de medição com Fontes de Tensão, <i>Source meter</i> e Waver Prober feito à mão; (b) Contatos para medição	44
4.14 Estrutura da Amostra E01: Transistor <i>bottom gate</i>	44
4.15 Estrutura da Amostra E01: transistor <i>top-gate</i>	45
4.16 Correntes I_{ds} em Função da Tensão V_{ds} para Diferentes Valores de V_{gs}	45
4.17 Correntes I_{ds} e Corrente parasita porta-dreno em Função da Tensão V_{ds} para Diferentes Valores de V_{gs} com uma Camada de Filme PVC	46
4.18 Correntes I_{ds} e Corrente parasita porta-dreno em Função da Tensão V_{ds} para Diferentes Valores de V_{gs} com duas Camadas de Filme PVC	47
4.19 (a) Montagem de Sistema de Medição para Correntes no Canal Semicondutor	49
4.20 (a) Amostra F01; (b) Amostra F02	50
4.21 Modo Transiente da secagem da Corrente em função do Tempo de deposição por <i>drop coating</i> a uma tensão constante de $V = 21V$	50
4.22 Gráfico de valores de Corrente de acordo com o número de Camadas depositadas, com tensão aplicada constante de $V = 21V$	51
4.23 Solução 2: concentração de 15mg ml ⁻¹	53
4.24 (a) Amostra H01; (b) Amostra H02	54
4.25 Modo Transiente da secagem da Corrente em função do Tempo de deposição por <i>drop coating</i> , com aplicação de tensão constante de $V = 20V$	55
4.26 Gráfico de valores de Corrente de acordo com o número de Camadas depositadas, com a aplicação de uma tensão constante de $V = 20V$	57
4.27 Amostra G08	58
4.28 Gráfico de valores de Corrente de acordo com a Largura do Canal, com medição a uma tensão constante de $V = 21V$	59
4.29 Amostras (a) H03.1: <i>drop coating</i> , 15mg ml ⁻¹ ; (b) H04.1: <i>drop coating</i> , 10mg ml ⁻¹ ; (c) H05.1: <i>drop coating</i> , 5mg ml ⁻¹ ; (d) H03.2: <i>spin coating</i> , 15mg ml ⁻¹ ; (e) H04.2: <i>spin coating</i> , 10mg ml ⁻¹ ; (f) H05.2: <i>spin coating</i> , 5mg ml ⁻¹	60
4.30 Gráfico de valores de Corrente para Deposições por <i>drop coating</i> , com medições realizadas a uma tensão constante de $V = 21V$	61
4.31 Gráfico de valores de Corrente para Deposições por <i>drop coating</i> , com medições realizadas a uma tensão constante de $V = 21V$	61
4.32 Gráfico de valores de Corrente em Função das Concentrações de Solução Depositadas por meio do <i>drop coating</i>	62
4.33 Gráfico de valores de Corrente em Função das Concentrações de Solução Depositadas por meio do <i>spin coating</i>	62
4.34 Amostras (a) Chapa de ferro; (b) Montagem de sistema para alterar temperatura da amostra;.....	65
4.35 Esquemático do sistema usado para mudar a temperatura da amostra.....	65
4.36 Gráfico de valores de Corrente em Função do Tempo quando há a aplicação de uma Temperatura mais alta sobre a Amostra	66

4.37	Gráfico de valores de Corrente em Função do Tempo quando há a aplicação de uma Temperatura mais baixa sobre a Amostra	66
4.38	Amostras (a) H06.1: Velocidade a 100 rpm; (b) H06.2: Velocidade a 500 rpm; (c) H06.3: Velocidade a 800 rpm.	68
4.39	Gráfico de valores de Corrente em Função das Camadas de Solução Aplicadas por <i>spin coating</i>	70
4.40	Gráfico de valores de Corrente em Função das Velocidades de Aplicação de Solução por <i>spin coating</i>	70
4.41	Amostra I0, com os canais I01, I02, I03 e I04	71
4.42	Amostra G07	72
4.43	Amostras (a) Amostra E04; (b) Amostra E05	73
4.44	Gráfico de valores de Corrente em Função do tempo após a deposição do material... ..	74
4.45	(a) Amostra G02; (b) Amostra F07; (c) Amostra F08.....	75
4.46	Conta-gotas utilizado na deposição de Solução Semicondutora	76
I.1	Amostras Fabricadas durante este Trabalho.....	85
I.2	Amostras Fabricadas durante este Trabalho.....	86

LISTA DE TABELAS

4.1	Resultados das diferentes tensões aplicadas sobre a amostra A	26
4.2	Processo de deposição de Poliestireno sobre as amostras C01, C02, C03 e C04 (o <i>X</i> representa uma camada depositada no dia).....	30
4.3	Processo de deposição de Poliestireno sobre as amostras C13, C14, C15 e C16 (o <i>X</i> representa uma camada depositada no dia).....	33
4.4	Processo de Deposição de Poliestireno sobre as amostras sem <i>etching</i> (o <i>X</i> representa uma camada depositada no dia)	36
4.5	Processo de Deposição de Poliestireno sobre amostras com <i>etching</i> (o <i>X</i> representa uma camada depositada no dia)	37
4.6	Processo de deposição de poliestireno sobre as amostras depositadas por <i>spin coating</i> : B01, B05 e B09 (o <i>X</i> representa uma camada depositada no dia)	40
4.7	Processo de deposição de poliestireno sobre as amostras depositadas por <i>spin coating</i> : B03, B07 e B11 (o <i>X</i> representa uma camada depositada no dia)	41
4.8	Valores de Corrente Medidos para a Amostra I0	71

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

Desde a década de 1970, quando foram descobertas as propriedades de transporte em moléculas pi-conjugadas, começou a surgir enorme interesse na pesquisa para aplicações de moléculas orgânicas na eletrônica [4]. As vantagens que a utilização de resíduos orgânicos para fabricação de alguns componentes eletrônicos trariam para a engenharia seria considerável: facilidade de processamento, flexibilidade, baixo custo e versatilidade com relação à síntese química. Além das vantagens econômicas, se a produção de dispositivos formados por componentes orgânicos fosse viabilizada, seria também uma solução sustentável parcial para o descarte de aparelhos eletrônicos, visto que a quantidade de eletrônicos descartados é consideravelmente crescente [5]. Atualmente existem pesquisas e tentativas de produzir dispositivos diversos, tais como diodos [6], células fotovoltaicas [7], sensores [8], baterias e transistores [9, 10, 11]. Na área biomédica há uma ampla gama de pesquisas relacionando dispositivos orgânicos na integração com o corpo humano, principalmente devido à sua alta flexibilidade [12, 11, 13].

Um dos principais componentes que vêm sendo estudados são os OTFTs (Organic Field-Effect Transistor), Transistores Orgânicos de Efeito de Campo, transistores baseados na geometria de transistores de filmes finos. Os transistores são um dos blocos de construção eletrônica fundamentais, e apesar da sua grande importância e potencial de desenvolvimento, os OTFTs não possuem um modelo compacto de funcionamento. Devido a uma falta de entendimento teórico e uma vasta gama de opções de materiais de fabricação é difícil caracterizar o funcionamento de um OTFT de forma que possa ser integrado com outros componentes. Há muitos parâmetros a serem determinados para que um modelo de transistores orgânicos possa ser consolidado [1].

1.2 Definição do problema

Atualmente no Laboratório de Desenvolvimento de Circuitos Integrados (LDCI) há diversas pesquisas abrangendo materiais orgânicos, que incluem simulação e fabricação de dispositivos fotovoltaicos, capacitores e transistores. Até o momento do trabalho presente, não há um processo

de fabricação de transistor orgânico implementado no laboratório. Há ainda diversas dificuldades com relação à fabricação deste dispositivo.

1.3 Objetivos do projeto

O objetivo deste projeto é explorar os desafios e dificuldades com relação à fabricação de um transistor orgânico de filme fino no LDCI por meio de deposições de soluções. Todos os componentes (substrato, condutor, dielétrico e semiconductor) foram explorados neste projeto por meio de experimentos e tentativas de implementação. Estes componentes foram testados individualmente de forma a registrar algumas formas de deposição e os resultados destas e registrar também qual é o resultado da interação entre elementos.

Este trabalho tem também como objetivo nortear futuros trabalhos que busquem o avanço na implementação de um OTFT. Ele o faz por meio de experimentos básicos que permitam projetar e planejar experimentos mais específicos futuramente.

1.4 Apresentação do manuscrito

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica sobre o tema de estudo. Em seguida, o capítulo 3 descreve a metodologia e materiais empregados no desenvolvimento do projeto. Resultados experimentais são discutidos no capítulo 4, seguido das conclusões no capítulo 5. Os apêndices contêm material complementar.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Práticos

2.1 Fundamentos de Materiais Orgânicos Semicondutores

Os semicondutores orgânicos são divididos em basicamente duas formas: materiais de moléculas de massa pequena e polímeros, que são cadeias extensas. Ambos possuem em comum o sistema conjugado de π -elétrons. Comparadas com as ligações sigma, que formam a estrutura principal dos componentes, as ligações π são consideradas fracas, e a mobilidade de elétrons entre essas bandas pode ser significativa [4]. Uma diferença significativa entre as duas formas de composição orgânica consiste na sua forma de processamento. Enquanto os compostos de moléculas pequenas são geralmente depositadas na forma gasosa por sublimação ou evaporação, os compostos de polímeros podem ser depositados por intermédio de uma solução, ou seja, por *spin-coating* ou por métodos de impressão [4].

Ambos os métodos de deposição possuem o intuito de formar um filme amorfo com a maior regularidade local possível de espessura significativa para o funcionamento do componente. Porém o processo de fabricação do cristal possui muitos obstáculos, visto que é grande a dificuldade em obter uma espessura de tamanho significativamente grande. E essa espessura deve ser considerável para que a tensão de operação dos dispositivos não necessite ser de ordem tão grande [4] e seja possível uma situação de operação mais realista e prática.

Com relação ao transporte de portadoras de cargas, o transporte de elétrons ou lacunas envolve estados iônicos moleculares. Ou seja, cargas positivas são formadas a partir da retirada de um elétron para formar um cátion M^+ e as cargas negativas são formadas por ânions M^- . Na forma cristalizada, o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular ocupado de menor energia (LUMO) são separados por um *gap* de energia pequenos, que também caracteriza a propriedade de semicondutor do material.

Para caracterizar a resistividade do material é necessário considerar tanto a mobilidade μ do material quanto a densidade de portadoras P ou N. A medida de mobilidade dos semicondutores orgânicos depende de diversos fatores, tais como a temperatura, ordem de pureza do material e condições de produção [14]. Uma possibilidade de aumento da mobilidade em semicondutores é a dopagem. No caso de semicondutores inorgânicos, como o silício, íons P ou B podem mudar a

densidade de cargas móveis de modo considerável. Porém, no caso de semicondutores orgânicos, as cargas injetadas são imóveis porque elas são fixadas aos íons. Apenas para uma dopagem muito grande de íons essas partículas se tornam móveis. Por outro lado, a alta dopagem do material semiconductor torna o comportamento desse material mais próximo ao de um condutor. Dessa forma, a dopagem de um semiconductor orgânico pode não ter o efeito desejado.

Devido a essa grande dependência de diversos fatores externos, por meio de mudanças no processamento, já foi possível melhorar a mobilidade dos semicondutores consideravelmente. Para polímeros, antes dos anos 1990 era possível medir valores por volta da ordem de grandeza de $10^{-5}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto atualmente já são alcançadas mobilidades da ordem de $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [15]. No caso de semicondutores de moléculas de massa pequena também houve melhorias. No início dos anos 1990 há registros de mobilidades típicas de valores da ordem de $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, e relatos de que atualmente esses valores ultrapassam $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [16, 17]. Embora ainda distantes de um valores comparáveis à mobilidade do silício, é bastante considerável o progresso com relação a essa propriedade.

2.2 Funcionamento Básico de um OFET

A configuração mais básica de um transistor orgânico é a de um transistor de filmes finos. Nessa configuração há a deposição de uma camada de semiconductor orgânico sobre uma camada isolante que é sobreposta sobre um condutor que se comporta como a porta. Contatos condutores podem ser depositados sobre o semiconductor ou abaixo dele. Estes contatos servem como injetores de carga quando há uma tensão aplicada sobre o transistor e devem estar em contato com o semiconductor. Contudo que a configuração condutor-isolante-semiconductor se mantenha, é possível então variar as estruturas do transistor de forma que o condutor da porta ou o semiconductor seja depositado primeiro, ou que os contatos sejam depositados antes ou depois do semiconductor. Na Figura 2.2 [1] há algumas possibilidades de configuração para um OTFT.

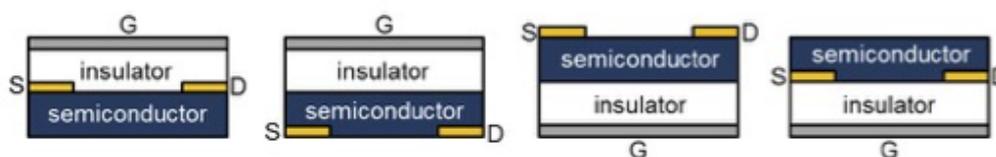


Figura 2.1: Quatro geometrias possíveis: *top-gate, top-contact*; *top-gate, bottom-contact*; *bottom-gate, top-contact*; *bottom-gate, bottom-contact* [1]

Quando não há uma tensão V_{gs} sendo aplicada na porta, o dispositivo está desligado e a corrente medida I_{ds} entre o dreno e a fonte é mínima. Quando uma tensão V_{gs} é aplicada à porta (modo em funcionamento), as portadoras de cargas do semiconductor são induzidas para a superfície da interface semiconductor-dielétrico e a corrente I_{ds} aumenta. No estado de operação os OFETs devem operar segundo as equações de um MOSFET, com algumas diferenciações:

Tem-se uma carga de acumulação

$$Q_{acc} = -C_{ox}V_{GS} \quad (2.1)$$

de forma que o semiconductor é tratado como isolante, sem curvatura das bandas na interface. A carga é dependente da localização no dispositivo, que possui valores de contorno como

$$V_c(0) = 0 \quad (2.2)$$

$$V_c(L) = V_{ds} \quad (2.3)$$

que inclui a carga em função da distância:

$$Q_{acc} = -C_{ox}[V_{GS} - V_c(y)] \quad (2.4)$$

Tem-se também a corrente de deriva (densidade) no canal fonte-dreno:

$$J = -qp\mu_p \frac{dV_c}{dy} \quad (2.5)$$

Logo, a corrente total no canal é dada por

$$I_D = \mu_p W \left(\frac{Q_{acc}}{A} - \frac{Q_T}{A} \right) \frac{dV_c}{dy} \quad (2.6)$$

sendo Q_T as cargas capturadas nas armadilhas na interface semiconductor-dielétrico. Integrando,

$$I_D = \mu_p \frac{W}{L} \frac{1}{A} \int_0^{V_{DS}} (Q_{inv} - Q_T) dV_c \quad (2.7)$$

e definindo:

$$V_T = \frac{Q_T}{C_{ox}} \quad (2.8)$$

de forma a obter a mesma equação característica que para um transistor MOSFET:

$$(I_{ds})_{lin} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_{gs} - V_{th} - \frac{V_{ds}}{2}) V_{ds} \quad (2.9)$$

E na região de saturação:

$$(I_{ds})_{sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{gs} - V_{th})^2 \quad (2.10)$$

Com relação ao modo de funcionamento com relação ao tipo-N ou ao tipo-P, ele é dependente da interface com os contatos de fonte e de dreno; ou seja, para determinado contato ocorre a injeção de elétrons ou de lacunas. Logo, o tipo depende basicamente da polaridade de tensão V_g aplicada à porta. Se o transistor estiver ativo quando o valor de tensão na porta for $V_{gs} > 0$, é possível afirmar que o transistor é do tipo P. Se o transistor estiver ativo quando o valor da tensão na porta for $V_{gs} < 0$, o transistor será do tipo N. Tendo em vista que o tipo do transistor é dependente apenas de como a tensão é aplicada aos seus terminais, esta diferenciação não é considerada muito significativa. A Figura 2.2 [18] pode ilustrar a operação de transistores do tipo-N e tipo-P.

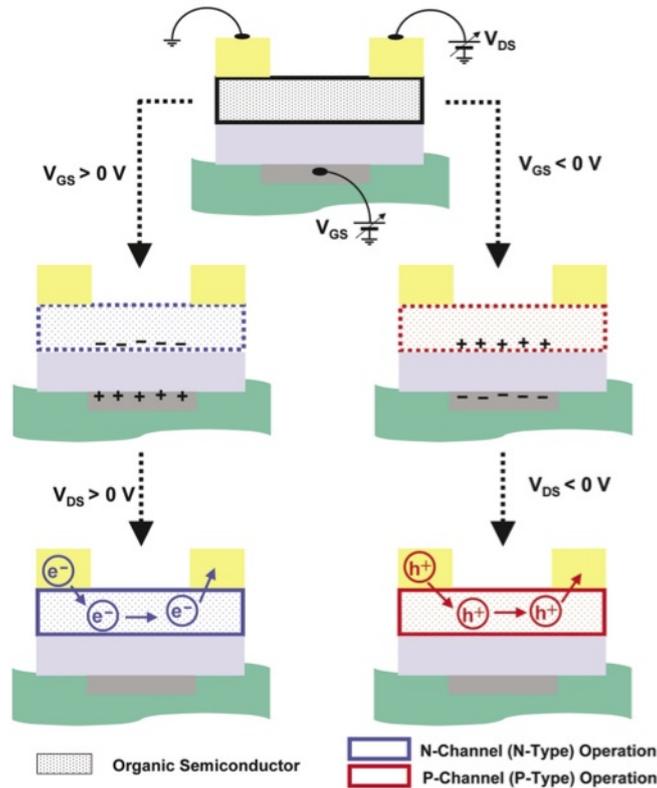


Figura 2.2: Esquemático de Funcionamento de transistores Tipo-N e Tipo-P [18]

2.3 O Dielétrico

No início das pesquisas envolvendo componentes eletrônicos orgânicos, o foco dos trabalhos se mantinha na camada ativa dos dispositivos: o material semiconductor. Era comum usar dióxido de silício para a maioria dos trabalhos devido à sua estabilidade e propriedades conhecidas. Com o desenvolvimento dessa área orgânica, porém, devido à sua grande influência no transporte de cargas, a camada dielétrica ganhou bastante espaço no ramo de pesquisa de eletrônicos orgânicos. A camada isolante dos dispositivos adquiriu uma grande importância devido às possibilidades que a exploração de materiais orgânicos para este elemento proporcionariam: uma possibilidade de fabricação de dispositivos de grande área e de baixo custo. Outra vantagem que o dielétrico orgânico depositado por meio uma solução fornece é a possibilidade de fabricação de transistores *top-gate* e *bottom-gate* [19]. Um exemplo de materiais de baixo custo que trariam enormes benefícios para a produção de eletrônicos orgânicos seriam os polímeros [20].

Foi verificado em estudos [21] que a escolha e processo de deposição da camada dielétrica foram responsáveis pelos diferentes desempenhos de transistores. Um motivo comum para o desempenho ruim de transistores é o acoplamento capacitivo ruim que alguns dielétricos proporcionam. É uma vantagem obter uma capacitância alta, visto que essa permite a obtenção de uma tensão limiar menor, facilitando a operação do transistor [19]. O acoplamento ruim dos transistores é geralmente

resultado da grande espessura e constante dielétrica baixa da camada isolante do transistor [20]. Uma possível solução utilizada para o problema da espessura é a utilização de materiais de baixa espessura formados por monocamadas auto-organizadas (SAM: *self-assembled monolayers*).

O fato de o transporte de cargas elétricas em transistores orgânicos acontecer apenas nas duas primeiras monocamadas de semiconductor próximas à camada dielétrica é um fator que mostra também como a interface semiconductor-dielétrico é um fator crucial para a operação de um transistor orgânico. Essa interface afeta diretamente o movimento de portadoras de carga no filme semiconductor, seja ele polimérico ou constituído por moléculas pequenas e é caracterizada por ser uma região com uma densidade de armadilhas maior [20]. Para obter um dispositivo com bom desempenho é necessário ter uma camada dielétrica lisa e uniforme, de forma que não ocorra injeção de cargas da porta para o dielétrico; um fenômeno que pode ocorrer devido à presença de armadilhas presentes no material isolante [22]. Rugosidade elevada do dielétrico acarreta em vales na região do canal, e estas funcionam como armadilhas, dificultando a passagem de corrente pelo semiconductor [19].

O dielétrico é também responsável pela mobilidade do material semiconductor, um parâmetro de extrema importância na avaliação da performance de OTFTs. Essa influência sobre o semiconductor depende da estrutura do dielétrico depositado: um dielétrico de estrutura desordenada tende a afetar o semiconductor mais do que um dielétrico de estrutura ordenada, no sentido que as portadoras do material semiconductor são mais afetadas por armadilhas do material de estrutura desordenada. Esse modelo é descrito em [23] e tem como base o transporte por meio de *hopping* para uma distribuição de estados (DOS) de forma Gaussiana. A abertura da DOS devido aos dipolos desordenados presentes no dielétrica seria expandida, de forma a diminuir a mobilidade do material semiconductor. Um esquemático (Figura 2.3(a)) ilustra esse comportamento no dielétrico. Na Figura 2.3(b) podemos verificar também um experimento de [24] que mostra a queda da mobilidade no semiconductor quando há um aumento na constante dielétrica do isolante, que mostra um contrabalanço ao resultado do aumento da capacitância quando a constante dielétrica é aumentada.

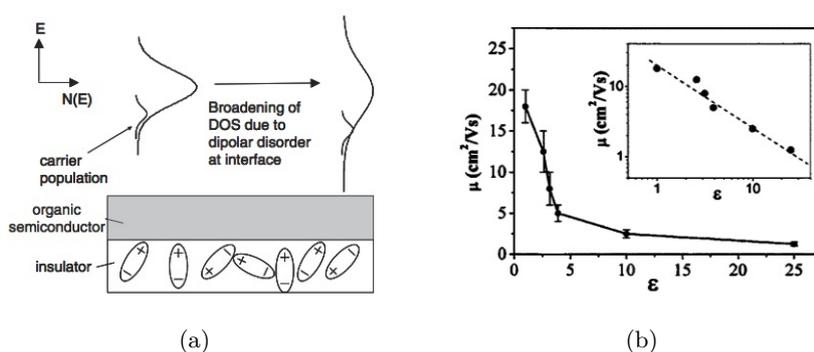


Figura 2.3: (a) Esquemático que ilustra o Mecanismo de influência de Dipolos sobre DOS do Semiconductor; (b) Diminuição da Mobilidade do material Semiconductor com o aumento da constante dielétrica para diversos materiais.

Este trabalho apresenta apenas uma breve introdução a respeito das características e pro-

priedades deste material no funcionamento de um transistor orgânico. Como pode ser visto, há diversos fatores que devem ser considerados para a fabricação e estipulação de métodos de deposição desse material. Até o momento não há um modelo conciso sobre o funcionamento e a influência de cada propriedade na camada ativa (semicondutor). Há muito espaço e possibilidades para futuras pesquisas envolvendo o uso de materiais orgânicos na fabricação de OTFTs.

Até o presente momento foram utilizados diversos materiais dielétricos em estudos científicos, tais como parileno, PMMA [25, 1, 26], parilene C [24], PVP [9, 10], TiO₂ [19], Al₂O₃ [19] e poliestireno [27, 28, 29].

2.3.1 O Semicondutor

O semicondutor constitui a camada ativa do dispositivo OTFT. Como já fora mencionado neste trabalho, ao ser aplicada uma tensão V_g na porta do dispositivo, é criado um canal de cargas portadoras na superfície semicondutor-dielétrico, e por meio da aplicação de V_{ds} uma corrente pode ser controlada. Essa formação do canal se deve à característica capacitiva da formação condutor-dielétrico-semicondutor. Apesar de todos os elementos do dispositivo terem importância considerável, o semicondutor é o elemento que define se o transistor é orgânico e é o elemento crucial na definição do funcionamento de um OTFT.

O semicondutor utilizado neste trabalho será o semicondutor comercial P3HT. Filmes finos de P3HT são microcristalinos, e possuem estrutura anisotrópica lamelar com camadas bidimensionais de interações de cadeias. A característica anisotrópica do material é um fator determinante para o funcionamento do dispositivo; foi registrado previamente [30] que a anisotropia em semicondutores e sua forma de empacotamento têm uma influência fundamental na mobilidade do material. Na Figura 2.4 [2] temos uma estrutura de P3HT, em que suas moléculas formam estruturas perpendiculares à camada dielétrica.

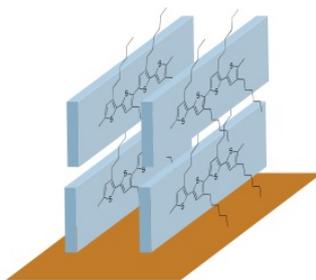


Figura 2.4: Orientação Molecular do P3HT [2]

Um dos parâmetros para a avaliação da qualidade de um semicondutor é a sua mobilidade, que, por sua vez é influenciada por fatores como pureza, peso molecular, condições de deposição e tratamento pós-deposição. Uma cristalinidade maior em uma material em geral implica em uma maior mobilidade [14], e por sua vez, a cristalinidade e microestrutura de um material podem ser controlados por condições de processamento durante a deposição do semicondutor na fase líquida.

Em geral, a microestrutura de camadas é afetada pelo ponto de ebulição do solvente utilizado

na deposição do material, de modo que quanto maior o ponto de ebulição, maior a mobilidade obtida [14]. Além do ponto de ebulição do solvente do semiconductor, o método de deposição, concentração da solução e o peso molecular também influenciam na ordenação da microestrutura [14].

É conhecido que, para moléculas pequenas, métodos de deposição à vácuo produzem camadas mais alinhadas, que possuem maior mobilidade do que por métodos de deposição por meio de soluções. Contudo, os métodos de deposição à vácuo possuem um custo maior e desperdiçam muito material, de forma que é interessante desenvolver técnicas de deposição de semicondutores por meio de soluções [14].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Arquitetura Geral

Atualmente há diversas pesquisas que mostram transistores orgânicos em funcionamento com diversos tipos de arquiteturas e combinações de materiais para a fabricação de um OTFT. A princípio, o que caracteriza um transistor orgânico é o material semicondutor de origem orgânica. Com relação aos contatos condutores e o isolante, estes materiais podem variar, sendo tanto inorgânicos quanto orgânicos.

Na maioria dos casos os transistores fabricados são do tipo-P, de forma que os contatos devem ter uma função trabalho alta. Materiais comumente usados para os contatos são então Ouro (Au), Paládio (Pd), Platina (Pt) e Níquel (Ni). Há também muitos relatos de fabricação de transistores utilizando componentes orgânicos condutores, tais como PEDOT [9, 31, 3]. A técnica de aplicação do material orgânicos como contatos é também experimentada e possui relatos de formas diferentes de deposição, tais como o *spin coating* [31] e impressão [9, 3]. No caso do material isolante este também pode ser formado por um material orgânico ou inorgânico. O SiO₂ [32, 14, 33] é comumente usado, porém há relatos de uso de materiais orgânicos como o polímero isolante PVP [9, 10, 34] e o parylene C [3].

Inicialmente, a arquitetura do OTFT a ser fabricado neste trabalho se assemelharia à arquitetura do transistor descrito em [3]. No trabalho de [3] o transistor consiste de um substrato de PET, contatos de porta formado a partir de impressão de PEDOT:PSS, parylene C como isolante, N1400 como semicondutor e contatos de fonte e dreno de PEDOT:PSS impressos também. Na Figura 3.1 [3] podemos visualizar o modelo sobre o qual a arquitetura do OTFT a ser produzido neste trabalho foi baseada.

Podemos verificar acima que os contatos de fonte e dreno são feitos a partir de dedos interdigitados de material condutor, formado a partir de uma impressão de PEDOT:PSS. Com essa estrutura seria possível fabricar diversos OTFTs em escala pequena em um mesmo substrato. Considerando os resultado obtidos pelo grupo [3] bem-sucedidos, era esperado que a fabricação de um OTFT seguindo uma arquitetura semelhante fosse possível de realizar neste trabalho. Assim, na Figura 3.2 visualizamos um *layout* básico do OTFT que era planejado fabricar quando o projeto

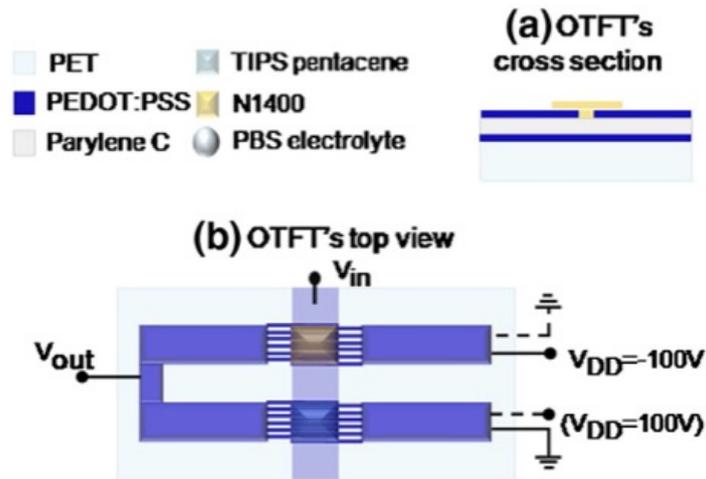


Figura 3.1: Modelo de Transistor que serviu como base para Arquitetura de OTFT a ser fabricado neste trabalho. [3]

foi iniciado.

