

LUCIELI ROSSI

Transistores Orgânicos de Efeito de Campo em Arquitetura Vertical

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen

Curitiba

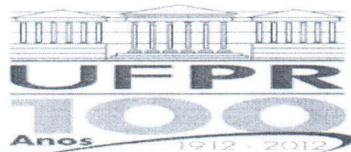
2013

Rossi, Lucieli
Transistores orgânicos de efeito de campo em arquitetura vertical /
Lucieli Rossi. – Curitiba, 2012.
102f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.
Orientador: Ivo Alexandre Hümmelgen

1. Transistores de efeito de campo. 2. Semicondutores orgânicos.
I. Hümmelgen, Ivo Alexandre. II. Título.

CDD: 537.6223



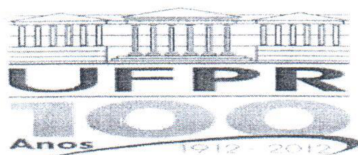
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado da aluna LUCIELI ROSSI, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: TRANSISTORES ORGÂNICOS DE EFEITO DE CAMPO EM ARQUITETURA VERTICAL.

Curitiba, 19 de fevereiro de 2013.

Banca Examinadora	Assinatura
Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)	
Prof. Guinther Kellermann (UFPR)	
Prof. Kleber Daum Machado (UFPR)	
Prof. ^a Andreia Gerniski Macedo (UTFPR)	
Prof. Carlos F. O. Graeff (UNESP)	



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

TRANSISTORES ORGÂNICOS DE EFEITO DE CAMPO EM ARQUITETURA VERTICAL.

ALUNA

LUCIELI ROSSI

Em sessão pública iniciada às treze horas e trinta minutos do dia 19 de fevereiro de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dra. Andreia Gerniski Macedo (UTFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Carlos F. de Oliveira Graeff (UNESP)		<u>A</u>

*“...Se as coisas são inatingíveis...ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não for
A presença distante das estrelas!...”*

Mario Quintana (Das Utopias)

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho, principalmente:

- ao professor Ivo A. Hümmelgen pelos ensinamentos e profissionalismo em sua orientação;
- ao Rodolfo Luiz Patyk pelo companheirismo, carinho e amor incondicional em todos os momentos;
- a toda a minha família, em especial aos meus pais Anaete Maria Rossi e Elmar Rossi pelo incentivo e pelos valores que me foram passados e ao meu irmão Rafael Rossi, sempre presente e sempre acreditando em mim;
- aos meus “novos pais” Dante e Rosi Cleide, e a Vó Zeni, que sempre me ajudaram nas horas difíceis;
- à Prof^a Keli Fabiana Seidel, pela amizade e pelas discussões valiosas durante todo o trabalho de doutorado;
- ao Prof. José P. M. Serbena, pelas sugestões dadas durante o trabalho e principalmente pela amizade duradoura;
- aos professores membros da banca de pré-defesa e defesa de doutorado, Kleber D. Machado, Marlus Koehler, Celso Araujo Duarte, Carlos F. O. Graeff, Andreia Gerninski Macedo e Guinther Kellermann, pelas correções e contribuições dadas ao trabalho;
- aos colegas do grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos da UFPR - GOOD
- aos amigos Ana C. Sprotte Costa e Cleber F. N. Marchiori pela amizade, pelos inúmeros cafezinhos, almoços no RU e principalmente pelas contribuições dadas à apresentação;
- à Isidro C. Cruz pela realização das imagens de AFM;
- ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de MEV;

- aos colegas e amigos da Pós-Graduação em Física da UFPR;
- à Pós-Graduação em Física;
- ao CNPq pelo apoio financeiro;
- e por último mas não menos importante, a Deus pela dádiva da vida.

RESUMO

Devido às vantagens dos materiais orgânicos, tais como baixo custo, flexibilidade e fácil processabilidade, transistores de efeito de campo que utilizam esses materiais, têm se tornado um tópico de pesquisa ativo nos últimos anos. O desempenho dos transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs) é geralmente discutido em termos da mobilidade de portadores de carga no semicondutor. Nos últimos anos o desenvolvimento de novos semicondutores orgânicos e novas técnicas de preparação dos filmes, permitiu a obtenção de filmes orgânicos com alto grau de cristalinidade. Por outro lado, a geometria do dispositivo também afeta o desempenho. Em FETs convencionais, o comprimento do canal corresponde à distância entre a fonte e o dreno, e na maioria dos casos, são necessárias técnicas de padronização bastante complexas de modo a se conseguir comprimentos de canal curtos. Um caminho alternativo para a construção de FETs com comprimento de canal curto é o uso da arquitetura vertical. Nesta estrutura, o comprimento do canal pode ser controlado pela espessura da camada orgânica e um comprimento de canal menor do que $1\ \mu\text{m}$ pode ser conseguido facilmente. Este trabalho tem por objetivo a construção e caracterização de FETs orgânicos em arquitetura vertical. Os dispositivos foram construídos utilizando filmes metálicos e nanotubos de carbono como eletrodo intermediário e semicondutores orgânicos com propriedades bem conhecidas como o fulereno C_{60} no canal. O álcool Polivinílico foi o material escolhido para constituir a camada isolante no dispositivo. Estes dispositivos apresentaram baixas correntes de fuga na porta, condição necessária para que o FET funcione efetivamente como um dispositivo de três terminais.

ABSTRACT

Because of the advantages of organic material, such as low cost, flexibility and easy processability, field-effect transistors - that use these materials - have become a topic of active research in the last years. However, the performance of the organic field-effect transistors (OFETs) is usually discussed regarding the mobility of the charge carriers in the semiconductor. In the last years, the development of new organic semiconductors and new techniques of film preparations, has allowed the obtainment of organic films with high degree of crystallinity. Moreover, the geometry of the device also affects the performance. In conventional FETs, the length of the channel corresponds to the distance between the source and the drain, and, in most of cases, in order to achieve short channels lengths; there will be needed very complex patterning techniques. An alternative path to construct FETs with short channel length is the use of a vertical architecture. In this structure, the channel length can be controlled through the organic layer thickness, and a channel length smaller than $1 \mu\text{m}$ can be easily obtained. This work aims the construction and characterization of organic FETs in vertical architecture. The devices were constructed using metallic films and carbon nanotubes as intermediate electrodes and organic semiconductors with well-know properties, for instance fullerene C_{60} with material from the channel. Polyvinyl alcohol was the material chosen to construct the insulating layer in the device. These devices presented low leakage currents at the gate, a necessary condition for effective functioning of the FET as a three-terminal device.

Sumário

1	Introdução Geral	1
2	Revisão Bibliográfica	3
3	Fundamentação	11
3.1	Transistor de Efeito de Campo	11
3.1.1	JFET	12
3.1.2	MESFET	12
3.1.3	MOSFET	13
3.1.4	Transistor de filme fino - TFT	14
3.2	Materiais Orgânicos	26
3.2.1	Transporte de Carga em Materiais Orgânicos	31
3.3	Nanotubos de Carbono	33
3.4	Isolantes	36
4	Metodologia Experimental	38
4.1	Materiais Orgânicos	38
4.1.1	2,6–Difenilindenofluoreno - DPIF	38
4.1.2	Fulereo C ₆₀	39
4.1.3	P3HT	40
4.1.4	PEDOT:PSS	40
4.1.5	Nanotubos de Carbono	41
4.2	Isolantes	41

4.2.1	Fluoreto de Lítio - LiF	41
4.2.2	Álcool Polivinílico	42
4.3	Preparação das Amostras	43
4.3.1	Limpeza dos Substratos	43
4.3.2	Preparação e Deposição dos Materiais	43
4.3.3	Construção dos dispositivos	45
4.4	Medidas Elétricas	46
4.5	Metodologia utilizada na caracterização da topografia da superfície dos filmes	47
5	Resultados: Transistores de Efeito de Campo em Arquitetura Vertical	49
5.1	Camada Isolante	49
5.2	Preparação de Eletrodos Formados por Nanotubos de Carbono	54
5.2.1	P3HT e Nanotubos de Carbono	55
5.2.2	PEDOT:PSS e Nanotubos de Carbono	58
5.2.3	VOFETs com Eletrodo Intermediário de P3HT+CNT	61
5.2.4	VOFET com Eletrodo Intermediário de PEDOT:PSS+CNT	62
5.3	VOFETs com Eletrodos Intermediários Metálicos	64
5.3.1	VOFETs com camada dielétrica de LiF	64
5.3.2	VOFETs com camada dielétrica de PVA e PVA-DA	68
6	Conclusões	85
7	Sugestões para Trabalhos Futuros	87
A	Resultados: Transistores de Efeito de Campo em Arquitetura Convencional	88
A.1	Arquitetura e Construção do dispositivo	88
A.2	Resultados	89
B	Trabalhos Publicados	94

<i>SUMÁRIO</i>	xii
B.1 Artigos Publicados	94
B.2 Trabalhos em Congressos	94
Bibliografia	95

Lista de Figuras

2.1	<i>Estrutura do VFET</i>	6
3.1	<i>Tipos de FET</i>	11
3.2	<i>JFET</i>	12
3.3	<i>MESFET</i>	13
3.4	<i>MOSFET</i>	14
3.5	<i>Transistor de filme fino - TFT</i>	14
3.6	<i>OFET em arquitetura planar</i>	15
3.7	<i>Configuração de Polarização do OFET convencional</i>	17
3.8	<i>Curva Característica OFET convencional</i>	18
3.9	<i>VOFET</i>	19
3.10	<i>Polarização do VOFET</i>	21
3.11	<i>Curva característica do VOFET</i>	22
3.12	<i>VFET</i>	23
3.13	<i>FET Vertical</i>	24
3.14	<i>Semicondutores Orgânicos</i>	27
3.15	<i>Ligações σ e π</i>	27
3.16	<i>Orbitais ligante e antiligante</i>	28
3.17	<i>Níveis energéticos HOMO e LUMO</i>	29
3.18	<i>Distribuições gaussianas do HOMO e LUMO</i>	30
3.19	<i>Hopping</i>	31
3.20	<i>Vetor quiral</i>	34

3.21	<i>Quiralidade</i>	35
3.22	<i>Isolantes</i>	36
4.1	<i>Estrutura química do DPIF</i>	39
4.2	<i>Fulereno C_{60}</i>	39
4.3	<i>P3HT</i>	40
4.4	<i>PEDOT:PSS</i>	41
4.5	<i>Álcool Polivinílico (PVA) e o Dicromato de Amônia (DA)</i>	42
4.6	<i>Etapas da construção do Dispositivo</i>	45
4.7	<i>Foto ilustrativa do dispositivo</i>	46
4.8	<i>Estrutura de medidas</i>	47
5.1	<i>Dispositivos a dois terminais para medidas I vs V dos isolantes</i>	50
5.2	<i>Dispositivo a dois terminais para medida de capacitância dos isolantes</i>	50
5.3	<i>Curvas I vs V dos isolantes</i>	51
5.4	<i>AFM PVA</i>	52
5.5	<i>AFM PVA-DA</i>	53
5.6	<i>Desenho esquemático para medidas I vs V dos filmes de P3HT+CNT.</i>	55
5.7	<i>Medidas I vs V dos filmes de P3HT+CNT.</i>	56
5.8	<i>Imagens de MEV dos filmes de P3HT+CNT(1%).</i>	57
5.9	<i>Imagens de MEV dos filmes de P3HT+CNT(5%).</i>	58
5.10	<i>Curvas I vs V dos filmes de PEDOT:PSS+CNT.</i>	59
5.11	<i>Imagens de microscopia de força atômica de filmes de PEDOT:PSS+CNT.</i>	60
5.12	<i>Curva I vs V dos terminais fonte e dreno e fonte e porta, dispositivo com P3HT+CNT</i>	61
5.13	<i>Curva I vs V dos terminais fonte e dreno e fonte e porta, dispositivo com PEDOT:PSS+CNT</i>	63
5.14	<i>Desenho esquemático da deposição dos nanotubos por dieletroforese</i>	63
5.15	<i>Representação dos dispositivos utilizando camada dielétrica de LiF</i>	65
5.16	<i>Curva Característica do dispositivo na estrutura Al/LiF/Sn/DPIF/Al</i>	66

5.17	I_D e I_G vs V_D do dispositivo com canal de DPIF	67
5.18	Curva Característica do transistor Al/LiF/Al/C ₆₀ /Al	68
5.19	I_D e I_G vs V_D do dispositivo com C ₆₀ no canal	69
5.20	Curva Característica do dispositivo Al/PVA/Al/C ₆₀ /Al	70
5.21	Curva da modulação do dispositivo Al/PVA/Al/C ₆₀ /Al	71
5.22	I_D e I_G vs V_D do dispositivo com canal de C ₆₀	72
5.23	Curva Característica do dispositivo Al/PVA/Al/C ₆₀ /Al	73
5.24	Curva da modulação do dispositivo Al/PVA/Al/C ₆₀ /Al	74
5.25	I_D e I_G vs V_D do dispositivo com canal de C ₆₀	75
5.26	Curva regime de corrente - SCLC	76
5.27	Desenho esquemático da camada adicional	76
5.28	Curva de saída do dispositivo com camada adicional	77
5.29	Curva característica do dispositivo Al/PVA-DA/Sn/C ₆₀ /Al	79
5.30	I_D e I_G vs V_D	80
5.31	Curva Log-Log I_D vs V_G do dispositivo Al/PVA/Sn/C ₆₀ /Al	81
5.32	Imagem de AFM do filme de Sn sobre PVA	82
5.33	Perfil do filme de estanho	83
5.34	Curva característica do dispositivo Al/PVA/Sn/C ₆₀ /Al	83
A.1	Dispositivo Planar	89
A.2	Curva de Saída - dispositivo em arquitetura planar com canal de CuPc	89
A.3	Curva de transferência	90
A.4	Curva de saída e de transferência	91
A.5	Curva de saída e de transferência	92

Capítulo 1

Introdução Geral

Durante os últimos anos, o interesse em dispositivos eletrônicos baseados em materiais semicondutores e condutores orgânicos tem aumentado consideravelmente. Diodos emissores de luz[1, 2], células solares[3, 4], memórias orgânicas[5], transistores de efeito de campo[6, 7], entre outros, têm sido demonstrados fazendo-se o uso de diversos materiais orgânicos, como polímeros semicondutores e moléculas orgânicas. O uso de semicondutores e condutores orgânicos tornou-se atrativo pois com estes materiais é possível obter-se filmes finos uniformes utilizando processos simples e de baixo custo, tais como centrifugação¹, *casting*² e impressão [8, 9, 10, 11, 12]. Embora esses dispositivos ainda não sejam utilizados em aplicações que necessitem de alto desempenho, as vantagens no processo de fabricação os tornam candidatos ideais para a construção de dispositivos eletrônicos flexíveis, transparentes, leves e descartáveis[8].

Uma classe de dispositivos orgânicos muito estudada atualmente é o transistor orgânico de efeito de campo (OFET - *do inglês Organic Field Effect Transistor*). O OFET é uma ferramenta muito importante utilizada na investigação do transporte de carga em semicondutores orgânicos. Além disso, estes dispositivos tornaram-se também uma tecnologia comercial viável, permitindo a construção de dispositivos eletrônicos sobre substratos plásticos e flexíveis. No entanto, a baixa mobilidade de portadores de carga em semicondutores orgânicos, tipicamente de 3 a 6 ordens

¹Neste método o substrato é colocado sobre uma base girante. A solução contendo o material a ser depositado é colocada no meio do substrato em rotação, de forma que com a ação da força centrípeta a solução se espalhe rapidamente, formando um filme fino e uniforme.

²Casting: técnica de deposição simples, onde uma quantidade da solução é pingada sobre o substrato e deixada até que todo o solvente evapore e forme o filme.

de magnitude mais baixas do que nos materiais cristalinos, resulta em uma baixa eficiência em termos de corrente de saída, razão ON/OFF, frequência de modulação, etc[13, 14], os quais restringem a realização prática destes dispositivos. Outro problema existente nos OFETs é a sua alta tensão de operação, frequentemente excedendo 20 V, que é muito alta para a maioria das aplicações destes transistores. Por isso, é muito importante uma redução destas tensões de operação para faixas menores do que 5 V, que é mais comum em eletrônica. O longo tempo de resposta devido ao longo caminho percorrido pelos portadores de carga ao longo do canal[15] também impõe obstáculos na otimização dos dispositivos nesta estrutura.

Uma alternativa para contornar os problemas operacionais dos OFETs convencionais é utilizando uma arquitetura vertical do transistor de efeito de campo, denominado VFET (do inglês - *Vertical Field Effect Transistor*). Essa estrutura tem sido muito estudada atualmente, visando melhorar os parâmetros operacionais como tensão de operação e tempo de resposta. Nesta arquitetura o eletrodo do dreno e da fonte estão empilhados verticalmente em relação à porta, o que permite a redução do comprimento do canal semicondutor sem um aumento substancial dos custos ou complexidade na fabricação. Além disso, esta estrutura pode compensar o problema da baixa mobilidade de portadores de carga em materiais orgânicos[14], além de reduzir a tensão de operação dos transistores.

Organização da Tese

Essa tese está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2 será feita uma revisão bibliográfica sobre os transistores de efeito de campo em arquitetura convencional e arquitetura vertical. No capítulo 3 é apresentada a fundamentação teórica, abordando os conceitos envolvidos no funcionamento dos transistores de efeito de campo e também uma descrição das características dos materiais orgânicos, isolantes e nanotubos e carbono. No capítulo 4 são apresentados os procedimentos envolvidos na preparação dos dispositivos, tais como a limpeza dos substratos, preparação das soluções, construção dos dispositivos, medidas elétricas e de microscopia. No capítulo 5 são apresentados os resultados referentes à construção dos transistores de efeito de campo em arquitetura vertical, incluindo a preparação de eletrodos baseados em nanotubos de carbono e eletrodos metálicos e também a preparação da camada dielétrica. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e por fim no capítulo 7 são apresentadas as sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

O princípio do transistor de efeito de campo (FET) foi proposto primeiramente por Julius Edgard Lilienfeld em 1930[16]. O dispositivo consistia basicamente de um aparato para controlar a corrente fluindo entre dois terminais de um sólido eletricamente condutor estabelecendo um terceiro potencial entre os dois terminais citados. No entanto, desde a sua apresentação, o dispositivo só foi utilizado na prática a partir de 1960, quando Kahng e Atalla fabricaram o primeiro FET baseado em silício, que foi denominado MOSFET do (*inglês - Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*)[17]. Atualmente, o MOSFET é provavelmente o elemento mais utilizado em computadores, celulares, e muitos outros dispositivos eletrônicos. Os MOSFETs geralmente são fabricados utilizando silício cristalino, devido à excelente qualidade das interfaces entre o silício e o óxido de silício[13].

Em 1977, descobriu-se que filmes de poliacetileno dopado apresentavam condutividade elétrica. Desde então, houve um grande interesse na aplicação de semicondutores orgânicos e polímeros conjugados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos[18]. Esses materiais geraram uma evolução na eletrônica devido às vantagens de aplicação em diversas áreas tecnológicas. Os materiais orgânicos apresentam algumas vantagens em relação aos seus similares inorgânicos, tais como: facilidade no processamento dos filmes e flexibilidade mecânica, sendo útil, desta forma, na construção de circuitos eletrônicos sobre substratos flexíveis e com baixo custo de produção[18].

O primeiro Transistor Orgânico de Efeito de Campo (OFET), foi proposto por Koekuzza e colaboradores em 1987. O dispositivo era composto pelo material politiofeno, polimerizado eletroquimicamente[13]. Porém, comparado aos semicon-

dutores inorgânicos cristalinos, os semicondutores orgânicos apresentam baixa condutividade elétrica, devido à desordem estrutural que estes materiais apresentam. No entanto, o grande avanço nas pesquisas e o progresso na ciência e tecnologia destes materiais geraram nos últimos anos uma melhora no desempenho destes transistores orgânicos, mostrando que eles são capazes de atingir o desempenho dos transistores feitos de silício amorfo, apresentando mobilidade de efeito de campo de $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e razões ON/OFF de $\sim 10^6$ [8, 18]. Os maiores valores de mobilidade em OFETs foram reportados para dispositivos utilizando o pentaceno, com mobilidade na ordem de $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [8, 19], e dispositivos usando rubreno, com mobilidade da ordem de $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [8, 20].

Apesar do avanço nas pesquisas de novos semicondutores orgânicos e na melhora das características dos OFETs, um dos problemas encontrados no desenvolvimento destes dispositivos são as tensões de operação. Geralmente estes dispositivos operam com tensões maiores do que 20 V, o que não é desejável para aplicações práticas. Portanto, a diminuição nas tensões de operação para uma faixa menor do que 5 V é importante, de maneira a permitir o uso destes dispositivos na construção de circuitos lógicos digitais que são requeridos em aplicações tais como displays flexíveis, sensores orgânicos e identificadores por rádio frequência[8, 21]. Um dos caminhos possíveis para obter FETs operando a baixas tensões é aumentar a capacitância por área do dielétrico. Isso pode ser obtido aumentando-se a constante dielétrica do dielétrico ou diminuindo-se a espessura do filme dielétrico.

A produção de filmes dielétricos muito finos pode provocar um aumento na corrente de fuga do dispositivo e, ainda, a deposição sobre grandes áreas é muito difícil, o que restringe o uso em aplicações práticas. Utilizando filmes dielétricos de alta constante dielétrica é possível reduzir a tensão de operação do OFET trabalhando com filmes mais espessos. Uma alta constante dielétrica pode ser obtida utilizando filmes de óxidos, tais como, TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 . No entanto, as técnicas e processos de deposição utilizados na formação dos filmes dielétricos não são compatíveis para a utilização destes materiais em substratos plásticos e flexíveis[8].

Outra alternativa é o uso de dielétricos orgânicos que possuam alta constante dielétrica, como, por exemplo, o álcool polivinílico (PVA). Os valores de constante dielétrica do PVA reportados na literatura estão entre 5 e 8[22]. Alguns trabalhos utilizando filmes de PVA em OFETs foram demonstrados. Porém, os dispositivos apresentaram altas tensões de operação, provavelmente relacionadas às pobres propriedades de isolamento do material, fazendo com que o uso de uma camada mais

espessa fosse necessária, de modo a reduzir as correntes de fuga[23, 24]. Entretanto, um processo de reticulação do PVA utilizando um tratamento com radiação ultravioleta (UV), permitiu a obtenção de filmes finos com melhores propriedades isolantes, o que possibilitou a fabricação de dispositivos com baixas tensões de operação[8, 21, 25].

Como pode ser visto, um esforço significativo tem sido feito nos últimos anos de maneira a tornar os OFETs operáveis em baixas tensões. Em vista disto, a arquitetura vertical também tem recebido atenção, pois nesta estrutura a distância percorrida pelos portadores de carga no canal semicondutor é reduzida, sendo, neste caso, da ordem da espessura da camada semicondutora. A arquitetura vertical foi utilizada inicialmente em transistores de base metálica[26, 27] e transistores de base permeável[28, 29, 30]. Proposta originalmente para ser usada com semicondutores inorgânicos, a estrutura vertical foi aplicada com sucesso também aos semicondutores orgânicos, permitindo a demonstração de dispositivos operando com baixas tensões, menores do que 5 V[11, 12], e obtendo altos ganhos de corrente. Outras estruturas verticais dos transistores orgânicos, como transistores de indução estática - SITs (*do inglês - Static Induction Transistor*)[31, 32] e transistores limitados por carga espacial - SCLT (*do inglês - Space-Charge Limit Transistor*)[33], foram demonstradas, indicando o esforço no desenvolvimento deste tipo de arquitetura em dispositivos eletrônicos orgânicos.

Em 2004, Yang e colaboradores propuseram um dispositivo, o qual denominaram de VOFET (*do inglês - Vertical Organic Field Effect Transistor*)[34]. O dispositivo proposto por Yang *et. al.* consiste, basicamente, de um dispositivo a dois terminais empilhado sobre uma célula capacitiva. O canal condutor é formado pelo semicondutor orgânico C_{60} e a camada dielétrica da célula capacitiva é composta de fluoreto de lítio (LiF). A figura 2.1 mostra a estrutura do transistor de efeito de campo em arquitetura vertical. Nesta estrutura de dispositivo o eletrodo intermediário, que aqui é denominado eletrodo da fonte, é compartilhado pela célula capacitiva e pelo dispositivo a dois terminais. O comprimento do canal semicondutor, entre o eletrodo fonte e dreno, é, neste caso, da ordem da espessura da camada semicondutora. Quando uma diferença de potencial é estabelecida entre o eletrodo fonte e o eletrodo dreno, portadores de carga são injetados do eletrodo fonte para dentro da camada ativa e uma tensão aplicada ao terceiro terminal, chamado porta, controla o fluxo de portadores do eletrodo fonte para o dreno.

O dispositivo proposto por Yang apresentou correntes de saída da ordem de 10 mA, operando com tensões menores do que 5 V, e, ainda, as razões ON/OFF

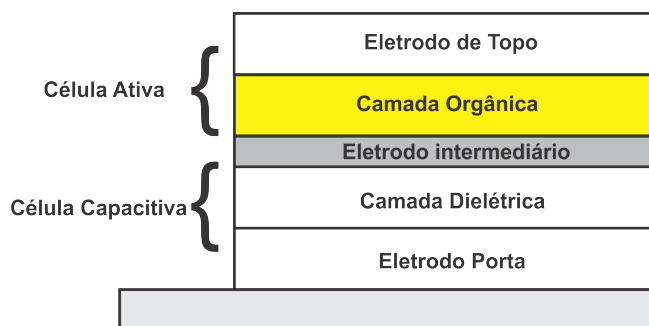


Figura 2.1: *Desenho esquemático de um transistor de efeito de campo em arquitetura vertical (VFET).*

alcançaram um valor de 4×10^6 . Esses valores são excelentes para aplicações práticas, visto que esse dispositivo combina altas correntes de saída com baixas tensões de operação. Entretanto, as curvas das correntes entre a fonte e a porta, que caracterizam a corrente de fuga no dispositivo, não são mostradas no trabalho. As altas correntes de fuga no OFET constituem um sério problema, pois nestas condições o dispositivo opera simplesmente como um dispositivo de dois terminais. Outro fator importante a ser considerado é a alta capacitância da célula capacitiva, cujo valor reportado neste trabalho é de $25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Apesar do argumento dos autores de que a alta capacitância constitui uma vantagem ao dispositivo, isso limita o desempenho em frequência.

A partir da demonstração desta nova estrutura de transistores de efeito de campo, vários trabalhos têm sido publicados, utilizando diferentes materiais orgânicos. VOFETs com canal semiconductor de Pentaceno apresentaram caráter ambipolar com a inserção de uma camada de $7,5 \text{ nm}$ de V_2O_5 nas interfaces fonte/camada ativa e camada ativa/dreno[35]. Operando como um dispositivo tipo-p, as correntes de saída são da ordem de $6,6 \text{ mA}$, para tensões de -5 V . A operação como dispositivo tipo-n, gerou correntes da ordem de $0,6 \text{ mA}$, com razões ON/OFF de 10^4 . No entanto, as correntes de fuga do dispositivo ficaram em torno de $5 \mu\text{A}$. Apesar de apresentarem valores menores do que as correntes de saída, esses valores ainda são altos e o ideal é que permaneçam na escala de nanoamperes. Mais recentemente, dispositivos baseados em C_{60} e com camada dielétrica orgânica de PVA, apresentaram caráter ambipolar utilizando eletrodos de fonte e dreno de Al, operando com tensões menores do que 2 V e apresentando baixas correntes de fuga[37].

A possibilidade da integração de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs)

e OFETs em um mesmo dispositivo, permitiu que a arquitetura vertical também fosse utilizada nesta classe de dispositivos. A emissão luz pode ser controlada pela modulação da tensão na porta. Esse tipo de dispositivo combina então duas funções, a modulação da corrente através do transistor e a emissão de luz, em um mesmo dispositivo, [36, 38].

Um dos elementos-chave na arquitetura vertical do OFET é o eletrodo intermediário. Para que haja influência do campo elétrico produzido pela porta na camada ativa, é necessário que o eletrodo intermediário seja permeável ao campo elétrico (isso será explicado no próximo capítulo). Uma boa condutividade no plano lateral também é um requisito importante, de maneira a reduzir a resistência no plano. A permeabilidade elétrica é obtida utilizando uma estrutura perfurada, que pode ser feita utilizando diversos métodos, como deposição de uma camada ultrafina de metal sobre uma superfície rugosa ou sobre superfícies poliméricas, deposição de um filme com nanotubos de carbono[39, 40, 41], ou outros métodos de litografia[42, 43].

Uma maneira interessante de formação de um eletrodo de base perfurada é o uso de uma técnica simples de litografia, baseada em esferas de poliestireno. Essa técnica já foi utilizada em transistores de base permeável com orifícios de tamanho controlado[30]. Recentemente foi aplicada também em VOFETs, utilizando esferas de 200 nm de diâmetro sobre substratos de SiO_2/Si [44]. Apesar de muito eficientes na formação de uma grade no eletrodo intermediário, os processos utilizados na remoção das esferas de poliestireno restringem o uso desta técnica. Os processos de remoção como sonificação em solventes[44], remoção por fita adesiva[30], remoção por solvente, entre outros, podem danificar as camadas inferiores de alguns polímeros. Assim o uso sobre substratos não-flexíveis e isolantes não solúveis é desejável.

Outros candidatos potenciais na fabricação de eletrodos condutores em dispositivos eletrônicos são os nanotubos de carbono. Recentemente, tem crescido o interesse na utilização destes materiais em filmes condutores, transparentes e flexíveis para aplicações em eletrônica[45, 46, 47]. No entanto, a deposição controlada de filmes de nanotubos sobre grandes áreas, com alta condutividade e com alta homogeneidade requer métodos um pouco mais sofisticados. Deposições simples como centrifugação e *casting* produzem filmes com condutividade muito mais baixa do que é necessário para a utilização como eletrodos condutores e transparentes[48]. Em alguns trabalhos relacionados a células solares, os nanotubos de carbono vem sendo utilizados como eletrodos transparentes[49, 50, 48] e também compondo blendas com outros polímeros conjugados para serem utilizados como camada ativa[51].

