

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCOS CESAR RAMONI

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE TINTA CONDUTIVA EM
SOLUÇÃO AQUOSA A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DO FLUORPOLÍMERO
PSIF-DBT

CURITIBA

2018

MARCOS CESAR RAMONI

PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE TINTA CONDUTIVA EM
SOLUÇÃO AQUOSA A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DO FLUORPOLÍMERO
PSIF-DBT

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman

CURITIBA

2018

R175p

Ramoni, Marcos César

Produção, caracterização e aplicações de tinta condutiva em solução aquosa a partir de nanopartículas do fluorpolímero psif-dbt/ Marcos César Ramoni. – Curitiba, 2018.

154 p. : il. [algumas color.]; tabs. : 30 cm.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutorado em Física

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman

I. Nanopartículas. I. Roman, Lucimara Stolz. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 620.5

Elaborada por Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MARCOS CESAR RAMONI** intitulada: "**Produção, Caracterização e Aplicações de tinta Condutiva em Solução Aquosa a partir de Nanopartículas do Fluorpolímero PSIF-DBT**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 20 de Fevereiro de 2018.

LUCIMARA STOLZ ROMAN
Presidente da Banca Examinadora

MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA
Avaliador Externo

JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA
Avaliador Interno

MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA
Avaliador Externo

CARLOS EDUARDO CAVA
Avaliador Externo

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Lucimara S. Roman, pela orientação, dedicação, confiança e paciência durante toda a minha formação acadêmica;

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro e Drª Caroline F. Matos e Prof. Dr. Ismael L. Graff, membros da Banca da 1ª etapa de qualificação;

As professoras Drª Neide K. Kuromoto, Drª Marcella M. de Oliveira, Profª Drª Maria Luiza Rocco, e aos professores Dr. Emilson R. Viana Junior e Dr. Marlus Koehler, Dr. Carlos Eduardo Cava, Dr. José Pedro Mansueto Serbena, membros das bancas de pré-defesa e de defesa;

Ao Prof. Dr. Marlio J. do C. Bonfim, do LAMMI/UFPR, pela cessão do Analisador de Parâmetros Semicondutores na primeira etapa do trabalho;

Ao Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek, Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire, Prof. Dr. José Varalda, Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte, professores das disciplinas obrigatórias e optativas;

Ao Prof. Dr. Dante H. Mosca Jr pela cessão do laboratório de Magnetometria;

Ao Prof. Dr. Ronny, do Dep. de Química da UFPR, pelo uso do EPR.

Ao Prof. Dr. Aldo Zarbin, pelo uso do laboratório na síntese das nanopartículas,

Ao Centro de Microscopia da UFPR, em especial ao Érico, pelas medidas de TEM e MEV/EDS, e Raman;

Ao laboratório Lorxi, em especial ao Daniel e ao Prof. Dr. Guinther Kellerman pelas medidas XRD e SAXS;

A Profª Drª Maria Luiza Rocco, do IQ/UFRJ pelas medidas de XPS, UPS e NEXAFS;

Aos amigos e amigas do DINE, em especial ao Luiz Mariano, a Maiara e a Luana, sem vocês nada teria sido feito.

Aos professores dos Lab. B.

Aos colegas de trabalho, em especial ao Osvaldo.

À CAPES/CNPq pelos subsídios.

Para Eriqone

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – APLICAÇÕES COMERCIAIS DE DISPOSITIVOS E EQUIPAMENTOS ELETRÔNICOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS	18
FIGURA 2 – FLUORPOLÍMEROS UTILIZADOS COMO CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS: F8T2 EM (A), F8BT EM (B) E LAPPS 43 EM (C)	25
FIGURA 3 – PSIF-DTBT $\{(C_{38}H_{42}N_2S_5SI)_N\}$	26
FIGURA 4 – ROTOR-ESTATOR UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	32
FIGURA 5 – MIXER ESTÁTICO UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	32
FIGURA 6 – HOMOGEINIZADOR DE ALTA PRESSÃO UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	33
FIGURA 7 – ULTRA SONICADOR UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	34
FIGURA 8 – ETAPAS DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS EM MEIO AQUOSO PELA TÉCNICA DE MINI EMULSÃO: (1) MISTURA DA FASE ÁGUA E SURFACTANTE E DA FASE DO POLÍMERO EM SOLVENTE ORGÂNICO É SUBMETIDA À AGITAÇÃO MAGNÉTICA, (2) ATRAVÉS DA ULTRA SONICAÇÃO OBTÉM-SE NANOPARTÍCULAS DISPERSAS, (3) EVAPORA-SE O SOLVENTE ORGÂNICO DA SOLUÇÃO DISPERSA E (4) DIÁLISE POR ULTRACENTRIFUGAÇÃO PARA REMOÇÃO DO SURFACTANTE EM EXCESSO.....	41
FIGURA 9 – TUBO PARA DIÁLISE CONTENDO DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS QUE PASSARAM PELO CICLO COMPLETO DE PRODUÇÃO POR MINI EMULSÃO	42
FIGURA 10 – ANALISADOR DE PARÂMETROS SEMICONDUTORES B1500A DA KEYSIGHT TECHNOLOGIES.....	47
FIGURA 11 – RESULTADO FINAL PARA UM SUBSTRATO CONTENDO CINCO DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS EM GEOMETRIA DE CÉLULA SOLAR.....	49

FIGURA 12 – MICROFIBRA DE 7 MM COLADA SOBRE O SUBSTRATO DE VIDRO.....	50
FIGURA 13 – CONTATOS EM ALUMÍNIO COM 2 MM DE LARGURA EVAPORADOS SOBRE O SUBSTRATO COM O SOMBREAMENTO DO CANAL. ESTES DISPOSITIVOS TEM CANAIS DE 7 μ M. O CONJUNTO DE CONTATOS FORMA UMA SÉRIE DE 6 DISPOSITIVOS.....	51
FIGURA 14 – LÂMINA COM 6 DISPOSITIVOS DE CANAL 50 μ M FABRICADOS POR FOTOLITOGRAFIA. O SUBSTRATO É VIDRO DE LAMINAS HISTOLÓGICAS E OS CONTATOS DE ALUMÍNIO TEM LARGURA DE 2 MM DEPOSITADOS POR EVAPORAÇÃO	52
FIGURA 15 – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TRANSISTORES POR FOTOLITOGRAFIA	53
FIGURA 16 – DISPOSITIVO DE 100 μ M DE CANAL COM OS FIOS CONDUTORES COLADOS NOS TERMINAIS DE FONTE, DRENO E GATE. DISPOSITIVO PRONTO PARA OS TESTES ELÉTRICOS.....	55
FIGURA 17 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT, OU PEDT55	56
FIGURA 18 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PEDOT:PSS.....	57
FIGURA 19 – ESTRUTURA DO CYTOP™ EM (A) E A ESTRUTURA DO PMMA EM (B). DADOS DO FABRICANTE AGC CHEMICALS	59
FIGURA 20 – TRANSMITÂNCIA DO CYTOP EM COMPARAÇÃO COM O PMMA. DADOS DO FABRICANTE AGC CHEMICALS.....	60
FIGURA 21 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) EM NANOPARTÍCULAS DE PSIF-DBT EM SOLUÇÃO AQUOSA. A MAGNIFICAÇÃO É DE 60000 VEZES E A ENERGIA DE FEIXE DE 5 KV. (A) NANOPARTÍCULAS EM DILUIÇÃO DE 1:1. (B) NANOPARTÍCULAS EM DILUIÇÃO 1:7	62
FIGURA 22 – MEDIDA DE EDS DA AMOSTRA DE NANOPARTÍCULAS DE PSIF-DBT EM SOLUÇÃO AQUOSA 1:1. NO DETALHE A IMAGEM DE MEV DESTA AMOSTRA.....	63
FIGURA 23 – NANOPARTÍCULAS OBTIDAS A PARTIR DE 100 μ L DA SOLUÇÃO 1:9 DILUÍDA EM 2 ML DE ÁGUA DEIONIZADA. EM (A) TEMOS UMA REGIÃO PERIFÉRICA DE UMA GRADE DA TELA, MOSTRANDO PEQUENOS AGLOMERADOS DE NANOPARTÍCULAS, E EM (B) REGIÃO MUITO PRÓXIMA DO CENTRO DA GRADE	65

FIGURA 24 – NANOPARTÍCULAS ISOLADAS OBSERVADAS SOB MAGNIFICAÇÃO DE 150KX EM MICROSCÓPIO DE TRANSMISSÃO, MOSTRANDO EM (A) IMAGEM DE UMA NANOPARTÍCULA CUJA DIMENSÃO FOI ESTIMADA PELO SOFTWARE DO MICROSCÓPIO TEM EM 24 NM. EM (B) TEMOS A IMAGEM DE OUTRA NANOPARTÍCULA CUJA DIMENSÃO FOI ESTIMADA EM 65 NM.	66
FIGURA 25 – IMAGENS DE TEM OBTIDAS COM POTENCIA DE 100 KV E MAGNIFICAÇÃO DE 25000 VEZES DAS NANOPARTÍCULAS SUBMETIDAS A TRATAMENTO TÉRMICO DE 200 °C POR 5 MIN PARA AVALIAR A DESTRUÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS PELA EVAPORAÇÃO DO SURFACTANTE SDS. CIRCUNDADO EM AMARELO ESTÃO AS NANOPARTÍCULAS DESTRUÍDAS PELO TRATAMENTO TÉRMICO.....	67
FIGURA 26 – NANOPARTÍCULAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO APRESENTANDO A PERDA DE FORMA ESFÉRICA E APRESENTANDO CARACTERÍSTICAS DE PIRÓLISE. EM (A) TEMOS A REGIÃO PERIFÉRICA E EM (B) TEMOS O CENTRO DA TELA DE TEM.....	67
FIGURA 27 – ESPECTROS COMBINADOS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DA SOLUÇÃO DE PSIF-DBT EM SOLVENTE ORGÂNICO. OS MÁXIMOS DE ABSORÇÃO FORAM EM 405NM E 569 NM. OS DE EMISSÃO EM 690 NM.	69
FIGURA 28 – ESPECTROS COMBINADOS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PSIF-DBT EM DILUIÇÃO 1:9 E SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	70
FIGURA 29 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E DE EMISSÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PSIF-DBT EM DILUIÇÃO 1:9 COM TRATAMENTO TÉRMICO DE 200 °C. OS PICOS DE EMISSÃO FORAM EM 695 NM, 697 NM E 698 NM.....	71
FIGURA 30 – COMPARATIVO DE ABSORÇÃO DAS AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS DE PSIF-DBT EM SOLUÇÃO AQUOSA E DAS AMOSTRAS DE PSIF-DBT EM SOLUÇÃO ORGÂNICA	72
FIGURA 31 – ESPECTROS DE EMISSÃO DAS AMOSTRAS COM EXCITAÇÃO DE 400 NM EM (A), E COM EXCITAÇÃO DE 560 NM EM (B)	73
FIGURA 32 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS, XPS. O TERMO N_1 REFERE-SE À CAMADA INTERNA (CAMADA K, L, M), NV É O NÍVEL DE VÁCUO E NF É O NÍVEL DE FERMI. A EJEÇÃO DE ELÉTRONS OCORRE PELA	

ABSORÇÃO DE RAIOS X, EM (A), E O PROCESSO DE RELAXAÇÃO OCORRE COM O DECAIMENTO DE ELÉTRON PARA CAMADA INTERNA, EM (B), E PODE OCORRER A EMISSÃO DE UM ELÉTRON AUGER, EM (C).....	76
FIGURA 33 – ESPECTRO DE XPS PARA AMOSTRA DE NANOPARTÍCULAS DE PSIF-DBT EM SOLUÇÃO AQUOSA NA DILUIÇÃO 1:9	78
FIGURA 34 – ESPECTRO XPS DO OXIGÊNIO, APRESENTANDO AS INTENSIDADES DAS COMPONENTES LIGAÇÕES DO OXIGÊNIO	79
FIGURA 35 – ESPECTRO DE XPS DE ENXOFRE PRESENTE NO PSIF-DBT E NO DODECIL SULFATO DE SÓDIO	80
FIGURA 36 – ESPECTROS DE XPS PARA O NITROGÊNIO, CARBONO E SILÍCIO	81
FIGURA 37 – ESPECTROSCOPIA NEXAFS DE FOTO EJEÇÃO DE ELÉTRON DE CAROÇO DA CAMADA K (1S), QUE ABSORVE OS FÓTONS DE RAIOS X INCIDENTES.....	82
FIGURA 38 – IMAGENS DE NEXAFS PARA AS AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS NAS DILUIÇÕES 1:1, 1:4 E 1:9 EM VOLUME. MEDIDAS REALIZADAS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO (100), COM ÂNGULOS DE INCIDÊNCIA DE 20 E 90 GRAUS.....	83
FIGURA 39 – ESPECTRO COMPARATIVO DE NEXAFS PARA O VALOR TEÓRICO DO PSIF-DBT EM A), E OS ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS EM DILUIÇÃO DE 1:1 EM B), DILUIÇÃO 1:4 EM C) E DILUIÇÃO 1:9 EM D)	84
FIGURA 40 – DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO SIMPLES COMPOSTO POR 3 CAMADAS EMPILHADAS SUPOSTAS POR UM SUBSTRATO DE VIDRO	88
FIGURA 41 – O COMPRIMENTO DE ONDA DA LUZ VISÍVEL PARA UMA INCIDÊNCIA DIRETA, OU AM0, EM (A). EM (B) TEMOS COMO É DETERMINADO O VALOR DE REFERENCIA AM 1.5	90
FIGURA 42 – GERAÇÃO DE FOTOCORRENTE.....	92
FIGURA 43 – CURVA CARACTERÍSTICA I-V DE UMA CÉLULA SOLAR, MOSTRANDO EM DESTAQUE AS REGIÕES DE FATOR DE PREENCHIMENTO (FF), DENSIDADE DE CORRENTE DE CURTO CIRCUITO (JSC), TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO (VOC), AS CURVAS NO ESCURO E NO CLARO. O PONTO EM VERMELHO QUE COMPÕE O VÉRTICE DE FF SÃO OS VALORES QUE DÃO A POTÊNCIA MÁXIMA FORNECIDA PELO DISPOSITIVO	93

FIGURA 44 – JUNÇÃO P-N (A) ANTES DO CONTATO, (B) DEPOIS DO CONTATO, MAS SEM ILUMINAÇÃO E (C) APÓS ILUMINAÇÃO, MOSTRANDO A CONDIÇÃO DE BANDA PLANA	96
FIGURA 45 – DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO CONSTRUÍDO COM FTO/PEDOT:PSS/PSIF-DBT/AL	99
FIGURA 46 – CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS ATRAVÉS DA MEDIDA I X V NA CONDIÇÃO DE ILUMINAÇÃO (CLARO) E DE AUSÊNCIA DE ILUMINAÇÃO (ESCURO). NO DETALHE SUPERIOR, A ESTRUTURA DA CÉLULA SOLAR	100
FIGURA 47 – DIAGRAMA DA ESTRUTURA DE MONOCAMADA EM (A.1) COM O DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DESTA CONFIGURAÇÃO (A.2). EM (B.1) ESTRUTURA EM BICAMADA COM O DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DESTA CONFIGURAÇÃO (B.2)	102
FIGURA 48 – REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DAS FAMÍLIAS DE TRANSISTORES FET E BJT	105
FIGURA 49 – FET DO TIPO “ <i>BOTTOM GATE</i> ” APRESENTADO A CONFIGURAÇÃO DOS ELEMENTOS QUE O CONSTITUEM, TAIS COMO OS ELETRODOS DE PORTA (<i>GATE</i>), FONTE (<i>SOURCE</i>) E DRENO (<i>DRAIN</i>), ALÉM DO CANAL SEMICONDUTOR QUE SE CONECTA AOS ELETRODOS <i>SOURCE</i> E <i>DRAIN</i> , MAS ESTÁ ISOLADO DO ELETRODO DE “ <i>GATE</i> ” ATRAVÉS DE UM DIELÉTRICO COM ALTA RIGIDEZ DIELÉTRICA	107
FIGURA 50 – TIPO, PERFIL, CARACTERÍSTICAS DE SAÍDA E CURVA DE TRANSFERÊNCIA PARA OS PRINCIPAIS TIPOS DE FET, ADAPTADA DA REFERÊNCIA	109
FIGURA 51 – CURVA CARACTERÍSTICA DE UM FET IDEALIZADO. A CORRENTE PERMANECE CONSTANTE QUANDO A V_D É MAIOR QUE A TENSÃO DE SATURAÇÃO (V_{SAT})	110
FIGURA 52 – AS CONFIGURAÇÕES MAIS COMUNS UTILIZADAS EM TRANSISTORES DO TIPO FET, “ <i>TOP GATE</i> ” E “ <i>BOTTOM GATE</i> ”. PARA O DISPOSITIVO “ <i>TOP GATE</i> ” SE FAZ NECESSÁRIO O USO DE SUBSTRATO ENQUANTO QUE NO “ <i>BOTTOM GATE</i> ” O PRÓPRIO “ <i>GATE</i> ” SERVE COMO SUBSTRATO	112
FIGURA 53 – REPRESENTAÇÃO DA CURVA TÍPICA DE UM FET, IDENTIFICANDO AS REGIÕES DE COMPORTAMENTO LINEAR E DE	

SATURAÇÃO PARA A CORRENTE ENTRE FONTE E DRENO, EM FUNÇÃO DA VOLTAGEM ENTRE FONTE E DRENO	113
FIGURA 54 – CURVAS IXV E JXV PARA OS DISPOSITIVOS COM DENSIDADE DE 2 MG/ML.....	116
FIGURA 55 – CURVA DE CAPACITÂNCIA EM A) E CURVA DE CARGA EM B) PARA O DISPOSITIVO DE 2 MG/ML	116
FIGURA 56 – CURVAS IXV PARA UM DISPOSITIVO NA CONCENTRAÇÃO DE 5 MG/ML	118
FIGURA 57 – CURVAS DE CAPACITÂNCIA À ESQUERDA E DE CARGA, À DIREITA.....	118
FIGURA 58 – CURVAS I X V E J X E PARA UM DISPOSITIVO NA CONCENTRAÇÃO DE 10 MG/ML	119
FIGURA 59 – CURVA DE CAPACITÂNCIA À ESQUERDA E CURVA DE CARGA À DIREITA PARA DISPOSITIVO DE 10 MG/ML	120
FIGURA 60 – GRÁFICO COMPARATIVO ENTRE AS CAPACITÂNCIAS DOS DISPOSITIVOS. COMPARATIVA DAS CURVAS DE CARGA DOS DISPOSITIVOS. AS LINHAS HORIZONTAIS COLORIDAS MARCAM A POSIÇÃO VERTICAL DO PRIMEIRO PONTO NA LEITURA.....	121
FIGURA 61 – GRÁFICO DAS CAPACITÂNCIAS E ESPESSURAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA OS DISPOSITIVOS VÁLIDOS	122
FIGURA 62 – O EFEITO PINCH-OFF EM TRANSISTORES OFET. EM (A) TEMOS A REGIÃO LINEAR, EM (B) O EFEITO PINCH OFF E EM (C) A REGIÃO DE SATURAÇÃO. O EFEITO PINCH-OFF APARECE EM (B) ONDE $V_D = V_G - V_T$	124
FIGURA 63 – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE 2, 5 E 10 QUANDO COMPARADAS COM A CURVA IDEAL DE UM FET DO TIPO P, EM (A). EM (B) A CONCENTRAÇÃO DE 2 MG/ML, A CONCENTRAÇÃO DE 5 MG/ML EM C) E A CONCENTRAÇÃO DE 10 MG/ML EM (D)	125
FIGURA 64 – COMPARATIVO DAS CORRENTES DESLOCADAS DE DRENO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE 2, 5, E 10 MG/ML DE SOLUÇÃO ORGÂNICA DE PSIF-DBT.....	126
FIGURA 65 – MÉTODO DE OBTENÇÃO DA RAZÃO ON-OFF ATRAVÉS DO GRÁFICO DA CORRENTE PELA TENSÃO	127
FIGURA 66 – COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES COM A CURVA TÍPICA DE UM FET.....	128

FIGURA 67 – CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UM FET DE PSIF-DBT EM SOLUÇÃO ORGÂNICA NA PROPORÇÃO DE 5 MG/ML OPERANDO COM “GATE” POLARIZADO DIRETAMENTE, EM (A), E INVERSAMENTE 9B)	130
FIGURA 68 – DISPOSITIVO COM SOLUÇÃO ORGÂNICA DE PSIF-DBT COM CONCENTRAÇÃO DE 5 MG/ML, EM A), E O DISPOSITIVO COM NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO AQUOSA NA DILUIÇÃO DE 1:1, EM (B).....	133

RESUMO

Neste trabalho foram produzidas nanopartículas a partir do polímero semicondutor PSiF-DBT através da técnica coloidal de mini emulsão com a finalidade de produzir tinta de nanopartículas de polímero semicondutor à base de água. O polímero PSiF-DBT é muito utilizado como camada ativa na construção de dispositivos fotovoltaicos na geometria de célula solar monocamada e bicamada. Com a tinta semicondutora de nanopartículas de PSiF-DBT foi possível preparar filmes finos em diversos substratos diversos, possibilitando a caracterização de suas propriedades ótica, elétrica e morfológica. Comparando as características de filme de PSiF-DBT preparados em soluções orgânicas pode-se verificar a manutenção de suas características físicas. Com as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas foi possível avaliar as dimensões variando entre 20 e 150 nm. As medidas de Absorção no UV-Vis mostraram que o *band gap* do polímero PSiF-DBT na forma de filme fino de nanopartículas permaneceu inalterado, e as medidas de Transmitância por Fluorescência destes filmes finos não mostraram diferenças nos processos de relaxação. Foi obtida para o polímero na forma de filme fino de nanopartículas uma resistividade de 8,6 k Ω /cm e para a condutividade um valor de $1,15 \times 10^{-2}$ S/cm. Estes resultados foram uma ordem de grandeza maior do que as mesmas medidas efetuadas para o filme fino do polímero PSiF-DBT em solução orgânica.

Palavras chave: tinta condutora à base de água, mini emulsão, nanopartículas, PSiF-DBT, dispositivos fotovoltaicos, transistores de efeito de campo.

ABSTRACT

In this work, nanoparticles were produced from the semiconductor polymer PSiF-DBT through the colloidal mini emulsion technique in order to produce water-based semiconductor polymer nanoparticles. The PSiF-DBT polymer is widely used as active layer in the construction of photovoltaic devices in the monolayer and bilayer solar cell geometry. With the PSiF-DBT nanoparticle semiconductor ink, it was possible to prepare thin films on several substrates, allowing the characterization of their optical, electrical and morphological properties. Comparing the film characteristics of PSiF-DBT prepared in organic solutions it was possible to verify the maintenance of their physical characteristics. With the Transmission Electron Microscopy images of the nanoparticles it was possible to evaluate the dimensions varying between 20 and 150 nm. UV-Vis Absorption measurements showed that the band gap of the PSiF-DBT polymer in the form of thin film nanoparticles remained unchanged, and the Fluorescence Transmittance measurements of these thin films did not show differences in the relaxation processes. A resistivity of 8.6 k Ω /cm and a conductivity value of 1.15 $\times 10^{-2}$ S/cm were obtained for the polymer as thin film nanoparticle. These results were an order of magnitude greater than the same measurements made for the thin film of the polymer PSiF-DBT in organic solution.

Keywords: water-based conductive ink, mini emulsion, nanoparticles, PSiF-DBT, photovoltaic devices, field effect transistors.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	21
	REFERÊNCIAS	22
2	PSIF-DBT NO DINE	25
2.1	POLISILAFLUORENO	27
2.2	TÉCNICA DE MINIEMULSÃO	28
2.2.1	Estado da Arte	34
	REFERÊNCIAS	36
3	MATERIAIS DE PRODUÇÃO E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	41
3.1	PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	41
3.1.1	Diluições das Dispersões de Nanopartículas	43
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	43
3.2.1	Caracterização Ótica - Preparação das Amostras	44
3.2.1.1	<i>Microscopia Eletrônica</i>	44
3.2.1.2	<i>Microscopia Eletrônica (MEV/EDS)</i>	44
3.2.1.3	<i>Microscopia De Transmissão (TEM)</i>	45
3.2.1.4	<i>Emitância (Fluorescência) e Absorbância (UV-VIS)</i>	45
3.2.1.5	<i>Preparação das Amostras de Absorbância e Emitância</i>	46
3.2.2	Caracterização Morfológica - Preparação de Amostras	46
3.2.2.1	<i>Espectroscopias XPS e NEXAFS</i>	46
3.2.3	Caracterização Elétrica – Preparação das Amostras	47
3.2.3.1	<i>Medidas Elétricas com e sem uso de Irradiação em Dispositivos Fotovoltaicos</i>	47
3.2.3.2	<i>Medidas Elétricas Em Geometria De Transistor De Efeito De Campo</i>	47
3.3	FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES EM SUBSTRATO DE VIDRO ...	48

3.4	PRODUÇÃO DOS TRANSISTORES	49
3.4.1	Construção Dos Dispositivos Por Sombreamento	49
3.4.2	Construção Dos Dispositivos Por Fotolitografia.....	51
3.4.3	Construção dos Dispositivos Em Solução Orgânica.....	53
3.4.4	Construção Dos Dispositivos Em Solução Aquosa	54
3.5	POLÍMEROS	55
3.5.1	Poli (3,4-Etilenodioxitiofeno) (PEDT ou PEDOT).....	55
3.5.2	Polímeros Isolantes	58
	REFERÊNCIAS	61
4	RESULTADOS E ANÁLISE DAS CARACTERIZAÇÕES	62
4.1	MICROSCOPIA MEV COM EDS.....	62
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	64
4.3	ABSORBÂNCIA E EMITÂNCIA DA SOLUÇÃO DE PSiF-DBT EM SOLVENTE ORGÂNICO	68
4.4	ABSORBÂNCIA E EMITÂNCIA DAS NANOPARTÍCULAS DE PSiF-DBT EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	69
4.4.1	Nanopartículas Sem Tratamento Térmico	69
4.4.2	Absorbância E Emitância Das Nanopartículas Com Tratamento Térmico A 200 °C.....	70
4.5	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS	76
4.6	ESTRUTURAS FINAS POR ABSORÇÃO DE RAIOS X	81
4.6.1	NEXAFS (S K-edge).....	81
	REFERÊNCIAS	86
5	APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.....	87
5.1	DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO	87
5.2	CONVERSÃO DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	90
5.3	CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	92
5.3.1	Densidade de Corrente de Curto Circuito (J_{sc})	93

5.3.2	Eficiência Quântica Externa (I_{pce}).....	94
5.3.3	Tensão De Circuito Aberto (V_{oc}).....	95
5.3.4	Fator De Preenchimento (FF).....	97
5.3.5	Eficiência De Conversão De Potência (η).....	98
5.4	DESEMPENHO DOS DISPOSITIVOS.....	98
	REFERÊNCIAS.....	103
6	APLICAÇÃO EM GEOMETRIA DE TRANSISTOR.....	104
6.1	TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO.....	105
6.2	CARACTERIZAÇÃO DO TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO.....	109
6.3	TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO ORGÂNICO (OFET).....	110
6.4	MOBILIDADE DOS PORTADORES DE CARGA.....	113
6.5	DESEMPENHO DOS DISPOSITIVOS.....	115
6.5.1	Concentração de 2 mg/ml.....	115
6.5.2	Concentração de 5 mg/ml.....	117
6.5.3	Concentração DE 10 mg/ml.....	119
6.6	TRANSISTORES DE POLÍMERO EM SOLUÇÃO ORGÂNICA.....	123
6.7	TRANSISTORES DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	131
	REFERÊNCIAS.....	136
7	CONCLUSÕES.....	138
7.1	TRABALHOS FUTUROS.....	139
	REFERÊNCIAS.....	141

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros semicondutores tem atraído cada vez mais atenção da indústria de dispositivos eletrônicos por suas qualidades altamente desejáveis; facilidade de produção, que diminui o custo de fabricação; flexibilidade e leveza, que permite a utilização de muitas formas diferentes; transparência ótica, que permite a utilização em painéis, janelas e outras estruturas onde transparência é requisito básico; e condutividade elétrica, que é o fator primordial para a produção e utilização do dispositivo.