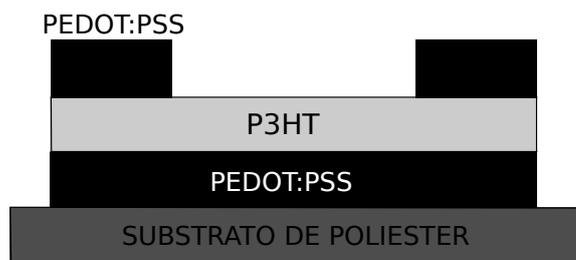


Figura 3.2: Modelo de Transistor inicial do projeto

Devido às similaridades entre as funções de alguns materiais e a disponibilidade de outros materiais no laboratório, foram usados alguns componentes diferentes dos usados no artigo. Durante o desenvolvimento do projeto foram encontradas dificuldades diversas no processo de fabricação. Em alguns casos os processos de deposição e interação entre as diferentes camadas de filme não tiveram o resultado esperado e por isso alguns materiais foram substituídos por outros em sua função no transistor. Os experimentos realizados para a deposição dos materiais são descritos neste processo, bem como algumas soluções para os problemas encontrados e sugestões para futuros melhoramentos e processos de fabricação. Dessa forma, com a experimentação de alguns componentes foi necessário em determinados casos mudar a escolha dos materiais usados. Dessa forma, o modelo de OTFT do [3] serviu como guia para um projeto de fabricação inicial, mas o projeto esteve sujeito às mudanças e adaptações necessárias.

Um dos objetivos do projeto consistia em realizar uma tentativa de utilização da impressora Dimatix FUJIFILM DMP-2831 para fabricar os contatos da porta, dreno e fonte. Ao longo do processo de desenvolvimento do projeto foram utilizados outros materiais condutores tais como

ouro e pasta de prata devido à sua maior condutância. Com relação ao dielétrico, foi planejado inicialmente utilizar o poliestireno, um polímero de fácil acesso e dissolução, que seria aplicado por *spin coating*. O semiconductor escolhido foi o P3HT (*Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*), um semiconductor comercial bastante utilizado anteriormente no estudo de transporte de cargas para OTFT. O semiconductor seria também aplicado utilizando o método do *spin coating*. Para o substrato fora planejado utilizar o PET, como referenciado em [3]. A Figura 3.3 mostra um esquemático com relação à ordem cronológica da experimentação de cada elemento constituinte do transistor.

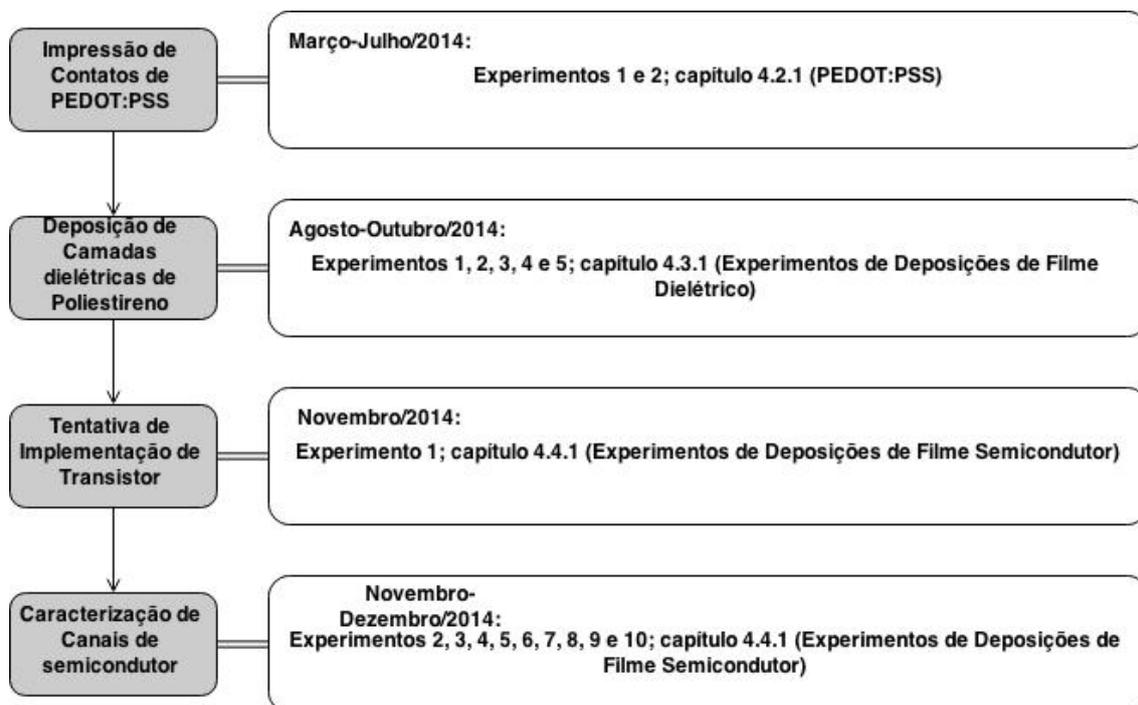


Figura 3.3: *Roadmap* da realização dos experimentos do projeto

3.2 A Escolha do Substrato

A arquitetura escolhida inicialmente consiste de uma arquitetura semelhante à da Figura 3.1 *bottom-gate*. Nesta estrutura a porta seria depositada acima de um substrato isolante, que não exerce nenhuma função no funcionamento do transistor e serve apenas como suporte para a estrutura.

Como sugestão de fabricações já relatadas [3] foi escolhido o material PET, um material fino, flexível, transparente e de baixo custo (Figura 3.4) [3].

Apesar de o material escolhido para utilização ter sido o PET, outros materiais foram testados devido à sua disponibilidade no laboratório. Entre eles estão os materiais:

- Material PVC da marca Vulcan com 420 μ m de espessura
- Filme de Transparência para Impressão da marca 3M com 120 μ m de espessura

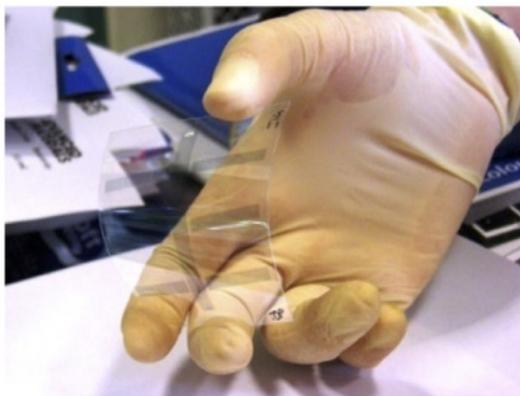


Figura 3.4: Material PET utilizado em [3]

- **Material de Poliéster de marca desconhecida com 80 μ m de espessura**

Com relação aos produtos utilizados para sua limpeza ou tratamento antes do uso, podem ser listados os seguintes:

- **Água Deionizada**
- **Álcool Etilico**
- **Acetona**
- **Ultrassom**
- **Bécker de Vidro**

Os experimentos realizados com cada material e as conclusões a respeito da funcionalidade de cada um como substrato neste trabalho são relatados no Capítulo referente a Resultados Experimentais

3.3 O Filme Condutor

Em um OTFT, o condutor possui a função de injeção de cargas no material semiconductor para aumentar o número de portadoras livres e assim aumentar a probabilidade de obtenção de uma corrente elétrica. Como já foi mencionado neste capítulo, metais são comumente usados em experimentos utilizando semicondutores orgânicos. Porém há muitos trabalhos explorando o uso de materiais orgânicos condutores, tais como o PEDOT:PSS. Originalmente o intuito deste projeto tinha como uma de suas metas investigar o uso de PEDOT:PSS, utilizando-o como condutor nos transistores. O PEDOT:PSS seria depositado sobre o substrato utilizando o método de impressão descrito em [3] e seria utilizado para a porta, dreno e fonte (se possível na forma de dedos interdigitados como mostrado na Figura 3.4).

Apesar de o objetivo inicial do projeto incluir a impressão do condutor por meio do material PEDOT:PSS, outros materiais condutores foram utilizados nos experimentos. Incluindo todos os materiais utilizados como condutores neste experimento, temos:

- PEDOT:PSS - PEDOT-4083, marca Ossila
- M123 PEDOT:PSS PJET, marca Ossila
- Ouro, depositado via *sputtering*
- Pasta de Prata, marca Aldrich
- Chapa de cobre

Considerando que a forma de aplicação para o condutor PEDOT:PSS foi principalmente a impressora Dimatix, há muitos materiais que foram utilizados no processo de deposição do PEDOT:PSS:

- Impressora Dimatix FUJIFILM DMP-2831
- Cartuchos FUJIFILM de 10pl
- Agulha para inserção de PEDOT:PSS nos cartuchos
- Filtro de Diâmetro 0,22 μ m
- Seringas de plástico
- Bécckers de vidro
- Água deionizada
- Substrato para impressão
- Álcool Etilico
- Ultrassom, marca Thornton

Com relação aos experimentos utilizando condutores de ouro, foram utilizados os materiais:

- Sputter Six Sputter Coater, marca BOC Edwards
- Gás Argônio para deposição do ouro
- Substrato para impressão
- Bécckers de vidro
- Água deionizada
- Álcool Etilico
- Ultrassom, marca Thornton

Para a aplicação e fabricação de condutores formados por pasta de prata foram utilizados os seguintes materiais:

- Espátula pequena
- Substrato para impressão
- Bécckers de vidro
- Água deionizada

- **Álcool Etilico**
- **Forno**
- **Ultrassom, marca Thornton**

Com relação ao condutor de cobre, não foram utilizados nenhum outro material além de água deionizada para sua limpeza antes da utilização.

A utilização de cada material na preparação dos contatos é descrito na seção de Resultado Experimentais neste trabalho.

3.4 A Camada Dielétrica

O material utilizado neste trabalho é o poliestireno *Aldrich* Mw 280,000. É um polímero comercial, de fácil acesso, baixo custo e que apresenta diversos estudos realizados previamente com ele [27, 28, 29].

Foram realizados diversos experimentos utilizando este dielétrico na tentativa de isolar eletricamente diversos materiais condutores. Neste trabalho o poliestireno foi depositado por meio de duas técnicas: o *drop coating* e o *spin coating*. Os experimentos envolvendo a deposição de poliestireno utilizaram os seguintes materiais:

- **Poliestireno, Mw 280,000, marca Aldrich**
- **Seringa de vidro**
- **Agulha de metal fornecida nos cartuchos de impressão da impressora Dimatix**
- **Toluol P.A-ACS, PM:92,14**
- **Vidro**
- **Ultrassom, marca Thornton**
- ***Spin coater*, marca Laurell**

Como é descrito na seção de Resultados Experimentais, após diversos testes e experimentos realizados com o poliestireno, o substrato de poliéster também foi utilizado como dielétrico para alguns experimentos. Abaixo segue uma lista de materiais utilizados na preparação do dielétrico utilizando o filme de poliéster:

- **Béckers de vidro**
- **Água deionizada**
- **Álcool Etilico**
- **Forno**

Como foi descrito na introdução desta seção, o dielétrico possui uma função de grande importância no funcionamento de um OTFT. Os experimentos e resultado obtidos por meio destes são apresentados no capítulo de Resultado Experimentais presente neste trabalho.

3.5 A escolha do Filme Semicondutor

Neste trabalho o semicondutor a ser utilizado foi o P3HT (*poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*). O P3HT é um dos semicondutores orgânicos comerciais mais utilizados para trabalhos de pesquisa. Há relatos de sua deposição por meio de *drop casting* [35], impressão [36], deposição de Langmuir-Blodgett [37], *dip coating* [38] e *spin coating* [31, 39, 40]. A mobilidade do efeito de campo também é influenciada pelo tipo de solvente utilizado para a solução do P3HT. Os solventes utilizados podem ser tetrahidrofuran (THF), clorofórmio, clorobenzeno, p-xileno e tolueno [35].

- **M106 P3HT RegioRegularidade 94.7%**
- **Seringa de vidro**
- **Agulha de metal fornecida nos cartuchos de impressão da impressora Dimatix**
- **Toluol P.A-ACS, PM:92,14**
- **Vidro**
- **Ultrassom, marca Thornton**
- ***Spin coater*, marca Laurell**

3.6 Equipamentos Utilizados

Durante a realização deste projeto foram utilizados diversos equipamentos presentes no laboratório. Aprender a manuseá-los da forma correta e com segurança foi uma parte importante na realização deste projeto. Nesta seção segue uma breve descrição dos equipamentos utilizados.

Spin coater

A *spin coater* utilizada neste trabalho foi da marca Laurell, modelo WS-400B-6NPP/LITE. Ela é ligada a um gerador que a coloca em funcionamento a velocidades determinadas pelo usuário. O usuário pode programar a *spin coater* para diversas velocidades, em diferentes passos. Ela pode ser visualizada na Figura 3.5(a).

Sputterer

A *sputterer* utilizada neste trabalho foi da marca BOC Edwards, do modelo *Sputter Six Sputter Coater*. Ela pode ser visualizada na Figura 3.5(b) e possui duas funções: deposição de ouro (*sputtering*) e deposição de Argônio (*etching*). Ela é ligada a um tubo de Argônio, que a alimenta de gás para tornar seu funcionamento viável. Ela funciona de forma que o substrato é depositado em sua câmara e por meio de uma alta tensão o argônio é depositado sobre a amostra, ou causa o bombardeamento de partículas de ouro sobre a amostra.

Impressora Dimatix FUJIFILM DMP-2831

A impressora Dimatix FUJIFILM (Figura 3.5(c)) é uma impressora desenvolvida para deposição de diferentes tipos de fluidos. Ela é utilizada principalmente para desenvolvimento de

produtos e pesquisa. Ela é formada por uma chapa metálica no qual um substrato é preso por um mecanismo de vácuo, e um cartucho móvel faz a deposição dos materiais. Este cartucho possui um motor de altas precisão e realiza os desenhos fornecidos no formato *bitmap* por meio de seu *software*.

Os cartuchos utilizados na impressora são específicos para esta marca e são comprado pelo mesmo fabricante. Eles consistem em um recipiente transparente para deposição do líquido a ser impresso e um cabeçote que é encaixado ao recipiente após o líquido ser colocado dentro.

Source meter

Foi utilizado o *source meter* (Figura 3.5(d)) neste experimento da marca Keithley, modelo 2400. Ele foi utilizado na medição de resistências de materiais condutores e na medição de correntes de canais semicondutores.

Fonte de Tensão

Foi utilizada a fonte de tensão da marca Agilent (Figura 3.5(e)), que fornece tensão de saída máxima de 60V. Ela foi utilizada durante as medições de corrente para um transistor.

Multímetro

Foram usados multímetros para checar valores de corrente, tensão e resistência em diversos procedimentos realizados (Figura 3.5(f)).

Ultrassom

O ultrassom (Figura 3.5(g)) foi usado tanto para a limpeza de substratos quanto para a dissolução de materiais. Ele possui a função de quebra de partículas.

Waver Prober Station

Esta *Waver Probe Station* (Figura 3.5(h)) foi fabricada no próprio laboratório LDCI e consiste em alguns contatos controláveis por pequenas válvulas. Os contatos podem ser ligados a equipamento externos para realizar medidas de dispositivos que possuem contatos nos dois lados (como é o caso do OTFT de *bottom-gate* a ser implementado neste trabalho).

Seus contatos consistem em agulhas de costura e é um equipamento relativamente frágil que necessita de cuidado ao manuseá-lo. Um cuidado que deve ser tomado ao utilizar este equipamento é utilizar o mesmo ponto terra que para os outros equipamentos.

Balança

A balança (Figura 3.5(i)), da marca Digimed, foi utilizada na medição de massas, tais como do poliestireno e do P3HT para a preparação de soluções.

Forno

O forno (Figura 3.5(j)) foi utilizado para secagem de diversos materiais durante quase todas as etapas de experimentação. Sua temperatura é regulável por um *display* na sua parte frontal.

Medidor de Espessura

O medidor de espessura (Figura 3.5(k)) foi utilizado para medir a espessura de substratos e a espessura de algumas camadas de materiais depositados. Ele pode ser usado para medir materiais ferrosos ou não-ferrosos

3.7 Equipamentos de Proteção

Considerando que durante a realização deste trabalho foram utilizados diversos equipamentos e produtos químicos, certos cuidados referentes à segurança pessoal foram necessários. Um dos principais riscos identificados neste trabalho foi o tolueno. Ele é nocivo por inalação, ingestão e em contato com a pele. Ingestão e inalação de vapores podem causar dor de cabeça, náuseas, tonteira, sonolência e confusão.

Para evitar consequência à saúde devido ao manuseio desse material, os seguintes equipamentos de proteção foram utilizados: luvas, jaleco, óculo, máscara e exaustor (Figura 3.6). Para evitar contato com a pele, ao manusear os produtos químicos, foram usados calças compridas e sapatos fechados.



(a)



(b)



(c)



(d)



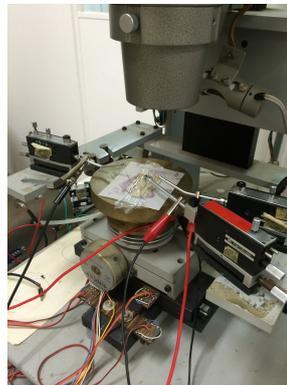
(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)



(k)

Figura 3.5: Amostras (a) *Spin coater*, marca Laurell; (b) *Sputterer*, marca BOC Edwards; (c) Impressora Dimatix FUJIFILM; (d) *Source meter*, marca Keithley; (e) Fonte de Tensão, marca Agilent; (f) Multímetro, marca Minipa; (g) Ultrassom, marca Thornton; (h) *Waver Prober Station* fabricado no LDCI; (i) Balança, marca Digimed; (j) Forno, marca Marconi; (k) Medidor de espessa, marca Instrutherm.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.6: (a) Luvas de Látex; (b) Óculos protetores; (c) Máscara para o rosto; (d) Exaustor; (e) Jaleco.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4.1 O Substrato

Nesta seção são descritos alguns procedimentos que foram realizados para a escolha do substrato que seria utilizado neste trabalho. A escolha do substrato foi baseada inicialmente na necessidade de a impressão de PEDOT:PSS poder ser realizada sobre ele. Como uma estrutura semelhante ao OTFT de [3] era a base para a construção do transistor neste trabalho, era necessário que o substrato fosse um material sobre o qual fosse possível imprimir. Seguindo orientações de [3], que sugeria o uso de material PET para impressão, foram explorados materiais semelhantes a este para serem utilizados como substrato.

4.1.1 Material PVC Vulcan

O material PVC (Figura 4.1), marca Vulcan, foi utilizado inicialmente como possível substrato na impressão de PEDOT:PSS devido à sua semelhança com o PET. Ele consiste em um material plástico transparente e flexível e consideravelmente espesso ($420\mu\text{m}$). Após a limpeza do substrato com água e detergente para retirar impurezas de sua superfície, o substrato foi colocado na bandeja de impressão da Dimatix. Durante o processo de impressão é necessário que a bandeja da impressora, aonde fica colocado o substrato, esteja a uma alta temperatura, no caso 60°C [3]. Após o início da impressão o material se deformou devido à alta temperatura, de forma que o mecanismo de vácuo da impressora não foi suficiente para manter o substrato fixo na bandeja. Logo, não seria possível imprimir no material PVC com este afixado diretamente na bandeja da impressora.

Uma solução proposta para a dificuldade seria afixar o material PVC a uma lâmina de vidro para assim manter o substrato plano durante o processo de impressão. O PET foi afixado à lâmina de vidro e assim a impressão foi realizada. Ao realizar a impressão foi importante verificar a distância entre o cartucho e a bandeja da impressora, para evitar que a movimentação do cartucho fosse impedida pela espessura do vidro. A impressão aconteceu, porém com algumas limitações. Além da dificuldade para retirar a amostra de substrato de vidro, sobre o qual estava

afixado, o material PEDOT:PSS não apresentou boa fixação sobre o PVC. Devido à superfície muito lisa do material PVC, o PEDOT:PSS se aglomerou em gotas sobre o material, de forma que não houve a formação de um filme condutor uniforme sobre o substrato. Dessa forma, esse não foi considerado um material apropriado para a fabricação de transistores orgânicos utilizando o método de impressão de PEDOT:PSS.



Figura 4.1: Material PVC

4.1.2 Material de transparência 3M

Considerando os resultados apresentados para o substrato de PVC, foi sugerido um novo material para a impressão de PEDOT:PSS. O material a ser testado nesta seção é um plástico transparente e flexível, fino (espessura de $120\mu\text{m}$) utilizado para impressão de transparências, da marca 3M (Figura 4.2). Ele não foi limpo antes de tentar imprimir sobre ele, visto que ele possui embalagem bastante protegida e já é próprio pra impressão.

Ao tentar imprimir sobre este material, este foi colocado sobre a chapa metálica da impressora, aquecida a 60°C . No momento em que entrou em contato com a chapa aquecida ele se curvou instantaneamente devido ao calor. Mesmo com o mecanismo de vácuo da impressora, não foi possível mantê-lo afixado à placa metálica para que a impressão pudesse ser realizada. Dessa forma, este não foi considerado um material apropriado para substrato neste trabalho.



Figura 4.2: Material de transparência

4.1.3 Material Poliéster

Um material sugerido como substrato foi um material de poliéster de espessura de $80\mu\text{m}$ e fosco (Figura 4.3). Considerando sua fácil fixação à placa metálica da impressora, seu fácil acesso, e quantidade considerável presente no laboratório, este material foi escolhido como o substrato a ser utilizado neste trabalho. Apesar de as primeiras impressões não apresentarem um filme condutor homogêneo, foram realizados diversos experimentos com este material até que um filme condutor pudesse ser impresso sobre ele. Mais detalhes sobre o uso da impressão sobre este material são descritos na seção referente à impressão de PEDOT:PSS



Figura 4.3: Material de Poliéster

Como resultado destes experimentos foi obtido que o material que mais se adequou aos objetivos deste trabalho foi o material poliéster. Seu modo de limpeza, preparação e exemplos de aplicações serão descritos nas próximas seções.

4.2 O Material Condutor

4.2.1 PEDOT:PSS

Como foi descrito no capítulo anterior, o objetivo inicial com relação ao material condutor era usar contatos impressos de PEDOT:PSS depositados por meio de impressão. Um aspecto importante deste trabalho foi a utilização de uma impressora para realizar a deposição de PEDOT:PSS para os contatos de porta, fonte e dreno. Foi utilizada a impressora FUJIFILM Dimatix DMP-2831 e o material PEDOT:PSS, PEDOT-4083, da marca Ossila.

A impressora FUJIFILM Dimatix é uma impressora especializada em deposição de materiais fluidos para fins de desenvolvimento, prototipagem e otimização de impressão. Ela possui um cartucho móvel que deposita fluidos a partir de cartuchos descartáveis que utilizam um mecanismo piezoelétrico para a deposição. É possível otimizar a impressão por meio de parâmetros tais como temperatura, espaçamento de gotas (dpi), e forma de onda de tensão aplicada ao cartucho.

Antes de inserir o PEDOT no cartucho de impressão é realizado um processo de filtragem para que partículas maiores do condutor não coagulem a saída do cartucho. O PEDOT é colocado por volta de 45 minutos no ultrassom e filtrado por um filtro de diâmetro $0.22\mu\text{m}$. Com uma agulha fornecida pelo fabricante dos cartuchos, o material é inserido no cartucho e este é encaixado no

cabeçote de impressão. Se esse processo não for realizado imediatamente antes da impressão o cabeçote coagula e não é possível imprimir com ele.

Durante o desenvolvimento de um processo de impressão foi necessário mudar diversos parâmetros no processo de fabricação, tais como a tensão aplicada à gota, temperatura da bandeja de impressão e métodos de preparação do substrato. Para aumentar a condutância da amostra, foram sobrepostas diversas camadas de material. Neste trabalho são descritos apenas alguns experimentos relacionados à impressão do PEDOT:PSS, visto que para a obtenção de uma amostra que possa realmente ser utilizada demanda mais tempo de exploração, e não é objetivo deste trabalho detalhar processos de impressão. As orientações para fabricação de contatos condutores a partir da impressão de PEDOT:PSS foram retiradas de [3]. Essas orientações envolvem a marca da impressora, o material PEDOT utilizado, o processo de filtragem do PEDOT e as temperaturas aplicadas durante o processo de impressão das amostras,

Experimento 1: Determinação do modo de Preparação

Durante as tentativas de impressão de PEDOT:PSS foram feitas diversas modificações com relação ao processo de limpeza e de preparação do substrato. Como foi descrito na sessão referente ao substrato, o material que apresentou melhores resultados quando utilizado para impressão do PEDOT:PSS foi o substrato fosco de poliéster. Nesta sessão todos os experimentos são realizados utilizando este substrato. Mesmo possuindo melhor aderência do PEDOT:PSS, esse substrato precisou ser submetido a testes para que o PEDOT:PSS adquirisse forma homogênea sobre o substrato.

Neste Experimento são descritas diferentes formas de limpeza do substrato para testar qual é a mais adequada para a fixação do PEDOT:PSS. Foram produzidas cinco amostras: Amostra 1, Amostra 2, Amostra 3, Amostra 4 e Amostra 5. As imagens das impressões realizadas são obtidas por meio de uma câmera microscópica chamada *fiducial camera* presente no cartucho da impressora. A câmera pode ser controlada e suas coordenadas manuseadas ao longo das amostras impressas. Abaixo são descritos os diferentes procedimentos de limpeza realizadas e seus respectivos resultados.

Amostra 1: Esta amostra foi submetida a um banho ultrassônico de 15 minutos na acetona 15 minutos no álcool, lavada com água e seca com fluxo de Nitrogênio (Figura 4.4(a)).

Amostra 2: Esta amostra foi submetida a um banho ultrassônico de 15 minutos no álcool, lavada com água e seca com fluxo de Nitrogênio. Ela permaneceu em repouso por 24 horas antes de imprimir (Figura 4.4(b)).

Amostra 3: A amostra foi submetida a um banho ultrassônico de 15 minutos no álcool, foi lavada com água e seca com fluxo de Nitrogênio. A amostra foi limpa imediatamente antes de imprimir (Figura 4.4(c)).

Amostra 4: Esta amostra foi submetida ao *etching* 24 horas antes de imprimir (Figura 4.4)(d)).

Amostra 5: Esta amostra não foi submetida a qualquer procedimento de limpeza ou tratamento (Figura 4.4)(e)).

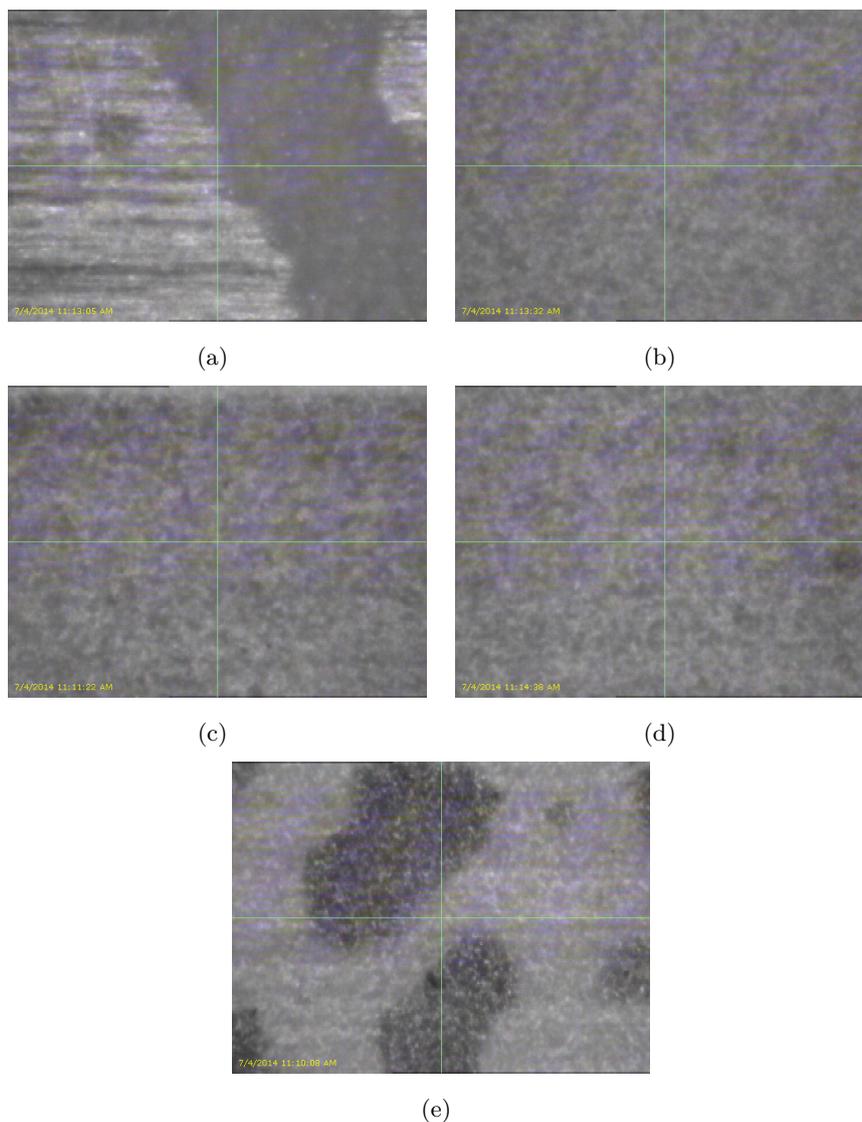


Figura 4.4: Amostras (a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3; (d) Amostra 4; (e) Amostra 5.

Resultados

O resultado da Amostra 1 foi que a camada superficial do substrato se desintegrou. Aparentemente se formou uma camada homogênea de PEDOT com a impressão, porém é difícil determinar com certeza por causa da não-uniformidade do substrato (Figura 4.4(a)). Com relação à Amostra 2, podemos perceber pela Figura 4.4(b) que a impressão sobre ela ficou homogênea e sem problemas aparentes. Na Amostra 3, a camada de PEDOT ficou homogênea em sua maior parte, porém em algumas partes houve a formação de maiores conglomerados do material (Figura 4.4(c)), que não podem ser verificados por meio da *fiducial câmera*, mas é facilmente visualizado por possuírem grande tamanho. A Amostra 4 apresentou impressão homogênea e sem buracos, sem problemas aparentes (Figura 4.4)(d)). Para a Amostra 5, a impressão com PEDOT:PSS causou apenas a formação de gotículas isoladas no substrato (Figura 4.4(e)). Não houve o espalhamento do material e assim não foi formada uma camada homogênea de material.