Em VOFETs, os nanotubos de carbono também ganharam espaço, incentivados principalmente pela possibilidade de formação de uma rede condutora. Em 2008, Rinzler *et. al.* demonstraram VOFETs utilizando como eletrodo intermediário uma rede formada por nanotubos de carbono[39]. Nos dispositivos propostos por Rinzler, a camada dielétrica é composta de SiO₂ e na camada ativa foram utilizados os materiais poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt-co*-(9-hexyl-3,6-carbazole)](PF-9HK) e o *N,N'*-di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-diphenyl-1,4'-diamine (NPD). Tanto o dispositivo com camada ativa de PF-9HK, quanto o dispositivo com camada ativa de NPD, apresentaram altas densidades de corrente de saída. No entanto, o dispositivo com NPD apresentou densidade de corrente aproximadamente 10 vezes maior do que os dispositivos de PF-9HK, em torno de 300 mA/cm². Apesar da alta densidade de corrente apresentada nestes dispositivos e da tensão aplicada na porta modular a corrente por duas ordens de magnitude, as tensões necessárias para a operação do dispositivo são muito altas. Enquanto no dreno são aplicadas tensões de até -15 V, as tensões na porta ficaram em torno de 100 V. Para aplicações práticas essas tensões são muito altas, principalmente em se tratando de dispositivos em arquitetura vertical, onde uma das propostas é a diminuição das tensões de operação.

O problema das altas tensões de operação nestes dispositivos baseados em nanotubos foi contornado mais tarde, com a demonstração de um dispositivo operando com tensões menores que 3 V [40]. O dispositivo utilizava como camada ativa uma pequena molécula com alta mobilidade de buracos: dinaphtho-[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]-thiophene (DNTT). Esses dispositivos exibiram razões ON/OFF maiores que 10⁵ para tensões no dreno entre -0,1 e -1,0 V e razões ON/OFF maiores do que 10⁴ para tensões no dreno de -3 V, sendo que neste último a densidade de corrente de saída ficou em torno de 110 mA/cm².

Em 2011, Tessler *et. al.* publicaram um trabalho propondo um modelo para descrever os mecanismos de operação do VOFET[14, 52]. O modelo leva em conta a difusão e a deriva dos portadores de carga e o efeito da carga espacial sobre o campo elétrico no dispositivo. Os autores descrevem dois regimes para as correntes no dispositivo, um com o dispositivo no estado OFF, e outro com o dispositivo no estado ON, com a aplicação de uma tensão na porta. Para o dispositivo no estado OFF o processo descrito para modelar a corrente é o regime de corrente limitada por contato (CL - *Contact Limit*). No estado ON, o regime proposto é o de corrente limitada por carga espacial (SCL - *Space Charge Limited*). No entanto, esse comportamento para as correntes de saída nem sempre é observado na prática,

visto que dispositivos construídos utilizando Sn como eletrodo intermediário exibiram comportamentos diferentes para as correntes de saída do dispositivo[37, 18].

A arquitetura vertical tem sido utilizada intensamente nos últimos anos visando melhorar as características operacionais dos OFETs. Diversos dispositivos têm sido publicados utilizando esta arquitetura, incluindo dispositivos com camadas dielétricas orgânicas e também eletrodos intermediários constituídos de bicamadas metal/orgânico[37, 53].

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a construção e a caracterização elétrica de transistores de efeito de campo em arquitetura vertical. O que se espera em princípio, é mostrar a viabilidade na construção de VOFETs a partir de técnicas simples de deposição das camadas do dispositivo. Os dispositivos devem apresentar baixas tensões de operação e baixas correntes de fuga, preferencialmente menores que 20 nA. Para isso, serão utilizados isolantes orgânicos e inorgânicos como camada dielétrica, para efeitos de comparação de propriedades de isolamento. Na composição do eletrodo intermediário serão utilizados nanotubos de carbono preparados em matrizes poliméricas e também filmes metálicos de Al e Sn.

Capítulo 3

Fundamentação

3.1 Transistor de Efeito de Campo

Os transistores de efeito de campo (FETs), constituem uma família de transistores de grande importância tecnológica. Os FETs são dispositivos de três terminais amplamente utilizados para amplificação e chaveamento [54, 55]. Eles têm como princípio básico modular a intensidade da corrente elétrica que flui entre o eletrodo fonte até o eletrodo dreno através de um campo elétrico aplicado a um terceiro eletrodo, chamado porta[18]. Os transistores de efeito de campo podem ser classificados em quatro tipos básicos: o FET de junção (JFET); o FET metal-semicondutor (MESFET); o FET metal-óxido-semicondutor ou metal-isolante-semicondutor (MOSFET/MISFET); e o transistor de filme fino (TFT), figura 3.1.

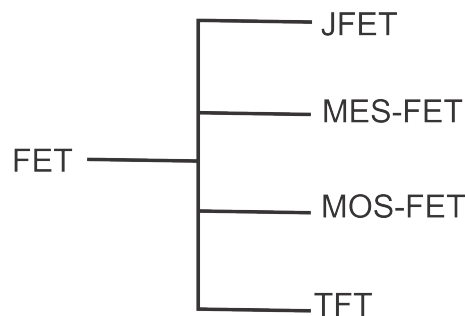


Figura 3.1: *Quatro tipos básicos de transistores de efeito de campo. Transistores orgânicos são principalmente do tipo TFT.*

3.1.1 JFET

No transistor de efeito de campo de junção referido como JFET, uma tensão variável aplicada à porta controla a espessura do canal semiconductor, por onde fluem os portadores majoritários[54, 56]. Na figura 3.2, é possível observar as regiões tipo n do canal e tipo p^+ das portas e os contatos metálicos da fonte (F) e do dreno (D).

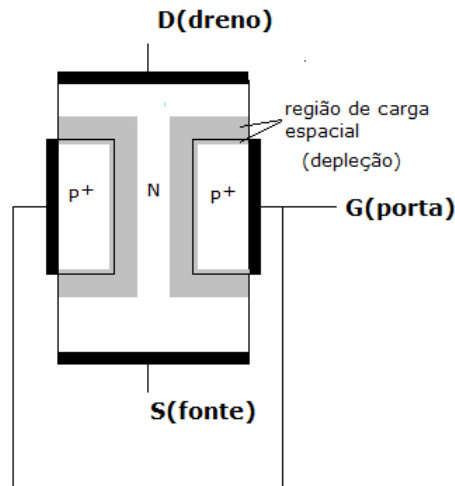


Figura 3.2: *Estrutura física de um JFET de canal tipo-n. Figura retirada da referência [57].*

Considerando um JFET de canal n, como é mostrado na figura, uma diferença de potencial V_D entre dreno e fonte produz uma corrente no canal. Essa corrente é formada predominantemente por elétrons que se movem por deriva da fonte para o dreno. O valor dessa corrente é determinado pela tensão V_D , pela resistência do canal, pelo comprimento e pela área efetiva da seção reta do canal. Essa área é controlada pelo tamanho das regiões de depleção das junções p-n entre as portas e o canal. A espessura desta região de depleção depende da tensão reversa na junção, com isso, a corrente I_D varia com a tensão V_G entre a porta e a fonte. Dessa forma, a corrente I_D é controlada pela tensão na porta V_G [54, 56].

3.1.2 MESFET

Da mesma forma que no JFET, no MESFET os portadores de carga majoritários fluem da fonte para o dreno através de um canal semiconductor, tipo n ou

tipo p, figura 3.3. O controle de corrente é feito pela tensão aplicada à porta, que controla a espessura do canal. A diferença entre o JFET e o MESFET é que neste o contato metálico da porta está diretamente fixado sobre o semicondutor do canal, formando assim uma junção Schottky, em vez de uma junção p-n [54, 56]. Como na junção Schottky não há participação de portadores minoritários, a resposta na variação da espessura do canal devido à variação da tensão na porta é mais rápida que nas junções p-n. Por isso, o MESFET é utilizado em aplicações de alta frequência.

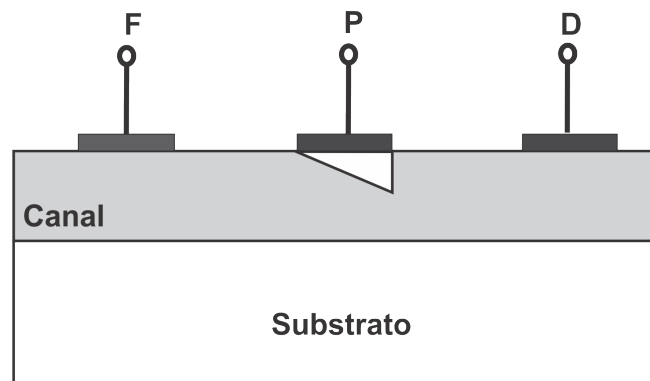


Figura 3.3: *Estrutura simples de um MESFET, com terminais metálicos da fonte, porta e dreno, depositados diretamente sobre a camada que forma o canal.*

3.1.3 MOSFET

O MOSFET, (do inglês - *Metal-Oxide-Semiconductor FET*) é também chamado de porta isolada, neste dispositivo o controle de corrente no canal é feito por meio de um capacitor formado pelo contato metálico da porta e pelo semicondutor do canal, isolados por uma camada, que em geral é constituída de óxido de silício. O transistor é formado por duas regiões tipo n, a fonte e o dreno, ambas num substrato tipo p. A tensão aplicada a porta induz a formação de um canal no semicondutor [54, 56]. A figura 3.4 mostra a estrutura do MOSFET.

Se uma tensão for aplicada à fonte ou dreno em qualquer sentido, uma das junções p-n ficará diretamente polarizada enquanto a outra reversamente. Nesse caso, se não existir tensão na porta, a corrente no canal será desprezível devido à presença da junção reversa. Quando uma tensão positiva é aplicada à porta uma camada de cargas negativas é induzida no semicondutor, criando um canal condutor entre fonte e dreno, resultando numa corrente que varia de acordo a amplitude da

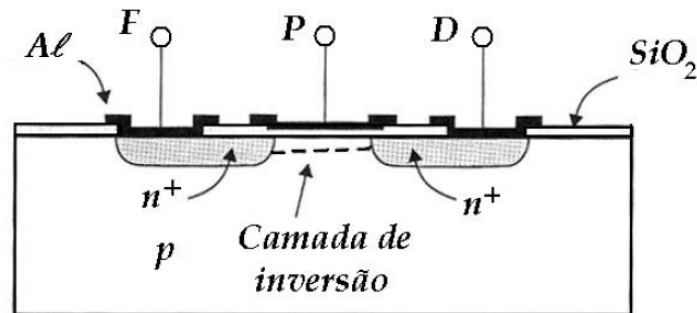


Figura 3.4: *Estrutura planar de um MOSFET de canal tipo-n. Figura retirada da referência [54].*

tensão da porta[54, 56].

3.1.4 Transistor de filme fino - TFT

O conceito do transistor de filme fino TFT (do inglês - *Thin Film Transistor*) foi introduzido em 1962 por Weimer [13]. Transistores orgânicos utilizam normalmente a arquitetura do transistor de filme fino (TFT). A principal razão é que os materiais são normalmente de baixa pureza. Enquanto que para as outras estruturas de transistores é necessário um alto controle de pureza, para os TFTs esses requisitos a princípio não são necessários[55]. A figura 3.5 mostra a estrutura utilizada nos transistores de filme fino.

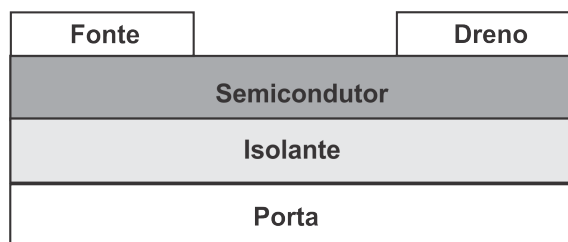


Figura 3.5: *Estrutura planar de um transistor de filme fino.*

Na estrutura do transistor de filme fino, os eletrodos de fonte e dreno formam contato ôhmico diretamente com o canal condutor. Diferentemente das outras estruturas, não há região de depleção para isolar o dispositivo do substrato. As baixas

correntes no estado off são garantidas somente pela baixa condutividade da camada semicondutora [13]. Como os FETs orgânicos adotam a estrutura do transistor de filme fino (TFT), neste trabalho será discutido o modo de operação desta arquitetura de dispositivos.

Arquitetura Convencional

A estrutura convencional do transistor de efeito de campo orgânico (OFET) é similar à estrutura do transistor de filme fino, figura 3.6, podendo ser um dispositivo de contato de topo ou base. Na primeira configuração os eletrodos fonte e dreno são depositados sobre o semicondutor (TC - *top contact*), figura 3.6(a), e na última os eletrodos são depositados sobre o isolante (BC- *bottom contact*), figura 3.6(b). Cada uma destas configurações possui vantagens e desvantagens. Por exemplo, na configuração de contato de base, se o isolante for inorgânico é possível a padronização destes eletrodos utilizando técnicas de microlitografia. Porém, na estrutura de contato de topo, tem sido reportado que a resistência de contato é menor [8].

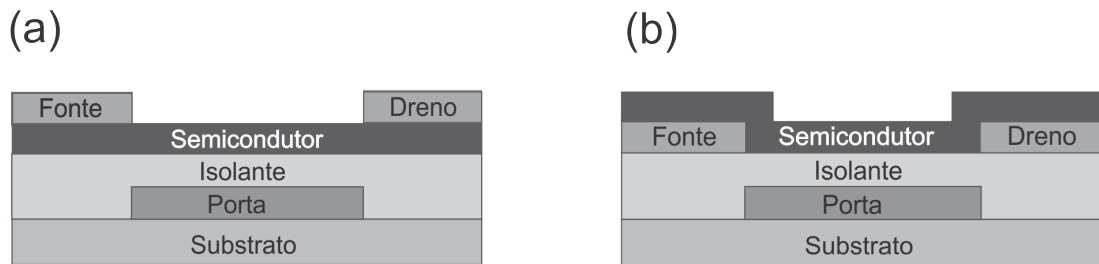


Figura 3.6: *Desenho esquemático de um transistor de efeito de campo em arquitetura convencional: (a) contato de topo e (b) contato de base.*

Modo de Operação

O OFET convencional opera em regime de acumulação, ou seja, ao aplicar uma tensão entre fonte e porta, o campo elétrico induz portadores majoritários no semicondutor orgânico na interface semicondutor-isolante, formando um canal de condução entre a fonte e o dreno [13, 18]. Portanto, a porta é o eletrodo responsável por modular a densidade de portadores de cargas no canal e a tensão aplicada entre fonte e dreno é responsável por drenar esses portadores de cargas do canal condutor

[18]. O OFET em modo de acumulação pode apresentar dois regimes, linear e de saturação.

O regime linear ocorre quando $V_{DS} < (V_G - V_T)$, sendo V_{DS} a tensão aplicada entre fonte e dreno, V_G a tensão aplicada na porta e V_T é tensão de limiar (do inglês, “*threshold voltage*”) que é a tensão mínima que deve ser aplicada ao sistema para que comece a haver o acúmulo de portadores de cargas no canal. Neste caso, como a densidade de portadores livres induzidos no semiconductor é proporcional à $(V_G - V_T)$, quando uma variação ΔV_{DS} é aplicada no dispositivo, a corrente apresentará uma variação linear proporcional a esta tensão aplicada. Esta corrente é dada por;

$$I_{Dlin} = \frac{W}{L} \mu C_i [(V_G - V_T) V_{DS}] \quad (3.1)$$

Onde W e L são a largura e o comprimento do canal, respectivamente, μ a mobilidade elétrica dos portadores no semiconductor e C_i é a capacitância por unidade de área do isolante da porta.

No regime de saturação, onde $V_{DS} \geq V_G$, quando uma variação ΔV_{DS} é aplicada na amostra, esta não conseguirá drenar mais portadores de cargas do que estão sendo injetados, gerando assim uma saturação na corrente. A corrente entre fonte e dreno neste regime é dada pela equação 3.2.

$$I_{Dsat} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad (3.2)$$

Essas equações são válidas quando a mobilidade μ é constante, considerando que não existam armadilhas profundas [8, 18]. A figura 3.7 mostra a estrutura do OFET convencional e sua configuração de polarização.

A figura 3.8 mostra o conjunto de curvas características do OFET[58], a primeira (a), é a curva I_D vs V_{DS} , na qual é possível observar o regime linear e o de saturação. A segunda (b), é a curva de transferência I_D vs V_G . Essas curvas referem-se a um OFET de canal tipo n , dessa forma, é necessária a aplicação de uma tensão positiva entre os eletrodos fonte e dreno e fonte e porta, como pode ser visto na figura 3.8.

Através das curvas características do transistor como, curva de saída e a de transferência, é possível determinar as grandezas fundamentais utilizadas para caracterizar os FETs. Essas grandezas são a mobilidade dos portadores de carga no canal, (μ), a razão ON/OFF, e a tensão de limiar V_T . A partir da equação 3.2

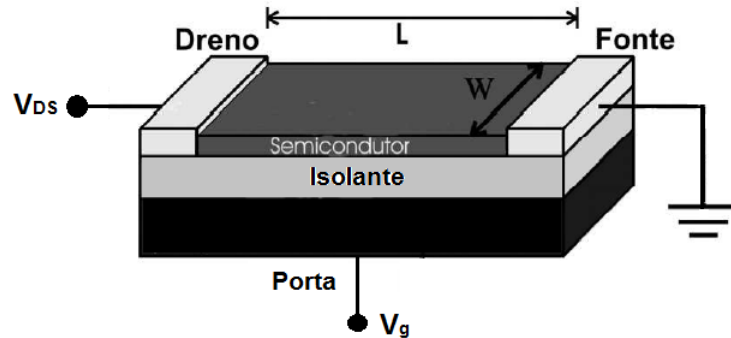


Figura 3.7: Configuração de polarização de um transistor de efeito de campo em arquitetura planar, indicando os parâmetros L e W , figura adaptada da ref.[55].

pode-se observar que, no regime de saturação, o gráfico de $I_D^{1/2}$ em função de V_G deve ser uma reta, dada por:

$$I_D^{1/2} = \left(\frac{WC_i\mu}{2L} \right)^{1/2} (V_G - V_T) \quad (3.3)$$

Dessa forma, conhecendo os coeficientes angular (B) e linear (A) da reta $I_D^{1/2} = A + BV_G$ é possível obter a mobilidade no regime de saturação e a tensão de limiar, conforme as equações 3.4 e 3.5.

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} B^2 \quad (3.4)$$

$$V_T = \frac{-A}{B} \quad (3.5)$$

A razão ON/OFF é a razão entre dois sinais de saída, um com o dispositivo no estado ligado e outro no estado desligado. Esse parâmetro é obtido da curva de transferência a partir da razão entre a corrente de saturação do estado ligado (I_D) para ($|V_G| > |V_D|$) e a corrente de saturação do estado desligado (menor valor de I_D obtido da curva de transferência) [8].

Outra grandeza importante a ser determinada é a transcondutância, δ , que é definida como a taxa de variação da corrente no dreno em relação à tensão aplicada na porta e pode ser expressa no regime linear pela equação[13];

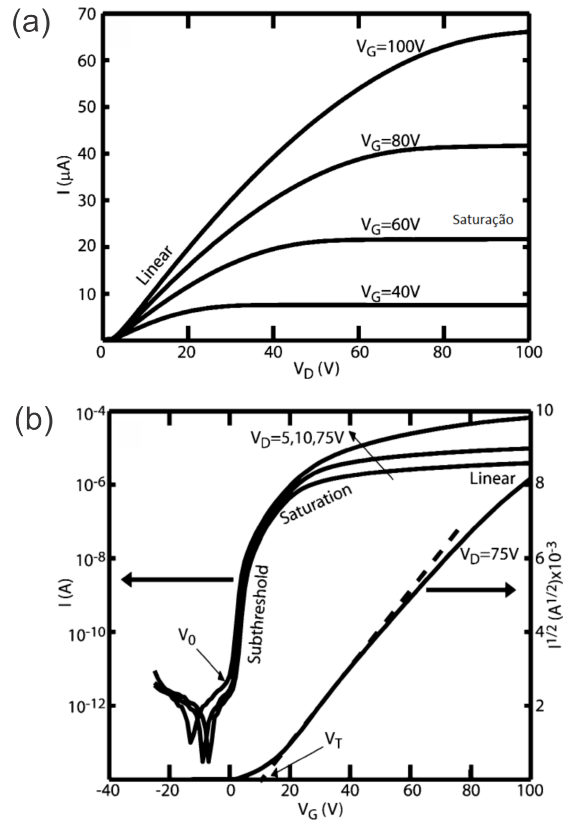


Figura 3.8: (a) Curva I vs V característica de um transistor orgânico típico para diferentes tensões na porta; (b) Curva de transferência de um transistor orgânico para diferentes tensões do dreno. Neste gráfico a corrente I refere-se a corrente I_D . Figura retirada da referência [58]

$$\delta = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \right|_{V_{DS}=cte} \quad (3.6)$$

Arquitetura Vertical

O transistor de efeito de campo em arquitetura vertical apresenta uma estrutura diferente dos transistores de efeito de campo em arquitetura convencional. Na estrutura convencional dos OFETs, a fonte, a camada ativa e o dreno são coplanares com respeito à porta. Já na estrutura vertical, a fonte, a camada ativa e o dreno estão empilhados verticalmente em relação à porta, como mostrado na figura 3.9. Essa estrutura consiste basicamente de cinco camadas empilhadas verticalmente,

uma sobre a outra. O eletrodo inferior é denominado eletrodo porta, e os eletrodos intermediário e de topo podem ser denominados eletrodo fonte ou dreno, dependendo da polarização e da configuração das medidas elétricas.

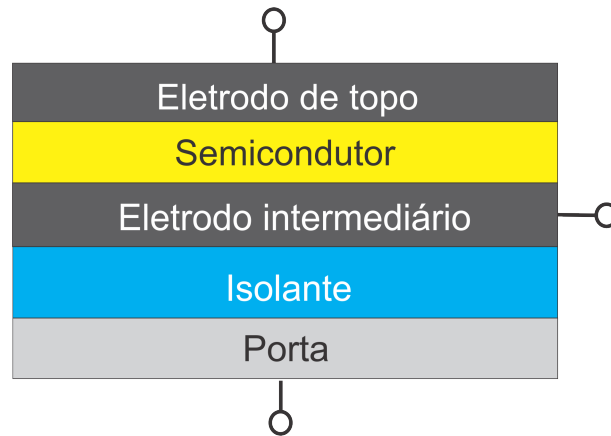


Figura 3.9: *Desenho esquemático de um transistor de efeito de campo em arquitetura vertical.*

Modo de Operação

O princípio de operação dos OFETs em arquitetura vertical é diferente dos OFETs convencionais. Para um dispositivo em arquitetura vertical, um campo elétrico entre fonte e dreno é produzido ao se aplicar uma tensão entre os dois eletrodos e um fluxo de corrente entre fonte e dreno é, então, observado. Com a aplicação de uma tensão na porta outro campo elétrico é produzido entre os eletrodos fonte e porta. Como esses campos são paralelos, e o eletrodo intermediário deve ser permeável ao campo elétrico, haverá uma adição ou subtração destes campos, dependendo do valor da tensão aplicada, promovendo a modulação da corrente de saída para diferentes valores de tensões aplicadas à porta. A variação na corrente de saída corresponde a um aumento ou diminuição do campo elétrico na região entre fonte e dreno que afeta o transporte de carga no semicondutor orgânico. Alguns fatores importantes para o funcionamento dos OFETs em arquitetura vertical são:

- Eletrodo Intermediário: diferentemente dos OFETs tradicionais, onde a porta é localizada diretamente abaixo do canal semicondutor e entre os eletrodos de fonte e dreno, no VOFET, ela está localizada abaixo das camadas empilhadas da fonte-semicondutor-dreno. No caso de uma camada metálica contínua

no eletrodo intermediário, esta deverá blindar completamente a influência do campo produzido pela porta. Como o comprimento de blindagem eletrostática aproximado para metais é uma ordem de magnitude menor do que uma camada ultra-fina metálica (escala de 10 nm)[42], uma estrutura perfurada é crucial para o funcionamento do dispositivo. Com essa estrutura perfurada, o campo produzido pela aplicação de uma tensão entre fonte e porta não irá ser blindado completamente na interface dielétrico/eletrodo. Desta forma, definimos o eletrodo intermediário como permeável ao campo elétrico produzido pela porta.

- Camada dielétrica: para o bom funcionamento do VOFET, é necessário que a camada dielétrica possua excelentes propriedades de isolamento. Isso deve garantir que a corrente de fuga do dispositivo seja pequena o suficiente para que a modulação da corrente de saída seja atribuída somente ao efeito do campo elétrico produzido pela tensão aplicada à porta. A corrente de fuga no dispositivo é definida como a corrente entre o eletrodo intermediário e o eletrodo da porta. Se a camada dielétrica possui ótimas propriedades isolantes, essa corrente é baixa (~ 10 nA), caso contrário essa corrente pode influenciar as propriedades de modulação da corrente de saída e o dispositivo irá operar simplesmente como um dispositivo de dois terminais.
- Capacitância da camada dielétrica: uma das principais motivações no desenvolvimento da arquitetura vertical em dispositivos eletrônicos é a possibilidade do uso destes dispositivos em aplicações que requeiram alta velocidade. Um dos fatores que limitam a eficiência em frequência dos OFETs convencionais é a alta capacitância necessária à camada dielétrica. Os processos de carga e descarga de um capacitor são governados pela constante de tempo capacitiva, $t = RC$. Portanto, uma alta capacitância pode aumentar o tempo de resposta do dispositivo. No OFET convencional, a alta capacitância na camada dielétrica é necessária pois corresponde a um grande deslocamento de carga no canal, induzindo condutividade ao longo do mesmo. No VOFET, o modo de operação é diferente e essa condição em princípio não é necessária[30]. Isso possibilita o uso de materiais com constante dielétrica mais baixa, como, por exemplo, os isolantes orgânicos. Além de possibilitar a operação mais rápida do dispositivo, os isolantes orgânicos são compatíveis com substratos plásticos, constituindo um classe de materiais promissores para a construção de dispositivos flexíveis.

Na arquitetura vertical, o papel dos eletrodos de fonte e dreno podem ser trocados, o eletrodo intermediário pode ser definido como fonte ou dreno, dependendo da polarização ou da configuração do dispositivo. A figura 3.10 mostra as duas condições de polarização para os OFETs em estrutura vertical, com a fonte como contato intermediário(a) e de topo(b).

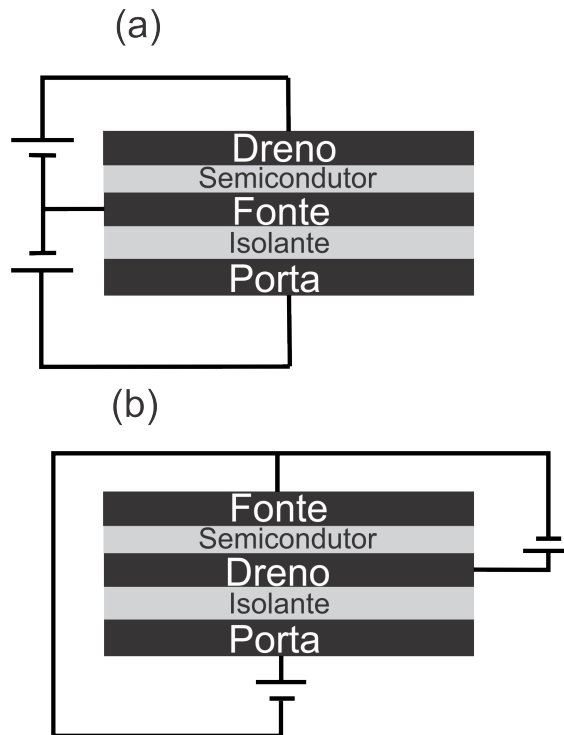


Figura 3.10: Desenho esquemático de um transistor de efeito de campo em arquitetura vertical e as suas respectivas condições de polarização, (a) fonte como eletrodo intermediário, (b) fonte como eletrodo de topo. Esta configuração de polarização é referente à um dispositivo com canal tipo-n.

A figura 3.11 mostra um conjunto de curvas características do OFET em arquitetura vertical[39]. Nesta arquitetura a corrente de saída I_D para uma tensão zero na porta $V_G = 0$ é determinada pelo transporte através do semicondutor e I_D é grande devido ao canal ser fino. Com isso, na maioria dos casos não é observado regime de saturação nos OFETs em arquitetura vertical, ao contrário do que ocorre para os OFETs convencionais. Em um OFET convencional o comprimento do canal é da ordem de $50 \mu\text{m}$, já nos OFETs em arquitetura vertical o comprimento do canal é da ordem da espessura da camada semicondutora, geralmente da ordem de 100 nm . Desta forma, para um OFET convencional, quando a porta está desligada, uma

tensão aplicada entre fonte e dreno irá produzir uma corrente muito baixa entre os dois eletrodos, o que não ocorre para os OFETs em arquitetura vertical, onde uma tensão aplicada entre fonte e dreno pode produzir uma corrente alta mesmo com $V_G=0$.

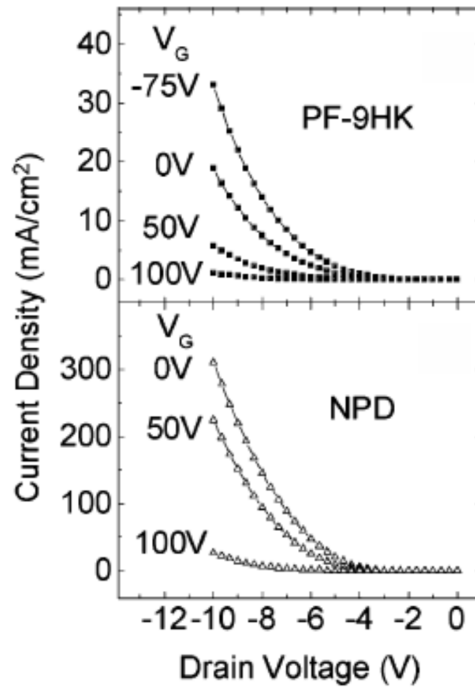


Figura 3.11: Curva característica de um transistor de efeito de campo em arquitetura vertical típico para diferentes tensões de porta, figura retirada da referência [39].