Os polímeros semicondutores, ainda que não apresentem mobilidade comparável àquelas dos metais e nem mesmo de semicondutores inorgânicos de silício, podem ser utilizados como substitutos a estes quando não houver a exigência de corrente intensa e aplicação de altas frequências [1-3]. A figura 1 ilustra algumas das aplicações dos dispositivos orgânicos fotovoltaicos.

Figura 1: Aplicações comerciais de dispositivos e equipamentos eletrônicos construídos a partir de semicondutores orgânicos



Retirado de [4-9].

A utilização de polímeros em dispositivos eletrônicos não é recente, data da década de 70 do século passado, mas representa uma grande área de pesquisa e desenvolvimento, visando uma nova tecnologia de dispositivos eletrônicos integrados totalmente orgânicos. A descoberta do poliacetileno condutivo em 1977 por Shirakawa et al [10, 11] despertou o interesse na comunidade científica pelos polímeros semicondutores e, desde então, inúmeros trabalhos de pesquisa em polímeros condutores têm sido realizados, polímeros tais como o poli (p-fenileno), a polianilina (PANI), polipirrol, politiofeno, polyindole, polycarbazol, polifluoreno, poli (p-fenilovenileno), apresentam potencial para aplicação em dispositivos elétricos e eletrônicos [12-14]. Os polímeros têm sido usados na fabricação de displays para dispositivos portáteis rígidos e flexíveis, diodos emissores de luz (LED) para a indústria de TV's, iluminação e de celulares, sensores para a indústria, biossensores para a medicina, dispositivos de posicionamento e identificação como etiquetas de rádio frequência (RFID), e células solares orgânicas [15-17].

Muitos esforços têm sido realizados para melhorar a mobilidade dos portadores de cargas em polímeros, principalmente a dos portadores negativos (elétrons) que apresentam menor mobilidade do que os portadores positivos (buracos), tornando a busca por uma melhor mobilidade dos portadores de carga o maior motivador para as pesquisas na área. [18-20].

A eletrônica totalmente produzida através de impressão atrai cada vez mais a atenção da indústria, que busca pelas facilidades de produção que esta tecnologia lhes proporciona, e também da sociedade que anseia por processos de produção ambientalmente amigáveis. Dentro desta nova perspectiva os materiais que podem ser processados em menor quantidade de etapas e com o menor uso de solventes têm se tornado o foco da pesquisa e do desenvolvimento tecnológico.

Para atender a este mercado a indústria têm utilizado extensivamente os semicondutores orgânicos, que oferecem flexibilidade, baixo peso, baixo consumo de eletricidade, transparência e facilidade de processamento. Esta nova matriz de produção de dispositivos eletrônicos está em desacordo com a atual matriz, baseada em silício, que é cara, altamente poluente e lenta [21-23].

A intensa e crescente produção de dispositivos a partir de semicondutores orgânicos ainda utiliza em suas etapas de processamento materiais de alta

toxicidade, tais como solventes halogenados. Tem-se a necessidade de uma produção mais ambientalmente amigável (“*eco-friendly*”), e dentro deste tema a proposta que surge com grande interesse comercial e da sociedade é a do uso de nanopartículas em solução aquosa [24-27]. Elas são produzidas com pouco ou nenhum uso de solventes tóxicos e podem ser utilizadas em todos os processos simplificados de produção, adaptando-se a necessidade de produção do dispositivo [28-31].

As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram produzidas a partir da técnica de miniemulsão, que permite o controle do diâmetro das nanopartículas. Esta técnica também permite a produção de nanopartículas de mais de um material constituinte, permitindo até mesmo a produção de trilhas metálicas e dispositivos integrados [32] através de qualquer uma das técnicas de impressão de materiais flexíveis mais usuais, tais como a *flexografia*, *serigrafia* e *rolo-para-rolo* (“roll-to-roll”).

Este trabalho está dividido em 5 capítulos, na primeira parte do primeiro capítulo apresentamos o polímero conjugado que serviu de base para este trabalho, o polisilafluoreno PSiF-DBT, seu histórico de utilização dentro do laboratório de dispositivos nanoestruturados, DINE, e suas características morfológicas. Na parte final do primeiro capítulo é apresentada uma introdução à técnica de miniemulsão, utilizada para a produção das nanopartículas do polímero PSiF-DBT, assim como o estado da arte desta técnica.

No segundo capítulo apresentamos os materiais utilizados para a fabricação das nanopartículas de PSiF-DBT, dos dispositivos sobre os quais as nanopartículas foram depositadas e as técnicas de caracterização utilizadas. Os resultados das caracterizações são apresentados e analisados neste capítulo.

No terceiro capítulo é apresentada a primeira aplicação das nanopartículas em solução aquosa que são os dispositivos eletrônicos em geometria de dispositivos fotovoltaicos, ou células solares. É apresentada uma introdução aos dispositivos fotovoltaicos, os resultados obtidos são apresentados e analisados para as nanopartículas utilizadas em diferentes diluições aquosas.

No quarto capítulo é apresentada a segunda aplicação das nanopartículas de PSiF-DBT em solução aquosa, que é em geometria de transistores de efeito de

campo orgânicos, ou OFET. É apresentada uma introdução aos transistores orgânicos, resultados obtidos para o copolímero PSiF-DBT em solução orgânica são apresentados e analisados, e transistores com nanopartículas são apresentados e analisados.

No último capítulo apresentamos as conclusões deste trabalho e os trabalhos futuros a serem desenvolvidos no laboratório de dispositivos nanoestruturados, DINE.

1.1 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho podem ser organizados em gerais:

- Utilizando a técnica de miniemulsão produzir nanopartículas para a fabricação de uma tinta condutiva em solução aquosa a partir de um polímero semiconductor, o PSiF-DBT.
- Comprovar a eficácia da técnica de miniemulsão para a fabricação de nanopartículas com dimensão controlada, através de caracterização ótica, morfológica e difratométrica

E os objetivos específicos:

- Produção de dispositivos fotovoltaicos em geometria de célula solar monocamada e bicamada a partir das nanopartículas do polímero semiconductor PSiF-DBT em solução aquosa.
- Utilizando as nanopartículas de polímero semiconductor em solução aquosa produzir dispositivos em geometria de transistor de efeito de campo, ou “FET”,

REFERÊNCIAS

- [1] Y. ZHAO, Y. GUO, Y. LIU, **Adv. Mater.** 2013, 25, 5372.
- [2] H. SIRRINGHAUS, **Adv. Mater.** 2014, 26, 1319.
- [3] Y. WANG, T. MICHINOBU, **J. Mater. Chem. C** 2016, 4, 6200.
- [4] <https://www.sciencenewsforstudents.org/article/digital-lighting-goes-organic>, acessado em 18/12/2017.
- [5] <https://1.bp.blogspot.com/-PAmLa4I65Ic/VK2HLpkEMfI/AAAAAAAAADQY/ugQVun-RAFo/s1600/fujitsu-oled.jpg>, acessado em 18/12/2017.
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Flexible_display, acessado em 18/12/2017.
- [7] <http://www.osadirect.com/static/img/news/img20140210universitytokyo02.jpg>, acessado em 18/12/2017.
- [8] <https://veja.abril.com.br/ciencia/nova-tecnologia-promete-uso-em-larga-escala-da-energia-solar/>, acessado em 18/12/2017.
- [9] CAMPANA, A., CRAMER, T., SIMON, D. T., BERGGREN, M. and BISCARINI, F., Electrocardiographic Recording with Conformable Organic Electrochemical Transistor Fabricated on Resorbable Bioscaffold. **Adv. Mater.**, 26: 3874–3878, 2014. doi:10.1002/adma.201400263
- [10] PANDI, G.R. S., Polyaniline-carbon nanotube composites, **Pure and Applied Chemistry** (2008).
- [11] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH), **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, (1977) 578-580.
- [12] LAWAL, A. T.; Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors, **Materials Research Bulletin**, 73 (2016) 308–350.
- [13] ZERAVIK, J.; FOHLEROVA, Z.; MILOVANOVIC, M.; KUBESA, O.; ZEISBERGEROVA, M.; LACINA, K.; PETROVIC, A.; GLATZ, Z.; SKLADAL, P.; Various instrumental approaches for determination of organic acids in wines, **Food Chemistry**, 194 (2016) 432–440
- [14] TSAI, J-Z.; CHEN, C-J.; SETTU, K.; LIN, Y-F.; CHEN, C-L.; LIU, J-T.; Screen printed carbon electrode based electrochemical immunosensor for rapid detection of microalbuminuria, **Biosensors and Bioelectronics**, 77(2016)1175–1182.
- [15] AYDIN, M.; ESAT, B.; A polythiophene derivative bearing two electroactive groups per monomer as a cathode material for rechargeable batteries, **J Solid State Electrochem** (2015) 19:2275–2281.
- [16] Y. WANG, Y. LIU, S. CHEN, R. PENG, Z. GE, **Chem. Mater.** 2013, 25, 3196.
- [17] Y. LIU, Y. WANG, L. AI, Z. LIU, X. OUYANG, Z. GE, **Dyes Pigm.** 2015, 121, 363.

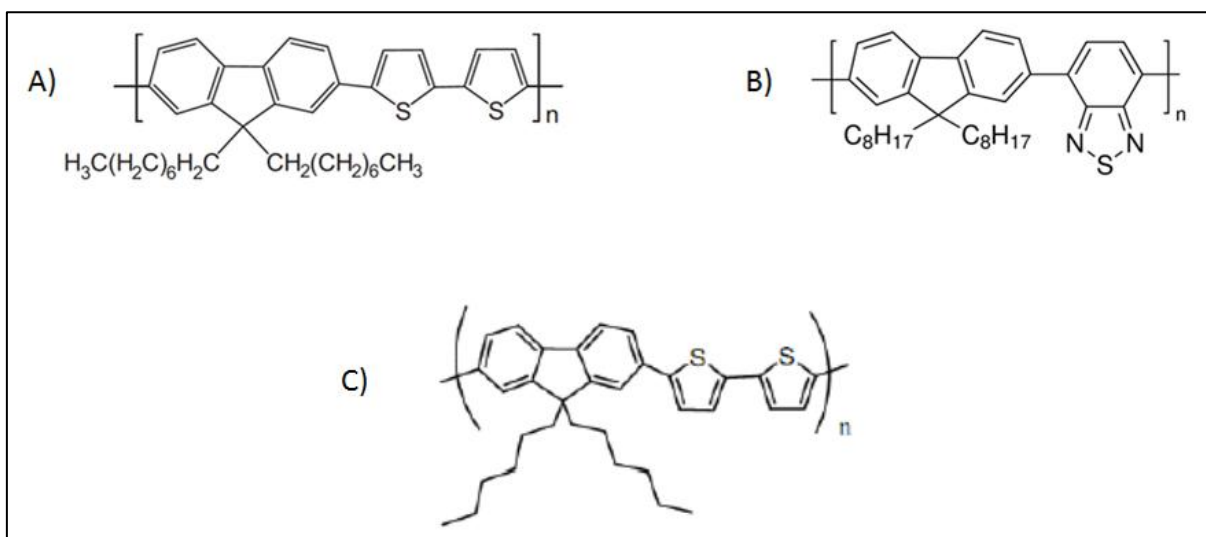
- [18] M. SAITO, I. OSAKA, Y. SUDA, H. YOSHIDA, K. TAKIMIYA, **Adv. Mater.** 2016, 28, 6921.
- [19] G. KIM, S. J. KANG, G. DUTTA, Y. HAN, T. SHIN, Y. NOH, C. YANG, **J. Am. Chem. Soc.** 2014, 136, 9477.
- [20] J. BACK, H. YU, I. SONG, I. KANG, H. AHN, T. SHIN, S. KWON, J. OH, Y. KIM, **Chem. Mater.** 2015, 27, 1732.
- [21] JAO, M.-H.; LIAO, H.-C.; SU, W.-F. Achieving a High Fill Factor for Organic Solar Cells. **J. Mater. Chem. A** 2016, 4 (16), 5784 – 5801.
- [22] DING, Z.; STOICHKOV, V.; HORIE, M.; BROUSSEAU, E.; KETTLE, J. Spray Coated Silver Nanowires as Transparent Electrodes in OPVs for Building Integrated Photovoltaics Applications. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 2016, 157, 305 – 311.
- [23] CHAI, Z.; ZHANG, N.; SUN, P.; HUANG, Y.; ZHAO, C.; FAN, H. J.; FAN, X.; MAI, W. Tailorable and Wearable Textile Devices for Solar Energy Harvesting and Simultaneous Storage. **ACS Nano** 2016, 10 (10), 9201 – 9207.
- [24] WAN, Q.; GUO, X.; WANG, Z.; LI, W.; GUO, B.; MA, W.; ZHANG, M.; LI, Y. 10.8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7-Thand PC 71 BM via Binary Solvent Additives Treatment. **Adv. Funct. Mater.** 2016, 26 (36), 6635 – 6640.
- [25] LIU, Y.; ZHAO, J.; LI, Z.; MU, C.; MA, W.; HU, H.; JIANG, K.; LIN, H.; ADE, H.; YAN, H. Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-Efficiency Polymer Solar Cells. **Nat. Commun.** 2014, 5 (9), 6293 – 6300.
- [26] ZANG, Y.; GAO, X.; LU, X.; XIN, Q.; LIN, J.; ZHAO, J. Improved Performance of Polymer Solar Cells Using PBDTT-F-TT:PC71BM Blend Film as Active Layer. **Appl. Surf. Sci.** 2016, 376, 138 – 144.
- [27] ZHANG, J.; ZHANG, Y.; FANG, J.; LU, K.; WANG, Z.; MA, W.; WEI, Z. Conjugated Polymer-Small Molecule Alloy Leads to High Efficient Ternary Organic Solar Cells. **J. Am. Chem. Soc.** 2015, 137 (25), 8176 – 8183.
- [28] Office of Environment and Heritage NSW. **Management of Chlorinated Solvents: Strategic Environmental Compliance and Performance Review**; New South Wales Office of Environment and Heritage: Sydney, 2011.
- [29] LANDFESTER, K. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. **Annu. Rev. Mater. Res.** 2006, 36 (1), 231 – 279.
- [30] ULUM, S.; HOLMES, N.; DARWIS, D.; BURKE, K.; DAVID KILCOYNE, A. L.; ZHOU, X.; BELCHER, W.; DASTOOR, P. Determining the Structural Motif of P3HT:PCBM Nanoparticulate Organic Photovoltaic Devices. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 2013, 110, 43 – 48.
- [31] HOLMES, N. P.; NICOLAIDIS, N.; FERON, K.; BARR, M.; BURKE, K. B.; AL-MUDHAFFER, M.; SISTA, P.; KILCOYNE, A. L. D.; STEFAN, M. C.; ZHOU, X.; DASTOOR, P. C.; BELCHER, W. J. Probing the Origin of Photocurrent in Nanoparticulate Organic Photovoltaics. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 2015, 140, 412 – 421.

[32] PAWAR, A. A.; HALIVNI, S.; WAISKOPF, N.; BEN-SHAHAR, Y.; SORENI-HARARI, M.; BERGBREITER, S.; BANIN, U.; and MAGDASSI, S.; Rapid Three-Dimensional Printing in Water Using Semiconductor–Metal Hybrid Nanoparticles as Photoinitiators, **Nano Letters** 2017 17 (7), 4497-4501, DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01870.

2 PSiF-DBT NO DINE

O laboratório de Dispositivos Nano Estruturados, DINE, apresenta um histórico de produção de dispositivos baseados em fluorenos que remonta a quase 10 anos, dentre os fluorenos mais utilizados destacamos os polímeros sintetizados no Laboratório de Produção de Polímeros Paulo Scarpa da UFPR, e os polímeros da família F8 tais como F8T2, ou poli [(9,9-dioctilfluorenil-2,7-di-il)-cobitiofeno] e F8BT, ou poli (9,9-dioctilfluoreno-2,7-diyl-co-benzotiadiazol), que estão na figura 2.

Figura 2: Fluorpolímeros utilizados como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos: F8T2 em A), F8BT em B) e LaPPS 43 em C).



Retirado de [1-4]

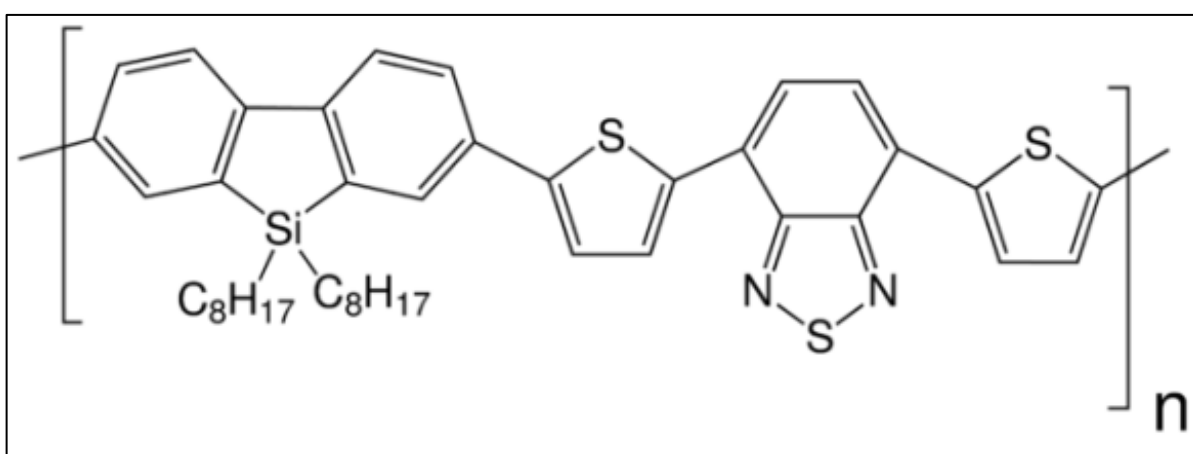
A família LAPPS faz parte da primeira geração de fluorenos utilizados pelo laboratório DINE, enquanto que os F8 são representantes da geração seguinte de fluorenos, apresentando cadeias maiores e um melhor desempenho na utilização como camada ativa em células solares [1-4].

O polímero polisilafluoreno, ou PSiF-DBT, representa o próximo passo da evolução na produção de fluorenos, diferenciando-se dos anteriores pela presença de cadeias laterais octil ancoradas no elemento Silício presentes neste polímero. Apresentando uma cadeia maior e cadeias laterais o PSiF-DBT apresenta um maior

grau de cristalinidade do que os outros polímeros de geração anteriores e também é menos sensível ao meio ambiente.

O PSiF-DBT, apresentado na figura 3, é utilizado na produção de camada ativa em células solares desde 2013, tanto em heterojunções de bicamadas como em heterojunções em volume [5-8].

Figura 3: PSiF-DBT $\{(C_{38}H_{42}N_2S_5Si)_n\}$.



Retirado de [11], acessado em 25/08/2015.

Foram realizados estudos da dinâmica da transferência de carga, sua orientação molecular e estrutura eletrônica, inicialmente em blenda com o PCBM ([6,6]-fenil- C_{60} -ácido butírico metil ester). O resultado foi a obtenção de células solares com eficiência na conversão de energia de 1,8% [5].

Foram realizados estudos da morfologia do PSiF-DBT em blenda com fulereno C_{60} com tratamento térmico a 100 °C e qual o impacto nas células solares produzidas com esta blenda. As células solares produzidas com esta blenda polimérica apresentaram uma eficiência na conversão de energia de 4% [6].

Trabalhos foram realizados com blenda de PSiF-DBT com $PC_{71}BM$ ([6,6]-Fenil C_{71} ácido butírico metil ester) que sofreram tratamentos térmicos a 100 °C e a 200 °C para melhorar o desempenho em célula solar, tendo em vista que os estudos

anteriores com o tratamento térmico apresentaram maior grau de cristalinidade e melhor desempenho em células solares [7,8].

Sendo o objetivo deste trabalho a produção de uma tinta condutiva a partir de uma solução aquosa, que também pode ser chamada de “*aqueous ink*”, a escolha do polímero é uma questão chave e todo o processo de produção de camada ativa a partir do PSiF-DBT é realizado no laboratório DINE há pelo menos 5 anos.

Todo este conhecimento adquirido com o estudo dos fluorenos, adicionado ao processo de utilização e caracterização do PSiF-DBT no laboratório DINE, e as qualidades deste polímero fizeram do PSiF-DBT a melhor escolha para iniciar um trabalho de produção de nanopartículas a partir da técnica de miniemulsão.

2.1 POLISILAFLUORENO

O polímero utilizado para este trabalho foi o Poly[2,7-(9,9-dioctil-dibenzosilole)-alt-4,7-bis (tiofeno-2-yl) benzo-2,1,3-tiadiazol], também chamado de PSiF-DBT e polisilafluoreno, e sua estrutura está representada na figura 3. É um copolímero condutivo da família dos polifluorenos, apresenta portadores majoritários do tipo p, onde o transporte é dominado por buracos, e é utilizado usualmente em células solares formando blendas com derivados de fulereno, onde atuam como doadores de elétrons [59].

Um mero do PSiF-DBT é composto por uma unidade fluoreno modificado pela presença de um átomo de Silício na posição 9,9 do anel aromático, duas unidades heterocíclicas tiofeno e por uma unidade heterocíclica benzotiadiazol. A unidade benzotiadiazol atua como um centro aceitador de elétrons, enquanto que a unidade tiofeno como um centro doador de elétrons [10].

A banda proibida do PSiF-DBT, deduzido do limite de absorção no estado sólido é 1,82 eV. O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) do PSiF-DBT, calculado pela fórmula empírica $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{ox}} + 4,40 \text{ eV}$ [8], é - 5,39 eV, sendo E_{ox} o potencial de oxidação que foi determinado por voltametria cíclica, num potenciostato/galvanostato. Apresenta uma mobilidade de aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ em células solares de heterojunção em blenda com PCBM. É um excelente emissor no azul, mostra propriedades fotofísicas similares aos polifluorenos alta

eficiência de eletroluminescência, estabilidade térmica, mobilidade de buraco de $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, e seu peso molecular médio é de 79 000 MW [12-15].

O padrão de difração de Raios X do PSiF-DBT mostra dois picos principais, o pico correspondente à separação das cadeias vizinhas em $2\theta = 46^\circ$ (19,2 Å) e a imagem de espalhamento amorfo em $2\theta = 20^\circ$ (4,4 Å). Picos adicionais de banda larga aparecem em $2\theta = 9,3^\circ$, 13° , 18° e 31° , indicando uma semi-cristalinidade do polímero PSiF-DBT. Investigações morfológicas revelam que o polímero com ponte de silício tem certa tendência a cristalizar após aplicação de tratamento térmico, melhorando a sua mobilidade. [16].

O copolímero com silício apresenta ângulo de torção entre os grupos tiofeno e benzotiadiazol de aproximadamente $55,6^\circ$ e o ângulo de torção entre os dois grupos tiofeno é de aproximadamente $68,6^\circ$. O fluoreno e as unidades tiofeno são praticamente orientados ao longo do mesmo plano com um pequeno ângulo de torção entre eles [5].

O copolímero PSiF-DBT só absorve luz até 700 nm, e sua banda está localizada em 713 nm a uma excitação de 580 nm [17]. O espectro de absorção do PSiF-DBT exibe dois máximos, o primeiro por volta de 400 nm e o segundo por volta de 570 nm [9, 15, 18-19].

Em suma, o PSiF-DBT é um polímero formado por cadeias longas, grande peso molecular, baixo gap de banda proibida, resistência à degradação pelo ar quando comparado aos fluorpolímeros de gerações anteriores. Apresenta unidades doadoras e aceitadoras de elétrons em cada mero do polímero, facilitando o transporte de carga. É de fácil processamento com boa solubilidade em solvente orgânico. Produz uma boa cobertura de filme caracterizada, principalmente, pela baixa rugosidade.

2.2 TÉCNICA DE MINIEMULSÃO

A produção de nanopartículas de polímeros semicondutores surgiu como uma alternativa para a produção de dispositivos eletrônicos com maior controle da

morfologia e com diminuição de etapas de pós-tratamento para a melhoria da morfologia [20].

Uma grande vantagem para as nanopartículas surgiu com a utilização de solventes ambientalmente amigáveis, ou “*eco-friendly*”, e dependendo da técnica, ausência de uso de tratamentos térmicos para a melhora da morfologia [20,21]. Estas vantagens permitem a produção em tempo reduzido e com impacto reduzido sobre o homem e sobre o meio ambiente. Os custos de produção podem ser significativamente reduzidos, principalmente em relação a aplicações em superfícies flexíveis e de grandes áreas.

Para se produzir nanopartículas a partir de um polímero semiconductor várias técnicas podem ser usadas, mas apenas a técnica da miniemulsão oferece o controle da dimensionalidade e, conseqüentemente, a qualidade da deposição em função do dispositivo utilizado.

A técnica de miniemulsão é um aperfeiçoamento do uso da técnica de emulsão, e foi direcionada para a produção de nanopartículas com dimensionalidade controlada [22]. Esta técnica parte de uma solução formada por uma fase polar, que pode ser a água, uma fase anfifílica, que é um surfactante, e uma fase apolar em uma solução orgânica, que é um polímero semiconductor, ambas não miscíveis entre si [23, 24].

A primeira etapa é a produção da emulsão. A solução será considerada uma emulsão quando as fases polares e apolares estiverem dispersas uma dentro da outra, formando estruturas micelares. A partir daí, utilizando equipamentos disruptivos diversos, as micelas recebem energia para a redução de sua dimensão, produzindo as nanopartículas.

A miniemulsão é uma técnica de síntese de soluções que integra o conjunto de técnicas conhecidas como emulsões, tais como a técnica de micro emulsão e de (macro) emulsão. Cada uma das técnicas difere quanto à estabilidade da solução e quanto ao tamanho das nanopartículas que podem ser produzidas. [23, 24].

É considerada miniemulsão um sistema onde nanopartículas, com dimensões de 50 a 500 nm, coexistem termodinamicamente estáveis sem coalescer ou difundir. O nome miniemulsão tem origem histórica e não guarda relação com a dimensão

dos particulados na emulsão. Estas nanopartículas permanecem em suspensão na emulsão através das colisões que sofrem em meio a emulsão, entretanto, estas colisões não destroem e nem permitem a troca de massa entre as partículas [23].