Amostra	Tensão Aplicada (V)	Resistência Medida Vertical(Ω)	Resistência Medida Horizontal(Ω)
1 (Esquerda)	40	111k	130k
2 (Centro)	30	0,50M	0,58M
3 (Direita)	35	0,54M	0,43M

Tabela 4.1: Resultados das diferentes tensões aplicadas sobre a amostra A

A partir deste Experimento pode ser concluído que os melhores métodos para tratar o substrato antes da impressão são por meio de um banho ultrassônico de álcool e Nitrogênio ou por meio da imersão da amostra em um plasma de Argônio (processo de *etching*).

Experimento 2: Determinação de *Jetting Voltage* para Impressão

O objetivo deste teste é determinar a melhor tensão (*Jetting Voltage*) para impressão do material PEDOT:PSS. A tensão utilizada para a deposição do material do cartucho tem influência sobre a impressão de forma que uma tensão maior causa a deposição de uma gota maior de material, e assim uma maior área coberta. O substrato utilizado neste Experimento foi o poliéster, descrito acima e as resistências foram medidas por meio do *source meter* Keithley 2400.

Foi produzida neste Experimento a amostra A (Figura 4.5), que contém impressões com três tensões diferentes. Foram feitas 5 camadas em cada amostra com intervalo de duas horas entre as impressões das camadas e depois as amostras foram armazenadas por 24 horas no forno a 50 °C para secagem. Entre a impressão de uma camada e outra a amostra foi deixada sobre a bandeja aquecida a 60 °C na impressora. O intervalo de impressão entre as camadas não pode ser maior do que isso devido à possibilidade de coagulação do material de PEDOT:PSS no cabeçote do cartucho. Mesmo a uma alta temperatura (60 °C) o cabeçote do cartucho entope após algumas horas sem uso. Os resultados obtidos para estas impressões podem ser verificadas na Tabela 4.1.

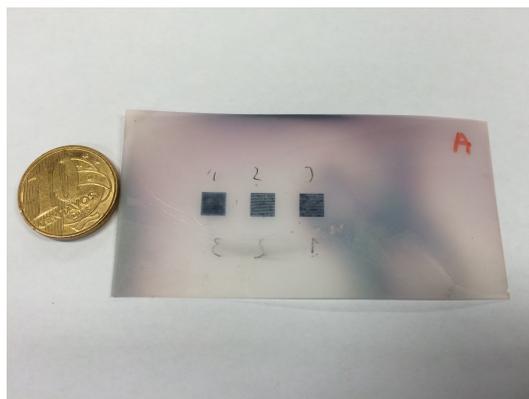


Figura 4.5: Amostra A

Resultados

Pudemos verificar pela Tabela 4.1 que a tensão que fornece melhor resultado quanto à con-

ductividade é a tensão de 40V. Devido à maior quantidade de material depositado pela amostra as impressões não possuem lacunas como as outras duas impressões (de 30V e 35V) possuem. Apesar de fornecer uma condutância relativamente alta se comparada às outras amostras, vemos que os parâmetros para impressão ainda não são ideais. Na impressão utilizando 40V podemos verificar que há aglomerados maiores de líquido, sugerindo que a quantidade de PEDOT:PSS tenha sido excessiva e esta tensão possa talvez ser reduzida (ou outros parâmetros podem ser modificados também).

Um resultado peculiar com relação a essas amostras foram seus valores de resistência medidos após alguns meses de sua impressão. Após aproximadamente cinco meses, as resistências das impressões foram medidas novamente e elas apresentaram valores bem mais baixos: a amostra impressa a 40V tinha resistência de 50k Ω ; a de 30V tinha resistência de 150k Ω , e a impressão realizada a 35V tinha resistência de 100k Ω . Essas medições foram realizadas diversas vezes usando o mesmo equipamento que no momento de sua medição, e essas resistências se mantiveram estáveis. Não se sabe o motivo para tal diferença na resistência medida; é necessário realizar mais experimentos utilizando o mesmo material PEDOT:PSS utilizado na impressão dessa amostra.

Com relação à experimentação da impressão de contatos de PEDOT:PSS fabricados a partir da impressão da Dimatix, grande parte dos experimentos falharam devido à não aderência do material PEDOT:PSS no substrato. Após implementar o procedimento do *etching* no tratamento das amostras a impressão dos contatos foi facilitada, porém ainda com muitos obstáculos. Um deles inclui o ajuste de parâmetros de impressão para melhorar a uniformidade das impressões. Outro deles é a demanda de material. Como foi mencionado, os cabeçotes dos cartuchos de tinta da impressora coagulam com facilidade, e há certas limitações no seu funcionamento mesmo quando estes são limpos. Até o momento em que este trabalho abordou o tema da impressão, a limpeza dos cartuchos não era suficiente para permitir que eles fossem reutilizados muitas vezes, limitando assim as atividades com relação a experimentos envolvendo a Dimatix. Outra dificuldade foi a mudança do material PEDOT:PSS do tipo 4013 para um M123 PEDOT:PSS PJET, da marca Ossila também. Essa mudança de material ocorreu devido a indicações em um estudo [3] de que era possível imprimir contatos com este material. Porém, o PEDOT:PSS PJET se apresentou em forma menos consistente e mais difícil de realizar impressões. Essas dificuldades foram abordadas em outro trabalho, de forma que mais experimentos acerca deste assunto não serão abordados em [41]. Os experimentos, porém, indicam que há grande possibilidade de fabricação dos contatos por este método, mas ele deve ser experimentado mais profundamente.

4.2.2 Contatos Metálicos

Como foi mencionado na sessão anterior, não foi implementado um processo de fabricação para os contatos por meio da impressão utilizando PEDOT:PSS. Dessa forma, para caracterizar o funcionamento de outros elementos constituintes de um transistor orgânico, tais como o semicondutor e o dielétrico, foram utilizados outros materiais condutores, que possuem funcionamento certo. Entre eles estão o ouro (depositado por *sputtering*), a pasta de prata e o cobre. O ouro é um material bastante usado para a experimentação de transistores orgânicos. Os materiais Au,

Ag e Cu são metais com alta função de trabalho, os quais esperamos que funcionem como injetores de lacunas. Devido a algumas limitações como o funcionamento correto do equipamento de *sputtering* e a disponibilidade de gás argônio para deposição do ouro, a prata foi usada como contato na maioria dos experimentos. O uso e aplicação destes materiais é especificado e descrito nos respectivos experimentos aonde são utilizados.

4.3 O Material Dielétrico

O objetivo deste capítulo é descrever uma série de experimentos realizados envolvendo a deposição de um material isolante sobre diversos materiais condutores. Como foi verificado, o dielétrico é um elemento fundamental para a implementação de um transistor orgânico e métodos diferentes de deposição podem gerar resultados diferentes. Inicialmente, o dielétrico a ser utilizado na fabricação do transistor elétrico seria o poliestireno, devido a seu fácil acesso no laboratório em que os testes foram realizados. Após a descrição dos experimentos com este material foi sugerido um novo dielétrico a ser utilizado para a fabricação do transistor: o substrato de poliéster.

4.3.1 Experimentos de Deposições do Filme Dielétrico

Experimento 1: Deposição de Filme Isolantes de Poliestireno em diferentes Materiais Condutores.

O objetivo deste experimento é testar a possibilidade de isolação elétrica de materiais condutores por meio do spin coating com uma solução de poliestireno. O poliestireno é dissolvido em tolueno a uma concentração de 8mg ml^{-1} . Para a dissolução completa do poliestireno, a solução foi colocada no ultrassom por aproximadamente 30 minutos. Os materiais condutores a serem isolados neste experimento foram o cobre, pasta de ouro e um filme de ouro.

Neste experimento foram utilizadas as amostras C01, C02, C03, C04 e C05. A amostra C.05 consiste de uma amostra de um material de cobre. As amostras C01, C02, C03 e C04 foram produzidas a partir do substrato de poliéster descrito com o material condutor depositado sobre ele. O substrato de poliéster é limpo por 15 minutos no álcool no ultrassom para retirar impurezas e é seco com um jato de ar comprimido. A pasta de prata foi depositada utilizando uma espátula e esta secou no ambiente do laboratório por 24 horas. O filme de ouro foi depositado por meio de *sputtering*, que ocorreu a uma pressão de 0,1 bar, a 10mA por 580 segundos.

A deposição do material dielétrico ocorreu por meio do spin-coating a uma velocidade de 1000 rpm por 45 segundos. Foram depositadas diversas camadas sobre os materiais condutores, de tal forma que houve um intervalo mínimo de uma hora entre a deposição de cada camada. Na Tabela 4.2 temos uma relação das camadas depositadas sobre os condutores e suas resistências medidas ao longo do tempo.

Com relação ao procedimento de medição das resistências das amostras, foi utilizado inicialmente o medidor de resistências Jandel Model RM3000 de contatos de quatro pontas. Devido à pequena espessura dos contatos é possível que eles estivessem perfurando as camadas de iso-

lantes depositadas, alcançando o material condutor, de forma a não mostrar o possível aumento das resistências. Por esse motivo foi usado então o *source meter* Keithley 2400 para realizar as medições de resistência. Como a área da ponta de suas agulhas são maiores a pressão aplicada sobre a amostra pode ser mais facilmente controlada, talvez fosse possível medir a isolamento elétrica por meio deste equipamento.

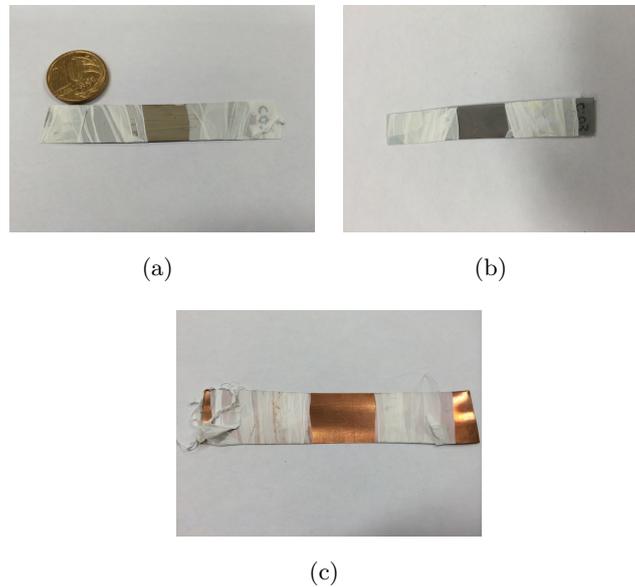


Figura 4.6: Amostras (a) C02; (b) C03 ; (c) C05.

Resultados

Por meio da Tabela 4.2 podemos verificar que a deposição do material de poliestireno não obteve resultado satisfatório. Nenhuma das amostras apresentou isolamento elétrico nem um aumento substancial no valor da resistência medido. Há alguns possíveis motivos para a não fixação do material semiconductor sobre os condutores. Um deles é que os materiais (principalmente) o latão apresentam superfície muito lisa, que não permite a aderência do poliestireno sobre ele; e há também a possibilidade de que a camada de material semiconductor sendo depositada dissolva a camada de poliestireno já fixada sobre o substrato, e este material seja descartado devido às forças centrífugas aplicadas sobre ele.

Experimento 2: Deposição de Filme Isolantes de Poliestireno em diferentes Materiais Condutores, utilizando amostras com deposição de Argônio e Concentração maior de Isolante

O objetivo deste experimento é definir um método de isolamento elétrica de alguns materiais condutores, tais como prata e ouro. Este experimento se assemelha ao Experimento 1, com a diferença de que será utilizada uma solução isolante de concentração maior e será utilizada o método de *etching* (deposição de argônio) sobre algumas amostras para verificar se há melhor aderência do semiconductor sobre os materiais. Neste experimento foram produzidas as amostras C13, C14, C15 e C16. Foram depositadas sobre as amostras C13 e C14 pasta de prata, e sobre as amostras C15 e C16 um filme fino de ouro. O material de cobre não foi utilizado neste experimento por sua característica muito lisa e maior dificuldade ao seu acesso.

Descrição das Amostras					
Amostra	C01	C02	C03	C04	C05
Descrição	Substrato de Poliéster coberto com pasta de prata	Substrato de Poliéster coberto com pasta de prata	Substrato de poliéster coberto com ouro pelo método de <i>sputtering</i>	Substrato de poliéster coberto com ouro pelo método de <i>sputtering</i>	Cobre
Resistências Medidas Inicialmente					
Resistências antes da aplicação de dielétrico	180mΩ	70mΩ	150Ω	130Ω	30mΩ
Deposição da Solução de Poliestireno					
Dia 1					X X
Dia 2			X	X	X
Dia 3	X X	X X	X X	X X	X X
Dia 4	X	X	X	X	X
Dia 5	X	X	X	X	X
Resultados					
Dia 8: Nova Resistência Medida	180mΩ	70mΩ	160Ω	150Ω	40mΩ

Tabela 4.2: Processo de deposição de Poliestireno sobre as amostras C01, C02, C03 e C04 (o *X* representa uma camada depositada no dia)

As amostras foram fabricadas utilizando-se os mesmos métodos que os descritos no Experimento 1, com relação ao substrato de poliéster, pasta de prata e filme de ouro. As amostras C13 e C15 foram submetidas ao processo de *etching* e as amostras C14 e C16 não. Neste experimento as camadas de solução de poliestireno a uma concentração de 20mg ml^{-1} foram aplicadas sobre todas as amostras por meio de *spin coating*, aonde foram submetidas a uma velocidade de 1000 rpm por 45 segundos. A Figura 4.7 mostra as amostras utilizadas neste experimento e na Tabela 4.3 podemos verificar o processo de realização do experimento. São mostrados na tabela os valores iniciais e finais das resistências medidas e as datas de deposição do poliestireno em função do tempo.

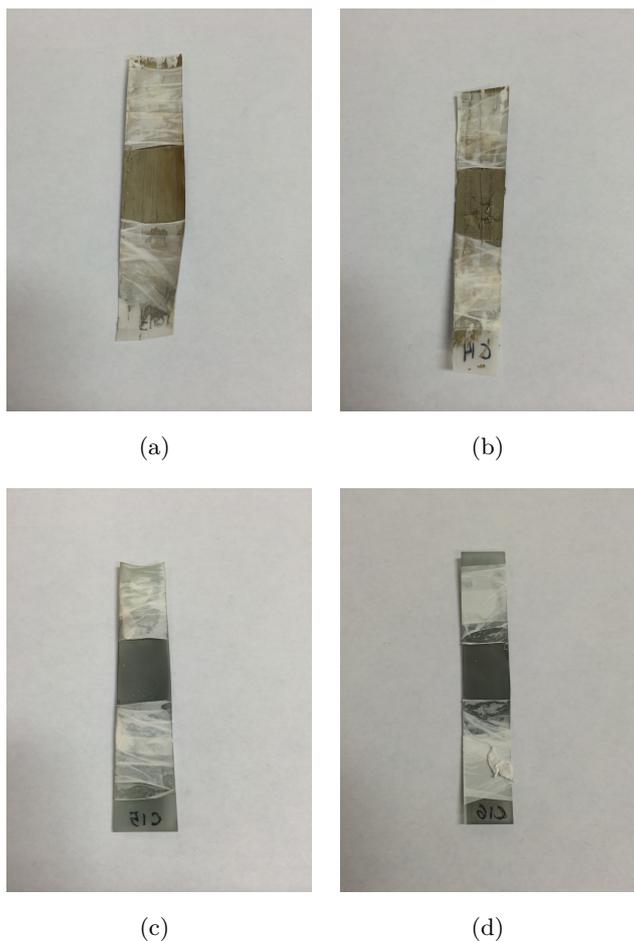


Figura 4.7: Amostras (a) C13; (b) C14 ; (c) C15; (d) C16.

Resultados

Podemos observar na Tabela 4.3 que mesmo após a deposição de dez camadas de material isolante não foi possível isolar eletricamente as amostras. Uma possível explicação para tal resultado é o de que a nova solução isolante sendo aplicada sobre a amostra dissolveu parte das camadas já depositadas e o material dissolvido fora descartada devido às forças centrífugas aplicadas sobre a amostra. Um possível motivo para o isolamento nas extremidades da amostra é a retenção de parte do material sendo centrifugado pelas bordas da amostras. Por as amostras possuírem pequena espessura elas sofreram deformações quando as soluções foram aplicadas sobre elas, fazendo com que suas extremidades se curvassem e isso dificultasse o descarte do material de poliestireno sendo depositado. Na Figura 4.7 é possível visualizar as extremidades deformadas das amostras produzidas.

Experimento 3: Deposição de Filme Isolantes de Poliestireno em Amostras com PEDOT

Considerando que um dos objetivos iniciais deste trabalho era a fabricação de um transistor orgânico utilizando como condutor o material condutor PEDOT:PSS, este experimento tem como objetivo caracterizar se é possível a isolação elétrica de superfícies cobertas por PEDOT:PSS. Em cada amostra foram aplicadas quatro camadas de PEDOT:PSS; aplicadas utilizando um conta-gotas, e a cada camada depositada a amostra foi colocada por aproximadamente 10 minutos no forno a 100 °C.

No experimento foram fabricadas as amostras C31.1, C32.1, C33.1, C34.1, C31.2, C32.2, C33.2 e C34.2. Todas as amostras produzidas têm uma superfície coberta por PEDOT:PSS aplicado manualmente sobre ela, porém algumas possuem um material condutor abaixo dessa camada. O objetivo da deposição do PEDOT sobre o material condutor é obter uma amostra com condutividade, e ao mesmo tempo testar a aderência do material isolante ao PEDOT. As amostras C31.1 e C31.2 possuem apenas uma camada de PEDOT aplicada diretamente sobre o substrato de poliéster; nas amostras C32.1 e C32.2 os substratos de poliéster foram submetidos ao procedimento de *etching* antes da deposição de PEDOT sobre sua superfície; nas amostras C33.1 e C33.2 foi depositado ouro antes da deposição de PEDOT; e para as amostras C34.1 e C34.2 foi aplicada pasta de prata ao substrato antes de aplicar a camada de PEDOT. As camadas de pasta de prata foram aplicadas manualmente sobre as amostras utilizando uma espátula e estas secaram no ambiente do laboratório por 24 horas antes da aplicação de PEDOT sobre a amostra. A camada de ouro foi depositada por meio do *sputtering*, a uma pressão de 0,1bar, 10mA por 580 segundos.

Como já foi descrito, durante o processo de experimentação de impressão do material PEDOT:PSS utilizando a Dimatix, um dos requisitos para a fixação do PEDOT ao substrato era a aplicação de *etching*. Neste experimento metade das amostras serão submetidas ao tratamento de *etching* para testar se este procedimento tem algum efeito sobre a deposição de poliestireno sobre PEDOT. O processo de *etching* foi realizado a uma pressão de 0,1bar, 10mA por 580 segundos

A solução de poliestireno foi depositada sobre as amostras por meio do *spin coating*, a uma velocidade de 10 rpm por 45 segundos. A concentração de solução de poliestireno utilizada para

Descrição das Amostras				
Amostra	C13	C14	C15	C16
Descrição	Substrato de Poliéster coberto com pasta de prata	Substrato de Poliéster coberto com pasta de prata	Substrato de poliéster coberto com ouro pelo método de sputtering	Substrato de poliéster coberto com ouro pelo método de <i>sputterin</i>
Resistências Medidas Inicialmente				
Resistências antes da aplicação de dielétrico	80m Ω	70m Ω	50m Ω	50m Ω
Deposição da Solução de Poliestireno				
Dia 1	X	X	X	X
Dia 2	X X	X X	X X	X X
Dia 3	X	X	X	X
Dia 4	X	X	X	X
Resistências medidas durante o Experimento				
Dia 5	140m Ω	120m Ω	140m Ω	120m Ω
Deposição da Solução de Poliestireno				
Dia 5	X X	X X	X X	X X
Dia 7	X X	X X	X X	X X
Dia 9	X X	X X	X X	X X
Resultados				
Dia 11: Nova Resistência Medida	1 Ω e <i>over-flow</i> (∞) em alguns pontos	2 Ω e <i>over-flow</i> (∞) em alguns pontos	200 Ω e <i>over-flow</i> (∞) em alguns pontos	300 Ω e <i>over-flow</i> (∞) em alguns pontos

Tabela 4.3: Processo de deposição de Poliestireno sobre as amostras C13, C14, C15 e C16 (o X representa uma camada depositada no dia)

isolar essas amostras foi de 28mg ml^{-1} . Nas Figuras 4.10 e 4.9 podemos visualizar as amostras fabricadas e nas Tabelas 4.4 e 4.5 podemos observar o processo de deposição de camadas e os resultados obtidos para cada amostra.

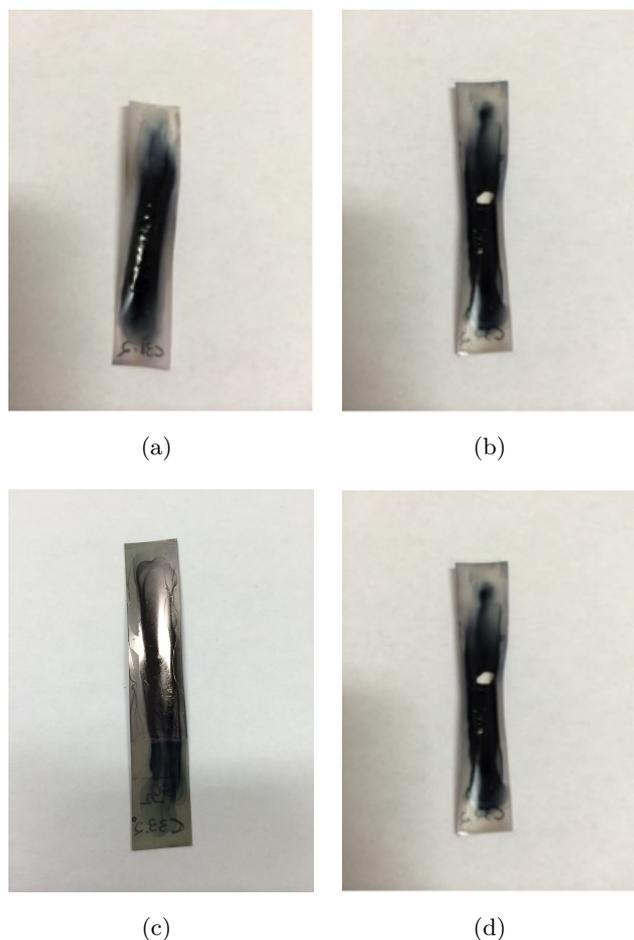


Figura 4.8: Amostras sem *etching* (a) C31.1; (b) C32.1 ; (c) C33.1; (d) C34.1.

Resultados

Podemos verificar pelos resultados das Tabelas 4.4 e 4.5 que a deposição foi considerada quase bem-sucedida. A maior área de todas as amostras depositadas foi isolada de forma satisfatória, de modo que apenas alguns pontos isolados apresentaram resistência diferente de infinito. O motivo dessa não-uniformidade da camada isolante pode ter ocorrido devido as deformações presentes nas amostras. Durante o preparo das amostras, estas foram submetidas à aplicação de vários materiais, inclusive a solução líquida de PEDOT:PSS, que causou a deformação do substrato quando estes foram colocados dentro do forno.

Podemos comparar esta deposição com a deposição de isolante realizada no Experimento 2. A diferença entre as amostras do Experimento 2 e 3 consiste principalmente na camada de PEDOT:PSS aplicada sobre as amostras do Experimento 3. Uma sugestão para o motivo da fixação do material isolante sobre as amostras do Experimento 3 é que o PEDOT:PSS facilitou a fixação do poliestireno à amostra. Outra explicação sugerida é que a deformação do substrato dificultou a centrifugação de parte do material, fazendo com que este se fixasse na amostra. Um indicativo disto é o fato de as amostras que não foram completamente isoladas apresentarem resistência nas extremidades. Com relação ao efeito do *etching* nas amostras, podemos verificar que as amostras em que foi aplicado o *etching* tiveram melhor isolamento. Porém, com o pequeno

Descrição das Amostras Sem Etching				
Amostra	C31.1	C32.1	C33.1	C34.1
Descrição	Substrato de poliéster e camada de PEDOT:PSS	Substrato de poliéster, <i>etching</i> , camada de PEDOT:PSS	Substrato de poliéster, camada de ouro, <i>etching</i> , camada de PEDOT:PSS	Substrato de poliéster, camada de prata, <i>etching</i> e camada de PEDOT:PSS
Resistências Medidas				
Resistência medida antes da aplicação de PEDOT:PSS	∞	∞	1,6k Ω /sqr	62 Ω /sqr
Resistência medida após a aplicação de PEDOT:PSS	7 M Ω /sqr	18 M Ω /sqr	500k Ω /sqr	X 1-70 M Ω /sqr
Deposição da Solução de Poliestireno				
Dia 1	X	X	X	X
Dia 2	X X	X X	X X	X X
Dia 4	X X	X X	X X	X X
Dia 6	X X	X X	X X	X X
Resultados				
Dia 9: Nova resistência medida	∞	∞ e 80M Ω nas extremidades	∞ e 10M Ω nas extremidades	50% das medições resultaram em ∞ e 50% resultaram em 100M Ω

Tabela 4.4: Processo de Deposição de Poliestireno sobre as amostras sem *etching* (o *X* representa uma camada depositada no dia)

Descrição das Amostras Com Etching				
Amostra	C31.2	C32.2	C33.2	C34.2
Descrição	Substrato de poliéster, camada de PEDOT:PSS e <i>etching</i>	Substrato de poliéster, <i>etching</i> , camada de PEDOT:PSS e <i>etching</i>	Substrato de poliéster, camada de ouro, <i>etching</i> , camada de PEDOT:PSS e <i>etching</i>	Substrato de poliéster, camada de prata, <i>etching</i> , camada de PEDOT:PSS e <i>etching</i>
Resistências Medidas				
Resistência medida antes da aplicação de PEDOT:PSS	∞	∞	50 Ω /sqr	100m Ω /sqr
Resistência medida após a aplicação de PEDOT:PSS	10M Ω /sqr, medido a 10nA	10-40M Ω /sqr, medido a 10nA	20-200k Ω /sqr medido a 1 μ A	X 10k-40k Ω /sqr, medido a 1 μ A
Deposição da Solução de Poliestireno				
Dia 1	X X	X X	X X	X X
Dia 2)	X X	X X	X X	X X
Resultados				
Dia 5: Nova resistência medida	∞	∞	∞	∞ e 1k Ω nas extremidades

Tabela 4.5: Processo de Deposição de Poliestireno sobre amostras com *etching* (o X representa uma camada depositada no dia)

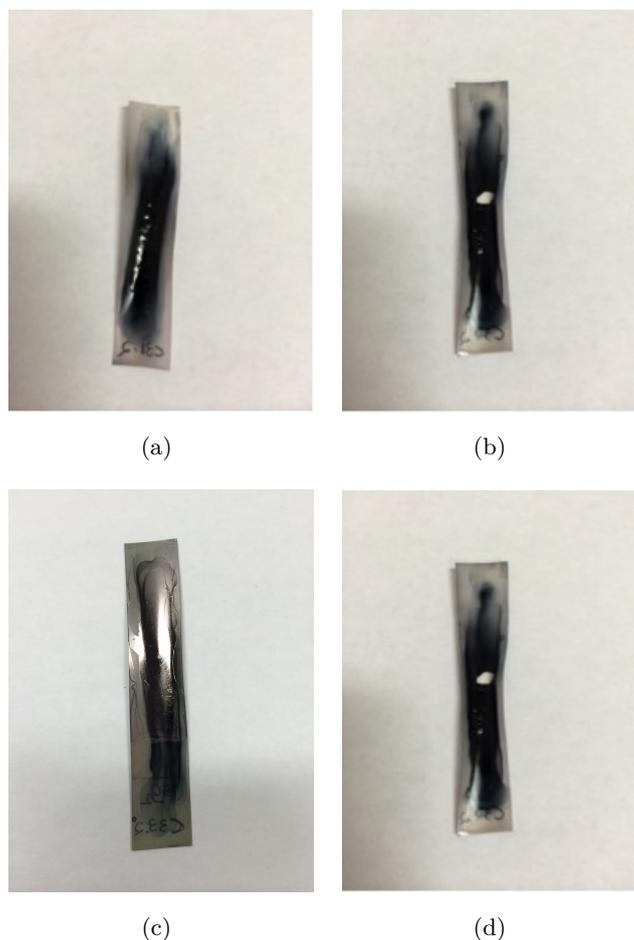


Figura 4.9: Amostras com *etching* (a) C31.2; (b) C32.2 ; (c) C33.2; (d) C34.2.

número de amostras e as deformações presentes no substrato não é possível fazer conclusões com relação à eficácia do *etching* na fixação do dielétrico. Para confirmar que este resultado é realmente coerente é necessário repetir este experimento para outras amostras.

Experimento 4: Deposição de Filmes Isolantes de Poliestireno em Amostras com PEDOT sem deformações no substrato

Como foi verificado no experimento anterior, todas as amostras fabricadas apresentavam grande deformação no substrato, sendo um possível motivo para a fixação do material isolante sobre as amostras. Neste experimento foram fabricadas amostras sem as deformações no substrato, com o intuito de verificar se a fixação do isolante é por causa da deformação das amostras anteriores. Além de deposição por *spin coating*, foram fabricadas amostras com isolante depositadas por meio de *drop coating*.

Neste experimento foram fabricadas as amostras B01, B05, B09, B03, B07 e B11. As amostras B01, B05 e B09 tiveram o poliestireno depositado por *spin coating*, enquanto as amostras B03, B07 e B11 foram depositadas por meio de *drop coating*. As amostras B01 e B03 possuíam uma camada de PEDOT, as B05 e B07 uma camada de ouro, e as amostras B09 e B11 uma camada de prata depositada. A concentração de solução de poliestireno utilizada foi de 20mg ml^{-1} , e a

velocidade da aplicação por *spin coating* foi de 1000 rpm por 45 segundos. As amostras fabricadas neste experimento podem ser visualizadas na Figura 4.10.