Da mesma maneira que nos OFETs convencionais, no VOFET a razão ON/OFF é definida como uma razão entre dois sinais de saída, um com o dispositivo no estado ligado e outro no estado desligado. Esse parâmetro é obtido da curva de transferência a partir da razão entre a corrente do estado ligado (I_D) e a corrente do estado desligado (menor valor de I_D obtido da curva de transferência) [8]. A transcondutância δ_{VFET} é definida como a taxa de variação da corrente no dreno em relação à tensão aplicada na porta e aqui é definida para os VOFETs através da equação;

$$\delta_{VFET} = \left. \frac{\Delta I_D}{\Delta V_G} \right|_{V_D=cte} \quad (3.7)$$

A arquitetura vertical do transistor de efeito de campo tem sido estudada intensamente e o princípio de operação dos dispositivos é discutido em muitos trabalhos. Os VOFETs podem ser classificados em duas categorias: (i) os chamados dispositivos semi-verticais, caracterizados pela fabricação vertical, mas com configuração lateral, ou seja, o comprimento do canal é caracterizado pela espessura da camada, mas a porta continua espacialmente localizada entre os eletrodos de fonte e dreno[14]; (ii) os chamados VOFETs “puros”, onde a porta, a fonte e o dreno estão empilhados verticalmente. Neste caso, vamos descrever o funcionamento dos OFETs pertencentes ao segundo grupo.

A arquitetura do VOFET, onde a porta, a fonte e o dreno estão empilhados verticalmente, foi proposta inicialmente em 2004 por Yang e colaboradores [7]. Neste trabalho a descrição do dispositivo leva em conta duas condições importantes para a operação do VOFET:

1. Eletrodo intermediário fino e rugoso;
2. Alta capacitância da célula capacitiva

Neste dispositivo, o eletrodo fonte é formado por evaporação de 20 nm de cobre e 10 nm de alumínio. A camada dielétrica é composta por 240 nm de LiF e a célula ativa é formada por uma camada semicondutora de C_{60} , figura 3.12.

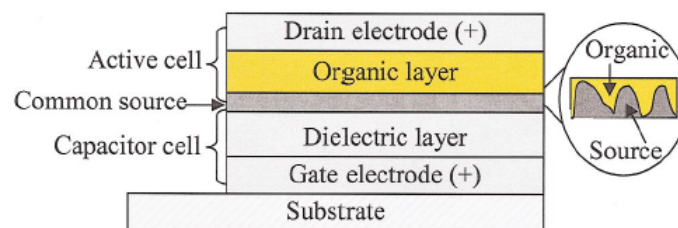


Figura 3.12: *Desenho esquemático do transistor de efeito de campo em arquitetura vertical proposto por Yang, et. al. em 2004, figura retirada da ref [34].*

O modelo descrito por Yang, que define o funcionamento do dispositivo, sugere que o campo elétrico produzido pela célula capacitiva não é totalmente blindado na interface fonte/semicondutor devido à interface rugosa. Este campo elétrico induz cargas negativas no topo da superfície do eletrodo fonte, assim como cargas

positivas na camada orgânica, próximo à interface fonte/semicondutor, resultando em uma diminuição da altura de barreira entre a fonte e a camada orgânica. No entanto a alta capacitância da célula capacitiva, devido à camada dielétrica de LiF, limita a operação deste dispositivo em aplicações de alta velocidade, como visto anteriormente. Outro fator importante a ser considerado é a alta corrente de fuga nos dispositivos baseados em LiF. Neste caso, a corrente de fuga influencia fortemente as propriedades da corrente de saída do dispositivo, e em muitos casos o dispositivo opera simplesmente como um dispositivo a dois terminais.

Em contraste com os OFETs em arquitetura convencional, onde a descrição teórica e operacional dos dispositivos é bem consolidada, para os VOFETs ainda há muito a ser investigado. Em 2011, Tessler e colaboradores demonstraram o comportamento dos OFETs em estrutura vertical através de um modelo de simulação teórica. Neste estudo, os autores levam em conta principalmente o papel do eletrodo intermediário no comportamento do dispositivo. Um dispositivo ideal, utilizado para o estudo, é representado pela figura 3.13, onde o eletrodo intermediário possui perfurações com tamanhos iguais e dispostos homogeneamente por todo o dispositivo.

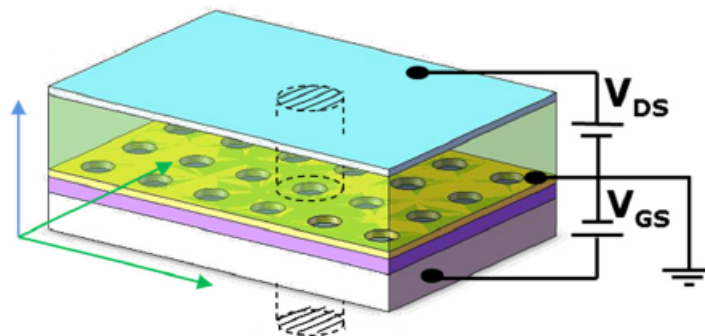


Figura 3.13: *Figura representativa de um transistor de efeito de campo em estrutura vertical com eletrodo intermediário produzido com perfurações de tamanhos iguais, figura retirada da referência [14].*

O modelo descrito por Tessler *et. al.* leva em conta a difusão e a deriva dos portadores de carga e o efeito da carga espacial sobre o campo elétrico no dispositivo. A equação básica utilizada no modelo é a equação de Poisson em 2D, que relaciona a forma do potencial elétrico com a estrutura geométrica do dispositivo, através das

condições de contorno e da distribuição da densidade de carga. Neste modelo, a densidade de carga de elétrons e buracos na interface é assumida como estando no equilíbrio e é dada por:

$$n = N_0 \exp\left(\frac{-q\varphi_b}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

onde N_0 é a densidade de estados na camada ativa e φ_b é a barreira de potencial energética determinada por:

$$\varphi_b = \varphi_{b0} - \Delta\varphi = \varphi_{b0} - \Delta x E_{\perp} \quad (3.9)$$

onde E_{\perp} é o campo elétrico perpendicular a interface e Δx é a distância entre a superfície do metal e o primeiro sítio da camada ativa.

De acordo com os autores, dois casos limitantes para os regimes de corrente são observados. No primeiro caso, quando o dispositivo está no estado OFF, as cargas que fluem através da camada ativa são consequência somente da aplicação de uma tensão entre fonte e dreno. Essa configuração é similar à estrutura de um diodo e o comportamento esperado é corrente limitada por contato (CL), que, para este, caso é descrita pela equação:

$$J_{off} = q\mu_n N_0 E_{\perp} \exp\left(\frac{-q\varphi_b}{k_B T}\right) (1 - FF) \quad (3.10)$$

onde E_{\perp} é o campo elétrico perpendicular aplicado no eletrodo intermediário e FF é o *Fill Factor*, neste caso definido como a razão entre a soma da área de todas as perfurações e a área total do dispositivo.

O segundo caso limitante ocorre quando o dispositivo está no estado ON (ou seja, com a porta polarizada) cargas são induzidas e acumuladas nas perfurações. A grande quantidade de cargas acumuladas na interface com o dielétrico e nas perfurações cria um contato virtual. Se a densidade de carga for suficientemente alta, então a interface irá se comportar como um reservatório infinito de cargas, como seria o caso de um contato ôhmico. Neste caso o regime que limita a corrente é o de Carga Espacial (SCLC), que é descrito pela equação:

$$J_{on} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon \mu_n \frac{V_{DS}^2}{L^3} FF \quad (3.11)$$

Na prática, esses comportamentos para as correntes no estado ON e OFF nem sempre são observados. O uso de diferentes materiais nos eletrodos, na camada ativa e na camada dielétrica, produz conformações diferentes nos alinhamentos energéticos, ocasionando comportamentos diferentes do que é apresentado no trabalho descrito por Tessler *et. al.* Alguns trabalhos experimentais mostram que os regimes de transporte observados para as correntes nos estados ON e OFF podem diferir do proposto pelo modelo teórico, inclusive para dispositivos muito similares, apenas modificando o material usado nos eletrodos [53, 37].

3.2 Materiais Orgânicos

Semicondutores orgânicos têm sido objeto de grande estudo desde a segunda metade do século 20. Um grande progresso no campo da eletrônica tem sido feito na expectativa de novas aplicações para esses materiais, incentivados pelas suas vantagens, tais como, baixo custo, flexibilidade e fácil processabilidade dos filmes[59]. Esses materiais podem ser processados a baixas temperaturas, utilizando técnicas simples como centrifugação e *casting*, o que é compatível com substratos plásticos além da possibilidade de fabricação em grandes áreas ativas [60].

A natureza das ligações em semicondutores orgânicos é fundamentalmente diferente das ligações em semicondutores inorgânicos. As ligações em cristais moleculares orgânicos são do tipo Van der Waals, implicando em uma ligação intermolecular consideravelmente mais fraca em relação aos cristais de semicondutores inorgânicos que são ligados covalentemente. As consequências são vistas nas propriedades mecânicas e termodinâmicas, como dureza reduzida ou menor ponto de fusão, e ainda em uma deslocalização muito menor das funções de onda eletrônica entre moléculas vizinhas, o que tem implicações diretas nas propriedades ópticas e de transporte de portadores de carga. A situação em polímeros é um pouco diferente uma vez que a morfologia da cadeia polimérica pode levar à melhoria das propriedades mecânicas. No entanto, a interação eletrônica entre cadeias adjacentes também é geralmente muito fraca nesta classe de materiais[59].

Existem duas importantes classes de semicondutores orgânicos: (i) os materiais de baixo peso molecular e (ii) os polímeros[59]. A estrutura eletrônica dos materiais orgânicos, pode ser melhor compreendida observando a figura 3.15, que mostra a ligação entre dois átomos de carbono com hibridização sp^2 . Ambos têm

em comum um sistema de elétrons π conjugados, sendo formados pelos orbitais p_z dos átomos de carbono sp^2 hibridizados. A figura 3.14 mostra a estrutura química de alguns semicondutores orgânicos.

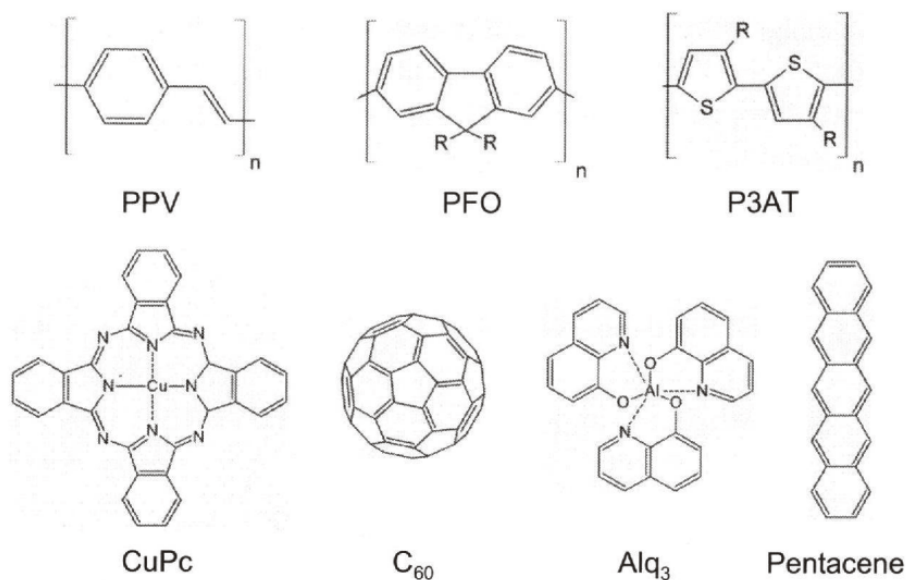


Figura 3.14: Estrutura molecular de alguns semicondutores orgânicos. Figura retirada da ref [59].

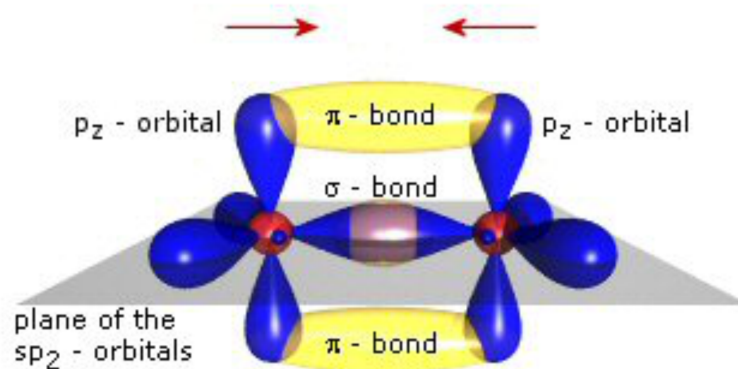


Figura 3.15: (a) Formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Figura adaptada da ref. [61].

As ligações formadas entre os dois átomos de carbono são do tipo covalente.

A sobreposição dos orbitais que possuem hibridização sp^2 formam as ligações σ , enquanto a sobreposição dos orbitais do tipo p_z formam as ligações π . A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular ligante e a sobreposição destrutiva produz um orbital anti-ligante(*). Em seu estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital anti-ligante permanece vazio[18]. A figura 3.16 mostra a estrutura energética e a formação dos orbitais ligante e anti-ligante.

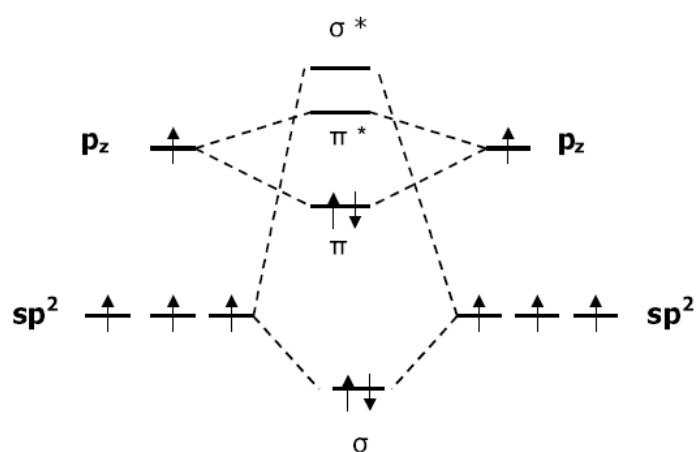


Figura 3.16: *Estrutura energética e a formação dos orbitais ligante e anti-ligante. Figura adaptada da ref. [62].*

Como a sobreposição dos orbitais atômicos da ligação σ é maior do que a sobreposição dos orbitais atômicos das ligações π , isto resulta em uma diferença de energia maior entre os orbitais moleculares σ e σ^* do que a diferença de energia entre os orbitais moleculares π e π^* . Portanto, as ligações σ são mais estáveis, sendo as ligações π as responsáveis pelas características semicondutoras destes materiais, pois estão mais sujeitas à excitação eletrônica[18].

Através da sobreposição dos orbitais moleculares π (ligantes) e π^* (anti-ligantes) é possível, então, explicar a estrutura eletrônica dos materiais orgânicos. A interação entre os orbitais π pode produzir, em condições ideais, uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas. Neste caso, o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) como sendo o maior nível energético ocupado, e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que é o menor nível energético desocupado. Em uma cadeia polimérica infinita, a interação entre os orbitais π irá

fazer com que os elétrons fiquem totalmente delocalizados na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, surgirá uma distribuição contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema π irá produzir um diagrama de bandas contínuas. A figura 3.17 representa um sistema simples e idealizado para esta configuração. Trata-se de uma cadeia infinita do polímero PPV (poli p-fenileno vinileno).

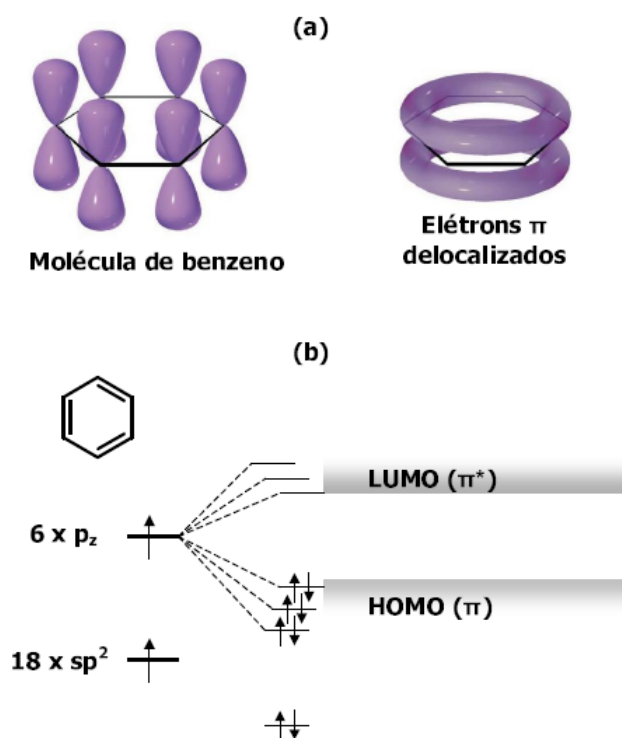


Figura 3.17: (a) molécula de benzeno com a representação dos elétrons π delocalizados no anel aromático. (b) diagrama de energia para esta molécula. A interação entre os orbitais π produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha à uma estrutura de bandas. Figura retirada da ref [63].

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO fornece a energia da banda proibida do material (*gap*). Em semicondutores inorgânicos, essa energia é definida como a diferença de energia entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Em semicondutores orgânicos a energia de banda proibida fica em torno de 1,5 eV a 3,5 eV [64].

Os materiais orgânicos apresentam uma grande desordem estrutural e conseqüentemente energética. A desordem estrutural nestes materiais faz com que não

exista uma banda de valência e uma banda de condução bem definidas, como no caso dos semicondutores inorgânicos. Dessa forma, os níveis HOMO e LUMO são melhor representados por uma distribuição gaussiana de estados energéticos, como é mostrado na figura 3.18. Outro aspecto a ser ressaltado é o surgimento de defeitos, que derivam de vários fatores: inserção de impurezas durante a síntese do material, no processo de preparação dos filmes e pela quebra de ligações químicas na cadeia polimérica (defeitos estruturais) [61]. Estes defeitos criam níveis intermediários localizados entre os níveis HOMO e LUMO e podem ser eletricamente ativos agindo como armadilhas de carga.

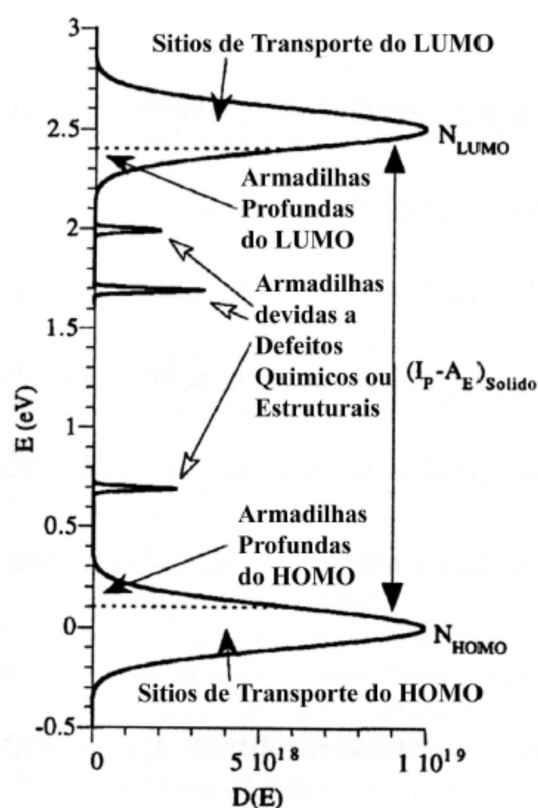


Figura 3.18: Distribuição gaussiana de estados eletrônicos HOMO e LUMO e os níveis de armadilhas em um material orgânico conjugado. Figura retirada da ref. [65].

3.2.1 Transporte de Carga em Materiais Orgânicos

Em materiais cristalinos, a condução elétrica é diferente daquela dos materiais amorfos. Os elétrons de condução em uma rede cristalina estão livres e se movem em um potencial periódico. Esses elétrons possuem estados estacionários como consequência da periodicidade do potencial e são estendidos, delocalizados em todo cristal.

Em semicondutores orgânicos amorfos, estados localizados, distribuídos de forma randômica, surgem devido ao potencial no qual o elétron se move ser desordenado. O transporte de carga entre esses estados localizados ocorre via saltos termicamente ativados. Esse modelo de transporte é chamado de “*hopping*”, figura 3.19, onde o portador de carga move-se de um estado para outro, saltando ou tunelando a barreira entre os estados energéticos localizados no interior do material [66]. Esses saltos são assistidos por fônons e dependem da sobreposição das funções de ondas dos sítios inicial e final [65]. A probabilidade do salto é determinada pela distância espacial e pela diferença de energia entre os dois estados. Se o salto ocorre de um estado de menor energia para um de maior energia, o portador necessita absorver um fônon; se o salto ocorrer de um estado de maior energia para um de menor energia o portador emite um fônon ao saltar. O tempo que o portador de carga permanece em cada sítio é o fator que limitará, no âmbito macroscópico, a corrente no dispositivo e, conseqüentemente, a sua mobilidade[65].

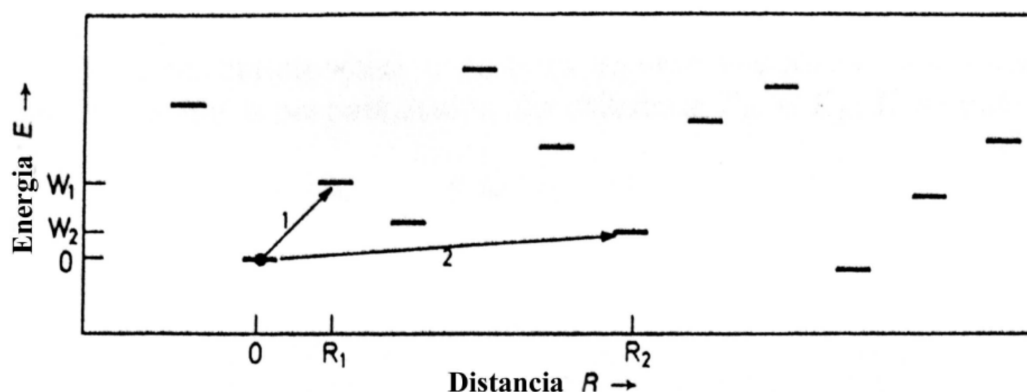


Figura 3.19: Representação do mecanismo de transporte (“*hopping*”). Os saltos ocorrem entre os estados localizados distribuídos estatisticamente em posição e energia, figura retirada da referência [65].

Em um dispositivo, a limitação da corrente pode se dar tanto pelo material quanto pelo contato eletrodo/material orgânico. Se o contato eletrodo/material orgânico for ôhmico, o eletrodo vai suprir mais corrente do que o material pode transportar, gerando um acúmulo de cargas no interior deste. Esse excesso de portadores de carga emitidos criará um campo elétrico reduzindo a taxa de emissão a partir do eletrodo. A corrente elétrica é então controlada pelo transporte através do semicondutor. Esse fenômeno é chamado de corrente limitada por carga espacial. O fator que limita a condução elétrica neste caso é a mobilidade dos portadores de carga. Quanto maior a mobilidade, menor o acúmulo de carga e conseqüentemente, a corrente é maior. Assumindo a inexistência de armadilhas de carga, a densidade de corrente é dada por [67, 68]:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (3.12)$$

onde J é a densidade de corrente, ϵ é a constante dielétrica do material, μ é a mobilidade dos portadores, V é a tensão no dispositivo e d é a espessura da camada transportadora.

Se o contato eletrodo/material orgânico não for ôhmico, a limitação da corrente se dará pela injeção, ou seja, devido a barreiras de potencial na interface o eletrodo não consegue injetar eficientemente portadores dentro do material orgânico. Nos materiais orgânicos, os dois processos mais conhecidos na literatura que limitam a corrente por injeção são a injeção termoiônica, descrito por Richardson-Schottky, e o tunelamento descrito por Fowler-Nordheim [65].

Quando a altura de barreira na interface é da ordem da energia térmica média dos portadores, o processo é dominado pela injeção termoiônica. Neste caso os portadores possuem energia suficiente para saltar sobre a barreira de potencial na interface metal/orgânico [69, 70, 71]. A densidade de corrente é dada por:

$$J = q N_\nu \mu F \exp\left(\frac{-\varphi}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta F^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

onde q é a carga elementar, N_ν é a densidade de estados, μ é a mobilidade, F é o campo elétrico, φ é a altura de barreira de potencial, T a temperatura e β é definido pela relação:

$$\beta = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2} \quad (3.14)$$

O modelo de tunelamento é válido para altos campos ou baixas temperaturas. Nesse processo, assume-se que o portador de carga tunela através de uma barreira triangular entre o eletrodo e o nível energético do material (modelo de Fowler-Nordheim)[72]. A altura de barreira na interface deve ser muito maior que a energia térmica média dos portadores ($k_B T$). A corrente de tunelamento depende do formato da barreira, incluindo sua altura. A expressão para a densidade de corrente para uma barreira triangular é dada por:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qhF}\right) \quad (3.15)$$

onde h e m^* são a constante de Planck e a massa efetiva do elétron respectivamente.

Mais tarde esse modelo foi complementado por Koehler *et. al.* [73] levando em consideração o efeito da temperatura sobre a distribuição de Fermi no semicondutor orgânico:

$$J = AF^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{1/2}}{3hdF}\right) \frac{1}{\sin(\beta_{TU}\pi k_B T)} \quad (3.16)$$

onde $A = q^3/8\pi h\varphi$ e $\beta_{TU} = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{1/2}}{Fqh}$.

3.3 Nanotubos de Carbono

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991[74], o interesse na utilização deste material tem aumentado consideravelmente. As propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas fizeram dos nanotubos de carbono nanoestruturas atrativas para muitas aplicações, principalmente no campo da nanotecnologia. Alguns exemplos de aplicações que incluem o uso dos nanotubos de carbono são: sensores químicos[75, 76, 77], capacitores eletroquímicos de alta potência[78, 63, 79], nanopinças[78, 63], nanocompósitos[80, 81, 63], dispositivos opto-eletrônicos[63, 82, 83], entre outros. Em eletrônica orgânica, os nanotubos de carbono são amplamente utilizados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos[51], memórias orgânicas[84], sensores químicos[76, 77], transistores de efeito de campo[85, 86, 87], entre outros. Filmes de nanotubos de carbono também têm sido utilizados como eletrodos transparentes em células solares[50, 49, 48] e como eletrodo fonte em tran-

sistores de efeito de campo verticais[40, 39, 41].

Os nanotubos de carbono podem ser visualizados como redes hexagonais de carbono enroladas (folhas de grafite, ou grafenos) e fechadas por anéis pentagonais de carbono[63, 88]. As estruturas podem ser divididas em duas categorias: (i) nanotubos de parede única ou simples (SWNT, do inglês *single-wall nanotubes*), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês *multi-walls nanotubes*), que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite. O vetor \vec{R} , que define a direção de enrolamento é denominado *vetor quiral*, figura 3.20, e é dado pela equação:

$$\vec{R}_{n,m} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (3.17)$$

sendo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 vetores unitários do retículo do grafeno e n e m números inteiros. O ângulo quiral é dado pela equação:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ. \quad (3.18)$$

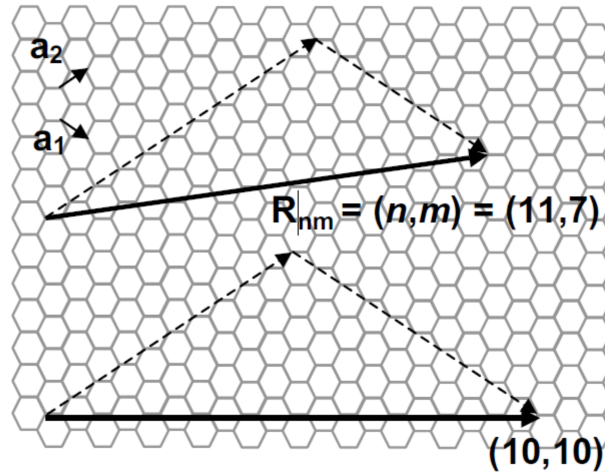


Figura 3.20: Camada de grafeno mostrando o vetor quiral \vec{R} , diferentes quiralidades podem ser obtidas enrolando as folhas de grafeno ao longo de diferentes vetores quirais.[85]

O vetor quiral \vec{R} conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada 2D do grafeno. Cada par (n, m) gera uma direção diferente de enrolamento da folha de grafeno, levando a um nanotubo de certa quiralidade. Os nanotubos

são classificados, de acordo com a sua quiralidade, em: nanotubos *armchair*, que corresponde ao caso em que $n = m$; nanotubos *zig-zag*, que corresponde ao caso em que $m = 0$; e os nanotubos *quirais*, que corresponde a todas as outras combinações (n, m) [88, 78, 85]. A figura 3.21 mostra os modelos de nanotubos de carbono exibindo diferentes quiralidades.

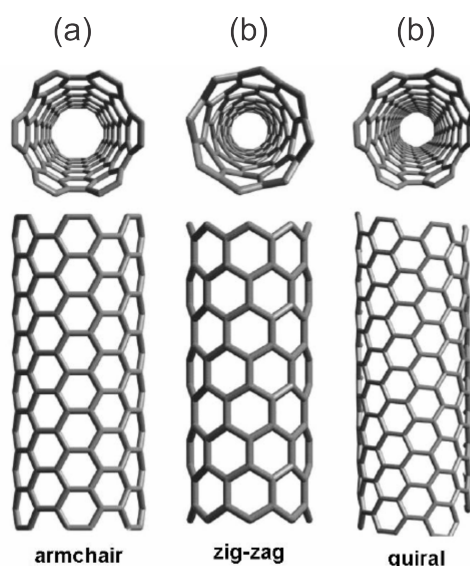


Figura 3.21: Modelos moleculares de nanotubos de carbono exibindo diferentes quiralidades, (a) configuração *armchair*, (b) arranjo *zig-zag*, (c) conformação *quiral*. [85]

Na prática, uma diversidade de combinações de configurações (n , m , e θ) pode ser encontrada e nenhum tipo particular de tubo é preferencialmente formado. Em nanotubos de paredes múltiplas, por exemplo, cada um dos cilindros pode possuir natureza distinta, sendo *armchair*, *zig-zag* ou *quiral*[78].

