

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ANA CAROLINA BATISTA TAVARES**

**TRANSISTOR VERTICAL ORGÂNICO ANÁLOGO A UMA ESTRUTURA:  
SEMICONDUTOR TIPO N / METAL / SEMICONDUTOR TIPO P**

**Curitiba  
2014**

ANA CAROLINA BATISTA TAVARES

TRANSISTOR VERTICAL ORGÂNICO ANÁLOGO A UMA ESTRUTURA:  
SEMICONDUTOR TIPO N / METAL / SEMICONDUTOR TIPO P

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen.  
Co-orientador: Prof. Dr. Michelle Sostag Meruvia.

Curitiba  
2014

---

T231t

Tavares, Ana Carolina Batista

Transistor vertical orgânico análogo a uma estrutura: semicondutor tipo n / metal / semicondutor tipo p. [manuscrito] / Ana Carolina Batista Tavares. – Curitiba, 2014..  
95f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

Orientador: Ivo Alexandre Hummelgen -- Co-orientador: Michelle Sostag Meruvia.

Bibliografia: p. 74-78.

1. Materiais. 2. Transistores 3. Semicondutores.. I. Universidade Federal do Paraná. II. Hummelgen, Ivo Alexandre. III. Merucia, Michelle Sostag. IV. Título.

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezoito dias do mês de fevereiro de 2014, no Auditório 2 da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sexagésima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Ivo A. Hummelgen (UFPR), Marlus Koehler (UFPR), José Alberto Giacometti (USP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata ANA CAROLINA BATISTA TAVARES a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “TRANSISTOR VERTICAL ORGÂNICO ANÁLOGO A UMA ESTRUTURA: SEMICONDUTOR TIPO N / METAL / SEMICONDUTOR TIPO P”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 18 de fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Ivo A. Hummelgen  
Orientador

Prof. Dr. Marlus Koehler  
Examinador

Prof. Dr. José Alberto Giacometti  
Examinador

*Especialmente para os meus pais, com muito amor...*

*Eu amo muito mesmo vocês dois...*

# Agradecimentos

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

- *primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida...*
- *ao Professor Ivo A. Hümmelgen pela orientação, profissionalismo, ajuda e paciência...*
- *à Professora Michelle S. Meruvia pela co-orientação, profissionalismo, ajuda e pela paciência (principalmente muita paciência)...*
- *à minha mãe Claudenice e ao meu pai Adeodato que tanto me ajudaram e apoiaram e me deram amor e carinho e atenção...desde o começo... de tudo...*
- *aos meus irmãos Adeodato e José Pedro, que deixam minhas noites mais felizes e minha vida mais alegre...*
- *ao meu namorado Rogério Luiz que torna minha vida mais colorida...*
- *à Rafael Rodrigues que aguenta minhas piadas sem graça e por tanto me ajudar...*
- *aos colegas do Grupo (Márcia, Bruno, Diana, Cristiane, Fareed) que fazem o trabalho ser mais divertido e prazeroso...*
- *ao Professor Dr. José Pedro M. Serbena por todo o tempo dispensado e por toda a ajuda desde o começo...*
- *ao Professor Dr. Marlus Koehler pela ajuda, bondade e paciência...*

- *ao Dr. Isídoro Cruz-Cruz por toda a ajuda, paciência, pelas piadas sem graça e pelo bom humor...*
- *aos Professores da banca de pré-defesa e de defesa pelas correções e ajuda...*
- *ao programa de Pós-Graduação pela ajuda e colaboração...*
- *aos professores da Pós-Graduação pelos conhecimentos passados...*
- *à CAPES e CNPq pela bolsa de mestrado.*

*Muito Obrigada,  
Ana Carolina.*

(...) Muitas pessoas **morrem** pelas suas crenças.  
Na realidade, é muito comum.  
A verdadeira coragem está em **viver** e sofrer por  
aquilo em que se acredita (...)

*Christopher Paolini*

...Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,  
mas lutei para que o melhor **fosse** feito.  
Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus,  
**não** sou o que era antes...

*Marthin Luther King.*



# RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar transistores verticais em uma estrutura semicondutor tipo n / metal / semicondutor tipo p utilizando apenas materiais orgânicos. O trabalho teve início com a busca do material para formar o coletor, escolheu-se o polibitiofeno (PBT), um material tipo p que é eletroquimicamente depositado. Para a base optou-se por usar um filme fino Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS). O material orgânico escolhido para formar o emissor foi o Tris(8-hidróxido quinolina) alumínio ( $Alq_3$ ), um material tipo n. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica e de absorvância para caracterização dos materiais. As características elétricas dos dispositivos foram realizadas a dois e a três terminais.

# ABSTRACT

The presente work has the objective to produce and characterize vertical transistors in a semiconductor type n / metal / semiconductor type p structure using only organic materials. The work began with the choose of material to form the collector, was chosen the polybityophene (PBT), that is a type p material and is electrochemically deposited. For the base layer we decided to use a thin film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). The organic material chosen for the emitter layer was Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium ( $Alq_3$ ), a type n material. Was made measurements of cyclic voltammetry and absorbance for to characterize the materials. The electrical characteristic of the devices were made in a two and three terminals mode.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semicondutor do tipo n, inicialmente separados .....	4
Figura 2.2 – Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semicondutor do tipo n, logo após contato .....	4
Figura 2.3 – Diagrama de bandas de energia de um metal e um semicondutor do tipo n quando o contato formado é ôhmico .....	5
Figura 2.4 – Diagrama de bandas de energia para uma junção metal-semicondutor tipo n sob tensão direta (a) e sob tensão reversa (b). .....	6
Figura 2.5 – Transistor Ponta de Contato [1].....	11
Figura 2.6 – Representação esquemática do transistor de base metálica. ....	13
Figura 2.7 – Polarização de um transistor operando em modo base-comum .....	13
Figura 2.8 – Diagrama Esquemático de Energias para um transistor de base metálica tipo n .....	14
Figura 2.9 – Esquemática de curva característica de um transistor de base metálica operando em modo base-comum, a corrente de coletor é apresentada para diferentes correntes de emissor que estão representadas pelos números em parênteses [2].....	17
Figura 2.10 – Polarização do transistor operando em modo emissor-comum .....	18
Figura 2.11 – Esquemática de curva característica do transistor de base metálica operando em modo emissor-comum para diferentes correntes de base que estão representadas pelos números em parênteses [2] .....	19
Figura 3.1 – Formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono [22]....	21
Figura 3.2 – Esquemática de estados eletrônicos HOMO e LUMO e níveis de armadilhas em um material orgânico .....	22
Figura 3.3 – Representação do mecanismo de transporte, hopping. Os saltos ocorrem entre os estados localizados distribuídos em posição (R) e energia (E) [23] .....	23
Figura 4.1 – Estrutura do Bitiofeno.....	28
Figura 4.2 – Ilustração de uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CE). .....	29

Figura 4.3 – Estrutura do PEDOT:PSS .....	31
Figura 4.4 – Desenho Esquemático mostrando as fases da deposição por Centrifugação.....	32
Figura 4.5 – Gráfico esquemático representando a variação da espessura de um filme depositado por centrifugação pela velocidade de rotação do spin-coater. ....	33
Figura 4.6 – Estrutura química do carbonato de céσιο .....	34
Figura 4.7 – Figura Esquemática de sistema de Evaporação .....	35
Figura 4.8 – Gráfico esquemático dos patamares de evaporação do $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .....	35
Figura 4.9 – Estrutura do $\text{Alq}_3$ .....	36
Figura 4.10 – Representação esquemática das etapas de construção dos dispositivos, (a) lâmina de vidro limpa e silanizada, (b) trilha de ouro evaporada para contato de coletor, (c) deposição de PBT para ser usado como coletor, (d) deposição de PEDOT:PSS por spin-coating, (e) evaporação de $\text{Alq}_3$ para ser usado como emissor, (f) evaporação da camada de óxido de céσιο e por fim (g) evaporação dos contatos superiores de Al .....	38
Figura 4.11 – Representação em 3D do transistor, após todas as camadas serem depositadas.....	39
Figura 4.12 – Representação esquemática das camadas do transistor.....	39
Figura 4.13 – Esquema de uma medida de espessura. A figura mostra o risco que é feito na amostra para a realização da medida, enquanto o desenho representa como seria o perfil obtido pelo perfilômetro. ....	40
Figura 4.14 – Configuração de medidas a dois terminais para as junções PEDOT:PSS/PBT (base-coletor) (a) e $\text{Alq}_3$ /PEDOT:PSS (base-emissor) (b) do transistor.....	43
Figura 4.15 – Configuração de medidas a três terminais para o transistor operando em modo emissor comum. ....	44
Figura 5.1 – Espectro de Absorção do PBT, eletroquimicamente depositado sobre ITO, para diferentes espessuras, 115, 186, e 350 nm. ....	46
Figura 5.2 – Microscopia confocal do filme de PBT eletrodepositado com uma espessura de 350 nm.....	47
Figura 5.3 – Espectro de Absorção para o $\text{Alq}_3$ depositado por evaporação sobre vidro. ....	47

Figura 5.4 – Voltametria Cíclica do PBT depositado eletroquimicamente sobre Au com uma espessura de 350 nm. ....	49
Figura 5.5 – Gráfico de Absorbância utilizado para a estimativa do gap ótico do PBT com 350 nm de espessura. ....	50
Figura 5.6 – Níveis de Energia dos Materiais Utilizados no Trabalho .....	51
Figura 5.7 – Gráfico IxV característico de um dispositivo ITO/Alq <sub>3</sub> /Al .....	52
Figura 5.8 – Gráfico IxV característico de um dispositivo ITO/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al para os dois patamares de evaporação. ....	53
Figura 5.9 – Gráfico IxV característico de um dispositivo ITO/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al para o primeiro patamar de evaporação do Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	54
Figura 5.10 – Gráfico IxV característico de um dispositivo ITO/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al para o segundo patamar de evaporação do Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	55
Figura 5.11 – Medida a dois terminais da junção de base/coletor de um dispositivo Au/PBT/PEDOT:PSS/Al, onde o PBT está polarizado. ....	56
Figura 5.12 – Medida a dois terminais da junção base/emissor de um dispositivo Al/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al, onde o PEDOT:PSS está sendo polarizado. ....	57
Figura 5.13 – Medida a dois terminais das junções coletor/emissor de um dispositivo Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al, onde o PBT está sendo polarizado.....	58
Figura 5.14 – Curva característica de um transistor operando no modo de emissor comum para um dispositivo do tipo Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al. ....	59
Figura 5.15 – Gráfico de corrente de coletor versus corrente de base para o dispositivo Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al.....	60
Figura 5.16 - Gráfico de corrente de coletor versus corrente de base para o dispositivo Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al que mostra como calcula-se a ganho de corrente. ....	61
Figura 5.17 – Gráfico de Fowler-Nordheim para as curvas de coletor do transistor na estrutura Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al. ....	63
Figura 5.18 – Gráficos de IxV de dispositivos do tipo Au/PBT/Au .....	64
Figura 5.19 – Gráfico de Fowler-Nordheim para dispositivos do tipo Al/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Cs <sub>2</sub> O/Al .....	65

# LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

$\alpha$	Ganho de Corrente de Base-Comum
$\beta$	Ganho de Corrente de Emissor-Comum
$\sigma$	Ligações Simples
$\chi$	Afinidade Eletrônica
$\sigma$ e $\pi$	Ligações Duplas
$\phi_b$	Barreira de Potencial ou Schottky
$\phi_M$	Função Trabalho do Metal
$\phi_S$	Função Trabalho do Semicondutor
<i>AE</i>	Afinidade Eletrônica
<i>Ag</i>	Prata
<i>Al</i>	Alumínio
<i>Alq<sub>3</sub></i>	Tris(8-hidróxido quinolina) alumínio
<i>Au</i>	Ouro
<i>B</i>	Base
<i>BT</i>	Bitiofeno
<i>C</i>	Coletor
<i>C<sub>60</sub></i>	Fulereno
<i>CE</i>	Contra Eletrodo
<i>Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	Carbonato de Césio
<i>CsO</i>	Óxido de Césio
<i>CuPc</i>	Ftalocianina de Cobre
<i>d</i>	Espessura
<i>DPIF</i>	2,6-difenilindenofluoreno
<i>E</i>	Emissor
<i>E<sub>C</sub></i>	Energia da Banda de Condução
<i>E<sub>FM</sub></i>	Energia do Nível de Fermi do Metal
<i>E<sub>FS</sub></i>	Energia do Nível de Fermi do Semicondutor
<i>ER</i>	Eletrodo de Referência
<i>ET</i>	Eletrodo de Trabalho

$E_V$	Energia da Banda de Valência
$E_{VAC}$	Energia do Nível de Vácuo
$F$	Campo Elétrico Aplicado
$FET$	Transistor de Efeito de Campo
$FN$	Fowler-Nordheim
$h$	Constante de Planck
$HOMO$	Maior Nível Energético Ocupado
$I_B$	Corrente de Base
$I_{BE}$	Corrente de Base-Emissor
$I_C$	Corrente de Coletor
$I_{CB}$	Corrente de Coletor-Base
$I_{CE}$	Corrente de Coletor-Emissor
$I_E$	Corrente de Emissor
$ITO$	Óxido de Índio-Estanho
$J$	Densidade de Corrente
$J_{nC}$	Densidade de Corrente dos Portadores Majoritários do Coletor
$J_{nE}$	Densidade de Corrente dos Portadores Majoritários do Emissor
$K$	Constante de Boltzman
$l_{mB}$	Livre Caminho Médio Balístico na Base
$l_{mC}$	Livre Caminho Médio Balístico no Coletor
$LUMO$	Menor Nível Energético Desocupado
$m^*$	Massa Efetiva
$MBE$	Epitaxia de Feixe Molecular
$MBT$	Transistor de Base Metálica
$NPB$	N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina
$N_V$	Densidade de Estados
$OFET$	Transistor de Efeito de Campo Orgânico
$OLED$	Dispositivo Emissor de Luz Orgânico
$OLET$	Transistor Orgânico Emissor de Luz
$PANI$	Polianilina
$PANI:CSA$	Polianilina Protonada com Ácido Carboxulfônico
$PBT$	Polibitiofeno

<i>PEDOT:PSS</i>	Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(sulfonato de estireno)
<i>PES</i>	Resina Poliéster Solúvel
<i>PGT</i>	Transistor de Grade Polimérica
<i>PI</i>	Potencial de Ionização
<i>q</i>	Carga elementar
<i>R</i>	Posição
<i>SCLC</i>	Corrente Limitada por Carga Espacial
<i>SMS</i>	Semicondutor-Metal-Semicondutor
<i>SPAN</i>	Polianilina Sulfonada
<i>SPE</i>	Epitaxia de Fase Sólida
<i>T</i>	Temperatura
<i>V</i>	Potencial ou Tensão
$V_2O_5$	Pentóxido de Vanádio
$V_{bi}$	Potencial Eletrostático Intrínseco
$V_{CB}$	Tensão de Coletor-Base
$V_{CE}$	Tensão Coletor-Emissor
$v_d$	Velocidade dos Portadores de Carga
$V_{EB}$	Tensão Emissor-Base
<i>W</i>	Zona de Depleção
$x_B$	Espessura da Base
$\alpha_B$	Espalhamento na Base
$\alpha_{BC}$	Reflexão Quantum-Mecânica
$\alpha_C$	Eficiência do Coletor em Drenar Portadores
$\alpha_T$	Fator de Transporte pela Base
$\epsilon$	Permissividade Elétrica do Polímero
$\epsilon_S$	Permissividade do Coletor
$\mu$	Mobilidade
$\xi_X$	Campo Elétrico na Zona de Depleção do Coletor
$\phi$	Altura de Barreira de Potencial

# SUMÁRIO

<b>1 – Apresentação</b> .....	<b>1</b>
<b>2 – Introdução</b> .....	<b>3</b>
2.1 – Junções Metal – Semicondutor .....	3
2.2 – Características de Transporte em Junções Metal – Semicondutor .....	7
2.2.1 – Corrente Limitada por Carga Espacial.....	7
2.2.2 – Corrente Limitada por Injeção Termiônica .....	8
2.2.3 – Corrente Limitada por Tunelamento.....	8
2.3 – Transistores Inorgânicos .....	10
2.3.1 – Revisão Histórica.....	10
2.3.2 – Transistores de Base Metálica, Modo de Funcionamento. ....	12
<b>3 – Materiais Orgânicos</b> .....	<b>20</b>
3.1 – Materiais Orgânicos Conjugados.....	20
3.2 – Transporte de Carga em Materiais Orgânicos.....	22
3.3 – Transistores Híbridos e Orgânicos, Revisão Histórica.....	23
<b>4 – Materiais e Métodos</b> .....	<b>28</b>
4.1 – Materiais e Métodos de Deposição.....	28
4.1.1 – Bitiofeno .....	28
4.1.2 – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(sulfonato de estireno).....	30
4.1.3 – Óxido de Césio .....	33
4.1.4 – Tris(8-hidróxido quinolina) alumínio .....	36
4.2 – Preparação dos Dispositivos .....	36
4.2.1- Limpeza dos Substratos e Silanização.....	37
4.2.2 - Construção dos Dispositivos .....	37
4.3 – Métodos de Caracterização .....	39
4.3.1 – Medidas de Espessura .....	39
4.3.2 – Medidas de Voltametria Cíclica .....	41
4.3.3 – Medidas de Absorbância .....	42
4.3.4 – Medidas Elétricas .....	43
<b>5 – Resultados e Discussão</b> .....	<b>45</b>



5.1 – Medidas de Absorbância e Microscopia Confocal .....	45
5.2 – Voltametria Cíclica e Estimativa dos Níveis de Energia do PBT .....	48
5.3 – Deposição do Óxido de Césio .....	51
5.4 – Caracterização Elétrica.....	55
5.4.3 – Características de Transporte dos transistores operando em modo emissor comum. ....	62
<b>6 – Conclusões .....</b>	<b>67</b>
<b>7 – Propostas de Trabalhos Futuros .....</b>	<b>68</b>
<b>8 – Anexos .....</b>	<b>69</b>
8.1 – Trabalhos Apresentados e/ou Publicados durante o período de Mestrado. ....	69
<b>9 – Referências Bibliográficas .....</b>	<b>74</b>

# 1 – Apresentação

A eletrônica apresenta um papel de extrema importância nos dias atuais. A tecnologia presente no nosso dia-a-dia, tal qual conhecemos hoje, é fruto de um constante desenvolvimento nessa área. Grande parte desse avanço deve-se à descoberta do transistor no ano de 1947.

Os transistores são um dos principais responsáveis pelo desenvolvimento da tecnologia, como por exemplo, na fabricação de processadores de computadores, por servirem para amplificar, modular ou chavear um sinal elétrico, sendo assim um dos elementos eletrônicos principais em circuitos.

Muito já foi feito nesta área, porém novos avanços ainda podem ser alcançados. Nos dias atuais tenta-se, cada vez mais, tornar os processos de produção de transistores menos caros.

Desta forma, um dos ramos que tem ganhado destaque hoje em dia é o da eletrônica orgânica. Isso acontece por que os dispositivos eletrônicos comercializáveis que são encontrados hoje em dia são quase predominantemente constituídos de semicondutores inorgânicos. Esses dispositivos exigem processos de fabricação extremamente dispendiosos, como ultra-alto vácuo, altas temperaturas, entre outros.

Assim, com o crescente interesse em se facilitar e baratear o processo de fabricação de transistores, muito tem se falado a respeito de materiais orgânicos. Materiais orgânicos possuem um baixo custo de processabilidade, tornando possível a construção de transistores de forma mais rápida e barata, além de terem a vantagem de poderem ser depositados por técnicas mais simples, como impressão, evaporação ou centrifugação.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é produzir transistores completamente orgânicos similares à estrutura semicondutor tipo n / metal / semicondutor tipo p utilizando-se materiais de baixo custo e com técnicas simples de fabricação.

Uma das principais dificuldades de se construir transistores todo-orgânicos está no fato de que a camada seguinte não pode danificar a camada anterior. Assim sendo, a novidade do trabalho está em se utilizar materiais com características

---

elétricas totalmente diferentes (um tipo n e outro tipo p), além de que as técnicas utilizadas para a construção dos dispositivos são baratas, simples e não danificam a camada anterior.

---

## 2 – Introdução

Neste capítulo será realizada uma breve descrição da física da junção metal-semicondutor. Será realizada também uma introdução aos transistores inorgânicos de base metálica que abordará uma revisão histórica acerca do tema, assim como processos de funcionamento e formas de caracterização desses transistores.

### 2.1 – Junções Metal – Semicondutor

Nas junções metal-semicondutor dois tipos de contatos podem se originar, os contatos chamados ôhmicos e os contatos chamados retificadores.

Os contatos retificadores são aqueles que apenas deixam passar corrente elétrica em um sentido. Walter Schottky, em 1938, foi o primeiro pesquisador a propor que a junção metal-semicondutor poderia ter essas propriedades retificadoras [1].

A Figura 2.1 mostra o diagrama de energia de um metal e um semicondutor. Antes de serem postos em contato, ambos são eletricamente neutros. O metal e o semicondutor são caracterizados por suas funções trabalho,  $\phi_m$  e  $\phi_s$ , respectivamente. A função trabalho de um material corresponde à quantidade de energia que seria necessária para retirar um elétron do nível de Fermi,  $E_F$ , e colocá-lo em repouso no nível de vácuo. Para o caso particular mostrado na Figura 2.1, o semicondutor apresenta função trabalho,  $\phi_s$ , menor que a função trabalho do metal,  $\phi_m$ .

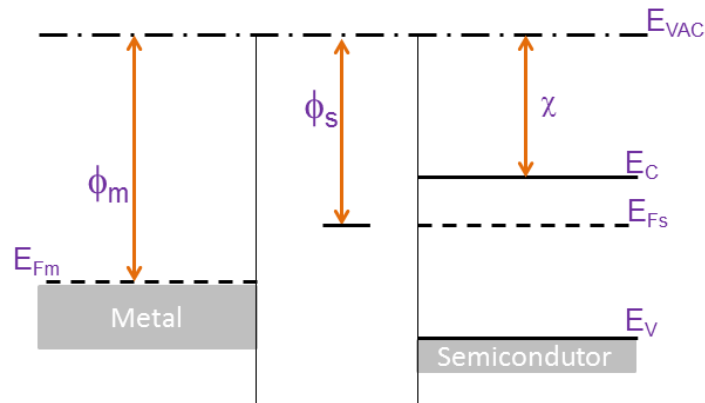


Figura 2.1 – Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semiconductor do tipo n, inicialmente separados

As abreviação  $E_{VAC}$ ,  $E_{Fm}$ ,  $E_{Fs}$ ,  $E_C$  e  $E_V$  representam o nível de vácuo, a energia do nível de Fermi do metal, a energia do nível de Fermi do semiconductor e as energias da banda de condução e da banda de valência, respectivamente.  $\chi$  representa a afinidade eletrônica, ou eletroafinidade, do semiconductor e corresponde à energia que é liberada quando um átomo neutro recebe um elétron.