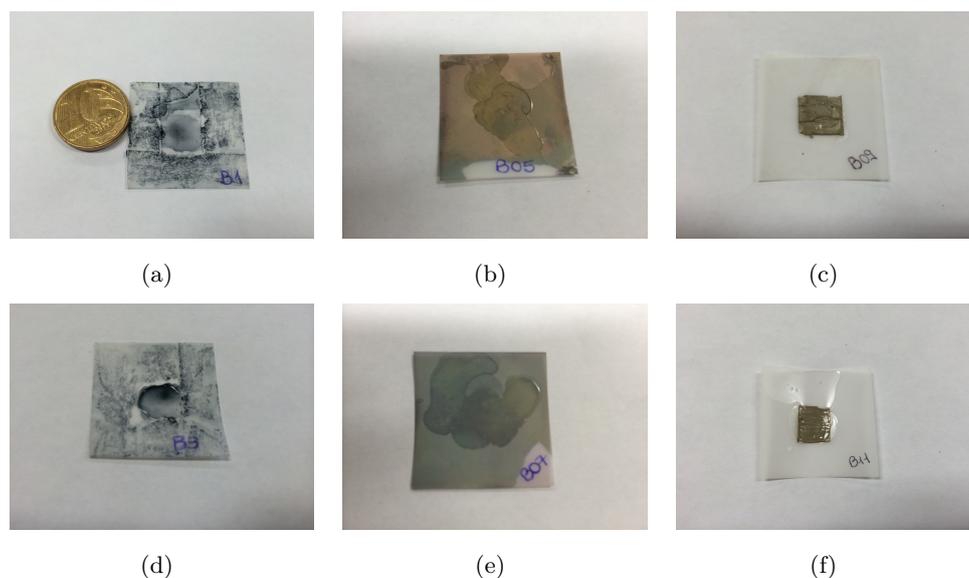


Figura 4.10: Amostras (a) B01; (b) B05 ; (c) B09; (d) B03; (e) B07; (f) B11.

Resultados

Pelas Tabelas 4.6 e 4.7 podemos verificar os resultados obtidos por meio deste experimento. podemos observar que por meio da deposição de três camadas pelo método de *spin coating* apenas uma amostra (B09) foi isolada eletricamente. Por outro lado, após três camadas depositadas por *drop coating* obtemos o isolamento elétrico das três amostras (B03, B07 e B11). Isso possivelmente ocorre porque durante o processo de *spin coating* uma parte grande da solução isolante depositada é descartada devido às forças de centrifugação.

Pelas tabelas acima, nos primeiros valores de resistência medidos percebemos que há uma aparente diminuição da resistência das amostras. Isso é possivelmente uma variação dos valores das resistências medidos, visto que as camadas dos materiais condutores não são necessariamente uniformes.

Por meio deste experimento podemos verificar que o método de deposição por meio do *drop coating* é mais eficiente com relação ao método de *spin coating*. Isso ocorre provavelmente porque há descarte de parte do material no processo de *spin coating*. Porém no método de *drop coating* verificamos que a camada de material isolante não é homogênea.

Experimento 5: Deposição de Filme Pasta de Prata sobre camada de Poliestireno

Neste experimentado é testada a possibilidade de depositar um material condutor sobre um filme isolante constituído de poliestireno. Isso seria de utilidade de forma que se assemelha à estrutura de uma porta em um transistor orgânico.

Neste experimento foi utilizada a amostra G07 (também utilizada em um experimento da seção do filme semiconductor). Esta amostra possui uma camada de pasta de prata com três camadas de poliestireno depositadas em cima por meio do *drop coating*. Antes da deposição de cada camada

Descrição das Amostras Depositadas por <i>spin coating</i>			
Amostra	B01	B05	B09
Descrição	Substrato de poliéster e camada de PEDOT:PSS	Substrato de poliéster e camada de ouro	Substrato de poliéster e camada de prata
Resistências Medidas			
Dia1: Resistência medida antes da aplicação de poliestireno	160M Ω	27 Ω	1 Ω
Deposição da Solução de Poliestireno			
Dia 1	X	X	X
Resistências Medidas durante o Experimento			
Dia 2: Nova resistência medida	60M Ω	20 Ω	1 Ω
Deposição da Solução de Poliestireno			
Dia 2	X	X	X
Resistências Medidas durante o Experimento			
Dia 3: Nova resistência medida	45M Ω	18 Ω	0,6 Ω
Deposição da Solução de Poliestireno			
Dia 3	X	X	X
Resultados			
Dia 4: Nova resistência medida	45M Ω	20 Ω	<i>overflow</i> (∞)

Tabela 4.6: Processo de deposição de poliestireno sobre as amostras depositadas por *spin coating*: B01, B05 e B09 (o X representa uma camada depositada no dia)

Descrição das Amostras Depositadas por <i>spin coating</i>			
Amostra	B03	B07	B11
Descrição	Substrato de poliéster e camada de PEDOT:PSS	Substrato de poliéster e camada de ouro	Substrato de poliéster e camada de prata
Resistências Medidas			
Dia1: Resistência medida antes da aplicação de poliestireno	20M Ω	6k Ω	1 Ω
Deposição da Solução de Poliestireno			
Dia 1	X	X	X
Resistências Medidas durante o Experimento			
Dia 2: Nova resistência medida	Grandes variações de medidas e após alguns instantes <i>overflow</i> (∞)	<i>overflow</i> (∞)	0,7 Ω
Dia 2	X	X	X
Resistências Medidas durante o Experimento			
Dia 3: Nova resistência medida	<i>overflow</i> (∞)	<i>overflow</i> (∞)	0,5 Ω
Dia 3	X	X	X
Resultados			
Dia 4: Nova resistência medida	<i>overflow</i> (∞)	<i>overflow</i> (∞)	<i>overflow</i> (∞)

Tabela 4.7: Processo de deposição de poliestireno sobre as amostras depositadas por *spin coating*: B03, B07 e B11 (o X representa uma camada depositada no dia)

de poliestireno foi checado se a camada anterior aparentava estar seca. Após a deposição das três camadas de poliestireno foi depositada uma nova camada de pasta de prata. A amostra utilizada neste experimento pode ser visualizada na Figura 4.11.

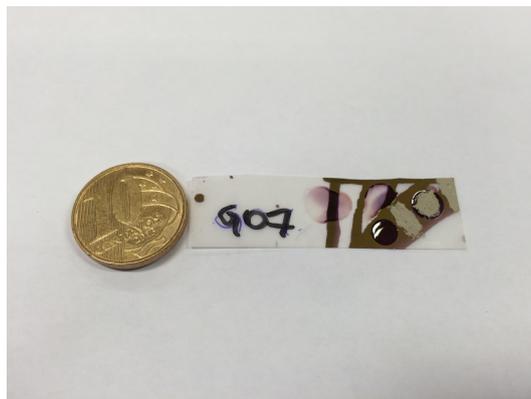


Figura 4.11: Amostra G07.

Resultados

Após a deposição das três camadas de poliestireno mencionadas acima, a camada de pasta de prata se apresentava completamente isolada eletricamente. Foi feito um teste de continuidade utilizando um multímetro para verificar isso. Após a deposição da pasta prata foi possível verificar a existência de um curto-circuito entre a primeira e a última camada de pasta de prata. Há algumas sugestões de explicações para este fenômeno. Uma delas é que poderia haver um pequeno buraco nas camadas de isolante, e a pasta de prata atravessou estes de forma a alcançar a outra camada. Porém, esta possibilidade parece ser baixa, visto que um buraco teria de se estender pelas três camadas de poliestireno para que isso ocorresse. Uma outra possibilidade é que a pasta de prata pode ter atravessado o poliestireno. Isso pode ter ocorrido devido ao seu solvente dissolver também o poliestireno.

Por meio deste experimento podemos portanto concluir que a pasta de prata não pode ser depositada sobre o poliestireno para formar um contato *top-gate* para uma possível arquitetura de OTFT.

4.4 O Filme Semicondutor

Nesta seção foram realizados diversos experimentos com o intuito de caracterizar alguns parâmetros e características básicas do material semicondutor P3HT e sua interação com outros materiais. Ele tem como objetivo fornecer uma base de dados e informações importantes no processo de fabricação de um componente eletrônico orgânico: o OTFT. O trabalho não é conclusivo no sentido de ter produzido um dispositivo orgânico em funcionamento, mas tem o intuito de auxiliar futuros trabalhos que tenham esse objetivo.

4.4.1 Experimentos de Deposições do Filme Semicondutor

Experimento 1: Tentativa de Construção de Transistor utilizando Substrato de Poliéster como Dielétrico

Como já foi verificado na seção relacionada à deposição de dielétrico, não foram obtidos resultados concretos que permitissem o uso do poliestireno como dielétrico confiável para a tentativa de fabricar um transistor. Como solução alternativa, foi proposto que o substrato de poliéster utilizado em quase todas as amostras fosse utilizado como dielétrico do transistor na fabricação de um transistor *bottom-gate*. Este experimento tem como objetivo descrever uma tentativa de construção de transistor orgânico utilizando uma solução de P3HT como semicondutor; pasta de prata como contatos de porta, dreno e fonte; e o substrato de poliéster como dielétrico.

A amostra utilizada neste experimento foi fabricada em um substrato de poliéster, que foi limpo mergulhado no álcool etílico no ultrassom por 15 minutos e seco com um jato de ar comprimido. A pasta de prata (Aldrich, Figura 4.12(b)) foi aplicada em um lado do substrato para ser o contato de porta, e no outro lado para serem os contatos de dreno e fonte. As amostras foram deixadas por 30 minutos no forno a 50°C para secagem dos contatos de prata. A solução semicondutora foi uma solução de P3HT, em que o solvente utilizado foi o toluol P.A - ACS ($C_6H_5H_3$). O soluto utilizado para esta amostra de solução foi uma solução já dissolvida de P3HT de procedência não conhecida. Não é conhecida a marca nem a concentração em que esse material foi dissolvido. Apenas é conhecido que material foi dissolvido a uma concentração bastante alta para que ele pudesse ser dissolvido novamente quando fosse ser utilizado; e que essa primeira dissolução ocorreu dois meses antes da dissolução realizada para uso nos experimentos. Essa solução será denominada Solução 1. Considerando que a solução inicial do material era de concentração máxima, e ela foi dissolvida novamente em toluol, o que forneceu uma concentração aproximada de 25mg ml^{-1} . A solução inicial (de alta concentração) foi preparada dois meses antes da realização deste experimento. A solução preparada pode ser visualizada na Figura 4.12(a).

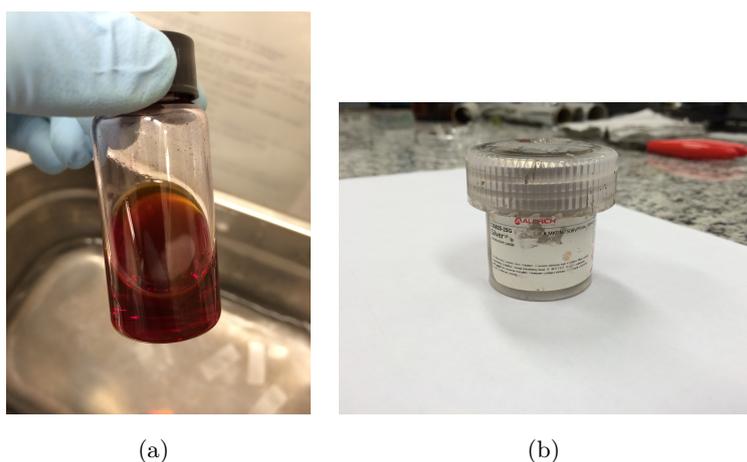


Figura 4.12: Amostras (a) Solução 1: concentração inicialmente estimada em 25mg ml^{-1} (b) Pasta de Prata Aldrich

As medições foram realizadas por meio de uma *Waver Prober Station* (Figura 4.13(a)) feita

à mão com contatos feitos de agulhas de costura (Figura 4.13(b)), um *source meter* da marca Keithley, modelo 2400, e uma fonte de tensão DC da Agilent, modelo E3647A. Na Figura 4.13 (a) podemos verificar a disposição da bancada para medição das grandezas e os equipamentos utilizados. A fonte Agilent foi utilizada como fonte de tensão para controle da tensão da porta, e o *source meter* foi utilizado como fonte de tensão no canal fonte-dreno e como medidor da corrente que passa por esse canal.

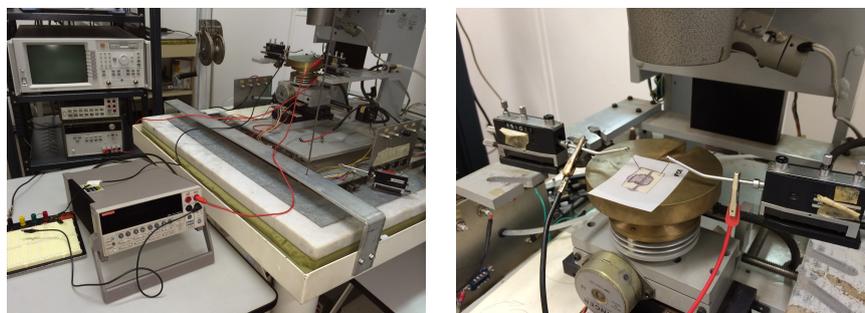


Figura 4.13: (a) Bancada de medição com Fontes de Tensão, *Source meter* e Waver Prober feito à mão; (b) Contatos para medição

Após a preparação do substrato e contatos da amostra E01 como descrito acima, foram aplicadas camadas da solução semicondutora no canal entre fonte e dreno até que fosse obtida uma corrente de magnitude considerável. Após a deposição por meio de *spin coating*, foi medida uma corrente de $1nA$ com $V_{ds} = 60V$ e $V_{gs} = 21V$ (valores máximos de tensão). Para obter uma corrente maior foi depositada uma camada de solução semicondutora por meio do *drop coating*, de forma a fornecer uma corrente de $300nA$ para os mesmos valores de tensão anteriores. Foi aplicada uma nova camada de solução por *drop coating* e foi obtida uma corrente de $1\mu A$ para os mesmos valores de tensão V_{ds} e V_{gs} . Após a deposição do filme semicondutor foi aplicada uma nova camada de pasta de prata sobre os contatos fonte-dreno, acreditando que isto facilitaria a injeção de cargas no canal. Dessa forma, o objetivo era construir um transistor *bottom-gate*, como o ilustrado no esquemático da Figura 4.14.

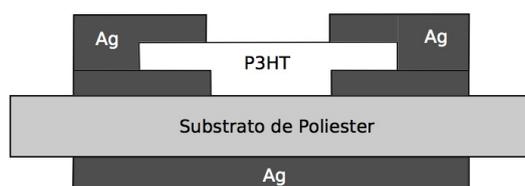


Figura 4.14: Estrutura da Amostra E01: Transistor *bottom gate*

Foi realizada a montagem do sistema para medição das correntes produzidas no transistor e foi percebido que havia uma corrente existente no canal fonte-dreno, e corrente variava em função da tensão V_{ds} no fonte-dreno; porém não sofria variações quando eram aplicadas variações de tensão na fonte V_{gs} , a tensão aplicada na porta do transistor. Por meio deste teste pudemos concluir que não estávamos modulando a corrente, logo não foi obtido um transistor. O motivo

para que essa modulação não tenha acontecido será explorada na sessão de Resultados deste experimento.

Uma sugestão proposta para a causa do problema da modulação do canal foi o fato de o substrato possuir espessura muito grande (aproximadamente $80\mu\text{A}$). Como solução alternativa foi decidido implementar um transistor do tipo *top-gate*, colocando um filme plástico de PVC sobre o canal semiconductor já existente, para reutilizar a amostra já produzida. O filme foi colocado sobre o canal semiconductor, e a pasta de prata foi aplicada paralela ao canal, de forma que foi obtida a estrutura da Figura 4.15.

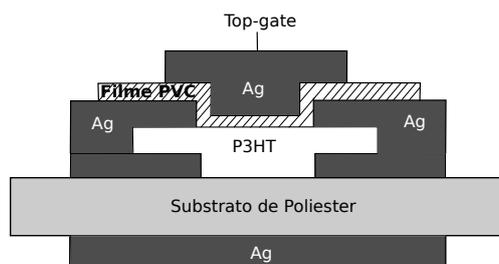


Figura 4.15: Estrutura da Amostra E01: transistor *top-gate*

Ao aplicar uma variação de tensão V_{ds} foi percebida uma variação de corrente. Para medir se era possível modelar a corrente presente no transistor foram aplicados dois valores diferentes de V_{gs} e plotado o gráfico da corrente em função da tensão fonte-dreno V_{ds} . O gráfico resultante obtido pode ser verificado na Figura 4.16.

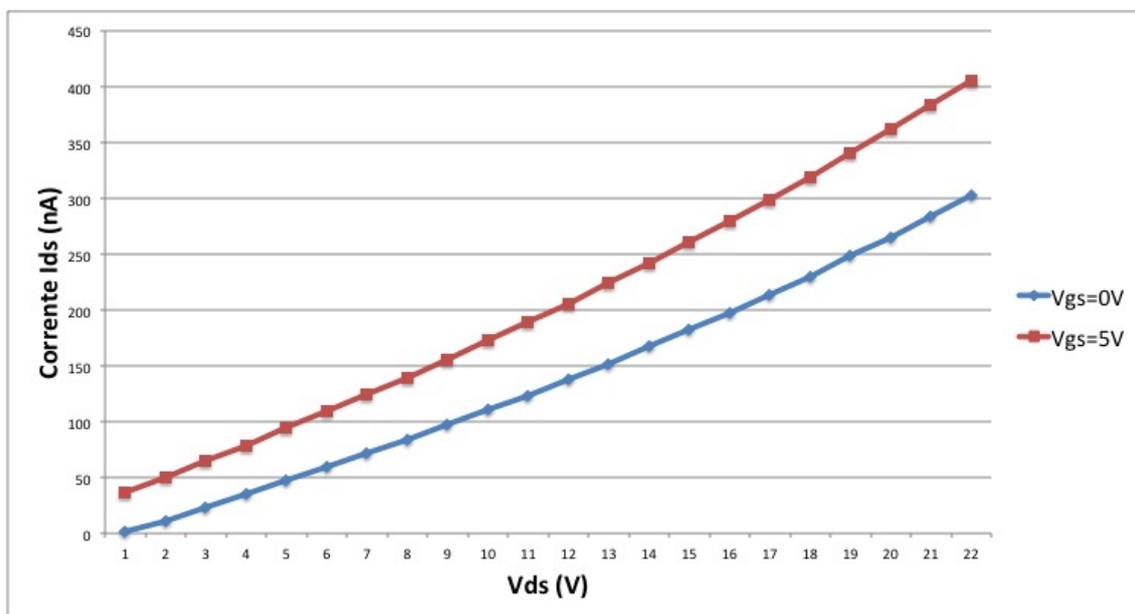


Figura 4.16: Correntes I_{ds} em Função da Tensão V_{ds} para Diferentes Valores de V_{gs}

Pelo gráfico da Figura 4.16 foi percebido que as curvas não se assemelham a curvas de I_{ds} em função de V_{ds} para valores de V_{gs} diferentes. A diferença entre cada ponto para ambas as curvas

é relativamente constante, sugerindo que pode haver outra corrente percorrendo o canal que não é a modulada pelo canal V_{gs} . Uma possibilidade era a de que estivesse passando uma corrente diretamente entre o contato da porta e do dreno, adicionando assim uma corrente parasita ao transistor. Foi realizado então um experimento para testar se haveria alguma corrente fluindo diretamente do contato da porta para o dreno, passando pelo filme PVC.

Foi realizada a montagem utilizando apenas o *source meter* em paralelo com o contato da porta e do dreno, de forma a testar se há passagem de corrente por este caminho. Variando o valor da tensão $V_{porta-dreno}$ entre o dreno e a porta obtemos correntes de magnitudes consideráveis. No gráfico da Figura 4.17 os valores das correntes na porta-dreno são comparadas com as correntes I_{ds} para os valores de $V_{gs} = 0V$ e $V_{gs} = 5V$.

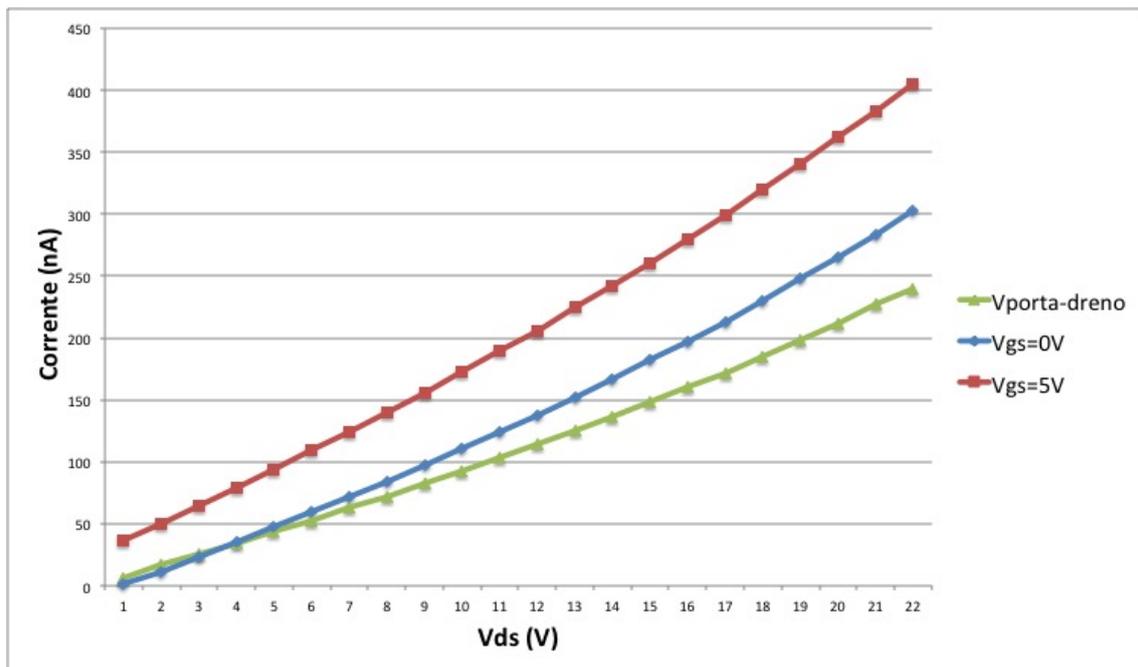


Figura 4.17: Correntes I_{ds} e Corrente parasita porta-dreno em Função da Tensão V_{ds} para Diferentes Valores de V_{gs} com uma Camada de Filme PVC

Pelos resultados da da Figura 4.17 podemos verificar que uma parcela considerável das correntes I_{ds} medidas para $V_{gs} = 0V$ e $V_{gs} = 5V$ acontece devido à corrente parasita entre o contato de porta e dreno. Apesar de haver um material dielétrico (filme PVC) no percurso porta-dreno é possível que a pasta de prata, em forma líquida, tenha se infiltrado no filme e feito contato diretamente com o semiconductor, formando uma estrutura semelhante à de um resistor. Não houve então modulação da corrente do transistor e, dessa forma podemos concluir que a montagem do transistor não foi satisfatória e devem ser exploradas outras possibilidades de fabricação.

Uma possibilidade levantada foi a de que o filme PVC era muito fino (aproximadamente $20\mu A$), e por isso a travessia da pasta de prata foi fácil. Dessa forma, foi realizado um experimento utilizado duas camadas de filme PVC. Ao medir a corrente parasita na porta-dreno obtivemos as correntes registradas no gráfico da Figura 4.18.

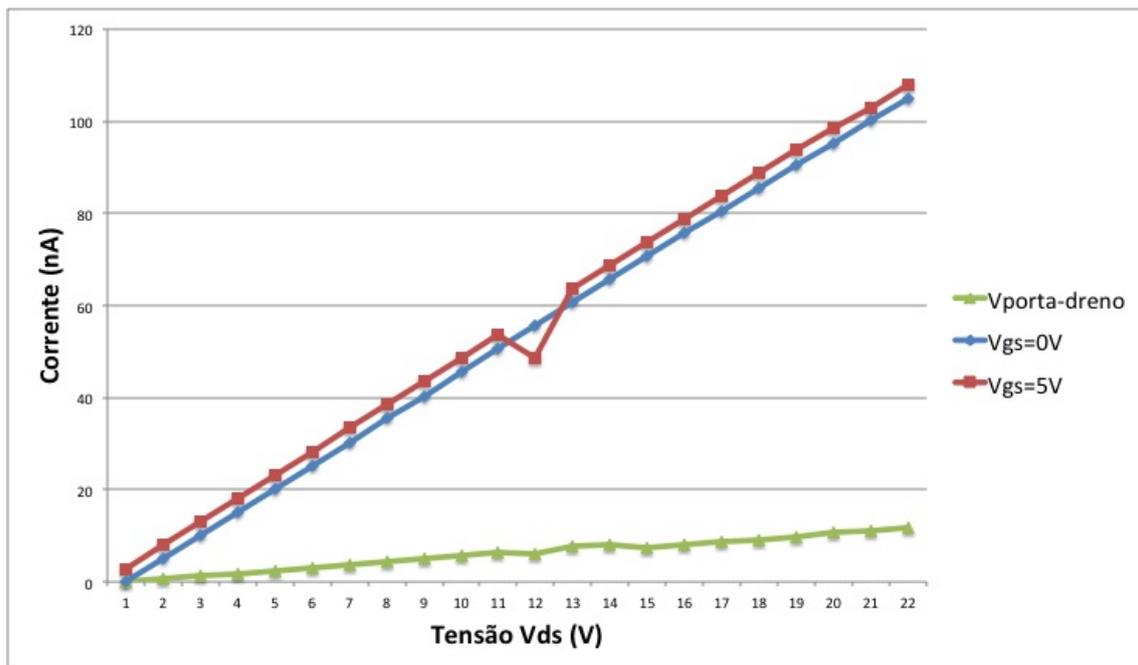


Figura 4.18: Correntes I_{ds} e Corrente parasita porta-dreno em Função da Tensão V_{ds} para Diferentes Valores de V_{gs} com duas Camadas de Filme PVC

Na Figura 4.18 podemos verificar que, com a inserção de mais um filme plástico PVC a corrente parasita entre o dreno a fonte diminuiu por um fator maior do que 20, e os valores das correntes para os diferentes valores de V_{gs} se aproximaram muito. Além do filme é possível que o ar entre as camadas de filme tenha agido com caráter dielétrico também. Por meio deste experimento pudemos verificar que grande parte da magnitude verificada anteriormente nos valores das correntes medidas eram causadas por uma corrente parasita gerada por um contato entre o contato da porta e o semiconductor. Dessa forma, não há o efeito de campo gerado pelo V_{gs} e não há portanto modulação da corrente no canal.

Resultados

Por meio do Experimento 1 foi possível verificar diversas características da estrutura do transistor que era pretendido fabricar. Por meio do teste inicial verificamos que não há efeito de campo utilizando o substrato de poliéster como dielétrico. Isso pode ocorrer possivelmente por motivos tais como espessura muito grande ou uma constante dielétrica não suficientemente grande.

É possível concluir também que não é possível utilizar filme PVC como dielétrico se o metal a ser utilizado é a pasta de prata, visto que ela ultrapassa o filme PVC. Além de não gerar o efeito de campo desejado, essa estrutura de transistor gera uma corrente parasita entre a porta e o dreno que passa por um suposto dielétrico. Com os presentes dados é possível observar que o isolante é um elemento essencial na modulação do canal transistor e é um problema que permanece em aberto. Considerando que há uma corrente formada no semiconductor, o experimento leva-nos a pensar que o problema na formação do canal ocorre devida à escolha do dielétrico. Até o momento da realização dos experimentos não foi encontrada uma sugestão de outro material que

poderia ser utilizado como dielétrico no laboratório. Como já foi descrito, não é possível até o momento da apresentação deste trabalho depositar uma solução semicondutora sobre um filme isolante de poliestireno e outros materiais que poderiam funcionar como dielétrico e substrato são muito espessos ou não têm resistência à deposição de uma solução. Uma possível solução para este problema que pode ser implementada em um trabalho futuro seria o uso de dióxido de silício como isolante. O dióxido de silício é formado sobre um *wafer* de silício que tem uma camada isolante de dióxido de silício (material isolante) produzido por um processo térmico e pode ter tanto sua espessura quanto tamanho precisamente controlados. O fato de ter suas dimensões controláveis se apresenta como uma grande vantagem, visto que estamos lidando com dispositivos que envolvem grandezas de ordem micrométrica. Este dielétrico é bastante utilizado na fabricação de transistores orgânicos [14, 31, 42, 43], de forma que há certa segurança no funcionamento de um dispositivo feito sobre esse material.

Experimento 2: Medidas de Correntes utilizando Amostras Fabricadas com a Solução 1 de P3HT por meio de *drop coating* e *spin coating*

Como foi verificado no Experimento 1, devido à ausência de uma possível modelagem de canal por causa da falta de um dielétrico adequado, a partir do Experimento 2, todos os experimentos deste trabalho realizarão apenas testes com relação aos canais de corrente formados pelo semicondutor, entre os dois contatos metálicos. Apesar de não focar em obter diretamente um transistor, a formação do canal semicondutor entre a fonte e dreno é de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos OTFT.

O objetivo deste experimento é verificar três características com relação à formação de corrente em um canal semelhante ao de um transistor. As características são: verificar que a corrente não surge devido ao transporte de íons no solvente da solução semicondutora; verificar o aumento da corrente de acordo com o aumento do número de camadas depositadas no canal, e verificar o aumento da corrente em função do tempo quando a solução semicondutora é depositada sobre o canal. Estas características devem ser observadas para amostras envolvendo os métodos de deposição por *drop coating* e *spin coating*.

As amostras utilizadas neste experimento foram as amostras F01 e F02 e estas consistem basicamente de dois contatos metálicos de prata aplicados sobre um substrato de poliéster. O poliéster utilizado como substrato foi mergulhado em álcool etílico por 15 minutos no ultrassom e depois seco com ar comprimido para retirar impurezas de sua superfície. Os contatos foram aplicados no substrato utilizando uma espátula, e fita crepe como máscara para a definição das dimensões dos contatos. A amostra foi colocada no forno a 50 °C por 30 minutos para sua secagem. Por meio destes contatos determinamos um canal de comprimento $L = 1\text{mm}$ e largura $W = 3\text{cm}$.