Há a possibilidade de produção espontânea de nanopartículas em uma emulsão, mas somente com a presença de uma grande quantidade de surfactante, já que é necessária grande quantidade de energia para se produzir as nanopartículas.

As fases que determinam a formação de uma emulsão são dois líquidos imiscíveis, um surfactante aniônico e uma fase hidrofóbica, que pode ser um polímero de interesse [24].

A produção de uma emulsão eficiente atende a alguns critérios [25], que são:

a) Emulsificação eficiente: Esta etapa é a etapa crucial na produção de nanopartículas, e nesta etapa é necessária a formação de particulados, do tipo micelas, com dimensionalidade homogênea.

b) Coalescência eficiente: A dispersão produzida a partir de uma emulsificação eficiente permitirá o controle no processo de obtenção de filmes poliméricos de alta qualidade e rugosidade controlada, dependendo da aplicação.

c) Remoção do surfactante residual: Em uma emulsão eficiente, há pequena quantidade de surfactante residual, e o processo de remoção do surfactante apresenta uma maior eficiência.

d) Alta ordenação das partículas preenchidas com polímeros: O excesso de surfactante tende a formar micelas sem preenchimento, e a ausência de surfactante tende a formar micelas com dimensões excessivas, que formarão nanopartículas de dimensão indesejada.

As técnicas de produção de nanopartículas a partir de miniemulsão podem ser classificadas em três grupos:

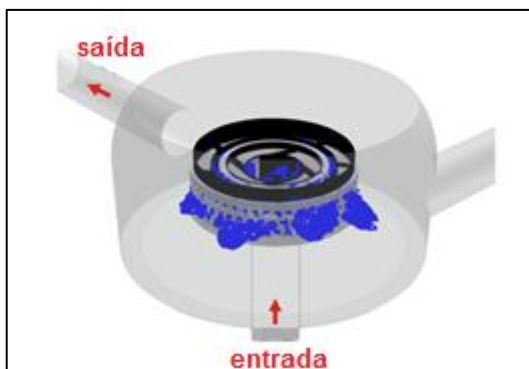
- a) Inserção de Grupos Funcionais: esta técnica se caracteriza pelo uso de grupos funcionais, tais como o trietileno glicol, permitindo que as cadeias dos polímeros possam ser dissolvidas em água. Os resultados para a mobilidade dos portadores de carga não têm sido bons quando esta técnica é utilizada [26].
- b) Técnicas Coloidais Livres de Surfactantes: utilizando um colóide baseado em álcool e livre de surfactantes, esta técnica apresenta bons resultados de mobilidade de portadores de carga, mas tem baixa eficiência em polímeros modernos, formados por cadeias longas e planas [27-30].
- c) Técnicas Coloidais com uso de Surfactantes: O uso de surfactantes permite colóides mais estáveis, que permitem uma melhor formação de filme. Apresentam bons resultados para a mobilidade de portadores de carga em células solares orgânicas, com resultados de eficiência próximos a 5%. O controle na dimensionalidade das nanopartículas é muito superior ao das outras duas técnicas, permitindo um melhor controle da rugosidade do filme polimérico [8].

Para a produção de nanopartículas a partir das micelas da emulsão inicial vários equipamentos podem ser utilizados, entretanto, os equipamentos mais eficientes para fornecer a energia disruptiva necessária para a formação das nanopartículas são:

- a) Rotor-Estator: formado por uma parte móvel, o rotor, e uma parte fixa, o estator, este conjunto co-axial, permite que a emulsão seja inserida sob pressão na câmara formada pelo sistema rotor-estator, e as colisões da emulsão nas partes fixas e móveis reduzem a dimensionalidade das micelas até a dimensão desejada. O processo não é realizado em uma única etapa, precisando de centenas de etapas, sendo necessários pelo menos 300 minutos para que as micelas transformem-se em nanopartículas com dimensões de 50 nm a 500 nm [32].

Na figura 4 está representado o exemplo de um rotor-estator.

Figura 4: Rotor-estator utilizado na fabricação das nanopartículas

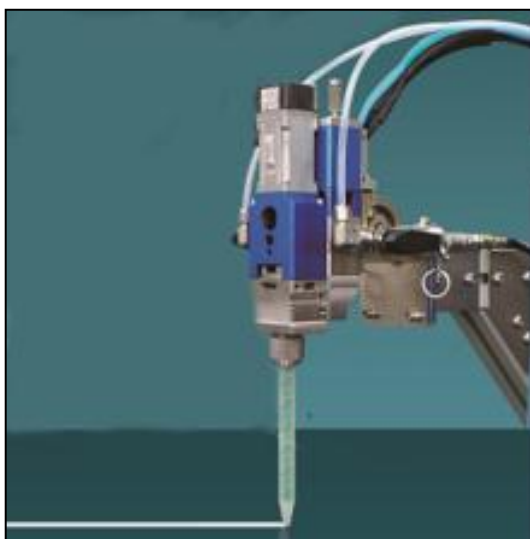


Retirado e adaptado de [45].

- b) Mixers Estáticos: são equipamentos, como o da figura 5, formados por um injetor de pressão que força a emulsão a colidir contra uma estrutura estática, semelhante a um tubo com uma das pontas em formato cônico. Dentro do tubo estão posicionadas aletas, ou mini pás, contra a qual a emulsão com as micelas colide.

As sucessivas colisões fornecem a energia disruptiva necessária para a redução da dimensionalidade das micelas. Para um resultado com baixa dimensionalidade é necessário que processo seja composto por várias etapas e pode demorar várias horas. O resultado deste processo é uma dispersão de nanopartículas de dimensão entre 50 nm e 500 nm [33, 34].

Figura 5: Mixer estático utilizado na fabricação das nanopartículas



Retirado e adaptado de [46].

- c) Homogeneizadores de Alta Pressão: equipamentos de grande porte , como o da figura 6, são utilizados para a produção de grandes quantidades de nanopartículas. A emulsão percorre um grande circuito dentro do equipamento sendo emulsificada, utilizando tubos de pitot, sobre superfícies rígidas dentro do equipamento. O ciclo completo de produção das nanopartículas com a dimensionalidade desejada pode demorar várias horas [35-39].

Figura 6: Homogeneizador de alta pressão utilizado na fabricação das nanopartículas



Retirado de [47].

- d) Sonicadores: Os ultra-sonicadores são os equipamentos de melhor relação custo-desempenho para laboratórios de produção de dispositivos eletrônicos a partir de nanopartículas. Uma haste metálica, geralmente de alumínio, fornece a energia necessária para que as micelas tenham sua dimensionalidade reduzida, até a dimensão de nanopartículas entre 50 nm e 500 nm.

Este equipamento pode produzir pequenas quantidades de dispersão de nanopartículas, mas é possível transformar uma emulsão com micelas em nanopartículas com apenas alguns minutos de aplicação do ultra-sonicador. O equipamento não pode atuar por muito tempo sobre a emulsão por poder destruir

completamente o polímero, devido à energia que ele pode fornecer. Na figura 7 temos um ultra-sonicador semelhante ao que foi utilizado neste trabalho [40, 41].

Figura 7: Ultra-sonicador utilizado na fabricação das nanopartículas



Retirado de [48].

Com a utilização da técnica da miniemulsão e com polímeros semicondutores modernos, é possível obter resultados de eficiência em dispositivos fotovoltaicos de até 4,1% [6], ainda não comparáveis aos melhores resultados obtidos para dispositivos fotovoltaicos orgânicos, que estão entre 13 e 15% [42-44].

Esta técnica permite a produção de dispositivos “*eco-friendly*” e com menor custo de fabricação, é totalmente compatível com a eletrônica orgânica flexível produzida por técnicas como a impressão por jato de tinta, impressão por serigrafia, rolo-para-rolo e flexografia.

2.2.1 Estado Da Arte

Dispositivos fotovoltaicos utilizando nanopartículas em solução têm sido produzidos em escala cada vez maior. Os resultados para a eficiência e para a mobilidade apresentam resultados promissores, sendo que os melhores resultados com o uso de grupos funcionais tem apresentado uma mobilidade de portadores de carga de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [49] enquanto que os resultados de eficiência para

nanopartículas em mini emulsões sem o uso de surfactante estão acima de 4% [27,29, 51]. Os resultados para a eficiência em nanopartículas em mini emulsões com o uso de surfactantes se encontra próximo de 4%, utilizando polímeros conjugados como doadores. Resultados com mobilidade de portadores de carga de até $2.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ foram obtidas com o uso de surfactantes não iônicos e 12h de diálise em nanopartículas [23,53-55].

REFERÊNCIAS

- [1] MARCHIORI, C. F.N.; YAMAMOTO, N. A.D.; GROVA, I. R.; MACEDO, A. G., PAULUS, M.; STERNEMANN, C.; HUOTARI, S.; AKCELRUD, L.; ROMAN, L. S.; KOEHLER, M.; Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: The role of the polymer conformations, **Organic Electronics**, Volume 13, Issue 11, 2012, Pages 2716-2726, ISSN 1566-1199, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.08.002>.
- [2] SANTA RITA, J.R., ARAÚJO, C. ARANTES, G., ROMAN, L.S., MICARONI, L., ROCCO, M.L.M., Photoabsorption and desorption studies on thiophene-based polymers following sulphur K-shell excitation, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Volume 184, Issues 3–6, 2011, Pages 265-269, ISSN 0368-2048, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.12.005>.
- [3] MACEDO, A. G.; MARCHIORI, C. F. N.; GROVA, I. R.; AKCELRUD, L.; KOEHLER, M.; AND ROMAN, L. S.; Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C60 photovoltaic cells, **Applied Physics Letters**, 2011 98:25
- [4] YAMAMOTO, N.A. D.; MACEDO, A. G.; AND ROMAN, L. S.; “Thickness Effect on F8T2/C60 Bilayer Photovoltaic Devices,” **Journal of Nanotechnology**, 2012, doi:10.1155/2012/513457
- [5] GARCIA-BASABE, Y.; MARCHIORI, C. F. N.; BORGES, B. G. A. L.; YAMAMOTO, N. A. D.; MACEDO, A. G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. and ROCCO, M. L. M.; Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches, **Journal of Applied Physics**, V115, 13, 2014, DOI: 10.1063/1.4870470
- [6] MARCHIORI, C. F. N.; YAMAMOTO, N. A. D.; MATOS, C. F.; KUJALA, J.; MACEDO, A. G.; TUOMISTO, F.; ZARBIN, A. J. G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S.; KALLMANN, H.; and POPE M.; Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PsiF-DBT copolymer and C60, **Applied Physics Letters**, V106, 13, 2015, DOI: 10.1063/1.4916515
- [7] MARCHIORI, C. F.N.; GARCIA-BASABE, Y.; RIBEIRO, F. De A.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S.; ROCCO, M. L. M.; Thermally induced anchoring of fullerene in copolymers with Si-bridging atom: **Spectroscopic evidences, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Volume 171, 2017, Pages 376-382, ISSN 1386-1425, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.010>.
- [8] BORGES, B. G.A.L.; MARCHIORI, C. F.N.; GLASER, M.; GARCIA-BASABE, Y.; DE MOURA, C, E.V.; ROCHA, A. B.; ROMAN L. S.; CHASSÉ, T.; CASU, M. B.; ROCCO, M. L. M.; Electronic and structural properties in thermally annealed psif-DBT:PC71BM blends for organic photovoltaics, **Thin Solid Films**, Volume 615, 2016, Pages 165-170, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.012>.
- [9] JAN OLIVER OELERICH, **Theoretical Description of Charge Transport in Organic Semiconductors**, Master Thesis.

- [10] MILLER, A.; and ABRAHAM, E.; 1960, **Phys. Rev.**, 120, 745
- [11] retirado de <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/psifdbt12345100427292711?lang=pt®ion=BR>, em 25/08/2017.
- [12] CHAN, K. L.; MCKIERNAN, M. J.; TOWNS, C. R.; HOLMES, A. B.; **J. Am. Chem. Soc.** 127, 7662, 2005.
- [13] WANG, E. G.; LI, C.; MO, Y. Q.; ZHANG, Y.; MA, G.; SHI, W.; PENG, J. B.; YANG, W.; CAO, Y.; **J. Mater.Chem.** 16, 4133, 2006.
- [14] WANG, E. G.; LI, C.; PENG, J. B.; CAO, Y.; **J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem.** 45, 4941, 2008.
- [15] WANG, E.; WANG, L.; LAN, L.; LUO, C.; ZHUANG, W.; PENG.; CAO, Y.; High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative; **Applied Physics Letters** 92, 033307 (2008)
- [16] GARCIA-BASABE, Y.; YAMAMOTO, N. A. D.; ROMAN, L. S.; ROCCO, M. L. M.; The effect of thermal annealing on the charge transfer dynamics of a donor-acceptor copolymer and fullerene: F8T2 and F8T2:PCBM. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2015. 17(17): p. 11244-11251, 2015.
- [17] JÄGGER ET AL – [1] JÄGER, M., TRATTNIG, R., POSTL, M., HAAS, W., KUNERT, B., RESEL, R., HOFER, F., KLUG, A., TRIMMEL, G. and LIST, E. J. W., Influence of the bridging atom in fluorene analogue low-bandgap polymers on photophysical and morphological properties of copper indium sulfide/polymer nanocomposite solar cells. **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, 51: 1400–1410, 2013. Doi:10.1002/polb.23350
- [18] CHEN, J. and CAO, Y.; Development of Novel Conjugated Donor Polymers for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices, **Accounts of Chemical Research** 2009 42 (11), 1709-1718 DOI: 10.1021/ar900061z
- [19] KALTENHAUSER V., RATH T., EDLER M., REICHMANN A. and TRIMMEL G., **Exploring polymer/nanoparticle hybrid solar cells in tandem architecture RSC Advances**, 2013, 3, 18643, DOI: 10.1039/c3ra43842b
- [20] RICHARDS, J.J.; WHITTLE, C.L.; SHAO, G.; POZZO, L.D.; Correlating structure and photocurrent for composite semiconducting nanoparticles with contrast variation small angle neutron scattering and photoconductive atomic force microscopy, **ACS Nano** 8 (2014) 4313–4324.
- [21] K.B. BURKE, A.J. STAPLETON, B. VAUGHAN, X. ZHOU, A.L.D. KILCOYNE, W.J. BELCHER, P.C. DASTOOR, Scanning transmission x-ray microscopy of polymer nanoparticles: probing morphology on sub-10 nm length scales, **Nanotechnology** 22 (2011) 265710.
- [22] T. KIETZKE, D. NEHER, K. LANDFESTER, R. MONTENEGRO, R. GUNTNER, U. SCHERF, Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles, **Nat. Mater.** 2 (2003) 408–412.

- [23] LANDFESTER, K.; MONTENEGRO, R.; SCHERF, U.; GUNTNER, R.; ASAWAPIROM, U.; S. PATIL, D.; NEHER, D.; KIETZKE, T.; Semiconducting Polymer Nanospheres in Aqueous Dispersion prepared by a Miniemulsion Process, **Adv. Mater.**, 2002, 14, No. 9.
- [24] LANDFESTER K.; Polyreactions in Miniemulsions, *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 896±936
- [25] CHO, J.; YOON, S.; MIN S.; KYU, J. J.; YONG, E. P.; CHAN, K.; SOON-KI, K.; YUN-HI.; CHUNG, D. S.; Universal selection rule for surfactants used in miniemulsion processes for eco-friendly and high performance polymer semiconductors, **Energy & Environmental Science**, V10, issue 11, 2324-2333, DOI: 10.1039/C7EE01943B
- [26] SHAO, M.; Y. K. HONG, H.; ROULEAU, C. M.; GEOHEGAN, D. B.; XIAO, K.; **Polym. Chem.**, 2013, 4, 5270–5274.
- [27] GÄRTNER, S.; CHRISTMANN, M.; SANKARAN, S.; RÖHM, H.; PRINZ, E.-M.; PENTH, F.; PÜTZ, A.; TÜRELI, A. E.; PENTH, B.; BAUMSTÜMMLER, B.; and COLSMANN A.; **Adv. Mater.**, 2014, 26, 6653–6657.
- [28] MARIA, F. D., ZANELLI, A.; LISCIO, A.; KOVTUN, A.; SALATELLI, E.; MAZZARO, R.; MORANDI, V.; BERAMINI, G.; SHAFFER, A.; ROZEN, S.; **ACS Nano**, 2017, 11, 1991–1999.
- [29] K. H. CHEON, H. AHN, J. CHO, H.-J. YUN, B. T. LIM, D. J. YUN, H.-K. LEE, S.-K. KWON, Y.-H. KIM; D. S. CHUNG, **Adv. Funct. Mater.**, 2015, 25, 4844–4850.
- [30] WANG, L.; FERNÁNDEZ-TERÁN, R.; ZHANG, L., FERNANDES, D. L. A.; TIAN, L.; CHEN, H.; ANGEW, T. H.; **Chem.**, 2016, 128, 12494–12498.
- [31] MAA, Y. F.; HSU, C.; Liquid–liquid emulsification by rotor/stator homogenization. **J. Controlled Release** 1996;38:219–28.
- [32] THAKUR, R. K.; VIAL, C.; NIGAM, K. D. P.; NAUMAN, E. B.; DJELVEH, G.; Static mixers in the process industries. A review. **Chem Eng Res Des**2003;81:787–826.
- [33] OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; MCKENNA, T. F. L.; Homogenization devices for the production of miniemulsions. **Chem Eng Sci** 2006;61:2994–3000.
- [34] Do AMARAL, M.; ASUA, J. M.; Synthesis of high-solids content monodisperse large sized latex by miniemulsion polymerization. **J Polym Sci Part A Polym Chem** 2004;42:4222–7.
- [35] DURBIN, D. P.; EL AASSER, M. S.; POEHLEIN, G. W.; VANDERHOFF, J. W.; Influence of monomer preemulsification on formation of particles from monomer drops in emulsion polymerization. **J Appl Polym Sci**1979;24:703–7.
- [36] SCHULTZ, S.; WAGNER, G.; URBAN, K.; ULRICH, J.; High-pressure homogenization as a process for emulsion formation. **Chem Eng Technol** 2004;27:361–8.

- [37] MANEA, M.; CHEMTOB, A.; PAULIS, M.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M.; Miniemulsification in high-pressure homogenizers. **AI Ch E** J2008;54:289–97.
- [38] LOPEZ, A.; CHEMTOB, A.; MILTON, J. L.; MANEA, M.; PAULIS, M.; BARANDIARAN, M. J.; THEISINGER, S.; LANDFESTER, K.; HERGETH, W. D.; UDAGAMA, R.; MCKENNA, T. F. L.; SIMAL, F.; ASUA, J. M.; Miniemulsification of monomer–resin hybrid systems. **Ind Eng Chem Res** 2008;47:6289–97.
- [39] RODRIGUEZ, V. S.; EL-AASSER, M. S.; ASUA J. M.; SILEBI, C. A.; Miniemulsion copolymerization of styrene-methyl methacrylate. **J Polym Sci Part A Polym Chem** 1989;27:3659–71.
- [40] BEHREND O, AX K, SCHUBERT H. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. **Ultrason Sonochem** 2000;7:77–85.
- [41] ZHAO, W.; LI, S.; YAO, H.; ZHANG, S.; ZHANG, Y.; YANG, B. AND HOU, J., **J. Am. Chem. Soc.**, 2017, 139, 7148–7151.
- [42] Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H. and Yan, H.; **Nat. Commun.** , 2014, 5 , 5293.
- [43] ZHAO, J.; LI, Y.; YANG, G.; JIANG, K.; LIN, H.; ADE, H.; MA, W. AND YAN, H.; **Nat. Energy**, 2016, 1, 15027.
- [44] LANDFESTER, K.; The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions, **Adv. Mater.** 2001, 13, No. 10, May 17
- [45] retirado de: <https://aiche.confex.com/aiche/2006/techprogram/P76702.HTM> em 13/12/2017.
- [46] retirado de: https://sc02.alicdn.com/kf/HTB1TWgRPXXXXXb_apXX760XFXXh/CE-Approved-Plastic-Epoxy-Static-Mixer-For.png em 13/12/2017.
- [47] retirado de: <http://analytik.co.uk/microfluidics-high-pressure-homogenisers/> em 13/12/2017.
- [48] retirado de: <http://www.nano-lab.com/ultrasonic-probe-dispersion-equipment.html> em 13/12/2017.
- [49] SHAO, M.; HE, Y.; HONG, K.; ROULEAU, C. M.; GEOHEGAN, D. B.; XIAO, K.; **Polym. Chem.**, 2013, 4, 5270–5274.
- [50] MARIA, F. D.; ZANELLI, A.; LISCIO, A.; KOVTUN, A.; SALATELLI, E.; MAZZARO, R.; MORANDI, BERAMINI, V.; G.; SHAFFER, A.; ROZEN, S.; **ACS Nano**, 2017, 11, 1991–1999.
- [51] WANG L.; FERNÁNDEZ-TERÁN R.; ZHANG L.; FERNANDES D. L. A.; TIAN L.; CHEN H.; TIAN, H.; **Angew. Chem.**, 2016, 128, 12494–12498.
- [52] LANDFESTER, K.; MONTENEGRO, R.; SCHERF, U.; GÜNTNER, R.; ASAWAPIROM, U.; PATIL S.; NEHER, D.; KIETZKE, T.; **Adv. Mater.**, 2002, 14, 651–655.

[53] MILLSTONE, J. E.; KAVULAK, D. F. J.; WOO, C. H.; HOLCOMBE, T. W.; WESTLING, E. J.; BRISENO, A. L.; TONEY, M. F.; FRÉCHET, J. M. J.; **Langmuir**, 2010, 26(16), 13056–13061.

[54] PEDERSEN, E. B. L.; PEDERSEN, M. C.; SIMONSEN, S. B.; BRANDT, R. G.; BÖTTIGER, A. P. L.; ANDERSEN, T. R.; JIANG, W.; XIE, Z. Y.; KREBS, F. C.; ARLETH, L.; ANDREASEN, J. W.; **J. Mater. Chem. A**, 2015, 3, 17022–17031.

[55] CHO, J.; CHEON, K. H.; AHN, H.; PARK, K. H.; KWON, S.-K.; KIM, Y.-H.; CHUNG, D. S.; **Adv. Mater.**, 2015, 27, 5587–5592.

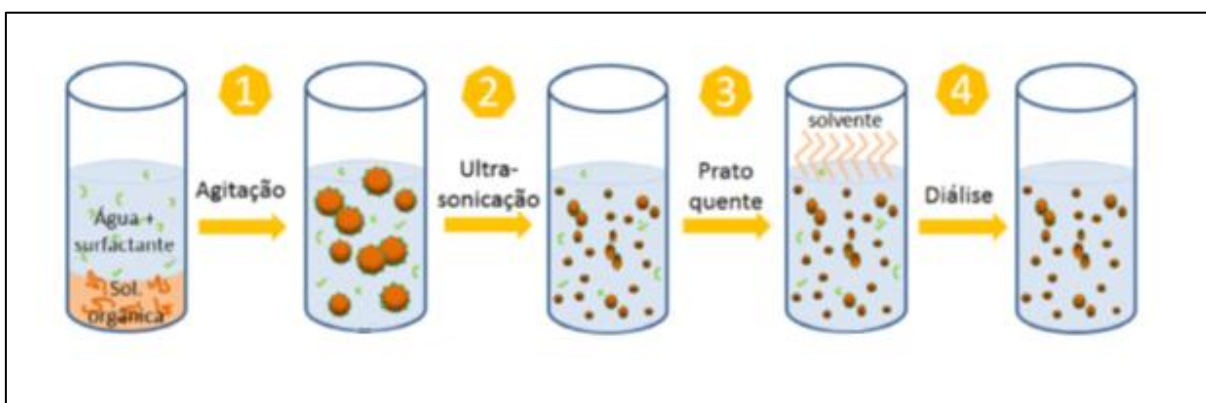
3 MATERIAIS DE PRODUÇÃO E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de PSiF-DBT utilizadas neste trabalho foram sintetizadas através da técnica de miniemulsão, que permite o controle do tamanho das nanopartículas produzidas. O controle de tamanho das nanopartículas ocorre através do tempo de exposição à energia disruptiva fornecida pelo equipamento. Estas nanopartículas foram então dispersas em suspensão aquosa para aplicação como tinta condutiva (*aqueous ink*).

O polímero semiconductor PSiF-DBT foi dissolvido em solvente orgânico, e uma solução de água deionizada e surfactante SDS, em proporção de 0,5 a 0,25% da massa do polímero PSiF-DBT, foi adicionada à solução com polímero [26]. Esta solução água + surfactante e polímero + solvente foi posta em agitação magnética por 1 hora, ao final da qual foi possível observar a formação de partículas milimétricas. Para reduzir o tamanho das partículas energia adicional foi fornecida ao sistema na forma de agitação ultrassônica. Como mostra a figura 8.

Figura 8: Etapas da síntese de nanopartículas em meio aquoso pela técnica de miniemulsão: (1) mistura da fase água e surfactante e da fase do polímero em solvente orgânico é submetida à agitação magnética, (2) através da ultra sonicação obtém-se nanopartículas dispersas, (3) evapora-se o solvente orgânico da solução dispersa e (4) diálise por ultracentrifugação para remoção do surfactante em excesso.



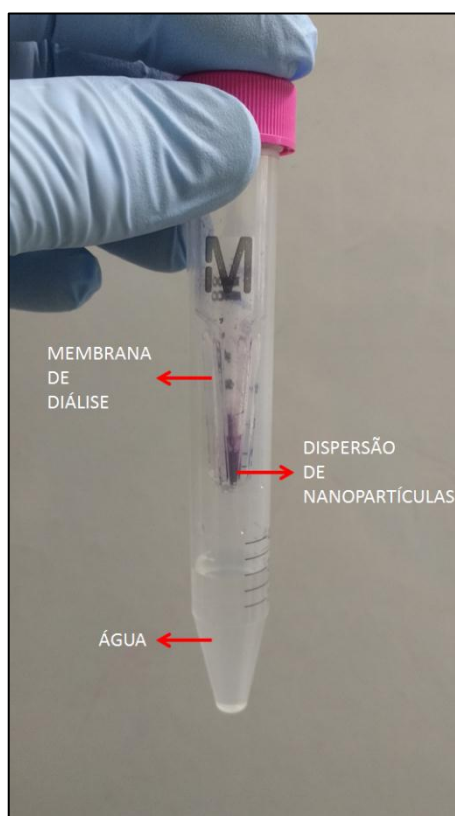
Retirado de [1]

O processo de ultra-sonicação produz ruptura e fusão nestas partículas milimétricas, permitindo a formação de nanopartículas estáveis, onde o polímero é envolvido pelo surfactante, formando uma miniemulsão. A dimensão das partículas

diminui até atingir um tamanho estável, onde o fornecimento de energia externa não é capaz de continuar produzindo ruptura e nem mesmo fusão. O processo de sonicação ocorre por aproximadamente 3 minutos, durante o qual a sonicação é oferecida em ciclos de 45 s com intervalos de 30 s.