A quiralidade e o diâmetro influenciam fortemente as propriedades dos nanotubos, principalmente no que diz respeito às propriedades eletrônicas, pois a maneira como a folha de grafite foi enrolada influencia diretamente na posição das bandas de valência e de condução das nanoestruturas. Desta forma, os nanotubos podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo da sua simetria. Estudos teóricos em propriedades eletrônicas indicam que todos os nanotubos *armchair* são metálicos e os nanotubos *zig-zag* metálicos ou semicondutores[78, 63].

Os nanotubos de carbono (SWNT ou MWNT) podem ser produzidos através de várias técnicas. Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção destes ma-

teriais são: descarga por arco[78, 63, 88], vaporização a laser em alvos de grafite[63], deposição química de vapor (CVD)[78, 88], entre outros.

3.4 Isolantes

Os transistores de efeito de campo orgânicos são usualmente fabricados sobre substratos não flexíveis, como silício cristalino e vidro, e usam geralmente dielétricos inorgânicos. Entretanto, a possibilidade de construir dispositivos flexíveis utilizando substratos plásticos tem se tornado de grande interesse no desenvolvimento desses dispositivos [89]. Porém, em muitos casos substratos plásticos não são compatíveis com processos que envolvem alta temperatura, como os utilizados para obter os dielétricos inorgânicos. Uma alternativa é o uso de dielétricos poliméricos, os quais podem ser depositados sobre substratos flexíveis e sobre grandes áreas, por processos simples, como centrifugação e *casting*. Quando se objetivam aplicações potencialmente baratas e diminuição de custos, os dielétricos orgânicos também são candidatos potenciais, pois os processos de preparação dos filmes são relativamente simples. Alguns exemplos de isolantes orgânicos são o PVA (álcool polivílico)[90, 23], o PMMA (Poli metacrilato de metila) [91], o PVP (Poli vinil fenol)[92], representados na figura 3.22.

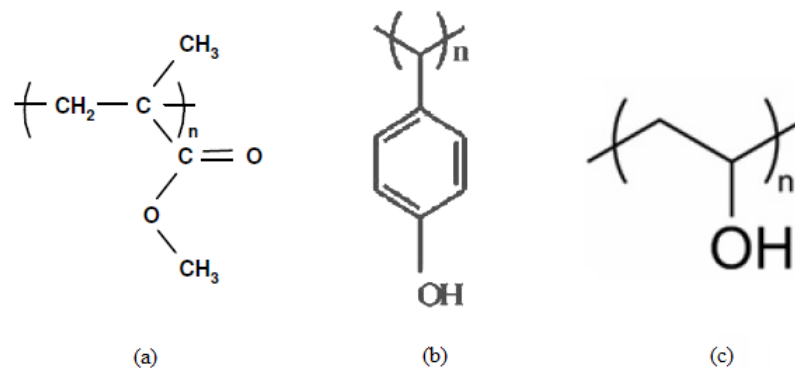


Figura 3.22: *Estrutura química de alguns materiais orgânicos isolantes, (a) PMMA; (b) PVP; (c) PVA.*

As propriedades dos filmes dielétricos obtidos, tais como, espessura, rugosidade, estabilidade, etc, são determinadas pelas características do material, pela formulação das soluções e pelos processos de deposição utilizados. Além das pro-

priedades isolantes, a estabilidade química e térmica e uma excelente propriedade de formação de filmes finos são características fundamentais para a utilização dessas materias em dispositivos eletrônicos. Dentre os dielétricos orgânicos, o PVA se destaca por ser um material solúvel em água, um solvente não poluente. Ainda, o processo de preparação das soluções de PVA é relativamente simples, resultando em filmes homogêneos e uniformes. Além disso, o PVA possui uma constante dielétrica relativamente alta para isolantes orgânicos (entre 5 e 8)[22]. Diversos trabalhos têm sido reportados na literatura demonstrando o grande potencial do PVA como isolante orgânico [25, 21, 37].

Capítulo 4

Metodologia Experimental

Neste capítulo serão apresentados os detalhes dos processos experimentais envolvidos na construção e caracterização dos dispositivos e também informações sobre os materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho.

4.1 Materiais Orgânicos

Neste trabalho foram utilizados como camada semicondutora nos transistores de efeito de campo em estrutura vertical, o fulereno C_{60} e o 2,6 - Difenilindenofluoreno (DPIF). As camadas dielétricas foram preparadas utilizando fluoreto de lítio (LiF) e o PVA (álcool polivinílico). O P3HT (poli-3-hexiltiofeno) e o PEDOT-PSS (poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poliestirenosulfonado) foram utilizados como matriz polimérica para a obtenção das redes de nanotubos de carbono.

4.1.1 2,6–Difenilindenofluoreno - DPIF

A molécula orgânica 2,6 - Difenilindenofluoreno (DPIF), utilizada como camada semicondutora constituindo o canal no VFET, foi sintetizada no Departamento de Química da Universidade de Carleton, Canadá, pelo grupo de pesquisa do prof. Dr. Zhi Yuan Wang. Essa molécula possui níveis de energia de -5,2 eV para o HOMO (orbital mais alto ocupado) e -2,0 eV para o LUMO (orbital mais baixo desocupado)[93]. Como a maioria dos semicondutores orgânicos, espera-se que o transporte ocorra majoritariamente por portadores positivos (buracos). No DPIF os níveis de energia favorecem a injeção de buracos de um eletrodo metálico de alta

função trabalho para dentro da camada orgânica. A molécula de DPIF apresenta um boa estabilidade térmica. Dessa forma, filmes de DPIF podem ser feitos por sublimação térmica à vácuo. A figura 4.1 mostra a estrutura química da molécula de DPIF.

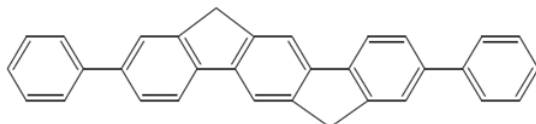


Figura 4.1: *Estrutura química da molécula 2,6 Difenilindeno[1,2-b]fluoreno (DPIF), usada como camada semicondutora no canal dos VFETs.*

4.1.2 Fulereno C_{60}

O fulereno C_{60} também foi utilizado para constituir a camada semicondutora no canal do VFET. Ele é uma molécula estável e altamente simétrica constituída de sessenta carbonos que assumem a estrutura de um icosaedro regular [94], sendo sua estrutura tridimensional similar a uma bola de futebol. No estado sólido estas moléculas estão arrançadas numa estrutura cúbica de face centrada.



Figura 4.2: *Estrutura do fulereno C_{60} , figura retirada da referência [94].*

O potencial de ionização da molécula é de 7,6 eV e a sua afinidade eletrônica é de 2,65 eV [94], o que atribui um caráter semicondutor à molécula de C_{60} , que possui sessenta elétrons- π delocalizados ao longo da cadeia. Os filmes de C_{60} podem ser formados por evaporação térmica à vácuo, resultando em filmes bastante uniformes

e com alto grau de pureza. Os filmes finos de C_{60} depositados sobre substratos metálicos comportam-se como um semicondutor tipo n [94], com mobilidade elétrica da ordem de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [95].

4.1.3 P3HT

O polímero poli(3-hexiltiofeno)-P3HT, figura 4.3, foi utilizado neste trabalho como matriz polimérica para a formação da rede de nanotubos de carbono. O P3HT foi adquirido da Sigma-Aldrich, com regiorregularidade maior que 90%, ou seja, mais de 90% por cento dos monômeros são orientados regularmente [8]. Para a preparação das soluções de P3HT, foi utilizado 5 mg de polímero dissolvidos em 1 mL de tolueno. Dentro da solução foi colocado um magneto e esta foi deixada em agitação, utilizando um agitador magnético, por 2 h à temperatura de aproximadamente 60 °C.

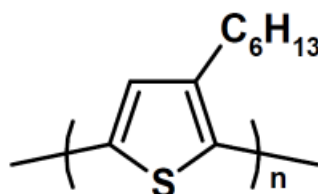


Figura 4.3: *Estrutura do poli(3-hexiltiofeno) regiorregular, figura retirada da ref[8].*

4.1.4 PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxítiofeno): poliestirenosulfonado), figura 4.4, é uma blenda polimérica usada como camada transportadora de buracos em dispositivos orgânicos. Esta blenda é comercializada pela companhia Bayer AG como Baytron-P. Neste trabalho utilizamos o PEDOT:PSS como matriz polimérica para a formação da rede de nanotubos de carbono. A função trabalho do PEDOT:PSS, conforme citado na literatura, é próxima da função trabalho do Au (em torno de 5 eV)[96].

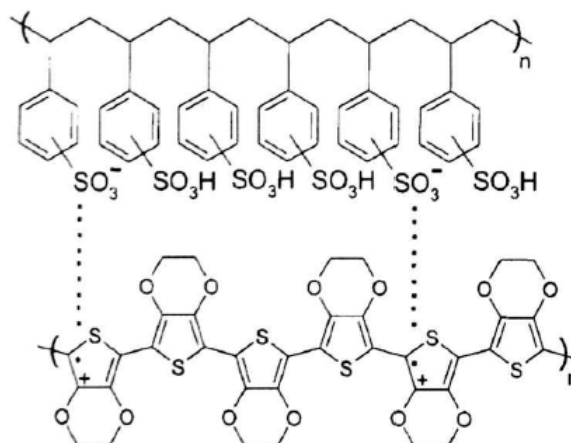


Figura 4.4: *Fórmula estrutural do PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilenodioxitiofeno): Poli-estirenosulfonado).*

4.1.5 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram sintetizados no Laboratório de Nanoestructuras y Dispositivos Orgánicos Electroactivos del Instituto de Investigación y Comunicación Óptica (IICO) de la Universidad Autónoma de São Luis Potosí, México. A técnica utilizada na síntese dos nanotubos de carbono é a de “spray pyrolysis”, a qual produz um aerosol a partir de soluções que são termalizadas na presença de argônio. Os detalhes da metodologia usada na síntese estão descritos nas referências [84, 97]. Os nanotubos utilizados neste trabalho possuem paredes múltiplas (MWCNT) e são funcionalizados. Estes nanotubos possuem um diâmetro médio entre 20 e 40 nm e o comprimento varia entre 100 e 500 μm .

4.2 Isolantes

4.2.1 Fluoreto de Lítio - LiF

O fluoreto de lítio é um material inorgânico cristalino que possui ponto de fusão de 848°C e densidade de 2,64 g/cm³[98]. Devido às suas propriedades ópticas, o fluoreto de lítio é empregado geralmente na indústria óptica na fabricação de prismas, lentes, filtros e sensores, apresentando como principais vantagens sua larga

faixa de transparência no espectro eletromagnético[99]. O fluoreto de lítio pode ser considerado um isolante, devido ao seu grande gap de energia. Com isso ele pode ser usado como camada dielétrica na fabricação de capacitores[100] e também em transistores de efeito de campo[7, 34, 36, 101]. Os filmes dielétricos de fluoreto de lítio são preparados por evaporação térmica à vácuo.

4.2.2 Álcool Polivinílico

O álcool polivinílico (PVA), utilizado para a construção da camada isolante, foi adquirido da Sigma Aldrich, com peso molecular de 130.000. O dicromato de amônia (DA) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foi utilizado como agente de reticulação para promover a formação de uma estrutura reticulada da cadeia polimérica do PVA, melhorando assim suas propriedades elétricas de isolamento. A figura 4.5 apresenta a forma estrutural da molécula de PVA e do dicromato de amônia.

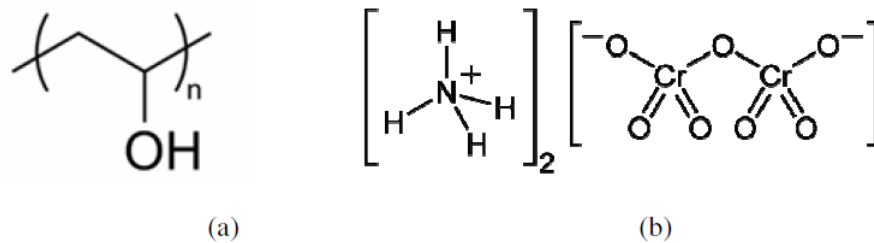


Figura 4.5: Estrutura do (a) álcool polivinílico (PVA) e (b) dicromato de amônia (DA), figura retirada da referência [8].

Para a preparação das soluções de PVA, foi utilizado como solvente água ultra pura, obtida utilizando um sistema mili-Q. A concentração da solução polimérica utilizada foi baseada em trabalhos anteriores [8] feitos no Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos. A solução foi feita utilizando 60 mg de PVA em 1 ml de água ultra pura. Dentro desta solução foi então colocado um magneto e esta foi deixada em agitação por 4 h à temperatura ambiente. Para a preparação do PVA reticulado (PVA-DA), utilizamos uma quantidade de 25% em massa de dicromato de amônia em relação ao PVA. Essas soluções foram deixadas em agitação, utilizando um agitador magnético, por 2 h à temperatura ambiente.

4.3 Preparação das Amostras

4.3.1 Limpeza dos Substratos

O passo inicial para a construção dos dispositivos é a limpeza dos substratos, que deve ser realizada de modo rigoroso antes da deposição dos filmes poliméricos. Neste trabalho utilizaram-se lâminas de vidro, cortadas em peças de 2,5 cm × 1,5 cm cada. Primeiramente essas lâminas foram colocadas em um béquer com acetona e agitadas em banho de ultrassom por 20 minutos para remoção de sujeira e gordura. Logo depois elas foram colocadas em um béquer com isopropanol e novamente agitadas em banho de ultrassom por 20 minutos para a remoção dos resíduos de acetona. Após esta etapa, as lâminas são então secas em jato de ar comprimido e já estão prontas para a deposição dos materiais.

4.3.2 Preparação e Deposição dos Materiais

Metais e Moléculas Orgânicas

A deposição dos filmes e eletrodos metálicos e das camadas orgânicas do DPIF e C₆₀ foram feitas por evaporação térmica à vácuo. Neste método o material é posto em um cadinho de tântalo (no caso dos materiais orgânicos) ou tungstênio (para os metais) e aquecido em vácuo. A pressão de base na câmara fica em torno de 10⁻⁶ torr e o controle da espessura dos filmes é feito controlando a quantidade de material colocado no cadinho e a altura do substrato em relação ao cadinho.

Camada Isolante

A deposição da camada isolante de PVA foi feita por centrifugação (*spin-coating*). Neste método, o substrato é colocado sobre uma base girante, uma quantidade da solução com o material é depositada sobre o substrato com uma pipeta. O substrato é rotacionado e o material é espalhado sobre a amostra formando o filme. A espessura é controlada variando-se a quantidade de material, a concentração na solução, a velocidade e o tempo de rotação. Para a obtenção dos filmes de PVA utilizou-se uma velocidade constante de 2000 rpm durante 60 s e a concentração utilizada foi de 60 mg/mL. Após a formação do filme, as amostras foram colocadas em um forno para tratamento térmico a uma temperatura de 120 °C durante 1

h, em atmosfera ambiente. Logo depois foram colocadas em uma estufa à vácuo à temperatura de 60 °C por mais 6 h.

A deposição da camada isolante de PVA-DA também foi feita por centrifugação com uma velocidade de 2000 rpm durante 60s. Após a formação do filme, as amostras foram colocadas sob iluminação UV (365 nm, 8W) durante 10 minutos para que ocorresse o processo de reticulação.

A deposição da camada isolante de fluoreto de lítio (LiF) foi feita por evaporação térmica à vácuo. Uma quantidade de material foi colocada em um cadinho de tântalo e aquecido em vácuo. O controle de espessura da camada de LiF foi feito controlando a quantidade de material no cadinho e a altura da amostra em relação à fonte de corrente.

Redes de nanotubos

Para a preparação das redes de nanotubos de carbono, foram utilizados dois polímeros como matriz, o P3HT e o PEDOT:PSS. A solução de P3HT+Nanotubos, foi preparada utilizando uma quantidade de 5 mg de P3HT em 1 mL de tolueno. As proporções de nanotubos em cada solução foram de 1%, 3%, 5% e 10%, calculadas em relação à massa de P3HT. Os nanotubos foram dispersos em tolueno usando ultrassom por 2 h. Depois de dispersos, os nanotubos foram adicionados à solução de P3HT e novamente colocados em um ultrassom por mais 1 h. A deposição do filme foi feita por *spin-coating*, com uma velocidade de 800 rpm durante 60 s.

Para a solução de PEDOT:PSS+Nanotubos, foi utilizado em cada solução uma proporção de 0,5%, 1% e 5% de nanotubos de carbono, calculados em relação à massa do PEDOT:PSS. Os nanotubos de carbono foram dispersados em álcool isopropílico em ultrassom por 1 h. Depois de dispersados, os nanotubos foram misturados em uma solução aquosa e pré-filtrada de PEDOT:PSS e novamente colocada em ultrassom por mais 1 h. A deposição do filme foi feita por *spin-coating*, com uma velocidade de rotação de 1500 rpm durante 60 s. Após a formação do filme, a amostra foi colocada em uma estufa à vácuo, a 100 °C, durante 15 minutos, para que todo o solvente fosse removido.

4.3.3 Construção dos dispositivos

A construção dos transistores seguiu os seguintes procedimentos: primeiro foi feita a limpeza dos substratos. Em seguida foi feita a deposição da trilha metálica de alumínio utilizada como eletrodo da porta. Sobre a trilha metálica deposita-se a camada isolante, PVA ou LiF. O eletrodo intermediário é depositado sobre a camada isolante. No caso dos metais (Al ou Sn) a deposição é feita por evaporação e no caso dos nanotubos, a deposição é feita por centrifugação. Sobre o eletrodo intermediário deposita-se a camada semicondutora de C_{60} ou DPIF utilizada como canal. Finalmente, com o uso de uma máscara de sombreamento, deposita-se sobre o canal os contatos metálicos que servirão de eletrodo de topo. A representação esquemática das etapas da construção do dispositivo estão mostradas na figura 4.6.

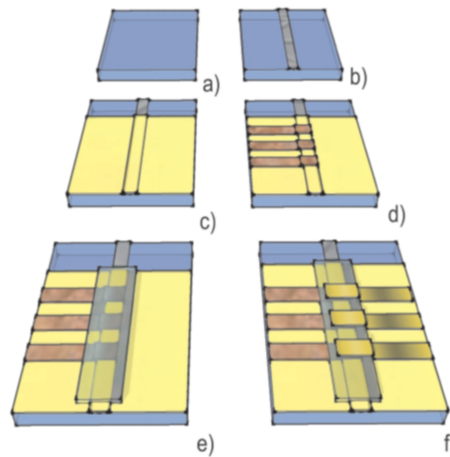


Figura 4.6: *Representação esquemática das etapas de construção dos dispositivos. (a) substrato limpo; (b) trilha metálica evaporada, eletrodo porta; (c) camada isolante; (d) eletrodo intermediário; (e) camada semicondutora, canal; (f) eletrodo de topo.*

As medidas de espessura dos filmes utilizados nos transistores foram feitas utilizando um perfilômetro Dektak 3. Cada amostra preparada possui uma média de 4 transistores, como pode ser visto na figura 4.7. Cada dispositivo possui uma área ativa de aproximadamente 2 mm^2 .

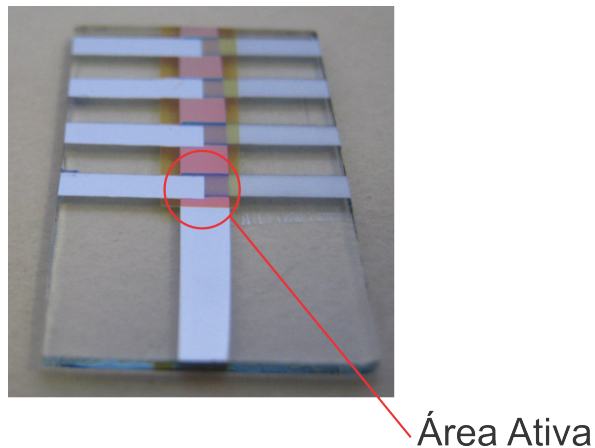


Figura 4.7: Imagem representativa do dispositivo finalizado, a área ativa do dispositivo é destacada, cada amostra possui em média quatro transistores.

4.4 Medidas Eléctricas

A caracterização eléctrica dos dispositivos foi feita utilizando um Analizador de Parâmetros Semicondutores 4155C da Agilent Technologies. Foram feitas medidas a dois e três terminais. Nas medidas a dois terminais, uma rampa de tensão é aplicada entre dois eletrodos e mede-se a corrente que passa entre eles. Foram feitas medidas entre os terminais do dispositivo, porta/fonte, fonte/dreno. Nas medidas a três terminais, extraímos a curva de saída do dispositivo medindo a corrente entre fonte e dreno (I_D) em função da tensão entre fonte e dreno (V_D), mantendo a tensão na porta V_G constante. A curva de transferência é obtida medindo a corrente entre fonte e dreno (I_D) em função da tensão na porta (V_G), mantendo a tensão no dreno V_D constante. As medidas a três terminais foram feitas utilizando duas configurações distintas, uma com o eletrodo intermediário como fonte e a outra com o eletrodo de topo como fonte. A figura 4.8 mostra o circuito esquemático das medidas eléctricas para as duas situações. A definição da nomenclatura para as tensões aplicadas aos terminais de fonte, porta e dreno e suas respectivas correntes são mostradas na tabela 4.1.

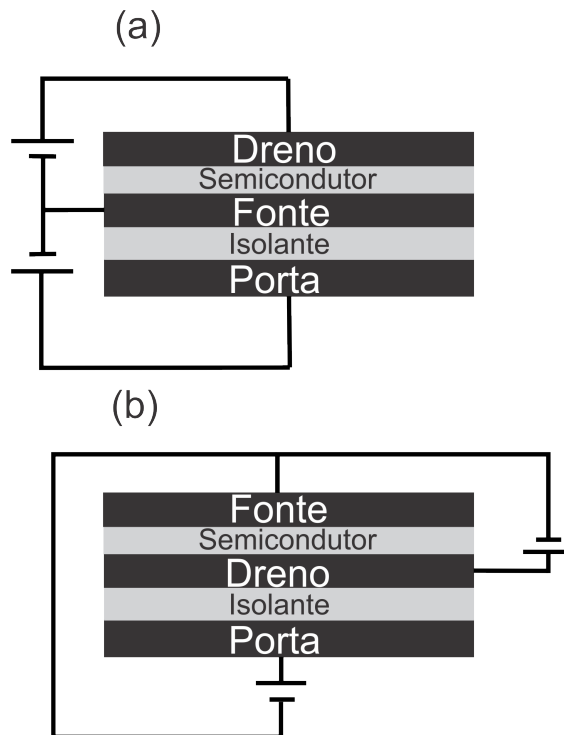


Figura 4.8: Representação esquemática do circuito de medidas, (a) fonte como eletrodo do intermediário; (b) fonte como eletrodo de topo.

Tabela 4.1: Definição da nomenclatura utilizada para caracterizar as tensões e correntes nos terminais do VOFET.

	Tensão	Corrente
Fonte	V_S	I_S
Porta	V_G	I_G
Dreno	V_D	I_D

4.5 Metodologia utilizada na caracterização da topografia da superfície dos filmes

As imagens da superfície do filme de Sn e do PVA foram obtidas utilizando um Microscópio de Força Atômica (AFM) Shimadzu SPM-9500J3, através do modo dinâmico. O modo dinâmico foi desenvolvido para medir superfícies sensíveis ao contato mecânico. Este modo é operado com um cantiléver rígido (constante de mola

~ 40 N/m), o qual oscila em torno de sua frequência de ressonância. À medida que a ponta se aproxima da amostra, a sua amplitude de oscilação diminui, devido a forças atrativas ou repulsivas advindas da interação com a superfície da amostra. O decréscimo da amplitude, quando a ponta está se aproximando da superfície, é utilizado como parâmetro para se obter a imagem da superfície. Este modo trabalha mantendo constante a amplitude da oscilação amortecida do cantiléver enquanto a ponta varre a superfície, sendo ajustada através da distância entre a ponta e a amostra. Quando a amplitude de oscilação é grande (~ 2 nm), a ponta toca a superfície, por isso esta técnica também é chamada de modo de tateamento (“*tapping mode*”)[102].

Para análise do filme de P3HT com os nanotubos de carbono, foram utilizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Essa técnica é bastante eficaz, pois permite obter ampliações da imagem superiores às da microscopia óptica. Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons, ao invés de luz. A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta em uma série de efeitos, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, entre outros. A captação de todas essas radiações fornece imagens características na amostra. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL modelo JSM 6360 LV, com baixo vácuo e EDS.

Capítulo 5

Resultados: Transistores de Efeito de Campo em Arquitetura Vertical

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos transistores de efeito de campo em arquitetura vertical. No primeiro conjunto de dados serão apresentados os resultados de medidas elétricas e de capacitância dos filmes de isolantes. No segundo conjunto de dados serão apresentados os resultados de medidas elétricas dos eletrodos formados por nanotubos de carbono com duas matrizes diferentes, P3HT e PEDOT:PSS e medidas elétricas dos transistores com eletrodos de nanotubos de carbono. No terceiro conjunto de dados serão apresentados os resultados de medidas elétricas dos transistores de efeito de campo em arquitetura vertical construídos utilizando eletrodos intermediários formados por metais.

5.1 Camada Isolante

Um dos elementos importantes na construção de transistores de efeito de campo em arquitetura vertical é a camada dielétrica. Como os VOFETs objetivam aplicações potencialmente baratas, dielétricos cujo processo de fabricação seja simples e de baixo custo são de grande interesse. Os dielétricos utilizados neste trabalho possuem processos de preparação bastante simples. Os filmes de fluoreto de lítio foram obtidos por evaporação térmica à vácuo, enquanto que os filmes de PVA e PVA-DA foram obtidos por centrifugação. Afim de estudar as propriedades isolantes destas camadas dielétricas, foram construídos dispositivos em estrutura sanduíche, para medidas a dois terminais. As estruturas utilizadas para as medidas elétricas e

de capacitância podem ser visualizadas pela figura 5.1 e 5.2.

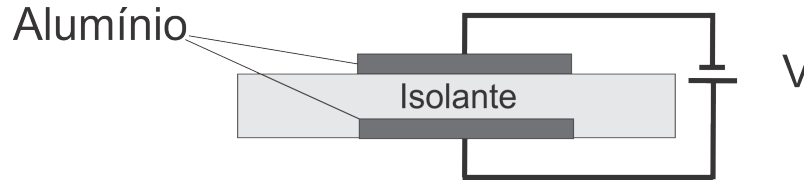


Figura 5.1: *Esquema de medidas utilizado para caracterizar os dispositivos de dois terminais.*

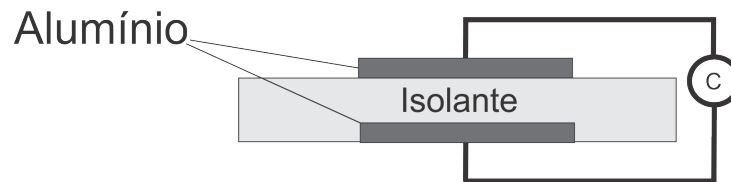


Figura 5.2: *Esquema de medidas utilizado para a determinação da capacitância.*

As propriedades isolantes da camada dielétrica são de fundamental importância para o funcionamento dos transistores de efeito de campo. O isolamento deve ser eficiente para que o dispositivo opere efetivamente como um dispositivo de efeito de campo e para que não haja influência da corrente advinda do dielétrico na operação do dispositivo. Na figura 5.3 são apresentadas as curvas de I vs V dos filmes dielétricos de LiF, PVA e PVA-DA. As espessuras aproximadas das camadas destes isolantes são de 200 nm, 240 nm, 240 nm, respectivamente. A medida de espessura do filme de LiF foi controlada utilizando um oscilador de quartzo modelo INFICOM Q-pod_{TM}, acoplado à evaporadora.

De acordo com a figura, pode-se observar que os filmes de PVA-DA apresentaram melhores propriedades de isolamento em relação ao PVA sem o agente reticulante, apesar de apresentarem uma pequena diferença na corrente para uma tensão de 3 V, o PVA-DA mostrou-se mais eficiente. Esses resultados estão de acordo com trabalhos reportados na literatura que indicam uma melhora nas propriedades isolantes do PVA com o processo de reticulação[8]. Em relação ao LiF, pode-se observar que há uma diferença de mais de duas ordens de grandeza na corrente em relação ao PVA e ao PVA-DA para uma tensão de 3 V. Isso indica que o LiF não apresenta boas condições de isolamento, o que pode resultar em uma alta corrente de fuga no transistor.

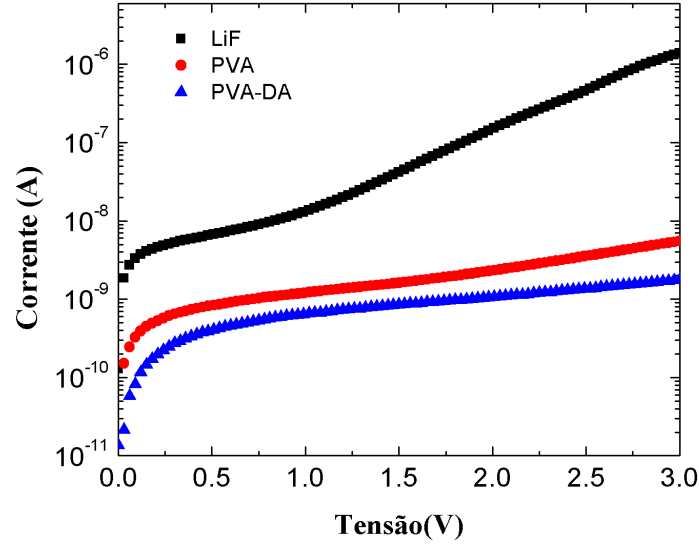


Figura 5.3: Curva semi-logarítmica, I vs V , dos dispositivos: $Al/LiF(200\text{ nm})/Al$, $Al/PVA(240\text{ nm})/Al$ e $Al/PVA-DA(240\text{ nm})/Al$.