Uma das principais características dessas junções é a formação de uma barreira de potencial, também conhecida como barreira Schottky, na interface da junção, entre metal e semiconductor [1]. Essa barreira surge quando o metal é posto em contato com o semiconductor. A Figura 2.2 mostra a conformação da barreira de energia quando um metal e um semiconductor são postos em contato.

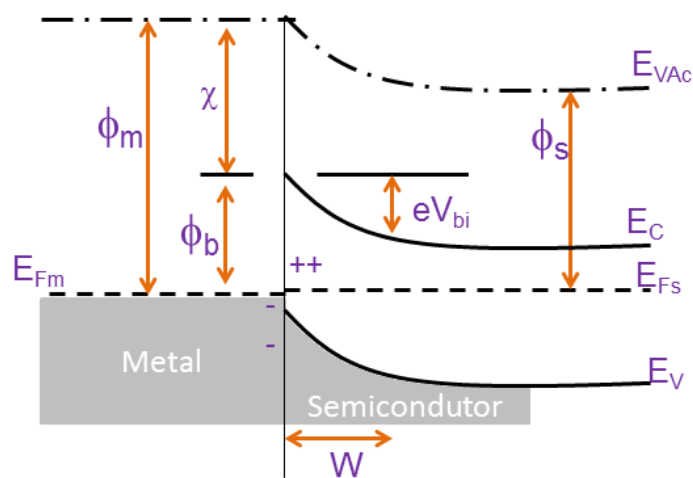


Figura 2.2 – Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semiconductor do tipo n, logo após contato

No momento do contato há um deslocamento de carga do semiconductor para o metal. Isso ocorre por que ambos devem entrar em equilíbrio termodinâmico e seus níveis de Fermi devem se igualar [2]. Essa transferência de carga gera um acúmulo de buracos no semiconductor e de elétrons no metal, criando uma zona desprovida de portadores majoritários no semiconductor, chamada de zona de depleção,  $W$ . Este acúmulo de carga gera um campo elétrico que impede o fluxo de mais cargas, e que está associado à diferença de potencial eletrostático intrínseco,  $V_{bi}$  [1].

No diagrama de bandas de energia, este campo elétrico está representado pelo entortamento das bandas de condução e de valência e é deste entortamento que surge a barreira de potencial ou barreira Schottky,  $\phi_b$ . Que, essencialmente é a diferença entre  $\chi$  e  $\phi_m$ .

O outro tipo de contato que uma junção metal-semiconductor pode criar são os contatos ôhmicos. Esses contatos ôhmicos são mais simples, pois possuem resistência desprezível independentemente da tensão aplicada. Essa característica ocorre, pois a barreira Schottky formada entre a interface metal/semiconductor é muito pequena. Esses contatos ôhmicos são formados quando a função trabalho do semiconductor é maior que a função trabalho do metal, ou seja,  $\phi_s > \phi_m$ , para semicondutores tipo n. A Figura 2.3 mostra o diagrama de bandas de energia para um metal e um semiconductor quando o contato formado é ôhmico.

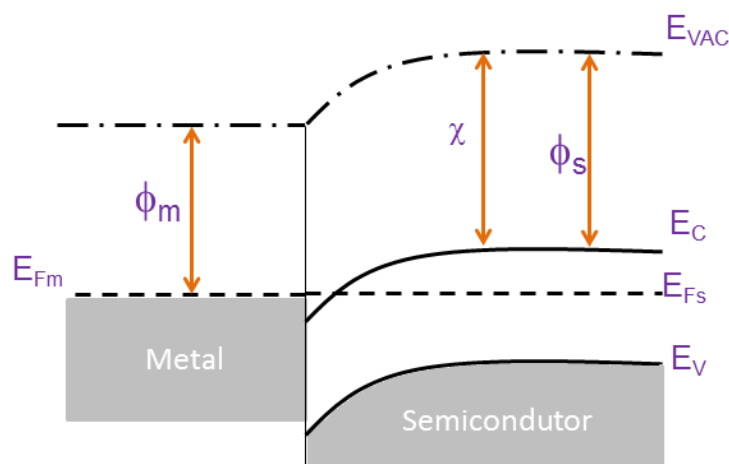


Figura 2.3 – Diagrama de bandas de energia de um metal e um semiconductor do tipo n quando o contato formado é ôhmico

Da mesma forma que anteriormente, quando o metal é posto em contato com o semicondutor os níveis de Fermi devem se alinhar, logo, para isso, ocorrerá uma transferência de carga do metal para o semicondutor, pois o metal possui função trabalho menor do que o semicondutor. Como o semicondutor não possui buracos livres para recombinação, o efeito causado pela transferência de carga é o preenchimento de níveis eletrônicos no interior da banda de condução [1].

Para junções metal-semicondutor do tipo p, os contatos ôhmico e retificador ocorrem para situações em que  $\phi_s < \phi_m$  e  $\phi_s > \phi_m$ , respectivamente.

A Figura 2.4 mostra a junção metal-semicondutor do tipo retificadora (mostrada na Figura 2.2) quando uma tensão externa,  $V_f$ , é aplicada.

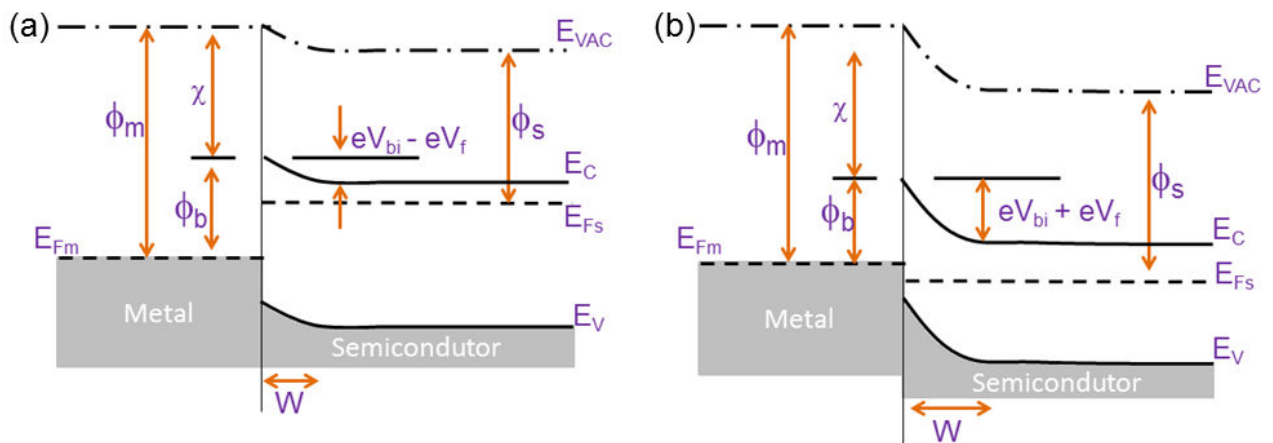


Figura 2.4 – Diagrama de bandas de energia para uma junção metal-semicondutor tipo n sob tensão direta (a) e sob tensão reversa (b).

Essa tensão externa aplicada a junção metal-semicondutor é capaz de mudar a espessura da zona de depleção. A consequência dessa mudança na espessura faz com que a banda se curve [3].

Se essa junção for polarizada diretamente a barreira de potencial diminui e mais elétrons irão do semicondutor para o metal. E se a junção for polarizada reversamente, a barreira de potencial aumenta fazendo com que o fluxo de elétrons do semicondutor para o metal diminua [3].

## 2.2 – Características de Transporte em Junções Metal – Semicondutor

### 2.2.1 – Corrente Limitada por Carga Espacial

A corrente limitada por carga espacial (do inglês *Space Charge Limited Current* – SCLC) geralmente acontece em sistemas que os portadores de carga possuem uma baixa mobilidade. Quando o eletrodo de injeção forma um contato ôhmico com o semicondutor, este provavelmente apresentará corrente limitada por carga espacial [23]. Isso acontece porque o eletrodo de injeção transfere carga para o material a uma taxa maior do que o material consegue drenar, o que resulta em um acúmulo de cargas dentro desse material [4].

Este excesso de portadores dentro do semicondutor gera um campo elétrico que reduz a taxa de emissão de portadores pelo eletrodo de injeção [13], de forma que a corrente elétrica é controlada pelo semicondutor e não pelo eletrodo de injeção. Nesses casos observa-se que, em altos campos a corrente elétrica tem uma dependência quadrática com a tensão aplicada. A Lei de Mott-Gurney fornece a densidade de corrente limitada por carga espacial sem a presença de armadilhas [5], conforme a equação:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente,  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga,  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do polímero,  $d$  é a espessura da camada ativa e  $V$  é a diferença de potencial aplicada.



## 2.2.2 – Corrente Limitada por Injeção Termiônica

Quando a energia térmica dos portadores de carga for da mesma ordem da altura de barreira de energia formada na interface metal/semicondutor, a corrente será limitada por injeção termiônica [13]. Na injeção termiônica, os portadores de carga “saltam por cima” da barreira de energia formada na interface metal/semicondutor. [23].

Para sistemas de baixa mobilidade, esse processo de injeção de carga é descrito pelo modelo de Simmons, de forma que a densidade de corrente pode ser descrita por [5]:

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

onde  $q$  é a carga elementar,  $N_V$  é a densidade de estados,  $\mu$  é a mobilidade,  $F$  é o campo elétrico,  $\varphi$  é a altura da barreira de potencial,  $T$  é a temperatura e  $\beta$  é definido pela equação [5]:

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

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do material. A partir dessas equações podemos perceber que a densidade de corrente pode variar para diferentes temperaturas.

## 2.2.3 – Corrente Limitada por Tunelamento

O modelo de corrente limitada por tunelamento é conhecido também como emissão de campo [23]. Quando a energia térmica dos portadores de carga é muito menor do que a altura de barreira de potencial há a possibilidade desses portadores

tunelarem por esta barreira. Este modelo foi primeiramente descrito por Fowler e Nordheim no ano de 1928 [6].

O tunelamento de portadores de carga depende do formato da barreira de potencial. O modelo de Fowler Nordheim (FN) assume uma barreira triangular<sup>1</sup>. A densidade de corrente para este modelo é dada por [5]:

$$J \propto F^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\varphi^{3/2}}{3qhF}\right) \quad (4)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente,  $m^*$  é a massa efetiva do portador de carga,  $q$  é a carga elementar,  $h$  é a constante de Planck,  $\varphi$  é a altura de barreira e  $F$  é o campo elétrico no material.

Porém este método se torna inválido para temperaturas diferentes de 0K, porque existem elétrons (ainda que poucos) acima do nível de Fermi. Uma correção para este problema foi proposto em 1997 por Koehler e Hümmelgen [7]. Esta correção leva em consideração a distribuição de Fermi acima da temperatura de 0K em semicondutores:

$$J(T) = \frac{q^2\pi k_B T}{h^2} \left(\frac{m^*}{2\varphi}\right)^{1/2} F \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2}\varphi^{3/2}}{3Fq\hbar}\right) \frac{1}{\text{sen}(\beta\pi k_B T)} \quad (5)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura.

Fazendo-se uma parametrização da equação (5) encontra-se uma expressão para se plotar o modelo de FN, ou seja,  $\ln I/V^2$  versus  $1/V$ :

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{P_1}{V} + \ln\left(\frac{P_2}{V}\right) - \ln\left[\text{sen}\left(\frac{P_3}{V}\right)\right] \quad (6)$$

onde  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  são parâmetros em uma medida  $I \times V$  à temperatura constante

A partir desse modelo modificado de FN podemos de forma simples e direta calcular a altura de barreira  $\varphi$  na interface entre o metal e o semicondutor, sem

<sup>1</sup> A barreira triangular simula a barreira Schottky.

precisarmos utilizar a espessura desse filme semicondutor, utilizando a seguinte equação:

$$\varphi = \frac{3}{2} \pi k_B T \left( \frac{P1}{P3} \right) \quad (7)$$

onde  $\varphi$  é expresso na mesma unidade de energia usada para  $k_B T$ , uma vez que P1, P2 e P3 possuem a mesma dimensionalidade.

## 2.3 – Transistores Inorgânicos

### 2.3.1 – Revisão Histórica

O primeiro tríodo foi inventado por Lee D. Forest [8]. Esse novo invento foi a inspiração para a criação das válvulas tríodos a vácuo que, por muitos anos, serviram como principal componente eletrônico para equipamentos que necessitavam de algum tipo de amplificação de sinais, como os rádios, por exemplo.

Porém, as válvulas a vácuo, além de frágeis, ocupavam muito espaço e eram muito dispendiosas, assim muito se fez para tentar encontrar um dispositivo que pudesse de alguma forma substituí-las.

No ano de 1925, aproximadamente, Julius Edgar Lilienfeld obteve uma patente na qual ele demonstrava ser possível a construção de um dispositivo de estado sólido que teria a capacidade de amplificação. Este dispositivo era muito semelhante ao que conhecemos hoje como transistor de efeito de campo (do inglês *Field Effect Transistor* - FET) [9].

A proposta feita por Lilienfeld ficou esquecida por muito tempo até que, no ano de 1948, Shockley, Bardeen e Brattain, cientistas da *Bell Telephones Laboratories* (também conhecido como *Bell Labs*), descreveram o funcionamento de um novo dispositivo, chamado de transistor de ponta de contato (Figura 2.5). Esse dispositivo era formado por um bloco de semicondutor, no caso germânio, que seria

a base e dois contatos metálicos retificadores que seriam os contatos de coletor e emissor [10].



Figura 2.5 – Transistor Ponta de Contato [1]

Hoje em dia existem muitas arquiteturas possíveis para transistores como, por exemplo, transistores verticais ou planares [11,12]. Esses dispositivos começaram a se popularizar e ser comercializáveis por volta do ano de 1950 [13], sendo um dos principais responsáveis pelo desenvolvimento da eletrônica tal qual conhecemos hoje. O termo transistor deriva das palavras *transfer* + *resistor* (resistência de transferência).

A invenção do transistor foi de extrema importância, tanto que no ano de 1956 Bardeen, Brattain e Shockley receberam o Prêmio Nobel de Física [14].

No ano de 1962 surgiu o transistor de base metálica (do inglês *Metal Base Transistor* – MBT). Esse transistor foi sugerido de forma independente por Atalla e Kahng e Geppert [15]. Os MBT's são formados por duas junções Schottky e são conhecidos também por transistor Semicondutor-Metal-Semicondutor (SMS). O ganho de corrente<sup>2</sup> em modo base comum para esses primeiros dispositivos não passava de 0,4 devido à dificuldade de deposição de semicondutores sobre filmes metálicos, na época.

Em 1963 Atalla e Soshea [16] e Moll [17] chegaram à conclusão, após estudos teóricos, que os transistores de base metálica poderiam operar a frequências maiores do que os transistores já existentes (os transistores bipolares, já que esses transistores são formados por junções PN). Esse estudo teórico atraiu muito a atenção para os MBT's.

---

<sup>2</sup> O ganho de corrente para base comum é definido pela razão entre a corrente do coletor e a corrente aplicada na base/emissor

Lindmayer propôs em 1964 um dispositivo que recebeu o nome de transistor porta de metal (do inglês *Metal Gate Transistor* – MGT), que nada mais era do que um SMS com uma camada metálica extremamente fina como base. A principal diferença entre o MBT e o MGT é que o controle de corrente era feito através da aplicação de tensão ao invés de corrente [18].

Ainda que muito tenha sido feito para melhorar o desempenho desses transistores, os ganhos de correntes dos MBT's não alcançaram grandes valores. Isso fez com que o interesse nesse tipo de transistor fosse diminuindo gradativamente. O problema encontrado na época era crescer materiais semicondutores sobre filmes metálicos, uma vez que as técnicas de deposição ainda não eram totalmente dominadas dificultando ainda mais o desenvolvimento de transistores mais eficientes.

Por volta da década de 70 a epitaxia de fase sólida (do inglês *Solid Phase Epitaxy* - SPE) [19,20] e a epitaxia por feixe molecular [21] (do inglês *Molecular Beam Epitaxy* - MBE) foram desenvolvidas, o que renovou o interesse nos MBT's, uma vez que, com essas técnicas, é possível crescer filmes de semicondutores monocristalinos [20]. Mas ainda havia um problema: a quantidade de materiais disponíveis para a fabricação dos MBT's era bastante limitada visto que a necessidade da compatibilidade dos parâmetros de rede entre o substrato e o semicondutor tem que ser alta [22]. Isso restringe a variedade de materiais que podem ser utilizados. Essa limitação fez cair o interesse nos MBT's, fazendo com que esse dispositivo ficasse por aproximadamente 40 anos atrasado em relação a outros transistores [15].

### **2.3.2 – Transistores de Base Metálica, Modo de Funcionamento.**

Os MBT's são formados por duas junções Schottky e são construídos em arquitetura vertical, como mostra a Figura 2.6. Os três terminais que compõe um transistor podem ser denominados por: *Emissor* (E), *Base* (B) e *Coletor* (C), sendo

que o emissor e o coletor são materiais semicondutores e a base é um metal. Com esses três terminais podemos formar duas junções, a *junção emissor-base* e a *junção base-coletor*. Essas junções têm como principal característica serem de caráter retificador, ou seja, apenas permitem a passagem de corrente elétrica em um sentido.

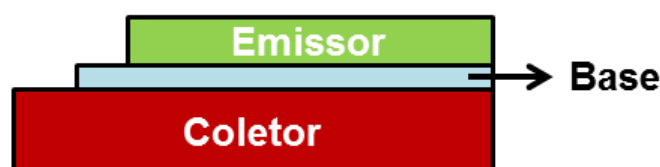


Figura 2.6 – Representação esquemática do transistor de base metálica.

Transistores podem operar de três formas diferentes, porém as mais usuais são aquelas chamadas de modo *base-comum* e modo *emissor-comum* [3]. Uma das principais características do transistor é que estes dispositivos apresentam *ganho de corrente*.

No modo *base-comum* o terminal da base é comum a todos os outros terminais. A corrente de entrada neste modo é a corrente do emissor  $I_E$  e a corrente de saída é a corrente de coletor  $I_C$ . A polarização do transistor operando em modo *base-comum* é mostrada na Figura 2.7, para o caso de um semicondutor tipo n.

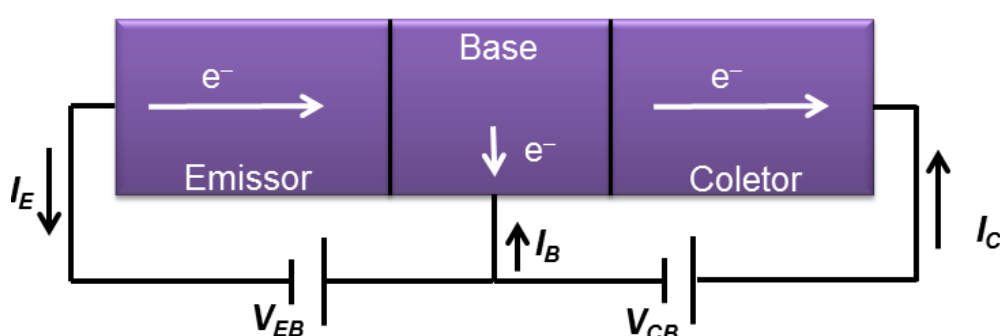


Figura 2.7 – Polarização de um transistor operando em modo base-comum

Para este modo de operação a junção de emissor-base é polarizada diretamente, enquanto que a junção de base-coletor é polarizada reversamente [23]. Ao polarizarmos diretamente o emissor, que constitui a primeira junção Schottky, elétrons serão injetados do emissor para dentro da base metálica. Como este

transistor possui uma arquitetura vertical, a injeção de carga acaba acontecendo perpendicularmente à camada da base na interface semiconductor-metal [22].

Os elétrons que são capazes de sobrepor à primeira barreira de energia (ou barreira Schottky formada entre emissor-base) entram na base como elétrons “quentes” [16], o que significa que possuem energias acima do nível de Fermi do metal.

Uma vez que esses elétrons estão dentro da base eles podem sofrer vários tipos de interações, como elétron-fônon, elétron-elétron ou elétron-impureza [3]. Aqueles que são capazes de atravessar a segunda barreira Schottky, formada pela base e pelo coletor, são coletados e aqueles que, por alguma razão, ainda permanecem na base são drenados pela conexão da base.

A Figura 2.8 mostra esquematicamente o diagrama de energias para o transistor de base metálica tipo n. A corrente de coletor é formada pela injeção termiônica dos portadores majoritários. Os portadores majoritários do semiconductor tipo n são os elétrons, e do semiconductor tipo p são os buracos. A corrente dos portadores minoritários é do tipo corrente de difusão [23].

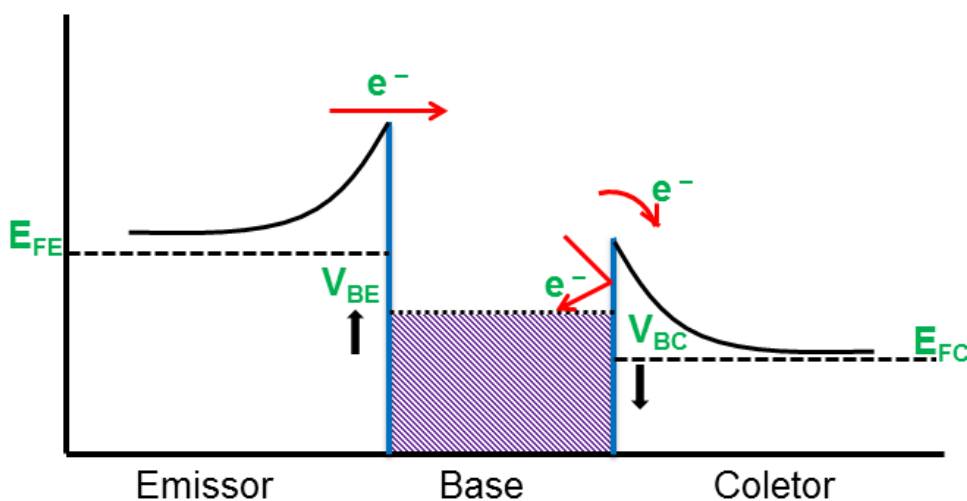


Figura 2.8 – Diagrama Esquemático de Energias para um transistor de base metálica tipo n

Supondo-se que o transporte através da base seja de elétrons, a corrente que chega ao coletor é dada por [15]:

$$J_{nC} = \alpha_T J_{nE} \quad (1)$$

onde  $J_{nC}$  e  $J_{nE}$  são as densidades de corrente dos portadores majoritários do coletor e do emissor, respectivamente, e  $\alpha_T$  é o fator de transporte pela base.