A miniemulsão com as nanopartículas é levada à secagem em prato quente a 65 °C, com agitação magnética, até que todo o solvente orgânico evapore. Este processo de evaporação tem duração entre 10 e 15 min. A última etapa a ser realizada é a diálise através de ultra centrifugação e utilizando de um tubo com membrana de diálise, figura 9. Esta última etapa ocorre com a troca da água dentro do tubo de diálise a cada ciclo. Foram efetuados 3 ciclos com cada amostra de emulsão.

Figura 9: Tubo para diálise contendo dispersão de nanopartículas que passaram pelo ciclo completo de produção por miniemulsão.



Do autor, 2017.

3.1.1 Diluições das Dispersões de Nanopartículas

As nanopartículas produzidas pela técnica de miniemulsão formam uma dispersão após o processo de diálise, e essa dispersão foi acondicionada em um vidro âmbar, com tampa e de 4 ml de volume, sendo armazenada em ambiente protegido de luz UV e do ar. A quantidade de dispersão produzida após a dialise é de aproximadamente 0,5 ml.

Para a produção de dispositivos fotovoltaicos, é necessário que o filme polimérico da camada ativa apresente maior transparência, logo a densidade deve ser baixa, usualmente em nosso laboratório esse valor é menor do que 10 mg/ml. Esta exigência, de menor densidade, trouxe a escolha de diluir parte da dispersão de nanopartículas em uma proporção de 1 parte de dispersão de nanopartículas (100 µl) para 9 partes de água deionizada (900 µl), ou seja 1:9 em volume. A outra diluição escolhida foi a de 1:7 em volume. Cada diluição foi acomodada em seu próprio recipiente fechado, protegida da luz de lâmpadas que emitem ultravioleta e do ar.

Para a produção dos transistores de efeito de campo, é necessária a produção de um filme com maior densidade, para uma melhor morfologia na geometria FET, e usualmente em nosso laboratório isso significa uma concentração > 10 mg/ml. Foram escolhidas as diluições de 1:1 em volume e de 1:2 com base neste critério. Para completar o elenco de diluições, foi acrescentada a diluição de 1:4 em volume, totalizando 5 diluições da dispersão de nanopartículas.

A diluição de 1:1 corresponde a uma densidade de solução orgânica de aproximadamente 21 mg/ml, a diluição de 1:2 corresponde a 15 mg/ml, a diluição 1:4 a 8 mg/ml, a de 1:7 corresponde a 5 mg/ml e a de 1:9 corresponde a uma densidade de 4 mg/ml.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram utilizadas técnicas de caracterização óticas, morfológicas e elétricas para as nanopartículas. As técnicas óticas utilizadas foram as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-VIS), a emissão de Fluorescência. As técnicas de

caracterização morfológicas utilizadas foram a espectroscopia de fotoelétrons de Raios X (XPS), e espectroscopia NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure). As técnicas de caracterização elétrica foram as medidas elétricas de corrente por tensão com e sem incidência de luz.

As técnicas óticas e espectroscópicas foram voltadas para a determinação da produção de nanopartículas com a dimensionalidade desejada, enquanto que as técnicas elétricas atenderam à necessidade de comprovar que as nanopartículas comportavam como o polímero em solução orgânica, ou seja, como camada ativa nos dispositivos em que foram aplicadas.

3.2.1 Caracterização Ótica - Preparação das Amostras

3.2.1.1 Microscopia Eletrônica

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento TESCAN VEGA3 LMU com resolução de 3 nm e permite magnificações de até 300000 vezes com sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm². Também foram realizadas medidas de microscopia de transmissão (TEM) utilizando o equipamento JEOL JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm que permite magnificações de até 600000 vezes.

Ambas as medidas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo SPM 9700 do laboratório do Grupo de Química de Materiais da UFPR.

3.2.1.2 Microscopia Eletrônica (MEV/EDS)

Para as medidas com o microscópio de varredura (MEV com EDS) foram preparadas 5 lâminas histológicas de vidro, cortadas nas dimensões de 10 mm x 26 mm. Sobre as lâminas, previamente limpas em uma solução contendo H₂O₂, NH₄ e banho térmico a 100 °C por meia hora foram depositadas por gotejamento (“*drop cast*”) 100 µl de diluição. Uma placa recebeu diluição de 1:1, outra placa com diluição 1:2, a terceira placa com diluição 1:4, a quarta placa com a diluição 1:7 e a quinta placa com a diluição 1:9.

As placas de vidro foram submetidas à secagem para a retirada da água das diluições, com temperatura de 60 °C por meia hora em uma capela, expostas ao ar mas ao abrigo da luz UV. Após esta etapa de secagem, as placas com os filmes de nanopartículas foram submetidos às medidas de microscopia eletrônica de varredura e às medidas de EDS.

3.2.1.3 *Microscopia De Transmissão (TEM)*

A amostra escolhida para a realização das imagens de TEM foi a diluição de nanopartículas em solução aquosa na proporção 1:9. A escolha desta concentração se deveu à necessidade de o material a ser analisado por TEM estar em concentração muito baixa. Para a realização das imagens 10 microlitros desta amostra foram diluídas em 2 ml de água deionizada para diminuir a concentração até a ordem de partes por milhão (ppm). Desta última diluição, 10 microlitros foram retirados para depositar sobre a tela de TEM, mas apenas uma pequena fração, aproximadamente um microlitro, foi depositada sobre a tela de microscopia de transmissão. Esta tela sobre a qual foi depositada a solução diluída foi seca a 60° por 30 minutos para a total evaporação da água, em estufa e exposta ao ar mas ao abrigo da luz UV.

Completada a etapa da secagem a tela, foi posicionada no equipamento para a obtenção das imagens de TEM, e o equipamento foi utilizado com potência de 100 kV, abaixo do limite de potência que está disponível que é de 120 kV.

3.2.1.4 *Emitância (Fluorescência) e Absorbância (UV-VIS)*

As medidas de absorção UV-Vis das nanopartículas foram realizadas no equipamento UV-Vis Spectrophotometer Shimadzu, Model UV-2450, pertencente ao laboratório do Grupo de Química de Materiais, no Departamento de Química da UFPR. As medidas de fluorescência foram realizadas em um equipamento Horiba, modelo Fluorolog™ do laboratório DINE. As medidas de absorção UV-Vis e fluorescência foram realizadas no mesmo dia e com as mesmas amostras.

As medidas de absorção foram realizadas utilizando 3 lâminas de quartzo. Em uma delas foi depositado 100 µl de nanopartículas em diluição de 1:9 sem

tratamento térmico (chamada de amostra NP), na segunda lâmina foi depositado 100 µl do polímero em solução orgânica com concentração de 5 mg/ml, também sem tratamento térmico (chamada de amostra S5), e na terceira lâmina foi depositado 100 µl de nanopartículas em diluição de 1:9 e foi aplicado tratamento térmico a 200 °C por 5 minutos (chamada de amostra NP200).

3.2.1.5 Preparação das Amostras de Absorbância e Emitância

As amostras de nanopartículas em solução aquosa de 1:9 foram depositadas por gotejamento, ou “*drop casting*”, e secas em placa aquecedora a 60 °C por meia hora para evaporação da água. Uma destas amostras foi submetida a um tratamento térmico de 200 °C por 5 minutos, cuja finalidade foi a de evaporar o surfactante SDS na solução. A amostra em solução orgânica de 5mg/ml foi depositada por centrifugação, ou “*spin coating*” a 1000 rpm por 90 segundos e seca a 60 °C por meia hora para a evaporação do solvente.

As amostras foram submetidas a medidas de absorção no espectrômetro UV-Vis e depois submetidas às medidas de emissão no espectro fluorímetro. Foram escolhidas duas excitações para comparação de todas as amostras, estas excitações foram de 400 nm e de 600 nm. Ambas as excitações foram escolhidas por estarem próximas aos máximos de absorção das três amostras.

Em todas as amostras de nanopartículas está presente o surfactante SDS que, de acordo com o fabricante, absorve entre 220 e 350 nm, com $abs \leq 0,1$.

3.2.2 Caracterização Morfológica - Preparação de Amostras

3.2.2.1 Espectroscopias XPS e NEXAFS

As medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios (XPS) foram realizadas no Instituto de Química da UFRJ, no Rio de Janeiro-RJ, e as medidas de NEXAFS foram realizadas no LNLS em Campinas-SP.

Diluições de nanopartículas de PSIF-DBT em solução aquosa de 1:1, 1:2, 1:4, 1:7 e 1:9 em volume, foram depositadas sobre lâminas de silício de 1 cm², com orientação (100), e secas a 60 °C por 30 minutos.

3.2.3 Caracterização Elétrica – Preparação das Amostras

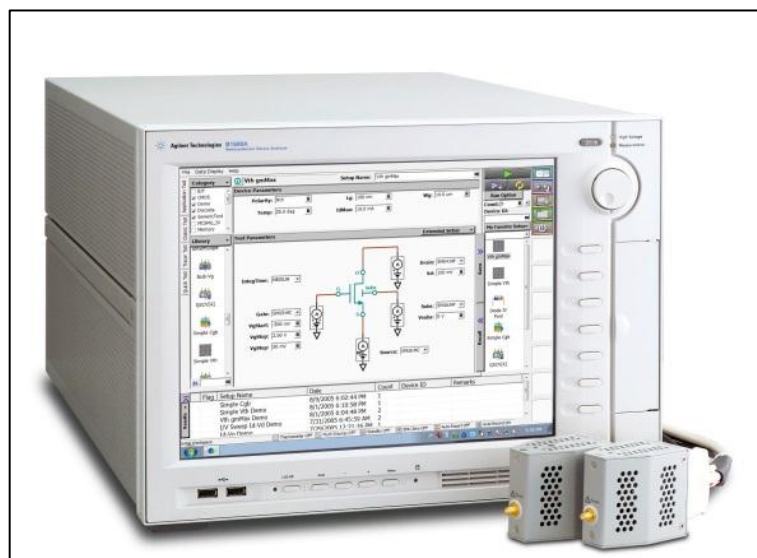
3.2.3.1 Medidas Elétricas com e sem uso de Irradiação em Dispositivos Fotovoltaicos

As medidas elétricas com e sem iluminação foram realizadas no sistema caracterizador de dispositivos fotovoltaicos do laboratório de dispositivos nanoestruturados (DINE) com iluminação de lâmpada simuladora de luz solar na condição de iluminação equivalente a 1 sol e com variação de tensão de eletrodos de 0 a 1V. Este sistema é composto por um picoamperímetro Keithley 6487, uma fonte de luz que simula a luz solar e um computador que, utilizando um software desenvolvido pelo laboratório DINE, registra os dados fornecidos pelo picoamperímetro.

3.2.3.2 Medidas Elétricas Em Geometria De Transistor De Efeito De Campo

Os transistores foram analisados também em um analisador de parâmetros semicondutores da marca Agilent, modelo B1500A como o mostrado na figura 10, utilizando configurações presentes no software do equipamento e configurações adaptadas de acordo com a necessidade de mudança de corrente, tensão ou teste de capacitância.

Figura 10: Analisador de Parâmetros Semicondutores B1500A da Keysight Technologies.



Foram efetuadas medidas para a obtenção de curvas características de transistores, de capacitância e curva de carga.

As medidas para a obtenção de curva característica de transistores foram realizadas com tensão de “gate” variando de 0 a -1,5 V em cinco passos de -0,375 V, tensão de dreno variando de 0 a 1 V em 101 passos, com corrente limitada a 1 nA.

As curvas de carga foram obtidas com tensão de “gate” de 0 V, variando a tensão de dreno de 0 a -1 V. As medidas de capacitância foram realizadas utilizando a função capacitância do B1500A, que já vem pré-configurada.

3.3 FABRICAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES EM SUBSTRATO DE VIDRO

Lâminas histológicas de vidro recobertas com Estanho dopado com Flúor, ou FTO (“*Fluorine doped Tin Oxide*”), são cortadas com dimensões de 2×2 cm. O FTO é o eletrodo (anodo) transparente do dispositivo.

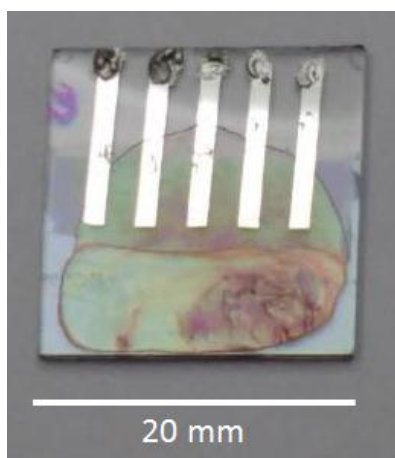
As lâminas de 2×2 cm são corroídas até a metade de sua área utilizando Zinco e H₂SO₄. A Limpeza da lamina é realizada com H₂O₂, NH₄ e a 100°C por 30 minutos. Ao final da corrosão metade da área desta lamina tem FTO e a outra metade está limpa, é apenas vidro.

O procedimento seguinte à limpeza é a deposição do PEDOT:PSS por centrifugação (spin coating) e secagem do pedot a 100 °C por 15 minutos.

Na etapa seguinte a deposição do polímero é realizada por gotejamento (drop casting), 100 µl de diluição por lâmina e secagem a 60° em placa aquecedora protegido de luz UV.

A seguir, a deposição do C₆₀ utilizando uma termo evaporadora em vácuo de ~10⁻⁶ mbar. Utilizamos uma camada menor do que 30 nm. E por último a deposição do eletrodo condutor não transparente, o cátodo. Para o cátodo foi escolhido o elemento Alumínio. A deposição do alumínio foi realizada através de uma termo evaporadora em vácuo < 5×10⁻⁶ mbar. Foi depositada sobre os dispositivos fotovoltaicos uma camada de alumínio com espessura de 50 nm. O resultado final está na figura 11.

Figura 11: Resultado final para um substrato contendo cinco dispositivos fotovoltaicos em geometria de célula solar.



Do autor, 2017.

3.4 PRODUÇÃO DOS TRANSISTORES

Os transistores utilizados neste trabalho foram produzidos a partir de dois processos distintos, visando a obtenção de canais com diferentes comprimentos. As técnicas utilizadas foram a fotolitografia e o sombreamento. A fotolitografia foi utilizada para a obtenção de canais maiores, de 25, 50, 75 e 100 μm , e o sombreamento para obtenção de canal menor, com aproximadamente 7 μm de comprimento. Todos os dispositivos foram fabricados com contatos de alumínio de 2 mm de largura.

Para a construção dos dispositivos foram usados o co-polímero PSiF-DBT, da família dos fluorenos, adquirido da *Sigma Aldrich*®, e o metal utilizado para a evaporação dos contatos neste trabalho foi o alumínio (Al), fornecido pela Matek Material – Technologie & Kristalle GmbH®, com grau de pureza de 99,99 %.

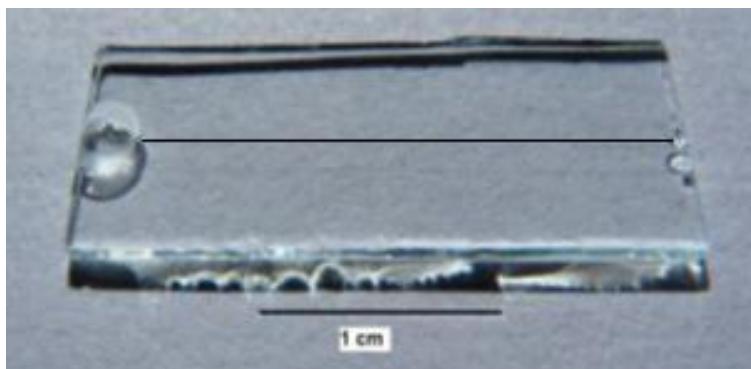
3.4.1 Construção Dos Dispositivos Por Sombreamento

Os dispositivos com canal de 7 μm foram preparados sobre substrato de vidro através da técnica de sombreamento. Lâminas histológicas com dimensões de 26 mm x 70 mm são cortadas em partes menores com dimensão de 10 mm x 26 mm, e são submetidas a um processo de limpeza utilizando os solventes clorofórmio e acetona, isopropanol e água, aquecimento com uso de ultrassom e secagem com nitrogênio ou ar seco.

Sobre estes substratos de vidro já devidamente preparados, uma microfibras de carbono é posicionada na linha mediana da largura, e colada nas extremidades do vidro com cola de secagem rápida comercial *Super Bonder™* para sombrear a região linear do canal.

A fibra impede a deposição, por evaporação, do metal utilizado para os contatos. A microfibras utilizada neste processo foi adquirida no comércio local e é utilizada para o revestimento de superfícies de automóveis. Na figura 12, a montagem do substrato de vidro com a microfibras colada para a deposição dos contatos de alumínio.

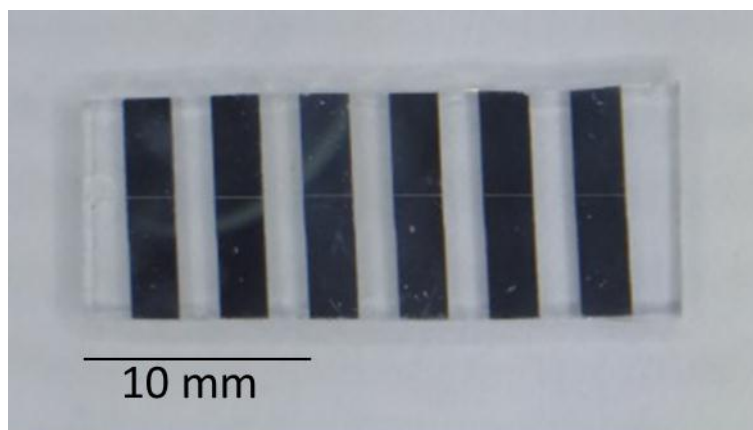
Figura 12: Microfibras de 7 μm colada sobre o substrato de vidro.



Do autor, 2017.

Os contatos de alumínio, para formar os contatos de fonte e dreno, foram depositados utilizando uma termo evaporadora Bock Edwards Auto, modelo 306, que utiliza cadinhos de tungstênio. Na figura 13, a forma final da lâmina com os contatos depositados e a retirada da microfibras de carbono. A evaporação do alumínio foi feita com pressões abaixo de 5×10^{-6} mbar, minimizando a presença de contaminantes.

Figura 13: Contatos em alumínio com 2 mm de largura evaporados sobre o substrato com o sombreamento do canal. Estes dispositivos tem canais de 7 μm . O conjunto de contatos forma uma série de 6 dispositivos.



Do autor, 2017

3.4.2 Construção Dos Dispositivos Por Fotolitografia

O processo de fabricação dos transistores através da fotolitografia é composto de várias etapas. Preparação das lâminas de vidro através da limpeza com solventes orgânicos clorados e não clorados, isopropanol, água e aplicação de ultrassom com secagem em nitrogênio ou ar seco. Deposição de foto-resiste negativo da Sigma Aldrich® através da técnica de centrifugação por “*spin coating*”, utilizando uma rotação de 800 rpm por dois minutos, o que resulta em um filme homogêneo sobre o substrato de vidro. Secagem do foto-resiste, em recipiente fechado e escuro, a 80 °C por vinte minutos. O foto-resiste é um polímero em solução orgânica que sob a ação de luz ultravioleta polimeriza formando uma película semelhante a um filme.

Exposição do substrato, já recoberto pelo foto-resiste, coberto por uma máscara com os padrões de canais lineares impresso em fotolito comercial, à luz ultravioleta proveniente de lâmpada de mercúrio, modelo OS-9286 da Pasco Cientific, durante 10 segundos. O substrato que já foi recoberto pelo foto-resiste e curado pela radiação ultravioleta é submetido a um segundo processo de secagem, desta vez a 120 °C por 10 minutos.

A lâmina de substrato contendo o padrão revelado e que passou pela secagem é imersa no líquido revelador Sigma Aldrich® durante 3 minutos, sendo que na primeira metade do tempo é submetido à agitação mecânica. Feita a

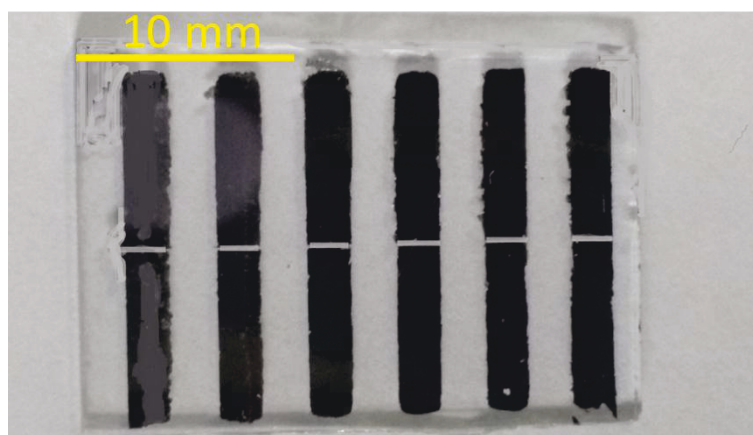
remoção do foto-resiste, o substrato é lavado repetidas vezes, com álcool isopropílico e seco com nitrogênio ou com ar seco.

A lâmina com o novo padrão impresso por fotolitografia é então levada para a deposição dos contatos metálicos. Foi usada uma termo evaporadora Bock Edwards Auto 306 para a deposição dos contatos de alumínio. A evaporação do alumínio foi efetuada a uma pressão menor do que 5×10^{-6} mbar.

Após a evaporação dos contatos metálicos a lâmina é então seccionada no tamanho usual dos dispositivos, 10 mm x 26 mm, e é levado para um banho de clorofórmio a 70 °C por uma hora, com agitação ultrassônica ocasional para que o foto-resiste seja removido juntamente com o metal não necessário. Um conjunto de dispositivos é representado na figura a seguir, com o canal pronto para receber a solução com o semicondutor polimérico.

Na figura 14, o aspecto final do substrato de vidro com os contatos de fonte e dreno já depositados e o canal limpo.

Figura 14: Lâmina com 6 dispositivos de canal 50 μ m fabricados por fotolitografia. O substrato é vidro de laminas histológicas e os contatos de alumínio tem largura de 2 mm depositados por evaporação.



Do autor, 2017

Finalmente, após todas estas etapas, o dispositivo está com a geometria desejada, aquela que foi impressa no fotolito. Uma representação simplificada desta sequência de processos de fabricação de transistores por fotolitografia está esquematizada na figura 15.

Figura 15: Representação simplificada do processo de fabricação de transistores por fotolitografia.

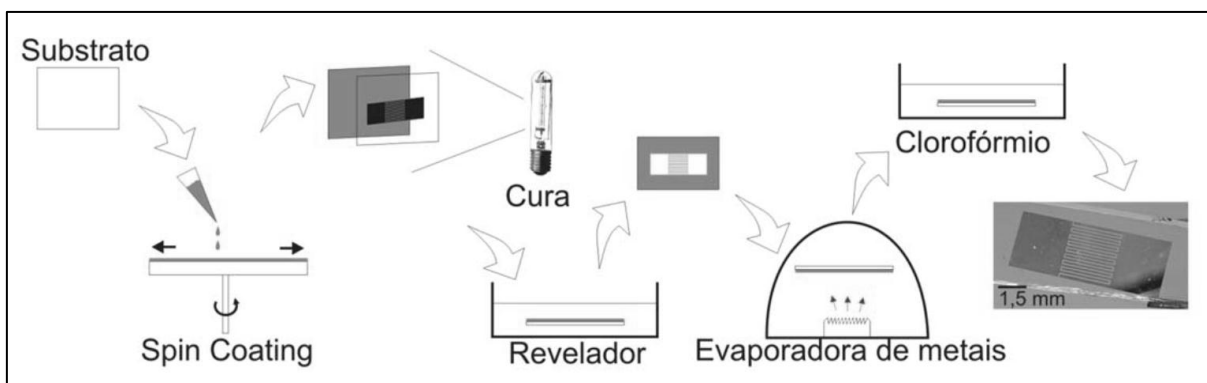


Figura adaptada de [17].

3.4.3 Construção dos Dispositivos Em Solução Orgânica

Em cada substrato para dispositivos de solução clorada, 6 pares de contatos de fonte e dreno estavam preparados e em cada substrato foram depositadas 100 μl de solução contendo o polímero semiconductor PSiF-DBT e o solvente diclorobenzeno. As lâminas foram então submetidas a deposição por centrifugação via “*spin coater*” utilizando uma rotação de 1000 rpm durante 80 s com aceleração de 150 rps.

Foram construídas várias séries de dispositivos para análise de mobilidade elétrica em PSiF-DBT, sendo a espessura dos contatos de alumínio de 150 nm. Cada série de dispositivos é composta por 6 pares de contatos fonte e dreno por substrato de vidro. As concentrações escolhidas para cada série de dispositivo foram de 2, 5, 7, 10, 15 e 20 mg/ml.

A deposição ocorreu em ambiente não controlado e na ausência de iluminação com ultravioleta. Os dispositivos foram levados para a secagem do polímero por 30 min a 40 °C em prato quente. Após este processo de secagem houve aplicação da camada isolante de polímero PMMA de alta densidade, da Sigma Aldrich® e de polímero CYTOP™ da AG Chemicals, via “*spin coating*”.

Estes foram depositados com rotação de 800 rps por 90 s, resultando numa cobertura média de 450 nm para o CYTOP™ e de 500 nm para o PMMA. Os dispositivos foram então isolados através de um processo de raspagem entre os pares de contato.

Os dispositivos recobertos com PMMA foram secos a 100 °C por meia hora ao passo que os dispositivos recobertos com CYTOP™ foram secos a 100 °C por

uma hora. Encerrada a secagem do isolante, o dispositivo foi levado para a evaporadora para a deposição do contato de alumínio (“*gate*”), também com 150 nm de espessura.

3.4.4 Construção Dos Dispositivos Em Solução Aquosa

Os dispositivos para as medidas das soluções aquosas foram produzidos da mesma forma que os utilizados na solução orgânica. As lâminas para dispositivos de nanopartículas em solução aquosa continham também 6 dispositivos com os contatos de fonte e dreno já depositados, e foram depositados 100 μ l de solução de nanopartículas de PSiF-DBT por gotejamento, ou “*drop cast*”, nas proporções de diluição em água de 1:1, 1:2, 1:4, 1:7 e 1:9 em volume. Os substratos foram postos para secar em placa aquecedora a 40 °C por 30 minutos.

Após a secagem, as bordas dos substratos, no sentido de maior dimensão, são limpas para que, durante a fixação dos fios de cobre o fluxo de corrente seja exclusivamente através dos fios de cobre para os contatos metálicos e não através do polímero.

A camada de dielétrico isolante é depositada sobre o dispositivo por “*spin coating*”, utilizando uma rotação de 800 rpm por 90 s, que proporciona um recobrimento uniforme sobre o conjunto semicondutor e contatos metálicos. O substrato foi levado para a estufa para a secagem do dielétrico a 100 °C por uma hora, que efetua a evaporação do solvente utilizado na fabricação do dielétrico, solvente este à base de flúor.

Encerrada a etapa da secagem do dielétrico, a lâmina com os dispositivos recebe os contatos de cobre para facilitar o processo de medidas $I \times V$. Foram construídos dispositivos com nanopartículas que sofreram tratamento térmico, ou “*annealing*”, a 200 °C por 5 minutos.