O procedimento realizado para a implementação deste experimento foi depositar a solução semicondutora por meio do *drop coating* e por meio do *spin coating*. A solução semicondutora foi a Solução 1 de P3HT já descrita no Experimento 1. As medições foram realizadas por meio de uma *Waver Prober Station* fabricada no LDCI com contatos feitos de agulhas de costura e o *source meter* da marca Keithley. A bancada de medição usada neste experimento podem ser visualizadas na Figura 4.19.

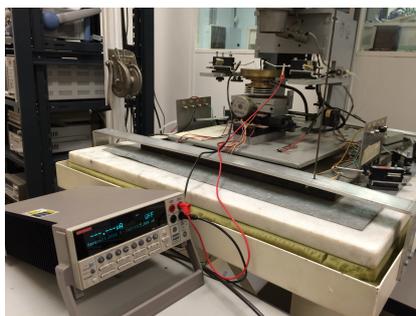


Figura 4.19: (a) Montagem de Sistema de Medição para Correntes no Canal Semicondutor

Amostra F01: A amostra F01 (Figura 4.20 (a)) foi colocada sobre a bancada de medição e conectada ao *source meter*, que realizou a alimentação do canal e medição da corrente resultante, com a aplicação de uma tensão constante de $V = 21V$ sobre a amostra. As medições foram realizadas durante a aplicação da solução experimento *in situ*. Antes da aplicação de qualquer solução, foi medida a corrente entre os contatos para checar se não há qualquer fluxo de transporte no canal; e a corrente medida de 0 nA. Para checar se a formação de corrente não acontece por causa de íons presentes no solvente foi aplicada uma gota apenas de solvente sobre a amostra. Não foi verificada nenhuma variação na corrente medida, o que permite concluir que não há uma formação de corrente no canal atribuído aos mecanismos de transporte do solvente.

Após a secagem do solvente aplicado, foi depositada uma gota de solução semicondutora. Após alguns segundos pôde ser observado um aumento na corrente, que aumenta de forma relativamente linear durante o processo de secagem da solução. A Figura 4.21 mostra o gráfico de medição da corrente em função do tempo. Após a secagem da primeira camada foi depositada uma nova gota da solução. Imediatamente após a deposição da segunda gota, foi observada uma queda abrupta na corrente, e logo após um aumento linear novamente. Após o aumento linear da corrente, ela atinge um valor de saturação, momento em que ela é considerada estável. A variação na corrente em função do tempo foi registrada para quatro gotas, e essas variações na corrente são verificadas na Figura 4.22. Foram depositadas neste experimento, no total, sete gotas de solução semicondutora de forma a haver sete camadas depositadas para esta amostra. Entre cada camada depositada foi medida a corrente no canal durante o processo de secagem da solução; e sua corrente após aproximadamente 15 minutos, quando a corrente da amostra aparentava estar estabilizada. Os valores de saturação de corrente para cada camada depositada podem ser verificados no gráfico da Figura 4.22.

Amostra F02: O método utilizado para a deposição de solução semicondutora na amostra F02 (Figura 4.20 (b)) foi o *spin coating* (fabricante Laurell) . Todas as camadas depositadas foram feitas utilizando o programa de dois estágios: 25 segundos a 100 rpm e 60 segundos a 300 rpm. Após a deposição de cada camada a amostra foi colocada na bancada de medição e a corrente foi medida após alguns minutos, quando o solvente da camada tivesse evaporado e a corrente estivesse com um valor estável. Na Figura 4.22 podemos também verificar os valores de corrente equivalentes a cada camada depositada.

Resultados

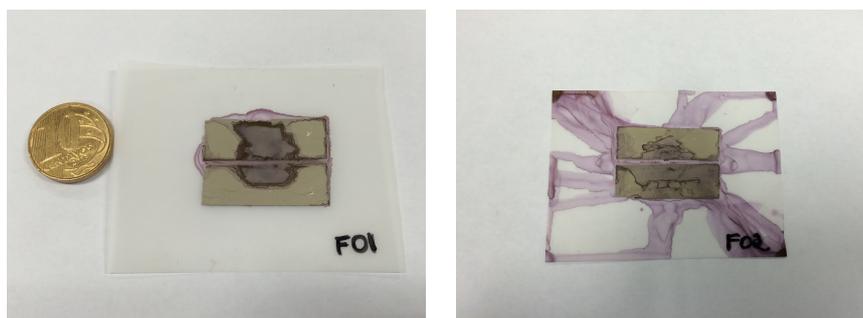


Figura 4.20: (a) Amostra F01; (b) Amostra F02

No gráfico da Figura 4.21 verificamos como a corrente varia em função do tempo quando depositamos o material semiconductor no seu canal por meio do *drop coating*. Inicialmente, quando não há semiconductor no canal, há um valor nulo para a corrente. Ao depositar solvente no canal para testar se há transporte de cargas devido a íons no solvente, não foi verificada nenhuma corrente. Portanto é possível concluir que as correntes ocorrem devido ao canal semiconductor, e não devido ao solvente.

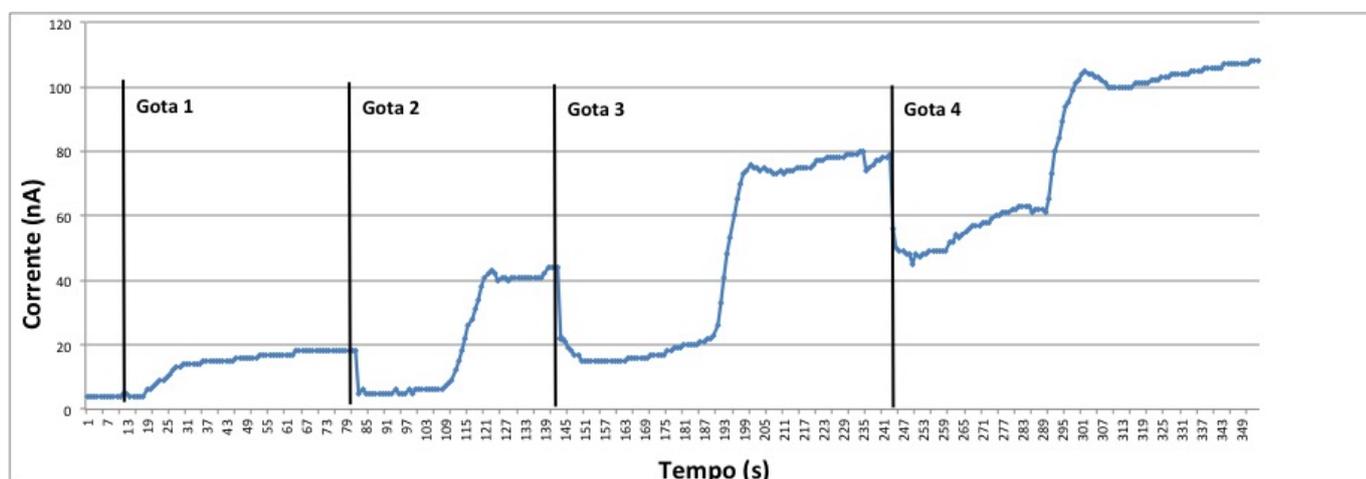


Figura 4.21: Modo Transitente da secagem da Corrente em função do Tempo de deposição por *drop coating* a uma tensão constante de $V = 21V$

Na primeira gota (Gota 1) depositada (Figura 4.21), verificamos que a corrente tem um crescimento de forma aproximadamente linear durante a evaporação do solvente e atingiu um valor de saturação de aproximadamente 20nA após aproximadamente 30 segundos a partir de sua deposição. Na segunda gota (Gota 2) depositada verificamos que há imediatamente após a deposição do material uma queda abrupta no valor da corrente no canal. Após aproximadamente 25 segundos com uma corrente relativamente baixa há novamente um crescimento linear até a corrente atingir um valor de saturação aproximado de 40nA. O processo de queda de corrente, aumento linear e saturação pode ser observado também para a deposição das gotas 3 e 4. Uma sugestão para o comportamento de queda de corrente é o de que quando o material é aplicado no substrato há uma dissolução das camadas já aplicadas por causa do solvente do material sendo aplicado. Por causa da dissolução é possível que não haja mais um cristal formado no canal e por

isso a corrente diminua. Após o início da evaporação do solvente da solução há a formação gradual de um cristal semiconductor e assim a corrente aumenta linearmente. Após a secagem total das camadas é possível obter um valor relativamente estável para a corrente.

Por meio desta medição pudemos verificar que a corrente aumenta linearmente durante o processo de secagem, ou formação de um filme amorfo com regiões cristalinas, e como a deposição de uma camada de uma solução contendo o mesmo solvente que a de camadas já depositadas pode vir a dissolver a camada já existente. O último resultado é importante para este tema de forma que, pode ser relacionado com a implementação de um transistor. Para obter um mecanismo de transistor é necessário depositar uma camada dielétrico sobre uma semicondutora (ou vice-versa). Conforme o resultado vemos que uma dessas camadas pode dissolver a camada já existente, o que nos impossibilita de usar o mesmo solvente para camadas de materiais diferentes. Logo, para que uma camada não dissolva a outra talvez haja a necessidade de usar solventes diferentes.

Considerando que este experimento foi realizado utilizando uma câmera, ativada manualmente, usada para filmar os valores de corrente, ele possui precisão questionável. Outro fator que colabora com a imprecisão do experimento é a bancada de medição, que pode não apresentar valores exatos de corrente e está sujeita a pequenas flutuações de corrente devido aos cabos utilizados para conexão ao *source meter*. Para a realização de um experimento com maior precisão seria necessária uma *Waver Prober Station* de alta qualidade e um *software* de aquisição de dados em tempo real.

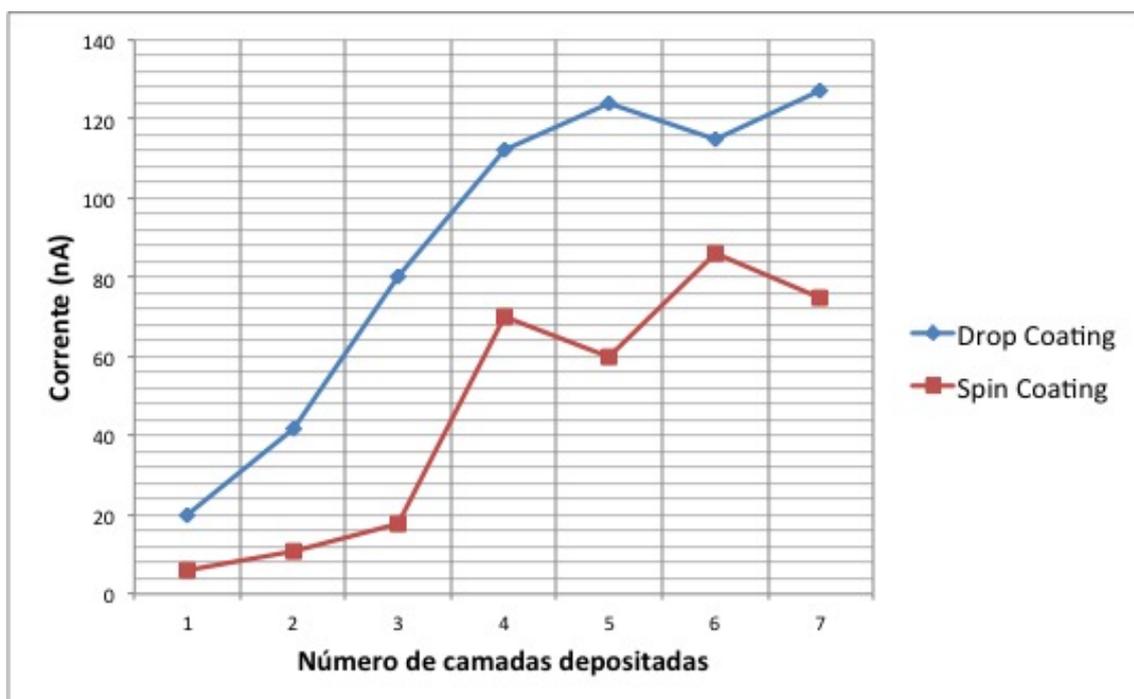


Figura 4.22: Gráfico de valores de Corrente de acordo com o número de Camadas depositadas, com tensão aplicada constante de $V = 21V$

No Gráfico na Figura 4.22, temos o resultado da corrente gerada em função do número de camadas depositadas pelos métodos de *drop coating* e de *spin coating*. Verificamos que por meio

do *drop coating* temos um valor de corrente maior em todos os pontos comparados ao método de deposição do *spin coating*. Após algumas camadas depositadas ambas as amostras alcançam um valor de saturação, porém a forma das curvas sugere que a dinâmica de interação entre as camadas são diferentes para cada amostra. Durante o processo de deposição e de secagem da solução foram observadas visualmente diferenças nas duas amostras, que podem ser possivelmente a causa das curvas diferentes.

Em ambas as amostras foi depositada uma gota da solução semicondutora no centro do canal de condução. No caso da amostra feita por *drop coating*, nas três primeiras camadas, a solução se espalhou por todo o canal, ocupando sua largura total W . A partir da quarta camada depositada, a gota de solução não se espalhou, se mantendo apenas em uma pequena região do canal, de largura aproximadamente $W/2$. Este comportamento pode ter ocorrido devido a fatores como rugosidade e atrito entre as camadas já existentes no canal e a solução semicondutora depositada, que impediram a formação de uma camada que ocupasse toda a largura do canal, diminuindo assim a variação no valor das correntes entre uma camada e outra.

No caso da amostra depositada por meio de *spin coating*, percebemos pelo gráfico que a partir da terceira camada há uma variação maior no valor da corrente medida. É possível que este fator esteja também relacionado a fatores como rugosidade e atrito. Nas primeiras três camadas depositadas percebemos que há um espalhamento maior de solução na amostra quando ela é submetida ao *spin coating*, e parte da solução no processo de *spin coating* é descartada devida à força centrífuga do *spin coating*. É possível que, com o maior atrito entre as camadas existentes e a camada sendo depositada, a solução semicondutora não sofra um espalhamento tão grande, mantendo uma quantidade maior da solução no canal, permitindo uma variação de corrente maior. Apesar da maior variação de corrente entre a terceira e quarta camada nesta amostra, após a quarta camada há uma saturação no valor da corrente. Apesar do possível maior atrito entre as camadas, que impede a fuga da solução, é provável que outros fatores estejam impedindo o crescimento da corrente. Um deles é a possibilidade de a nova gota de solução depositada dissolver uma camada já existente e esta ser centrifugada durante o processo, mantendo a corrente a valores razoavelmente constantes.

Com relação à homogeneidade do canal, esta não é satisfatória para ambas as amostras. No caso da amostra F01, pela observação da amostra é possível verificar que o local no centro do canal, aonde a gota foi diretamente depositada, possui uma quantidade maior de material semicondutor do que nas extremidades do canal. No caso da amostra F02, a tendência da amostra é ser razoavelmente homogênea, mas pelo fato de o substrato em que está sendo depositado não ser homogêneo devido aos contatos, isso não acontece. Os contatos de prata existentes no substrato limitam o espalhamento homogêneo do material no canal, o que é perceptível visualmente.

Pelo experimento podemos concluir que, para uma mesma quantidade de solução depositada, a corrente obtida por meio da deposição de *drop coating* é maior e a uniformidade da camada obtida por meio do *spin coating*, por outro lado, é maior. O experimento realizado foi um experimento simples, utilizando uma câmera filmadora para registrar a variação de corrente em função de tempo e uma bancada de medição fabricada no próprio laboratório. Para um aprofundamento

no entendimento dessas características são sugeridos estudos utilizando equipamentos de maior precisão tais como uma bancada de medição precisa, um *software* de aquisição de dados em tempo real e um número maior de amostras testadas.

Experimento 3: Medidas de Correntes utilizando Amostras Fabricadas com Solução 2 de P3HT por meio de *drop coating* e *spin coating*

Neste experimento foram realizados procedimentos iguais aos do Experimento 2, porém com outra solução semicondutora. A solução utilizada neste experimento foi denominada Solução 2 e foi produzida a partir do semicondutor comercial M106 P3HT RR 94.7% da marca Ossila dissolvido diretamente em tolueno. A concentração utilizada para este experimento foi de 15mg ml^{-1} ; após a dissolução completa do P3HT obtemos a solução da Figura 4.23. Ao tentar utilizar uma concentração inicial de 25mg ml^{-1} , como a Solução 1, a solução neste caso se apresentou bastante espessa e não foi possível dispersar a solução pelo canal, nem pelo processo de *drop coating* nem pelo processo de *spin coating*. Dessa forma, foi adicionado solvente para obter a concentração de 15mg ml^{-1} , que foi a concentração da Solução 2. Essa concentração permitiu um espalhamento razoável por meio da deposição por *spin coating* e por *drop coating*. O substrato e contatos de pasta de prata foram preparados da mesma forma e possuem as mesmas dimensões que no Experimento 2.



Figura 4.23: Solução 2: concentração de 15mg ml^{-1}

Assim como no Experimento 2, foram depositadas camadas de solução semicondutora pelo método de *spin coating* e do *drop coating* para verificar a corrente obtida em função do número de camadas depositadas para ambos os métodos. O experimento também tem o intuito de documentar como a corrente varia em um momento transiente de secagem, quando uma camada é depositada por *drop coating*. As amostras utilizadas neste experimento foram as amostras H01 e H02.

Amostra H01: Na amostra H01 (Figura 4.24(a)) a solução semicondutora foi depositada por meio do *drop coating* e sua variação de corrente com o tempo foi registrada utilizando uma câmera filmadora. Os valores estáveis de corrente para cada camada depositada estão mostrados na Figura 4.26. Quando uma gota de semicondutor é depositada, como já foi visto, há um período transiente de mudança de corrente até que haja a secagem do semicondutor e a estabilização da corrente. O resultado deste período transiente para a deposição de quatro gotas está plotado na Figura 4.25. O gráfico mostra de forma esquemática os períodos transientes. Como o período de

secagem para esta amostra foi um período relativamente grande (aproximadamente 1 hora), não foi possível registrar todos os pontos da corrente, de forma que apenas os momentos de deposição da gota e início do processo de estabilização foram registrados. A medição foi realizada *in situ* sobre a bancada de medição da Figura 4.13 e utilizando o *source meter* Keithley, com a aplicação de uma tensão constante de $V = 21V$.

Amostra H02: Nesta amostra (Figura 4.24(b)) foram depositados filmes de solução P3HT por meio do processo de *spin coating*. O programa utilizado consiste de dois estágios: 1 minuto a 300 rpm e 30 segundos a 500 rpm. As velocidades utilizadas neste processo foram maiores que as utilizadas no Experimento 2 pois a Solução 2 se apresentou mais espessa e as velocidades do programa no Experimento 2 não foram suficientes para espalhar o semicondutor sobre o substrato. As correntes foram medidas aproximadamente uma hora após a deposição por meio do *spin coating*, quando sua corrente já se apresentava estável. A medição destas correntes foi realizada sobre a bancada de medição utilizando o *source meter* Keithley.



Figura 4.24: (a) Amostra H01; (b) Amostra H02

Resultados

Na Figura 4.25 verificamos a variação de corrente em função do tempo quando uma gota de solução semicondutora é depositada. Quando há a deposição da Gota 1 verificamos que a corrente parte do valor zero até o valor de aproximadamente $37 \mu A$ de com uma forma semelhante à quadrática, e logo após há uma saturação em uma corrente de $52 \mu A$. Esse período de estabilização da corrente é designado pelo período de secagem T1, e corresponde a aproximadamente 1 hora. Há então a deposição de uma segunda gota de solução semicondutora, que causa uma queda abrupta de $52 \mu A$ para $26 \mu A$ no valor da corrente medido. Após alguns segundos em um valor relativamente baixo (próximo a $26 \mu A$) verificamos um aumento novamente aparentemente quadrático da corrente, e em seguida uma saturação em $71 \mu A$. Foram documentados aqui os modos transientes apenas das três primeiras camadas, porém o comportamento de queda, aumento linear e saturação da corrente é verificado nas quatro camadas depositadas para a amostra H01. Este comportamento pode ser explicado da mesma forma que no Experimento 2: a nova camada depositada dissolve uma camada já existente e assim o cristal se dissolve, impedindo a condução de corrente no canal; e quando seu processo de secagem começa, a corrente aumenta, atingindo uma saturação após alguns segundos. Um fator diferente, porém, entre os dois experimentos foi a forma de crescimento da corrente. No Experimento 2 verificamos que o crescimento da corrente possui forma aparentemente linear, enquanto o crescimento da corrente no Experimento 3 possui forma mais semelhante à forma quadrática. Esse resultado é um tanto quanto inesperado e

possa talvez ser explicado pela diferença de viscosidade ou concentração entre as soluções. Após a preparação da Solução 2, utilizada no Experimento 3, verificamos que esta possuía cor muito mais escura e viscosidade maior com relação à Solução 1, que a princípio era aproximado possuir concentração de 25mg ml^{-1} , utilizada no Experimento 1, levando a crer que a concentração da Solução é na verdade menor do que 15mg ml^{-1} . Outra diferença entre as soluções, é a de, ao ser colocada na geladeira, a Solução 2 se torna sólida, enquanto a Solução 1 permanece líquida, sugerindo novamente que a concentração da primeira solução seja menor. Como foi verificado, as correntes estabilizadas para cada camada depositada da solução 1 foi também de ordem de aproximadamente 1000 vezes maior que as correntes da Solução 2. Temos que quanto maior a concentração da solução semicondutora, maior será a quantidade de portadoras no canal, e maior será a corrente medida nela [32]. Considerando estes dados, somos induzidos a pensar que a Solução 1 pode não ter realmente concentração de 25mg ml^{-1} , e sim uma concentração menor do que de 15mg ml^{-1} . É possível que a concentração inicial de solução usada para a preparação da Solução 1 não tivesse concentração tão alta quanto estimada ou estivesse já bastante degradada devido ao tempo armazenamento por longo tempo. Assumimos que as diferenças entre as duas soluções acontecem devido a diferentes concentrações, porém o fator degradação pode ser também a causa dessas diferenças, visto que não conhecemos o impacto do tempo sobre as características do material. Não é conhecida também a marca ou regioregularidade do soluto para a preparação da Solução 1. Comparando as soluções do Experimento 2 e do Experimento 3, vemos que elas possuem diversas dissemelhanças, e é bastante possível que haja alguma diferença na constituição do material, tal como concentração ou viscosidade, que seja responsável pela diferença no processo de secagem das camadas depositadas.

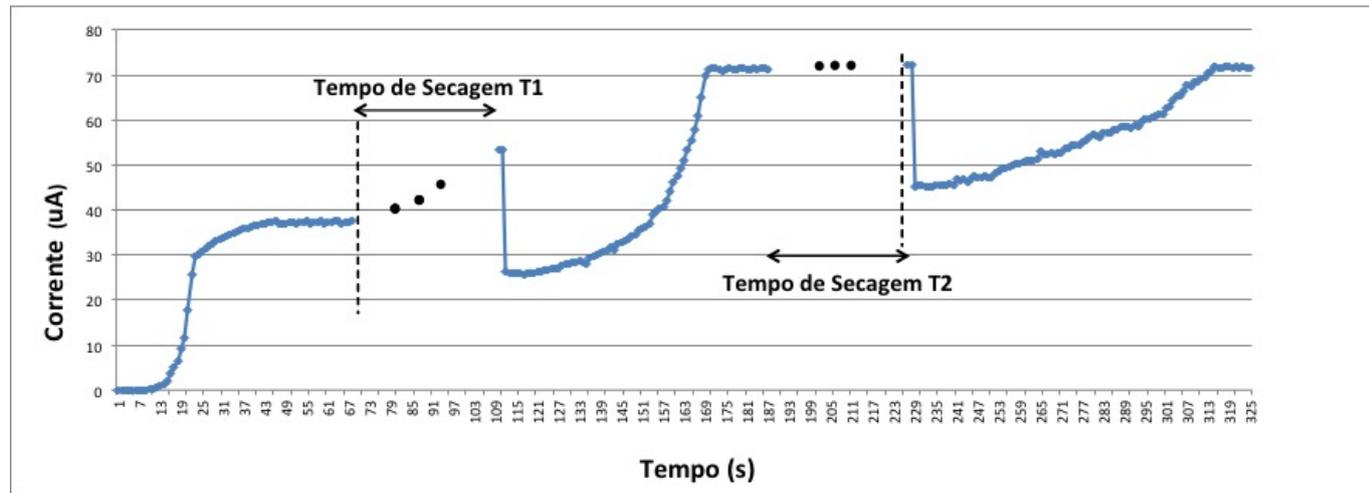


Figura 4.25: Modo Transitente da secagem da Corrente em função do Tempo de deposição por *drop coating*, com aplicação de tensão constante de $V = 20V$

Pela Figura 4.26 podemos verificar que todas as correntes medidas foram significativamente maiores para o método de *drop coating* do que para o método de *spin coating*. No caso da amostra H01 verificamos que há um acréscimo grande de corrente da primeira para a segunda camada, e depois da segunda camada há pequenas variações de corrente, de forma que a corrente no canal torna-se estável. Isso é coerente, visto que a partir da terceira camada é possível verificar

durante a deposição que não há o espalhamento do semicondutor no canal inteiro. Devido ao atrito com a camada já existente, o semicondutor se mantém apenas no centro do canal, onde foi depositado, gerando um incremento de corrente menor do que se ocupasse o canal inteiro. Isso pode ser verificado visualmente na amostra, que possui concentração maior de soluto no centro do canal. Outro fator que pode ser levado em consideração para o baixo incremento de corrente com cada camada é a secagem do material. Foi esperado aproximadamente 1 hora entre a deposição da solução e a medição da corrente, de forma que quando a corrente foi medida ela parecia ser estável. É possível que a secagem do semicondutor quando há várias camadas depositadas aconteça por meio de um processo bastante lento e o tempo esperado para depositar a próxima camada não tenha sido suficiente para que o semicondutor secasse completamente, de modo que sua corrente poderia aumentar com o passar do tempo.

No caso da amostra H02, podemos verificar um comportamento semelhante. Houve um acréscimo de corrente na deposição da segunda camada, porém houve um decréscimo a partir da terceira camada. O aumento da corrente na deposição da segunda camada é explicável, visto que é depositado mais material no canal, e assim sua corrente parece subir. No caso da terceira e quarta camadas, é possível que haja mais de um motivo para o acontecimento. Um motivo que pode ser sugerido é o que a nova camada de material semicondutor dissolve a camada já depositada e parte deste material é centrifugado, fazendo com que não haja um grande incremento de corrente. Um outro motivo para que não fosse medida uma corrente tão grande é o de que é possível que a secagem da amostra não estivesse completa na hora de medição (1 hora após a deposição), apesar de aparentar estar seca e possuir uma corrente estável. Com relação à homogeneidade da camada semicondutora, esta é maior utilizando o método de *spin coating*. Por meio do processo de *spin coating* o semicondutor é distribuído por todo o canal, diferentemente do método de *drop coating*, porém não é uma deposição ideal. Pode ser verificado visualmente que o relevo causado pelos contatos de prata causam certo impedimento na distribuição homogênea da camada, fazendo com que haja uma concentração maior de soluto em algumas regiões dentro do canal.

Como foi possível verificar, houve uma grande diferença entre as correntes medidas para as amostras do Experimento 2 e do Experimento 3. Considerando que a concentração da Solução 1 do Experimento 2 era maior, era de se esperar que sua corrente também fosse maior. E apesar de possuir uma concentração maior, ela se apresentava fisicamente menos espessa e de cor muito mais clara que a Solução 2, tanto no estado líquido quanto na forma de cristal. Esses fatores levam a crer que a formação da Solução 1 talvez tivesse algum outro fator desconhecido envolvido em sua produção que alterou tanto suas características. Outra possibilidade para explicar esse resultado inesperado seria o de que a amostra talvez estivesse muito degradada, visto que fora dissolvida pela primeira vez dois meses antes do experimento. Esse caso é uma ilustração de como não é adequado, para fins experimentais, usar componentes de procedência não totalmente conhecida.

Com relação aos métodos de deposição, verificamos que o método de *drop coating* fornece correntes maiores para uma mesma quantidade de solução. Isso é coerente, visto que por este método todo o material depositado é concentrado no canal e pelo método de *spin coating* parte do material é descartado por centrifugação. Uma forma de aumentar o valor das correntes pelo método de *spin coating* poderia ser aumentar a concentração da solução depositada, de forma a

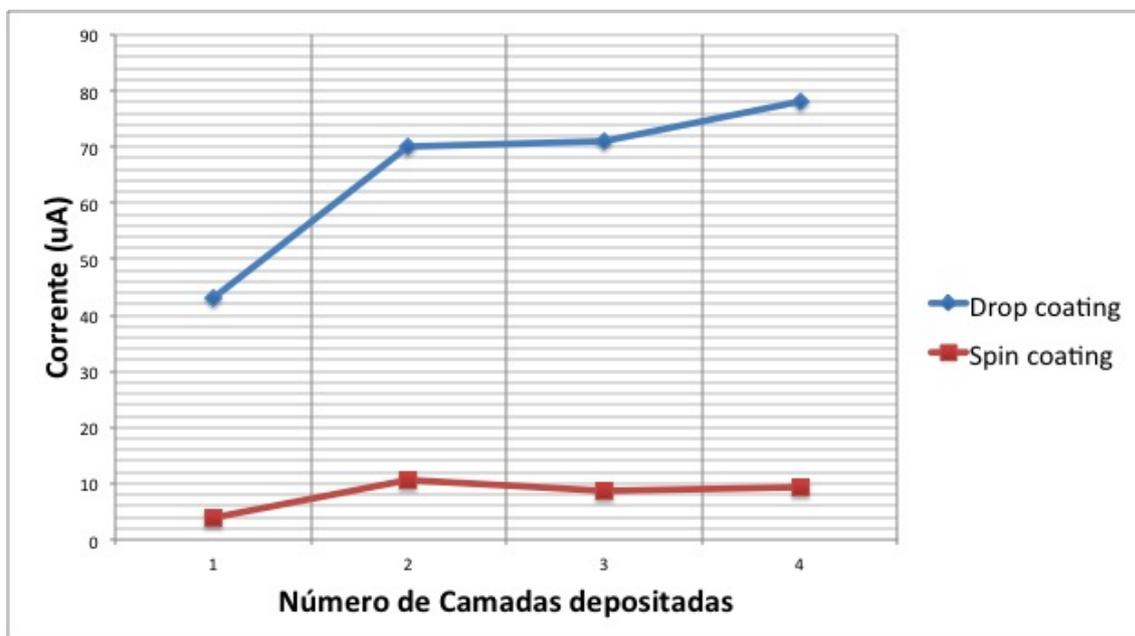


Figura 4.26: Gráfico de valores de Corrente de acordo com o número de Camadas depositadas, com a aplicação de uma tensão constante de $V = 20V$

tornar ela mais viscosa, e mais resistente às forças centrífugas atuantes sobre ela. Outro fator que pode influenciar nas correntes obtidas por meio do *spin coating* é a velocidade utilizada na deposição do material. É possível que velocidades maiores descartem uma quantidade de material maior, levando à obtenção de correntes menores. Esse aspecto da deposição por *spin coating* será explorado mais adiante neste trabalho.