Quando os portadores (elétrons ou buracos) estão passando pela base, eles podem sofrer a ação de diversos tipos de mecanismos de perda de energia. Esses mecanismos podem ser separados em: espalhamento na base ( $\alpha_B$ ), reflexão quantum-mecânica na interface base-coletor ( $\alpha_{BC}$ ) e eficiência do coletor em drenar os portadores ( $\alpha_C$ ) [23]. O fator de transporte pela base pode ser escrito como:

$$\alpha_T = \alpha_B \alpha_{BC} \alpha_C \quad (2)$$

Dessa forma, a equação (1) pode ser escrita como [15]:

$$J_C = \alpha_T J_E = \alpha_B \alpha_{BC} \alpha_C J_E \quad (3)$$

O fator de espalhamento de elétrons, ( $\alpha_B$ ), varia exponencialmente com o valor da espessura da base ( $x_B$ ) [15]:

$$\alpha_B = \exp(-x_B / l_{mB}) \quad (4)$$

onde  $l_{mB}$  é o livre caminho médio balístico dos portadores dentro da base<sup>3</sup>.

Os portadores que são capazes de atravessar a base (ainda tendo energia suficiente para passar sobre a barreira Schottky entre a base e o coletor) podem sofrer a ação de um mecanismo de perda de energia, a reflexão quantum-mecânica ( $\alpha_{BC}$ ) na interface base-coletor. Essa reflexão pode ser representada pela equação [15]:

---

<sup>3</sup> O livre caminho médio balístico de portadores representa a distância média entre eventos de espalhamento dentro do metal.



$$\alpha_{BC} \approx 1 - \left[ \frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q\phi_{bC}}{E}\right)}}{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{q\phi_{bC}}{E}\right)}} \right]^2 \quad (5)$$

onde  $E$  é a energia do elétron em relação ao nível de Fermi do metal e é, em primeira aproximação, igual à altura de barreira entre a base e o emissor e  $q$  é a carga elementar [23].

O último parâmetro, a eficiência do coletor ( $\alpha_C$ ), está relacionado com o espalhamento dos elétrons que voltam para a base, devido ao efeito de força de imagem, e é dado por [15]:

$$\alpha_C = \exp(-x_m/l_{mC}) \quad (6)$$

onde  $l_{mC}$  é o livre caminho médio balístico dos elétrons no coletor e  $x_m$  é a distância da interface base-coletor ao ponto de máximo potencial dada por [24]:

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_S\xi_x}} \quad (7)$$

onde  $\epsilon_S$  é a permissividade do coletor e  $\xi_x$  é o campo elétrico na zona de depleção do coletor. Aqueles portadores que conseguem superar os mecanismos de perda de energia serão drenados pelo coletor e constituem a corrente de coletor.

A curva característica no modo de operação de base-comum é dada pela corrente de coletor  $I_C$  versus a tensão de coletor-base  $V_{CB}$ , Figura 2.9. Varia-se a tensão entre base e coletor e aplicam-se diferentes correntes (ou tensões) entre base e emissor. Dessa forma é possível controlar a corrente que chega ao coletor, uma vez que com essas diferentes correntes, ou tensões, aplicadas na junção base-emissor a altura da barreira de injeção muda.

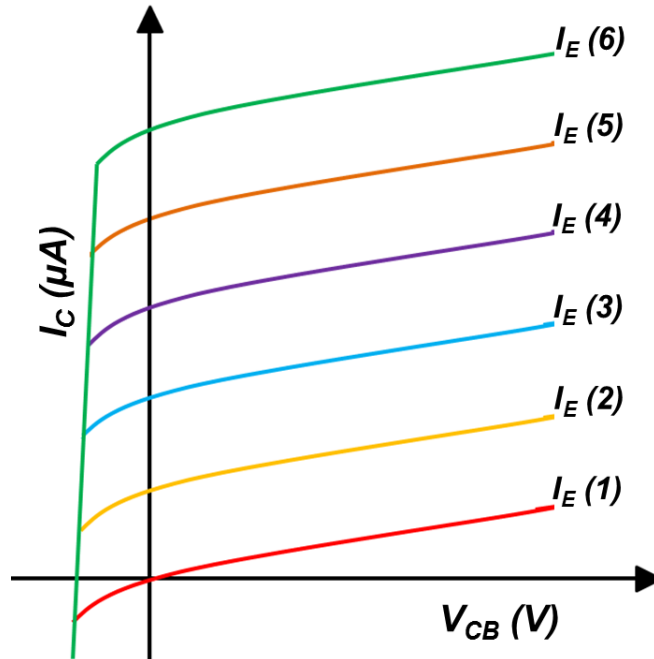


Figura 2.9 – Esquemática de curva característica de um transistor de base metálica operando em modo *base-comum*, a corrente de coletor é apresentada para diferentes correntes de emissor que estão representadas pelos números em parênteses [2].

Para esses dispositivos operando em modo *base-comum*, a corrente de fuga é definida como a corrente de coletor  $I_C$  para uma corrente de emissor igual à zero,  $I_E = 0$ . Em casos ideais os transistores possuem corrente de fuga nula.

O ganho de corrente para transistores operando em modo *base-comum* ( $\alpha$ ), é calculado para uma determinada tensão entre coletor-base:

$$\alpha = \left. \frac{\partial I_C}{\partial I_E} \right|_{V_{CB}} \quad (8)$$

O ganho de corrente depende basicamente de dois fatores: eficiência de injeção do emissor e alta capacidade de transporte da base [12]. Para esses transistores de base metálica,  $\alpha$  geralmente assume valores muito próximos de 1. Quanto mais fina for a camada da base, maior será o ganho de corrente, uma vez que mais portadores atravessarão a base, e o caminho que os elétrons tem que percorrer é menor.

No modo de operação *emissor-comum*, o terminal do emissor é comum aos outros dois terminais. A corrente de entrada é, então, a corrente da base,  $I_B$ , e a corrente de saída é novamente a corrente do coletor,  $I_C$ . A Figura 2.10 mostra como seria a polarização do transistor operando em modo *emissor-comum*.

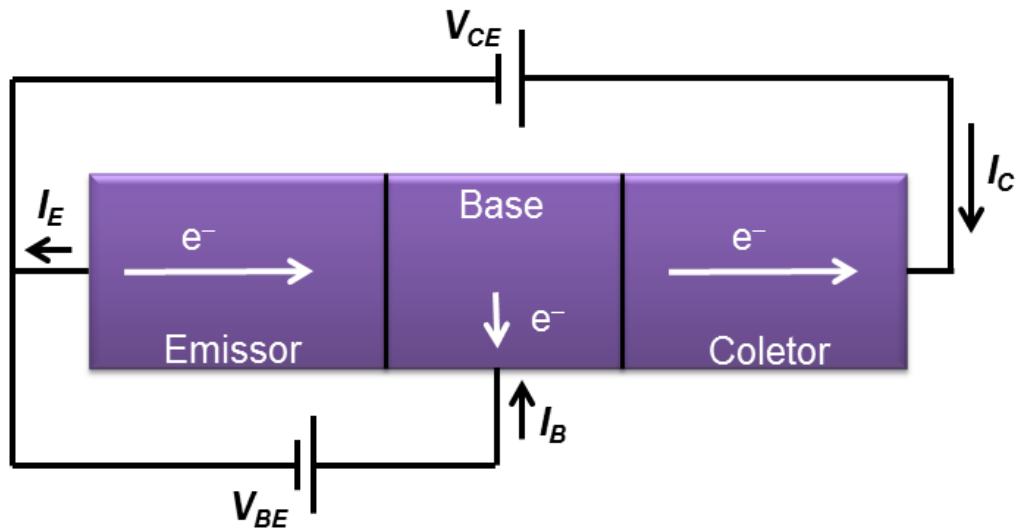


Figura 2.10 – Polarização do transistor operando em modo emissor-comum

A curva característica deste modo de operação, Figura 2.11, é dada pela corrente de coletor,  $I_C$  versus a tensão de coletor-emissor,  $V_{CE}$ . Varia-se a tensão entre coletor e emissor e aplicam-se diferentes correntes, ou tensões, entre emissor e base, dessa forma torna-se possível controlar a corrente que chega até o coletor.

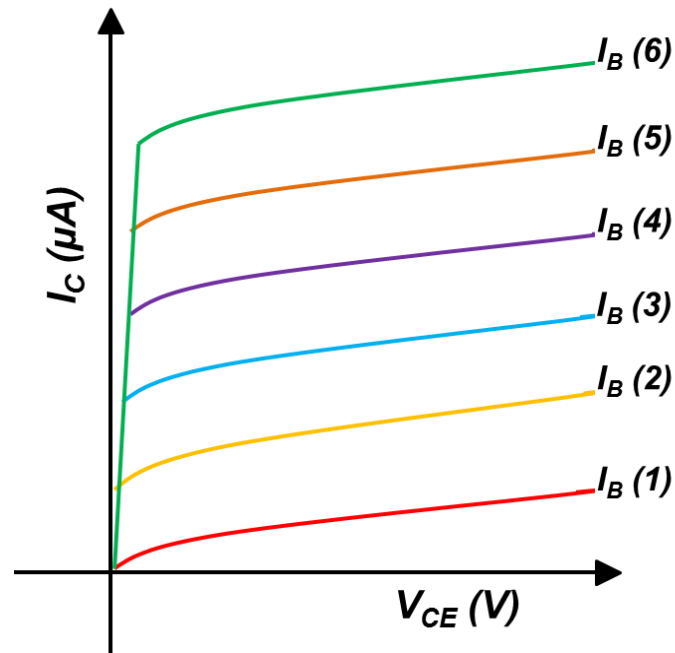


Figura 2.11 – Esquematização de curva característica do transistor de base metálica operando em modo emissor-comum para diferentes correntes de base que estão representadas pelos números em parênteses [2]

Para dispositivos operando em modo *emissor-comum*, pode-se definir a corrente de fuga como a corrente de coletor  $I_C$  para a corrente de emissor igual à zero,  $I_E = 0$ .

Para transistores operando nesse modo, o ganho de corrente é representado pela letra  $\beta$ , que é calculado para uma determinada tensão de coletor-emissor:

$$\beta = \left. \frac{\partial I_C}{\partial I_B} \right|_{V_{CE}} \quad (9)$$

$\beta$  assume valores maiores do que 1. Assim uma corrente pequena na base será capaz de gerar uma corrente muito maior no coletor [2].

## 3 – Materiais Orgânicos

Este capítulo apresenta uma introdução a materiais orgânicos com uma revisão acerca do tema e como se dá o transporte de carga nestes materiais. Neste capítulo também serão discutidos transistores híbridos orgânicos/inorgânicos.

### 3.1 – Materiais Orgânicos Conjugados.

O termo material orgânico denomina a classe de materiais que possuem em sua estrutura química átomos de carbono e hidrogênio podendo conter também heteroátomos como o enxofre, o oxigênio, o nitrogênio, entre outros [22]. Esses materiais são formados por ligações conjugadas que podem apresentar cadeias longas, sendo estes denominados de polímeros.

Os materiais orgânicos recebem grande destaque, pois eles podem ser depositados por processos rápidos e baratos, como, por exemplo, a deposição simples (também chamada de *casting*), deposição por centrifugação (também chamada de *spin-coating*), ou por evaporação (também conhecida como sublimação térmica a vácuo). Esses materiais não necessitam de compatibilização dos parâmetros de rede com os substratos, como acontece com os inorgânicos, o que faz com que esses materiais possam ser depositados quase em qualquer tipo de substrato [22]. E como um destaque, podemos citar a facilidade e o baixo custo de processamento.

Uma das características mais importantes dos materiais orgânicos conjugados é a alternância entre ligações simples e duplas, ou simples e triplas. Essas ligações são responsáveis pelo caráter elétrico desses materiais [19].

As ligações simples são denominadas de  $\sigma$  (são ligações do tipo C–C) e as ligações duplas são denominadas de  $\sigma$  e  $\pi$  (são ligações do tipo C=C). As ligações  $\sigma$  são formadas no plano de ligações dos átomos de carbono e as ligações  $\pi$  são

formadas pela superposição dos orbitais  $P_z$ , que são perpendiculares ao plano de ligação [25], como mostra a Figura 3.1. As ligações  $\pi$  são responsáveis pelas propriedades semicondutoras desses materiais e constituem os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. O HOMO é o maior nível energético ocupado (do inglês *highest occupied molecular orbital*) e o LUMO, é o menor nível energético desocupado (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*).

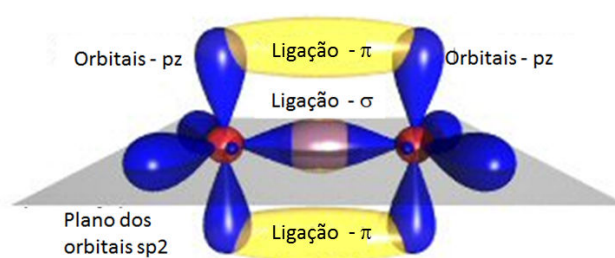


Figura 3.1 – Formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono [22]

Devido ao grande número de moléculas que formam esses polímeros temos uma sobreposição de orbitais fazendo com que a interação entre os orbitais  $\pi$  produza uma distribuição de estados eletrônicos assemelhando-se à estrutura de bandas de energia [23]. Se fizermos a comparação desses materiais com sólidos cristalinos inorgânicos, teríamos a Banda de Valência para o HOMO e a Banda de Condução para o LUMO [22].

Os níveis de HOMO e LUMO podem não ser muito bem definidos uma vez que sistemas orgânicos podem conter defeitos, devido a impurezas, por exemplo. Isso faz com que níveis intermediários de energia sejam criados entre o HOMO e LUMO, como mostra a Figura 3.2. Estes níveis adicionais de energia podem atuar como armadilhas para os portadores de carga [25].

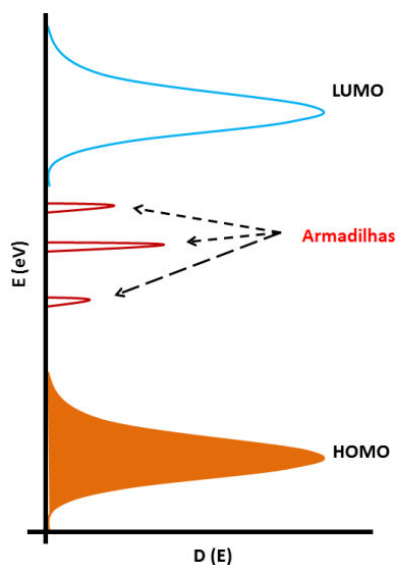


Figura 3.2 – Esquematização de estados eletrônicos HOMO e LUMO e níveis de armadilhas em um material orgânico

Como exemplo de aplicação no ano de 1987 foi construído um dispositivo eletrônico com semicondutor orgânico utilizando  $\text{Alq}_3^4$  [26], no caso um diodo emissor de luz orgânico. A partir daí, não pararam de surgir novas aplicações desses materiais, como por exemplo, diodos emissores de luz orgânicos [27,28], células solares [29,30], dispositivos de memória [31,32], transistores de efeito de campo [33,34], transistores flexíveis [35,36], entre outros.

## 3.2 – Transporte de Carga em Materiais Orgânicos

Materiais orgânicos são altamente desordenados, isso faz com que seja difícil descrever exatamente o transporte eletrônico nos mesmos.

O transporte em materiais orgânicos ocorre via “saltos” que são ativados termicamente. Esse tipo de transporte é denominado de *Hopping*, Figura 3.3, onde os portadores de carga movem-se de uma molécula para outra, saltando ou tunelando a barreira entre estados localizados dentro desse material [37]. A

<sup>4</sup> Tris(8-hidróxido quinolina) alumínio

probabilidade de esse salto acontecer é determinada pela distância espacial e pela diferença de energia entre dois estados.

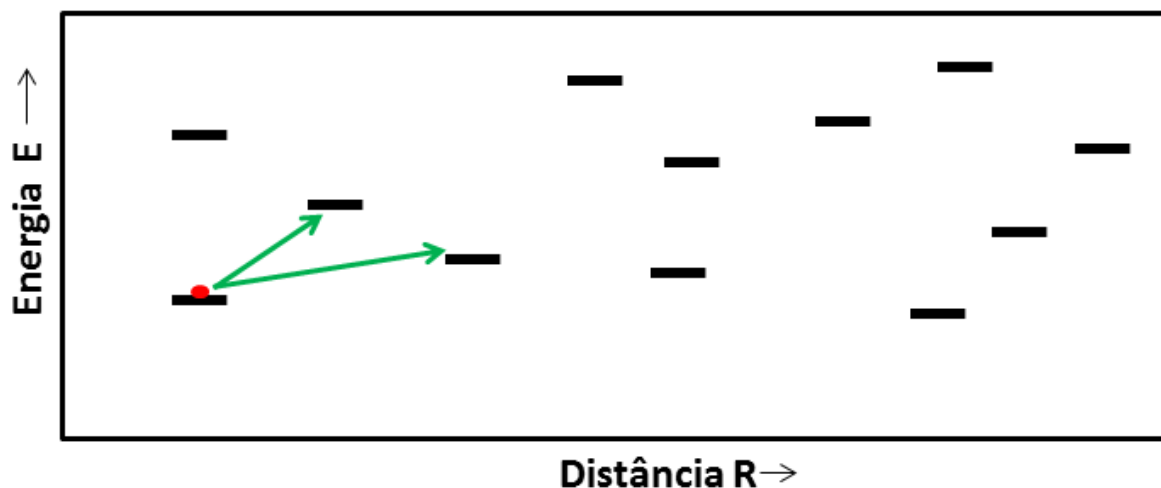


Figura 3.3 – Representação do mecanismo de transporte, hopping. Os saltos ocorrem entre os estados localizados distribuídos em posição ( $R$ ) e energia ( $E$ ) [23]

Se esse salto ocorre de um estado de menor energia para um de energia mais elevada, o portador de carga necessita absorver um fônon. Se o salto ocorre de um estado de maior energia para um de menor energia o portador de carga acaba por emitir um fônon [35]. Macroscopicamente, o tempo em que o portador de carga permanece em cada estado afetará a corrente no dispositivo e conseqüentemente a sua mobilidade [25]. Quanto maior for a mobilidade dos portadores de carga dentro do material, menor será o acúmulo de carga e a corrente será, desta forma, maior.

### 3.3 – Transistores Híbridos e Orgânicos, Revisão Histórica.

No ano de 1986, Potember *et al.* [38] publicaram um artigo onde explicavam ser possível o uso de materiais orgânicos, em dispositivos eletrônicos e ópticos. No



trabalho algumas propriedades físicas e ópticas de polímeros foram explicadas além de serem dados alguns exemplos de aplicação.

Apenas um ano depois, em 1987, Garnier e Horowitz [39], também demonstraram ser possível à construção de dispositivos com semicondutores orgânicos, no caso derivados de tiofeno depositados por sistema eletroquímico. A espessura dos filmes foi variada e o estudo do comportamento da corrente em função da tensão aplicada foi realizado para essas diferentes espessuras dos filmes poliméricos.

Foi no ano de 1987 que Tang e VanSlyke [26] fizeram o primeiro dispositivo orgânico emissor de luz eficiente utilizando moléculas de Alq<sub>3</sub>. Este primeiro OLED emitia uma luz verde.

Um transistor que utilizava semicondutores orgânicos e que não pertence à classe dos transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs<sup>5</sup>) foi apresentado na literatura apenas no ano de 1994, por Yang e Heeger [40] e foi chamado de tródo de grade polimérica (PGT). Este transistor funcionava como um transistor de base permeável, onde a base consistia de uma blenda de materiais orgânicos, o PANI:CSA<sup>6</sup> dopado com o polímero isolante PES<sup>7</sup>.

Em 1997 outro dispositivo de grade polimérica foi construído por McElvain *et al.* [41], utilizando o C<sub>60</sub><sup>8</sup>, PCBM<sup>9</sup>, PANI<sup>10</sup> e alumínio como contatos metálicos. A diferença deste dispositivo para o feito anteriormente foi que os materiais mudaram e as tensões de operação, aproximadamente 4 V, desse transistor foram menores do que os obtidos anteriormente.

No ano de 2000, Kudo *et al.* [42] usaram uma abordagem diferente para a construção de um transistor de base permeável. Eles utilizaram o efeito de sombreamento na evaporação de uma fina camada de alumínio que ficava entre duas camadas também evaporadas de CuPc<sup>11</sup>. Estes transistores foram construídos em arquitetura vertical, e se mostraram mais promissores que os em arquitetura planar, por apresentarem menor comprimento efetivo do “canal”. Isso acontece

---

<sup>5</sup> do inglês *Organic Field Effect Transistor – OFET*

<sup>6</sup> Polianilina protonada com ácido canforsulfônico

<sup>7</sup> Resina poliéster solúvel

<sup>8</sup> Fulereo

<sup>9</sup> [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil ester

<sup>10</sup> Polianilina

<sup>11</sup> Ftalocianina de Cobre

porque o canal no qual ocorre o transporte dos portadores de carga em transistores em arquitetura vertical é dado apenas pela espessura do semicondutor (que no caso eram de CuPc).

Em 2003 Kudo *et al.* [43] reportaram a construção do primeiro transistor orgânico emissor de luz (OLET<sup>12</sup>), também construído em arquitetura vertical, utilizando Alq<sub>3</sub> e  $\alpha$ -NPD<sup>13</sup>. No ano seguinte, Meruvia *et al.* [44] reportaram transistores híbridos utilizando C<sub>60</sub> como emissor e uma fina camada de ouro como base, depositada sobre um substrato de silício tipo n. Para estes transistores o ganho de corrente em modo base-comum foi muito próximo de 1.

Em 2005 novamente Meruvia *et al.* [45] demonstraram ser possível a construção de um transistor de base metálica sensível a campo magnético utilizando C<sub>60</sub> ou Alq<sub>3</sub> como emissor e multicamadas magnéticas eletrodepositadas de Co/Cu/Co. Esses dispositivos trabalhavam a tensões relativamente baixas, da ordem de 2 V e possuíam altos valores de magnetocorrente<sup>14</sup>. No mesmo ano a construção de um novo dispositivo híbrido chamado de transistor de base pseudo-metálica utilizando como emissor C<sub>60</sub> foi reportado [46]. Esse dispositivo recebeu o nome de transistor de base pseudo-metálica devido à camada de base desse dispositivo ser formada por um polímero que do ponto de vista elétrico se comporta como um metal. Neste transistor, a base era constituída de PEDOT:PSS<sup>15</sup> e o ganho de corrente em modo base-comum foi aproximadamente 1.