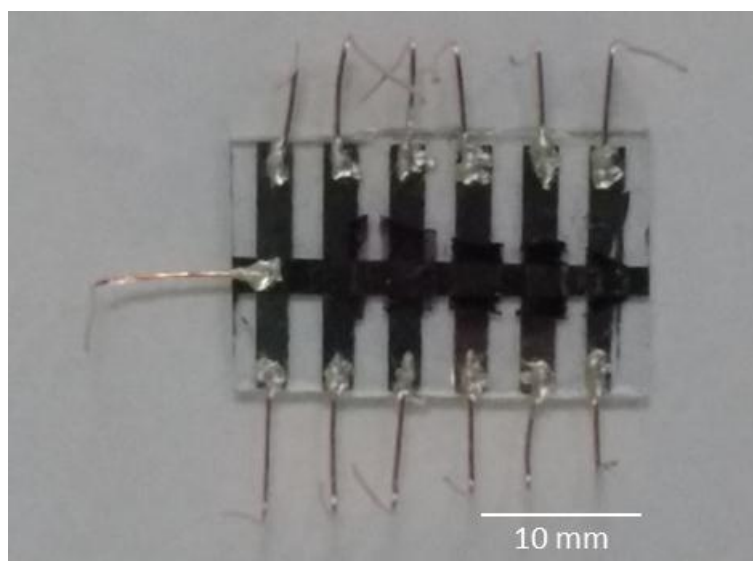
Para finalizar, tanto nos dispositivos por sombreamento quanto nos dispositivos por fotolitografia, fios de cobre foram conectados em cada contato através de cola prata para facilitar as medidas, que foram realizadas num analisador de parâmetros da marca Agilent Technologies® modelo B1500A.

A cola utilizada foi cola prata do tipo epóxi, similar à fornecida pela Chemtronics™, que em testes elétricos apresentou uma resistência ôhmica de 0,4 Ω após secagem de 24 horas. Os dispositivos ficam 24 horas em repouso para o

endurecimento da cola prata, ficando as medidas para serem realizadas no segundo dia após o início da construção dos mesmos.

Na figura 16 é apresentado o resultado final da construção de um conjunto de 6 transistores de efeito de campo com canal de 100 μm . Os fios de cobre cumprem a função de facilitar as conexões para as medidas elétricas.

Figura 16: Dispositivo de 100 μm de canal com os fios condutores colados nos terminais de fonte, dreno e gate. Dispositivo pronto para os testes elétricos.



Do autor, 2017

3.5 POLÍMEROS

Além do PSiF-DBT utilizado para a produção de nanopartículas, foram utilizados neste trabalho outros polímeros com as funções específicas de injetor de elétrons para as células solares, o PEDOT:PSS, e de isolante em dispositivos de geometria de transistor de efeito de campo, o CYTOP™ e o PMMA.

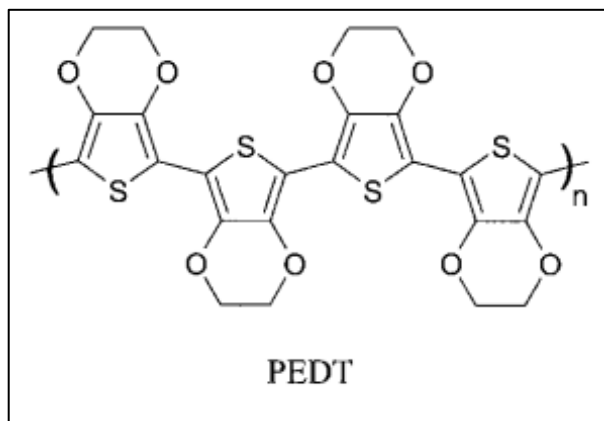
Apresentaremos cada um deles e suas principais características nas próximas partes deste capítulo.

3.5.1 Poli (3,4-Etilenodioxitiofeno) (PEDT ou PEDOT)

O polímero PEDOT:PSS foi utilizado nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos como camada injetora de elétrons, com objetivo de melhorar o desempenho de conversão de fótons nestes dispositivos. Este polímero é amplamente utilizado para

esta função, fruto do desenvolvimento de uma camada protetiva para filmes fotográficos que apresentou resultados muito úteis para a produção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Sua estrutura está representada na figura 17.

Figura 17: Estrutura química do PEDOT, ou PEDT.



Reiirado de [1].

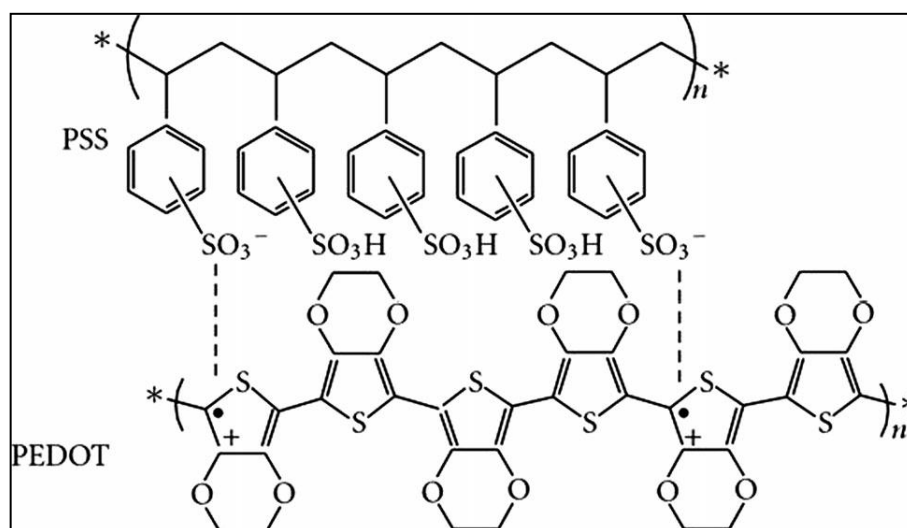
Foi desenvolvido durante a segunda metade da década de 1980 por cientistas dos laboratórios de pesquisa da Bayer AG na Alemanha, que desenvolveram um novo derivado do politiofeno, o poli (3,4-etilenodioxitiofeno) [1].

Este polímero, por vezes abreviado para PEDT ou PEDOT, foi inicialmente desenvolvido para ser um polímero condutor em que faltava a presença dos indesejados acoplamentos $\alpha, \beta -$ e $\beta, \beta -$ com a cadeia principal. Somada à alta condutividade (cerca de 300 Siemens/cm), o PEDT também apresentava alguma transparência em filmes finos e oxidados, além de mostrar também uma alta estabilidade no estado oxidado [2, 3].

Preparado a partir da química oxidativa padrão ou métodos de polimerização eletroquímica, o PEDT foi inicialmente encontrado como polímero insolúvel, já exibindo algumas propriedades interessantes. O problema da solubilidade foi contornado subsequentemente pelo uso de polieletrólito solúvel em água, poli(ácido estirenosulfônico) (PSS), como o dopante balanceador de cargas durante a polimerização para a obtenção do PEDT:PSS, como na figura 18.

Esta combinação resultava num sistema polieletrólito solúvel em água com boa propriedade de formação de filme, alta condutividade (cerca de 10 S/cm), alta transmitância e excelente estabilidade [1].

Figura 18: Estrutura química do PEDOT:PSS.



Retirado de [1].

Embora inicialmente usado como cobertura antiestática em filmes fotográficos para a AGFA, várias aplicações tem sido implementadas nos últimos anos, tais como material para o eletrodo de capacitores, revestimento para placas de circuito impresso, iniciadores para o revestimento por pulverização eletrostática de materiais plásticos, contatos na camada de substratos ITO (*Oxido de Índio e Estanho*) para dispositivos orgânicos eletroluminescentes, eletrodos transparentes para dispositivos inorgânicos eletroluminescentes (substituindo o ITO), sensores, baterias recarregáveis, fotodiodos, janelas electrocrômicas, proteção contra corrosão, membranas para a preparação de fontes radioativas 4π beta, dispositivos fotovoltaicos [4].

Pode ser depositado sobre a superfície de interesse utilizando vários processos diferentes tais como, por exemplo, centrifugação por *spin casting*, *doctor blade*, *recobrimento slot die*, *deposição spray*, *impressão jato de tinta*, *screen printing*, etc. As cargas positivas são armazenadas no PEDOT enquanto que as

cargas negativas se concentram no PSS. O PEDOT:PSS tem uma rugosidade média de 5 nm, dependendo do processo de deposição.

Um filme de PEDOT:PSS de 100 nm de espessura apresenta transmitância de 90 % para o comprimento de onda de 550 nm. A condutividade elétrica do PEDOT:PSS varia de 10^{-2} até 10^{-3} S cm^{-1} . A função trabalho do PEDOT:PSS está entre 5,0 – 5,2 eV Um filme de PEDOT:PSS de 100 nm apresenta uma resistência de folha de $213 \Omega \text{sq}^{-1}$. O PSS é um isolante elétrico [3].

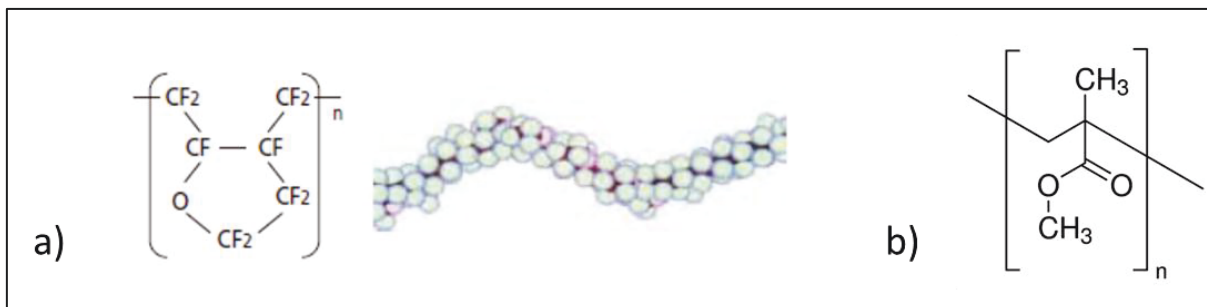
A busca por uma melhor performance do PEDOT:PSS passa pela busca por um processo que diminua a quantidade de PSS no dispositivo. O PEDOT:PSS é empregado tradicionalmente como camada injetora de buracos em OLED's. Pode ser obtido aumento na eficiência quântica externa (PCE) em camadas de PEDOT:PSS com o uso de centros espalhadores de luz, como as nanopartículas de Fe_2O_3 , que podem aumentar em mais de 30 % o PCE [5].

3.5.2 Polímeros Isolantes

Para a produção de dispositivos em geometria de transistores de efeito de campo (FET) é necessário um revestimento com alta resistividade e alta rigidez dielétrica para isolar o eletrodo de “*gate*” dos outros elementos do dispositivo.

Na eletrônica inorgânica tal papel é desempenhado pelos óxidos, notadamente pelo de silício amorfo, mas na eletrônica orgânica alguns polímeros podem desempenhar este papel, dentre os mais utilizados destacam-se o CYTOP™ e o polimetil-metacrilato (PMMA). Ambos apresentam uma boa cobertura com transparência e resistividade elétrica adequada, principalmente quando tratando-se de dispositivos com necessidade de transparência. A estrutura de ambos está na figura 19.

Figura 19: Estrutura do CYTOP™ em a) e a estrutura do PMMA em b). Dados do fabricante AGC Chemicals.

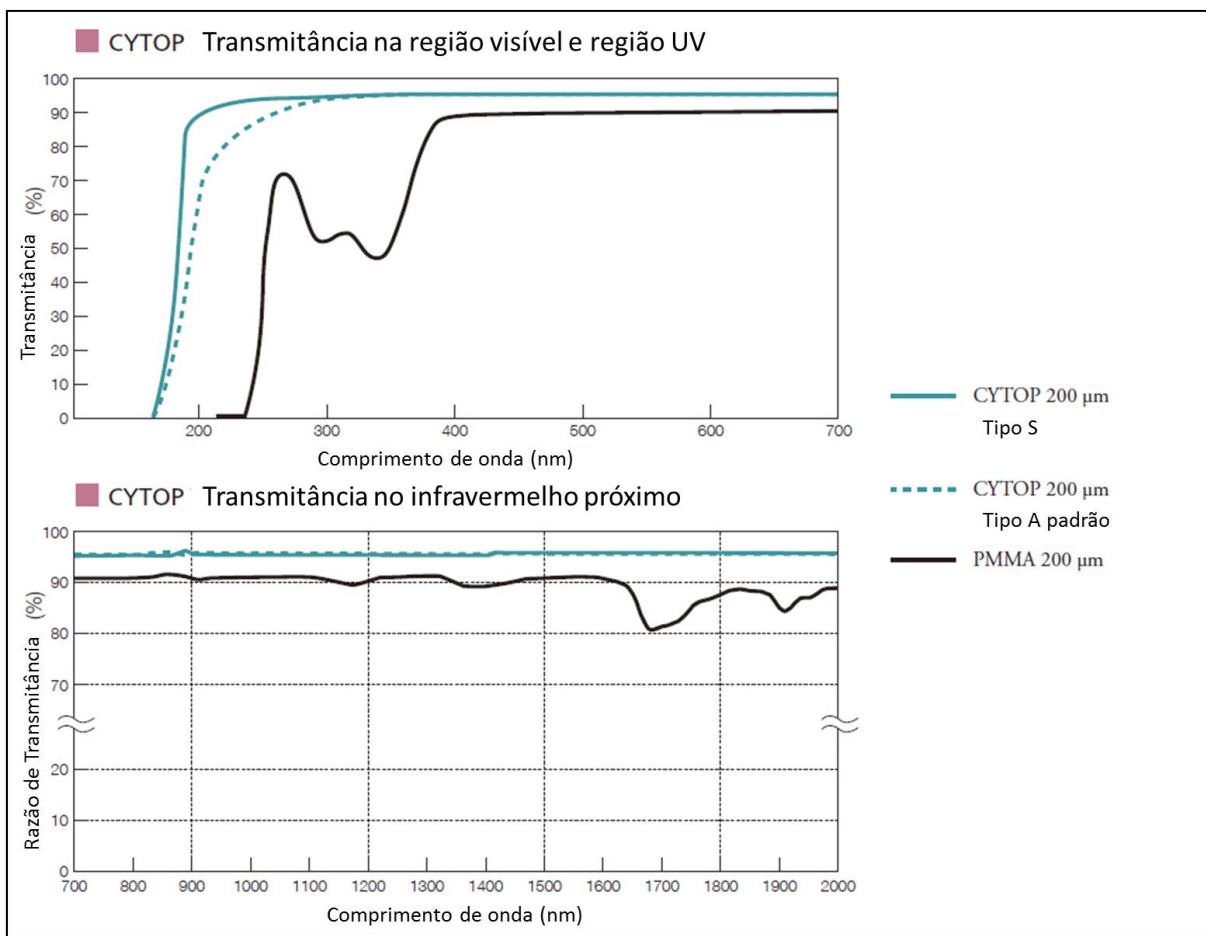


Retirado de [3].

Em todo o trabalho, ambos os polímeros foram utilizados para produção de dispositivos, mas devido a melhor transparência do CYTOP™, os melhores resultados apresentados utilizaram este polímero.

CYTOP™ é um fluoropolímero amorfo produzido pela AGC Chemicals. Tem índice de refração de 1,34 e razão de transmissão de luz visível de mais de 95%. Apresenta densidade relativa de 2,03 g/cm³ e é um isolante elétrico com resistividade elétrica volumétrica $\rho > 10^{17}$ Ohm·cm, é hidrofóbico, quimicamente resistente e de fácil manipulação. Tem constante dielétrica relativa $\epsilon \approx 2$ e resistência dielétrica de 20 kV/mm numa espessura de 2,3 mm, segundo a norma JIS C2110. As transparências e transmitâncias dos polímeros estão na figura 20.

Figura 20: Transmitância do CYTOP em comparação com o PMMA. Dados do fabricante AGC Chemicals.



Retirado de [3].

O polímero polimetil-metacrilato (PMMA), utilizado como isolante elétrico entre o “gate” e o polímero/nanocompósito semicondutor, também conhecido comumente como acrílico ou vidro acrílico, é um material termoplástico rígido, incolor, leve e resistente. É um polímero bastante popular, com aplicações comerciais, residenciais, industriais e também na medicina, sendo de reciclagem viável em termos econômicos, estando no mercado desde 1933.

O PMMA utilizado neste trabalho foi adquirido da Sigma-Aldrich – Fluka Analytical®, produto no. 81512, standard, com fórmula química: $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$, com densidade relativa de $1,200 \text{ g/cm}^3$ e massa molar média de 7910 g/mol^{-1} .

REFERÊNCIAS

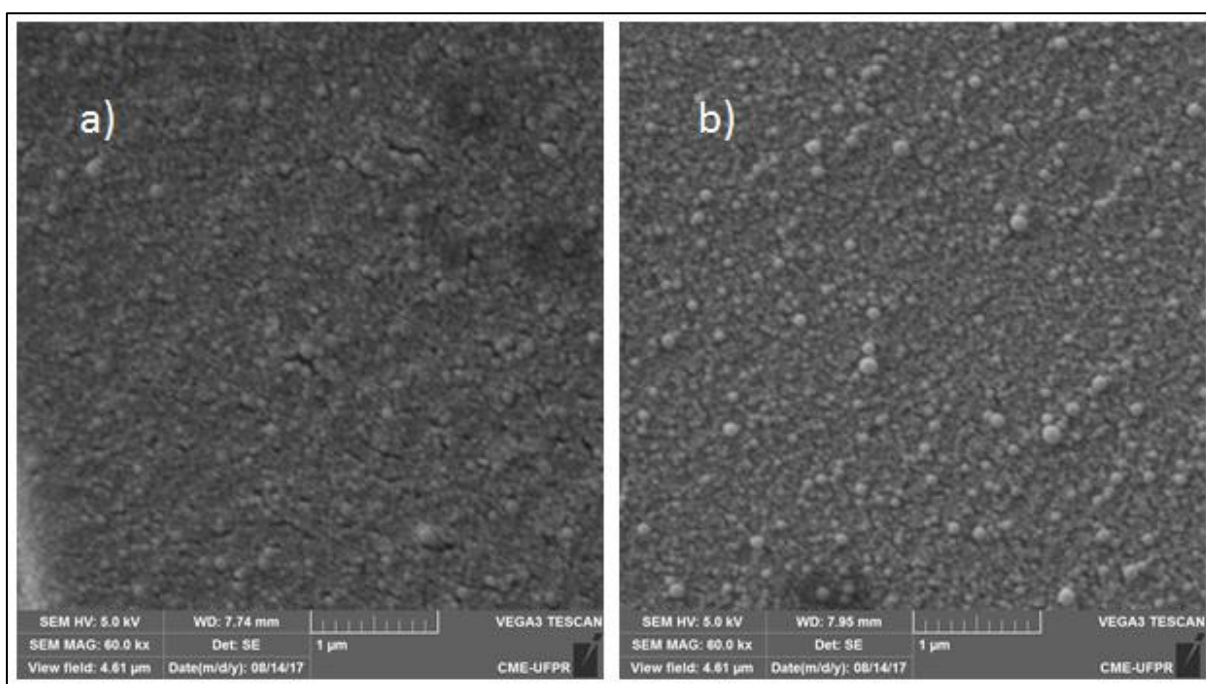
- [1] BAYER AG, Eur. Patent 339340, 1988. b) JONAS, F.; SCHRADER, L.; **Synth. Met.** 1991, 41±43, 831. c) HEYWANG, G.; JONAS, F.; **Adv. Mater.** 1992, 4, 116. d) WINTER, I.; REECE, C.; HORMES, J.; HEYWANG, G.; JONAS, F.; **Chem. Phys.** 1995, 194, 207.
- [2] DIETRICH, M.; HEINZE, J.; HEYWANG, G.; JONAS, F.; **J. Electroanal. Chem.** 1994, 369, 87.
- [3] GROENENDAAL, L. B.; JONAS, F.; FREITAG, D.; PIELARTZIK, H.; REYNOLDS, J. R.; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, **Adv. Mater.** 2000, 12, No. 7
- [4] SUN, K.; ZHANG, S.; LI, P.; XIA, Y.; ZHANG, X.; DU, D.; ISIKGOR, F. H.; OUYANG, J.; Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. **J Mater Sci: Mater Electron** (2015) 26:4438–4462.
- [5] PARK, E.K.; CHOI, M.; JEUN, J.H.; LIM, K.T.; KIM, J.M.; KIM, Y.S.; **Microelectron. Eng.** 111, 166–169 (2013)

4 RESULTADOS E ANÁLISE DAS CARACTERIZAÇÕES

4.1 MICROSCOPIA MEV COM EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanopartículas apresentam magnificação das imagens de 60000 vezes a uma energia de feixe de 5 kV. Em todas as imagens da figura 21, a barra de dimensionalidade tem 1 μm e a área lateral varrida tem 4,1 μm . As regiões que são apresentadas nestas imagens foram as regiões com o melhor aspecto de deposição.

Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em nanopartículas de PSIF-DBT em solução aquosa. A magnificação é de 60000 vezes e a energia de feixe de 5 kV. (a) nanopartículas em diluição de 1:1. (b) nanopartículas em diluição 1:7.



Do autor.

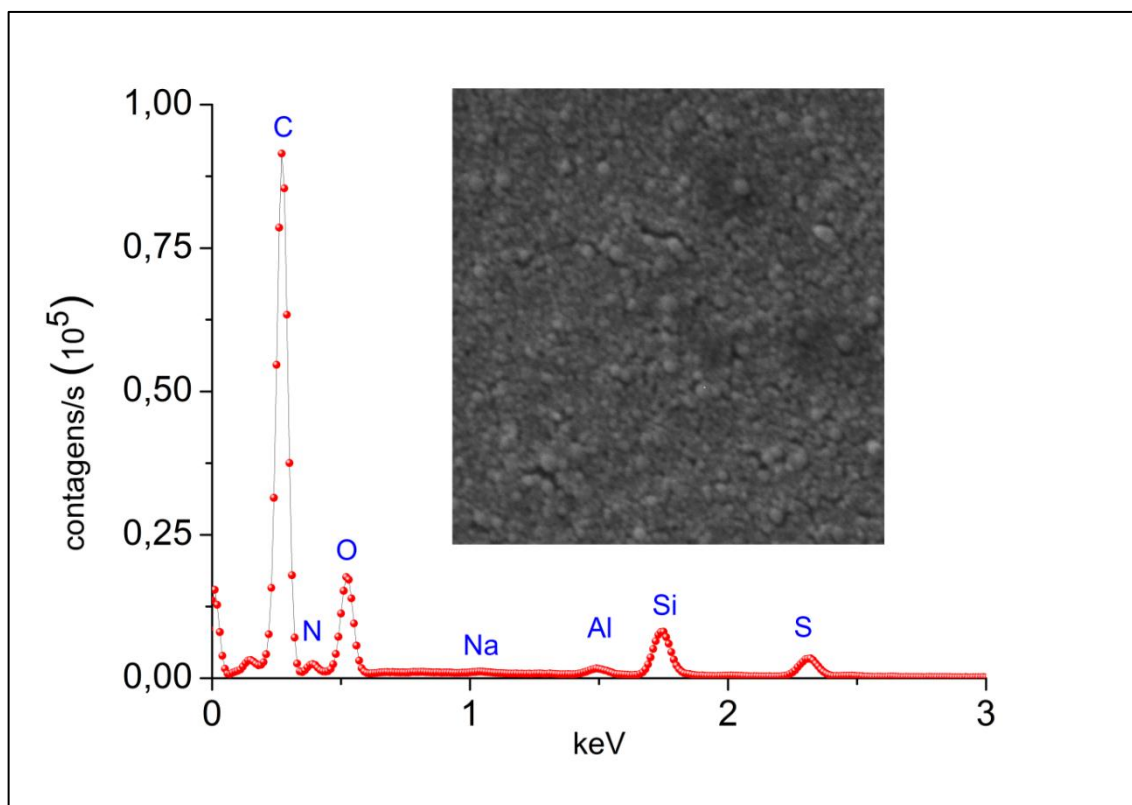
Na figura 21, em a), podemos observar a diluição de 1:1 e a diluição de 1:7 em b). As diferenciações das imagens mostram a importância de uma variação de dimensionalidade das nanopartículas, pois a prevalência de uma só dimensão de nano partícula promoveria uma cobertura com maior rugosidade e menor preenchimento.

Cobertura com maior rugosidade pode apresentar uma área de absorção de luz muito maior do que uma cobertura com menor rugosidade, podendo melhorar o desempenho de um dispositivo fotovoltaico. Para um dispositivo como um transistor FET, o melhor desempenho ocorre com uma menor rugosidade e com um melhor empacotamento.

As medidas de MEV foram complementares com as medidas de EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), que permite identificar os elementos constituintes da amostra que está sendo analisada. As imagens de EDS para as nanopartículas de PSiF-DBT em solução aquosa apresentam o aspecto semelhante ao da imagem da figura 22.

As medidas de EDS foram realizadas em uma região central das amostras. O diâmetro do feixe de elétrons utilizado para a leitura da composição química do filme polimérico foi inferior a 500 nm.

Figura 22: Medida de EDS da amostra de nanopartículas de PSiF-DBT em solução aquosa 1:1. No detalhe a imagem de MEV desta amostra.



Do autor.

Na imagem da figura 22 podemos observar os elementos constituintes da amostra analisada, a região de leitura do equipamento foi a região central da amostra já submetida à secagem. Foram realizadas medidas nas regiões mais externas, centrais e na porção média do filme formado sobre o substrato. Os resultados foram idênticos em composição.

A presença de alumínio (Al) está relacionada com a etapa de ultrassonicação da emulsão. Os elementos sódio e oxigênio pertencem ao surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e os outros elementos pertencem ao copolímero PSiF-DBT. A alta intensidade de silício, relativo ao enxofre e ao nitrogênio, na análise de EDS está relacionada ao substrato de vidro utilizado para a deposição das nanopartículas.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

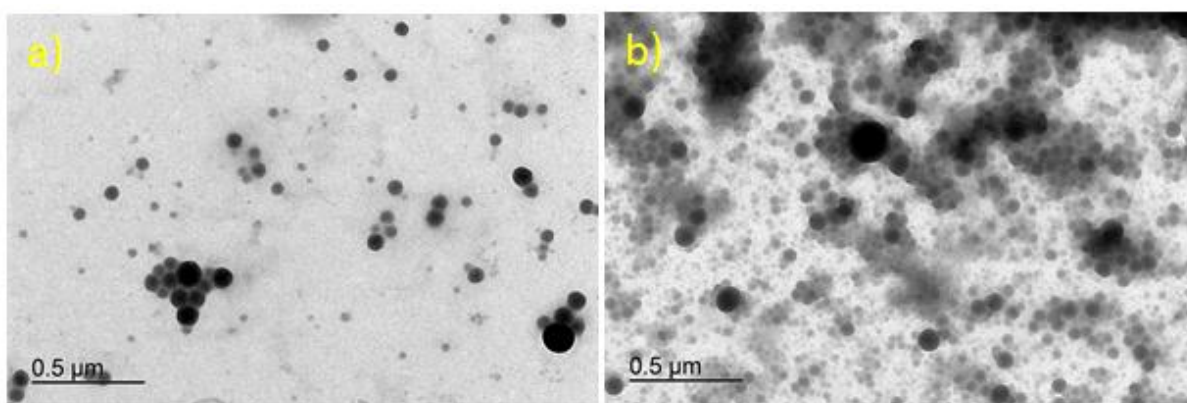
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) tiveram como objetivo visualizar as nanopartículas de forma isolada, medir seu diâmetro e observar como um tratamento térmico a 200 °C por 5 minutos poderia alterar sua morfologia. O objetivo deste tratamento térmico foi avaliar se é possível extrair excedentes de surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) das nanopartículas sem a perda da forma das mesmas. As imagens foram realizadas com a mesma amostra, mas em duas etapas e em dias distintos.