No quesito homogeneidade, temos que o método de deposição por *spin coating* forneceu resultado melhor. Verificamos que devido ao movimento de rotação da aplicado sobre a amostra, a solução semicondutora tende a se espalhar por todo o canal. Apesar de o procedimento de deposição por meio do *spin coating* ter como objetivo a deposição de uma camada uniforme, os contatos de prata impediram que isso ocorresse. Uma solução para este problema seria aplicar primeiramente a camada de solução semicondutor sobre o substrato uniforme, e após sua secagem depositar os contatos de metal. No caso do uso da pasta de prata é possível que o resultado não seja o esperado. Considerando que a pasta de prata é espessa e é aplicada utilizando uma pequena espátula, é possível que a aplicação da prata retirasse parte da camada de semicondutor depositada. Esta pode ser sugerida como uma futura possibilidade de experimentação neste tema.

Experimento 4: Caracterização do Valor das Correntes em Função da Largura do Canal

O objetivo deste experimento é caracterizar o valor das correntes obtidas em função da largura do canal. Considerando que a corrente depende linearmente da largura L do canal, de modo inversamente proporcional. A dependência linear da corrente em função da espessura do canal é mais uma evidência de que as correntes obtidas são realmente decorrentes do transporte de carga no cristal semicondutor formado. Neste experimento foi utilizada a amostra G08 (Figura 4.27) e

a Solução 2 descrita no Experimento 3. O experimento consiste em depositar a solução semicondutora sobre transistores semelhantes, de forma que só a largura de seus canais sejam diferentes, e comparar as correntes obtidas.

Um dos desafios do experimento foi implementar canais sob as mesmas condições de fabricação. A forma de aplicação da pasta de prata para os contatos não é precisa e pequenas variações nas suas dimensões já apresentam diferenças visíveis nas correntes medidas. Outra dificuldade foi a forma de aplicação do semicondutor. Como pudemos verificar no Experimento 2 e no Experimento 3, nem a forma de *drop coating* nem a do *spin coating* apresentaram grande homogeneidade. Para minimizar as diferenças de fabricação entre cada canal, a amostra foi feita de forma que todos os canais foram implementados em um mesmo substrato, e os canais seriam cobertos de solução semicondutor por meio do *drop coating*. Apesar de ter sua homogeneidade difícil de controlar, o *drop coating* foi escolhido para garantir que toda a área de cada canal fosse preenchida com solução e para que fosse possível obter correntes com valores maiores para comparação. Os valores de largura de canal medidos foram para larguras $L = 1\text{mm}$, $L = 2\text{mm}$, $L = 4\text{mm}$, $L = 7\text{mm}$, $L = 11\text{mm}$ e $L = 16\text{mm}$.

Foi depositada apenas uma camada de semicondutor e após aproximadamente 1 hora, para secagem da camada depositada, as correntes em cada canal foram medidas e foram obtidos os resultados expostos no gráfico da Figura 4.28. A tensão aplicada para a medição de todos os valores desta amostra foi de $V = 21\text{V}$.



Figura 4.27: Amostra G08

Resultados

Podemos verificar na Figura 4.28 que a corrente obtida diminui quando há o aumento da largura do canal obtido. Podemos verificar que há uma tendência inversamente proporcional, mas não é possível verificar uma dependência visivelmente linear. Há, porém, alguns motivos para que curva obtida não seja de forma exatamente linear. O principal deles consiste do processo de fabricação das amostras. Como o modo de aplicação dos contatos de pasta de prata envolve uma máscara, qualquer inconsistência micrométrica na largura ou comprimento do canal pode causar uma diferença perceptível na corrente. Outro fator influente para a não-linearidade da curva obtida é o método de deposição de *drop coating*, que acarreta camadas não homogêneas. A maior concentração de soluto em determinados pontos dos canais possui também grande influência sobre

as correntes resultantes. Um elemento presente que não foi percebido em outras amostras foi a formação de uma bolha de ar em um dos canais de $L = 2\text{mm}$. A corrente medida nesse canal foi aproximadamente metade da corrente medida nos outros canais de mesma largura.

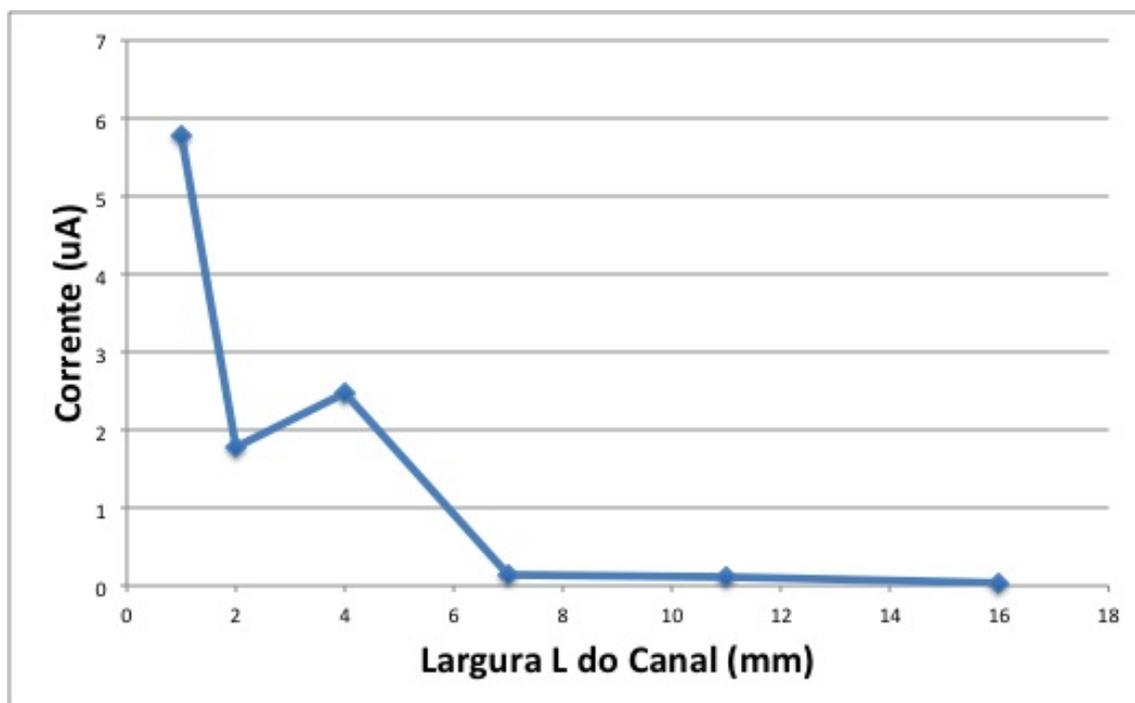


Figura 4.28: Gráfico de valores de Corrente de acordo com a Largura do Canal, com medição a uma tensão constante de $V = 21V$

Por meio deste experimento foi possível verificar a característica inversamente proporcional da corrente com relação à largura do canal. O experimento foi bastante útil para perceber a vulnerabilidade dos resultados com relação às condições de fabricação dos canais. Por possuírem característica micrométrica, qualquer pequena alteração nas dimensões ou condições de fabricação de um dispositivo têm consequências consideráveis para os resultados. Assim é difícil a reprodução de um experimento com as condições de fabricação existentes no laboratório atualmente. A deposição de metais por meio do uso de máscaras é evidentemente pouco precisa e devem ser exploradas soluções melhores para futuras investigações que envolvam a aplicação de metais na construção de dispositivos que envolvam grandezas micrométricas.

Experimento 5: Caracterização do Valor das Correntes em Função da Concentração da Solução Semicondutora

Neste experimento serão comparadas as correntes obtidas para a deposição de solução com três concentrações diferentes, por meio do *drop coating* e do *spin coating*. Intuitivamente sabemos que quanto maior a concentração da solução, maior será a quantidade de soluto depositado e maior será a corrente, devido ao maior número de portadoras de carga. Esta função da corrente foi demonstrada por [32] e será demonstrada nesse trabalho utilizando soluções dissolvidas a partir da Solução 2.

Serão utilizadas as amostras H03.1, H03.2, H04.1, H04.2, H05.1 e H05.2, com concentrações

de 15mg ml^{-1} , 10mg ml^{-1} e 5mg ml^{-1} ; para os métodos de deposição por *drop coating* e de *spin coating*. Na Figura 4.29 vemos um esquemático das amostras com suas respectivas características de deposição da solução semicondutora.

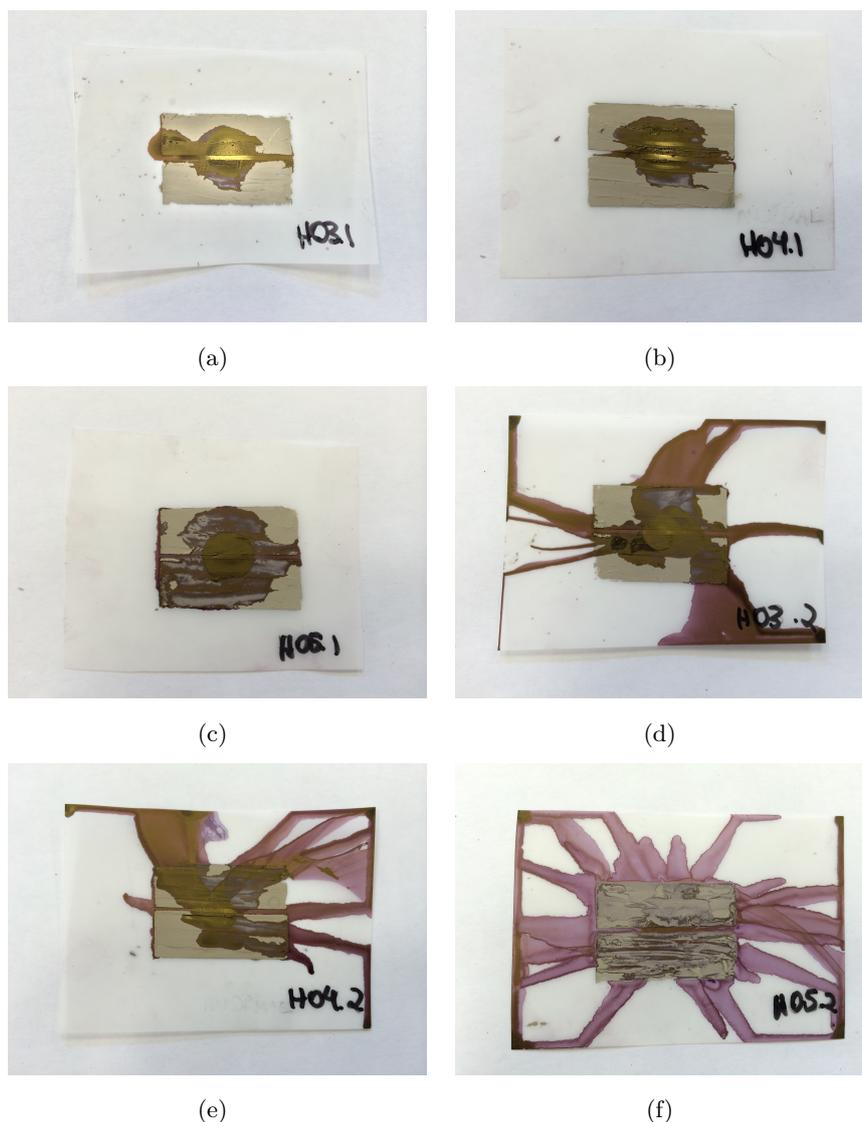


Figura 4.29: Amostras (a) H03.1: *drop coating*, 15mg ml^{-1} ; (b) H04.1: *drop coating*, 10mg ml^{-1} ; (c) H05.1: *drop coating*, 5mg ml^{-1} ; (d) H03.2: *spin coating*, 15mg ml^{-1} ; (e) H04.2: *spin coating*, 10mg ml^{-1} ; (f) H05.2: *spin coating*, 5mg ml^{-1} .

Para as deposições das amostras por meio de *drop coating* para as diferentes concentrações foram obtidos os resultados apresentados no gráfico da Figura 4.30 e para as deposições por meio de *spin coating* foram obtidos os resultados apresentados na Figura 4.31. Em ambas as amostras foram depositadas três camadas de material semicondutor e após um intervalo de aproximadamente 1 hora para a secagem e estabilização da corrente para as duas primeiras camadas e esperado duas horas para a secagem após a aplicação da terceira camada.

Podemos comparar nos gráficos acima os valores medidos para cada camada depositada nas amostras correspondentes aos três valores de concentrações correspondentes. Um outro parâme-

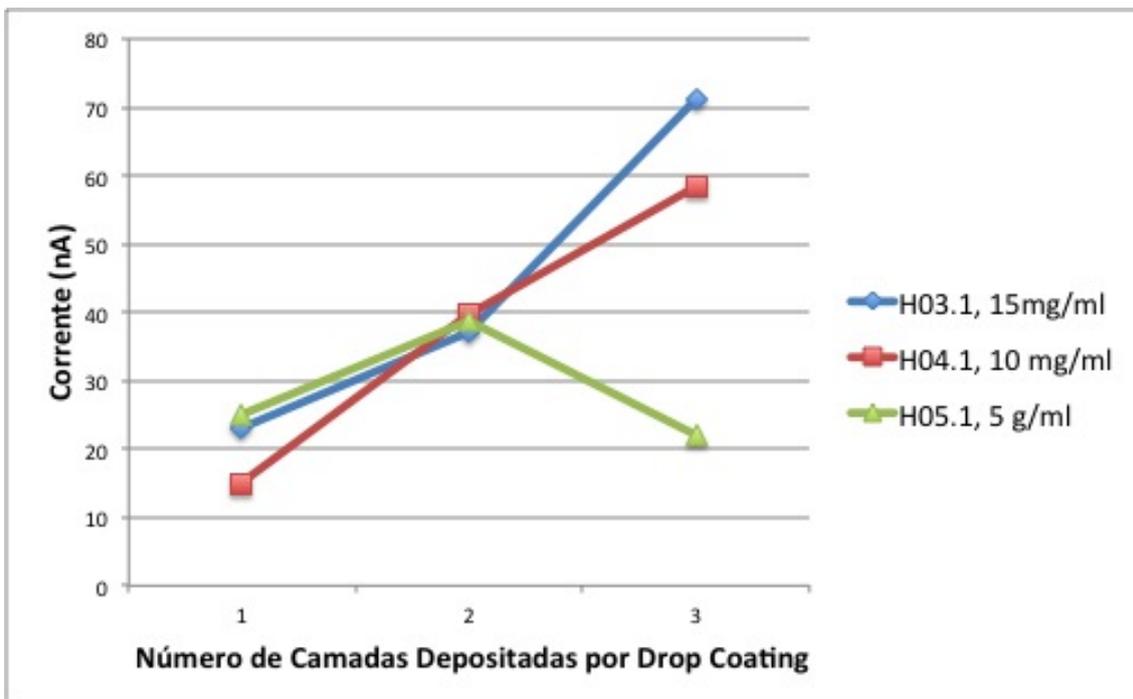


Figura 4.30: Gráfico de valores de Corrente para Deposições por *drop coating*, com medições realizadas a uma tensão constante de $V = 21V$

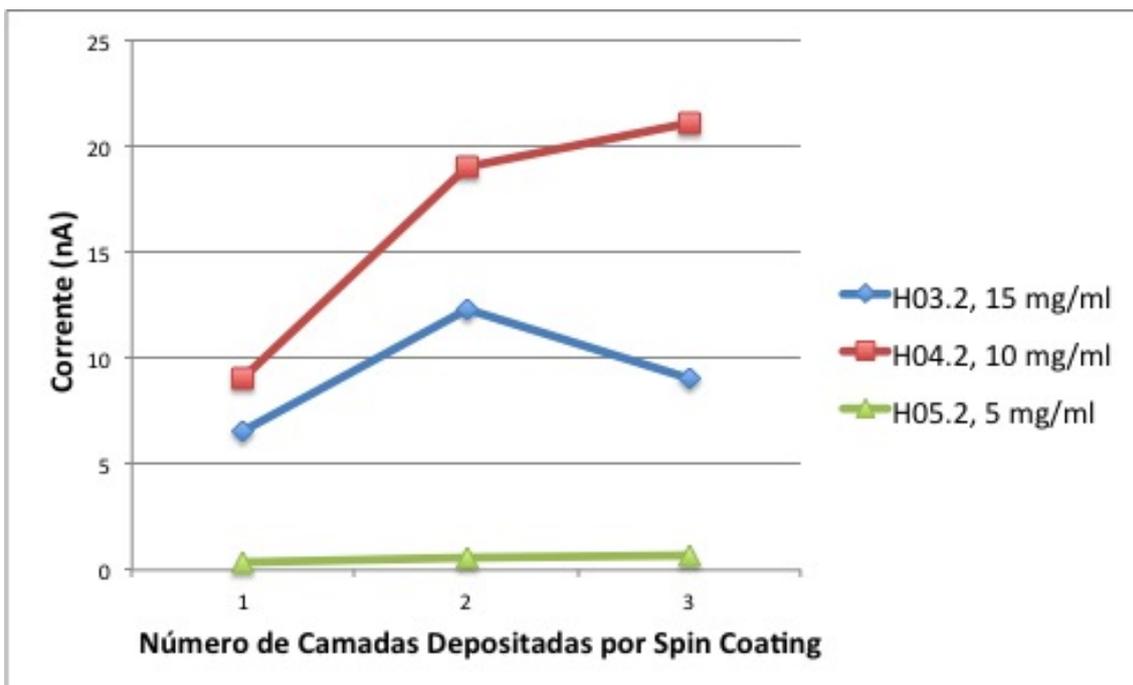


Figura 4.31: Gráfico de valores de Corrente para Deposições por *drop coating*, com medições realizadas a uma tensão constante de $V = 21V$

tro de interesse é a comparação das correntes obtidas em função das concentrações da solução depositada. É conhecido que as correntes obtidas para cada amostra têm uma relação linear com relação à concentração das soluções nelas depositadas. Devido ao seu maior tempo de secagem e

estabilização, foram comparadas as correntes medidas na terceira camada de cada amostra. Os gráficos das Figura 4.32 e 4.33 mostram essa relação.

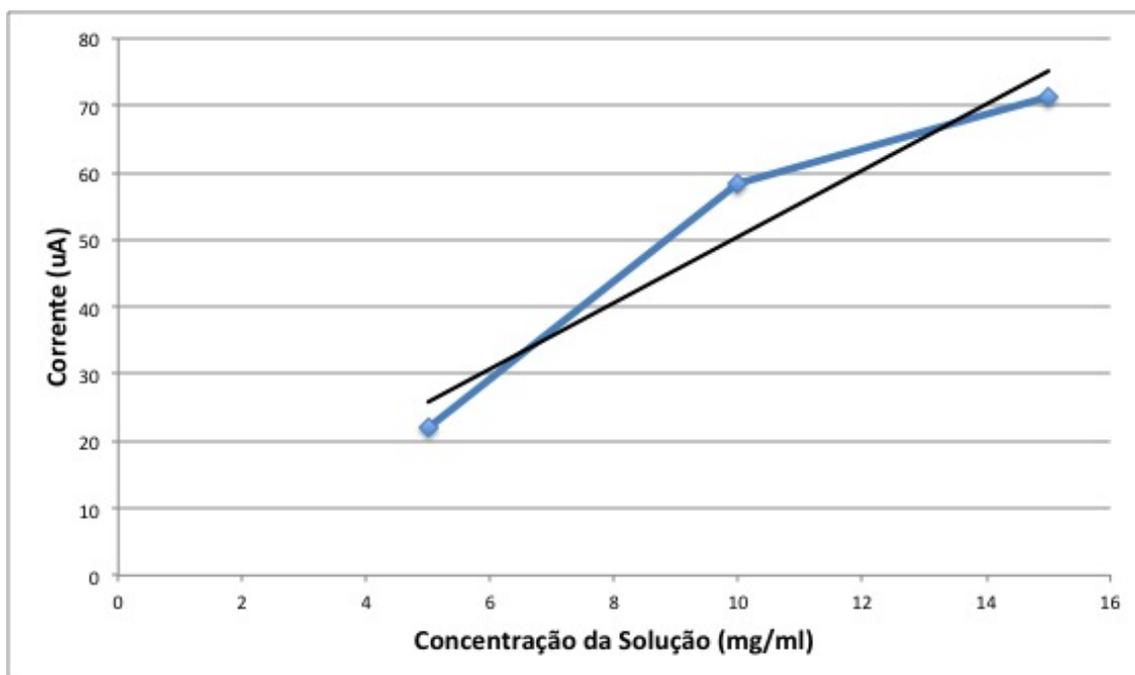


Figura 4.32: Gráfico de valores de Corrente em Função das Concentrações de Solução Depositadas por meio do *drop coating*

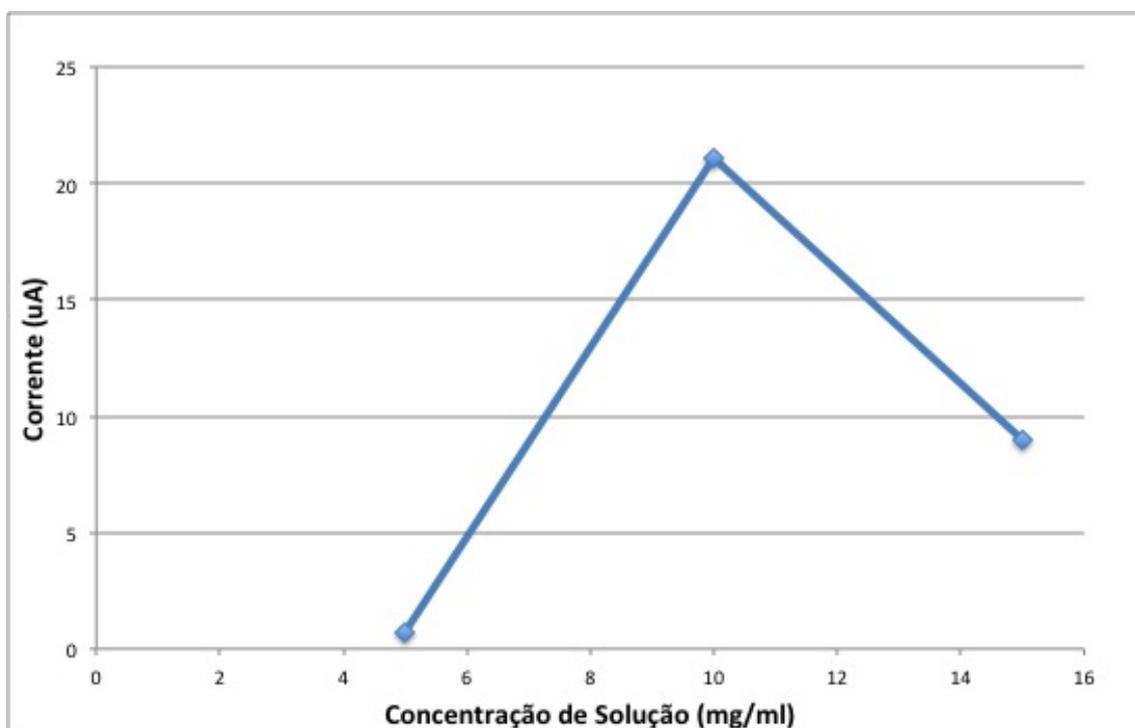


Figura 4.33: Gráfico de valores de Corrente em Função das Concentrações de Solução Depositadas por meio do *spin coating*

Resultados

Pela Figura 4.30 podemos verificar que os valores medidos para as duas primeiras camadas foram próximos com relação às três concentrações. Na última camada, porém, foi possível perceber claramente que as amostras com maior concentração alcançaram correntes maiores. Para o processo de *drop coating* isto era esperado, visto que os filmes com maior concentração têm maior quantidade de portadoras de cargas e assim, conduzem uma corrente maior. Alguns fatores porém podem ter afetado os resultados deste experimento. No caso das duas primeiras camadas depositadas não foi percebida uma diferença de corrente tão grande entre as amostras. Um possível motivo para isto é o fato de que não foi esperado tanto tempo para secagem antes de medir os valores das corrente; de modo que as correntes ainda mudariam de valores se fosse dado mais tempo para a secagem.

Na Figura 4.32, que mostra as correntes obtidas em função da concentração de solução depositada tem forma semelhante a um crescimento linear. Este resultado é coerente com o resultado esperado, de forma que as correntes obtidos variam linearmente com as concentrações de soluções utilizadas. Os pequenos desvios nos valores das correntes podem ser explicados por fatores como o tempo de secagem do semiconductor, como fora mencionado no parágrafo anterior e também o espalhamento da solução no canal. As amostras com concentração maior mostraram menor espalhamento da solução pelo canal quando estas foram depositadas sobre outras camadas. Há a possibilidade deste espalhamento ser menor devido ao atrito com as camadas já existentes. Esses fatores de limitação do método de deposição por *drop coating* devem ser levado em consideração ao analisar os resultados obtidos.

Na Figura 4.31 observamos que as maiores correntes para todas as camadas aconteceram para a solução de concentração de 10mg ml^{-1} para o caso do *spin coating*. As correntes de menores valores são para a solução de concentração de 5mg ml^{-1} e as correntes de valores intermediários são as de concentração 15mg ml^{-1} . Os resultados não foram exatamente os valores esperados, porém há alguns motivos possíveis para a obtenção destes resultados. Uma possível explicação para este comportamento é o fator viscosidade e peso da solução, que devem ser levados em consideração no processo de deposição por *spin coating*. Uma sugestão de causa para a corrente menor observada na amostra H03.2 pode ser o menor espalhamento do soluto por conta do maior peso do líquido. No caso da amostra H05.2, era esperado que ela apresentasse as menores correntes, dado que possui a menor concentração. Mas outro fator que pode ter colaborado para a corrente muito menor é sua característica de baixa viscosidade. O fato de possuir consistência muito mais líquida que as outras soluções pode ter facilitado o processo de centrifugação do material, causando uma diminuição na corrente. Apenas por este experimento podemos concluir que a concentração que fornece correntes maiores por meio do processo de deposição de *spin coating* é a concentração de 10mg ml^{-1} . Para obter resultados mais confiáveis e definitivos com relação às concentrações que fornecem correntes maiores é necessário repetir o experimento para um número de amostras considerável e obter resultados coerentes.

Neste experimento pudemos perceber que há uma relação entre as concentrações de solução utilizadas nas deposições, mesmo que esta não seja linear para ambos os casos de métodos de de-

posição. No caso da deposição por *drop coating* pudemos perceber essa relação linear nitidamente, enquanto no caso da deposição por *spin coating* essa relação se mostrou diferente da esperada. Uma característica que podemos perceber nas amostras são a coloração adquirida cada amostra. Tanto no caso das amostras depositados por *drop coating* quanto para as amostras depositadas por *spin coating* foi possível perceber uma coloração mais forte da cor dourada nas amostras de maior concentração, uma indicação do seu maior caráter condutor. Nas amostras de menor concentração foi possível perceber uma coloração violeta, com menos traços de cor dourada. Comparando-se também as amostras de *drop coating* e de *spin coating* para todas as concentrações temos que as amostras depositadas por *drop coating* possuem cor mais escura, indicando que possuem maior espessura.

Uma observação que deve ser feita também nesse experimento é a comparação da coloração das amostras produzidas neste experimento com as amostras produzidas nos Experimentos 1 e 2, onde foi utilizada uma concentração estimada de 25mg ml^{-1} . As amostras depositadas com esta solução apresentaram uma cor mais próxima do violeta, sem qualquer traço de dourado, como foi percebido com a solução nova de 15mg ml^{-1} (também utilizada par obter as colunes com outras concentrações). As amostras dos Experimentos 1 e 2 possuem aparência mais próxima à aparência da amostra H05.2, que possui concentração de apenas 5mg ml^{-1} . Esse fator também nos leva a pensar que a concentração da Solução 1 não é realmente essa, e sim uma concentração muito mais baixa.

Experimento 6: Caracterização do Valor das Correntes em Função da Temperatura

Uma característica importante a ser verificada no comportamento dos semicondutores é sua reação a diferentes temperaturas. Neste experimento foi usada a amostra G03 para medir a variação de sua condutância de acordo com sua temperatura. Essa amostra foi escolhida por possuir uma corrente não tão alta, de forma que sua corrente pudesse aumentar sem ultrapassar o valor limite de medição de corrente do *source meter* (limite de $105\mu\text{A}$). A amostra foi obtida por meio da deposição da Solução 2, cuja preparação foi descrita no Experimento 3. A solução semiconductor foi depositada por meio de *drop coating* e foi depositada apenas uma camada.