Em 2006 Feng *et al.* [47] construíram um transistor híbrido tipo p de base permeável em arquitetura vertical onde foi utilizado CuPc como emissor e uma fina camada de Ag ou Al que atuava como base. No mesmo ano, Serbena *et al.* [48] reportaram a construção de um novo dispositivo, um transistor híbrido de base permeável que utilizava um derivado de indenofluoreno como emissor. Esses transistores operavam a baixas tensões (da ordem de 1,5 V), e utilizavam cargas positivas (buracos) como portadores de carga. Eles obtiveram um ganho de corrente de base-comum de aproximadamente 1.

<sup>12</sup> Do inglês *Organic Light Emitting Transistor - OLET*

<sup>13</sup> 4,4'-bis [N-(1-naftil)-N-fenil-amino]bifenilo

<sup>14</sup> Entende-se por magnetocorrente a variação da corrente elétrica de um dispositivo quando há a aplicação de um campo magnético.

<sup>15</sup> poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno)

No ano de 2007 Yi *et al.* [49] construíram transistores híbridos utilizando  $\text{Alq}_3$  como emissor e uma fina camada de pentóxido de vanádio  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>16</sup> para melhorar a eficiência de injeção do eletrodo do emissor, que no caso era alumínio. Com esses transistores eles obtiveram ganhos de corrente de aproximadamente 1 em modo base-comum.

No ano seguinte, novamente Yi *et al.* [50] obtiveram altos ganhos de corrente para transistores híbridos que utilizavam  $\text{Alq}_3$  como emissor e a dupla camada de Au/Al como base. As tensões de operação desses dispositivos foram relativamente menores do que as reportadas anteriormente, da ordem de 1 V. Para melhorar a injeção de elétrons nestes dispositivos foi introduzida uma fina camada de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ainda em 2008, Silva *et al.* [51] fizeram transistores híbridos de base pseudo-metálica utilizando SPAN<sup>17</sup> como base e  $\text{C}_{60}$  como emissor. Esses transistores apresentaram um ganho de corrente de emissor-comum, que foi de 8.

Em 2009, Serbena *et al.* [52] reportaram transistores híbridos de base permeável em arquitetura vertical que utilizavam uma camada de aproximadamente 60 nm de NPB<sup>18</sup> ou de 40 nm de DPIF<sup>19</sup> como emissor. A camada de base era formada por uma liga de cálcio-alumínio-cálcio. Esses dispositivos, além de apresentarem alta reprodutibilidade, apresentaram ganhos de corrente em modo emissor-comum de 2.

No ano de 2011, Yi *et al.* [53] construíram transistores tipo n em arquitetura vertical utilizando  $\text{Alq}_3$  como coletor e  $\text{C}_{60}$  como emissor. Nesses dispositivos o ganho de corrente de base-comum foi muito próximo do ideal, 1, e o ganho de corrente de emissor-comum foi de aproximadamente 30. Estes transistores operavam como transistores de base permeável.

Em 2012 Ahmed *et al.* [54] reportaram um transistor híbrido construído em arquitetura vertical utilizando diferentes espessuras de filmes de SPAN como camada ativa. Estes dispositivos obtiveram alto ganho de corrente, da ordem de 2077 operando em modo emissor comum.

---

<sup>16</sup> Pentóxido de Vanádio

<sup>17</sup> Polianilina sulfonada

<sup>18</sup> N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina

<sup>19</sup> 2,6-Difenilindenofluoreno

Apesar de muito já ter sido feito, a grande disponibilidade de diferentes materiais orgânicos com inúmeras propriedades eletrônicas fez e faz crescer o estudo acerca de dispositivos híbridos e orgânicos.

## 4 – Materiais e Métodos

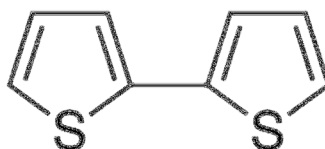
Neste capítulo será realizada a introdução aos materiais que foram utilizados neste trabalho e também sobre os processos experimentais envolvidos.

### 4.1 – Materiais e Métodos de Deposição

#### 4.1.1 – Bitiofeno

O bitiofeno (BT) é um derivado do tiofeno [55]. Os derivados do tiofeno, em geral, possuem boa estabilidade a variações de temperatura e a variações de umidade.

São praticamente insolúveis e infusíveis (o que significa que degradam termicamente antes de atingir o ponto de fusão). Essa insolubilidade dificulta a deposição de filmes através de dispersão do material [56]. A Figura 4.1 mostra a estrutura molecular do bitiofeno.



*Figura 4.1 – Estrutura do Bitiofeno*

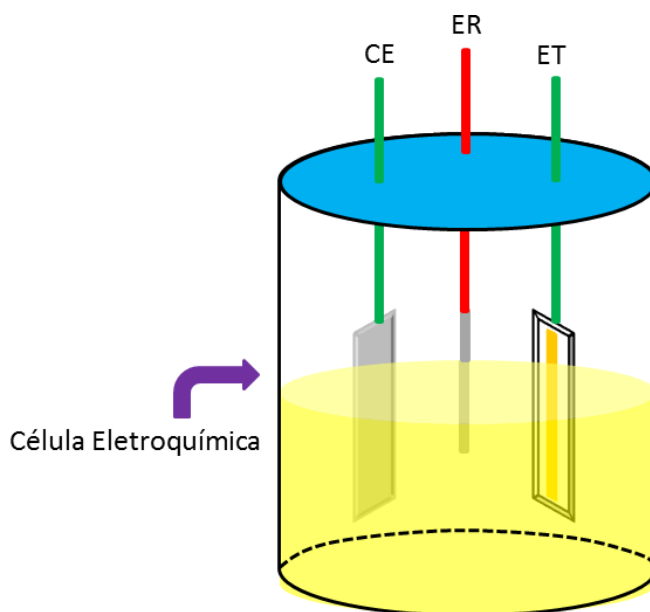
Uma boa opção para a deposição do BT é a deposição eletroquímica [55,57], pois dessa maneira podem-se ter filmes de BT de alta qualidade de forma rápida e barata. O BT é utilizado como um material que transporta buracos.

A deposição de materiais por eletroquímica apresenta grandes vantagens para a produção de filmes em relação a outros métodos de deposição química, como deposição diretamente sobre o substrato a partir de monômeros, alta reprodutibilidade dos filmes e um bom controle da espessura [58].

Para esse método de síntese utilizamos uma solução que é constituída por um solvente que contém um eletrólito. Esse eletrólito é utilizado para aumentar o fluxo de corrente entre os eletrodos, uma vez que, normalmente, o solvente não é um bom condutor.

A eletrossíntese, ou seja, a síntese de um material em meio eletroquímico, é realizada numa célula eletroquímica de três eletrodos que é ligada a um potenciostato, como representada na Figura 4.2.

Esses eletrodos são o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CE). O ET é o terminal polarizado, e é onde o filme será depositado. O ER possui potencial constante e é utilizado como referência dos potenciais que são medidos nos outros dois eletrodos. Dessa forma torna-se possível controlar o potencial que é aplicado no eletrodo de trabalho. Por fim o CE, este eletrodo tem o objetivo de suprir a corrente elétrica no eletrodo de trabalho.



*Figura 4.2 – Ilustração de uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CE).*

Para a deposição usando o potenciostato aplica-se uma rampa de tensão no eletrodo de trabalho por um determinado tempo e mede-se a corrente no circuito em relação ao eletrodo de referência.

Em síntese eletroquímica, os eletrodos podem ser tanto materiais condutores, como ouro, prata, platina, entre outros, quanto semicondutores como, por exemplo, óxido de índio-estanho. Essa síntese se dá por arraste, uma vez as moléculas sentem o potencial aplicado no eletrodo de trabalho e dessa forma são “arrastadas” até este eletrodo.

O filme depositado por eletroquímica deve ser insolúvel no meio de síntese [56]. Essa insolubilidade de filmes eletroquímicos facilita a deposição de camadas sequenciais, uma vez que solventes não vão danificar a camada eletrodepositada.

Essa síntese eletroquímica foi utilizada para a deposição da camada de coletor, que será feita com PBT, polibitiofeno. Esse material é um semicondutor tipo p que é sintetizado a partir do BT.

Neste trabalho foi utilizado o potenciostato MQPG-01 da Microquímica. Para essa deposição usamos 257 mg de bitiofeno (Sigma-Aldrich), 366 mg de perclorato de lítio (Sigma-Aldrich) em 30 mL de carbonato de propileno (Sigma-Aldrich). Durante a deposição usou-se a corrente constante de 1 mA por 150 segundos. O filme de PBT foi desdopado utilizando-se o potencial controlado de -0,2 V por 60 segundos. Assim que os filmes foram retirados da célula eletroquímica, eles foram lavados em carbonato de propileno para a retirada de resíduos que ficaram durante a deposição. Logo após eles foram secos com ar comprimido. Os filmes de PBT ficaram armazenados em vácuo por 24 horas para a secagem completa do solvente.

### **4.1.2 – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno)**

Dentro do conjunto de polímeros condutores o PEDOT (Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)) é um dos que tem recebido grande atenção. Este polímero é um derivado do tiofeno, é insolúvel, possui alta condutividade, boa estabilidade e é

transparente quando dopado [59]. Dessa forma o PEDOT torna-se um bom candidato à aplicações em dispositivos optoeletrônicos podendo ser usado como eletrodo transparente.

O PEDOT pode ser utilizado no estado oxidado (com dopagem tipo p) e no estado reduzido (com dopagem do tipo n) [59]. Porém, a forma mais utilizada é a que se encontra no estado oxidado, uma vez que quando este polímero está em seu estado reduzido ele é instável e possui condutividade da ordem de 1% da condutividade máxima do estado oxidado [59]. No estado oxidado ele é comumente usado como material transportador de buracos.

Durante a polimerização do PEDOT, normalmente utiliza-se um dopante que serve para melhorar a sua processabilidade, e que também funciona como balanceador de carga, o PSS (poli(sulfonato de estireno)), que também faz com que o PEDOT se torne solúvel [60].

A blenda polimérica altamente dopada PEDOT:PSS, encontra-se disponível comercialmente sob a forma de uma solução aquosa que pode ser facilmente processada com técnicas simples como centrifugação ou impressão. A Figura 4.3 mostra a estrutura molecular do PEDOT:PSS.

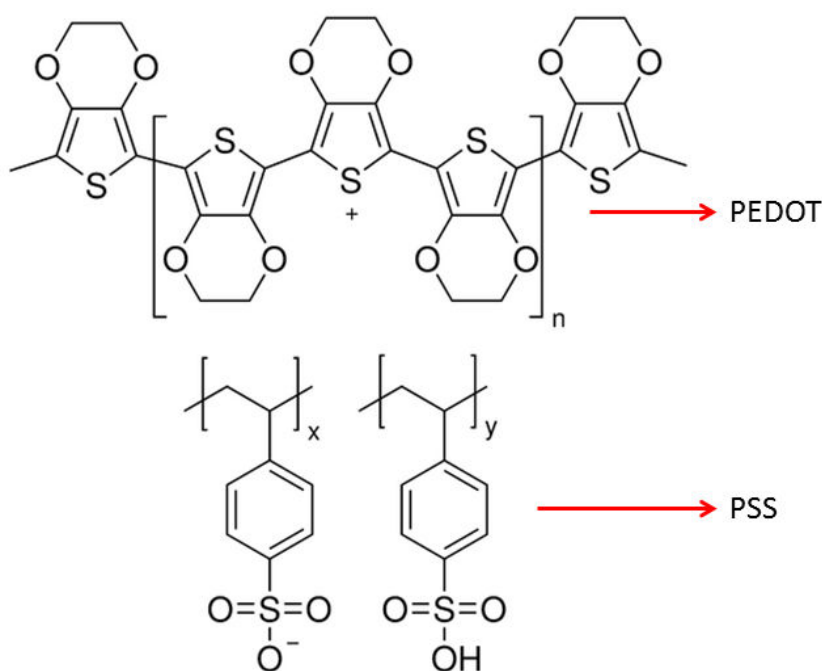


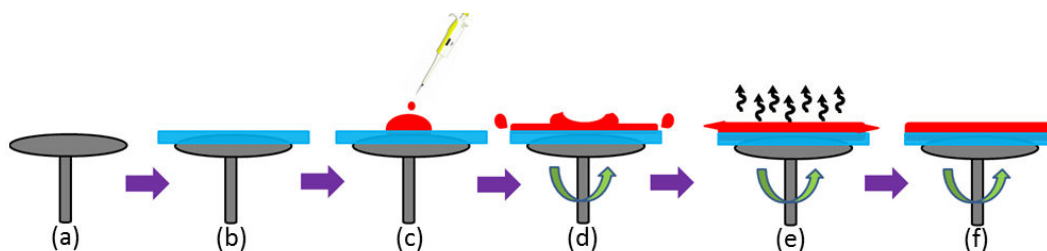
Figura 4.3 – Estrutura do PEDOT:PSS



Uma das principais vantagens de se usar o PEDOT:PSS é que este possui a característica de formar contatos ôhmicos com metais. Este polímero é comumente considerado como um pseudo-metal, ou metal orgânico [2]. O PEDOT:PSS possui uma alta função trabalho de aproximadamente 5 eV que é muito próxima da função trabalho do Au (que é de 5,1 eV) [2], o que faz do PEDOT:PSS uma boa opção para substituição de metais em determinados casos, como por exemplo para a injeção de buracos.

O processo de deposição do PEDOT:PSS pode ser feito por centrifugação. O método de deposição por centrifugação é muito utilizado, já que é um processo rápido e barato além de que podemos obter uma boa reprodutibilidade dos filmes.

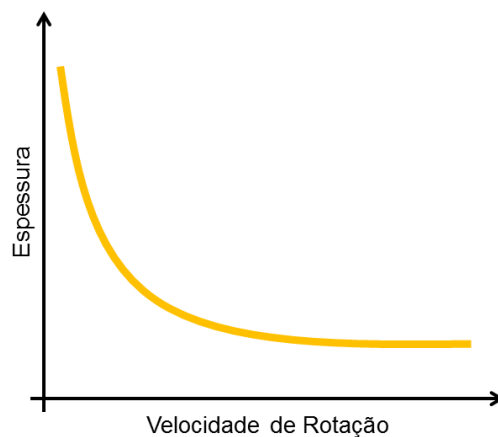
A Figura 4.4 mostra como se dá o processo de deposição por centrifugação.



*Figura 4.4 – Desenho Esquemático mostrando as fases da deposição por Centrifugação*

Nesse método o equipamento utilizado possui uma base giratória (a), sobre a qual o substrato, onde o filme será depositado, é colocado. (b). Uma quantidade da solução é posta sobre o substrato com o auxílio de uma pipeta (c) e, em seguida, o substrato com a solução é colocado para girar, fazendo com que a solução se espalhe (d). Após o solvente dessa solução secar (e), o filme será formado (f).

A espessura desse filme é controlada através da concentração da solução, da quantidade de solução, da velocidade e do tempo de rotação que a amostra será submetida. A Figura 4.5 mostra o gráfico esquemático da espessura pela velocidade de rotação. Através dessa esquematização podemos ver que quanto maior a velocidade de rotação, menor será a espessura.



*Figura 4.5 – Gráfico esquemático representando a variação da espessura de um filme depositado por centrifugação pela velocidade de rotação do spin-coater.*

### 4.1.3 – Óxido de Césio

O óxido de césio é um material muito conhecido por melhorar as propriedades de injeção eletrônica quando utilizado em finas camadas. Muitos estudos mostram que, quando um metal é evaporado sobre uma fina camada de óxido de césio, acontece uma reação que é capaz de reduzir a função trabalho desse metal, facilitando, então, essa injeção eletrônica [61, 62]. Para o caso do alumínio, por exemplo, a sua função trabalho muda de 4 eV para 2,1 eV [62]. Ainda não há um consenso na literatura a respeito de como esse mecanismo ocorre.

O óxido de césio é o material que surge da decomposição térmica do carbonato de césio. O carbonato de césio é um composto de cor branca que possui o peso molecular de 325,82 g/mol e uma densidade de 4,072 g/cm<sup>3</sup> [63], cuja estrutura química é mostrada na Figura 4.6.

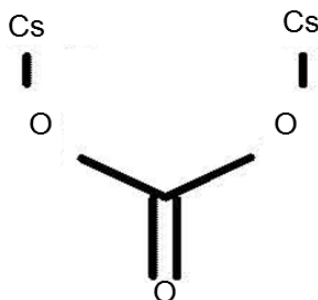
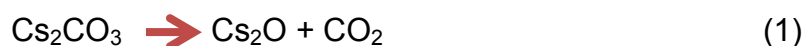


Figura 4.6 – Estrutura química do carbonato de céσιο

A decomposição térmica do carbonato de céσιο é dada pela seguinte equação [64].



O carbonato de céσιο, quando aquecido, decompõe-se em óxido de céσιο mais dióxido de carbono. Porém essa decomposição depende da velocidade com que se aquece o material. Dependendo da velocidade com que ocorre o aquecimento, podem aparecer sub-óxidos além dos mostrados na equação [64].

O processo utilizado para a deposição do óxido de céσιο é a evaporação térmica a vácuo. Esse método de deposição pode ser usado para metais e alguns materiais orgânicos. Neste método usa-se um cadinho que serve de recipiente para os materiais. Geralmente o cadinho é feito de tungstênio para os metais e de tântalo para os materiais orgânicos. Essa diferenciação ocorre porque, no momento da evaporação, não pode ocorrer nenhuma espécie de reação entre o cadinho e o material a ser evaporado, além de que os materiais orgânicos evaporam a temperaturas menores que os metais.

Ao se passar corrente elétrica pelo cadinho ele aquece, fundindo o material. Durante a evaporação o material se espalha aproximadamente em um cone esférico, na região entre o cadinho e o substrato. Através dessa técnica podemos obter filmes bastante homogêneos. O desenho (geometria) dos contatos metálicos são determinados a partir de uma máscara de sombreamento. A Figura 4.7 mostra o desenho esquemático de como ocorre a evaporação de um material, onde (d) representa a distância do cadinho ao substrato. O controle da espessura pode ser feito controlando-se a quantidade de material e a distância “d”.

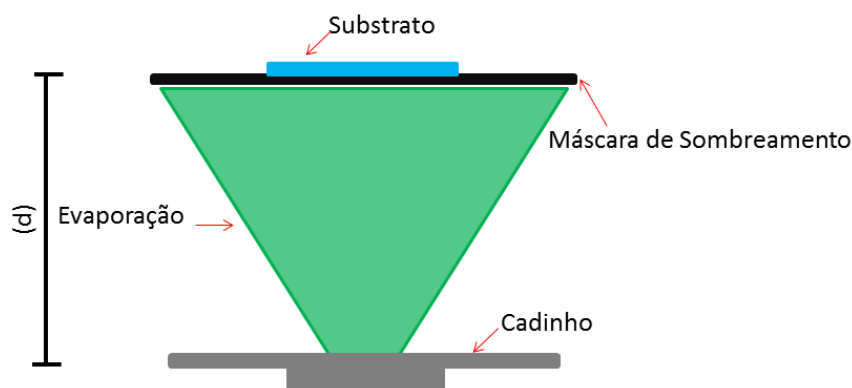


Figura 4.7 – Figura Esquemática de sistema de Evaporação

Na de evaporação do  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ocorrem dois processos distintos, sendo eles a liberação do  $\text{Cs}_2\text{O}$  e a liberação dos sub-óxidos e do dióxido de carbono. Esses processos podem ser vistos, durante o processo de evaporação, em um oscilador de quartzo, onde se pode distinguir dois patamares diferentes de evaporação, sendo um deles para o  $\text{Cs}_2\text{O}$  e o outro para os sub-óxidos. A Figura 4.8 mostra como seriam esses dois patamares de evaporação.

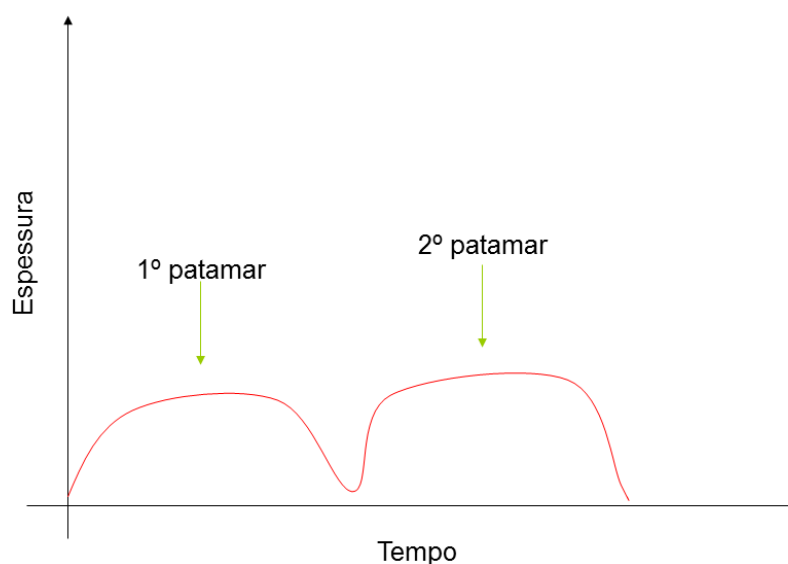


Figura 4.8 – Gráfico esquemático dos patamares de evaporação do  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$

O estudo do que são esses patamares de evaporação será discutido mais à frente. A escolha entre esses patamares pode ser feita utilizando-se um *shutter*, ou

seja, um aparato que fica sobre o cadinho e que pode ser movido durante o processo de evaporação para proteção da amostra (substrato).

#### 4.1.4 – Tris(8-hidróxido quinolina) alumínio

O Alq<sub>3</sub> (Tris(8-hidróxido quinolina) alumínio) é um material orgânico muito estudado [62,65] desde sua demonstração em diodos emissores de luz orgânicos no ano de 1987 [26].

O Alq<sub>3</sub> é utilizado como material transportador de elétrons, devido a sua mobilidade de elétrons ser muito maior que de buracos [24]. A Figura 4.9 mostra a estrutura química do Alq<sub>3</sub>.

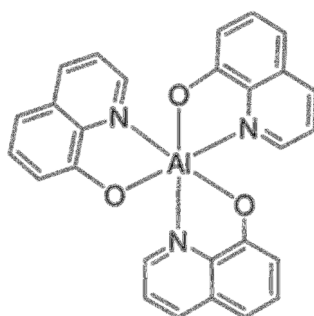


Figura 4.9 – Estrutura do Alq<sub>3</sub>

Esse material pode ser depositado por evaporação térmica a vácuo. Essa técnica produz filmes homogêneos e estáveis. O Alq<sub>3</sub> possui a energia de LUMO de 2,85 eV e a energia de HOMO de 5,63 eV [3].