As imagens obtidas nesta primeira etapa sem tratamento térmico são apresentadas a seguir e mostram tanto nanopartículas isoladas quanto nanopartículas aglomeradas formando estruturas semelhantes a cachos de uva em pequena escala e aglomerados maiores. As estruturas formadas pelas nanopartículas concentraram-se ao redor do centro da tela, especificamente nas grades centrais de onde estas imagens foram extraídas.

Durante o processo de secagem as bordas externas da gota depositada secaram antes do que o centro da gota, formando o padrão conhecido como anel do café, ou "*coffee ring*", e na região de borda do anel houve acúmulo de material que não gerou nanopartículas. As nanopartículas se posicionaram mais próximas ao

centro da grade e a formação de aglomerados acompanhou este comportamento, formando aglomerados em quantidade maior e em dimensões maiores, como podemos ver nas imagens da figura 23.

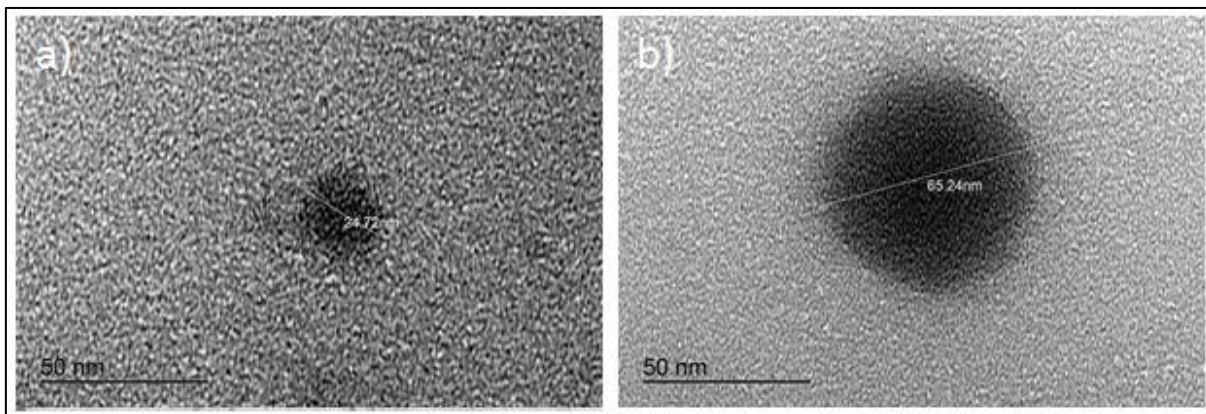
Figura 23: Nanopartículas obtidas a partir de 100 μl da solução 1:9 diluída em 2 ml de água deionizada. Em (a) temos uma região periférica de uma grade da tela, mostrando pequenos aglomerados de nanopartículas, e em (b) região muito próxima do centro da grade.



Do Autor.

Foi possível observar nanopartículas isoladas, cujas dimensões foram possíveis de serem avaliadas, utilizando software disponível no microscópio TEM, como mostra a figura 24. Na figura 24, em (a), temos uma nano partícula com diâmetro de 24 nm, e em (b) temos uma nano partícula com dimensão de 65 nm.

Figura 24: Nanopartículas isoladas observadas sob magnificação de 150kx em microscópio de transmissão, mostrando em (a) a imagem de uma nanopartícula cuja dimensão foi estimada pelo software do microscópio TEM em 24 nm. Em (b) temos a imagem de outra nanopartícula cuja dimensão foi estimada em 65 nm.



Do Autor.

As imagens obtidas após o tratamento térmico de 200 °C por 5 minutos nas nanopartículas depositadas sobre a tela de TEM tiveram que ser realizadas em locais diferentes daqueles utilizados nas obtenções das primeiras imagens. A tela de TEM é frágil e durante o posicionamento no porta-amostras, ou durante o tratamento térmico, várias grades se romperam distorcendo a tela que antes era plana.

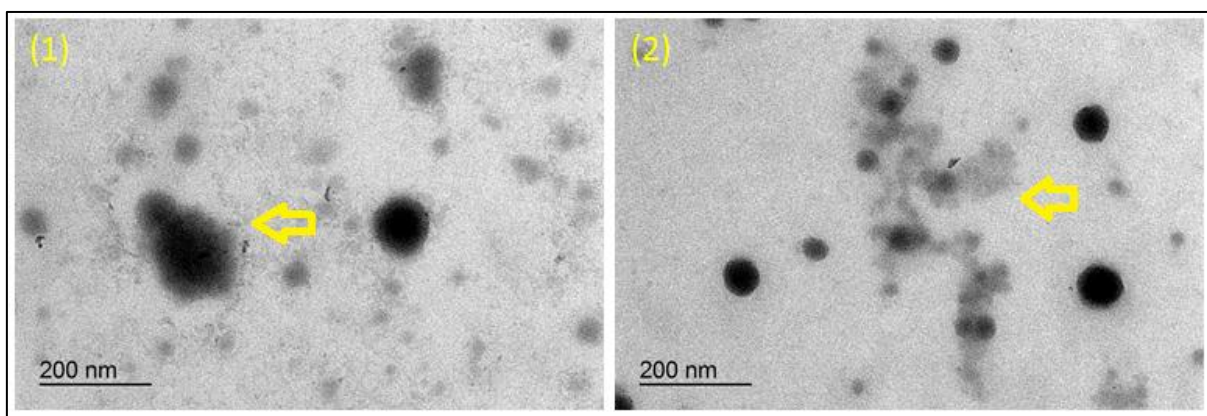
As medidas foram efetuadas na região mais central possível da tela de modo a encontrar aglomerados e nanopartículas com a mesma conformação das imagens obtidas antes do tratamento térmico.

Nesta etapa o objetivo era avaliar a resposta das nanopartículas ao tratamento térmico para retirar possíveis excedentes de surfactante SDS, pois a $T > 180$ °C o surfactante SDS pode entrar em “ponto de fulgor”. O resultado encontrado foi de que apenas uma pequena quantidade de nanopartículas foi destruída.

Na figura 25 é possível observar que o tratamento térmico foi eficiente a ponto de destruir as nanopartículas. Algumas nanopartículas apresentaram a perda de forma, ou destruição, e dessas poucas partículas não foi possível identificar um padrão em relação à dimensão das partículas destruídas, nem mesmo em relação à posição das mesmas, pois foram encontradas nanopartículas destruídas em todas as regiões da tela de TEM. Algumas nanopartículas apresentaram perda total de forma, como

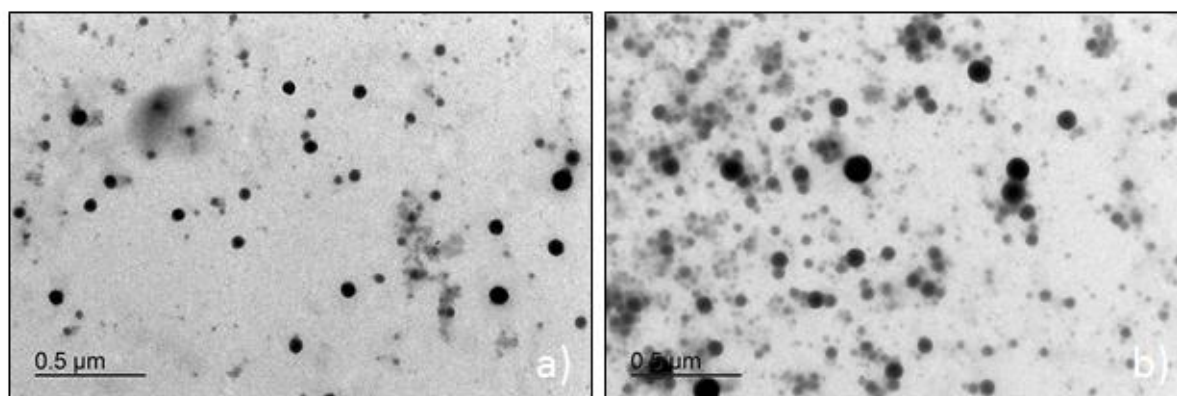
nas imagens da figura 25, enquanto outras apresentaram desvios na forma esperada com a presença de deformações aparentes.

Figura 25: Imagens de TEM obtidas com potencia de 100 kV e magnificação de 25000 vezes das nanopartículas submetidas a tratamento térmico de 200 °C por 5 min para avaliar a destruição das nanopartículas pela evaporação do surfactante SDS. Circundado em amarelo estão as nanopartículas destruídas pelo tratamento térmico.



Do autor.

Figura 26: Nanopartículas após tratamento térmico apresentando a perda de forma esférica e apresentando características de pirólise. Em a) temos a região periférica e em b) temos o centro da tela de TEM.



Do autor.

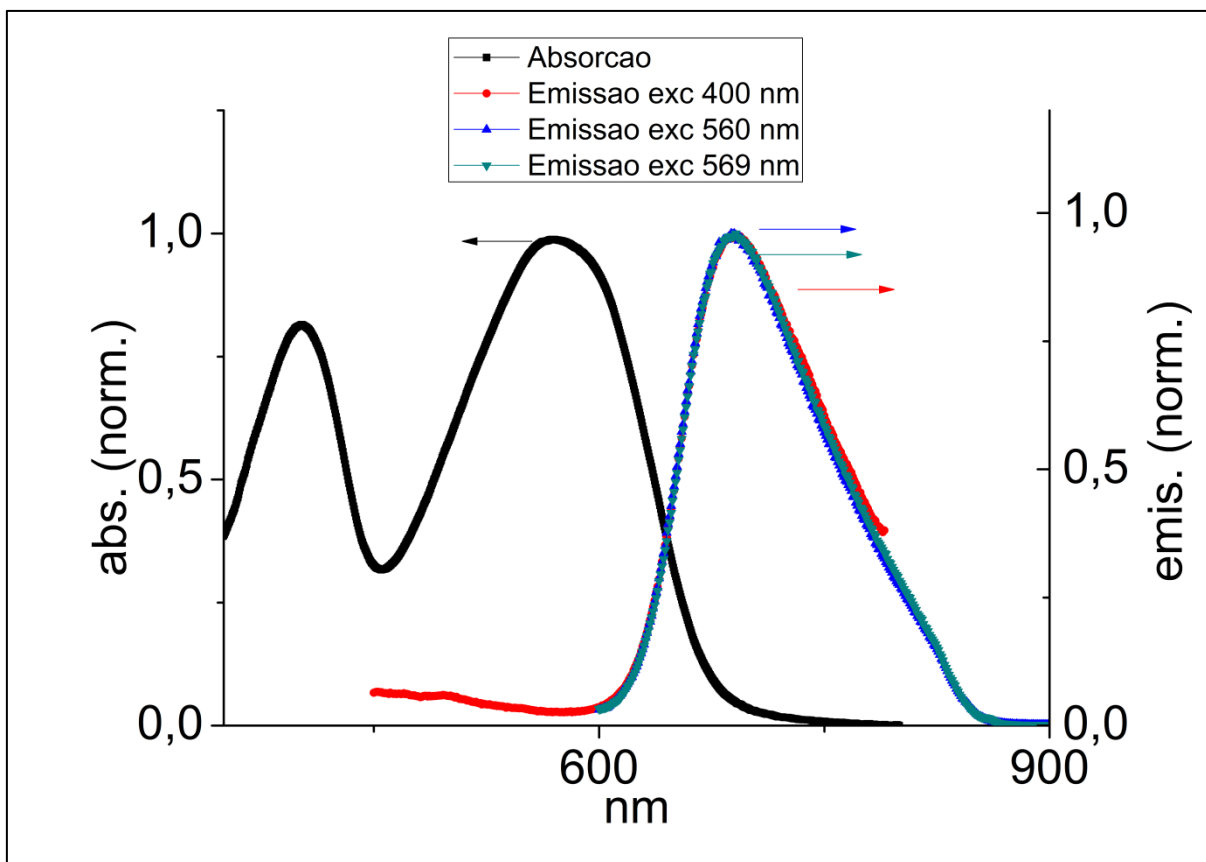
Na figura 26 apresentamos as imagens de várias nanopartículas que permanecem com sua forma esférica, mesmo após o tratamento térmico. É possível observar que algumas partículas isoladas apresentaram características de pirólise, indicando que o prolongamento do tratamento térmico poderia levar a uma ruptura de um número maior de nanopartículas.

O tratamento térmico foi utilizado como um recurso para a retirada de excedente de surfactante, caso o processo de diálise não atingisse a eficiência desejada.

4.3 ABSORBÂNCIA E EMITÂNCIA DA SOLUÇÃO DE P*Si*F-DBT EM SOLVENTE ORGÂNICO

A solução de P*Si*F-DBT em solvente orgânico apresentou o absorção e emissão como apresentado na figura 27. Podemos observar os picos de absorção em 405 nm e 569 nm e os picos de emissão característicos desta amostra. A emissão apresentou como principal característica um máximo de emissão em comprimento de onda de 690 nm, independente do comprimento de onda de excitação da amostra, mas com intensidades diferentes.

Figura 27: Espectros combinados de absorção e emissão da solução de PSIF-DBT em solvente orgânico. Os máximos de absorção foram em 405nm e 569 nm. Os de emissão em 690 nm.



Do autor

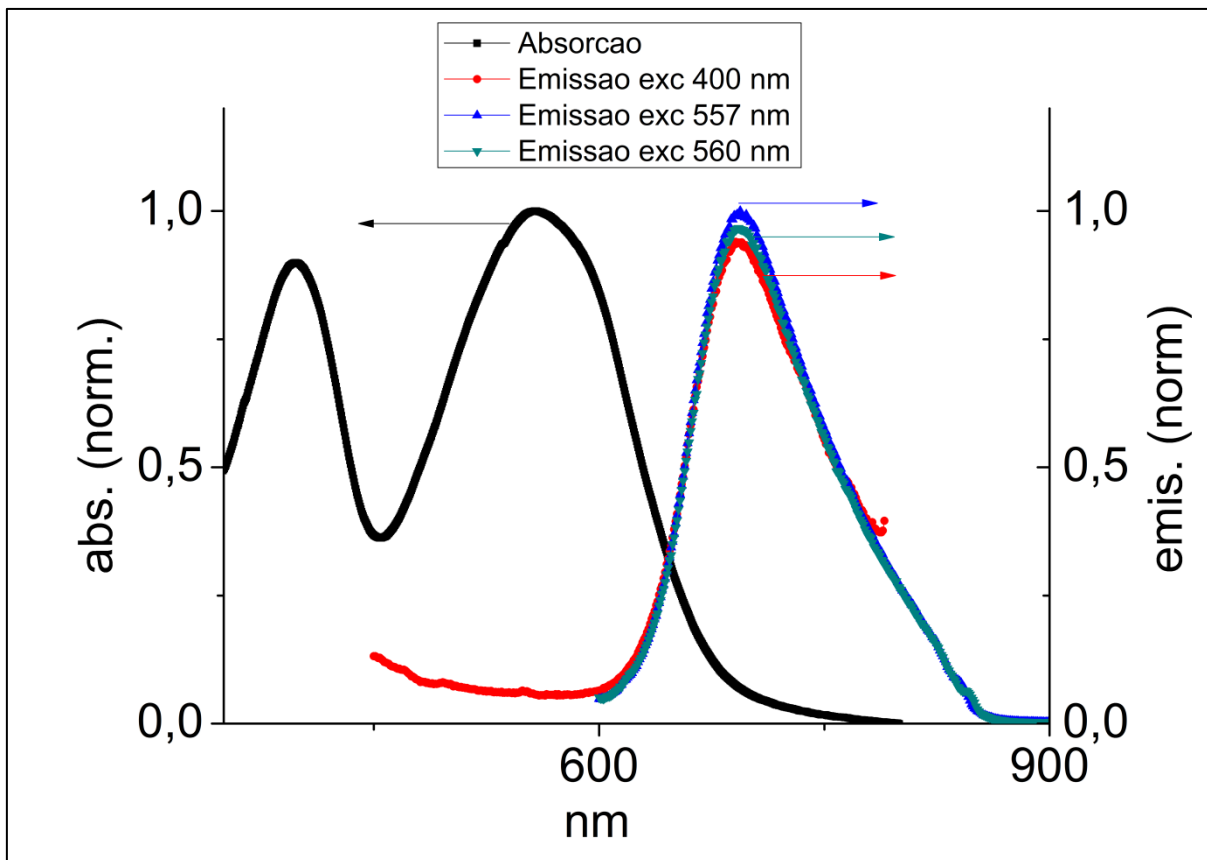
4.4 ABSORBÂNCIA E EMITÂNCIA DAS NANOPARTÍCULAS DE PSIF-DBT EM SOLUÇÃO AQUOSA

4.4.1 Nanopartículas Sem Tratamento Térmico

Esta amostra de nanopartículas de PSIF-DBT em solução aquosa apresentou o comportamento mostrado na figura a seguir, onde os máximos de absorção foram em 398 nm e 557 nm.

Os máximos de absorção foram em 398 nm e 557 nm. Os picos de emissão foram em 691 nm, 692 nm e 694 nm, como mostrado na figura 28. Os comprimentos de onda de emissão para esta amostra foram de 694 nm para excitação de 557 nm, 693 nm para excitação de 560 nm e de 691 nm para a excitação de 400 nm.

Figura 28: Espectros combinados de absorção e emissão das nanopartículas de PSiF-DBT em diluição 1:9 e sem tratamento térmico.



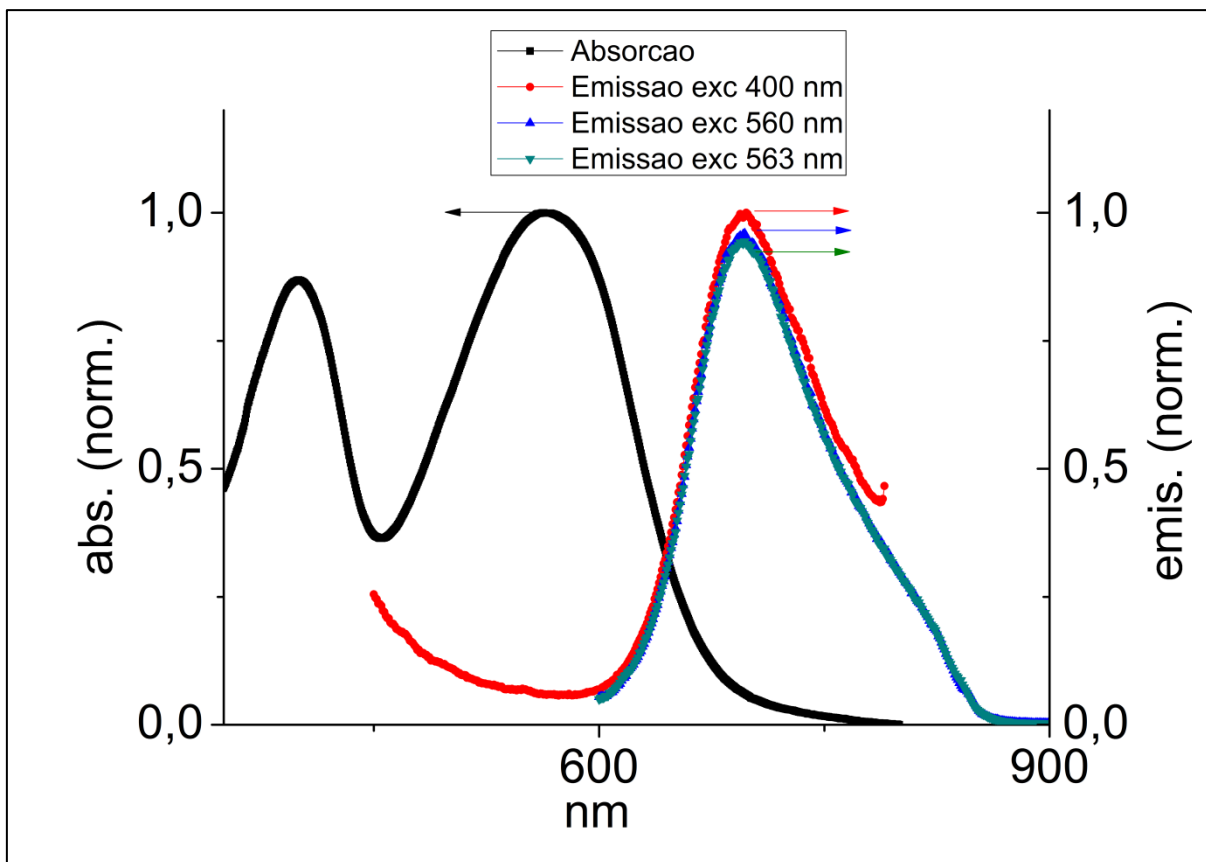
Do autor.

4.4.2 Absorbância E Emitância Das Nanopartículas Com Tratamento Térmico A 200°C

A amostra de nanopartículas de PSiF-DBT em solução aquosa que foi submetida a tratamento térmico, para eliminação do SDS residual, apresentou o comportamento de emissão e absorção menos intenso de todas as amostras, como pode ser observado nas figuras a seguir. Seus máximos de absorção ocorreram em 400 nm e em 563 nm.

Para esta amostra os resultados de máximos de intensidade ocorreram em 698 nm para excitação de 400 nm, em 697 nm para excitação de 560 nm e em 695 nm para excitação de 563 nm.

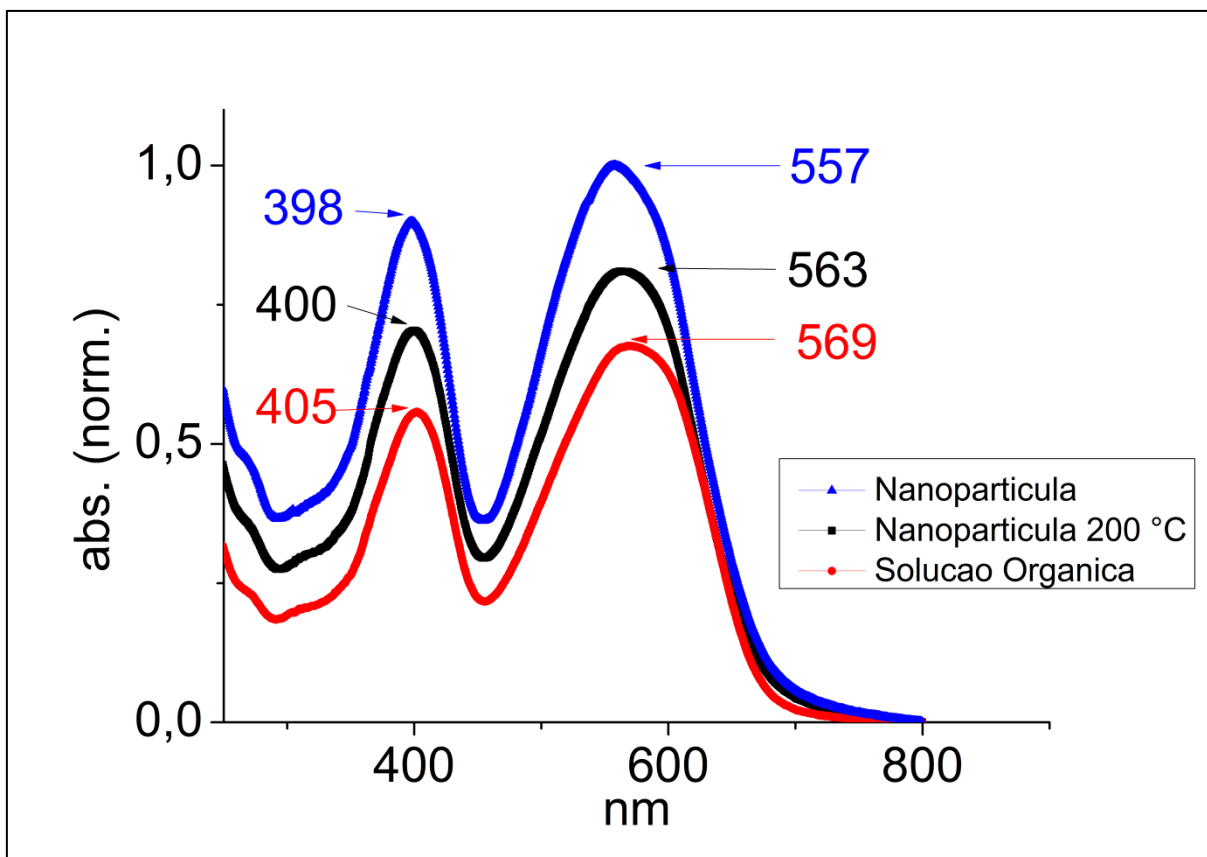
Figura 29: Espectros de absorção e de emissão das nanopartículas de PSiF-DBT em diluição 1:9 com tratamento térmico de 200 °C. Os picos de emissão foram em 695 nm, 697 nm e 698 nm.



Do autor.

Podemos observar na figura 30 que a amostra de nanopartículas que não sofreu tratamento térmico apresentou a maior intensidade de absorção entre as três amostras, com ligeiro deslocamento para os menores comprimentos de onda, quando comparada com as outras amostras. A amostra de solução orgânica de PSiF-DBT apresentou a menor intensidade de absorção, com ligeiro deslocamento para os maiores comprimentos de onda. Todas as amostras apresentam os dois picos característicos de absorção do PSiF-DBT.