O experimento foi realizado de forma a variar a temperatura da amostra para uma temperatura mais alta que a temperatura ambiente, e logo após aplicar uma temperatura mais baixa do que a temperatura ambiente. Para aquecer a amostra, foi utilizada uma pequena chapa de ferro (Figura 4.34(a)), que foi colocada no forno a 50°C por aproximadamente 15 minutos. Após retirar a chapa metálica do forno ela foi colocada embaixo da amostra G03, e acima de uma toalha de papel, e colocada na bancada de medição. A toalha de papel foi colocada embaixo da placa de metal para que o calor da placa seja perdido mais devagar. Um esquemático da montagem e foto podem ser vistos nas Figuras 4.34(b)(c) e 4.35. Se a chapa fosse depositada sobre o contato diretamente, ele esfriaria rapidamente, visto que o material da bancada tem alta condutividade térmica. Com as camadas de papel e ar o processo de esfriamento da chapa é mais devagar, de forma que é mais fácil observar sua variação ao longo do tempo. Os valores de correntes medidas quando a chapa quente foi colocada sob a amostra são mostradas em função do tempo no gráfico

da Figura 4.36. As medidas foram realizadas utilizando o *source meter* Keithley, com a aplicação de uma tensão constante de $V = 21V$.

Para medir as correntes da amostra para temperaturas mais baixas que as temperaturas ambiente a mesma chapa usada anteriormente foi colocada por aproximadamente 15 minutos no freezer. Ela foi colocada abaixo da amostra e acima da toalha de papel, pelo mesmo motivo explicado anteriormente. No gráfico da Figura 4.37 podemos verificar os valores de correntes para temperaturas mais baixas.

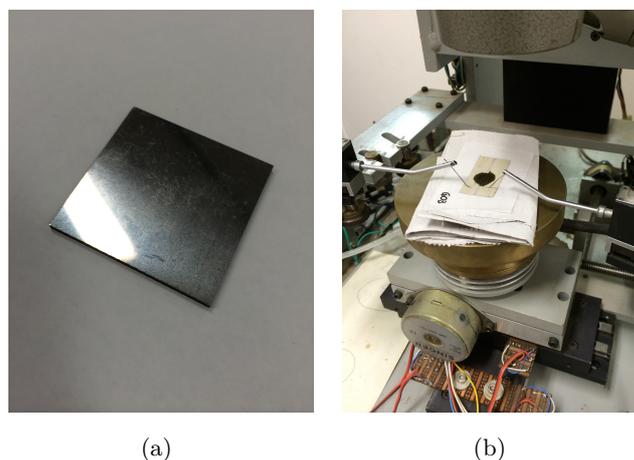


Figura 4.34: Amostras (a) Chapa de ferro; (b) Montagem de sistema para alterar temperatura da amostra;.

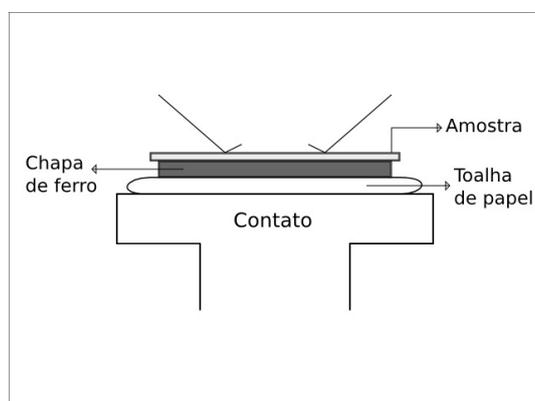


Figura 4.35: Esquemático do sistema usado para mudar a temperatura da amostra.

Resultados

Pudemos verificar nas Figuras 4.36 e 4.37 os resultados obtidos para a aplicação de temperaturas mais altas e temperaturas mais baixas, respectivamente. O comportamento do transporte de carga em materiais semicondutores com relação à temperatura não possui um modelo de explicação definido e pode variar dependendo do material utilizado. Neste trabalho apenas sugerimos alguns mecanismos que podem ser influenciados por tal mudança de temperatura. No caso dos resultados da Figura 4.36 podemos visualizar que quase imediatamente ao aplicar a amostra na placa quente obtivemos uma corrente maior ($10\mu A$) com relação à corrente inicial ($6\mu A$). Uma

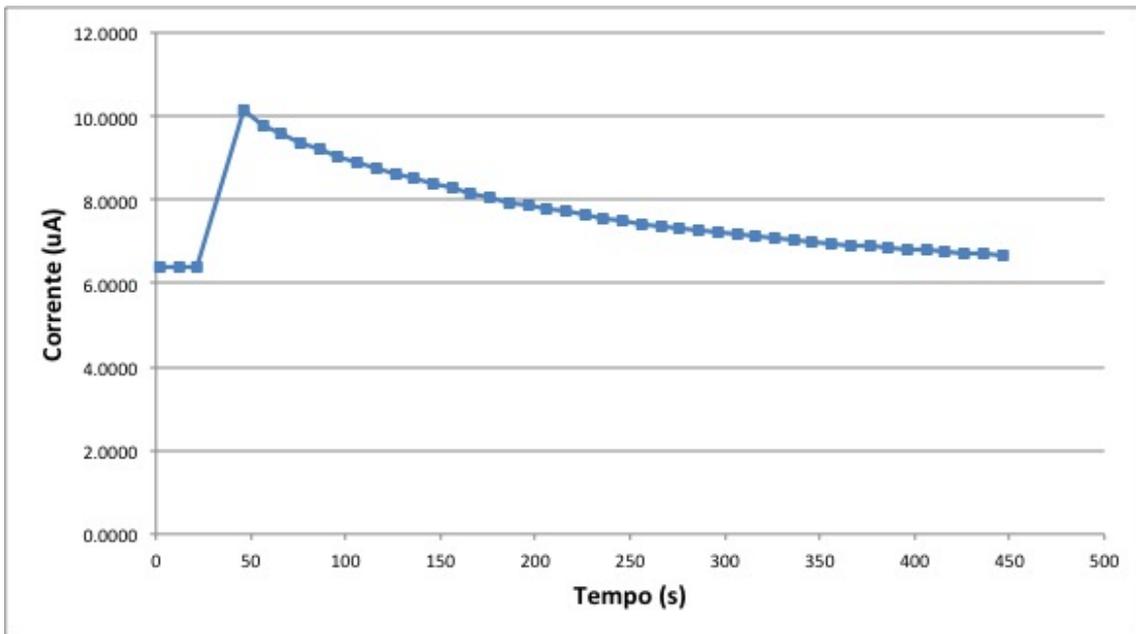


Figura 4.36: Gráfico de valores de Corrente em Função do Tempo quando há a aplicação de uma Temperatura mais alta sobre a Amostra

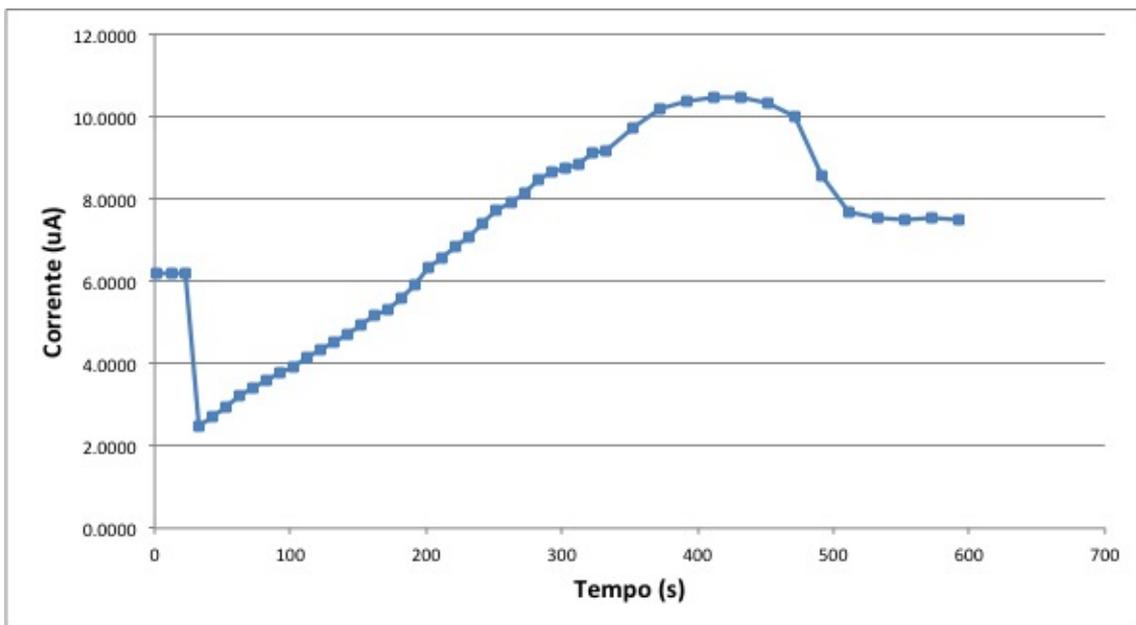


Figura 4.37: Gráfico de valores de Corrente em Função do Tempo quando há a aplicação de uma Temperatura mais baixa sobre a Amostra

possível explicação para este comportamento é a injeção de cargas do contato para o material semiconductor, que tende a ser maior a maiores temperaturas. O contato metálico, ao injetar uma quantidade maior de cargas na amostra, fornece portadoras de carga ao semiconductor e assim a corrente aumenta substancialmente. Após esse momento há diversos fatores que podem ser influentes, porém não é possível verificar sua ação tão evidentemente devido à queda da temperatura

na amostra. Um fator que pode influenciar a corrente na amostra é o fenômeno de *scattering* nos contatos condutores e no material semiconductor: ao aumentar a temperatura das amostras, a movimentação atômica do material aumenta e assim, a probabilidade de choque com elétrons é maior, fazendo com que sua corrente diminua. Apesar de este fenômeno ser observado em ambos os materiais, é possível que aconteçam em um intervalo de tempo de ordem de grandeza diferente. Uma outra característica relacionada à corrente no semiconductor é com relação ao *hopping*: este pode também ser mudado devido à mudança de temperatura. Ao aumentar a temperatura, é possível que as cargas se transportem mais facilmente entre as moléculas do material. A mudança do valor do *bandgap* devido ao aumento da temperatura é um fator que pode ser influente também no processo de condução de corrente no semiconductor. É provável que fenômenos como as mudanças no *bandgap* ou processo de *hopping* não ocorram neste experimento, visto que o aumento da temperatura não é tão grande. Todos estes fatores podem ser considerados como possíveis explicações para as mudanças de correntes na amostra, porém não é possível determinar o que ocorre exatamente nesse experimento devido à falta de mecanismos de medições e experimentos específicos para a determinação de influência de cada parâmetro. Um fator que seria importante para a realização deste experimento é um mecanismo para manter a temperatura da amostra constante. Como a chapa quente depositada sob a amostra está sujeita às variações de temperatura do ambiente, não é possível manter ela a uma temperatura constante. É possível que o efeito de queda da corrente devido à queda da temperatura da amostra seja devido à diminuição de injeção de carga; de modo que não seja possível observar o efeito da mudança de outros parâmetros sobre a corrente.

No gráfico da Figura 4.37 podemos verificar um comportamento semelhante quando a placa é esfriada. Quando a amostra é depositada sobre uma chapa de metal fria, sua corrente desce quase instantaneamente também. Com o aumento da temperatura devido à condução de calor da placa podemos observar que há um aumento gradual da temperatura. Este aumento leva a corrente a um valor maior que o original (aproximadamente $6\mu A$) e depois decresce novamente, até estabilizar em um valor próximo de $7\mu A$. No primeiro momento, a transição instantânea para um valor de corrente menor, podemos sugerir uma associação disso com a diminuição na injeção de cargas no material semiconductor devido à diminuição na temperatura. Os outros parâmetros que podem ser influenciados pela mudança de temperatura são os já descritos na parágrafo anterior, visto que o comportamento da corrente é semelhante ao experimento com a chapa quente. Há, porém, uma característica diferente entre as duas curvas. No caso do experimento para a chapa fria a corrente alcança um valor de corrente maior que o valor inicial antes de voltar à corrente inicial do experimento. Este fenômeno pode ser relativo a diferentes constantes de tempo para os efeitos alcançados sobre a amostra. É possível que tenha acontecido alguma mudança no comportamento da amostra que tenha perdurado por um intervalo de tempo maior e este resultou no alcance de uma corrente maior que a original.

Outro fator que deve ser levado em consideração são as constantes de tempo de cada fenômeno. É possível que alguns fenômenos resultantes da variação de temperatura tenham uma constante de tempo maior e demorem um pouco mais para acontecer ou para cessarem, e alguns fenômenos com uma constante de tempo menor (como pode ser observado no degrau inicial em cada amostra).

Este experimento apresentou resultado bastante interessante, e que pode ser explorado mais a fundo com mecanismos que permitam um maior controle sobre a temperatura da amostra. Este mesmo comportamento no valor da corrente foi verificado para cinco amostras diferentes e é bastante possível de repeti-lo em possíveis futuros trabalhos.

Experimento 7: Caracterização do Valor das Correntes em Função da Velocidade de Deposição por *spin coating*

Por meio de alguns experimentos descritos neste trabalho, tais como o Experimento 2, 2 e 4, vimos que as amostras depositadas pelo método de *spin coating* tiveram valores de correntes mais baixas se comparadas aos valores de correntes medidos para amostras depositadas por meio de *drop coating*. Em diversos estudos [25] são descritos como a velocidade do processo de *spin coating* influencia no resultados dos filmes obtidos. Há diversas formas de programar a velocidade a que uma amostra será rotacionada em um programa de *spin coating*. É possível realizar uma deposição com aumento ou diminuição gradual de velocidades, em um grande número de etapas se necessário. Neste trabalho, porém, serão testadas apenas três programas, com valores constantes de velocidades para identificar superficialmente o comportamento da amostra de acordo com a velocidade depositada. O objetivo deste experimento é fornecer algumas orientações iniciais para a exploração mais profunda em possíveis futuros trabalhos que tenham como meta otimizar a deposição de uma solução semicondutora.

Neste experimento foram usadas as amostras H06.1, H06.2 e H06.3, aonde foram aplicadas camadas de solução semicondutora com as velocidades de 100, 500 e 800 rpm, respectivamente. Foram aplicadas três camadas sobre cada amostra, com um intervalo de aproximadamente 1 hora para secagem da camada. Foi aplicada apenas uma gota para cada camada utilizando o contagotas. Na Figura 4.39, verificamos as correntes medidas para cada camada depositada das três amostras. Foi plotado também um gráfico (Figura 4.40) mostrando os valores das correntes em função das velocidades aplicadas sobre a solução durante sua respectiva deposição. Para todas as medidas realizadas neste experimento foi utilizada uma tensão constante de $V = 21V$.

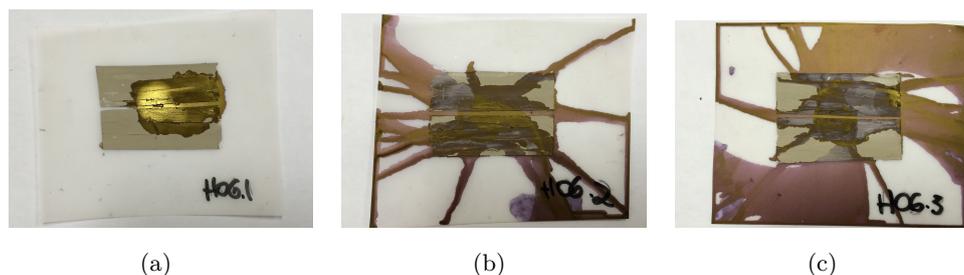


Figura 4.38: Amostras (a) H06.1: Velocidade a 100 rpm,; (b) H06.2: Velocidade a 500 rpm; (c) H06.3: Velocidade a 800 rpm.

Resultados

Nas Figuras 4.39 e 4.40 verificamos os resultados obtidos neste experimento. Na Figura 4.39 verificamos os valores das correntes medidas em função do número de camadas depositados para cada amostra. Podemos verificar que não houve onde variação nas correntes de uma mesma amos-

tra quando foram depositadas novas camadas sobre ela. Porém, podemos observar que as correntes obtidas para a amostra correspondente à velocidade de 100 rpm foram significativamente maiores, com uma ordem de grandeza aproximadamente dez vezes maior que as correntes das outras amostras. E podemos visualizar também que as correntes das amostras equivalente às velocidades de 500 e 800 rpm foram bastante próximas. O fato de a amostra com deposição a uma velocidade de 100 rpm (H06.1) ter corrente maior era razoavelmente esperado. Por possuir uma velocidade de rotação menor, há uma força centrífuga menor, que não causa tanto material a ser descartado. Podemos observar na Figura 4.38(a) que muito pouco da solução depositada ultrapassou os limites do canal semicondutor e sua aparência é de uma camada com maior tonalidade dourada, característica de que há um filme mais espesso depositado nesta amostra. No caso das amostras H06.2 e H06.3 verificamos que suas correntes tiveram valores menores pois mais solução é descartada por conta da força centrífuga aplicada à amostra. Isso pode ser verificado pela Figura 4.38(b)(c), que mostra uma grande quantidade de solução na região externa aos contatos e uma cor mais próxima do lilás, indicando que há menos material depositado nesta região.

Na Figura 4.40 podemos verificar mais claramente a variação da corrente em função da velocidade. Pode ser percebido, como esperado, que o valor da corrente da amostra H06.1 fosse o maior valor. Porém, fato de os valores de corrente para as amostras H06.2 e H06.3 serem razoavelmente próximos apesar da diferença na velocidade é um fenômeno um pouco inesperado neste experimento. É possível que a partir de determinadas velocidades, ou que para um intervalo de valores de velocidades, os valores das não tenham tanta influência quanto teriam valores de velocidades menores. Desta forma, verificamos que para obter valores de correntes maiores pelo método do *spin coating* é necessário aplicar um valor de velocidade menor do que 500 rpm. Por outro lado, não pode ser aplicada uma velocidade menor do que 100 rpm. Como pudemos observar na Figura 4.38(a), a velocidade de 100 rpm não foi suficiente para espalhar o semicondutor por todo o material, fazendo com que sua corrente não fosse tão grande quanto a que poderia ter sido alcançada se todo o canal tivesse sido preenchido.

Experimento 8: Comparação de Valores de Correntes obtidas com e sem a aplicação de Campo Elétrico durante o processo de *Drop Coating*

O objetivo deste experimento é determinar se a aplicação de um campo elétrico durante a deposição por meio de *drop coating* produz alguma diferença significativa nos valores das correntes obtidas como resultado. Há diversos estudos que caracterizam a otimização do processo fabricação de dispositivos com materiais orgânicos por meio da aplicação de campos magnéticos [44] e elétricos [45, 46]. Apesar de a aplicação de campos elétricos desses estudos serem em uma direção diferente da que será aplicado o campo elétrico neste experimento, é possível que este campo também tenha influência sobre o desempenho do cristal semicondutor formado.

Neste experimento foi utilizada apenas uma amostra, a amostra I0, que contém os canais I01, I02, I03 e I04 (Figura 4.41). Todos os canais foram fabricados sobre o mesmo substrato, de forma que as características de fabricação de todos eles fosse o mais próxima possível. Sobre o canal I01 foi aplicada uma tensão de 21V, utilizando o *Source meter*, e depositada uma gota da Solução semicondutora 2, com descrição do processo de fabricação descrito no Experimento 3. Foi esperado

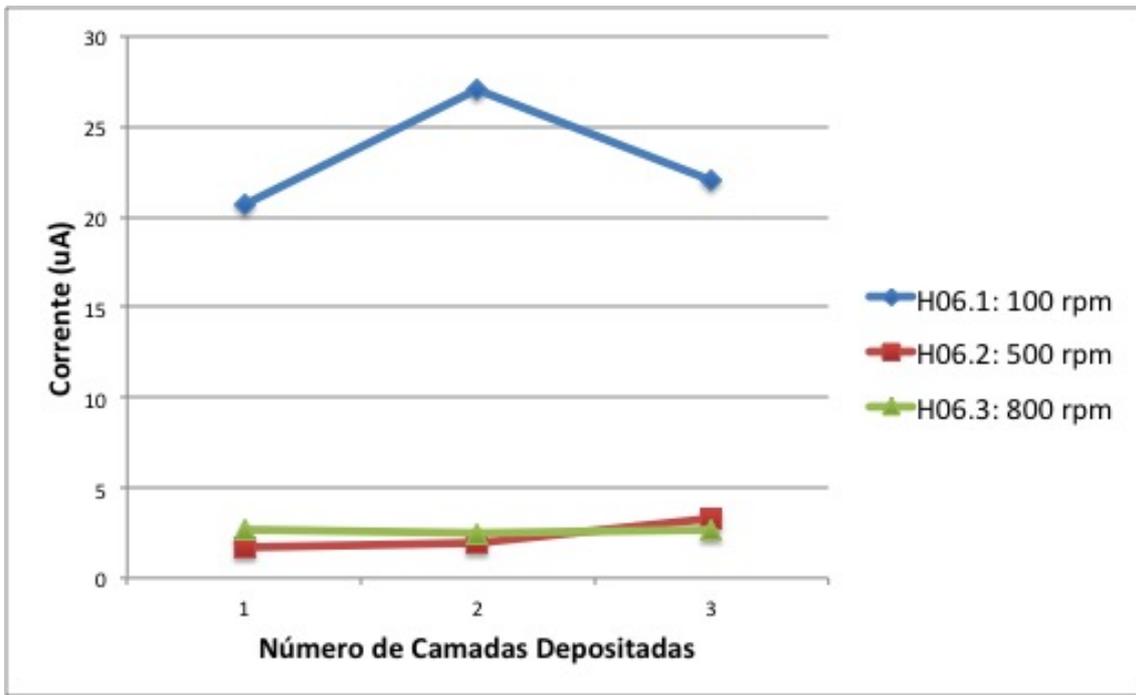


Figura 4.39: Gráfico de valores de Corrente em Função das Camadas de Solução Aplicadas por *spin coating*

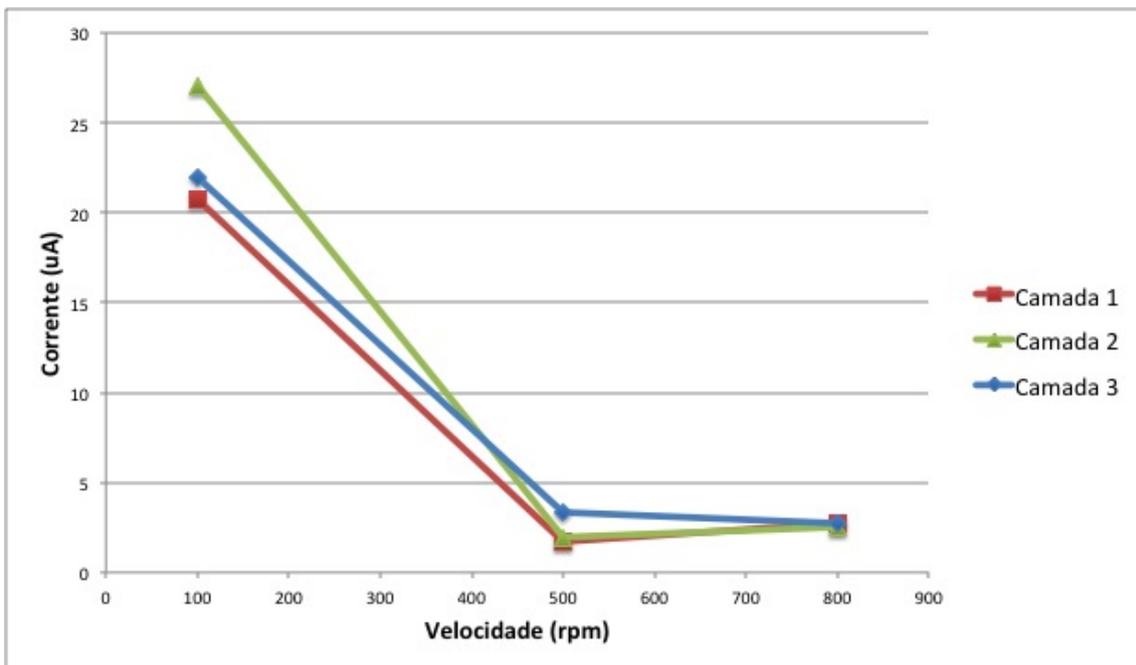


Figura 4.40: Gráfico de valores de Corrente em Função das Velocidades de Aplicação de Solução por *spin coating*

até que a corrente se estabilizasse para registrar seu valor. Após essa deposição, a amostra foi retirada da bancada de medição e foram aplicadas gotas de solução semicondutora sobre os canais I02, I03 e I04. Na Tabela 4.8 podemos verificar os valores resultantes para as correntes medidas

Canal	Corrente (μA)
I01	7,85
I02	5,89
I03	3,11
I04	3,48

Tabela 4.8: Valores de Corrente Medidos para a Amostra I0

em cada canal, para uma tensão constante de $V = 21\text{V}$.

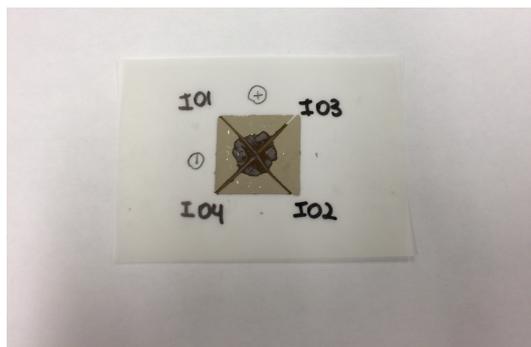


Figura 4.41: Amostra I0, com os canais I01, I02, I03 e I04

Resultados

Na Tabela 4.8 podemos verificar os valores de correntes obtidos para canal semicondutor da amostra I0. Pela Figura 4.41, podemos verificar que os canais I01 I02 possuem o mesmo comprimento L do canal entre si, assim como os canais I03 e I04 possuem o mesmo comprimento também. Para checar que as correntes obtidas por canais semelhantes são bastante próximas, foram medidas as correntes no canal I03 e I04, de forma que foram encontrados valores de correntes muito próximos: $3,11\mu\text{A}$ para I03 e $3,48\mu\text{A}$ para I04. Desta forma esperaríamos que os valores das correntes nas amostras I01 e I02 fossem muito próximos se ambas fossem depositadas sob as mesmas condições. Após a deposição da solução na amostra I01 sob a aplicação de um campo elétrico, e da solução sobre amostra I02, verificamos valores diferentes para as correntes. Verificamos na amostra I01 uma corrente maior em aproximadamente $2\mu\text{A}$, um valor significativo para a ordem de grandeza da corrente com que estamos lidando.

Uma possível explicação para esta diferença na corrente obtida é um possível alinhamento das lamelas do material semicondutor devido ao campo elétrico aplicado sobre a amostra. É possível que a solução semicondutora, ao ser aplicada sobre o substrato, tenha suas lamelas ordenadas, de certa forma, aleatória. Ao aplicar um campo elétrico durante o processo de secagem, é possível que as partículas do material semicondutor sofram influência do campo elétrico e assim se alinhem de forma paralela ao campo, de forma a favorecer a condução de corrente elétrica. Esta é apenas uma explicação sugerida para a diferença de corrente observada. Para obter resultados mais concretos e maiores detalhes acerca da caracterização da corrente utilizando campos elétricos é necessário realizar novas medições; de preferência com equipamento de medição mais precisos e amostras

mais padronizadas, para facilitar a comparação de resultados.

Experimento 9: Deposição de Camada dielétrico de Poliestireno sobre uma Amostra de material Semicondutor

Como foi descrito no capítulo referente ao dielétrico neste trabalho, foi explorada a possibilidade de utilizar o poliestireno como o material isolante na fabricação do dispositivo. Neste experimento foi depositada uma camada de isolante poliestireno sobre uma camada de material semicondutor P3HT. A amostra utilizada aqui foi a amostra G07, Figura 4.42.



Figura 4.42: Amostra G07

O material semicondutor foi depositado sobre um substrato de poliéster. A solução semicondutora consiste em uma solução de P3HT dissolvida em tolueno, de concentração 15mg ml^{-1} (Solução 2). A solução dielétrico consiste em uma solução de poliestireno também dissolvido em tolueno, cuja concentração é de 20mg ml^{-1} . O experimento consistiu em apenas depositar uma gota da solução de poliestireno sobre o cristal de material semicondutor, que já se apresentava seco.

Resultados

O resultado obtido aqui foi a dissolução da camada já existente do material semicondutor pela solução de poliestireno depositada. Levando em consideração que o P3HT é solúvel em tolueno, parte de sua camada foi dissolvida pelo tolueno existente na solução de poliestireno. Isso pode ser verificado na Figura 4.42, em que a camada de semicondutor apresenta parte dela dissolvida, com coloração lilás ao seu redor. Este experimento permite concluir que não é possível usar o tolueno como solvente para ambos os materiais, visto que um irá dissolver a camada do outro já depositada, independente da ordem de deposição. Uma possível solução que pode ser explorada é explorar o uso de um solvente que dissolva apenas um dos materiais. Desta forma ao depositar uma camada de material sobre a outra, não haverá a dissolução de uma camada já existente. Se isto for realizado é grande a possibilidade de que este pode ser um método utilizado para a fabricação de um transistor orgânico em um trabalho futuro.

Experimento 10: Medidas de Possível Degradação de Material Semicondutor

Um parâmetro importante quanto à caracterização de dispositivos orgânicos é seu tempo de degradação. Foi documentado degradação de dispositivos orgânicos em condições ambientes em trabalhos anteriores [42, 14]. Neste experimento foram utilizadas as amostras E04 (Figura 4.43(a))

e E05 (Figura 4.43(b)) para medir a possível degradação do material semiconductor ao longo do tempo.