## 4.2 – Preparação dos Dispositivos

## 4.2.1- Limpeza dos Substratos e Silanização

Os substratos de vidro de 1,5 cm x 2,5 cm foram primeiramente colocados em banho ultrassônico por 20 minutos em acetona para a remoção de qualquer tipo de sujeira e gordura. Logo após os substratos foram postos em álcool isopropílico também em banho ultrassônico por 20 minutos para a remoção de algum resíduo de acetona que possa ter ficado. Por último, as lâminas foram submersas em água deionizada e colocadas novamente em banho ultrassônico por 20 minutos para a remoção de algum resíduo que tenha restado. Finalmente os substratos foram secos com ar comprimido.

As lâminas de vidro passaram pelo processo de silanização para se ter a melhor adesão do ouro no vidro [67]. Para esse processo utiliza-se uma solução de 750  $\mu\text{L}$  de 3-(Trimetoxisilil)-1-propantíol e de 750  $\mu\text{L}$  de água em 30 mL de álcool isopropílico [66]. Primeiramente cada lâmina é mergulhada nessa solução por aproximadamente 30 segundos e, em seguida, é imersa em álcool isopropílico apenas. A lâmina é, então, seca utilizando ar comprimido. Essa sequência foi repetida por três vezes em cada lâmina. Esse processo faz com que monocamadas de silano sejam depositadas no substrato. Esse material isolante cria uma espécie de “cola” entre o vidro e o ouro que será depositado.

## 4.2.2 - Construção dos Dispositivos

A construção dos dispositivos foi realizada na sequência mostrada esquematicamente na Figura 4.10 abaixo:

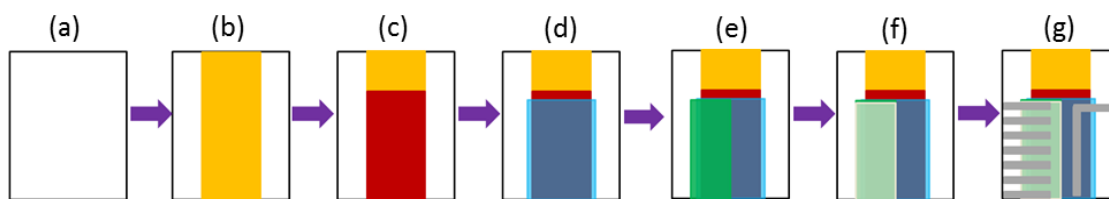


Figura 4.10 – Representação esquemática das etapas de construção dos dispositivos, (a) lâmina de vidro limpa e silanizada, (b) trilha de ouro evaporada para contato de coletor, (c) deposição de PBT para ser usado como coletor, (d) deposição de PEDOT:PSS por *spin-coating*, (e) evaporação de Alq<sub>3</sub> para ser usado como emissor, (f) evaporação da camada de óxido de céσιο e por fim (g) evaporação dos contatos superiores de Al.

Primeiramente, em (a) os substratos de vidro foram limpos e silanizados, e o contato de ouro foi evaporado (b). Logo após o PBT foi eletrodepositado (c). Antes de se depositar a camada de base, o PEDOT:PSS é colocado em banho ultrassônico por aproximadamente 1 minuto para a melhor dissolução e homogeneização do material. A deposição da camada que será usada como base, o PEDOT:PSS, da empresa Baytron-P, como mostrado em (d), foi feita por *spin-coating*. Para isso utilizou-se 200  $\mu\text{L}$  de solução, conforme fornecido pelo fabricante, que foram depositados sobre o PBT a uma rotação de 2000 rpm por 60 segundos.

Para emissor utilizou-se Alq<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich), que foi depositado por evaporação, (e). Para tanto foi usada sempre a mesma massa conhecida dessas moléculas que foram colocadas em um cadinho de tântalo. A evaporação desse material foi feita sob a pressão de base de  $10^{-6}$  torr.

Para uma melhor injeção de carga para dentro do Alq<sub>3</sub>, foi introduzida uma fina camada de óxido de céσιο (Sigma-Aldrich), (f).

Por fim, sobre o óxido de céσιο, o contato metálico de alumínio foi evaporado, (g). Ao final o transistor em estrutura vertical fica na forma mostrada na Figura 4.13, onde em azul claro temos o substrato de vidro, em amarelo o filme de ouro, em vermelho o PBT, em azul escuro temos a camada de PEDOT:PSS, em verde temos o filme de Alq<sub>3</sub> e em cinza temos os contatos superiores de alumínio.

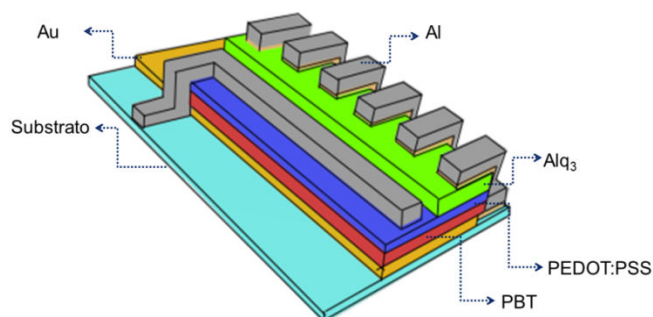


Figura 4.11 – Representação em 3D do transistor, após todas as camadas serem depositadas.

Para termos de entendimento a Figura 4.12 mostra um esquema do que são as camadas do transistor, ou seja, o emissor, a base e o coletor.

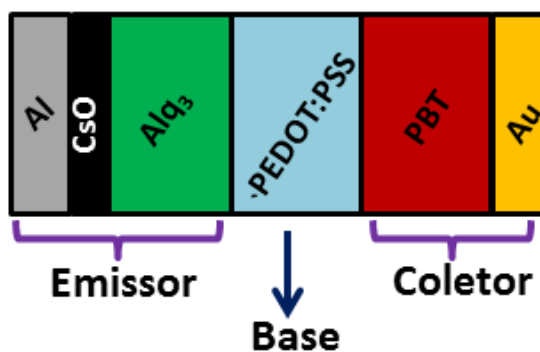


Figura 4.12 – Representação esquemática das camadas do transistor.

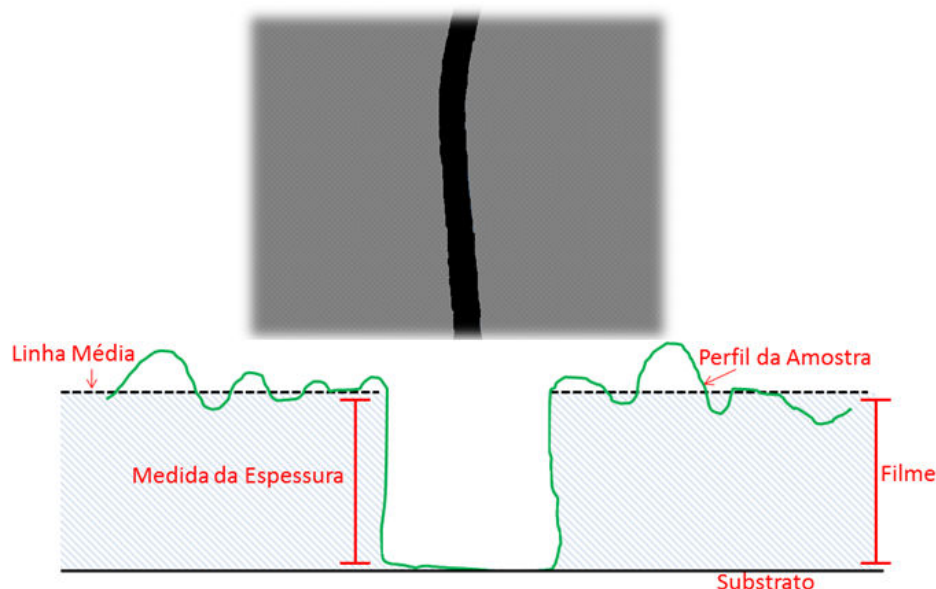
## 4.3 – Métodos de Caracterização

### 4.3.1 – Medidas de Espessura

O perfilômetro é um equipamento que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos através do movimento horizontal de uma agulha sobre a superfície da amostra. A medida de espessura dos filmes é feita riscando-se a amostra com



uma ponta fina até que o substrato apareça. Isso é necessário, pois ao se fazer o perfil da superfície da amostra, a espessura é medida como a diferença entre o substrato (o risco que foi feito na amostra) e a linha média da superfície, como mostrado na Figura 4.13.



*Figura 4.13 – Esquema de uma medida de espessura. A figura mostra o risco que é feito na amostra para a realização da medida, enquanto o desenho representa como seria o perfil obtido pelo perfilômetro.*

As medidas de espessura foram realizadas utilizando-se o perfilômetro DektakXT da Bruker. Esse equipamento possui uma ponta de diamante de 12,5  $\mu\text{m}$  de raio.

As medidas de perfilometria são feitas em diferentes regiões da amostra para que se obtenha um valor médio da espessura dos filmes, uma vez que, por termos grandes regiões depositadas, a espessura pode ser levemente diferente em distintos pontos da amostra.

As medidas de espessura foram realizadas para todas as camadas do transistor. Para se determinar a espessura foi realizada uma média com três amostras e em cada amostra foram feitas quatro medidas em diferentes regiões e em diferentes direções dos filmes para essa determinação.

Como o PBT é eletroquimicamente depositado sobre o ouro, para as medidas de perfilometria primeiramente fez-se o perfil do ouro e logo após do PBT,

descontando-se a contribuição do Au. A espessura média do Au foi de 200 nm e do PBT de 350 nm.

As medidas de perfilometria do PEDOT:PSS foram realizadas de duas maneiras: medidas feitas no PEDOT:PSS depositado sobre vidro e PEDOT:PSS depositado sobre o PBT, para verificar se a espessura seria a mesma para ambos os casos. Essa verificação foi feita por que a hidrofobicidade do PBT poderia aumentar ou diminuir a espessura do PEDOT:PSS. A espessura média do PEDOT:PSS ficou em torno de 150 nm para ambos os casos.

Adotou-se um método parecido para a realização das medidas de espessura do Alq<sub>3</sub>, tanto para filmes de Alq<sub>3</sub> depositados sobre vidro quanto para filmes depositados sobre PEDOT:PSS, novamente apenas para verificação. As espessuras desses filmes ficaram em torno de 120 nm.

A espessura do óxido de cério foi de aproximadamente 3 nm, medido à partir de um oscilador de quartzo acoplado a câmara da evaporadora. E por fim, a espessura dos contatos superiores de alumínio também foi verificada e foi de aproximadamente 150 nm.

### **4.3.2 – Medidas de Voltametria Cíclica**

As medidas de voltametria cíclica são realizadas na mesma célula eletroquímica usada para a eletrossíntese. Dessa forma utiliza-se também uma célula eletroquímica com três eletrodos que é conectada a um potenciostato e este é conectado a um computador.

Durante a voltametria cíclica o potenciostato aplica uma rampa de potencial e a resposta medida é a corrente no circuito. Nesse processo, dependendo dos potenciais aplicados no eletrodo de trabalho, ocorre uma oxidação (ou redução) no filme e no contra-eletrodo ocorre uma redução (ou oxidação). Neste trabalho foi utilizado o potenciostato MQPG-01 da microquímica.

Essas medidas de voltametria cíclica podem ser usadas para a determinação dos níveis de energia característicos de diferentes materiais, ou seja,

com esse método é possível se determinar o HOMO e o LUMO e isso se faz possível com os valores dos limiares de oxidação e redução.

Com potenciais positivos podemos estimar o HOMO [67]. Para a estimativa de LUMO utiliza-se um potencial de redução. [37].

### 4.3.3 – Medidas de Absorbância

A absorvância é a propriedade intrínseca do material de absorver energia em uma frequência (ou comprimento de onda) específica. Através das medidas de absorvância podemos estimar o *gap* do material, ou seja, a energia da banda proibida ótica, definida como a diferença de energia entre o potencial de ionização (HOMO) e afinidade eletrônica (LUMO) do material.

O HOMO e o LUMO dos materiais estão relacionados com o espectro de absorção da seguinte maneira: se a energia dos fótons incidentes no material for menor que a energia da banda proibida, os elétrons não serão excitados do HOMO ao LUMO e, desta forma, não haverá o pico de absorção. Se a energia dos fótons incidentes for igual ou superior à energia da banda proibida, os elétrons vão absorver esta energia e, desta forma, serão excitados do HOMO ao LUMO, quando será observado um pico de absorção [37].

Para as medidas de absorvância depositou-se os filmes sobre vidro, ou por deposição eletroquímica em substratos transparentes de ITO. Como o objetivo é determinar apenas a absorvância do polímero, temos primeiramente que fazer uma medida de absorvância do substrato limpo, que será utilizada como referência.

Em seguida faz-se a medida de absorvância do material depositado sobre o substrato. O programa do equipamento de medida faz a subtração do espectro do vidro, obtendo-se assim o espectro de absorvância do material depositado. As medidas de absorvância desse trabalho foram realizadas no espectrofotômetro UV 2401 PC da Shimadzu que se encontra disponível no laboratório multiusuários do departamento de química.

### 4.3.4 – Medidas Elétricas

As medidas elétricas foram realizadas para determinar as características de transporte e operação dos transistores. Estas medidas foram realizadas todas em atmosfera ambiente.

Para tanto foi utilizado um Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C da Agilent Technologies ou uma Fonte Dual 2602 da Keithley. Ambos os equipamentos são controlados por computador. As medidas foram realizadas a dois e a três terminais.

Para as medidas a dois terminais aplicou-se uma rampa de tensão entre dois eletrodos e a corrente entre esses dois eletrodos foi medida. Essas medidas foram realizadas para todas as junções do transistor, sendo elas: coletor-base, coletor-emissor e base-emissor. Para a junção PEDOT:PSS/PBT (junção de base-coletor), a configuração de polarização dos dispositivos é mostrada na Figura 4.14 (a), onde o PBT está polarizado (é neste terminal em que o potencial está sendo aplicado). Na Figura 4.14 (b) está representada a configuração de polarização da junção Alq<sub>3</sub>/PEDOT:PSS onde, no caso, o PEDOT:PSS está sendo polarizado.

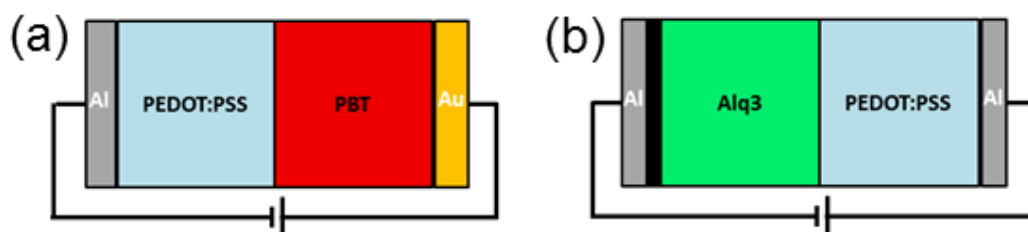
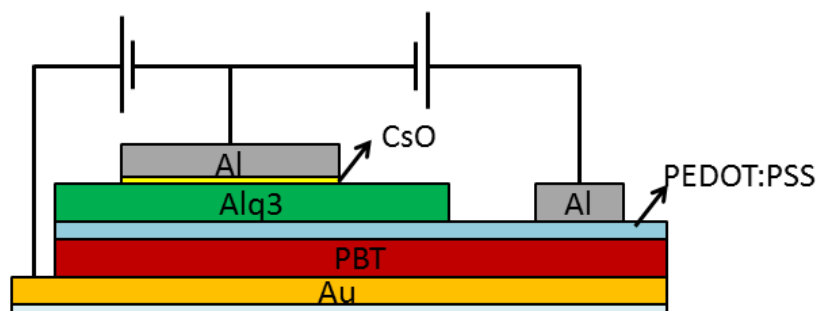


Figura 4.14 – Configuração de medidas a dois terminais para as junções PEDOT:PSS/PBT (base-coletor) (a) e Alq<sub>3</sub>/PEDOT:PSS (base-emissor) (b) do transistor.

As medidas do transistor, ou seja, as medidas a três terminais foram realizadas mantendo-se um dos terminais comum, enquanto aplicou-se corrente ou tensão nos outros dois terminais. Mede-se a tensão ou corrente respectivamente, em cada terminal.

Esses transistores foram medidos em modo emissor-comum, como mostrado na Figura 4.15. Nesse modo de medida o eletrodo do emissor é comum aos outros dois (aterrado). Aplica-se uma rampa de corrente entre o coletor e emissor e mede-se a corrente que chega ao coletor, isso para diferentes valores de corrente que são aplicadas entre a base e o emissor.



*Figura 4.15 – Configuração de medidas a três terminais para o transistor operando em modo emissor comum.*

## 5 – Resultados e Discussão

### 5.1 – Medidas de Absorbância e Microscopia Confocal

As medidas de absorbância foram realizadas para os filmes de PBT e de Alq<sub>3</sub>. O PBT foi depositado sobre ITO<sup>20</sup>, pois para essas medidas é necessário um eletrodo transparente. Essa deposição do PBT sobre o ITO foi realizada exatamente da mesma maneira que deposita-se PBT sobre Au.

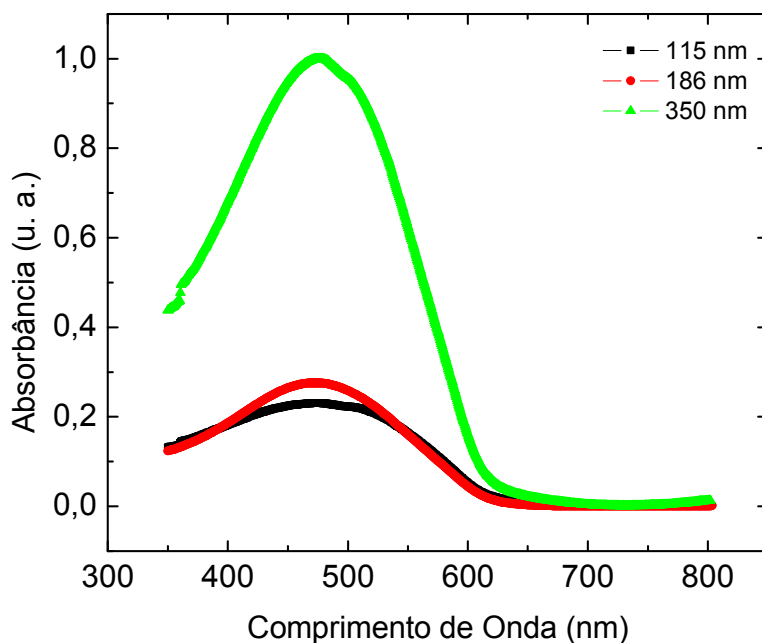
A absorbância varia com espessura dos filmes. Logo, para as medidas do PBT, fez-se filmes com diferentes tempos de deposição, garantindo diferentes espessuras. Essas medidas de absorbância foram realizadas para diferentes espessuras de filmes para certificar-se que, ao se depositar o polímero por um tempo maior, a sua conformação não mudará, ou seja, para ter a certeza de que o filme não está com defeitos.

O intervalo de comprimento de onda utilizado foi de 350 a 800 nm. Esse intervalo de comprimentos de onda foi escolhido, porque abaixo de 350 nm o substrato, que é de vidro, apresenta uma alta absorbância. O valor de 800 nm é o limite do equipamento.

A Figura 5.1 mostra o espectro de absorção do PBT para espessuras de 115, 186 e 350 nm. O pico de absorção para todas as espessuras está localizado em 476 nm. O que mostra que com maiores tempos de deposição o filme de PBT não está sendo alterado.

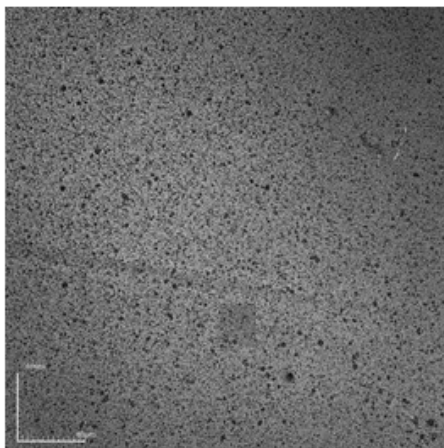
---

<sup>20</sup> Óxido de Índio-Estanho



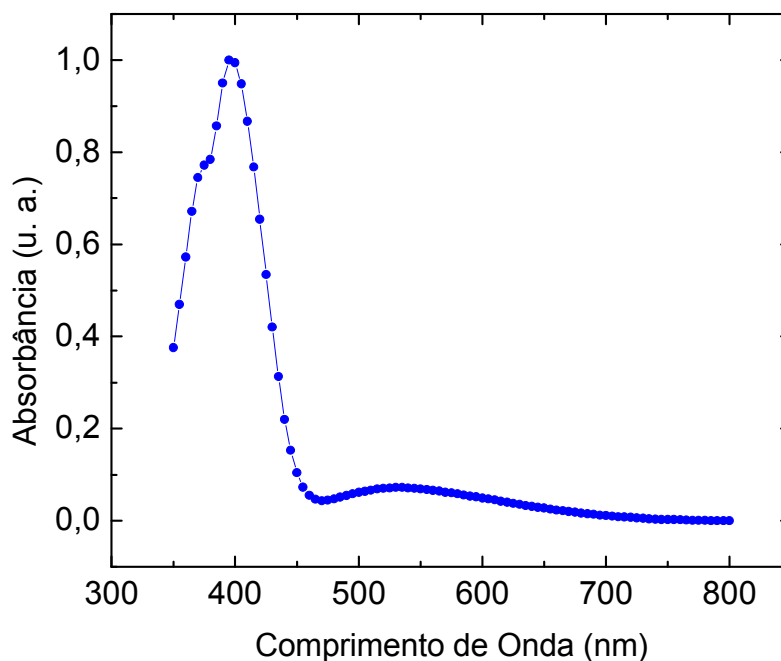
*Figura 5.1 – Espectro de Absorção do PBT, eletroquimicamente depositado sobre ITO, para diferentes espessuras, 115, 186, e 350 nm.*

Foram feitas imagens de microscopia confocal dos filmes de PBT para certificar-se de que o polímero depositado estava homogêneo, garantindo assim, que os filmes depositados posteriormente ficassem sem muitas imperfeições, devido à primeira deposição. A Figura 5.2 mostra uma imagem de microscopia confocal de um filme de PBT eletrodepositado com uma espessura de 350 nm. Pode-se ver que há algumas partes mais escuras no filme. Isso é devido a aglomerados de polímero ao longo do filme. Porém pode-se ver que o PBT eletroquimicamente depositado é uniforme, sem grandes imperfeições.



*Figura 5.2 – Microscopia confocal do filme de PBT eletrodepositado com uma espessura de 350 nm.*

Também foram realizadas medidas de absorvância para o  $\text{Alq}_3$  depositado por evaporação térmica sobre vidro. Novamente o espectro de medida compreende desde 350 até 800 nm. Pode-se ver, a partir da Figura 5.3, que o pico de absorção ocorre em 400 nm, o que é compatível com resultados obtidos anteriormente por outros autores [68,69].