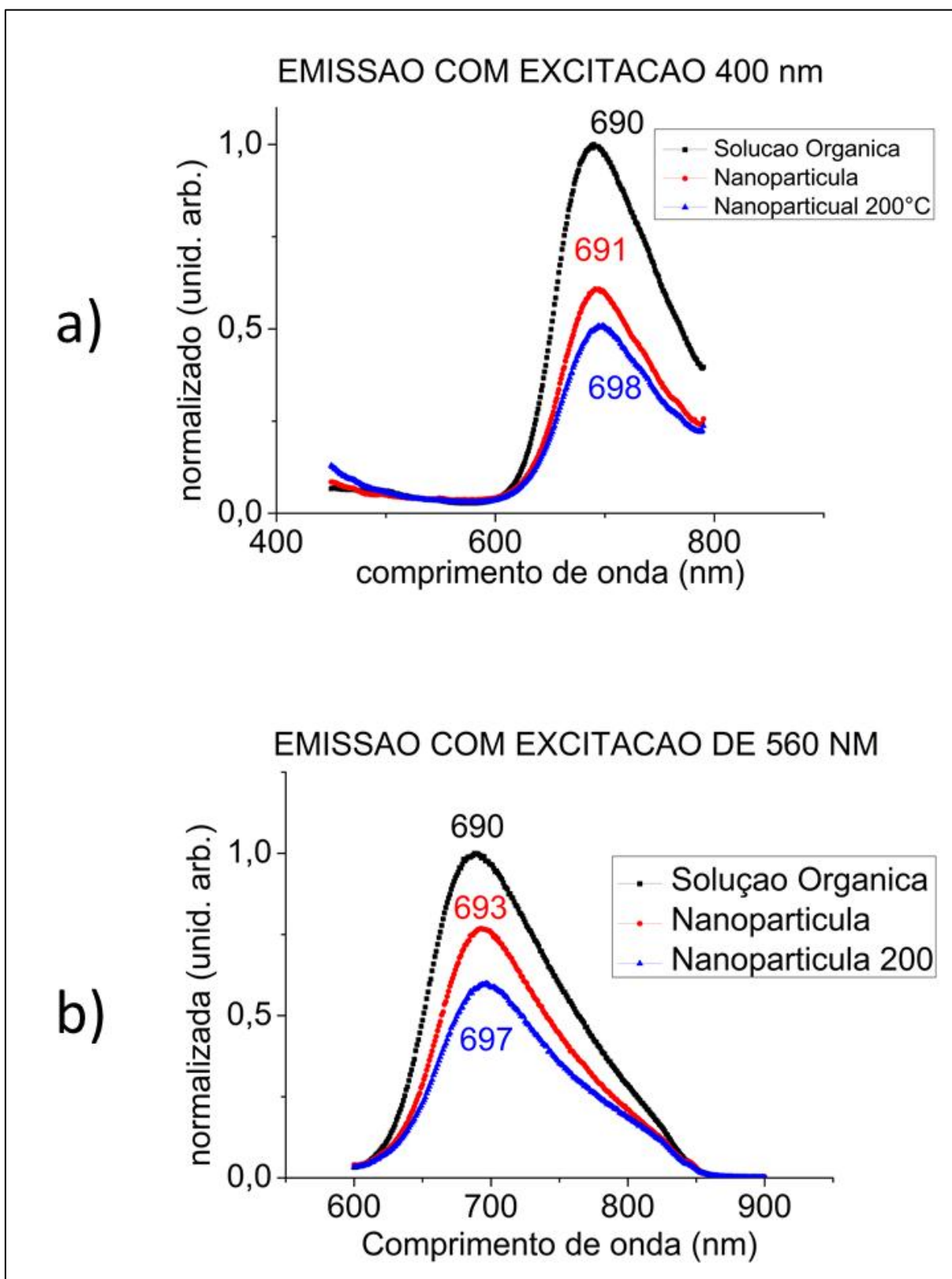
Figura 30: Comparativo de absorção das amostras de nanopartículas de PSiF-DBT em solução aquosa e das amostras de PSiF-DBT em solução orgânica.



Do autor.

Os espectros de emissão das partículas, na figura 31, mostram que as respostas de emissão da amostra em solução orgânica são deslocadas para os menores comprimentos de onda, enquanto que as amostras em solução aquosa deslocam-se para os maiores comprimentos de onda.

Figura 31: Espectros de emissão das amostras com excitação de 400 nm em a), e com excitação de 560 nm em b).



Do autor.

Os dados destas medidas estão todos sumarizados na tabela a seguir, onde estão acrescentados os limites da banda de absorção de cada amostra. Este limite foi tirado da curva de absorção, através de uma operação de derivação. Através do método de análise de Tauc [1], $(\alpha h\nu)^n \times h\nu$, utilizando apenas as transições diretas permitidas, com $n = 0,5$, foram obtidos os valores para a banda proibida das amostras [2, 3]. Na expressão para a análise de Tauc, o termo α é a absorbância, h é a constante de Planck e ν é a frequência.

Tabela 1: Resultados das medidas de absorção e de emissão para as amostras de nanopartículas em solução aquosa e em solução orgânica.

	PSiF-DBT Solução orgânica	Nanopartícula PSiF- DBT solução aquosa	Nanopartícula PSiF-DBT solução aquosa trat. térmico 200 °C
Absorção	405	398	400
(nm)	569	557	563
Emissão (excitação)	690	694 (557)	698 (400)
(nm)	690	693 (560)	697 (560)
	690	691 (400)	695 (563)
Banda Proibida (eV)	1,837	1,829	1,835

Obs.: Os erros para as medidas de emissão e absorção são de $\pm 0,5$ nm, enquanto que os erros para os cálculos de banda proibida são $\pm 0,002$.

Para a realização das medidas de emissão, a região mais transparente das amostras de nanopartículas sem e com tratamento térmico foram utilizadas, mas sua espessura não pode ser determinada em virtude da forma de processamento (“*drop cast*”) em comparação com a amostra em solução orgânica depositada por spin coater.

De acordo com Cleber *et al* [4], o polímero PSiF-DBT apresenta picos de absorção em 390 nm e 590 nm, quando na concentração de 1,5 mg/ml em diclorobenzeno e com espessura aproximada de 32 nm. Segundo este autor, o pico

de absorção em 390 nm resulta de uma transição entre níveis $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto que a absorção a 590 nm está associada a transferências internas de cargas (ICT).

Nossas amostras apresentaram resultados compatíveis com estes resultados, sendo a amostra de nanopartículas sem tratamento térmico mais próxima do pico de absorção de 390 nm, enquanto que as outras amostras se afastaram deslocando para o infra vermelho. A amostra de nanopartículas sem tratamento térmico apresentou máximos de absorção em 398 e em 557 nm, enquanto que a amostra de nanopartículas com tratamento térmico de 200 °C apresentou máximos em 400 e 563 nm, e a amostra de polímero em solução orgânica apresentou máximos em 405 e 569 nm.

A partir dos resultados de absorção foram escolhidos os comprimentos de onda de 400 nm e 560 nm para a comparação da emissividade das amostras. O pico de maior absorção de cada amostra foi escolhido também para a comparação dentro de cada amostra de seus resultados de emissão. Para a amostra de nanopartículas sem tratamento térmico foi escolhido 557 nm, para a amostra de nanopartículas com tratamento térmico foi escolhido 563 nm e para a amostra de polímero PSiF-DBT em solução orgânica foi escolhido 569 nm.

O espectro de emissão da amostra S5 apresentou um único comprimento de onda, independente da excitação, que foi de 690 nm, com o menor alargamento para o infravermelho. As outras duas amostras apresentaram espectro de emissão com um maior alargamento para o vermelho, possivelmente resultado de processos de relaxação através de níveis vibracionais dentro do volume do material.

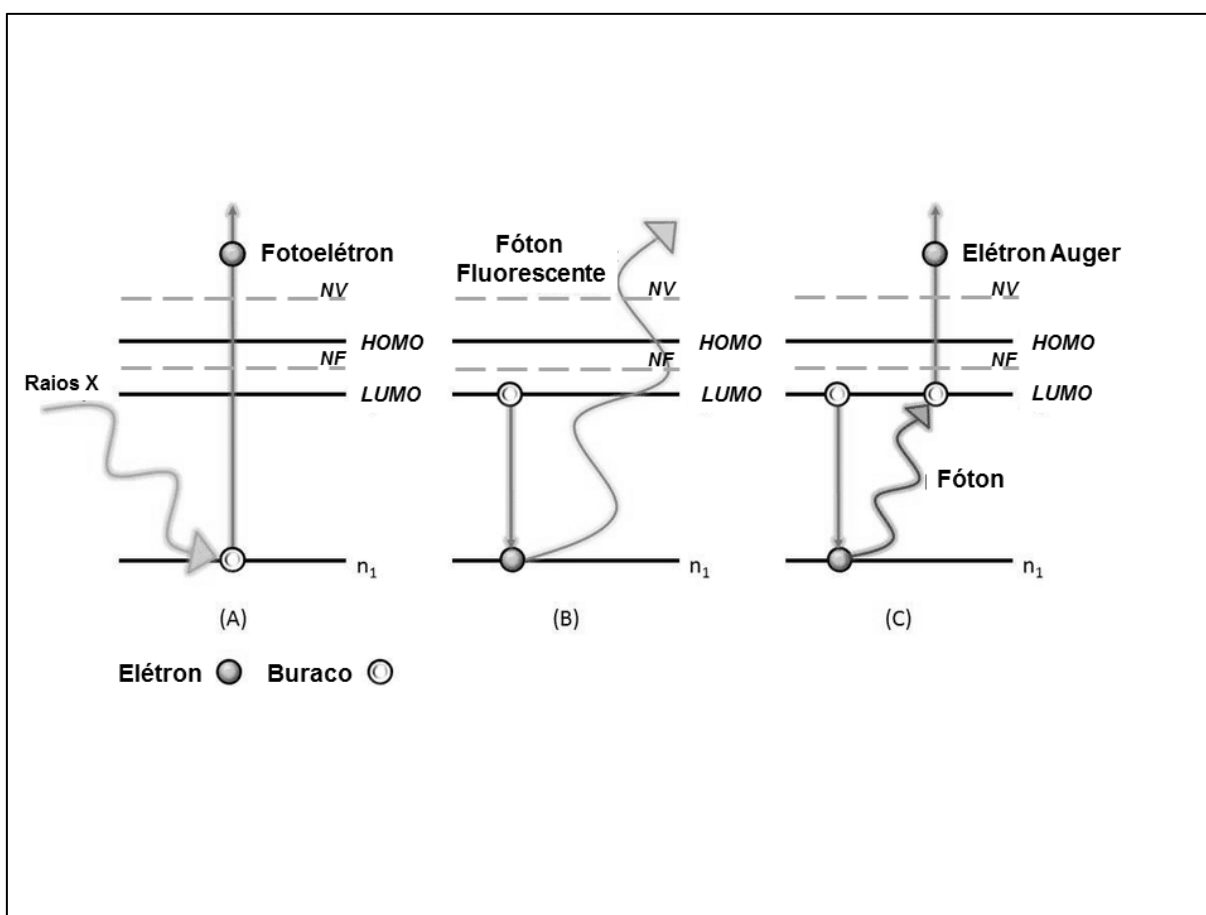
Os resultados para a intensidade de emissão variaram de acordo com a proximidade do valor de absorção. As emissões mais intensas ocorreram para amostra de polímero em solução orgânica, sendo que para a amostra de nanopartículas sem tratamento térmico foi o valor de 557 nm, que coincide com seu maior valor de emissão, e para a amostra de nanopartículas com tratamento térmico de 200 °C foi de 400 nm, que coincide com um de seus máximos de absorção.

O tratamento térmico para a eliminação do surfactante dodecil sulfato de sódio, ou SDS, das nanopartículas produziu uma diminuição na emissão da amostra de nanopartículas com tratamento térmico em comparação com a amostra de nanopartículas sem tratamento térmico.

4.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

A espectroscopia de fotoelétrons, ou XPS (X Ray Spectroscopy), é uma técnica de estudo de superfície de materiais com o uso de Raios X. A espectroscopia XPS está resumidamente exposta na figura 1.

Figura 32: Espectroscopia de Fotoelétrons, XPS. O termo n_1 refere à camada interna (camada K, L, M), NV é o Nível de Vácuo e NF é o Nível de Fermi. A ejeção de elétrons ocorre pela absorção de Raios X, em (a), e o processo de relaxação ocorre com o decaimento de elétron para camada interna, em (b), e pode ocorrer a emissão de um elétron Auger, em (c).



Do autor.

A espectroscopia XPS, figura 32, se concentra nos fotoelétrons ejetados do material em análise. Os elétrons das camadas mais internas K, L ou M absorvem os fótons de Raios X, adquirem energia para serem ejetados do material como mostrado na figura 32(a). Este processo pode ocorrer em até 3 etapas, figura 32(a)

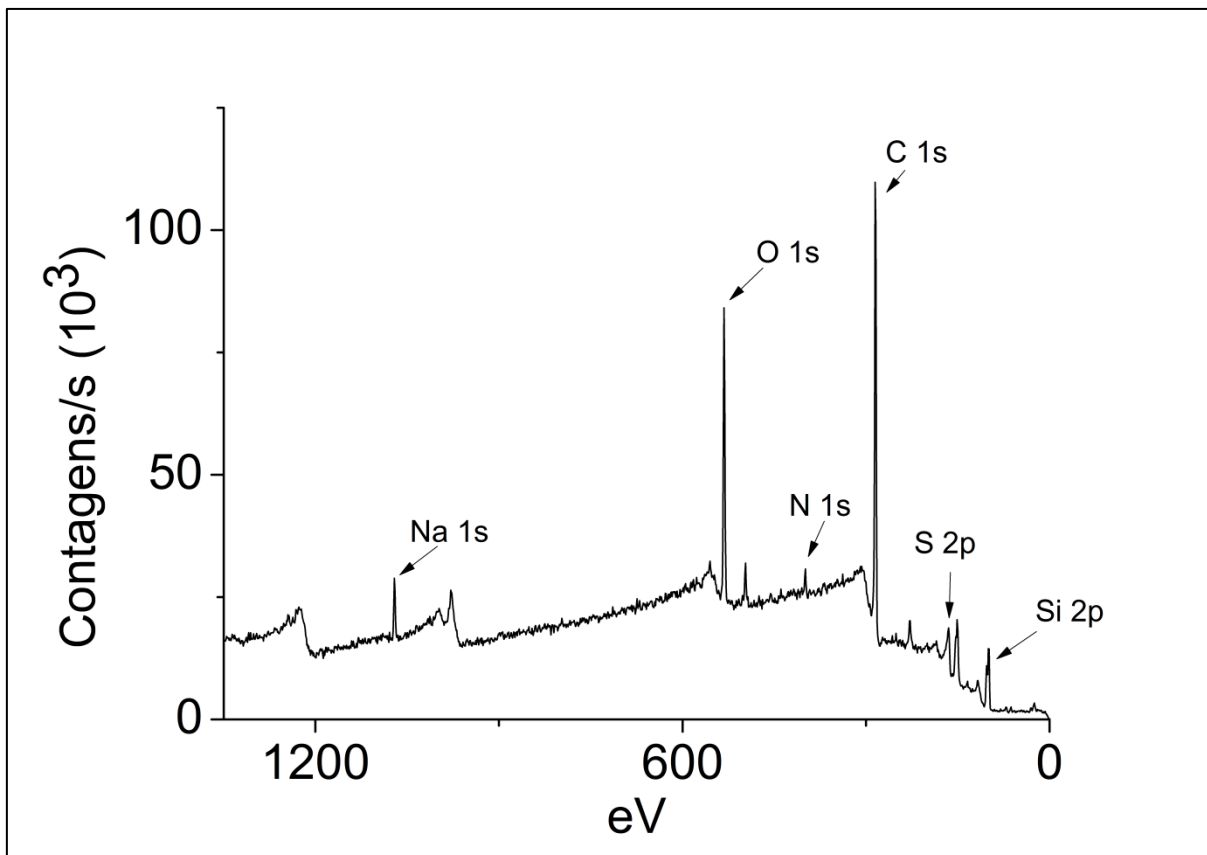
até 32(c), e quando é um processo de três etapas existe a emissão de um elétron Auger, proveniente de processos de relaxação dentro do material. Esta emissão Auger, assim como o fotoelétron inicial, figura 32(a), são característicos de cada material, servindo como identificadores muito precisos para a composição química [5].

A espectroscopia de fotoelétrons por Raios X é uma técnica de análise química de superfície de alta sensibilidade, podendo identificar os elementos constituintes até uma profundidade de penetração de 100 angstroms, entretanto por ser um processo a três elétrons não se aplica aos elementos leves hidrogênio (H), hélio (He) e lítio (Li) [6].

As medidas de espalhamento de fotoelétron por Raios X foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro em amostras da dispersão de nanopartículas diluídas em água. As diluições utilizadas foram 1:1, 1:2, 1:4, 1:7 e 1:9 em volume. O espectro característico desta medida de XPS está apresentado na figura 33, onde se pode observar o espectro característico em (a), e nos detalhes, de (b) a (f), as intensidades de cada elemento individualmente.

Na figura 33 é possível observar os componentes do polímero conjugado P*SiF*-DBT e os componentes do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio, SDS presentes na amostra. As intensidades dos principais componentes e suas principais transições estão assinaladas na figura, há outras intensidades não assinaladas que pertencem às espécies presentes na amostra, mas que não estão assinaladas como, por exemplo, as transições $2p_{1/2}$ dos tiofenos e $2p_{3/2}$ do benzotiadiazol [7].

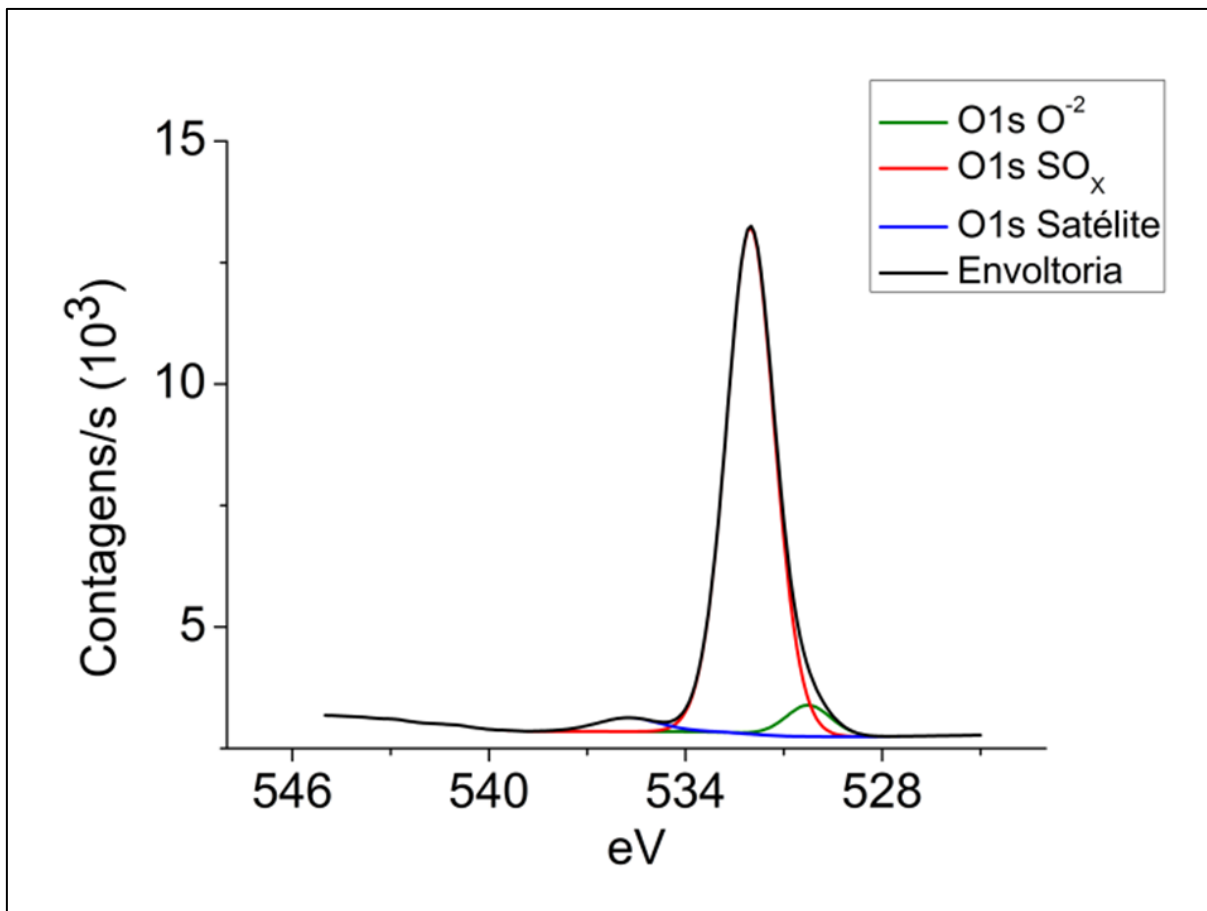
Figura 33: Espectro de XPS para amostra de nanopartículas de P_{Si}F-DBT em solução aquosa na diluição 1:9.



Do autor.

A intensidade do sinal para o componente oxigênio indica a presença de processos oxidativos provocados pela exposição ao ar. Na figura 34, a maior intensidade do sinal de Oxigênio está associada à formação da espécie SO_x , que é presente na molécula do Dodecil Sulfato de Sódio, mas também há sinal característico de O^{2-} , indicando processos oxidativos. O pico O1s Satélite está relacionado com a ejeção de elétron de caroço por fotoionização. A mudança efetiva na carga eletrônica devido a perda deste elétron altera a blindagem eletrostática do núcleo, induzindo a uma transição de um elétron de um orbital ligante para um orbital antiligante paralelamente à ionização de caroço [6].

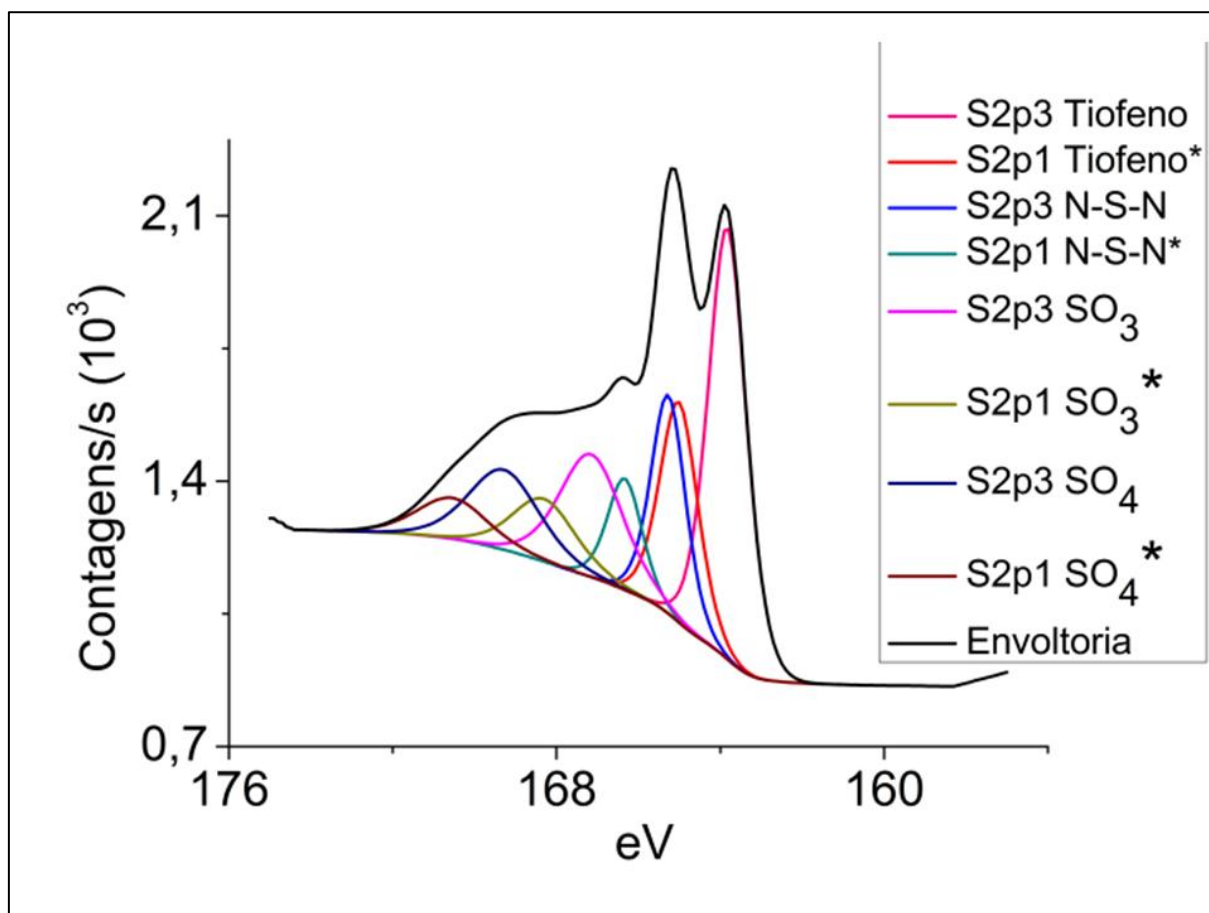
Figura 34: Espectro XPS do Oxigênio, apresentando as intensidades das componentes ligações do Oxigênio.



Do autor.

Na figura 35 são apresentadas as intensidades para os sinais do Enxofre em seus estados ligados, tanto para os Tiofenos e Benzotiadiazol do PSiF-DBT quanto para o Enxofre no surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). Pode-se observar as transições $2p_{1/2}$ dos Tiofenos em 165 eV e $2p_{3/2}$ do Benzotiadiazol em 164 eV [3]. As componentes dos sinais que na legenda aparecem com o símbolo * logo após a descrição do sinal indicam componentes com percentual próximo a 0%, indicando que sua presença dentro do material é quase desprezível.

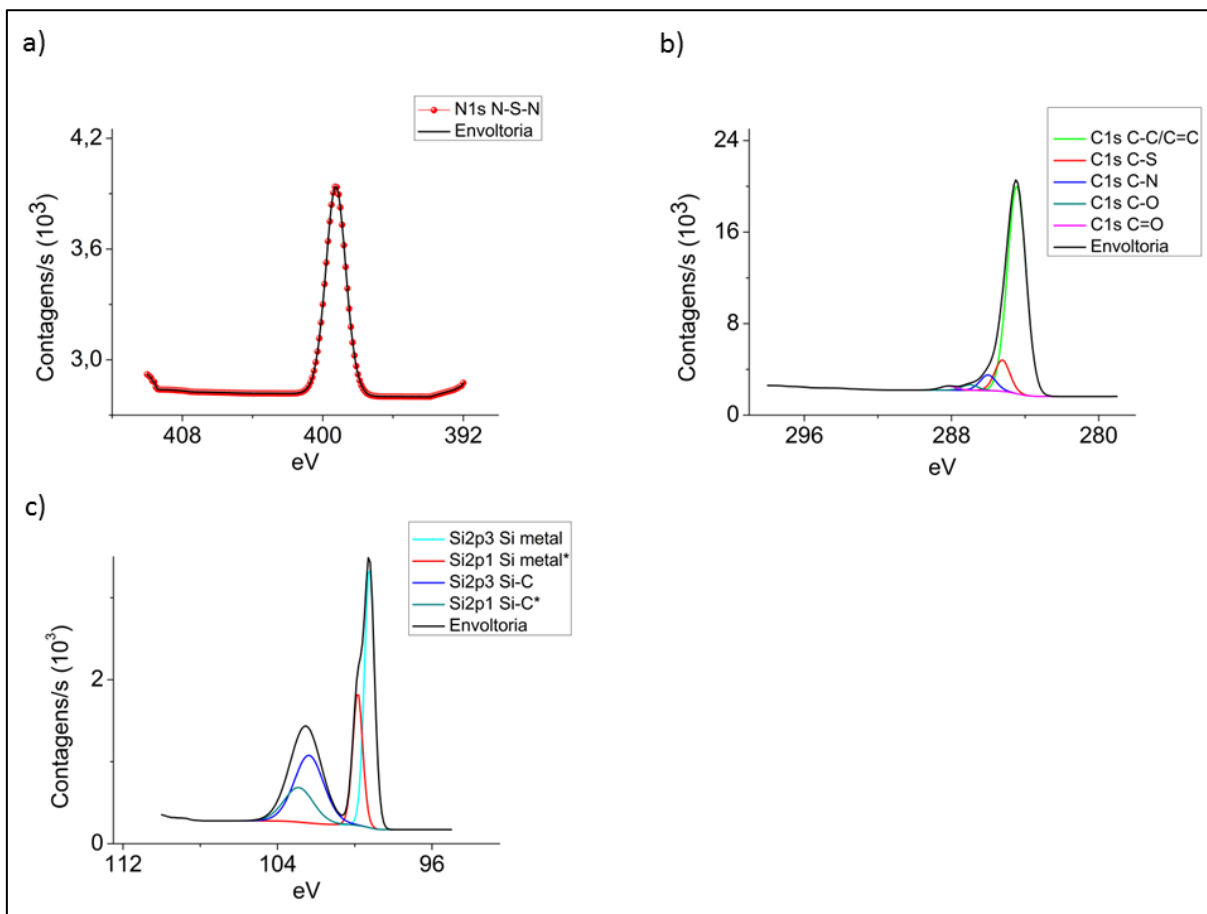
Figura 35: Espectro de XPS de Enxofre presente no PSiF-DBT e no Dodecil Sulfato de Sódio.