Na tabela 5.1 é apresentado o valor da capacitância por unidade de área dos filmes de LiF, PVA e PVA-DA. A determinação da capacitância dos filmes dielétricos foram feitas utilizando uma ponte capacitiva 72B da marca Boonton. Esse equipamento permite a medição de capacitâncias na faixa de 1 pF até 3 μ F e opera em 1 MHz [8].

Tabela 5.1: Valores da capacitância por unidade de área e espessura dos filmes dielétricos de LiF, PVA e PVA-DA.

Filme dielétrico	Capacitância (F/cm^2)	Espessura (nm)
LiF	$0,6 \times 10^{-6}$	200
PVA	27×10^{-9}	240
PVA-DA	22×10^{-9}	240

Para os OFETs em arquitetura convencional, a corrente do dreno I_D é proporcional à mobilidade dos portadores de carga, às dimensões do transistor, às tensões aplicadas, e à capacitância do isolante, como pode ser visto nas equações 3.1 e 3.2. Dessa forma, um isolante que possua uma alta capacitância é de fundamental im-

portância para que o dispositivo tenha um bom desempenho. Para um OFET em arquitetura vertical, de acordo com Yang, *et. al.*[7], a carga acumulada na interface fonte/semicondutor, determinada pelo comprimento de blindagem de Debye, pode ser amplificada pela introdução de um dielétrico com uma alta capacitância. Segundo eles, isto é um dos requisitos fundamentais para o bom funcionamento dos VOFETs. No entanto, a alta capacitância limita a operação em frequência dos dispositivos, pois resulta em um aumento na constante de tempo capacitiva RC , aumentando o tempo de resposta do dispositivo.

Dessa forma, o PVA torna-se um dielétrico atrativo para aplicação em transistores de efeito de campo em arquitetura vertical, já que, neste caso, além de possuir propriedades de isolamento muito melhores que o LiF, ainda possui uma capacitância menor, o que pode resultar em uma diminuição da constante de tempo capacitiva, diminuindo o tempo de resposta do dispositivo. Ao lado das propriedades isolantes, uma boa estabilidade térmica e química e uma excelente propriedade de formação de filmes homogêneos, também são requisitos importantes para um filme dielétrico. As figuras 5.4 e 5.5 mostram imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de PVA e PVA-DA.

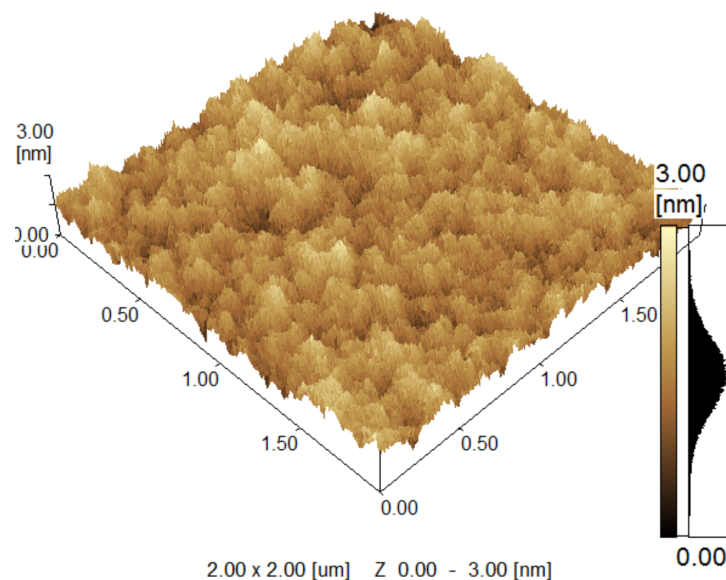


Figura 5.4: *Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de PVA (~ 240 nm) sobre vidro.*

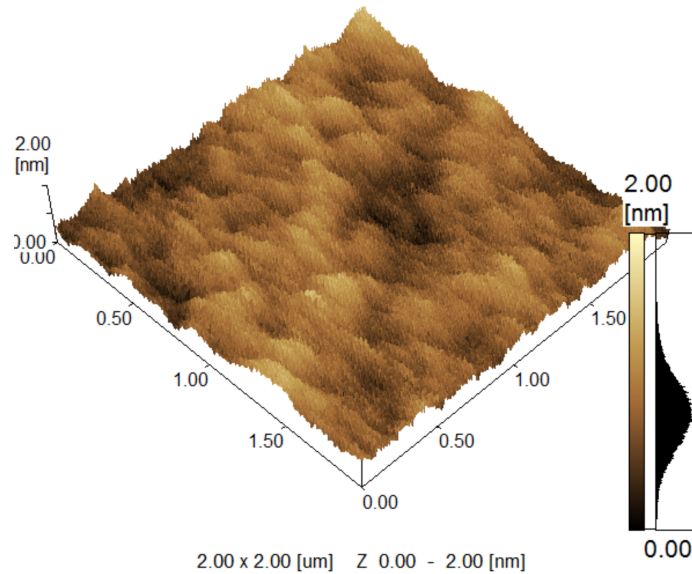


Figura 5.5: *Imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de PVA-DA (~ 240 nm) sobre vidro.*

Os filmes foram preparados utilizando soluções de concentração igual a 60 mg/mL, a uma velocidade de rotação de 2000 rpm. Como pode ser observado pelas imagens, os filmes de PVA e PVA-DA apresentaram uma superfície bastante uniforme, com uma baixa rugosidade. Tanto o PVA quanto o PVA-DA apresentaram rugosidades da ordem de 0,2 nm. Estes dados estão de acordo com resultados reportados na literatura para a mesma concentração de PVA [8]. De acordo com Machado[8], filmes de PVA utilizando concentrações maiores apresentaram alta rugosidade, o que pode estar relacionado à alta viscosidade da solução polimérica devido à concentração mais elevada. Neste caso, a concentração de 60 mg/mL proporcionou a produção de filmes de melhor qualidade. A inserção do dicromato de amônia, para promover a reticulação, também apresentou melhores resultados com concentrações de 25%, conforme reportado por Machado [8]. Dessa forma, tanto o PVA quanto o PVA-DA podem ser usados de maneira satisfatória como camada dielétrica nos transistores de efeito de campo. No entanto, o PVA-DA apresenta algumas vantagens em relação ao PVA sem o agente reticulante. Além de possuir características de isolamento melhores que o PVA, o processo de obtenção do filme de PVA-DA é mais rápido, pois não necessita de um longo tempo de tratamento térmico em estufa

à vácuo(em torno de 6 h), como é necessário para o PVA sem o agente reticulante. E ainda, o processo de reticulação feito nos filmes de PVA-DA permite o uso de outros polímeros em solução sobre o PVA-DA, sem que o solvente usado nas soluções dissolva o filme de PVA-DA.

5.2 Preparação de Eletrodos Formados por Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono podem ser processados por solução, e a deposição dos filmes é feita através de técnicas simples, como centrifugação, *casting*, aerospray, entre outras. Com isso tem crescido o interesse no uso de filmes finos de nanotubos de carbono para aplicações principalmente como eletrodo transparente em células solares[49, 50, 48]. Em transistores de efeito de campo em arquitetura vertical, o uso de eletrodos intermediários formados por redes de nanotubos de carbono também são de grande interesse. Nestes dispositivos é necessário que o eletrodo intermediário seja permeável ao campo elétrico além de possuir boa condutividade. Portanto uma rede formada por nanotubos de carbono pode satisfazer essas condições.

Neste trabalho foram testadas várias técnicas para a formação de uma rede de nanotubos de carbono: deposição simples (*casting*) a partir de uma solução com nanotubos de carbono, deposição por *spin-coating* utilizando dois polímeros como matriz (P3HT e PEDOT-PSS) e deposição por aerospray, utilizando um aparato para pintura em superfícies pequenas (*air.brush*) com uma solução de nanotubos de carbono dispersos em álcool isopropílico.

Com o uso da técnica de deposição simples (*casting*), observou-se que não houve a formação de um filme homogêneo de nanotubos de carbono. Isso ficou evidenciado na formação de aglomerados de nanotubos nas bordas do substrato, sendo que na área ativa do dispositivo o filme não apresentou uma homogeneidade. A técnica de aerospray também não se mostrou eficiente pois, devido à forte pressão do jato de ar, os nanotubos foram varridos da superfície do substrato, dificultando a formação de um filme homogêneo. Dessa forma, optou-se pela preparação de filmes utilizando matrizes poliméricas e utilizando a técnica de *spin-coating* para a formação do filme, como será descrito na próxima seção.

5.2.1 P3HT e Nanotubos de Carbono

O primeiro polímero utilizado como matriz na formação da rede de nanotubos é o P3HT. Uma quantidade de 5 mg de polímero foi dissolvida em 1 mL de tolueno. Os nanotubos foram pesados respectivamente em relação à massa de P3HT nas seguintes proporções: 1%, 3%, 5% e 10%. A geometria dos dispositivos construídos para a realização das medidas elétricas é mostrada na figura 5.6.

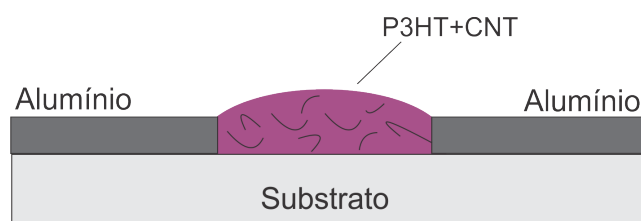


Figura 5.6: *Desenho esquemático do dispositivo construído para as medidas I vs V dos filmes de P3HT+CNT, o comprimento do canal neste dispositivo é de aproximadamente 100 μm .*

Devido à geometria do dispositivo, mostrada no capítulo 4 e da forma como é feita a conexão externa dos eletrodos, um requisito importante atribuído ao eletrodo intermediário é uma boa condutividade no plano. É necessário que o eletrodo seja bom condutor de maneira que o potencial elétrico seja uniforme ao longo de todo o contato. Visando analisar as características elétricas dos filmes de nanotubos de carbono em matrizes de P3HT e PEDOT:PSS, foram feitas medidas a dois terminais, as curvas I vs V, estão representadas na figura 5.7.

Como pode ser observado pelas curvas de I vs V dos filmes de P3HT com nanotubos de carbono, para tensões negativas (-5 V) há um aumento da corrente no dispositivo à medida que a proporção de nanotubos de carbono é aumentada na solução. Existe um aumento de quatro vezes na magnitude da corrente quando comparadas as proporções de 1% e 10%. No entanto, a ordem de grandeza da corrente no dispositivo é baixa, da ordem de 45 nA para uma tensão de -5 V. Esses valores são muito baixos para utilização desses filmes como eletrodo intermediário, sendo necessário uma magnitude de corrente de pelo menos algumas dezenas de miliamperes. As aplicações em transistores de efeito de campo verticais requerem que o eletrodo intermediário possua uma boa condutividade no plano, como mencionado anteriormente. Com isso, as correntes apresentadas nestas curvas fazem com que os filmes de P3HT+CNT não atendam os requisitos necessários para o uso dos mesmos

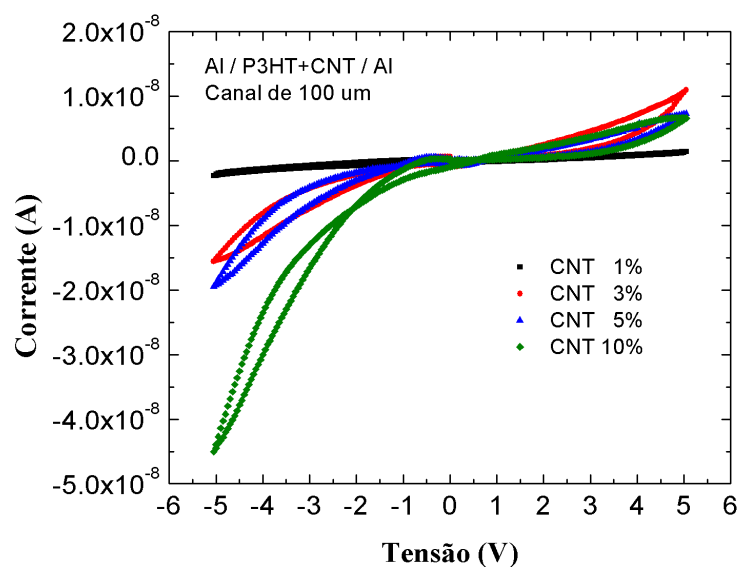


Figura 5.7: Curvas I vs V do dispositivo $Al/P3HT+CNT/Al$, com canal de $100\mu m$, para diferentes concentrações de nanotubos de carbono.

neste tipo de dispositivo. Um dos possíveis motivos pelos quais não é observada uma melhora mais significativa na condução elétrica nos filmes de P3HT com nanotubos é que não há a formação de uma rede de nanotubos de carbono sobre o substrato. Isso se deve, provavelmente, a não existência de um caminho de percolação através dos nanotubos. Com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, figuras 5.8 e 5.9 é possível analisar o filme de P3HT+CNT.

Os círculos destacados na figura 5.8(a), para um filme com concentração de 1% de nanotubos de carbono, indicam uma possível formação de aglomerados de nanotubos de carbono sobre toda a amostra. Estes possíveis aglomerados estão distribuídos de forma não uniforme sobre o substrato. Na figura 5.8(b), tem-se uma ampliação de uma região da amostra, evidenciando um destes aglomerados e identificando os possíveis nanotubos de carbono. O mesmo acontece para uma concentração de 5% de nanotubos no P3HT, figura 5.9, onde não há uma distribuição uniforme desses nanotubos sobre a amostra. Isso pode estar relacionado ao processo de deposição dos filmes que são feitos por *spin-coating* e que, neste caso, não se mostrou eficiente na formação de um eletrodo condutor. Neste processo de deposição, à medida que o substrato é rotacionado, uma quantidade de material é jogada para fora do substrato, e, conseqüentemente, os nanotubos também são jogados para fora, perma-

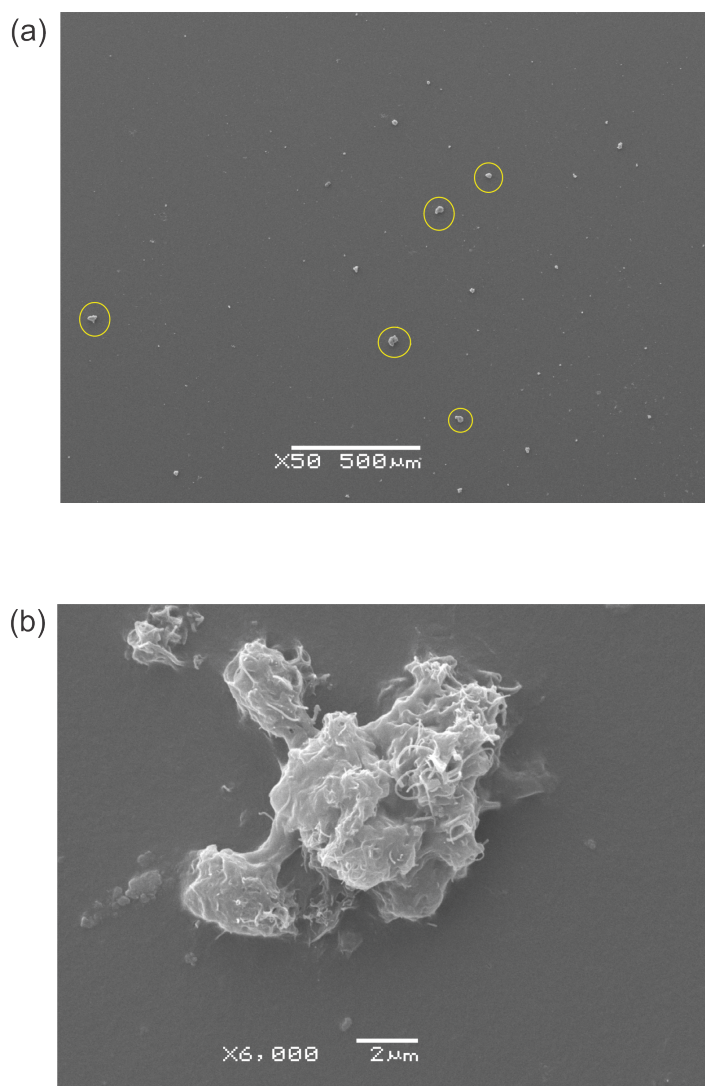


Figura 5.8: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes de P3HT com 1% de nanotubos de carbono (a) aglomerados indicados pelos círculos vermelhos (b) ampliação de um aglomerado.*

necendo sobre a amostra apenas alguns aglomerados. Estes aglomerados contribuem para o aumento da corrente no dispositivo, mas não de forma significativa, de modo que possam ser usados como eletrodos. Desta forma, como não há uma distribuição uniforme de nanotubos, também não existirá um caminho de percolação e com isso não haverá condução através dos nanotubos. A condução neste caso é feita através da camada de P3HT, que é um material semiconductor, por isso observamos correntes baixas, mesmo a tensões em torno de $\sim - 5$ V.

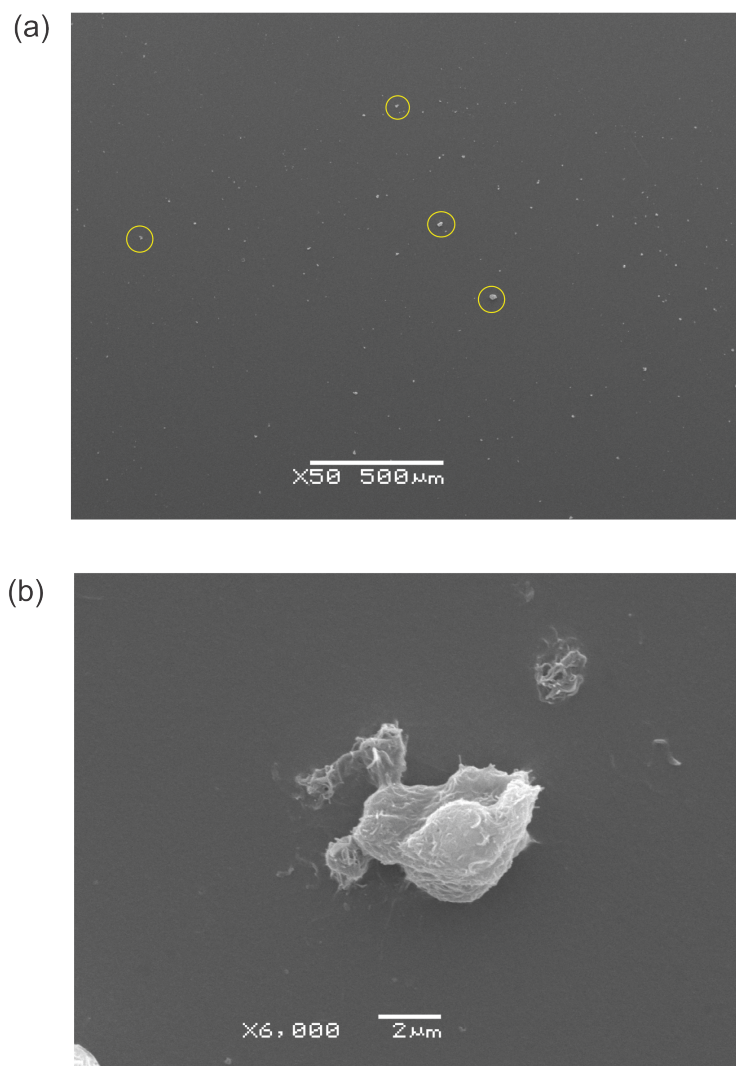


Figura 5.9: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes de P3HT com 5% de nanotubos de carbono (a) aglomerados indicados pelos círculos vermelhos (b) ampliação de um aglomerado.*

5.2.2 PEDOT:PSS e Nanotubos de Carbono

O PEDOT:PSS também foi utilizado neste trabalho como matriz polimérica para a formação da rede de nanotubos. Foi utilizada uma solução aquosa e pré-filtrada de PEDOT:PSS e adicionada uma quantidade de nanotubos de carbono. Essas quantidades de nanotubos foram calculadas em relação à massa de PEDOT:PSS nas seguintes proporções: 0,5%, 1% e 5%. A geometria dos dispositivos utilizados para as medidas elétricas é a mesma geometria utilizada nos dispositivos de

P3HT+CNT. A figura 5.10, apresenta as curvas de corrente por tensão do dispositivo Al/PEDOT:PSS+CNT/Al com um canal de $100\mu m$.

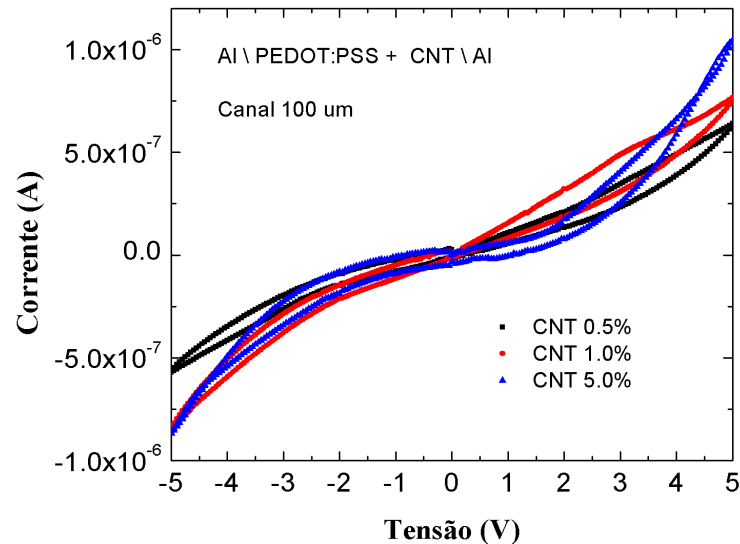


Figura 5.10: *Curvas I vs V do dispositivo Al/PEDOT:PSS+CNT/Al, com canal de $100\mu m$, para diferentes concentrações de nanotubos de carbono.*

Observa-se nas curvas da figura 5.10 que houve um aumento na corrente do dispositivo com a inserção dos nanotubos de carbono, tanto para tensões positivas quanto para tensões negativas. Ao contrário dos dispositivos com P3HT, no caso do PEDOT:PSS+CNT a variação na corrente com a inserção dos nanotubos foi maior. Houve uma variação de quase uma ordem de grandeza na corrente do dispositivo, quando comparadas as concentrações de 0,5% e 5%. Quando comparamos os filmes de P3HT+CNT e PEDOT:PSS+CNT, observamos que as correntes nos dispositivos com PEDOT:PSS são muito maiores do que as correntes com filmes de P3HT, para uma mesma tensão, apresentando quase duas ordens de grandeza de diferença. Isso pode ser atribuído ao caráter condutor do polímero PEDOT:PSS, o que facilita, neste caso, a condução dos portadores através do filme. No entanto, apesar dos filmes de PEDOT:PSS+CNT apresentarem características elétricas melhores do que os filmes com P3HT+CNT, ou seja, a magnitude das correntes são maiores, eles ainda não satisfazem as condições para serem usados como eletrodo intermediário nos VOFETs. As tensões para as quais são obtidas correntes da ordem de microamperes são mais altas (~ 5 V) do que se costuma trabalhar nos transistores em arquitetura vertical,

em torno de 1 V. A formação de uma rede de nanotubos de carbono bem definida também não foi obtida com sucesso com os filmes de PEDOT:PSS+CNT.

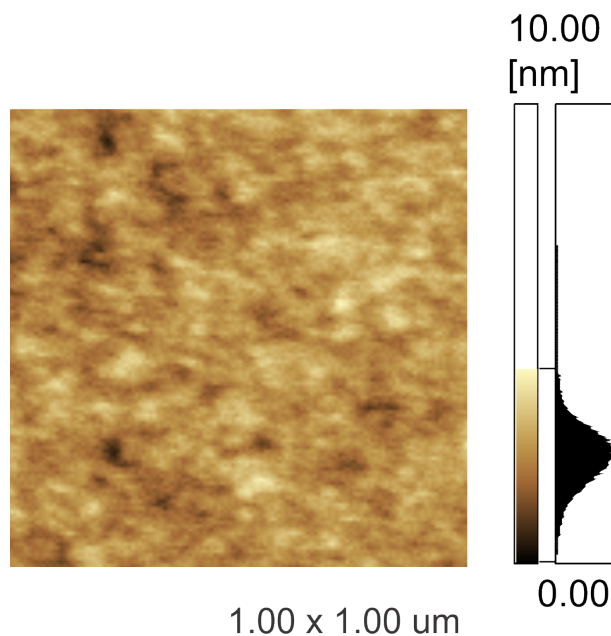


Figura 5.11: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de PEDOT:PSS+CNT para uma concentração de 5% de nanotubos de carbono.

Na figura 5.11 tem-se uma imagem topográfica dos filmes de PEDOT:PSS+CNT, feita em um microscópio de força atômica (AFM). Como pode ser observado, os filmes apresentaram uma superfície bastante uniforme e homogênea, com baixa rugosidade, em torno de 1,3 nm. O que sugere neste caso, que não existe a formação de uma rede de nanotubos de carbono no filme. Uma comparação feita com imagens de AFM de filmes de PEDOT:PSS mostradas no trabalho de Cruz [103] indicam a mesma homogeneidade, com rugosidades muito próximas da obtida com filmes de PEDOT:PSS+CNT. Isso pode indicar, junto com a caracterização elétrica, que esses filmes não apresentam estruturas ordenadas de nanotubos de carbono. Da mesma forma que no P3HT+CNT, podem ter sido formados aglomerados isolados de nanotubos de carbono, que contribuem para um aumento da magnitude de corrente mas não de forma significativa para que sejam utilizados como eletrodos. A ausência de uma rede de nanotubos também pode ser explicada pelo método de deposição do filme de PEDOT:PSS+CNT. Assim como os filmes de P3HT+CNT, os filmes de PEDOT:PSS+CNT foram depositados por *spin-coating*, que no primeiro caso se mostrou ineficiente na formação da rede de nanotubos de carbono. Isso indica que é

necessária a utilização de outros métodos de deposição para que se alcance sucesso na formação de eletrodos condutores de nanotubos de carbono. De acordo com alguns trabalhos reportados na literatura, o método de *spin-coating* não é eficiente para esse propósito, sendo que com este método os filmes formados possuem baixa condutividade [48]. Métodos de deposição por impressão tem se mostrado eficientes na produção de eletrodos de nanotubos transparentes e condutores. Esses métodos já estão sendo extensamente utilizados na formação de eletrodos em dispositivos como células solares [49, 50, 48].

5.2.3 VOFETs com Eletrodo Intermediário de P3HT+CNT

Embora os métodos utilizados na deposição dos filmes com nanotubos de carbono não tenham se mostrado eficientes na formação de um eletrodo condutor, foram construídos VOFETs utilizando eletrodos intermediários formados por P3HT+CNT e PEDOT:PSS+CNT. O objetivo foi analisar o comportamento destes filmes nestes dispositivos. A caracterização elétrica dos dispositivos na estrutura Al/PVA-DA/-P3HT+CNT/P3HT/Al é mostrada na figura 5.12. A medidas foram feitas utilizando o eletrodo intermediário como eletrodo fonte.

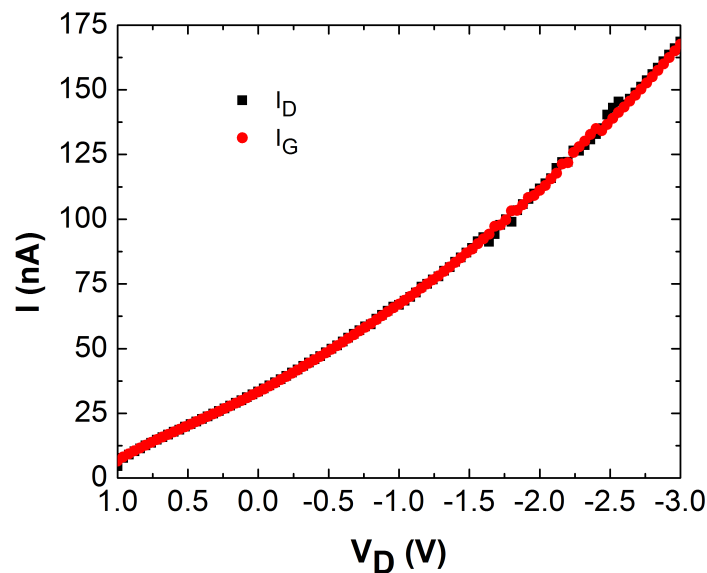


Figura 5.12: Curva I vs V entre os terminais fonte e dreno e fonte e porta para o dispositivo na estrutura Al/PVA-DA/P3HT+CNT/P3HT/Al.

A curva da figura 5.12 mostra a corrente de saída (I_D) e a corrente na porta (I_G) para o dreno negativamente polarizado. Como pode ser observado, as correntes I_D e I_G possuem a mesma magnitude, indicando neste caso que o dispositivo está operando somente como um dispositivo de dois terminais. Esse comportamento pode ser atribuído à grande resistência do eletrodo intermediário. Medidas feitas entre os eletrodos fonte/porta e fonte/dreno mostram uma magnitude de corrente menor do que a medida feita diretamente entre os eletrodos porta/dreno (curvas não mostradas aqui). Isso indica que a corrente flui mais facilmente diretamente do eletrodo porta para o eletrodo dreno. Com isso o dispositivo não deverá funcionar efetivamente como um dispositivo de três terminais, visto que o papel do eletrodo fonte é cancelado neste caso, confirmando os resultados anteriores sobre as redes de nanotubos com matriz de P3HT.