*Figura 5.3 – Espectro de Absorção para o  $\text{Alq}_3$  depositado por evaporação sobre vidro.*

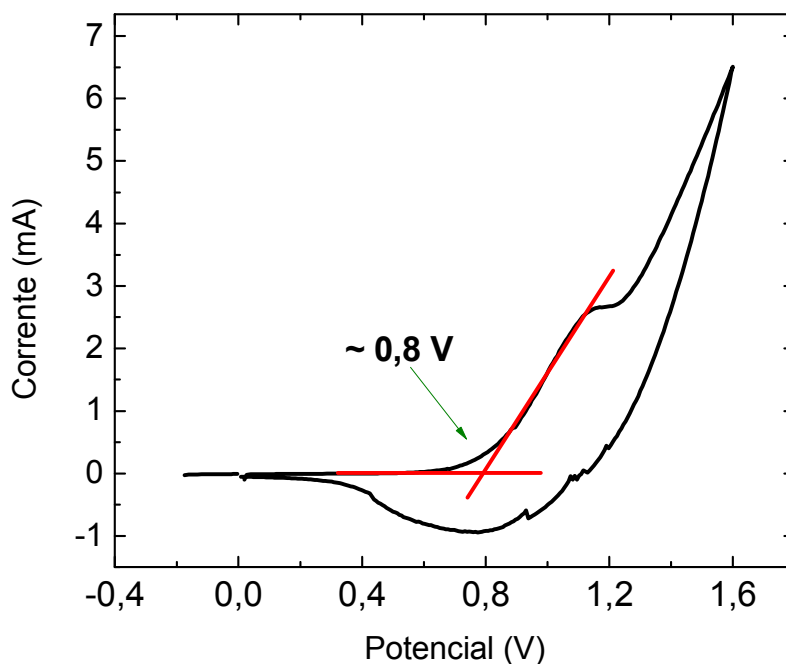


## 5.2 – Voltametria Cíclica e Estimativa dos Níveis de Energia do PBT

As medidas de voltametria cíclica, conforme descrito anteriormente, podem ser usadas para a determinação dos níveis de energia de materiais. Logo, fez-se a voltametria cíclica do PBT para a determinação dos seus níveis de energias característicos, de HOMO e LUMO, através da determinação dos limiares de oxidação e redução.

Com potenciais positivos aplicados ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência podemos estimar o HOMO. Para isso traça-se uma linha tangente antes da oxidação do material, que é quando não há corrente elétrica e outra depois da oxidação, que é quando a corrente cresce devido ao potencial de oxidação ter sido atingido. A interseção dessas duas retas dará o valor estimado para o limiar de oxidação que, quando somadas a um fator de correção que depende do eletrodo de referência, fornecerá uma estimativa sobre o valor de energia do nível de HOMO do material. Esse fator de correção para o eletrodo de referência (no caso prata) usado neste trabalho é de 4,4 eV [67].

O potencial encontrado de oxidação para o PBT depositado eletroquimicamente sobre Au foi, em média, de 0,9 V. Essa média foi calculada para 6 medidas realizadas em dispositivos diferentes. A Figura 5.4 mostra como é feita a estimativa do potencial de oxidação, o que somado ao fator de correção resulta em uma energia para o HOMO de 5,3 eV.



*Figura 5.4 – Voltametria Cíclica do PBT depositado eletroquimicamente sobre Au com uma espessura de 350 nm.*

Para a estimativa de LUMO utiliza-se um potencial de redução. Para medidas de voltametria cíclica de materiais orgânicos é mais difícil obter a energia do LUMO, uma vez que nas soluções utilizadas como eletrólito temos a presença de água. Geralmente o potencial de redução desses materiais orgânicos é maior que o potencial de redução da água, o que faz com que essa medida não se torne confiável.

Através do espectro de absorção do PBT podemos estimar o *gap* do material, ou seja, a energia da banda proibida. Assim, podemos estimar o LUMO do PBT de forma indireta. A Figura 5.5 mostra o gráfico de absorção do PBT para uma espessura de 350 nm de deposição. Para a estimativa do *gap* ótico traça-se uma reta tangente a linha de base, que é a região para a qual não ocorre absorção e outra tangente ao pico de absorção. O valor de energia associado à interseção do prolongamento destas tangentes fornecerá o valor estimado para o *gap* ótico.

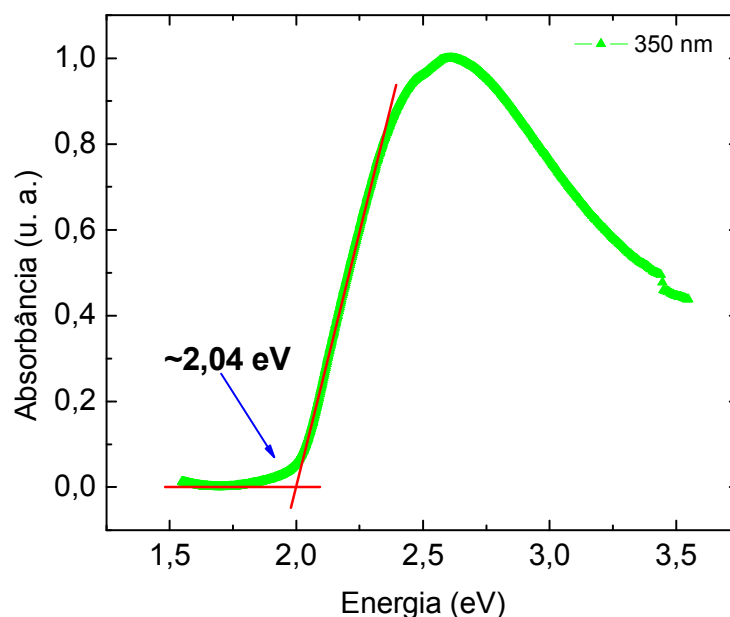


Figura 5.5 – Gráfico de Absorbância utilizado para a estimativa do *gap* ótico do PBT com 350 nm de espessura.

Conhecendo-se a energia do HOMO e o valor do *gap* ótico do PBT, podemos estimar a energia do LUMO, utilizando o teorema de Koopman [70]:

$$E_{gap} = PI - AE \quad (1)$$

$$AE = PI - E_{gap} \quad (2)$$

onde  $E_{gap}$  é o *gap* ótico, PI é o potencial de ionização (ou potencial de oxidação/redução) e AE é a eletroafinidade.

Dessa forma, assumindo PI como 5,3 eV das medidas de voltametria cíclica e  $E_{gap} = 2,04$  eV das medidas de absorbância têm-se uma AE de 3,3 eV. Esses valores nos fornecem um HOMO para o PBT de -5,3 eV e um LUMO de -3,3 eV.

A partir dos níveis de energia dos materiais podemos montar o diagrama de bandas de energias para o dispositivo em questão. O diagrama de bandas dos níveis de energia dos materiais utilizados no trabalho é apresentado na Figura 5.6:

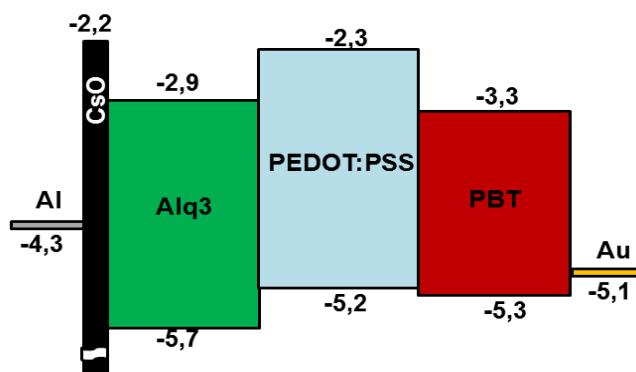


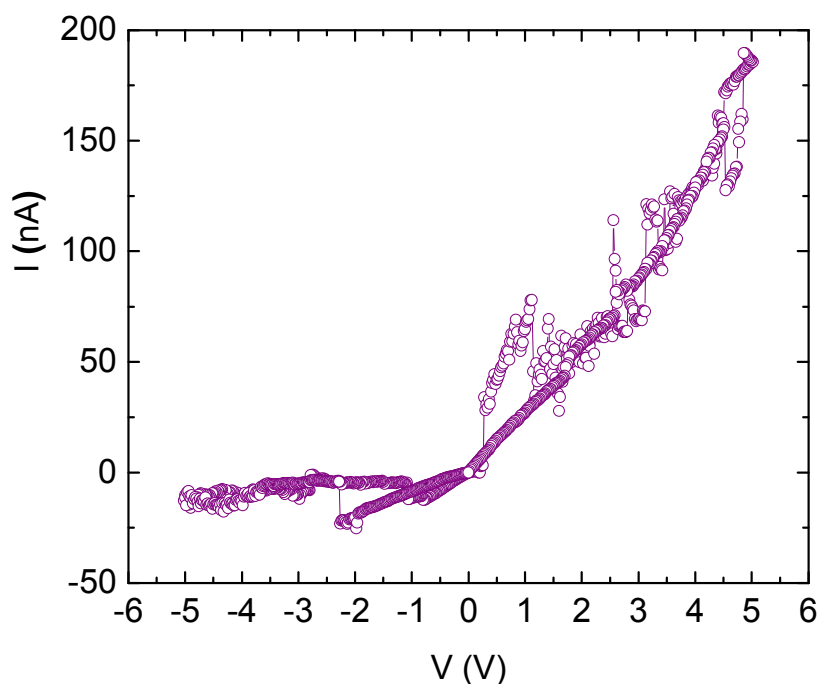
Figura 5.6 – Níveis de Energia dos Materiais Utilizados no Trabalho

### 5.3 – Deposição do Óxido de Césio

Como já discutido anteriormente, o carbonato de césio, quando no momento da evaporação, apresenta dois patamares diferentes de espessura. A princípio não se sabia qual desses patamares está relacionado com a evaporação de  $\text{Cs}_2\text{O}$  e com a evaporação dos sub-óxidos.

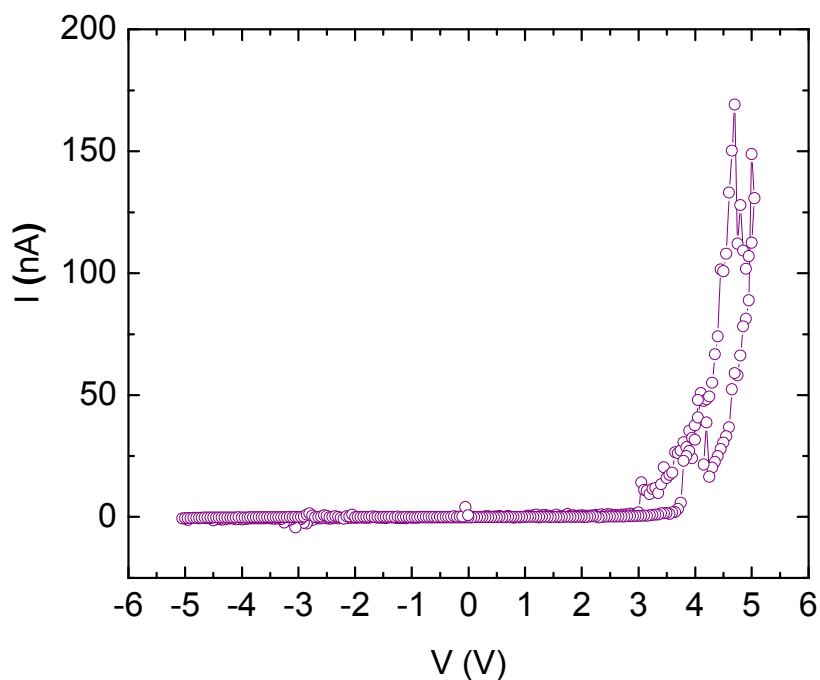
Na tentativa de se entender qual dos patamares usar durante a preparação dos transistores, fez-se dispositivos do tipo ITO/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al, para os diferentes patamares de evaporação do  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

Primeiramente, para comparação, fez-se dispositivos do tipo ITO/Alq<sub>3</sub>/Al para ver quais são as características do Alq<sub>3</sub> sem o  $\text{Cs}_2\text{O}$  agindo. A Figura 5.7 mostra um gráfico característico do dispositivo onde não foi utilizada a camada do óxido de césio. Através desse gráfico podemos perceber que a ordem de corrente é de nA, além de se mostrar muito instável.



*Figura 5.7 – Gráfico IxV característico de um dispositivo ITO/Alq<sub>3</sub>/Al*

A Figura 5.8 mostra um gráfico IxV para o dispositivo onde utilizou-se os dois patamares de evaporação do  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Dessa forma espera-se que não haja diferença entre os dois patamares de evaporação do carbonato de cério. Pode-se ver que a corrente no dispositivo é da ordem de nA, a mesma do que quando usamos apenas  $\text{Alq}_3$ . A instabilidade na corrente diminui de forma significativa. Porém a baixa corrente mostra que a injeção não está sendo melhorada quando se usa os dois patamares de evaporação do  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .



*Figura 5.8 – Gráfico IxV característico de um dispositivo ITO/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al para os dois patamares de evaporação.*

A Figura 5.9 apresenta um gráfico IxV para o dispositivo onde utilizou-se apenas o primeiro patamar de evaporação do Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Pode-se ver que a corrente no dispositivo é da ordem de mA. Isso mostra que a injeção, usando-se apenas esse primeiro patamar, é muito mais eficiente do que quando usa-se os dois patamares de evaporação do Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Porém a instabilidade da corrente continua presente.

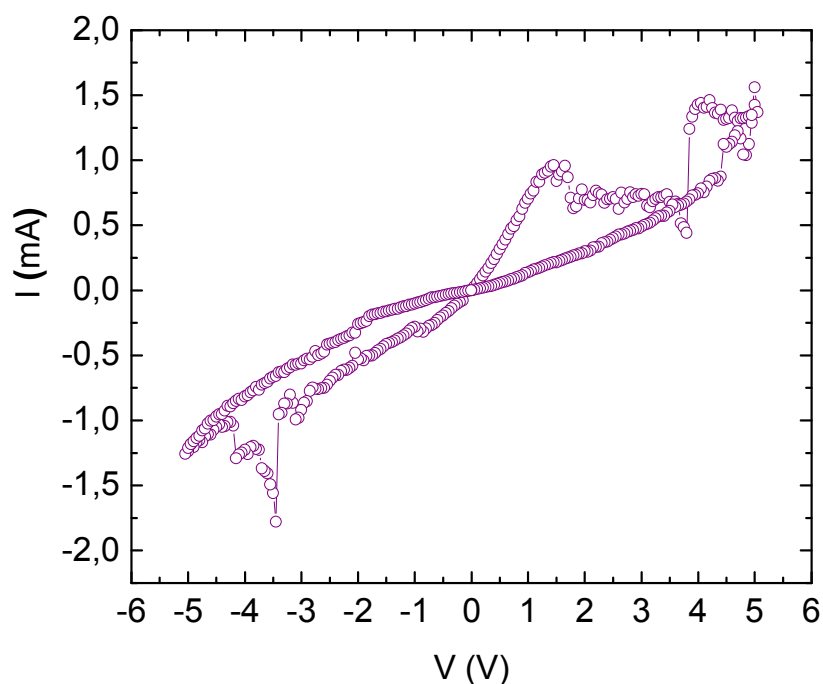


Figura 5.9 – Gráfico  $I \times V$  característico de um dispositivo ITO/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al para o primeiro patamar de evaporação do Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

A Figura 5.10 mostra o gráfico  $I \times V$  característico para o dispositivo onde usou-se apenas o segundo patamar de evaporação do Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A corrente elétrica quando se usa apenas esse segundo patamar de evaporação do carbonato de cério diminui drasticamente, chegando a poucos nA. Isso mostra que durante o segundo patamar de evaporação os sub-óxidos depositados fazem com que a injeção de elétrons do Al para o Alq<sub>3</sub> seja dificultada.

Isso quer dizer que ao usarmos esse segundo patamar de evaporação em um dispositivo, este não funcionará devido a barreira de injeção que esses sub-óxidos produzem.

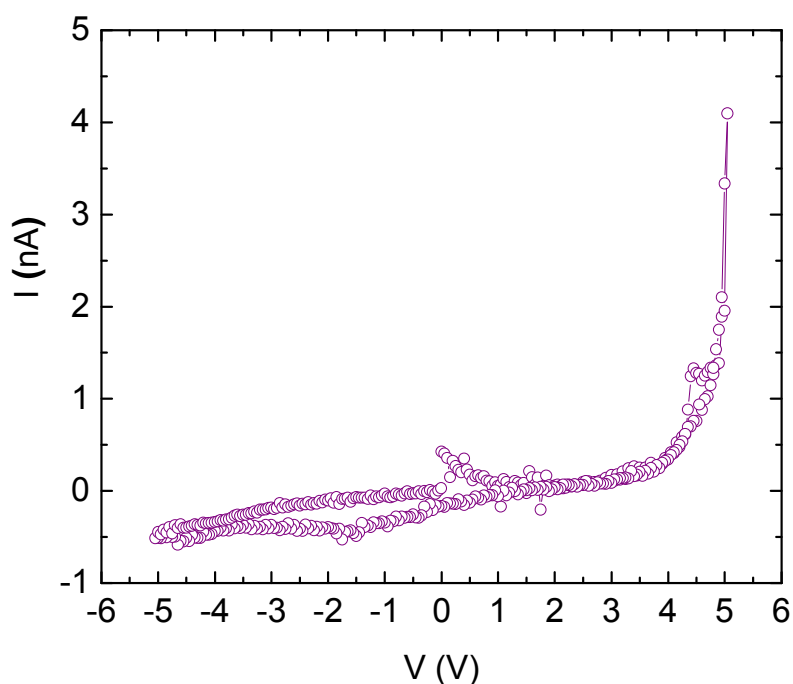


Figura 5.10 – Gráfico  $I \times V$  característico de um dispositivo ITO/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al para o segundo patamar de evaporação do Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Através desses resultados percebe-se que, para a confecção dos dispositivos, deve-se usar o primeiro patamar de evaporação do Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pois assim a injeção de elétrons do Al para o Alq<sub>3</sub> é facilitada. Dessa forma, a corrente nas junções que utilizam o Alq<sub>3</sub>, ou seja, o emissor será maior.

## 5.4 – Caracterização Elétrica

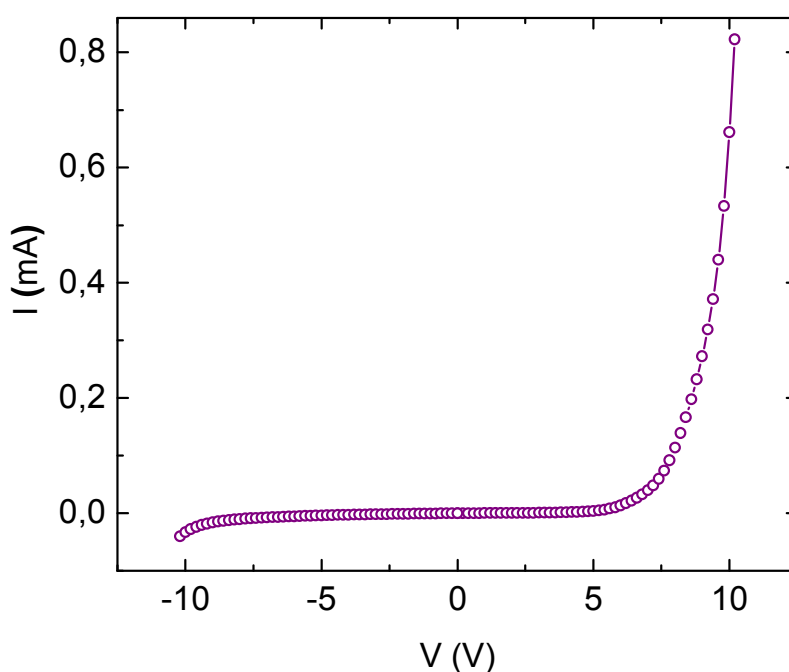
### 5.4.1 – Medidas de Corrente *versus* Tensão das junções

As medidas de corrente *versus* tensão foram realizadas em todas as junções do transistor, ou seja, base-coletor, base-emissor e também para as junções de



coletor-emissor. Para um bom funcionamento do transistor, espera-se que essas junções possuam caráter retificador, ou seja, que permitam idealmente a passagem de corrente em apenas um sentido.

Na Figura 5.11 é mostrado o gráfico de  $I \times V$  da junção de base-coletor, onde o PBT está sendo polarizado. Para esta junção a injeção de buracos do PBT para dentro do PEDOT:PSS é mais favorável do que a injeção de buracos do PEDOT:PSS para dentro do PBT. Nessa junção vemos um aumento significativo da corrente no intervalo de 6 a 10 V, que chega até o valor de 0,8 mA.



*Figura 5.11 – Medida a dois terminais da junção de base-coletor de um dispositivo Au/PBT/PEDOT:PSS/Al, onde o PBT está polarizado.*

A Figura 5.12 mostra o gráfico de  $I \times V$  da junção de base-emissor, onde o PEDOT:PSS (base) está sendo polarizada. Para esta junção a injeção de buracos do PEDOT:PSS para o  $Alq_3$  (ou injeção de elétrons do  $Alq_3$  para dentro do PEDOT:PSS) é mais favorável do que do que a injeção de elétrons do PEDOT:PSS para dentro do  $Alq_3$  (ou injeção de buracos do  $Alq_3$  para o PEDOT:PSS). Podemos ver um aumento significativo na intensidade de corrente no intervalo de 7,5 a 10 V, que esta chega a um valor de aproximadamente 0,5 mA.

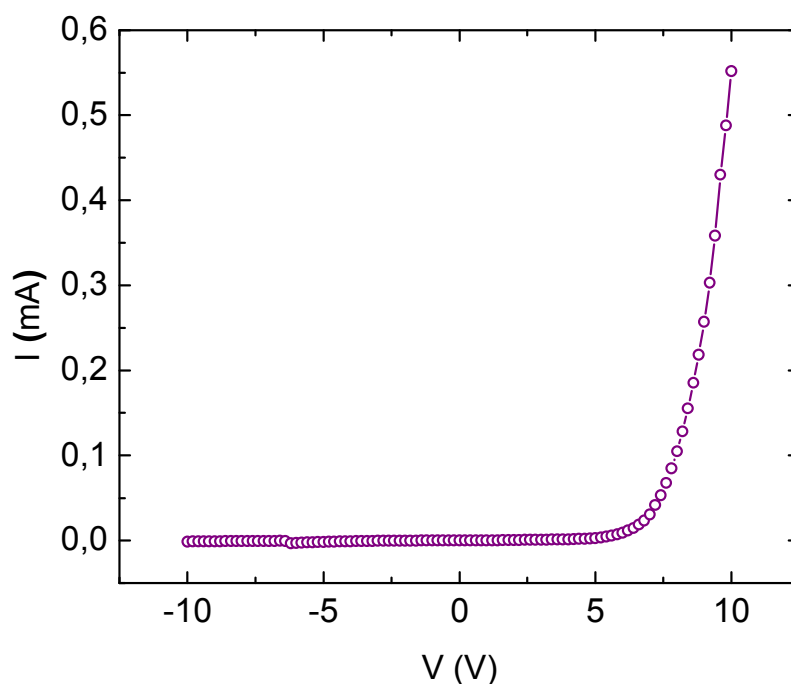


Figura 5.12 – Medida a dois terminais da junção base-emissor de um dispositivo Al/PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al, onde o PEDOT:PSS está sendo polarizado.