A solução de P3HT utilizada aqui foi produzida a partir da solução de alta concentração descrita no Experimento 1, que não possui muitos detalhes a respeito de sua origem. A concentração estimada é de aproximadamente 25mg ml^{-1} . A amostra E04 foi obtida a partir de contatos de prata aplicados manualmente sobre um substrato de poliéster e uma camada de material semiconductor depositado por *spin coating* e uma camada de material depositada por *drop coating*. A amostra E05 teve duas camadas de material semiconductor depositado por meio de *spin coating*. Após as deposições do material sobre as duas amostras estas foram armazenadas em uma caixa plástica dentro do laboratório. Foram realizadas então medições para as correntes em diferentes intervalos de tempo. No gráfico da Figura 4.44 podemos verificar os resultados para as correntes medidas.



Figura 4.43: Amostras (a) Amostra E04; (b) Amostra E05

Resultados

A partir dos resultados obtidos no gráfico da Figura 4.44 pudemos observar que há uma relação aproximadamente linear de degradação do material. Nas primeiras medições nos valores de correntes em ambas as amostras podemos verificar que há um aumento no valor da corrente. Isso pode ter ocorrido devido ao processo de secagem ainda em andamento, visto que essas medições foram realizadas minutos após a deposição do material semiconductor. Após as duas primeiras medições de E04 e três primeiras medições de E05 podemos verificar que a corrente decresce de forma aparentemente linear para ambas amostras. Essas medições foram realizadas ao longo de um período de aproximadamente dez dias, um período de tempo razoavelmente extenso; e a uma tensão constante de $V = 21V$.

Por meio deste experimento pudemos verificar que há uma degradação do material semiconductor, que é caracterizada por uma variação na corrente de forma aproximadamente linear. Com relação ao tema de degradação do material semiconductor é possível realizar diversos experimentos no futuro. Alguns experimentos propostos durante a realização deste trabalho, mas que não puderam ser implementados consistiam na caracterização da degradação do material em diferentes situações de ambientais, tais como a amostra ser armazenada no vácuo ou no forno. Estas caracterizações podem ser sugestões para possíveis trabalhos no futuro.

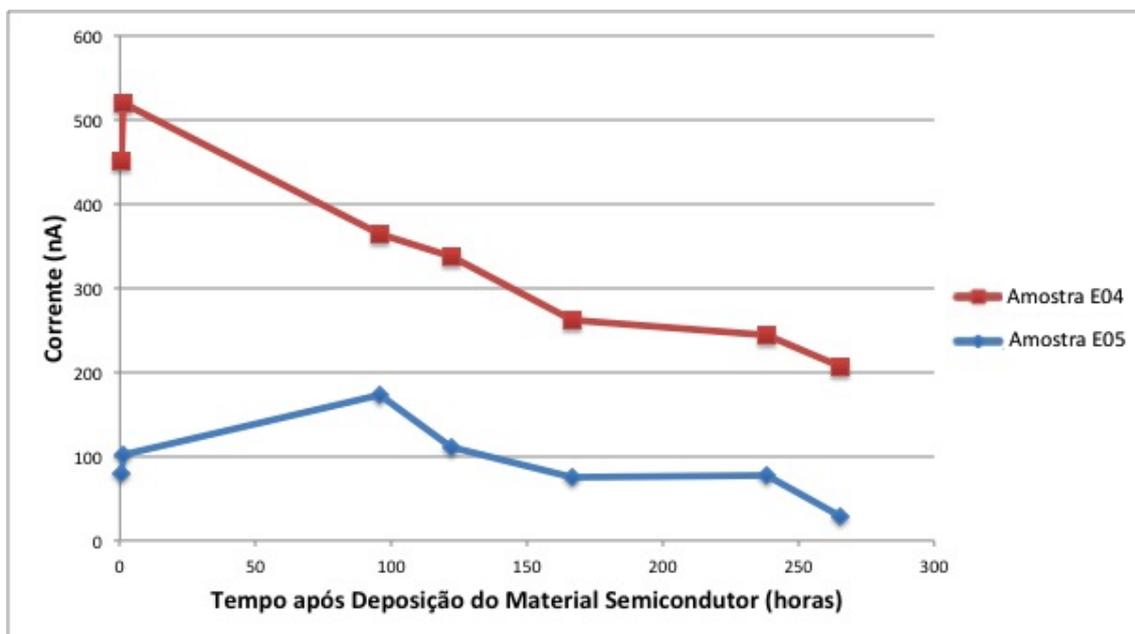


Figura 4.44: Gráfico de valores de Corrente em Função do tempo após a deposição do material

Amostras Com Comportamento Anômalo

Durante a realização dos experimentos para este trabalho foram produzidas algumas amostras com comportamentos diferentes daqueles esperados. Até o momento todas as amostras descritas neste trabalho apresentaram um comportamento relativamente conhecido: após a secagem da solução semicondutor depositada, apresentavam uma estabilidade no valor da corrente. Foram apresentadas algumas variações na corrente com relação ao tempo, fruto da secagem ou possível deterioração do material. As amostras descritas nesta seção, porém, apresentam um comportamento de corrente que varia constantemente.

Ao medir uma das amostras (G02, Figura 4.45(a)) foi identificado que o valor de sua corrente aumentava constantemente, chegando a subir de $150nA$ até $300nA$ sem apresentar qualquer estabilização, mesmo aparentando estar seca. Ao inverter a polaridade da tensão para checar seu comportamento, percebeu-se que sua corrente passou a decair até certo ponto de saturação em $170nA$. Ao retornar à polarização positiva da tensão novamente, o valor da corrente passou a subir novamente, alcançando $250nA$ e continuava a subir. Após a realização de algumas inversões de polarização de tensão aplicadas sobre esta amostra temos que ela chegou a alcançar um valor mínimo de corrente de $20nA$, porém não alcançou um valor máximo de corrente, e continuou subindo indefinidamente.

Não há uma explicação certa para esse fenômeno, nem um motivo certo para isto ter acontecido. Porém é possível associar o comportamento do componente ao comportamento de um memristor. O memristor consiste de um componente teórico, que complementaria os outros três componentes eletrônicos: o resistor, capacitor e indutor. Ele possui resistência variável, que depende do histórico de suas correntes. Dessa forma ele funcionaria como se tivesse uma memória com relação às suas resistências anteriores. E quando fosse desligado, seu estado seria armazenado;

ao ser ligado novamente ele continuaria mudando sua resistência como o estava fazendo antes de ser desligado [34]. Até o presente momento há alguns estudos com tentativas de fabricação desses dispositivos, que envolvem essencialmente estruturas de filmes nanométricos [47, 48].

Os dispositivos produzidos aqui possuíam as mesmas características de variação de resistência (que foram verificados na forma de variação de corrente) de um memristor. O comportamento quando desligado foi, porém, um pouco diferente. Ao desligarmos o circuito alimentador das nossas amostras e ao o ligarmos de novo vimos que a corrente medida foi um pouco menor que a corrente medida antes de desligar o circuito, ao invés de se manter constante. Neste ponto os dispositivos se diferem do comportamento teórico de um memristor. Durante os experimentos realizados os foram produzidos acidentalmente as amostras G02, F07 e F08, que podem ser visualizadas na Figura 4.45.



Figura 4.45: (a) Amostra G02; (b) Amostra F07; (c) Amostra F08

Não é conhecida a causa para o comportamento anômalo destas amostras. Uma suposição é que houvesse alguma contaminação da solução semicondutora depositada. Antes da deposição da solução semicondutora sobre o canal da amostra G02 foi percebida uma pequena gota branca dentro do vidro que continha o material semicondutor. Esse material pode ter surgido quando o vidro com a solução virou dentro do ultrassom. Após a verificação do comportamento anormal da amostra a solução foi descartada e foi produzida uma nova solução para prosseguir com os experimentos. Uma outra possibilidade é a contaminação do material semicondutor devido ao acoplamento de borracha no conta-gotas de vidro utilizado para depositar a solução. Durante algumas deposições das amostras F06, F07 e F08, ao depositar o material o conta-gotas foi virado de cabeça para baixo, podendo ter sido contaminado por sujeiras e outros resíduos presentes no módulo de borracha (vide Figura 4.46). Para testar tal hipótese, a solução semicondutora foi contaminada propositalmente, porém não foi verificado o resultado de memristor esperado. Outra hipótese de contaminação foi a contaminação do substrato por pó de pasta de prata remanescente no substrato quando foi retirada a máscara usada para fazer os contatos. Ao retirar os contatos de pasta de prata com máscaras de fita crepe para determinar suas dimensões, foi verificada a presença de pó de pasta de prata seca. Antes de utilizar os substratos, estes foram limpos com jato de ar comprimido para retirar este pó. Porém foi considerada a possibilidade de não ter acontecido a limpeza completa do substrato. Na amostra F08, porém, este comportamento anômalo foi verificado apenas na deposição da terceira camada de semicondutor, de forma que este comportamento deveria ter sido observado desde primeira camada depositada se acontecesse devido a resquícios de prata.



Figura 4.46: Conta-gotas utilizado na deposição de Solução Semicondutora

A obtenção destas amostras foi bastante intrigante durante a realização dos experimentos. Foi obtido um comportamento bastante diferente e atípico, que é possível de ser repetido se for encontrada a causa para tal comportamento. Para futuros trabalhos é sugerido uma investigação mais profunda de tipos possíveis de contaminação que possam ter causado esse resultado nas amostras descritas.

4.5 Discussão

Neste capítulo foram descritos diversos experimentos realizados utilizando os diferentes elementos do OTFT: o substrato, o contato condutor, o material semicondutor P3HT, e o dielétrico. O objetivo do capítulo foi explorar diversas características dos materiais e documentar uma base de informações consideradas relevantes para futuros trabalhos, que incluem a futura implementação de um transistor orgânico. Com o acesso a algumas características básicas com relação ao uso desses materiais é possível avançar na tentativa de fabricação de um transistor orgânico.

No Anexo podemos verificar todas as amostras que foram consideradas relevantes na documentação e desenvolvimento deste trabalho. Foram realizados diversos experimentos, inclusive muitos que suas respectivas amostras não puderam ser aproveitadas por motivos práticos, tais como contaminação ou falta de material para proceder com a investigação.

Grande parte dos experimentos realizados neste trabalho não tiveram um caráter conclusivo, mas sim um caráter explorativo devido às condições viáveis para fabricação do dispositivo. Apesar de não apresentar explicações concretas e certas para os fenômenos observados, o trabalho abre espaço para a discussão e investigação desses materiais orgânicos e como contornar as limitações encontradas no seu processo de fabricação.

Um outro importante ponto que deve ser mencionado neste trabalho é a limitação quanto à disponibilidade de materiais no laboratório aonde o projeto foi realizado. Limitações tais como equipamentos de medição com pouca precisão; insuficiência de alguns equipamentos de medição; e limitação quanto aos materiais que podem ser adquiridas quando necessário (há enormes dificuldades na importação de materiais). Em geral, há dificuldades para obter novos materiais para o desenvolvimento de outros experimentos e de suas respectivas medições.

Capítulo 5

Conclusões

O objetivo principal deste trabalho consistiu em apresentar os desafios e dificuldades na produção de um transistor orgânico de filme fino no LDCI (Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados), de forma que essas informações possam ser usadas para o desenvolvimento de um OTFT em funcionamento em um trabalho futuro. O trabalho apresentou as características e limitações de cada um dos elementos presentes em um transistor, de forma a abordar este tema de uma forma geral.

Foram sugeridos novos experimentos e novos materiais que podem ser adquiridos para ampliar as possibilidades de experimentação nesse tema. Com essa visão geral de procedimentos já experimentados é possível que futuros trabalhos possam sugerir novas soluções ou alternativas sem terem de realizar experimentos básicos novamente.

Com relação ao substrato, é sugerida a compra de um material PET de alta qualidade, que suporte temperaturas elevadas e a imersão no plasma de argônio para obter uma hidrofilição. Duas sugestões de material PET que podem permitir a impressão de contatos de PEDOT:PSS por meio da impressão inkjet são os materiais Melinex ST504 (PET) e Teonex Q65H (PEN), que possuem uma camada adesiva em uma face, para facilitar a fixação de deposições. Outro aspecto que deve ser levado em consideração quanto à escolha de substratos para futuros trabalhos é a espessura do material. Se for escolhido utilizar o substrato como dielétrico, é importante observar que sua espessura não deve ser consideravelmente menor que 80 μ m, como foi mostrado no Experimento 1 referente ao filme semicondutor.

Como foi observado ao longo do trabalho, apesar de o objetivo inicial ser imprimir contatos de PEDOT:PSS, durante a fase de desenvolvimento é importante utilizar materiais com boa condutância. Materiais como ouro e prata podem ser boas opções para realizar experimentos com outros materiais que não possuem comportamento tão conhecido, tais como dielétricos ou semicondutores. Uma sugestão para a implementação de contatos é a deposição de PEDOT:PSS sobre um metal. Um dos efeitos é a melhor injeção de cargas nos contatos fonte-dreno e o outro é a possível melhor fixação do dielétrico sobre o contato.

No caso do material semicondutor, não é possível controlar o fluxo de cargas presentes nas amostras desenvolvidas, porém há algumas medidas que podem ser tomadas durante o processa-

mento do material para que este apresente uma corrente considerável. Entre essas medidas estão: (i) utilizar uma concentração de aproximadamente 15mg/ml; (ii) otimizar a velocidade de rotação do *spin coater* de forma a minimizar o descarte de material, utilizando uma rotação de spin entre 100 rpm e 300 rpm se esta for a concentração utilizada; (iii) utilizar uma arquitetura *double gate* ou um capacitor tipo MOS para aumentar o controle sobre o canal de cargas; (iv) garantir que as amostras tenham uma largura de canal menor que 4 µm; (v) realizar um alinhamento dos polímeros durante o processo de secagem do semiconductor por meio da aplicação de um campo elétrico sobre a amostra.

Os trabalhos futuros que podem ser realizados relacionados a esse tema são inúmeros. Entre eles estão, trabalhos relacionados à realização da impressão de contatos utilizando a impressora Dimatix, uma vez que um método funcional de impressão ainda não foi implementado; podem ser realizados também trabalhos envolvendo a Dimatix na impressão de outros materiais, tais como o semiconductor ou o dielétrico. Como foi visto, foi possível realizar muitos experimentos descrevendo características do material semiconductor. Logo, trabalhos apenas descrevendo certas características e reações do semiconductor podem ser realizados, principalmente se um substrato padronizado for obtido. Trabalhos descrevendo os parâmetros e métodos de fabricação envolvendo o dielétrico também são de grande importância, considerando seu papel crucial no funcionamento de um transistor. Pode ser realizado também um trabalho de continuidade, que consista em fabricar um transistor em pleno funcionamento. Seguindo algumas das sugestões feitas nas conclusões dos experimentos é possível testar outras formas de obter um transistor que podem, possivelmente, funcionar. Essas são apenas algumas sugestões abrangentes de trabalho; as possibilidades de pesquisa neste tema são inúmeras e muitos parâmetros relativos aos materiais orgânicos são ainda inexplorados.

Após a realização deste trabalho, acredito ser possível implementar em breve um transistor em funcionamento no LDCI. Como foi relatado, a questão que permaneceu em aberto foi a do isolante elétrico. Quando esta limitação for solucionada é possível que haja um transistor em funcionamento no laboratório. Aparentemente há grandes chances de funcionamento do dispositivo utilizando óxido de silício ou o poliestireno (utilizando outro solvente) como material dielétrico. Após a implementação de um transistor que esteja em pleno funcionamento, há diversos métodos de otimização que podem ser realizados com equipamentos presentes no laboratório. O uso da impressora na deposição de materiais e seu armazenamento na *glove box* são alguns desses métodos, de forma que as dimensões dos elementos podem ser reduzidas para a obtenção de uma performance melhor e estes possam ter uma vida útil maior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.-H. Kim, Y. Bonnasieux, and G. Horowitz, “Compact dc modeling of organic field-effect transistors: Review and perspectives,” *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 61, no. 2, pp. 278–287, Feb 2014.
- [2] Z. Bao, “Organic materials for thin-film transistors,” *Material Matters*, no. 2.3, p. 4, 2007.
- [3] L. Basiricò, P. Cosseddu, B. Fraboni, and A. Bonfiglio, “Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 4, pp. 1291 – 1294, 2011, transparent Conductive Materials (TCM 2010). [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011010297>
- [4] L. Brutting, *Physics of Organic Semiconductors*, 2005.
- [5] M. Irimia-Vladu, E. D. Gowacki, G. Voss, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, “Green and biodegradable electronics,” *Materials Today*, vol. 15, no. 7?8, pp. 340 – 346, 2012. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702112701396>
- [6] N. Sani, M. Robertsson, P. Cooper, X. Wang, M. Svensson, P. Andersson Ersman, P. Norberg, M. Nilsson, D. Nilsson, X. Liu, H. Hesselbom, L. Akesso, M. Fahlman, X. Crispin, I. Engquist, M. Berggren, and G. Gustafsson, “All-printed diode operating at 1.6 ghz,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, no. 33, pp. 11 943–11 948, 2014. [Online]. Available: <http://www.pnas.org/content/111/33/11943.abstract>
- [7] J. Hyoung Park, A. R. Carter, L. M. Mier, C.-Y. Kao, S. A. Lewis, R. P. Nandyala, Y. Min, and A. J. Epstein, “Organic photovoltaic cells with nano-fabric heterojunction structure,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 7, pp. 073 301–073 301–4, Feb 2012.
- [8] G. Di Pasquale, L. Fortuna, S. Graziani, M. La Rosa, D. Nicolosi, G. Sicurella, and E. Umana, “All-organic motion sensors: Electromechanical modeling,” *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, vol. 58, no. 10, pp. 3731–3738, Oct 2009.
- [9] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. Friend, and T. Shimoda, “All-polymer thin film transistors fabricated by high-resolution ink-jet printing,” in *Electron Devices Meeting, 2000. IEDM '00. Technical Digest. International*, Dec 2000, pp. 623–626.
- [10] T. Zyung, S. H. Kim, H. Y. Chu, J. H. Lee, S. C. Lim, J.-I. Lee, and J. Oh, “Flexible organic led and organic thin-film transistor,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 93, no. 7, pp. 1265–1272, July 2005.

- [11] T. Someya, T. Sekitani, M. Kaltenbrunner, T. Yokota, H. Fuketa, M. Takamiya, and T. Sakurai, “Ultraflexible organic devices for biomedical applications,” in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2013 IEEE International*, Dec 2013, pp. 8.5.1–8.5.4.
- [12] M. Takamiya, H. Fuketa, K. Ishida, T. Yokota, T. Sekitani, T. Someya, and T. Sakurai, “Flexible, large-area, and distributed organic electronics closely contacted with skin for healthcare applications,” in *Circuits and Systems (MWSCAS), 2014 IEEE 57th International Midwest Symposium on*, Aug 2014, pp. 829–832.
- [13] H. Fuketa, K. Ishida, T. Sekitani, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, “Large-area and flexible sensors with organic transistors,” in *Advances in Sensors and Interfaces (IWASI), 2013 5th IEEE International Workshop on*, June 2013, pp. 87–90.
- [14] S. Pretl, M. Kroupa, A. Hamacek, T. Dzegan, J. Reboun, and J. Cengery, “Characterization of the organic field-effect transistor based on solution processed p3ht,” pp. 24–29, May 2010.
- [15] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabynyc, R. J. Kline, and M. F. McGehee, M. D. and Toney, “Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility,” *Nature Materials*, vol. 5, 2006.
- [16] M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, and H. Kuwabara, “Alkylated dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes (cn-dntts): Organic semiconductors for high-performance thin-film transistors,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 10, pp. 1222–1225, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201001283>
- [17] K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, “Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 14, pp. 1626–1629, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201004387>
- [18] A. Facchetti, “Semiconductors for organic transistors,” *Materials Today*, vol. 10, no. 3, pp. 28 – 37, 2007. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702107700172>
- [19] J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. de Leeuw, “Gate insulators in organic field-effect transistors,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 23, pp. 4543–4555, 2004. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/cm049598q>
- [20] D. Braga and G. Horowitz, “High-performance organic field-effect transistors,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 14-15, pp. 1473–1486, 2009. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200802733>
- [21] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, and Y. Nakazawa, “Gate dielectric materials for high-mobility organic transistors of molecular semiconductor crystals,” *Solid-State Electronics*, vol. 51, no. 10, pp. 1338 – 1343, 2007, special Issue: Papers Selected from the {NGC2007} Conference. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/>

- [22] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, “Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors.” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 2, p. 268, 2002.
- [23] J. Veres, S. Ogier, S. Leeming, D. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf, “Low-k insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors,” *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 3, pp. 199–204, 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200390030>
- [24] A. F. Stassen, R. W. I. de Boer, N. N. Iosad, and A. F. Morpurgo, “Influence of the gate dielectric on the mobility of rubrene single-crystal field-effect transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 17, pp. 3899–3901, 2004. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/85/17/10.1063/1.1812368>
- [25] Y. Mouhamad, P. Mokarian-Tabari, N. Clarke, R. Jones, and M. Geoghegan, “Dynamics of polymer film formation during spin coating,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 12, pp. 123 513–123 513–8, Sep 2014.
- [26] K.-D. Jung, B. ju Kim, B.-J. Kim, C. A. Lee, D.-W. Park, B.-G. Park, H. Shin, and J. D. Lee, “Considerations on the c-v characteristics of pentacene metal-insulator-semiconductor capacitors,” in *Semiconductor Electronics, 2006. ICSE '06. IEEE International Conference on*, Oct 2006, pp. 572–575.
- [27] Z. Wang, M. Lu, H.-L. Li, and X.-Y. Guo, “Swnts?polystyrene composites preparations and electrical properties research,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, no. 1, pp. 77 – 81, 2006. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058405008503>
- [28] N. Rao, X. Xie, D. Wielizcka, and D.-M. Zhu, “Quartz crystal microbalance sample stage for in situ characterization of thickness and surface morphology of spin coated polymer films,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, no. 11, pp. 116 111–116 111–3, Nov 2006.
- [29] R. C. Word and R. Konenkamp, “Polymer coatings on nano-structured semiconductor surfaces,” in *Nanotechnology, 2006. IEEE-NANO 2006. Sixth IEEE Conference on*, vol. 2, June 2006, pp. 534–536.
- [30] C. Reese and Z. Bao, “High-resolution measurement of the anisotropy of charge transport in single crystals,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 24, pp. 4535–4538, 2007. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200701139>
- [31] F. Xue, Y. Su, and K. Varahramyan, “Modified pedot-pss conducting polymer as s/d electrodes for device performance enhancement of p3ht tfts,” *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 52, no. 9, pp. 1982–1987, Sept 2005.
- [32] C.-x. Jiang, X.-m. Cheng, X.-m. Wu, X.-y. Yang, B. Yin, Y.-l. Hua, J. Wei, and S.-g. Yin, “Effects of p3ht concentration on the performance of organic field effect

- transistors,” *Optoelectronics Letters*, vol. 7, no. 1, pp. 30–32, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1007/s11801-011-0122-z>
- [33] S. Tiwari, S. Tiwari, R. Prakash, and S. Balasubramanian, “Study of electrical properties of poly-3-alkylthiophen (p3at) derivatives p3ht, p3bt and p3ddt based field effect transistors,” in *India Conference (INDICON), 2013 Annual IEEE*, Dec 2013, pp. 1–4.
- [34] L. Chua, “Memristor-the missing circuit element,” *Circuit Theory, IEEE Transactions on*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, Sep 1971.
- [35] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, “Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 26, pp. 4108–4110, 1996. [Online]. Available: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/69/26/10.1063/1.117834>
- [36] S. K. Park, Y. H. Kim, J. I. Han, D. G. Moon, W. K. Kim, and M. G. Kwak, “Electrical characteristics of poly (3-hexylthiophene) thin film transistors printed and spin-coated on plastic substrates,” *Synthetic Metals*, vol. 139, no. 2, pp. 377 – 384, 2003. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677903001954>
- [37] G. Xu, Z. Bao, and J. T. Groves, “Langmuir-Blodgett films of regioregular poly(3-hexylthiophene) as field-effect transistors,” *Langmuir*, vol. 16, no. 4, pp. 1834–1841, 2000. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/la9904455>
- [38] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger, “Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 6137–6141, May 2003.
- [39] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, “Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers,” *Science*, vol. 280, no. 5370, pp. 1741–1744, 1998. [Online]. Available: <http://www.sciencemag.org/content/280/5370/1741.abstract>
- [40] M. Avila, F. Ulloa, J. Sanchez, and M. Estrada, “PtfTs with blends of p3ht:f8t2,” in *Devices, Circuits and Systems (ICDCS), 2012 8th International Caribbean Conference on*, March 2012, pp. 1–4.
- [41] C. Barros, “Deposição de contatos elétricos a partir da técnica de impressão por jato de tinta em substratos flexíveis.” 2014, trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília.
- [42] M. Chason, P. Brazis, J. Zhang, K. Kalyanasundaram, and D. Gamota, “Printed organic semiconducting devices,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 93, no. 7, pp. 1348–1356, July 2005.
- [43] Y. S. Yang, S. H. Kim, S. C. Lim, J.-I. Lee, J. H. Lee, L.-M. Do, and T. Zyung, “Electric characteristics of poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistors fabricated on o2 plasma-treated substrates,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 19, pp. 3939–3941, Nov 2003.
- [44] M. Wohlgenannt, Z. Vardeny, J. Shi, T. Francis, X. Jiang, O. Mermer, G. Veeraraghavan, D. Wu, and Z. Xiong, “Spin and magnetic field effects in organic semiconductor devices,” *Circuits, Devices and Systems, IEE Proceedings -*, vol. 152, no. 4, pp. 385–392, Aug 2005.

- [45] P. Janssen, S. H. Wouters, M. Cox, and B. Koopmans, “Unraveling the temperature and voltage dependence of magnetic field effects in organic semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 17, pp. 174 909–174 909–7, Nov 2013.
- [46] A. Bagui and S. Iyer, “Improvement of morphological and electrical properties in poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl) films formed by thermal annealing in the presence of electric field during the solvent drying step,” pp. 002 301–002 305, June 2012.
- [47] S. G. S. S. D. R. Strukov, Dmitri B., “The missing memristor found,” *Nature*, 2008/05/01/print.
- [48] R. Williams, “How we found the missing memristor,” *Spectrum, IEEE*, vol. 45, no. 12, pp. 28–35, Dec 2008.

ANEXOS

I. AMOSTRAS DE FILMES SEMICONDUTORES



Figura I.1: Amostras Fabricadas durante este Trabalho

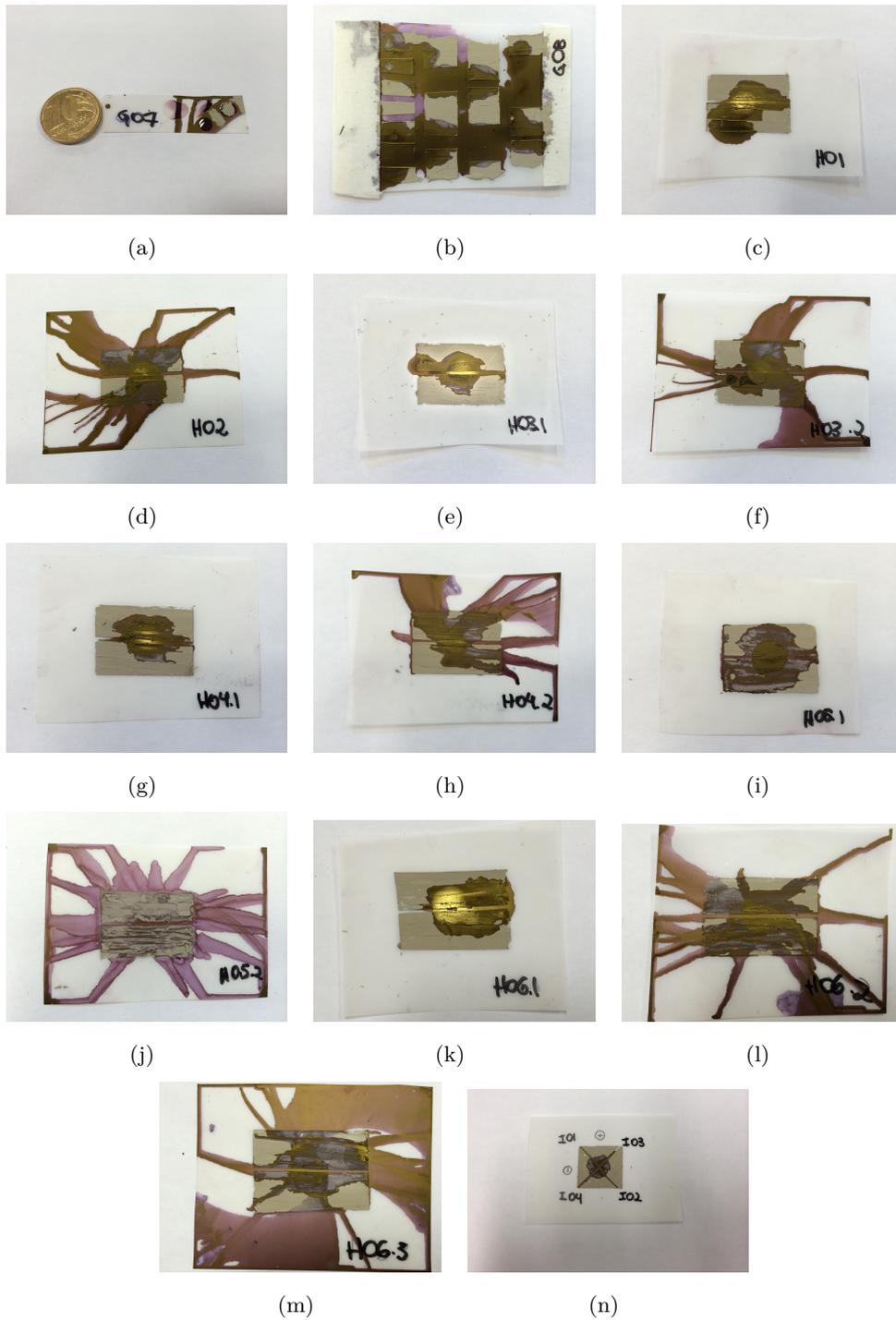


Figura I.2: Amostras Fabricadas durante este Trabalho