5.2.4 VOFET com Eletrodo Intermediário de PEDOT:PSS+-CNT

Os dispositivos construídos utilizando PEDOT:PSS+CNT como eletrodos intermediários apresentaram correntes de saída com uma magnitude maior do que os dispositivos com P3HT+CNT. Nestes dispositivos a concentração de nanotubos utilizada na solução é de 5 % em relação a massa do PEDOT:PSS. Como pode ser visto na figura 5.13, para uma tensão de aproximadamente 3 V a corrente de saída I_D é da ordem de 10^{-7} A. Esse aumento na magnitude da corrente em comparação aos filmes de P3HT+CNT pode ser atribuído ao caráter condutor do filme de PEDOT:PSS. No entanto, a corrente de fuga I_G também apresenta magnitudes próximas de 10^{-7} A, caracterizando um dispositivo de apenas dois terminais.

Os métodos utilizados na preparação de filmes condutores de nanotubos de carbono não se mostraram eficientes, como já mencionado anteriormente. Em vista disso, surge a necessidade de se buscar novas técnicas de deposição que atendam ao propósito do trabalho. Uma técnica com grande potencial para se obter um filme de nanotubos alinhados é a chamada dieletroforese. Baseado no trabalho descrito por Shekhar *et. al.* [104], foi utilizada essa técnica na preparação de filmes com nanotubos alinhados. Para a preparação dos filmes, foi utilizado um substrato de vidro e sobre ele foram depositados os contatos metálicos utilizando uma máscara de sombreamento, obtendo canais de aproximadamente 20 e 100 μm , conforme figura 5.14.

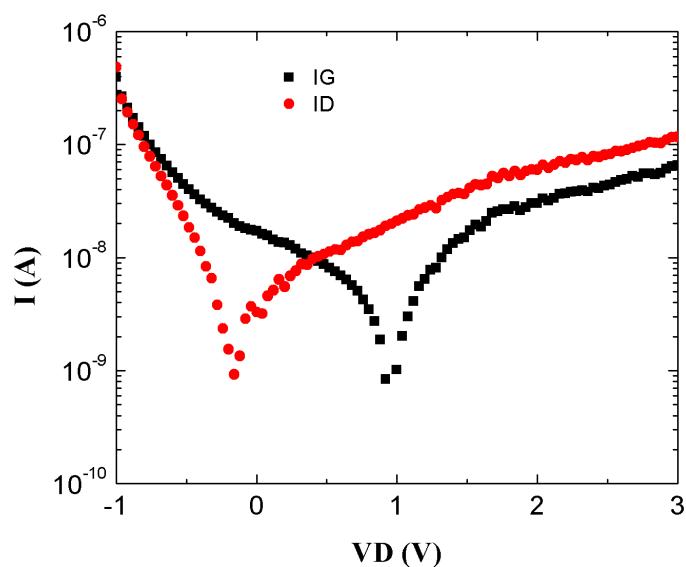


Figura 5.13: Curva I vs V entre os terminais fonte e dreno e fonte e porta para o dispositivo na estrutura Al/PVA-DA/PEDOT:PSS+CNT/C₆₀/Al.

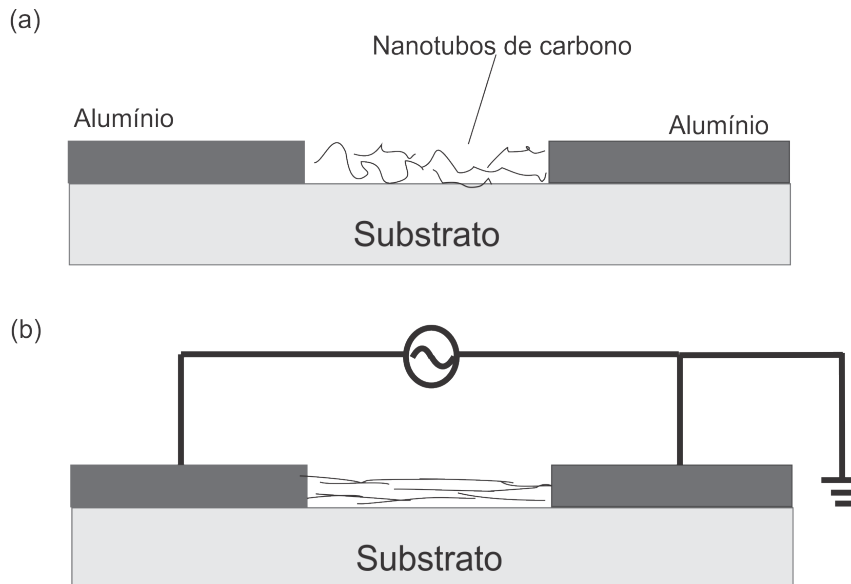


Figura 5.14: Desenho esquemático do dispositivo construído para a deposição do filme de nanotubos utilizando a técnica de dieletroforese, (a) configuração do dispositivo (b) configuração das medidas .

Os nanotubos foram dispersos em álcool isopropílico, em duas proporções 0,5 mg/mL e 1,0 mg/mL. Uma quantidade de 10 μL da solução contendo os nanotubos é depositada sobre a região do canal. Entre os eletrodos é aplicada uma tensão AC de 5 V_{p-p} com uma frequência de 300 kHz durante 30 s. Nesse processo, o momento de dipolo induzido dos nanotubos interage com o forte campo elétrico. Isso causa um movimento translacional destes nanotubos ao longo do campo elétrico e alinha o nanotubo na direção das linhas de campo elétrico. Essas medidas foram feitas utilizando um gerador de funções 20 MHz - Agilent 33220A. Após esse processo, foram feitas medidas de resistência elétrica do filme de nanotubos preparados a partir da técnica de dieletroforese. Para as medidas de resistência, foi utilizado um multímetro da marca Keithley (2010 - *Multimeter*). Os filmes de nanotubos formados sobre o substrato com canal de 100 μm apresentaram resistências médias da ordem de aproximadamente 70 k Ω enquanto que o filme formado sobre o substrato com canal de 20 μm apresentou resistência de aproximadamente 0,2 k Ω . Embora o filme formado sobre o substrato com canal de 20 μm apresente uma resistência muito menor comparada ao filme com o canal de 100 μm , não foi possível reproduzir esse resultado. Essa técnica mostrou-se bastante eficiente, no entanto, vários testes ainda devem ser feitos de modo a obter uma boa reprodutibilidade na formação de um canal condutor. Variações dos comprimentos do canal e da concentração de nanotubos na solução são alguns dos parâmetros que devem ser otimizados para que se consiga uma boa reprodutibilidade na formação dos filmes condutores de nanotubos de carbono.

5.3 VOFETs com Eletrodos Intermediários Metálicos

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a caracterização elétrica de transistores de efeito de campo em arquitetura vertical utilizando eletrodos intermediários metálicos.

5.3.1 VOFETs com camada dielétrica de LiF

A caracterização elétrica dos transistores de efeito de campo em arquitetura vertical utilizando o LiF como camada dielétrica foi feita com dispositivos nas seguin-

tes estruturas: Al/LiF/Sn/DPIF/Al e Al/LiF/Al/C₆₀/Al, como mostrado na figura 5.15. A configuração de medidas utilizada na caracterização elétrica é determinada, neste caso, utilizando o eletrodo intermediário como eletrodo fonte.

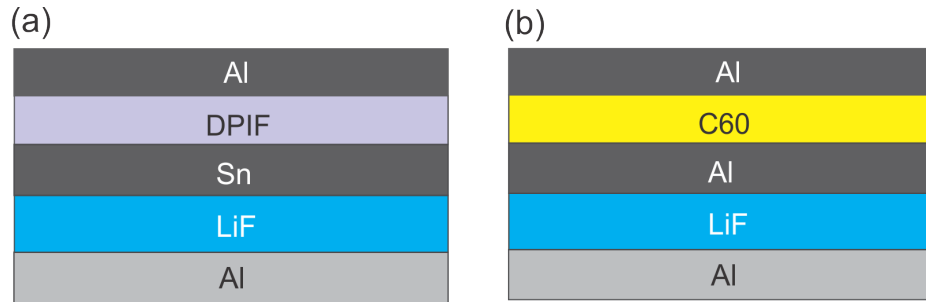


Figura 5.15: *Desenho esquemático da estrutura utilizada nos dispositivos com camada dielétrica de LiF, (a) dispositivo com DPIF no canal, (b) dispositivo com C₆₀ no canal.*

DPIF como material do canal

A figura 5.16 mostra a caracterização elétrica do dispositivo na estrutura Al/LiF(200 nm)/Sn(35 nm)/DPIF(70 nm)/Al. A curva de saída do dispositivo I_D vs V_D mostra um aumento da corrente entre fonte e dreno (I_D) a medida que o dreno é negativamente polarizado. Observa-se a modulação da corrente de saída aplicando-se uma tensão constante e positiva na porta.

Entretanto, as curvas de corrente por tensão do dispositivo entre os eletrodos fonte/dreno e fonte/porta, figura 5.17, revelam uma alta corrente de fuga entre os eletrodos de fonte e porta, indicando que a modulação da corrente de saída é devida apenas à corrente de fuga na porta, o que faz com que este dispositivo opere simplesmente como um dispositivo de dois terminais. Dessa forma, a corrente de saída do dispositivo não está sendo modulada pelo efeito de campo produzido pela tensão aplicada na porta, mas sim, pela corrente de fuga gerada por V_G .

Para que o VOFET opere efetivamente como um dispositivo de três terminais, é necessário que a corrente entre fonte e porta seja muito pequena, de modo que a modulação da corrente de saída seja atribuída somente ao campo elétrico produzido pela tensão aplicada na porta.

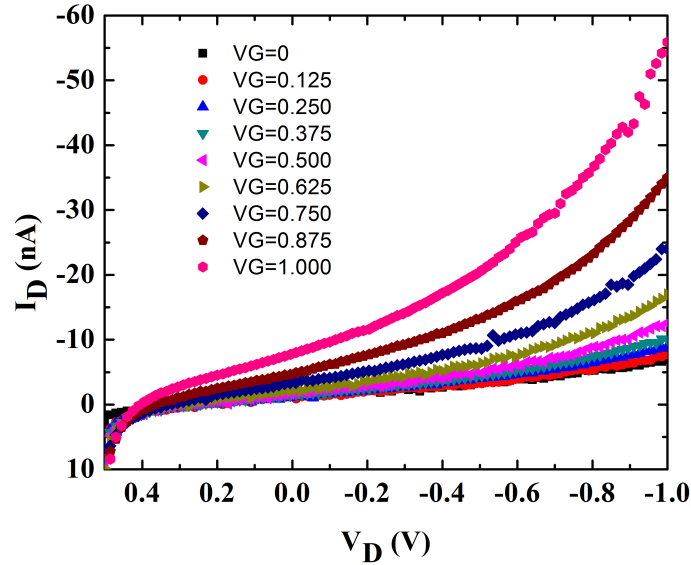


Figura 5.16: Curva característica I_D vs V_D para o dispositivo na estrutura Al/LiF(200 nm)/Sn(35 nm)/DPIF(70 nm)/Al para diversos valores de V_G constantes.

C_{60} como material do canal

As características elétricas do dispositivo na estrutura Al/LiF(200 nm)/Al(20 nm)/ C_{60} (60 nm)/Al são apresentadas na figura 5.18. Da mesma forma que a curva para os dispositivos com DPIF no canal, a corrente do dreno I_D aumenta à medida que o dreno é positivamente polarizado e é observada a modulação da corrente I_D à medida que é aplicada na porta uma tensão negativa e constante. Neste caso, como o C_{60} é um material semicondutor do tipo n , transportador de elétrons, uma tensão positiva entre fonte e dreno deve ser aplicada para promover o fluxo de portadores do eletrodo fonte para o eletrodo dreno.

No entanto, da mesma forma que os dispositivos com DPIF no canal, podemos observar que a corrente de fuga I_G é da mesma ordem de magnitude da corrente de saída I_D , figura 5.19. Assim, toda a corrente que passa pelo dispositivo é advinda da porta diretamente para o dreno, fazendo com que o dispositivo opere somente como um dispositivo de dois terminais, o que indica que o campo produzido pela tensão aplicada entre fonte e porta não é responsável pela modulação da corrente de saída.

Com esses resultados podemos concluir que o LiF não se mostrou eficiente

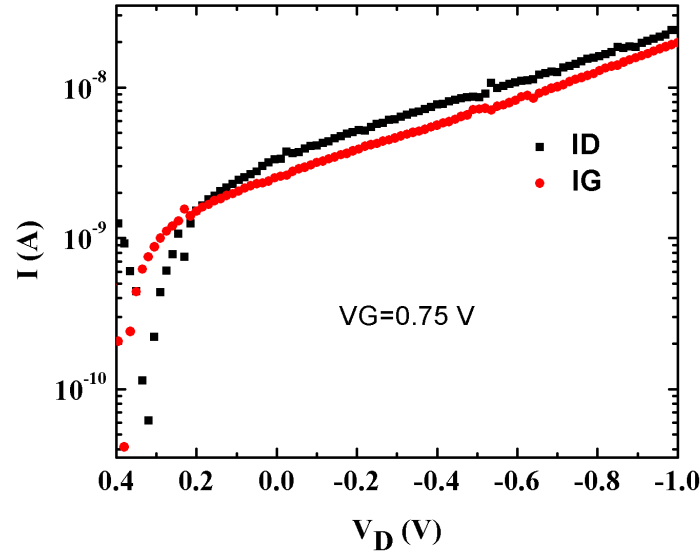


Figura 5.17: Curva I vs V entre os terminais fonte-dreno e fonte-porta do dispositivo na estrutura $Al/LiF(200\text{ nm})/Sn(35\text{ nm})/DPIF(70\text{ nm})/Al$. A corrente I_D é a corrente entre fonte e dreno e a corrente I_G é a corrente de fuga do dispositivo.

para ser usado como camada dielétrica nos transistores de efeito de campo em arquitetura vertical. Como também evidenciado nas curvas I vs V para a comparação dos isolantes, o LiF apresentou correntes muito maiores que os isolantes orgânicos mesmo a baixas tensões. De acordo com Yang, *et. al.*[34], um dielétrico com uma alta capacitância como o LiF é essencial para o bom funcionamento dos VOFETs. De acordo com os autores, os dispositivos construídos utilizando LiF como camada dielétrica apresentaram correntes fuga na escala de microamperes[34]. No entanto, esses valores de correntes de fuga são muito altos para aplicações neste tipo de dispositivo, o ideal é que as correntes de fuga sejam mais baixas o quanto possível. Por isso, o uso de dielétricos orgânicos é de grande interesse, pois, neste caso, é possível a obtenção de correntes de porta da ordem de dezenas de nanoamperes. No entanto, correntes menores do que a ordem de aproximadamente 20 nA dificilmente são obtidas com os materiais e os métodos utilizados neste trabalho. Mesmo assim, essas correntes estão dentro da faixa tolerável para que esses materiais possam ser utilizados em transistores de efeito de campo.

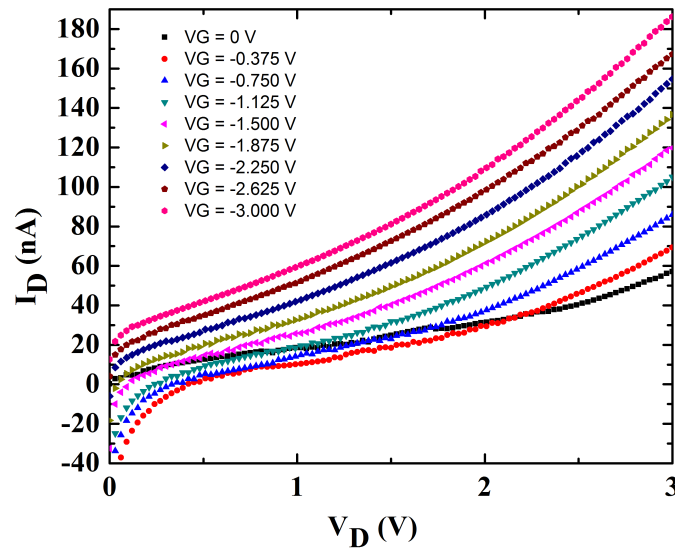


Figura 5.18: Curva característica I_D vs V_D para o dispositivo na estrutura Al/LiF/Al/C₆₀/Al para diversos valores de V_G constantes.

5.3.2 VOFETs com camada dielétrica de PVA e PVA-DA

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização elétrica dos dispositivos preparados com isolantes orgânicos. Os dispositivos com PVA têm a seguinte estrutura: Al/PVA/Al/C₆₀/Al, já os dispositivos utilizando o PVA-DA, possuem a seguinte configuração: Al/PVA-DA/Sn/C₆₀/Al.

Dispositivos com PVA

A caracterização elétrica do dispositivo na estrutura Al/PVA(~ 240 nm)/Al(~ 20 nm)/C₆₀(~ 60 nm)/Al é mostrada na figura 5.20, e é feita sob a condição de polarização que corresponde ao contato intermediário (Al) como fonte, e o contato do topo (Al) como dreno, sendo o eletrodo inferior (Al) a porta. Quando uma tensão positiva é aplicada no dreno, observa-se um aumento da corrente de saída I_D entre fonte e dreno, à medida que são aplicados na porta valores constantes e negativos de tensão.

Nos OFETs em arquitetura convencional (ou planar), os campos elétricos produzidos pelas tensões aplicadas entre os eletrodos fonte/dreno e fonte/porta são

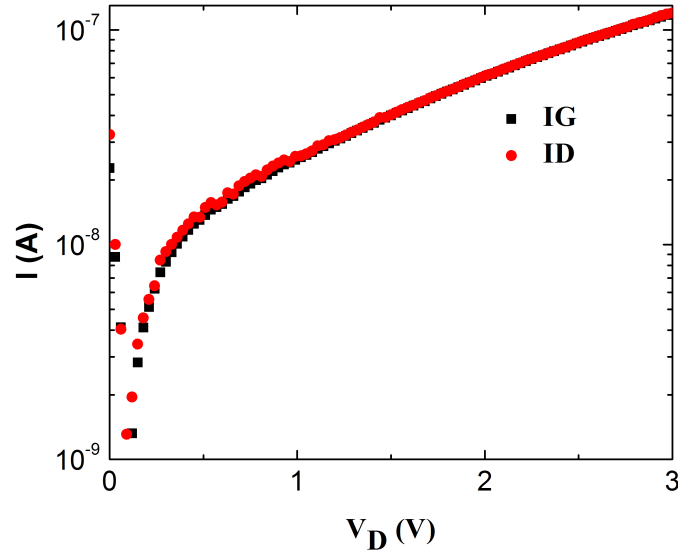


Figura 5.19: Curva I vs V entre os terminais fonte-dreno e fonte-porta do dispositivo na estrutura $Al/LiF/Al/C_{60}/Al$. A corrente I_D é a corrente entre fonte e dreno e a corrente I_G é a corrente de fuga do dispositivo.

perpendiculares, isso devido a geometria do dispositivo. Já nos transistores de efeito de campo em arquitetura vertical, a tensão aplicada entre fonte/dreno e fonte/porta produz campos elétricos paralelos ou anti-paralelos, dependendo da polaridade da tensão aplicada aos eletrodos. Diferentemente do que acontece na maioria dos VOFETs descritos na literatura [7, 14], no caso do dispositivo da figura 5.20 a modulação da corrente de saída é maior quanto mais negativos forem os valores de tensão aplicada na porta, dentro dos limites de valores estudados. Nesta condição de polarização, o campo elétrico dentro do dispositivo, produzido pela aplicação de uma tensão negativa na porta é paralelo ao campo elétrico produzido pelo eletrodo do dreno. Como mencionado anteriormente, na arquitetura vertical é necessário que o eletrodo intermediário seja permeável ao campo elétrico produzido pela tensão aplicada a porta. Ou seja, é necessário que o eletrodo intermediário possua uma estrutura perfurada. Neste caso, na região dos furos, o campo elétrico produzido pela tensão aplicada à porta não será blindado. Com isso, observamos a variação da corrente entre fonte e dreno para diferentes valores de V_G , o que corresponde ao aumento da intensidade do campo elétrico nesta região. Por isso podemos dizer que existe um aumento na intensidade do campo elétrico na região dos furos, que faz

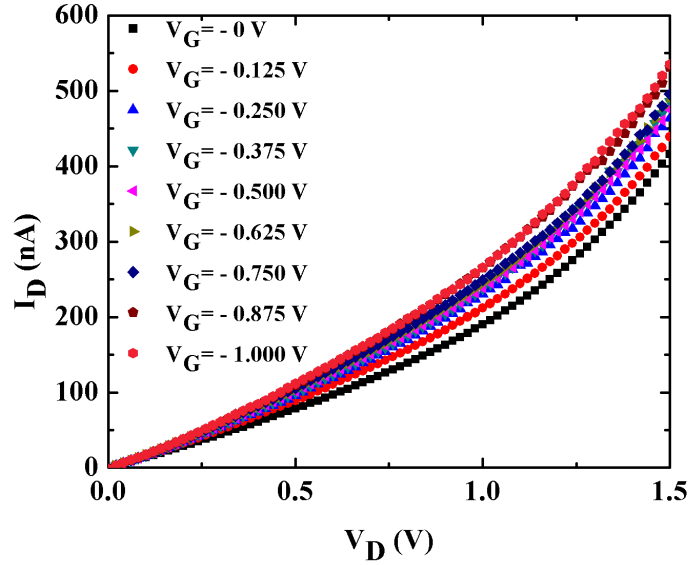


Figura 5.20: Curva característica I_D vs V_D para o dispositivo na estrutura Al/PVA/Al/C₆₀/Al para diversos valores de V_G constantes.

com que a corrente de saída aumente a medida que tensões contantes e negativas são aplicadas à porta. No dispositivo da figura 5.20 o canal semiconductor é composto por uma camada de C₆₀. O transporte de carga no C₆₀ é predominantemente devido à elétrons, por isso é necessária a aplicação de uma tensão positiva no dreno, de modo a promover o fluxo de elétrons da fonte para o dreno. Essa configuração resulta em uma transcondutância negativa para o VOFET operando em modo fonte-comum com o eletrodo intermediário atuando como fonte. Neste caso, medimos uma transcondutância negativa, obtida através da equação 3.9, que significa que, quanto mais negativa é a tensão aplicada na porta maior é a corrente de saída, em valores positivos. A modulação da corrente de saída do dispositivo pode ser evidenciada subtraindo-se a corrente $I_D(V_G=0)$ na curva de saída do dispositivo, figura 5.21. Como pode ser observado, o dispositivo apresentou uma corrente alta quando a tensão na porta é zero ($I_D(V_G=0)$). Esse comportamento contribui para a diminuição da razão ON/OFF do dispositivo. A corrente I_D para $V_G=0$ é determinada pelo transporte através da camada semicondutora e I_D torna-se alta devido ao canal ser fino. Uma estratégia para reduzir a corrente I_D para $V_G=0$ pode ser feita através da introdução de uma camada muito fina de um material isolante, ou até mesmo utilizando materiais que possuam níveis energéticos incompatíveis.

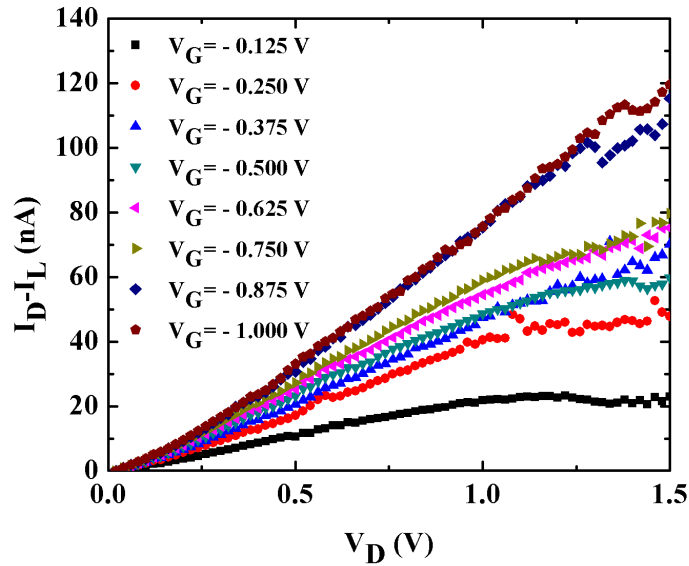


Figura 5.21: Curva característica I_D vs V_D com a subtração de $I_L = I_D(V_G = 0)$, para o dispositivo na estrutura Al/PVA/Al/C₆₀/Al para diversos valores de V_G constantes. Nesta configuração a fonte constitui o eletrodo intermediário.

Nos transistores de efeito de campo é necessário que a camada dielétrica possua excelentes propriedades de isolamento. A ordem de grandeza da corrente de fuga deve ser menor do que a modulação da corrente de saída. Isso garante que a corrente do canal seja realmente modulada pelo efeito de campo, sendo mínima a influência da corrente de fuga.

A figura 5.22 mostra o módulo das correntes de dreno I_D e de porta I_G para o dreno polarizado positivamente e a porta polarizada negativamente. Observa-se que a corrente da porta é significativamente menor do que a corrente do dreno, apresentando quase duas ordens de grandeza de diferença. Dessa forma, o dispositivo opera efetivamente como um dispositivo de três terminais, e o aumento da corrente entre fonte e dreno com a variação da tensão aplicada à porta é resultante do aumento na intensidade do campo elétrico produzido pela tensão aplicada aos eletrodos.

Essa diminuição na corrente de fuga dos dispositivos utilizando PVA em comparação aos dispositivos com camada dielétrica de LiF indica que a utilização de isolantes orgânicos melhora as propriedades de isolamento nos dispositivos. Isso mostra, em contradição com resultados apresentados na literatura [7, 34], que o uso

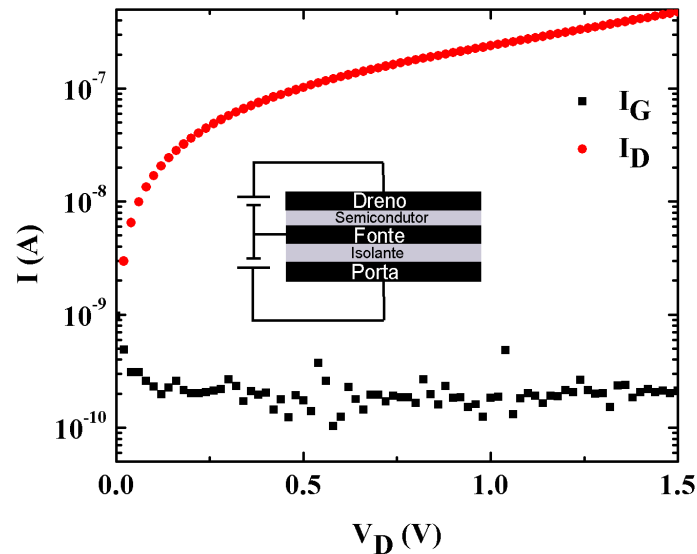


Figura 5.22: Curva I vs V entre os terminais fonte-dreno e fonte-porta do dispositivo na estrutura $Al/PVA/Al/C_{60}/Al$. Nesta configuração a fonte constitui o eletrodo intermediário. A corrente I_D é a corrente entre fonte e dreno e a corrente I_G é a corrente de fuga do dispositivo.

de dielétricos com alta capacitância não é condição necessária aos dispositivos em arquitetura vertical. Isolantes orgânicos, além de apresentarem propriedades de isolamento melhores, quando comparados aos dispositivos baseados em LiF por exemplo, possibilitam ainda, a redução da constante de tempo capacitiva (RC). Podendo dessa forma, diminuir o tempo de resposta do dispositivo, tornando os dispositivos úteis para aplicações de alta frequência .

Na arquitetura vertical, as funções dos eletrodos fonte e dreno podem ser trocadas, fazendo-se o eletrodo do topo como fonte e o eletrodo intermediário como dreno. As curvas de saída do dispositivo nesta configuração de polarização são mostradas na figura 5.23.

Nas curvas obtidas na figura 5.23 é possível observar que a modulação da corrente de saída ocorre para tensões positivas aplicadas a porta. Neste caso, quando tensões positivas constantes são aplicadas na porta, a corrente I_D aumenta à medida que V_D aumenta. Isso está relacionado à configuração do dispositivo e à troca dos eletrodos fonte e dreno. Nesta configuração de polarização, com o eletrodo de topo

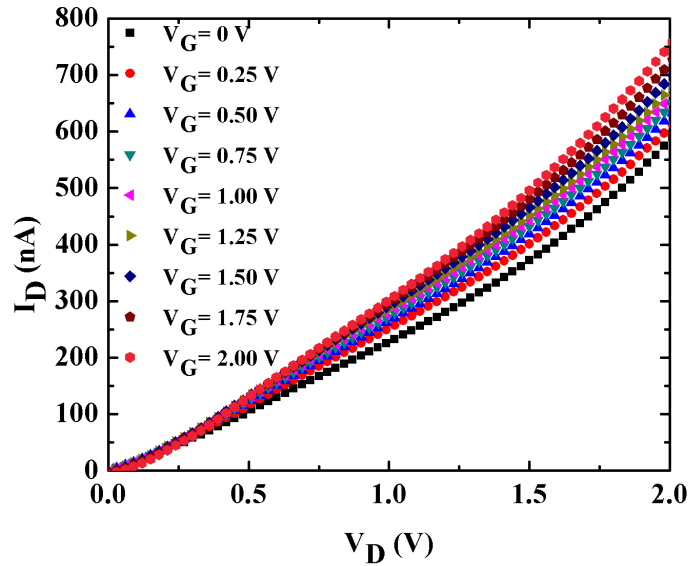


Figura 5.23: Curva característica I_D vs V_D para o dispositivo na estrutura Al/PVA/Al/C₆₀/Al para diversos valores de V_G constantes. Nesta configuração a fonte constitui o eletrodo do topo.

como fonte, uma tensão positiva aplicada ao dreno V_D e uma tensão positiva aplicada à porta V_G irá produzir campos elétricos paralelos dentro do dispositivo. Da mesma forma que os dispositivos com eletrodos intermediários como fonte, dentro das regiões dos furos ocorrerá um aumento na intensidade do campo elétrico do dispositivo, promovendo um aumento da corrente de saída. A modulação efetiva neste caso pode ser visualizada na figura 5.24. Da mesma forma que o dispositivo anterior, o gráfico apresenta as correntes de saída do dispositivo com a subtração da corrente $I_D(V_G=0)$.