Observa-se que a intensidade de corrente para esta junção entre PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub> é menor, quando comparada com a intensidade de corrente para a junção de base/coletor (PBT/PEDOT:PSS). Isto indica que a injeção de buracos do PEDOT:PSS não é tão eficiente. Além de que essa baixa eficiência pode ser devida a existência da recombinação elétron/buraco na interface entre Alq<sub>3</sub> e PEDOT:PSS.

Na Figura 5.13 é mostrado o gráfico de IxV da junção de coletor-emissor, ou seja, essa curva representa a corrente existente entre PBT e Alq<sub>3</sub>. Através dessa curva pode-se ver que a injeção de buracos do PBT (que atravessam a base) para o Alq<sub>3</sub> é mais eficiente do que a injeção de elétrons do PBT para o Alq<sub>3</sub>, isso também ocorre para a injeção de elétrons do Alq<sub>3</sub> para o PBT ser mais facilitada do que a injeção de buracos. Uma vez que o PBT é um material tipo p e o Alq<sub>3</sub> é um material tipo n.

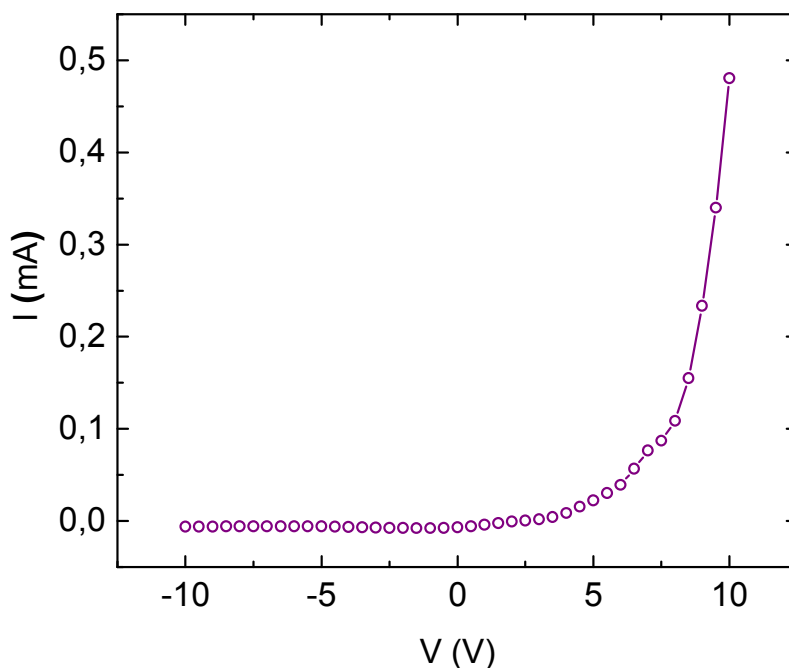


Figura 5.13 – Medida a dois terminais das junções coletor/emissor de um dispositivo Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al, onde o PBT está sendo polarizado.

Essa boa característica retificadora das junções é um fator importante para o bom funcionamento dos transistores.

## 5.4.2 – Medidas a três terminais com o transistor operando em modo Emissor Comum.

Para essas medidas varia-se a tensão entre coletor e emissor e aplicam-se diferentes correntes entre base e emissor de forma que se pode controlar a corrente que chega ao coletor. A curva característica é, então, dada por  $I_C$  versus  $V_{EC}$ , para diferentes  $I_{BE}$ .

A Figura 5.14 mostra curvas características do transistor operando em modo emissor comum, para o dispositivo do tipo Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al. A

corrente de base-emissor foi variada de 0 até 3,5  $\mu\text{A}$ . Para uma corrente de base-emissor igual a 0 a intensidade de corrente de coletor é pequena (de 0,7  $\mu\text{A}$ ), o que mostra que o dispositivo está em seu estado desligado. Esse estado desligado se mantém até aproximadamente 4,5 V onde a intensidade de corrente de coletor começa a aumentar. Logo entende-se que em 4,5 V elétrons começam a fluir do emissor ( $\text{Alq}_3$ ) para o coletor (PBT), e o dispositivo entra em seu estado ligado.

A partir do momento que se começa a aplicar diferentes correntes na base (no caso começa-se a polarizar a base positivamente), o campo elétrico local aumenta o que faz com que os elétrons do emissor sejam mais atraídos. Como consequência, há um aumento da corrente de coletor. A corrente de base-emissor foi aumentando em intervalos de 0,7  $\mu\text{A}$ , para este dispositivo.

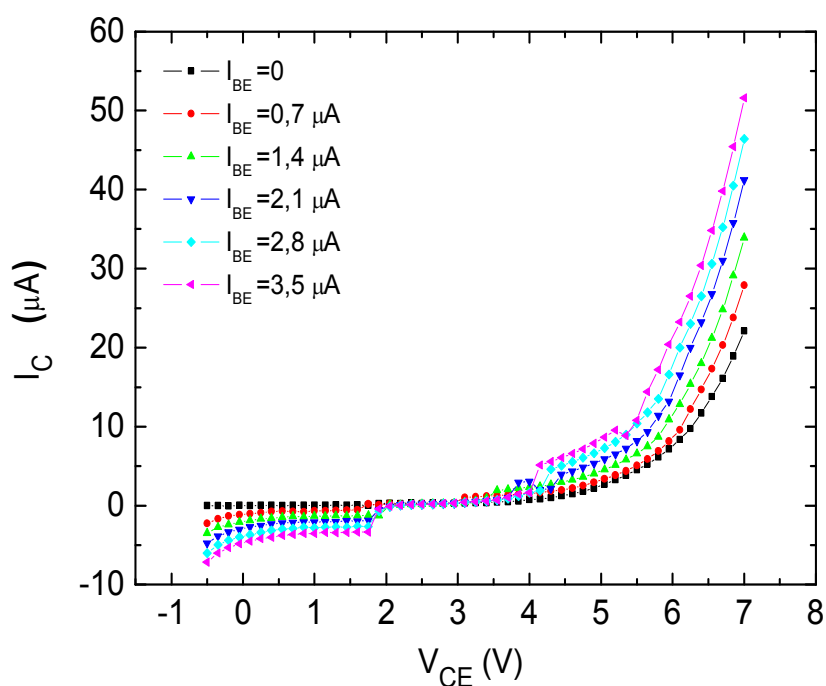


Figura 5.14 – Curva característica de um transistor operando no modo de emissor-comum para um dispositivo do tipo  $\text{Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq}_3/\text{Cs}_2\text{O/Al}$ .

Um dos fatores importantes de caracterização e operação dos transistores é o ganho de corrente no modo emissor comum. Para os dispositivos em questão esse ganho de corrente foi calculado em três  $V_{\text{CE}}$  diferentes, 5 V, 6 V e 7 V.

O conhecimento de diferentes ganhos de corrente se faz necessário porque, uma vez que o dispositivo está funcionando na região de polarização direta, onde a curva aumenta exponencialmente à medida que se aumenta a tensão de coletor, são obtidas diferentes valores de ganho de corrente para diferentes tensões de coletor.

A Figura 5.15 mostra o gráfico de  $I_C$  versus  $I_B$ , onde são apresentados os ganhos de corrente para diferentes tensões de coletor. Para uma tensão de coletor de 5 V, o ganho de corrente medido é de 1. Esse ganho aumenta à medida que a tensão no coletor aumenta. Para 6 V obteve-se um ganho de corrente de 5. O ganho de corrente máxima observada para esse dispositivo foi de 7 a uma tensão de 7 V no coletor. Ganhos de corrente maiores, ao se aplicar maiores tensões nos dispositivos, já foram obtidos, porém não de forma totalmente reprodutível.

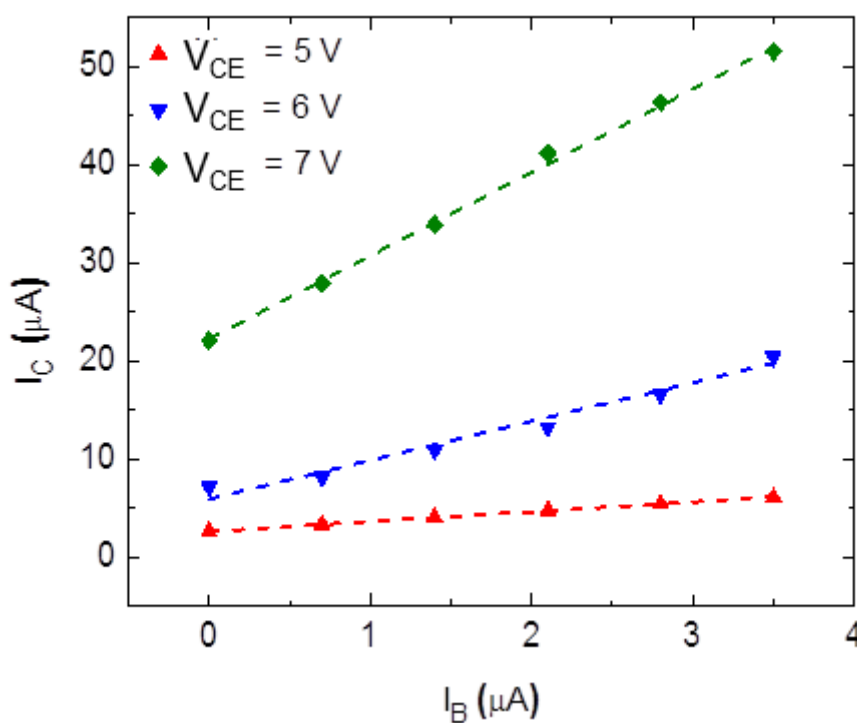


Figura 5.15 – Gráfico de corrente de coletor versus corrente de base para o dispositivo Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al.

Esse ganho de corrente é obtido a partir da equação (9) da seção 2.2.2, ou ainda pode-se verificar que o ganho pode ser obtido através do triangulo formado

pelas linhas apresentadas no gráfico. A Figura 5.16 mostra como esse triângulo é formado:

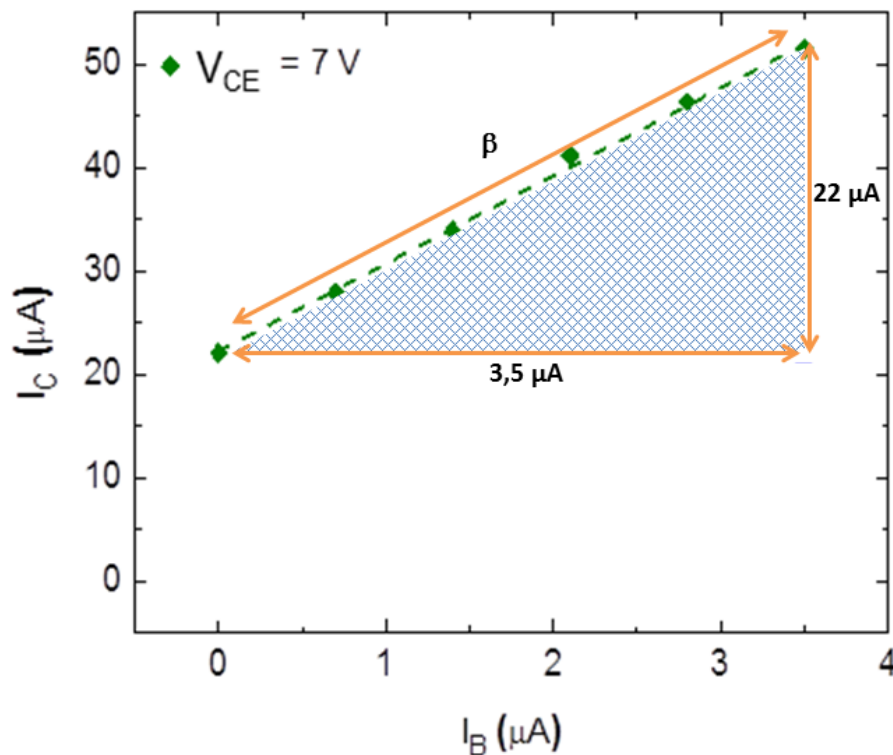


Figura 5. 16 - Gráfico de corrente de coletor versus corrente de base para o dispositivo  $Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq_3/Cs_2O/Al$  que mostra como calcula-se a ganho de corrente.

Como o ganho é definido pela equação:

$$\beta = \left. \frac{I_C}{I_B} \right|_{V_{CE}}$$

Para o  $V_{CE}$  de 7 V, a corrente de  $I_C$  é de aproximadamente 22  $\mu A$  e a corrente de  $I_B$  é de 3,5  $\mu A$ . Dessa forma, efetuando-se a divisão, tem-se um ganho de corrente no modo emissor-comum de 7.

### 5.4.3 – Características de Transporte dos transistores operando em modo emissor comum.

A análise das características de transporte do transistor foi realizada usando-se diferentes modelos de transporte já discutidos anteriormente. Tentou-se verificar se a corrente era limitada por carga espacial, injeção termiônica ou injeção por tunelamento.

Não foi possível encontrar correntes limitadas por carga espacial, nem correntes limitadas por injeção termiônica. Tentou-se então fazer os ajustes necessários para verificar se a corrente é limitada por tunelamento, ou seja, foi efetuado um gráfico de  $\ln I/V^2$  versus  $1/V$ . Nesse tipo de gráfico é esperado que as curvas tenham um comportamento linear para altas tensões, o que foi observado.

Dessa forma, os ajustes realizados indicam que a característica de transporte de carga nesses dispositivos é dada pela injeção por tunelamento. Através desse gráfico, Figura 5.17, podemos ver que, acima de aproximadamente 6 V, ou seja abaixo de  $0,18 V^{-1}$ , as curvas de coletor apresentam um comportamento linear. As linhas tracejadas indicam os ajustes, ou seja, o ajuste é obtido a partir da equação (1) [7]:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{P_1}{V} + \ln\left(\frac{P_2}{V}\right) - \ln\left[\text{sen}\left(\frac{P_3}{V}\right)\right] \quad (1)$$

A Figura 5.17 mostra o gráfico de Fowler-Nordheim para as curvas de saída do transistor operando em modo emissor-comum.

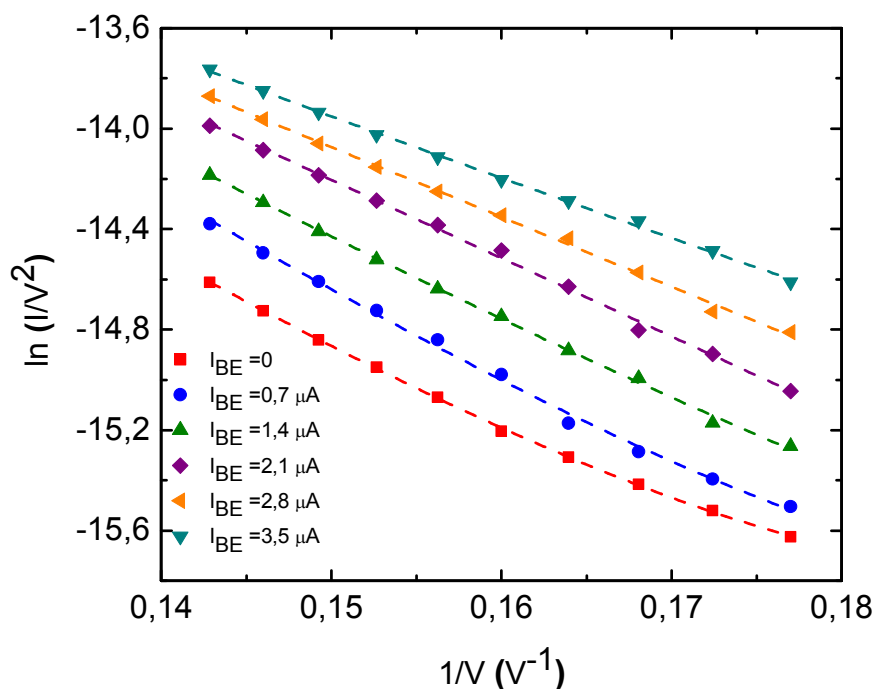


Figura 5.17 – Gráfico de Fowler-Nordheim para as curvas de coletor do transistor na estrutura Au/PBT/PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al.

Através desses ajustes podemos calcular de forma simplificada a altura de barreira, como já discutido anteriormente, utilizando a equação [7]:

$$\varphi = \frac{3}{2} \pi k_B T \left( \frac{P1}{P3} \right) \quad (2)$$

A altura de barreira de tunelamento para os dispositivos operando em modo emissor comum foi de 0,4 eV, para todas as curvas, isso mostra que a altura de barreira não está sendo alterada quando aplica-se diferentes tensões entre base-emissor, ou seja, durante o funcionamento do transistor.

Numa tentativa de entender em qual interface ocorre o tunelamento foi realizado um estudo separado de cada interface metal/semicondutor orgânico. O dispositivo possui três interfaces metal/semicondutor orgânico, sendo um entre Alq<sub>3</sub>/Al (emissor), um entre PEDOT:PSS/Al (base) e outro entre PBT/Au (coletor).

O tunelamento já é observado quando a base não está sendo polarizada, o que mostra que esse processo não é devido à interface PEDOT:PSS/Al. Logo, as



outras interfaces onde podem estar ocorrendo o tunelamento são entre  $Al/Cs_2O/Alq_3$  ou  $PBT/Au$ .

Para se verificar se ocorre o tunelamento nessas interfaces, foram feitos dispositivos do tipo  $Al/Cs_2O/Alq_3/ITO$  e  $Au/PBT/Au$ . A Figura 5.18 mostra a curva  $I \times V$  do dispositivos  $Au/PBT/Au$ . Porém nenhuma evidência do processo de tunelamento foi encontrada nestes dispositivos, uma vez que obtemos um comportamento ôhmico para estes dispositivos.

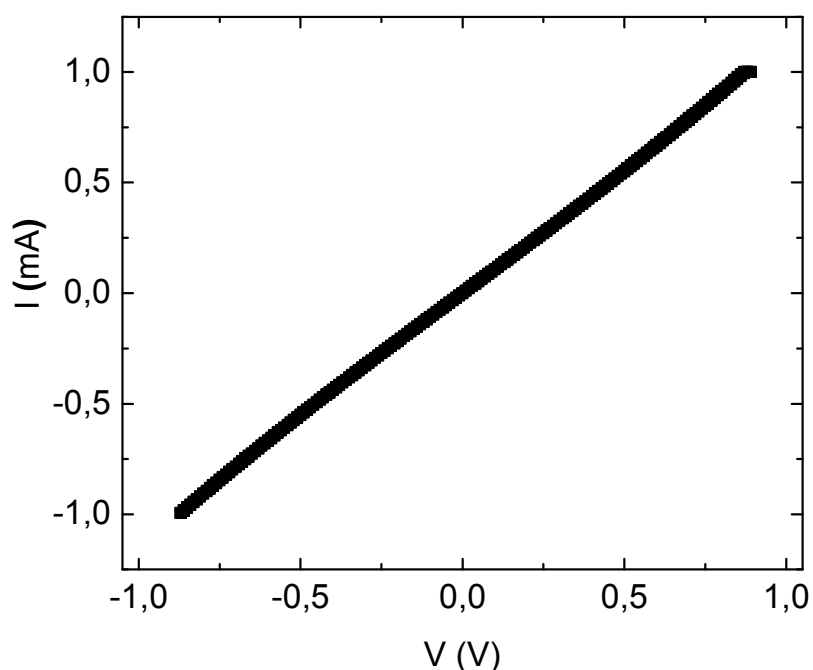


Figura 5.18 – Gráficos de  $I \times V$  de dispositivos do tipo  $Au/PBT/Au$

A curva de  $I \times V$  do dispositivo  $Al/Cs_2O/Alq_3/ITO$  pode ser vista na Figura 5.9.

Dessa forma, o tunelamento pode estar acontecendo quando o PEDOT:PSS é introduzido ao dispositivo, uma vez que essa camada atua como um metal. Assim foram realizadas medidas de  $I \times V$  de dispositivos do tipo  $Al/PEDOT:PSS/Alq_3/Cs_2O/Al$ , ou seja, entre base e emissor, onde encontrou-se a corrente dependente de tunelamento, como pode ser visto na Figura 5.19, pois acima de 3,5 V, ou seja  $0,28 V^{-1}$  pode-se ver um comportamento linear das curvas.

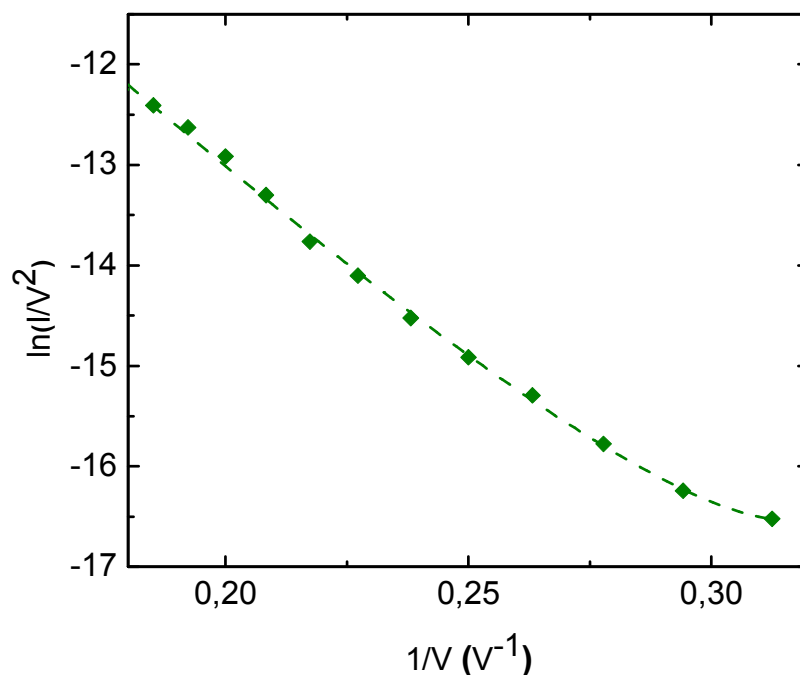


Figura 5.19 – Gráfico de Fowler-Nordheim para dispositivos do tipo  $Al/PEDOT:PSS/Alq_3/Cs_2O/Al$

Isso é uma indicação de que a barreira para o tunelamento em vez de ser formada entre uma interface metal/semicondutor orgânico é formada em uma interface semicondutor orgânico/semicondutor orgânico. A altura de barreira de tunelamento calculada para esta junção também é de 0,4 eV. Essa é uma forte evidência de que a barreira de potencial realmente é formada entre o PEDOT:PSS e o  $Alq_3$ .

Esse tunelamento pode ser explicado considerando-se que existe uma recombinação de pares elétrons/buracos no  $Alq_3$ , entre os elétrons ohmicamente injetados do  $Cs_2O$  para dentro do  $Alq_3$  e os buracos vindos do PEDOT:PSS. Esses elétrons se acumulam perto do PEDOT:PSS devido à barreira de energia ser grande nessa interface. Essa corrente de recombinação deve resultar em emissão de luz. Porém, a geometria do dispositivo, com contatos metálicos opacos, não favorece a observação dessa luz. Entretanto uma emissão de luz, lateralmente pelo contato, pode ser vista quando a tensão de  $V_{BC}$  é aumentada até aproximadamente 20 V.

---

A partir do diagrama de energia, pode-se ver que a barreira de potencial para a injeção de buracos na interface PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub> é de 0,5 eV, sendo que foi determinado experimentalmente 0,4 eV, um resultado muito próximo do esperado, sem levar em consideração possíveis efeitos de polarização da interface.

## 6 – Conclusões

Através dos resultados experimentais discutidos pode-se perceber que as técnicas utilizadas para a construção do transistor análogo a estrutura semiconductor tipo n / metal / semiconductor tipo p foram apropriadas, uma vez que essas técnicas não necessitam de muito tempo de preparo além de serem simples e baratas.

As medidas para caracterização dos materiais, como o UV-VIS e a voltametria cíclica, mostraram que os níveis de energia dos materiais podem ser determinados de forma simples e direta, sendo os níveis de energia determinados do PBT de 5,3 eV para o HOMO e de 3,3 eV para o LUMO.

A característica de IxV dos dispositivos de ITO/Alq<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>O/Al mostrou que, durante decomposição térmica do carbonato de cério, onde ele mostra dois patamares de evaporação, deve-se utilizar apenas o primeiro patamar, pois este representa a evaporação do Cs<sub>2</sub>O, e, então, a injeção do Al para o Alq<sub>3</sub> é mais eficiente.

As medidas de IxV mostraram que através dessas técnicas simples de deposição, como por exemplo *spin-coating* e evaporação, podemos obter boas características de retificação, isso para todas as junções.

A caracterização elétrica dos transistores mostrou que é possível obter dispositivos com ganhos de corrente em modo emissor-comum, utilizando-se apenas materiais orgânicos como camadas desses transistores.

A análise mais aprofundada das características de transporte dos dispositivos operando em modo emissor-comum, mostrou que a corrente é limitada por tunelamento e que esse tunelamento está presente em uma interface pseudo-metal/semiconductor orgânico, ou seja, na interface entre PEDOT:PSS e Alq<sub>3</sub>.

---

## 7 – Propostas de Trabalhos Futuros

Algumas sugestões de trabalhos futuros podem ser:

- Otimizar as camadas utilizadas, fazendo-se a variação da espessura das camadas do material orgânico.
  - Mudar a camada de PEDOT:PSS para outro polímero semelhante, no caso a SPAN. Testes preliminares já foram realizados e mostrou-se possível.
  - Fazer medidas com variação de temperatura.
  - Utilizar outros materiais orgânicos como camada de emissor.
  - Realizar medidas aplicando-se um campo magnético, para ver se há a mudança na intensidade de corrente de coletor.
-

## 8 – Anexos

### 8.1 – Trabalhos Apresentados e/ou Publicados durante o período de Mestrado.

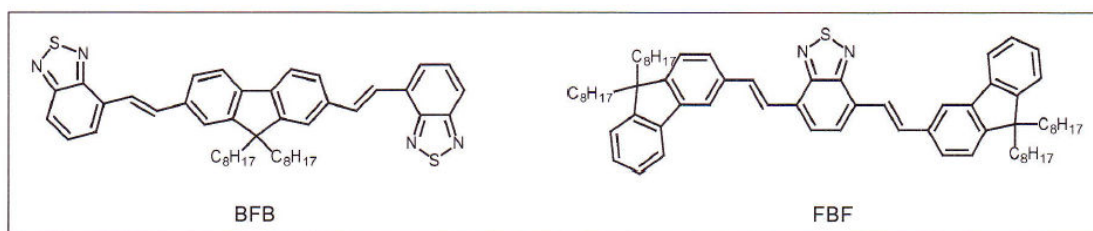
- **Apresentação de Pôster em Congresso:**

– *SURFINT (Progress in Applied Surface, Interface and Thin Films Science), 2012:*

#### Magnetocurrent investigation in fluorene-vinylene-benzothiadiazole Derivatives

**Ana C. B. Tavares**, Rafael Rodrigues, Juliana R. Cordeiro, Rosamaria W. C. Li, Jonas Grube, Ivo A. Hümmelgen and Michelle S. Meruvia.

Due to its potential technological application in spintronics, organic magnetoresistance, or OMAR as it is called, has become a strong field of research. Although there are some models aiming to describe the phenomenon, each proposal is based on a different scenario, and there is a lack of consensus on its origin so far. In this work we report on the magnetocurrent phenomenon investigation in two organic molecules (OM), denominated BFB and FBF, showed in Fig. 1. The electrical and magnetocurrent characteristics of both molecules were studied in thin films deposited from solution by spin coating. It was observed that the films right after deposition crystallized, originating non-continuous layers. To improve the measured current signal we prepared devices in sandwich geometry, which consist of an organic molecule, blended with PMMA, sandwiched between an aluminum top and a gold bottom electrode, Au/OM:PMMA/A1. PMMA was introduced in the solution to improve film homogeneity and coverage. Electrical measurements showed changes in the current up to 7%, after application of a constant external magnetic field of 150 mT at room temperature, and the analysis of the morphological characteristics of the organic thin films suggests that the magnetocurrent in these devices is related to the organization of the films.

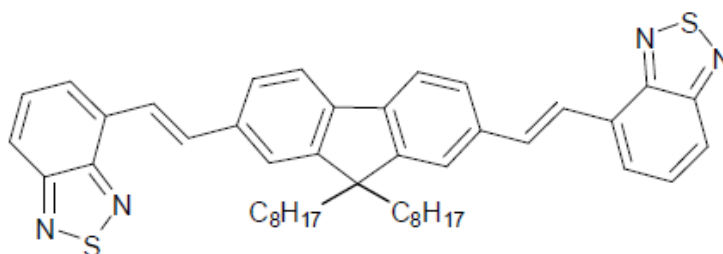


– XI SBPmat (Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais), 2012:

### Magnetic field dependent charge transport in a new fluorene-vinylene-benzothiadiazole derivative

Ana C. B. Tavares, Rafael Rodrigues, Juliana R. Cordeiro, Rosamaria W. C. Li, Jonas Gruber, Ivo A. Hümmelgen and Michelle S. Meruvia

In this work we report on the study of the magnetocurrent characteristic of a newly synthesized organic molecule, 2,7-bis(2-(2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)vinyl)9,9-dioctyl-9H-fluorene (BFB), fig. 1. The electrical characteristic of this molecule was studied through  $I \times V$  measurements in thin films of the molecule blended with PMMA (OM:PMMA), which was introduced to improve film homogeneity. The measurements were performed in devices produced in both geometries, planar and sandwich. In the planar geometry the organic films are deposited by spin coating on top of two gold (Au) electrodes separated by a 20  $\mu\text{m}$  gap leading to an Au/OM:PMMA/Au device. In the sandwich geometry, the films are deposited, also by spin coating from solution, onto gold (Au) electrode and on top of the organic film an aluminium (Al) electrode is deposited by thermal evaporation, which leads to an Au/OM:PMMA/Al device. To evaluate the magnetocurrent characteristic of the molecule, while  $I \times V$  measurements, the devices were alternately submitted to a constant magnetic field of  $\sim 150$  mT at room temperature. The transport characteristic of the films has shown to be magnetic field dependent, independent of the relative directions between the current and the magnetic field, with observed current variations up to 10%, in both geometries.



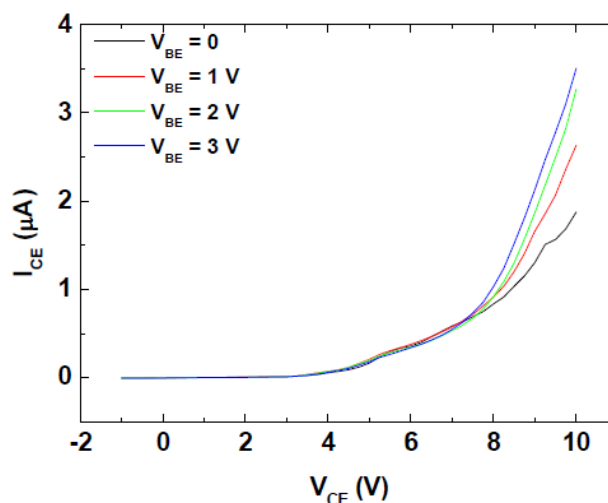
– XII SBPmat (Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais), 2013:

### All organic vertical transistor with current gain

Ana Carolina B. Tavares, José P. M. Serbena, Ivo A. Hümmelgen, Michelle S. Meruvia

The metal-base transistor, or semiconductor-metal-semiconductor transistor (SMS), is a device proposed in 1962 by Atalla and Kahng and Geppert that, as the usual transistors, would be applied for current amplification or modulation. In the last few years, metal base organic transistors have been intensively studied and developed, mainly due to potential advantages such as the flexibility and the low-cost fabrication allowed by organic semiconductors. In the present work, a new all organic vertical

transistor is presented, using polybithiophene (PBT) as collector, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) as base and tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq3) as emitter. The device output characteristic is shown in figure 1, which evidences the modulation of the collector current due to increases in the voltage applied in the base. The calculated common emitter current gain, at collector voltage  $V_{CE} = 9$  V, is about 160.



– I ENFISUL (Encontro de Físicos do Sul), 2013:

### Improvement in the performance of organic field effect transistor by using a poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) layer

Ana C. B. Tavares, Isidro Cruz-Cruz and Ivo A. Hümmelgen.

Organic materials exhibit potential applications due to their interesting properties like low fabrication cost, easy processability and flexibility. One of the most important devices based on organic materials is the Organic Field-Effect Transistor (OFET), which has been intensively studied in the last years. In the present work we show a new strategy to increase the output current of the OFET, keeping at the same time the low voltage operation, which consists in the use of a thin layer of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) deposited by spin-coating. PEDOT:PSS was chosen based on its good properties like high transparency and chemical stability, among others, as reported in the literature. According to our results, the additional PEDOT:PSS layer in the organic field-effect transistors results in changes in the morphology of the semiconductor and partial suppression of charge traps at the insulator/semiconductor interface.



- **Apresentação Oral em Congresso:**

– *IBSA, Meeting on Nanotechnology 2013:*

**All-organic vertical metal-base transistor with current gain**

**Ana C. Tavares**, José P. M. Serbena, Ivo A. Hümmelgen, Michelle S. Meruvia.

**Abstract**

The metal-base transistor, or semiconductor-metal-semiconductor transistor (SMS), is a device proposed in 1962 by Atalla and Kahng and Geppert that would be applied for current amplification or modulation. In the last few years, metal base organic transistors have been intensively studied and developed, mainly due to potential advantages such as the flexibility and the low-cost fabrication. In the present work we report on the development and characterization of an all-organic vertical transistor, consisting of a p-type conjugated polymer, poly(bithiophene), as collector material, a poly(ethylene dioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) layer as base material and a n-type molecule layer, Alq<sub>3</sub>, as emitter material.

- **Artigos Completos Publicados em Periódicos:**

– Artigo publicado na Revista *Journal of Physics D: Applied Physics*:

**Interfacial insertion of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):  
poly(styrenesulfonate) layer between poly(3-hexyl thiophene) semiconductor  
and cross-linked poly(vinyl alcohol) insulator layer in organic field effect  
transistors**

Isidro Cruz-Cruz, **Ana C. B. Tavares**, Marisol Reyes-Reyes,  
Román López-Sandoval and Ivo A. Hümmelgen

**Abstract**

The role of a thin layer of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), inserted between the gate dielectric and the active layer in the poly(3-hexylthiophene)-based transistors was investigated. The devices were fabricated in the bottom gate top-contact geometry by using cross-

linked poly(vinyl alcohol) as dielectric whereas the PEDOT:PSS layer was prepared by using an aged aqueous dispersion with addition of different amounts of dimethyl sulfoxide (DMSO) as secondary dopant. Under these conditions, both a significant reduction in the number of electrically active traps at the interface with the semiconductor and an improvement in the field-effect mobility were obtained, whereas the low power consumption was preserved. The threshold voltage was also displaced by approximately -1 V.

Referência: Cruz-Cruz, I. Tavares, A.C.B., Reyes-Reyes, M. López-Sandoval, R. Hümmelgen, I.A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, (2014) 075102

– *Artigo publicado na Revista Organic Electronics:*

**All-organic vertical transistor in an analogous n-miconductor/metal/p-semiconductor trilayer structure.**

**Ana C. B. Tavares**, José P. M. Serbena, Ivo A. Hümmelgen, Michelle S. Meruvia,

**Abstract**

We report on the development and characterization of an all-organic vertical transistor, consisting of a p-type conjugated polymer, poly(bithiophene), as collector material, a poly(ethylene dioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) layer as base material and a n-type molecule layer, Alq<sub>3</sub>, as emitter material. The transistor is operated under direct bias in the common-emitter mode, being its operation based upon charge recombination of the injected majority carriers at the emitter–base interface. Experimental results have yielded current amplification factors up to 7. We also demonstrate that tunneling controls the transport characteristics of the device.

Referência: Tavares, A.C.B., Serbena, J.P.M., Hümmelgen, I.A., Meruvia, M.S., *Org. Electron.* 15, (2014) 738

## 9 – Referências Bibliográficas

- 
- [1] R. G. Delatorre, Transistor de Base Metálica tipo “p”, Tese de Doutorado, UFSC, 2007.
- [2] L. Rossi, Transistores Híbridos Orgânico-Inorgânico de Base Permeável Preparada Utilizando Microesferas de Poliestireno, *Dissertação de Mestrado*, UFPR 2008.
- [3] M. S. Meruvia, Transistor de Base Metálica e Válvula de Spin Híbrido Orgânico-Inorgânico, *Tese de Doutorado*, UFPR 2004
- [4] C. F. Woellner, Modelo generalizado de corrente limitada por carga espacial e suas aplicações para sistemas orgânicos desordenados, *Tese de Doutorado*, UFPR, 2010
- [5] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (Wiley Interscience, New Jersey, 1981)
- [6] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society*, 119 (1928), 173
- [7] M. Koehler, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, 70 (1997), 3254
- [8] L. De Forest, *U.S. Patent* 879,532.
- [9] J. E. Lilienfeld, *U.S. Patent* 1,745,175
- [10] J. Bardeen, W. H. Brattain, *Physical Review*, 74 (1948), 230
- [11] Y. Chen, I. Schih, *Organic Electronics*, 8 (2007), 655
- [12] M. Xu, M. Nakamura, K. Kudo, *Thin Solid Films*, 516 (2008), 2776
- [13] W. J. Silva, Transistores Híbridos com Base Pseudo-Metálica Quimicamente Depositada, *Tese de Doutorado*, UFPR 2009
- [14] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1956/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/)

- 
- [15] K. K. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices* (Wiley Interscience, New York, 2002).
- [16] M. Atalla, R. W. Soshea, *Solid State Electronics*, 6 (1963), 245
- [17] J. L. Moll, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 10 (1963), 299
- [18] J. Lindmayer, *Proceedings IEEE*, 52 (1964), 1751
- [19] T. K. Chan, F. Fang, A. Markwitz, T. Osipowicz, *Applied Physics Letters*, 101, (2012) 081602
- [20] J. A. Roth, C. L. Anderson, *Applied Physics Letters*, 31 (1977), 689
- [21] J. R. Arthur, *Surface Science*, 500 (2002), 189
- [22] K. F. Seidel, Análise do Transporte de Portadores de carga em transistores de efeito de campo em arquitetura planar, *Tese de Doutorado*, UFPR 2011.
- [23] J. P. M. Serbena, Caracterização Elétrica de Transistores Híbridos Orgânico-Inorgânico Utilizando Derivados de Indenofluorenos como Emissor, *Tese de Doutorado*, UFPR 2009
- [24] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Advanced Functional Materials*, 16 (2006), 459
- [25] L. Rossi, Transistores Orgânicos de Efeito de Campo em Arquitetura Vertical, *Tese de Doutorado*, UFPR, 2013
- [26] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Applied Physics Letters*, 51 (1987), 913
- [27] N. Liu, M. M. Shi, Y. Z. Li, Y. W. Shi, G. Z. Ran, G. G. Qin, M. Wang, H. Z. Chen, *Journal of Luminescence*, 131 (2011), 199
- [28] K. A. Knauer, E. Najafabadi, W. Haske, M. P. Gaj, K.I C. Davis, C. Fuentes-Hernandez, U. Carrasco, B. Kippelen, *Organic Electronics*, 14 (2013), 2418
- [29] J. Kang, Y. Kang, S. Jung, M. Song, D. Kim, C. S. Kim, S. H. Kim, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 103 (2012), 76
-

- 
- [30] C. Powell, Y. Lawryshyn, T. Bender, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 107 (2012), 236
- [31] S. Song, J. Jang, Y. Ji, S. Park, T. Kim, Y. Song, M. Yoon, H. C. Ko, G. Jung, T. Lee, *Organic Electronics*, 14 (2013), 2087
- [32] L. Wang, Y. Li, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 62 (2013), 495
- [33] J. Shi, L. Xub, Y. Li, M. Jiaa, Y. Kanc, H.Wanga, *Organic Electronics*, 14 (2013), 934
- [34] S. Imai, H. Yanagi, S. Hotta, *Organic Electronics*, 14 (2013), 80
- [35] Z. R. Wang, J. Z. Xin, X.C. Ren, X. L. Wang, C. W. Leung, S.Q. Shi, A. Ruotolo, P. K. L. Chan, *Organic Electronics*, 13 (2012), 1223
- [36] D. Ji, L. Jiang, X. Cai, H. Dong, Q. Meng, G. Tian, D. Wu, J. Li, W. Hu, *Organic Electronics*, 14 (2013), 2528
- [37] 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
- [38] R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler, *Polymer*, 28 (1987), 574
- [39] F. Garnier, G. Horowitz, *Synthetic Metals*, 18 (1987), 693
- [40] Y. Yang, A. J. Heeger, *Nature*, 372 (1994), 344
- [41] J. McElvain, M. Keshavarz, H. Wang, F. Wudl, A. J. Heeger, *Journal of Applied Physics*, 81 (1997), 6468
- [42] K. Kudo, D.X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka, *Synthetic Metals*, 111–112 (2000), 11
-

- 
- [43] K. Kudo, S. Tanaka, M. Iizuka, M. Nakamura, *Thin Solid Films*, 438-439 (2003), 330
- [44] M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Applied Physics Letters*, 84 (2004), 3978
- [45] M. S. Meruvia, M. L. Munford, I. A. Hümmelgen, A. S. da Rocha, M. L. Sartorelli, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, M. Bonfim, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005), 026102
- [46] M. S. Meruvia, A. R. V. Benvenho, I. A. Hümmelgen, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 263504
- [47] C. Feng, M. Yi, S. Yu, D. Ma, C. Feng, T. Zhang, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Applied Physics Letters*, 88 (2006), 203501
- [48] J. P. M. Serbena, I. A. Hümmelgen, T. Hadizad, Z. Y. Wang, *Small*, 2 (2006), 372
- [49] M. Yi, S. Yu, C. Feng, T. Zhang, D. Ma, M. S. Meruvia, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, 8 (2007), 311
- [50] M. Yi, J. Huang, D. Ma, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, 9 (2008), 539
- [51] W. J. da Silva, I. A. Hümmelgen, R. M. Q. Mello, D. Ma, *Applied Physics Letters*, 93 (2008), 053301
- [52] J. P. M. Serbena, J. Y. Huang, D. Ma, Z. Y. Wang, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics*, 10 (2009), 357
- [53] M. Yi, X. Xia, T. Yang, Y. Liu, L. Xie, X. Zhou, W. Huang, *Applied Physics Letter*, 98 (2011), 073309
- [54] M. F. Ahmed, K. F. Seidel, C. F. N. Marchiori, R. M. Q. Mello, M. Koehler, I. A. Hümmelgen, *Journal of Applied Physics*, 112 (2012), 074509
-

- 
- [55] E. L. Leguenza, R. L. Patyk, R. M. Q. Melo, L. Micaroni, M. Koehler, I. A. Hummelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007), 577
- [56] D. C. da Silva, Síntese Eletroquímica de Filmes Finos de Polímeros e Derivados para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos, *Dissertação de Mestrado*, UFPR, 2012.
- [57] B. Krische, M. Zagorska, *Synthetic Metals*, 33 (1989), 257
- [58] E. Nasybulina, J. Feinsteina, M. Cox, I. Kymissis, K. Levona, *Polymer* 52 (2011), 3627
- [59] I. C. Cruz, Mecanismos de Conduccion Eléctrica em Películas Delgadas de PEDOT:PSS, *Tese de Doutorado*, SLP, 2011.
- [60] T. Nagata, S. Oh, T. Chikyow, Y. Wakayama, *Organic Electronics*, 12 (2011), 279
- [61] J. Huang, Z. Xu, Y. Yang, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007), 1966
- [62] J. S. Yang, D. C. Choo, T. W. Kim, Y. Y. Jin, J. H. Seo, Y. K. Kim, *Thin Solid Films*, 518 (2010), 6149
- [63]<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=441902&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F441902%3Fflang%3Dpt>
- [64] T. R. Briere, A. H. Sommer, *Journal of Applied Physics*, 48 (1977), 3547
- [65] A. Zawadzka, P. Plóciennik, J. Strzelecki, Z. Łukasiak, B. Sahraoui, *Optical Materials*, 36 (2013), 91
- [66] C. A. Goss, D. H. Charych, M. Majd, *Analytical Chemistry*, 63 (1991), 85
-

- 
- [67] L. Micaroni, F. C. Nart, I. A. Hümmelgen, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7 (2002), 55
- [68] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Chemical Physics Letters*, 249 (1996) 433
- [69] A. B. Djuricic, C. Y. Kwong, W. L. Guo, T. W. Lau, E. H. Li, Z. T. Liu, H. S. Kwok, L. S. M. Lam, W. K. Chan, *Thin Solid Films*, 416 (2002) 233
- [70] I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, 1994)