Similar ao que ocorre no caso do dispositivo com o eletrodo intermediário como fonte, a corrente I_D para $V_G=0$ apresentou valores muito altos, o que reduz significativamente a razão ON/OFF do dispositivo. No entanto, como no caso anterior, observa-se que a corrente de porta I_G é significativamente menor do que a corrente de dreno I_D , figura 5.25, indicando que V_G efetivamente modula a corrente de saída I_D .

Através da figura 5.26, é possível observar que o transporte de carga na camada de C₆₀ é caracterizado, neste caso, pelo regime de corrente limitada por carga espacial onde $I \propto V^2$. Isso leva a uma dependência linear de $I_D^{1/2}$ com V_D para

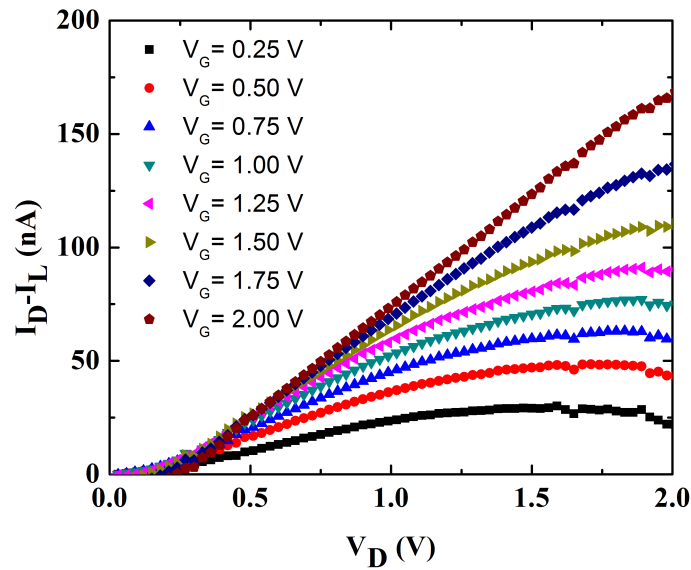


Figura 5.24: Curva característica I_D vs V_D com a subtração de $I_L = I_D(V_G = 0)$, para o dispositivo na estrutura Al/PVA/Al/C₆₀/Al para diversos valores de V_G constantes. Nesta configuração a fonte constitui o eletrodo de topo.

$V_G = 0$, para tensões no dreno acima de 1,5 V. O detalhe no gráfico, apresenta a curva $\log I_D$ vs $\log V_D$, de onde foram extraídos os parâmetros para o cálculo da mobilidade.

O comportamento da corrente de saída nestes dispositivos com eletrodos de Al e canal formado por C₆₀ difere dos modelos propostos nas descrições teóricas desta arquitetura [7, 14]. Utilizando a teoria do regime de transporte caracterizado por carga espacial, calculamos, através da equação 3.12, a mobilidade dos portadores de carga no dispositivo, obtendo $\mu_{VFET} = 4,3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Esse valor é muito menor do que o valor da mobilidade dos filmes de C₆₀ reportados na literatura [95, 94, 105]. Essa diferença pode estar relacionada a grande resistência do eletrodo intermediário, que, neste caso, não constitui um plano equipotencial. Isso diminui a tensão efetiva no dispositivo e com isso observam-se correntes de saída mais baixas à tensões de 3 V.

A magnitude da corrente de saída observada nestes dispositivos é da ordem de 0,5 μA , o que é atribuído à grande resistência do eletrodo intermediário, que, neste caso, possui uma espessura de aproximadamente 20 nm. Devido a isso, há uma

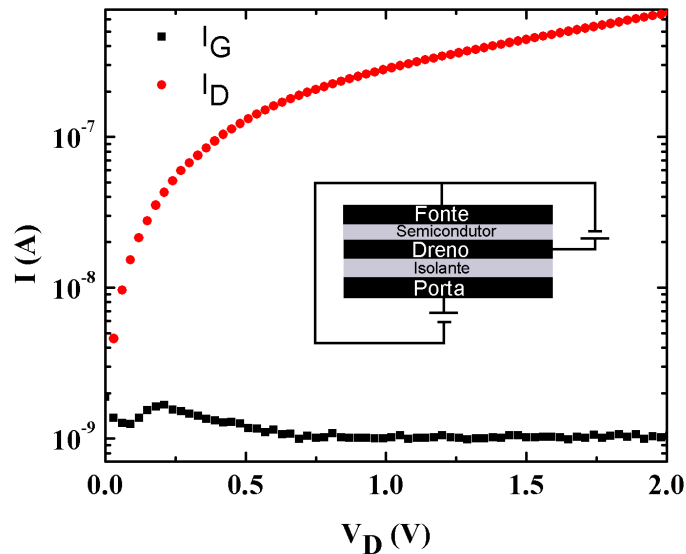


Figura 5.25: Curva I vs V entre os terminais fonte-dreno e fonte-porta do dispositivo na estrutura $Al/PVA/Al/C_{60}/Al$. Nesta configuração a fonte constitui o eletrodo intermediário. A corrente I_D é a corrente entre fonte e dreno e a corrente I_G é a corrente de fuga do dispositivo.

queda de potencial ao longo do plano do eletrodo intermediário, o que diminui o campo elétrico aplicado para regiões mais afastadas do ponto onde o contato externo é feito. Com o objetivo de contornar esse problema, foram preparados dispositivos com uma camada adicional de alumínio no eletrodo intermediário, de modo a tornar o potencial elétrico homogêneo ao longo do plano do contato. É importante ressaltar que essa camada adicional é restrita ao contato, não fazendo parte da área ativa do dispositivo, como é mostrado na figura 5.27. Com essa estratégia, pode-se observar o aumento da corrente de saída do dispositivo (I_D), figura 5.28, devido à redução na resistência do eletrodo metálico intermediário.

As duas configurações utilizadas na caracterização dos VOFETs com eletrodo intermediário de Al apresentaram características elétricas muito similares, mostrando assim, que o eletrodo intermediário pode operar como fonte ou como dreno, aumentando a flexibilidade de aplicações para estes dispositivos.

Um dos grandes problemas que limitaram a aplicação de OFETs convencionais durante muito tempo, foram as altas tensões de operação impostas a estes

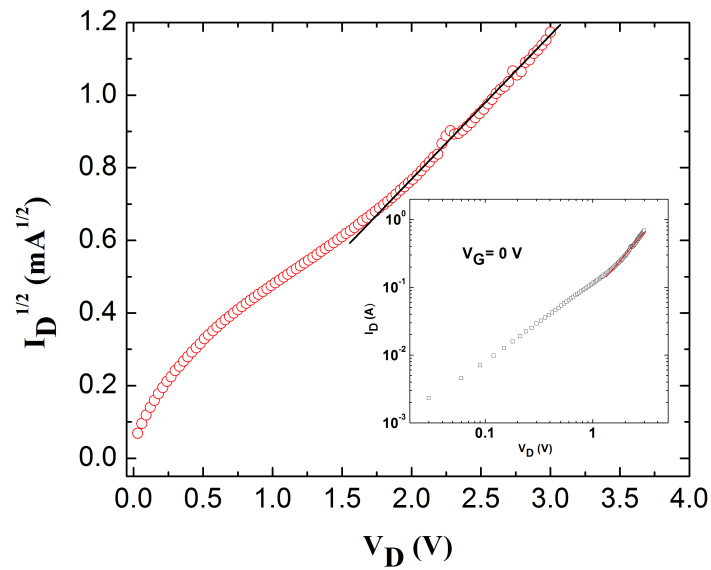


Figura 5.26: Curva de $I_D^{1/2}$ vs V_D , evidenciando que para tensões mais elevadas o regime é caracterizado por corrente limitada por carga espacial (SCLC). Detalhe: curva $\log I_D$ vs $\log V_D$ para $V_G=0$.

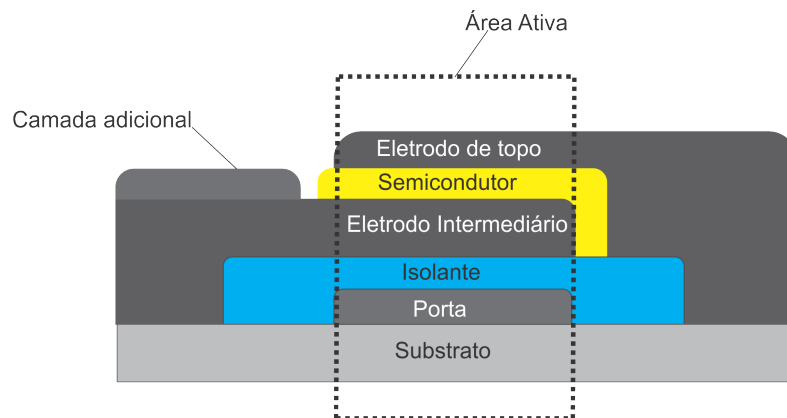


Figura 5.27: Desenho esquemático do dispositivo com a camada adicional de alumínio no contato do eletrodo intermediário, a linha tracejada mostra a área ativa do dispositivo.

dispositivos. Muito tempo foi dedicado às pesquisas nesta área desde a demonstração do primeiro OFET, visando a melhora das características operacionais deste dispositivo. No entanto, com a arquitetura vertical foi possível a demonstração de

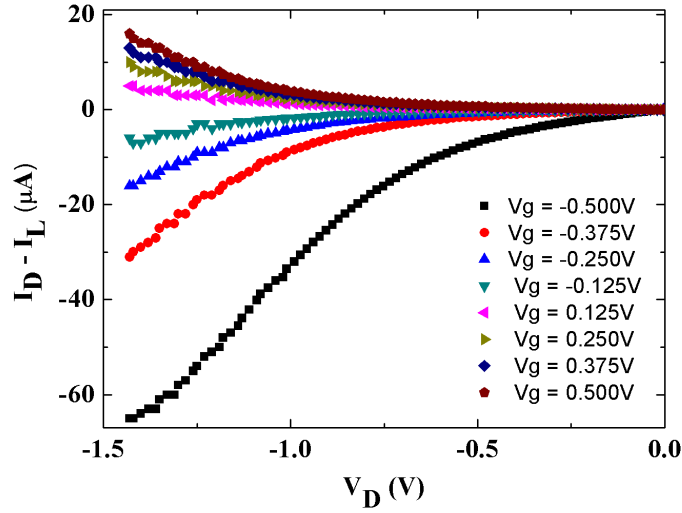


Figura 5.28: Curva característica I_D vs V_D com a subtração de $I_L = I_D(V_G = 0)$, para o dispositivo na estrutura Al/PVA/Al/ C_{60} /Al com camada adicional de alumínio no eletrodo intermediário, para diversos valores de V_G constantes. Nesta configuração, a fonte constitui o eletrodo intermediário.

dispositivos operando a baixas tensões, da ordem de ~ 2 V, como é o caso dos dispositivos apresentados aqui. O uso de isolantes orgânicos em substituição à camada dielétrica de LiF permitiu uma redução significativa da corrente de fuga, indicando que a modulação da corrente de saída, neste caso, é atribuída ao efeito de campo. No entanto, as razões ON/OFF apresentaram valores muito inferiores quando comparadas com dispositivos em arquitetura convencional e vertical reportados na literatura. As razões ON/OFF de dispositivos em arquitetura vertical e convencional reportados na literatura alcançaram valores de até 10^6 . Os baixos valores da razão ON/OFF demonstrados nestes dispositivos podem ser atribuídos aos altos valores de $I_D(V_G=0)$ e também à baixa modulação da corrente de saída com a variação de V_G . Como mencionado anteriormente, o eletrodo intermediário constitui um papel importante na operação do dispositivo e uma estrutura perfurada é necessária para que ocorra a modulação da corrente com a aplicação de uma tensão V_G na porta. Esse caráter permeável é comumente observado em dispositivos em arquitetura vertical quando a camada metálica da base é muito fina, sendo, neste caso, o eletrodo intermediário. Isso se deve à estrutura granular do filme metálico, o qual facilita a existência de furos produzidos de maneira não intencionais em todo o filme[30]. Com isso, os

furos na camada metálica podem assumir tamanhos variados, estando distribuídos de forma não homogênea. Como o processo de adição dos campos elétricos ocorre dentro das perfurações, como não há controle do tamanho e da quantidade destas perfurações, neste caso, podem existir regiões com densidade muito baixa de furos, diminuindo a modulação efetiva no dispositivo. Apesar disso, esses dispositivos apresentaram modulação na corrente de saída para tensões negativas aplicadas na porta no caso do eletrodo intermediário atuando como fonte e este comportamento é diferente do que é descrito na literatura.

Dispositivos com PVA-DA

Os transistores de efeito de campo em arquitetura vertical utilizando o PVA-DA como camada dielétrica foram feitos utilizando a seguinte estrutura Al/PVA-DA(240 nm)/Sn(50 nm)/C₆₀(60 nm)/Al. A caracterização elétrica do dispositivo foi feita sob condição de polarização, que corresponde ao eletrodo intermediário como fonte, sendo o eletrodo de base a porta e o eletrodo de topo o dreno. Na figura 5.29 é apresentada a curva característica de saída, I_D vs V_D para vários valores de V_G constantes. Nestas curvas, é possível observar a variação na corrente de saída produzida pela tensão aplicada na porta. Existe uma modulação na corrente de saída, tanto para valores positivos quanto para valores negativos de tensão. Neste caso, ao contrário do que acontece para os dispositivos com PVA e eletrodos intermediários de Al, há um decréscimo na corrente de saída à medida que o eletrodo porta é polarizado negativamente. Por outro lado, há um aumento na corrente de saída, quando o eletrodo é positivamente polarizado.

De maneira análoga ao comportamento proposto por Tessler [14] em seu modelo teórico, o aumento na corrente de saída neste dispositivo ocorre para tensões positivas na porta. Isso corresponde ao campo elétrico produzido pela tensão aplicada à porta (V_G) anti-paralelo ao campo produzido pela tensão aplicada ao dreno (V_D).

A explicação, neste caso, pode ser feita baseada do trabalho descrito por Tessler [14]. Com a aplicação de uma tensão positiva na porta, cargas serão induzidas na interface dielétrico/semicondutor na região dos furos. Isso irá resultar em uma grande densidade de cargas dentro da região das perfurações, criando um canal vertical dentro dos furos. Dentro deste canal vertical criado pelas cargas induzidas na interface, o campo elétrico irá mudar de sentido em um ponto chamado ponto de inversão. No ponto de inversão o fluxo de corrente, que é controlado por difusão,

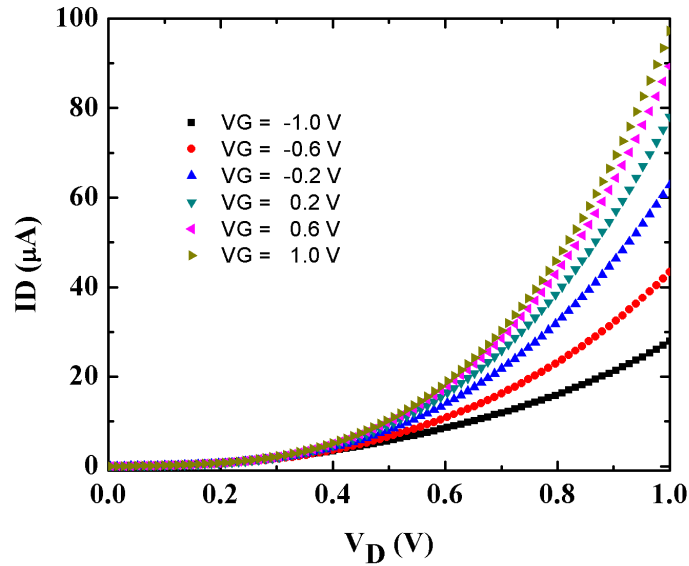


Figura 5.29: Curva característica I_D vs V_D para o dispositivo na estrutura Al/PVA-DA/Sn/C₆₀/Al para diversos valores de V_G constantes. Nesta configuração, a fonte constitui o eletrodo intermediário.

começa a ser controlado por arraste e os portadores de carga fluem, então, na direção vertical e são coletados pelo eletrodo do dreno. No caso da aplicação de uma tensão negativa na porta, também observa-se uma modulação na corrente de saída. No entanto, quanto mais negativa a tensão aplicada à porta, menor a corrente de saída. Isso corresponde a uma vantagem, pois neste caso, há a possibilidade da diminuição na corrente OFF do dispositivo, contribuindo para um aumento da razão ON/OFF.

Para este dispositivo foi calculada uma transcondutância da ordem de 10^{-5} S, para $V_D = 1$ V e $-1 < V_G < 1$ V. Esse valor é quase três ordens de grandeza maior do que a transcondutância obtida para os dispositivos com eletrodos intermediários de Al ($\sim 10^{-8}$ S), indicando, neste caso, uma melhora significativa na modulação da corrente de saída do dispositivo.

A figura 5.30 mostra o módulo das correntes de dreno I_D e de porta I_G em função de V_D . Observa-se também neste caso que a corrente da porta é significativamente menor do que a corrente do dreno, mostrando que este dispositivo opera efetivamente como um dispositivo de três terminais.

Na figura 5.31 apresentamos as curvas $\log I_D$ vs $\log V_D$ para o dispositivo

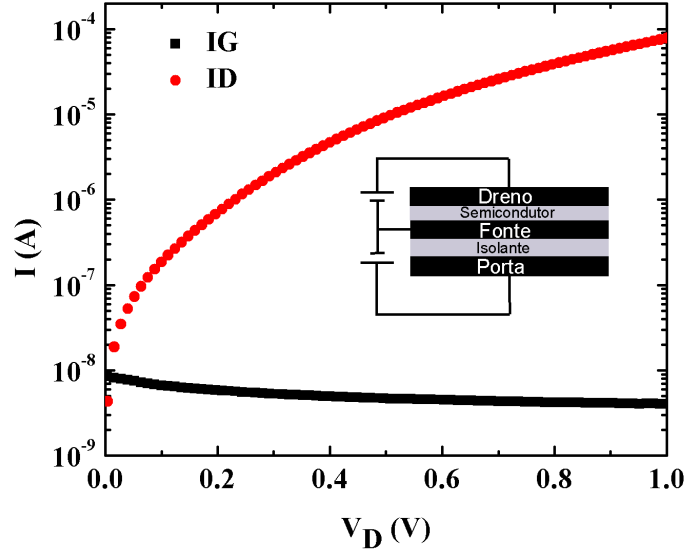


Figura 5.30: Curva I vs V entre os terminais fonte-dreno e fonte-porta do dispositivo na estrutura $Al/PVA-DA(240\text{ nm})/Sn(50\text{ nm})/C_{60}(60\text{ nm})/Al$. Nesta configuração, a fonte constitui o eletrodo intermediário. A corrente I_D é a corrente entre fonte e dreno e a corrente I_G é a corrente de fuga do dispositivo.

na estrutura $Al-PVA-DA/Sn/C_{60}/Al$ para tensões de -1 V e 1 V aplicadas à porta. O comportamento da corrente nestes dispositivos sugere que o regime de transporte sem a aplicação de uma tensão na porta, $V_G = 0$ é o de corrente limitada por carga espacial (SCLC) com a presença de muitas armadilhas [18]. O mesmo acontece para as curvas com tensões aplicadas na porta, como pode ser visto na figura 5.31 para $0,28 < V_D < 1\text{ V}$. A inclinação das curvas apresentadas na figura 5.31 são de aproximadamente 2,5 para $V_G = -1\text{ V}$ e de 3,3 para $V_G = 1\text{ V}$, sugerindo um regime de carga espacial com distribuição exponencial de armadilhas [53]. Como pode-se observar, o comportamento das correntes ON e OFF no caso dos dispositivos com eletrodo intermediário de Sn é diferente do comportamento descrito por outros autores[14, 7]. Isso mostra que, na prática, o uso de diferentes materiais nos eletrodos, na camada ativa e na camada dielétrica pode ocasionar conformações diferentes nos alinhamentos energéticos para cada tipo de dispositivo, influenciando no comportamento da corrente e nos parâmetros do dispositivo[53].

Analisando as curvas de saída do dispositivo, pode-se observar que a corrente do dreno I_D apresenta magnitude maior quando comparada com a corrente nos

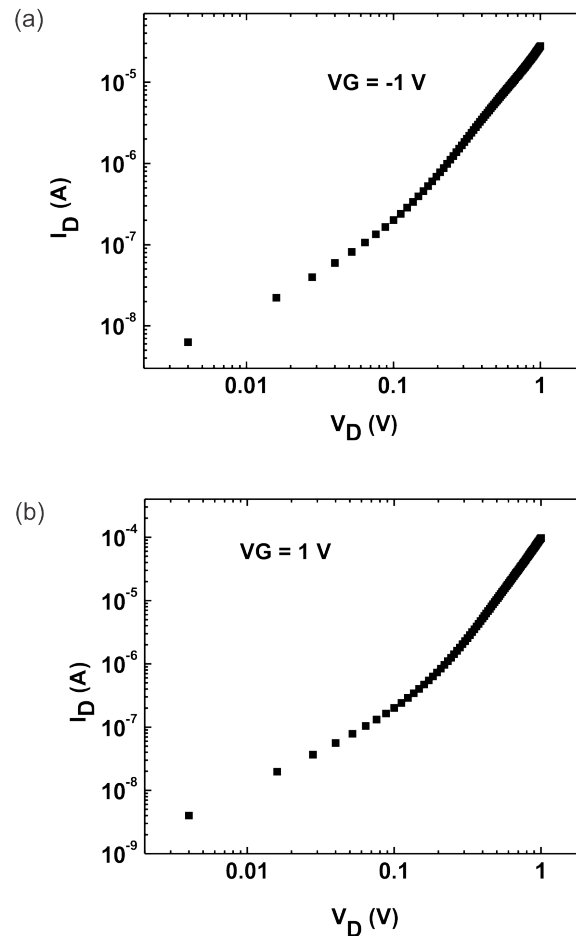


Figura 5.31: Comparação do comportamento do transporte de portadores de carga nos dispositivos, a estrutura utilizada é Al/PVA(240 nm)/Sn(50 nm)/C₆₀(60 nm)/Al, (a) $V_G = -1$ V; (b) $V_G = 1$ V.

dispositivos com eletrodos intermediários de Al. Como mencionado anteriormente, isso pode estar relacionado com a resistência do eletrodo intermediário. No caso dos dispositivos com eletrodos de Sn, a espessura da camada do eletrodo é de aproximadamente 50 nm, o que torna a camada de Sn menos resistiva para a condução através do plano. No entanto, o que se espera quando a camada metálica é mais espessa é que ocorra a blindagem do campo elétrico. Esse comportamento não é observado nos dispositivos com camadas de Sn de aproximadamente 50 nm. Isso pode ser explicado analisando a imagem de AFM do filme de Sn da figura 5.32.

Como pode ser observado, a superfície do filme de Sn não é homogênea. Ela

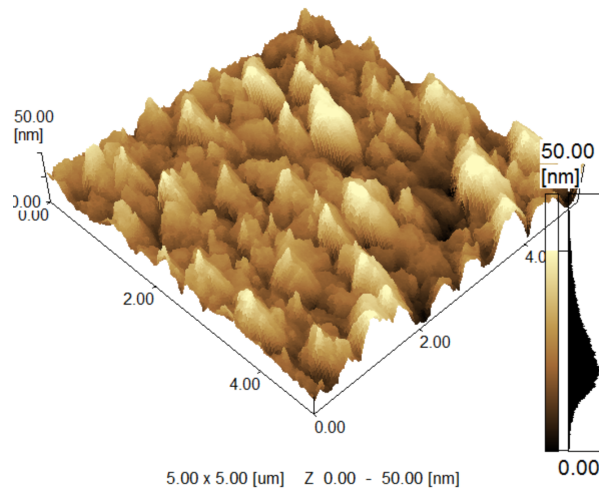


Figura 5.32: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) do filme de Sn sobre o PVA-DA, com uma espessura de aproximadamente 50 nm.

apresenta estruturas granulares, com vales e picos da ordem da própria espessura do filme. Essas estruturas granulares possuem um tamanho médio de $0,6 \mu\text{m}$, como pode ser visualizado na figura 5.33. Com isso, a resistência através do plano é reduzida, e a condução é feita através das regiões mais espessas. Contudo, o eletrodo intermediário ainda continua permeável devido aos vales que possuem uma espessura menor, dando ao filme de estanho a estrutura de uma “grade”. As imagens mostradas na figura 5.32 referem-se a filmes de estanho de aproximadamente 50 nm depositados sobre um filme de PVA-DA. Filmes de estanho (Sn) com a mesma espessura, depositados sobre vidro, apresentaram o mesmo comportamento. Esse padrão apresentado nas imagens pode estar relacionado ao próprio processo de deposição do Sn, que, quando é evaporado tem a tendência de se agregar sobre o substrato formando o padrão observado nas figuras [102].

Essa tendência de agregação do estanho na formação dos filmes é bastante vantajosa para a estrutura vertical. Com isso, é possível trabalhar com espessuras maiores nos filmes metálicos, mas mantendo o eletrodo intermediário permeável ao campo elétrico. A necessidade de evaporação de uma camada adicional para melhorar o transporte lateral é eliminada com o uso do estanho, diminuindo assim o número de etapas de fabricação do dispositivo. No entanto, pequenas variações na espessura da camada metálica de estanho podem alterar bastante a magnitude da

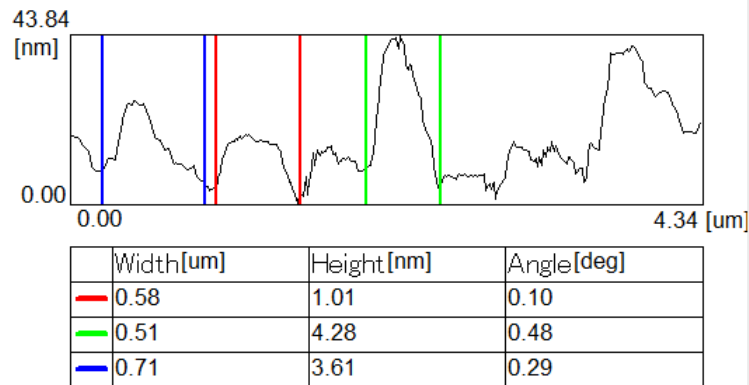


Figura 5.33: Perfil do filme de estanho sobre o PVA-DA e o tamanho médio das estruturas formadas no filme.

corrente de saída do dispositivo, como pode ser visto na curva de saída do transistor Al/PVA-DA/Sn(43 nm)/C₆₀/Al, figura 5.34. Existe uma diminuição na magnitude da corrente de saída de quase uma ordem de grandeza. Por isso, o controle na deposição dos filmes de estanho é de grande importância para que se tenha uma boa reprodutibilidade nos resultados dos dispositivos.

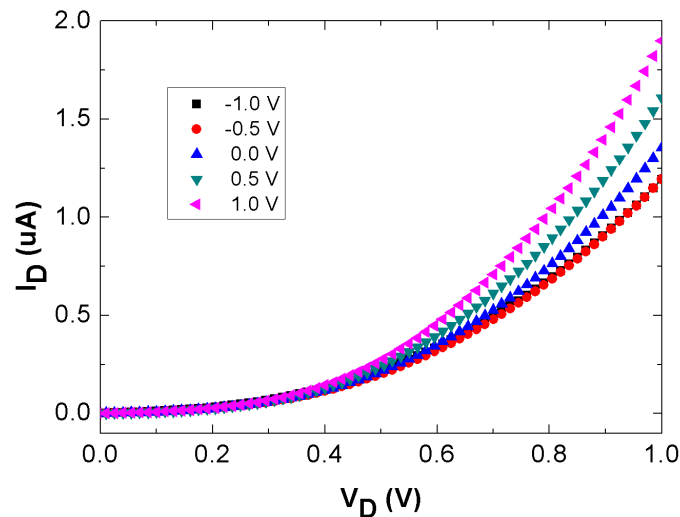


Figura 5.34: Curva característica de saída do dispositivo na estrutura Al/PVA(240 nm)/Sn(43 nm)/C₆₀(60 nm)/Al. Nesta configuração a fonte constitui o eletrodo intermediário.

Os dispositivos descritos neste trabalho apresentam baixas razões ON/OFF da ordem de 10, o que é muito baixo quando comparadas aos valores obtidos para os dispositivos em arquitetura planar e vertical que apresentam razões ON/OFF da ordem de 10^6 e 10^4 . Isso pode ser atribuído a grande corrente I_D para ($V_G = 0$) apresentadas neste dispositivo, o que reduz a razão entre a corrente no estado ON e a corrente no estado OFF. Entretanto, esses dispositivos apresentam caráter ambipolar [106], pois as funções de fonte e dreno (Al) podem ser trocadas aumentando a flexibilidade de aplicações. Comparados a outros dispositivos em arquitetura vertical, os dispositivos apresentados neste trabalho possuem baixas correntes de fuga da ordem de 20 nA, caracterizando um dispositivo onde a corrente de saída é efetivamente modulada pelo campo produzido pela porta.

É importante ressaltar que a caracterização elétrica destes dispositivos foi feita em atmosfera ambiente. Como os materiais orgânicos são geralmente muito sensíveis à exposição ao oxigênio, a busca por dispositivos que suportem uma exposição mais longa ao oxigênio é de grande importância para aplicações práticas. Outro fator importante, nesta arquitetura vertical, é o uso do PVA como camada isolante. Com isso há a possibilidade de reduzir a capacitância da porta e, como consequência, reduzir a constante de tempo capacitiva (RC), diminuindo o tempo de resposta do dispositivo. No caso dos FETs convencionais, a alta capacitância da porta é necessária, pois isso corresponde a um grande deslocamento de carga no canal, induzindo condutividade ao longo do mesmo. No entanto, nos FETs verticais, devido às diferentes características operacionais, essa condição a princípio não é necessária. Nos FETs verticais, a diferença de corrente entre fonte e dreno é devida à permeabilidade da camada metálica da fonte. Essa permeabilidade na camada da fonte é originada pelos buracos na fina camada metálica, que são formados durante o processo de deposição do filme[107]. Vale mencionar que estes buracos também podem ser introduzidos de forma controlada, como nos transistores de base permeável [30].

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho demonstramos a preparação de transistores de efeito de campo em arquitetura vertical. A substituição de isolantes inorgânicos por materiais orgânicos como o PVA possibilita a construção destes dispositivos sobre substratos flexíveis, aumentando a flexibilidade de aplicações e possibilitando a construção de dispositivos sobre grandes áreas ativas. Além disso, a redução da capacitância na porta tem como consequência a redução da constante de tempo capacitiva (RC), o que pode diminuir o tempo de resposta do dispositivo.

A necessidade de eletrodos intermediários finos, devido às características operacionais destes dispositivos, trouxe alguns problemas na caracterização elétrica dos transistores, devido a alta resistência no filme metálico. Uma alternativa foi o uso de nanotubos de carbono, na tentativa da formação de uma rede, constituindo uma base permeável e condutora. No entanto, os processos disponíveis para a produção de uma rede bem definida não foram bem sucedidos e não conseguimos formar um eletrodo eficiente. Outra alternativa foi o uso de uma camada mais espessa de Sn, que mostrou-se eficiente tanto para condução de portadores através do plano como para a modulação da corrente pelo campo elétrico, visto que, como mostrado anteriormente, mesmo com espessuras maiores a camada de Sn continua permeável ao campo elétrico.

Ao contrário dos dispositivos utilizando camada dielétrica de LiF, nos dispositivos com PVA e PVA-DA a corrente de porta I_G mostrou-se significativamente menor do que a corrente de dreno I_D , mostrando que o campo elétrico produzido pela tensão aplicada à porta V_G efetivamente modula a corrente de saída I_D . O comportamento das correntes de saída neste dispositivo é diferente do comporta-

mento descrito através de trabalhos teóricos, mostrando que, na prática, o uso de diferentes materiais e os alinhamentos energético, pode mudar completamente as características operacionais, mesmo com dispositivos muito similares.

As razões ON/OFF nesses dispositivos ainda são baixas e será necessário reduzir a corrente I_D para ($V_G = 0$). Entretanto, a transcondutância foi maior para os dispositivos utilizando eletrodos intermediários de Sn em comparação aos dispositivos com eletrodos de Al, já os dispositivos utilizando eletrodos intermediários e de topo de Al, apresentaram caráter ambipolar, pois as funções de fonte e dreno (Al) podem ser trocadas aumentando a flexibilidade de aplicações.

Capítulo 7

Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram desenvolvidos transistores de efeito de campo em arquitetura vertical. Esses dispositivos operam com baixas tensões e exibem baixas correntes de fuga. No entanto, para a otimização dos parâmetros do dispositivo, alguns estudos poderão ser feitos visando melhorar seu desempenho. Algumas sugestões são:

- dar continuidade ao estudo da técnica de deposição por dieletroforese, visando obter um eletrodo condutor e permeável de nanotubos de carbono;
- testar novas técnicas de deposição de nanotubos de carbono;
- testar novos métodos de litografia, visando obter uma grade metálica, para o uso com eletrodos metálicos;
- desenvolver VOFETs sobre substratos flexíveis;
- utilizar outros semicondutores orgânicos com propriedades magnéticas como material do canal.

Apêndice A

Resultados: Transistores de Efeito de Campo em Arquitetura Convencional

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes a caracterização elétrica de transistores de efeito de campo construídos em arquitetura convencional. Estes dispositivos foram feitos utilizando PVA-DA como camada dielétrica e Ftalocianina de Cobre (CuPc) como camada semicondutora. Os resultados apresentados neste capítulo, são resultados preliminares referentes ao estudo de OFETs em arquitetura convencional utilizando CuPc como material do canal. Esse trabalho está em andamento dentro do grupo de dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

A.1 Arquitetura e Construção do dispositivo

Os dispositivos foram construídos utilizando uma arquitetura convencional do transistor de efeito de campo, como mostrada na figura A.1. O PVA-DA constitui a camada dielétrica do dispositivo, enquanto que a ftalocianina de cobre foi o material utilizado na camada semicondutora. Os eletrodos de fonte e dreno são compostos de Au.

O comportamento semicondutor das ftalocianinas metálicas já foi descrito desde 1948 [108]. No entanto, transistores de efeito de campo baseados em ftalocianina de cobre (CuPc) foram desenvolvidos mais recentemente a partir de 2005

[109, 108, 110]. A CuPc é um material que possui uma boa estabilidade térmica e química, além disso o processo de preparação dos filmes é simples e podem ser feitos por evaporação térmica à vácuo[107].

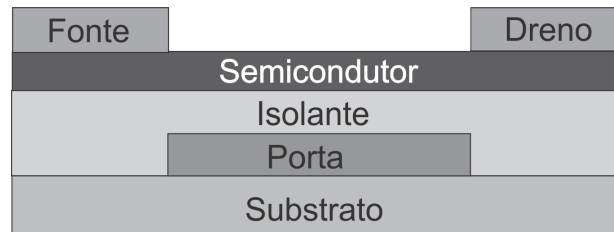


Figura A.1: *Desenho esquemático da estrutura usada na caracterização dos dispositivos.*

A.2 Resultados

A caracterização elétrica dos dispositivos utilizando PVA-DA com camada dielétrica e CuPc como camada semicondutora é mostrada na figura A.2, neste caso o comprimento do canal corresponde a $100 \mu\text{m}$.

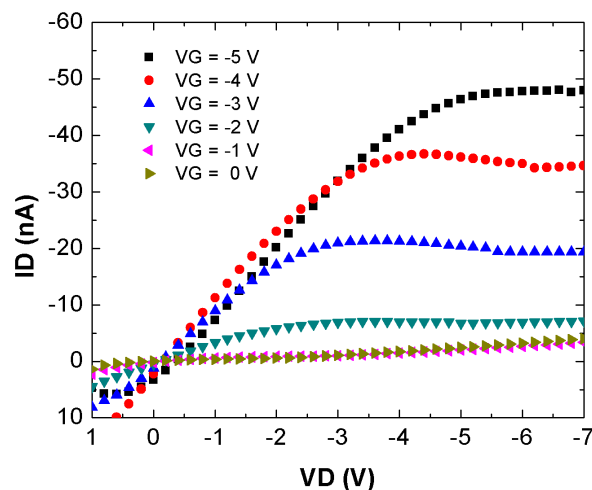


Figura A.2: *Curva de saída I_D vs V_D para diversos valores de V_G constantes, os dados referem-se aos dispositivos baseados em CuPc-PVA com $L=100 \mu\text{m}$.*

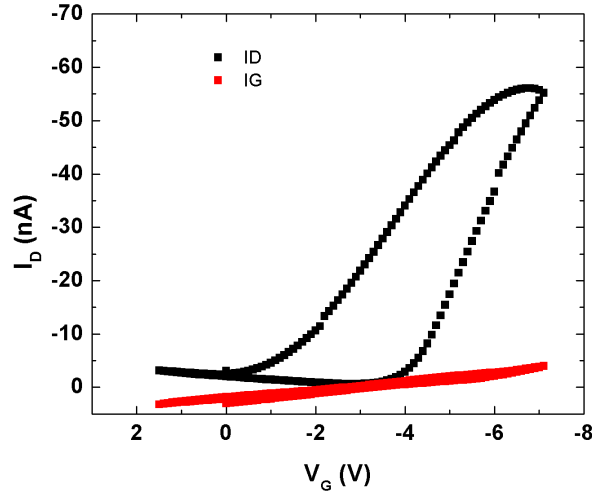


Figura A.3: Curva de transferência I_D vs V_G para $V_D = -5$ V, os dados referem-se aos dispositivos baseados em CuPc-PVA com $L=100$ μm .

Como pode ser observado os dispositivos apresentaram uma curva de saída com boa modulação e saturação. A modulação foi observada somente para tensões negativas, indicando um comportamento tipo p do semiconductor orgânico. Através da curva de transferência, figura A.3, observamos que a corrente de fuga apresentou valores mais baixos do que os valores das correntes de saída. A partir da curva de transferência (I_D) em função da tensão aplicada na porta (V_G) e mantendo a tensão entre fonte e dreno fixa (V_D), é possível determinar as grandezas fundamentais utilizadas para caracterizar os OFETs. Essas grandezas são a mobilidade dos portadores de carga no canal, μ , e a tensão de limiar V_T [8]. Essas grandezas foram definidas anteriormente, no capítulo 3.

Outro parâmetro a ser calculado nos OFETs é a razão ON/OFF, que é obtida da curva de transferência a partir da razão entre a corrente de saturação do estado ligado (I_D) para $|V_G| > |V_D|$ e a corrente de saturação do estado desligado (menor valor de I_D obtido da curva de transferência) [8]. Para os dispositivos construídos utilizando PVA-DA e CuPc com canal de 100 μm , a razão ON/OFF foi de aproximadamente 70, enquanto que a mobilidade e a tensão de limiar apresentaram valores de: $\mu = 0.034$ cm^2/Vs , $V_T = -2.5$ V. Esse valor de mobilidade é da ordem de valores de mobilidade de efeito de campo em transistores baseados em CuPc encontrados na literatura[111, 110]. No entanto, as razões ON/OFF neste dispositivos estão muito

abaixo dos valores reportados em outros trabalhos, onde a razão ON/OFF atingiu valores em torno de 10^3 e 10^6 [111, 110].

Como tentativa de melhorar as propriedades dos transistores baseados em CuPc, foram feitos dispositivos utilizando um comprimento de canal semiconductor de $45\mu\text{m}$ e de $20\mu\text{m}$. As características elétricas dos dispositivos podem ser observadas nas curvas de saída dos dispositivos, figuras A.4 e A.5.

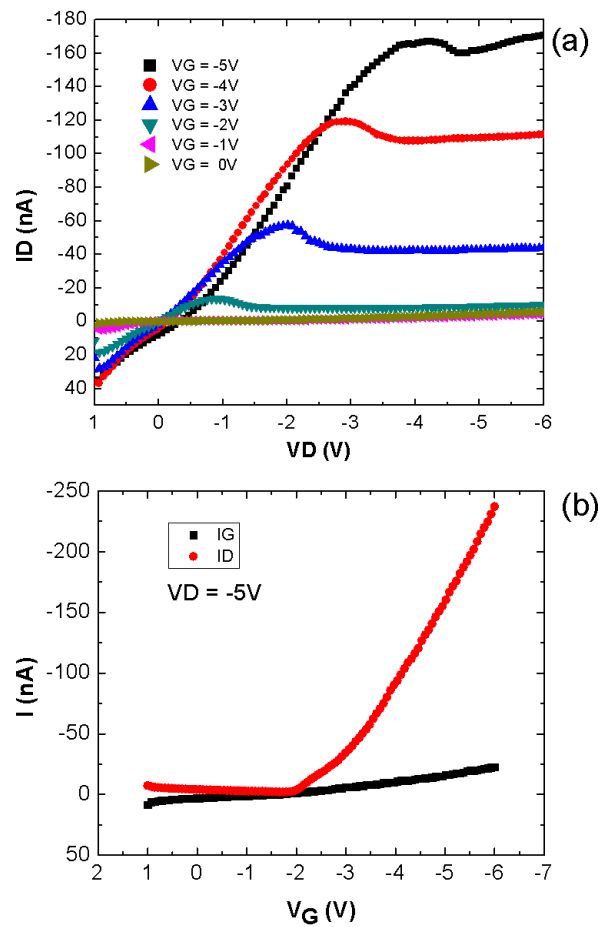


Figura A.4: (a) Curva de saída I_D versus V_D e (b) Curva de transferência I_D versus V_G para $V_D = -5$ V, os dados referem-se aos dispositivos baseados em CuPc-PVA com $L=45\mu\text{m}$.

O que observa-se, é que existe uma melhora na magnitude da corrente de saída quando reduzimos o comprimento do canal. Essa variação foi mais significativa quando comparamos as magnitudes das correntes dos dispositivos com comprimento de canal de $100\mu\text{m}$ com os dispositivos com canal de $45\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$. Quando

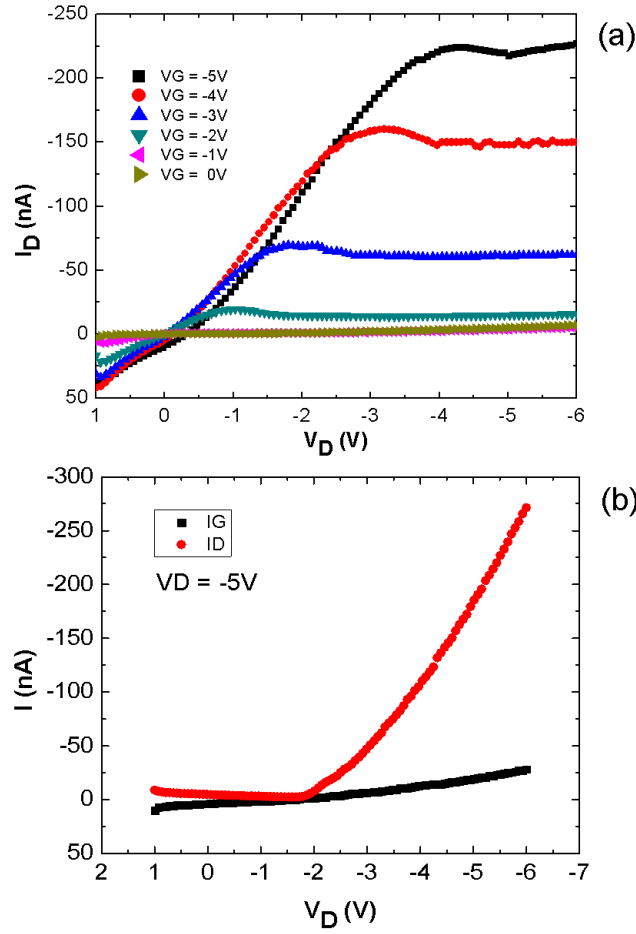


Figura A.5: (a) Curva de saída I_D versus V_D e (b) Curva de transferência I_D versus V_G para $V_D = -5$ V, os dados referem-se aos dispositivos baseados em CuPc-PVA com $L=20$ μm .

comparados os dispositivos com comprimento de canal de 45 μm e 20 μm , observamos que não houve variação significativa da corrente de saída, mesmo com a redução de quase 50% do comprimento do canal. Quanto aos parâmetros dos dispositivos como, mobilidade de portadores no canal e razão ON/OFF também não houve melhora significativa quando comparados os dispositivos com canal de 100 μm com os de 45 μm e 20 μm . As razões ON/OFF, para os comprimentos de canal de 100 μm , 45 μm e 20 μm , foram de 70, 112, 103, respectivamente, indicando que, apesar do aumento na magnitude da corrente de saída, não houve melhora significativa nos parâmetros dos dispositivos. No entanto, esses dispositivos operam com baixas tensões, quando comparados com outros dispositivos nesta mesma estrutura[108]. Observa-se nas

curvas de saída que existe a saturação da corrente de saída para tensões no dreno de apenas 3V. Um estudo mais aprofundado, variando outros parâmetros como espessura da camada semicondutora do canal deverá ser feito de modo a melhorar as características operacionais destes dispositivos.

Apêndice B

Trabalhos Publicados

B.1 Artigos Publicados

- Rossi, L. ; Seidel, Keli F. ; Machado, Wagner S. ; Hümmelgen, Ivo A. - **Low voltage vertical organic field-effect transistor with polyvinyl alcohol as gate insulator.** Journal of Applied Physics, v. 110, p. 094508, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3660406>
- Seidel, Keli F. ; Rossi, Lucieli ; Mello, Regina M. Q. ; Hümmelgen, Ivo A. - **Vertical organic field effect transistor using sulfonated polyaniline/aluminum bilayer as intermediate electrode.** Journal of Materials Science. Materials in Electronics, 2012. Publicado On-Line. doi 10.1007/s10854-012-0876-5

B.2 Trabalhos em Congressos

- Organic Vertical Field Effect Transistor using DPIF as organic Semiconductor - International Conference on Conducting Materials - ICOCOM (2010), Sousse, Tunísia - Apresentação Oral.
- Vertical Organic Field Effect Transistor with polyvinyl alcohol as a gate insulator - X Encontro da SBPMat (2011), Gramado - RS
- Organic Field-Effect Transistor in Vertical Architecture Using Crosslinked PVA as Gate Dielectric - XI Encontro da SBPMat (2012), Florianópolis - SC

Bibliografia

- [1] C. W. Tang, A. van Slyke. *Applied Physics Letters*, **51** (1987) 913
- [2] J. H. Burroughes, C. D. D. Bradley, R. A. Brown, Q. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes. *Nature*, **34** (1990) 539
- [3] M. Granstöm, K. P. A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend. *Nature*, **395** (1998) 257
- [4] R. Valaski, E. Silveira, L. Micaroni, I. A. Hummelgen. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **5** (2001) 261
- [5] D. Ma, M. Aguiar, J. A. Freire, I. A. Hummelgen. *Advanced Materials*, **12** (2000) 1063
- [6] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando. *Applied Physics Letters*, **49** (1986) 1210
- [7] Y. Yang, A. J. H. *Nature*, **372** (1994) 344
- [8] W. S. Machado. Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação Utilizando Dielétricos Poliméricos *Tese de Doutorado*, UFPR (2011)
- [9] I. A. Hummelgen, L. S. Roman, J. R. de Lima. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **Jul/Set** (1998) 55
- [10] M. S. Meruvia, I. A. Hummelgen. *Advanced Funct. Materials*, **43** (2010) 205101
- [11] J. P. M. Serbena, J. Y. Huang, D. Ma, Z. Y. Wang, I. A. Hummelgen. *Organic Electronics*, **10** (2009) 357
- [12] W. J. da Silva. Transistores híbridos com base pseudo-metálica quimicamente depositada *Tese de Doutorado*, UFPR (2009)
- [13] G. Horowitz. *Advanced Materials*, **10** (1998) 365

- [14] A. J. Ben-Sasson, N. Tessler. *Journal of Applied Physics*, **110** (2011) 044501
- [15] Y. C. Chao, C. Y. Chen, H. W. Zan, H. F. Meng. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **10** (1998) 365
- [16] J. E. Lilienfeld. *US Patent*, (1930) 1.745.175
- [17] D. Kahng. *US Patent*, (1963) 3.102.230
- [18] K. F. Seidel. Efeitos do preenchimento de armadilhas de portadores de cargas em transistores orgânicos de efeitos de campo. *Dissertação de Mestrado*, UFPR (2008)
- [19] H. S. Tan, N. Mathews, T. Cahyadi, F. R. Zhu, S. G. Mhaisalkar. *Applied Physics Letters*, **94** (2009) 263303
- [20] T. Hasegawa, J. Takeya. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10** (2009) 024314
- [21] W. Machado, I. A. Hümmelgen. *Phys. Status Solidi*, **6** (2012) 74-76
- [22] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell. *Adv. Mater.*, **17** (2005) 1535
- [23] T. B. Singh, F. Meghdadi, S. Günes, N. Marjanovic, G. Horowitz, P. Lang, S. Bauer, N. S. Saricifti. *Advanced Materials*, **17** (2005) 2315
- [24] J. H. Lee, S. H. Kim, G. H. Kim, J. Lee, Y. S. Yang, H. Y. Chu, J. Oh, L. Do, T. Zyung. *J. of the Korean Phys. Soc.*, **42** (2003) S614
- [25] Y. Jang, D. Hwan Kim, Y. Don Park, J. Ho Cho, M. Huwang, K. Cho. *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 072101
- [26] D. V. Geppert. *Proc. IRE*, **50** (1962) 1527
- [27] M. Atalla, D. Khang. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-9** (1962) 507
- [28] R. T. Tung, A. F. J. Levi, J. M. Gibson. *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 635
- [29] M. Yi, X. Xia, T. Yang, Y. Liu, L. Xie, X. Zhou, W. Huang. *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 073309
- [30] L. Rossi, J. P. M. Serbena, M. S. Meruvia, I. A. Hummelgen, E. M. Stori, C. K. Saul, Z. Y. Wang. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10** (2010) 2389

- [31] Y. Watanabe, K. Kudo. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 223505
- [32] K. Kudo, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka. *Thin Solid Films*, **393** (2001) 362
- [33] Y. C. Chao, H. F. Meng, S. F. Horng. *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 223510
- [34] L. Ma, Y. Yang. *Applied Physics Letters*, **85** (2004) 5084
- [35] S. Li, Z. Xu, L. Ma, C. Chu, Y. Yang. *Applied Physics Letter*, **91** (2007) 083507
- [36] Z. Xu, S. Li, L. Ma, G. Li, Y. Yang. *Applied Physics Letters*, **91** (2007) 092911
- [37] L. Rossi, K. F. Seidel, W. S. Machado, I. A. Hümmelgen. *J. Appl.Phys.*, **110** (2011) 94508
- [38] K. Nakamura, T. Hata, A. Yoshizawa. *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 103525
- [39] B. Liu, M. A. McCarthy, Y. Yoon, D. Y. Kim, Z. Wu, F. So, P. H. Holloway, J. R. Reynolds, J. Guo, A. G. Rinzler. *Advanced Materials*, **20** (2008) 3605
- [40] M. A. McCarthy, B. Liu, A. G. Rinzler. *Nano Letters*, **10** (2010) 3467
- [41] M. A. McCarthy, B. Liu, A. R. Jayaraman. *ACS Nano*, **5** (2011) 291
- [42] A. J. Ben-Sasson, N. Tessler. *Proc. of SPIE*, **8117** (2011) 81170Z-1
- [43] A. J. Ben-Sasson, E. Avnon, E. Ploshnik, O. Globerman, R. Shenhar, G. L. Frey, N. Tessler. *Applied Physics Letters*, **95** (2009) 213301
- [44] N. Hirashima, N. Ohashi, M. Nakamura, K. Kudo. *Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices*, IPAP Conf. Series 6 pp.158-160
- [45] M. Burghard, H. Klauk, K. Kern. *Advanced Materials*, **21** (2009) 2586
- [46] H. Zhang, H. X. Li, H. M. Cheng. *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 9095
- [47] T. Y. Tsai, C. Y. Lee, N. H. Tai, W. H. Tuan. *Applied Physics Letters*, **95** (2009) 013107
- [48] Y. Zhou, L. Hu, G. Grüner. *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 123109

- [49] J. van de Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts. *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 233503
- [50] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee. *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 233506
- [51] R. L. Patyk, B. S. Lomba, A. F. Nogueira, C. A. Furtado, A. P. Santos, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen. *Phys. Stat. Sol.*, **1** (2007) R43
- [52] A. J. Ben-Sasson, N. Tessler. *Nano Letters*, (2012)
- [53] K. F. Seidel, L. Rossi, R. M. Q. Mello, I. A. Hümmelgen. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, doi 10.1007/s10854-012-0876-5 (2012)
- [54] S. M. Resende. *Materiais e dispositivos Eletrônicos* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004)
- [55] P. Stallinga. *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. Wiley (2009)
- [56] R. Possagno. Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono. *Dissertação de Mestrado*, UFPR (2005)
- [57] <http://www.eletronica24h.com.br/cursoeletronica/cursoEN4/Aula16.htm>
acesso em 24-01-13
- [58] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann *Chem. Mater.*, **16** (2004) 4436
- [59] W. Brütting. *Physics of Organics Semiconductors*, **WILEY-VCH** (2005)
- [60] Y. Yamashita. *Science and Technology of Advanced Materials*, **10** (2009) 024313
- [61] A. R. V. Benvenho. Caracterização Elétrica e Óptica de Novos Poli(bifenileno)vinileno)s e utilização do poli(9,9-dioctil-1,4-fluorenileno vinileno) na Construção de Dispositivos emissores de Luz com Novas combinações de Materiais. *Tese de Doutorado*, UFPR (2005)
- [62] <http://www.orgworld.de/> Novembro (2012)

- [63] C. D. Canestraro. Influência de nanotubos de carbono em camadas ativas de dispositivos fotodetectores orgânicos. *Dissertação de mestrado*, UFPR (2004)
- [64] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*, (Sexta edição, 1999)
- [65] J. P. M. Serbena. Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)- 2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio *Dissertação de Mestrado*, UFPR (2005)
- [66] M. A. Baldo, S. R. Forrest. *Physical Review B*, **64** (2001) 085201
- [67] R. Lessmann. Medindo a Mobilidade de Portadores em Materiais Orgânicos *Dissertação de Mestrado*, UFPR (2005)
- [68] P. W. M. Blom, M. J. M. Jong, S. Breedijk. *Applied Physics Letters*, **71** (1997) 930
- [69] P. Davis, I. Campbell, D. Smith. *Journal of Applied Physics*, **82** (1997) 6319
- [70] J. Simmons. *Phys. Rev. Lett*, **15** (1965) 967
- [71] R. Valaski, L. M. Moreira, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen. *Journal of Applied Physics*, **92** (2002) 2035
- [72] R. Fowler, L. Nordheim. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **119** (1928) 173
- [73] I. Hümmelgen, M. Koehler. *Applied Physics Letters*, **70** (1997) 3254
- [74] S. Iijima. *Nature*, **354** (1991) 56
- [75] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zetti. *Science*, **287** (1997) 1801
- [76] M. W. C. C. Greenshiels, I. A. Hümmelgen, M. A. Mamo, A. Shaikjee, S. D. Mhlanga, W. A. L. van Otterlo, N. J. Coville. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, **11** (2011) 10211
- [77] M. W. C. C. Greenshiels, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, N. J. Coville, S. D. Mhlanga, H. J. Ceragioli, J. C. Rojas Quispe, V. Baranauskas. *Journal Nanoscience and Nanotechnology*, **11** (2011) 2384
- [78] O. P. Ferreira. <http://lqes.iqm.unicamp.br>

- [79] C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent. *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1480
- [80] H. Zengin, W. Z. J. Jin, R. Czerw, D. W. Smith Jr., L. Echegoyen, D. L. Carroll, S. H. Foulger, J. Ballato. *Adv. Mater.*, **14** (2002) 1480
- [81] E. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 2928
- [82] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 2447
- [83] J. Kim, M. Kim, J. Choi. *Synth. Metals*, **139** (2003) 565
- [84] J. A. Ávila-Niño, W. S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, I. A. Hümmelgen. *Organic Electronics*, **13** (2012) 2582
- [85] H. Dai, A. Javey, E. Pop, D. Mann, W. Kim, Y. Lu. *Nano: Brief Reports and Reviews*, **1** (2006) 1-13
- [86] A. Southard, V. Sangwan, J. Cheng, E. D. Williams, M. S. Fuhrer. *Organic Electronics*, **10** (2009) 1556
- [87] A. Javey, J. Guo, D. B. Farmer, Q. Wang, D. Wang, R. G. Gordon, M. Lundstrom, H. Dai. *Nano Letters*, **4** (2004) 447
- [88] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (Imperial College Press)
- [89] J. Puigdollers, C. Voz, I. Martin, A. Orpella, M. Vetter, R. Alcubilla. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **338** (2004) 617
- [90] R. Parashkov, E. Becker, G. Ginev, T. Riedl, H. -H. Johannes, W. Kowalsky. *Journal Applied Physics*, **95** (2004) 1594
- [91] B. Severt, G. Horowitz, S. Ries, O. Lagorsse, P. Alnot, A. Yassar, F. Deloffre, P. Srivastava, R. Hajlaoui. *Chem. Mater.*, **6** (1994) 1809
- [92] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, D. M. de Leeuw. *Applied Physics Letters*, **73** (1998) 108

- [93] T. Hadizad, J. Zhang, D. Yan, Z. Y. Wang, J. P. M. Serbena, M. S. Meruvia, I. A. Hummelgen. *J. Mater Sci: Mater Electron*, **18** (2007) 903
- [94] M. S. Meruvia. Transistor de Base Metálica e Transistor de Válvula de Spin Híbridos Orgânico/Inorgânico *Tese de Doutorado*, UFPR (2004)
- [95] C. P. Janet, K. Pichler, R. Newbould, R. H. Friend. *Synthetic Metals*, **77** (1996) 357
- [96] M. S. Meruvia, A. R. V. Benvenho, I. A. Hümmelgen. *Applied Physics Letters*, **86** (2005) 1
- [97] E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval. *The Journal of Physical Chemistry*, **116** (2012) 9783
- [98] Y. G. Chen. Lithium Fluoride in Organic Thin Film Transistors Applications *Tese de Mestrado*, Institute of Electro-Optical Science and Engineering National Cheng Kung University, Taiwan
- [99] H. L. Costa, W. de Rossi, S. L. Baldochi, A. A. Raslan. Modificações Superficiais na usinagem por abrasão de Fluoreto de Lítio <http://www.ipen.br/biblioteca/2001/eventos/10312.pdf>
- [100] L. Ma, Y. Yang. *Applied Physics Letters*, **87** (2005) 123503
- [101] S. Li, Z. Xu, G. Yang, L. Ma, Y. Yang. *Applied Physics Letter*, **93** (2008) 213301
- [102] J. P. M. Serbena. Caracterização Elétrica de Transistores Híbridos Orgânico/Inorgânico Utilizando derivados de Indenofluorenos como Emissor *Tese de Doutorado*, UFPR (2009)
- [103] I. C. Cruz. Síntesis e Caracterización de Películas Delgadas Basadas en Poli(3,4 Etilenodioxitiofeno)/Poli(Sulfonato de Estireno). *Dissertação de Mestrado*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (2007)
- [104] S. Shekhar, P. Stokes, S. I. Khondaker. *ACS Nano*, **5** (2011) 1739
- [105] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen. *Advanced Functional Materials*, **16** (2006) 459
- [106] J. Huang, M. Yi, I. A. Hummelgen, D. Ma. *Organic Eletronics*, **10** (2009) 210

-
- [107] C. Feng, M. Yi, I. A. Hummelgen. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8** (2008) 2037
- [108] R. Zeis, T. Siegrist, ChKloc. *Applied Physics Letters*, **86** (2005) 022103
- [109] C. Feng, M. Yi, S. Yu, D. Ma, C. Feng, T. Zhang, M. S. Meruvia, I. A. Hummelgen. *Applied Physics Letters*, **88** (2006) 203501
- [110] N. B. Chaure, A. N. Cammidge, I. Chambrier, M. J. Cook, M. G. Cain, C. E. Murphy, C. Pal, A. K. Ray. *Science and Technology of Advanced Materials*, **12** (2011) 025001
- [111] Y. Sun, Y. Liu, Y. Wang, C. Di, W. Wu, G. Yu. *Applied Physics A*, **95** (2009) 777