Do autor.

Os elementos Carbono, Nitrogênio e Silício que aparecem no espectro característico de XPS estão na figura 36 abaixo. Para o elemento Silício, em c), a componente de sinal que aparece seguida do símbolo * na legenda indica que esta ligação do Silício apresenta um percentual de ocorrência próximo a 0%.

Figura 36: Espectros de XPS para o Nitrogênio, Carbono e Silício.



Do autor.

Os resultados das medidas indicam que o polímero P*SiF*-DBT sofreu processos oxidativos, mas que as características do polímero conjugado se mantiveram, pois as intensidades dos sinais das ligações de Carbono, Nitrogênio, Enxofre, Oxigênio e Silício formaram as componentes mais intensas no espectro.

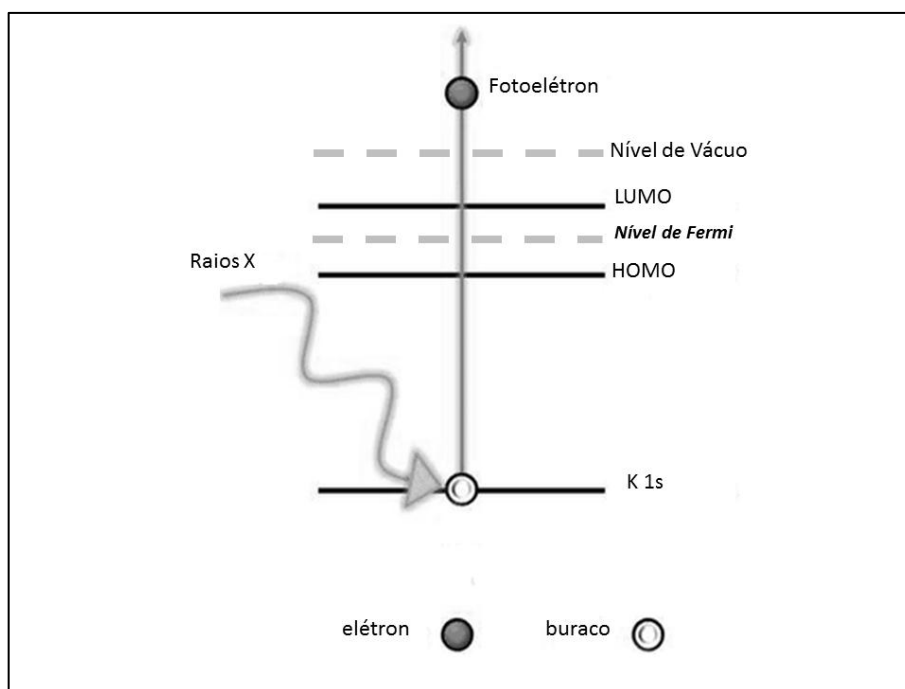
4.6 ESTRUTURAS FINAS POR ABSORÇÃO DE RAIOS X

4.6.1 NEXAFS (S K-edge)

O espectro das estruturas finas por absorção de Raios X, conhecida pelo acrônimo de NEXAFS (*"Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure"*), foi realizado com incidência de Raios X sobre as amostras de nanopartículas e os fotoelétrons ejetados da camada K do elemento Enxofre tiveram sua energia medida.

A escolha do Enxofre como referencia não foi aleatória, pois espectros NEXAFS já foram anteriormente obtidos para amostras em solução orgânica, e modelos teóricos para o Enxofre já foram analisados para o polímero PSiF-DBT, obtendo os picos das transições para os elementos Benzotiadiazol e Tiofeno presentes no meros do polímero [8]. Em nossas medidas a fonte de Raios X utilizada foi uma das linhas de SAXS de Luz Syncroton do Laboratório Nacional de Luz Syncroton (LNLS), localizado em Campinas-SP. Na figura 37 está representado o processo de foto ejeção de elétron.

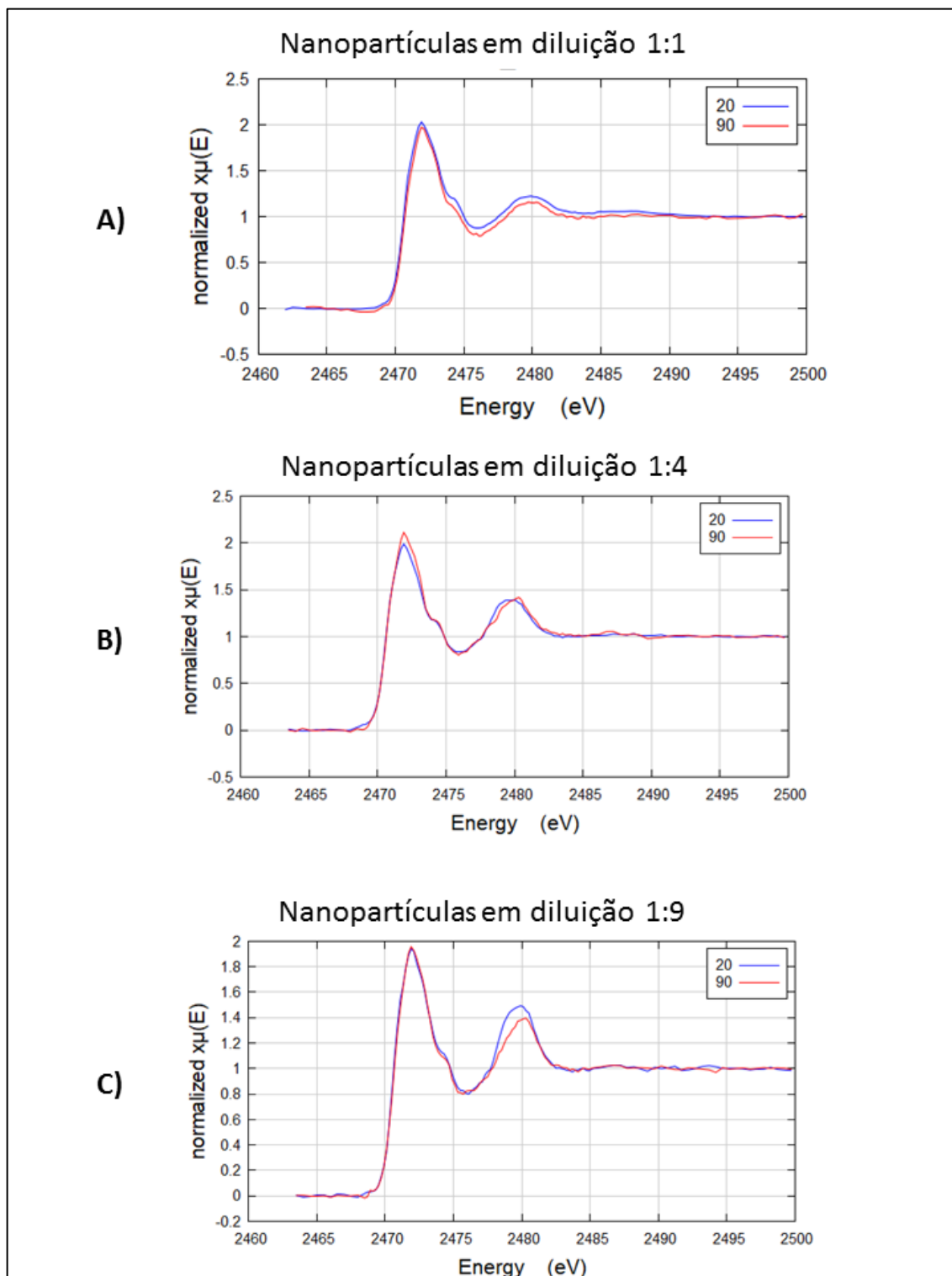
Figura 37: Espectroscopia NEXAFS de foto ejeção de elétron de caroço da camada K (1s), que absorve os fótons de Raios X incidentes.



Do autor.

Os resultados apresentados pela figura 38 mostram um pico intenso e característico para uma energia em torno de 2473 eV, que está associado aos elétrons 1s do elemento Enxofre. Este pico é formado pela soma dos elétrons da camada K ejetados do Enxofre nas estruturas tiofeno e benzotiadiazol, como mostrado na figura 39.

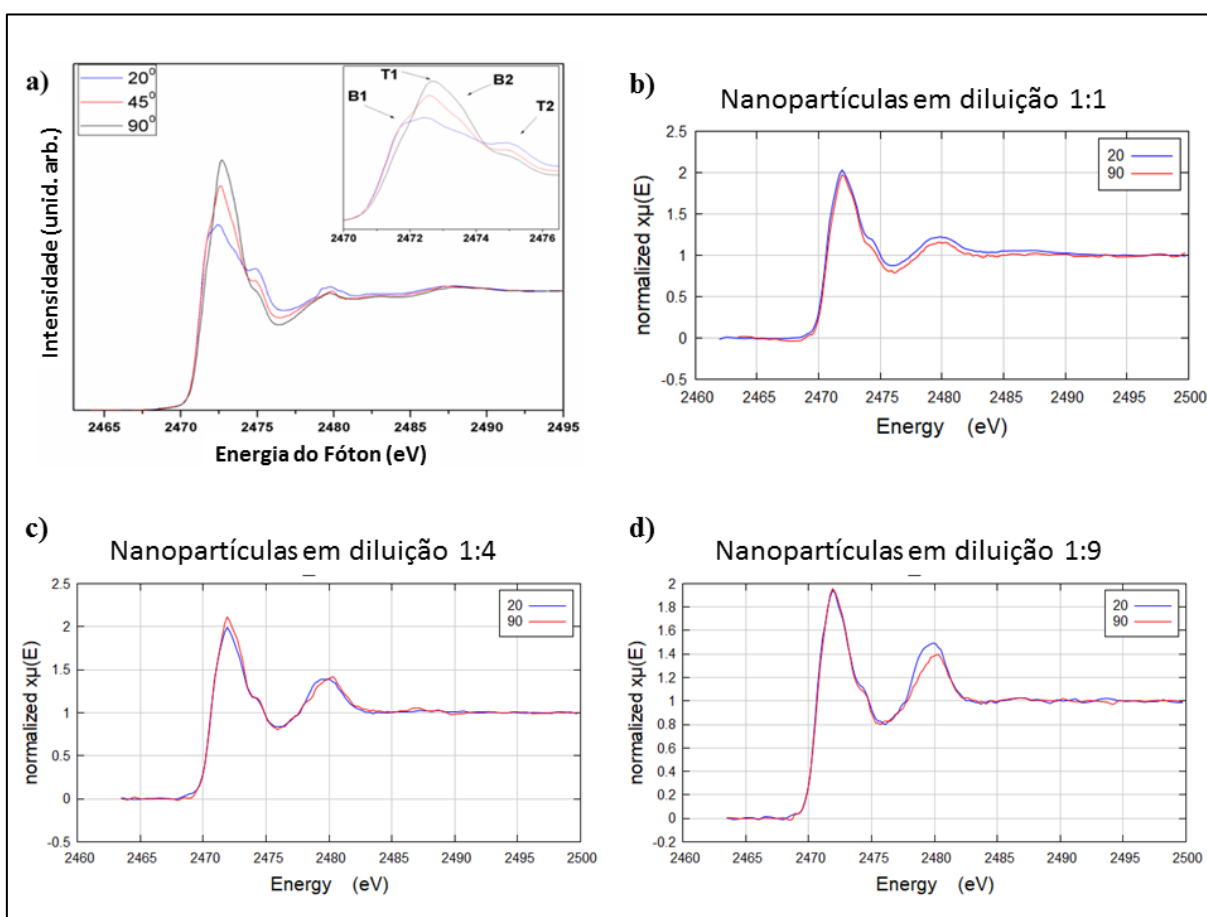
Figura 38: Imagens de NEXAFS para as amostras de nanopartículas nas diluições 1:1, 1:4 e 1:9 em volume. Medidas realizadas sobre substrato de Silício (100), com ângulos de incidência de 20 e 90 graus.



Do autor.

É possível observar também da figura 38 que os espectros de NEXAFS apresentam pouca ou nenhuma variação da intensidade do espectro com a variação angular da incidência dos fótons de Raios X, o que demonstra a natureza amorfa da estrutura formada pela deposição das diferentes diluições de nanopartículas. Perceptível apenas a variação das intensidades do pico característico de ressonância em torno de 2480 eV.

Figura 39: Espectro comparativo de NEXAFS para o valor teórico do PSiF-DBT em a), e os espectros das amostras de nanopartículas em diluição de 1:1 em b), diluição 1:4 em c) e diluição 1:9 em d).



Do autor.

A figura 39 apresenta, em a), os resultados teóricos para o espectro de NEXAFS para o Enxofre no limite da camada K (“K-edge”) ou nível 1s no PSiF-DBT, sob incidências de fótons de Raios X a 20°, 45° e 90° [8]. A estrutura com alta

tendência de cristalização do PSiF-DBT produz um grande ordenamento das cadeias e o espectro apresenta uma variação de intensidade em relação à orientação do feixe incidente de fótons de Raios X. Os espectros das nanopartículas, em b), c) e d) não apresentam variação da intensidade, o que ressalta a morfologia amorfa das deposições das diluições.

No detalhe da figura 39 podemos observar as transições B1 e B2, características de processos envolvendo o elemento benzotiadiazol, e as transições T1 e T2 são características de processos envolvendo o elemento tiofeno.

Os picos B1 estão associados a transições do elétron de caroço do Enxofre para o LUMO, ou transição $1s \rightarrow \pi^*$ (S – N), e os picos B2 a estão associados a transições do elétron de caroço do Enxofre para o LUMO+1, ou transição $1s \rightarrow \sigma^*$ (S – N), no elemento benzotiadiazol.

Os picos T1 estão associados a transições elétron de caroço do Enxofre para o LUMO, ou transição $1s \rightarrow \pi^*$, e os picos T2 estão associados a transições elétron de caroço do Enxofre para o LUMO+1, ou transição $1s \rightarrow \sigma^*$, no elemento tiofeno [8].

Os resultados apresentados pelas diluições de nanopartículas de PSiF-DBT em solução aquosa, figura 39 b), c), e d), estão em concordância com os resultados teóricos para o polímero, apresentando os picos característicos mas devido a morfologia amorfa das diluições, a intensidade de sinal não apresenta variação em função da orientação do feixe de fótons de Raios X incidentes.

REFERÊNCIAS

- [1] TAUC, J.. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**. 1968, 3: 37–46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [2] TAUC J.; GRIGOROVICI R.; VANCU A.; Phys. Stat. Sol. 15, 627 (1966).
- [3] TAUC J.; GRIGOROVICI R.; VANCU A.; J. Phys. Soc. Japan 21, Supplement, 123 (1967).
- [4] MARCHIORI, C. F. N.; YAMAMOTO, N. A. D.; MATOS, C. F.; KUJALA, J; MACEDO, A. G.; TUOMISTO, F.; ZARBIN, A. J. G.; KOEHLER, M. and ROMAN, L. S.; Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60, **Applied Physics Letters** 2015 106:13.
- [5] J. Michel Hollas, **Modern Spectroscopy**, 4th edition, John Wiley and Sons Ltd, 2004, England, UK.
- [6] **Handbook of Spectroscopy**. Edited by Günter Gauglitz and Tuan Vo-Dinh
Copyright© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
ISBN 3-527-29782-0
- [7] **Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers**, Volume 1, Surface Chemistry and Physics, Edited by Joseph D. Andrade, Plenum Press, New York, 1985.
- [8] GARCIA-BASABE, Y.; MARCHIORI, C. F. N.; BORGES, B. G. A. L.; YAMAMOTO, N. A. D.; MACEDO, A. G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. and ROCCO, M. L. M.; Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches, **Journal of Applied Physics**, V115, 13, 2014, DOI: 10.1063/1.4870470

5 APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

A fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos é a principal atividade desenvolvida no Laboratório DINE. Todo o conhecimento para a construção e análise destes dispositivos já é bem estabelecida e, desta forma, a produção dos fotovoltaicos foi otimizada.

A utilização de PEDOT:PSS e C_{60} é muito frequente em fotovoltaicos orgânicos e por isso foram construídos dispositivos com e sem o C_{60} , mas não foram construídos dispositivos sem PEDOT:PSS, por que já está bem estabelecido que os fotovoltaicos de PSIF-DBT só apresentam desempenho viável com a presença do PEDOT:PSS. Os dispositivos fotovoltaicos resultantes deste trabalho tiveram seu desempenho comparado a outros dispositivos produzidos com o polímero semiconductor deste trabalho, mas em solução orgânica.

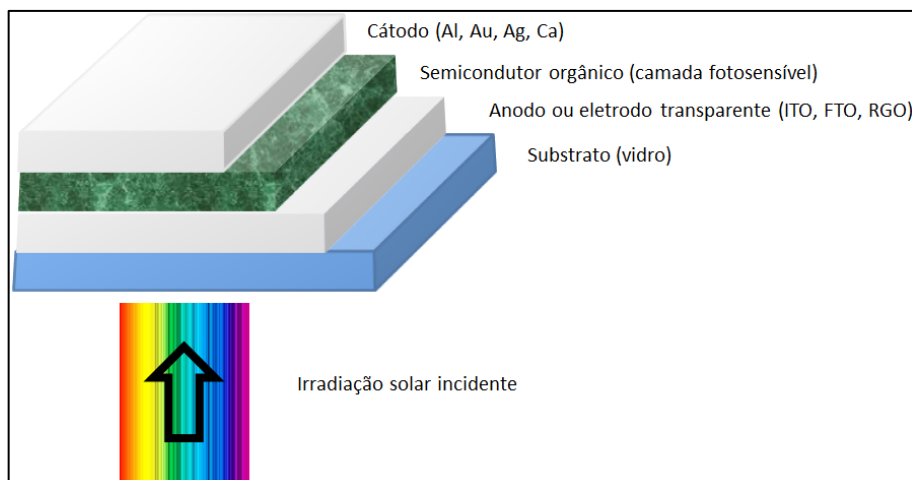
5.1 DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO ORGÂNICO

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos geram corrente elétrica quando são submetidos à irradiação eletromagnética na região do espectro correspondente ao intervalo do ultravioleta até o infravermelho, tipicamente de 200 nm até 800 nm.

A resposta destes dispositivos à iluminação determina a aplicação dos mesmos, podendo ser divididos em dois grupos específicos: os detectores de luz, que são os fotodiodos, fotorresistores e os fototransistores, e os para conversão de energia elétrica, ou transdutores, como as células solares. As células solares ideais deveriam apresentar uma sensibilidade correspondente a uma grande amplitude do espectro visível de emissão solar.

Uma célula solar orgânica é um dispositivo composto por, no mínimo, três camadas distintas: a primeira é um eletrodo transparente, chamado de ânodo, a segunda camada é o semiconductor orgânico, responsável pela absorção da luz e conversão em corrente elétrica, e o terceiro é o eletrodo condutor, chamado de cátodo. Este dispositivo, que também é chamado de célula solar monocamada, está representado na figura 40.

Figura 40: Dispositivo fotovoltaico orgânico simples composto por 3 camadas empilhadas suportadas por um substrato de vidro,



Retirado e adaptado de [1].

Para o bom funcionamento de uma célula solar o anodo deve ser transparente à luz, sendo geralmente utilizados os materiais ITO (Óxido de Estanho e Índio) e FTO (Óxido de Estanho dopado com Flúor). O semicondutor orgânico deve ser sensível à luz, utilizando da maior amplitude de luz visível do espectro eletromagnético possível. O cátodo metálico utiliza mais comumente alumínio, ouro, cálcio ou prata, tendo a função de coletar os elétrons.

Um dispositivo fotovoltaico orgânico funciona convertendo luz em corrente elétrica, e o princípio de funcionamento do mesmo pode ser simplificado em 5 etapas:

- (i) Absorção da luz incidente pelo semicondutor orgânico, que é utilizada para promoção de estados excitados (éxcitons), que são pares elétron-buraco ligados por interação coulombiana;
- (ii) Estes éxcitons movem-se até a região onde haverá a dissociação do par elétron-buraco, que é a região de interface entre o semicondutor e o cátodo;
- (iii) Os éxcitons serão dissociados, criando portadores de cargas livres;

- (iv) Os portadores de cargas livres são transportados devido ao campo elétrico até os respectivos eletrodos, ânodo para os buracos e catodo para os elétrons;
- (v) Os portadores de cargas livres são coletados pelos eletrodos condutores

Para uma eficiente conversão de energia luminosa em energia elétrica, o espectro de absorção do material semiconductor deve sobrepor o máximo possível com o espectro de emissão solar.

Em materiais como os polímeros conjugados e em pequenas moléculas o coeficiente de absorção é alto, $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$, permitindo que uma espessura de centenas de nanômetros de polímero possa absorver toda a luz correspondente ao seu pico de absorção.

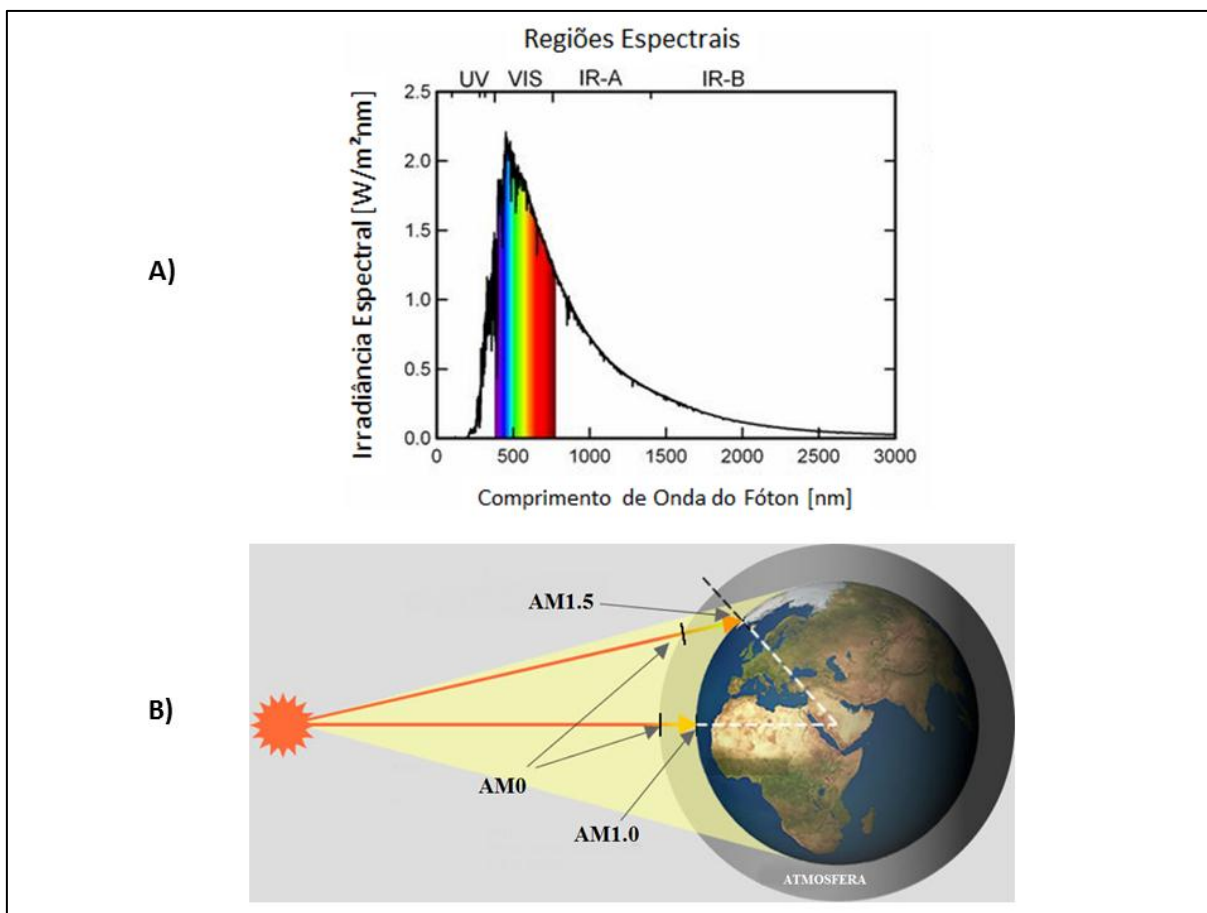
Seu pico de absorção é determinado pela diferença de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO). São considerados semicondutores os materiais que apresentam banda de energia proibida de 1 a 3 eV, que corresponde aos comprimentos de onda do visível. Sendo a energia de banda proibida bem definida para cada material, somente naquele comprimento de onda se dará a máxima absorção e, conseqüentemente, produção de estados excitados, ou éxcitons.

O espectro de emissão solar, mostrado na figura 41, apresenta variação da intensidade em função do comprimento de onda, com a região dos maiores comprimentos de onda concentrando aproximadamente 70% da emissão de energia pelo sol.

Os maiores comprimentos de onda correspondem a energias menores do que 2 eV. Os outros 30% da energia irradiada pelo sol estão armazenados nos comprimentos de onda menores, com energias maiores do que 2 eV.

Na figura 41 temos a intensidade solar sobre a superfície da terra e como é obtido o padrão de irradiação solar terrestre, conhecido como padrão AM 1.5. Este padrão quantifica como sendo de 100 mW/cm^2 a intensidade da luz solar que atravessa a quantidade de 1,5 massas de ar sobre a superfície da terra que está posicionada a 48° acima do Zenith solar, onde temos exatamente 1 massa de ar.

Figura 41: O comprimento de onda da luz visível para uma incidência direta, ou AM0, em a). Em b) temos como é determinado o valor de referencia AM 1.5.



Retirado e Adaptado de [2].

5.2 CONVERSÃO DE ENERGIA EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Para que ocorra a conversão de energia luminosa proveniente da irradiação solar em energia elétrica é preciso que a luz absorvida pela camada fotossensível do semicondutor promova a separação de portadores de cargas dentro do material semicondutor e que estas cargas possam migrar para os eletrodos e produzam a corrente elétrica.

A natureza do material semicondutor só permitirá que sejam absorvidos fótons da radiação com energia igual ou superior à energia de separação do “HOMO” e “LUMO”, o que limita a aplicação do dispositivo a regiões bem específicas do espectro solar.

O processo de absorção de fótons promove elétrons para estados excitados no “LUMO”, deixando um buraco ou carga positiva no “HOMO”, entretanto, o elétron

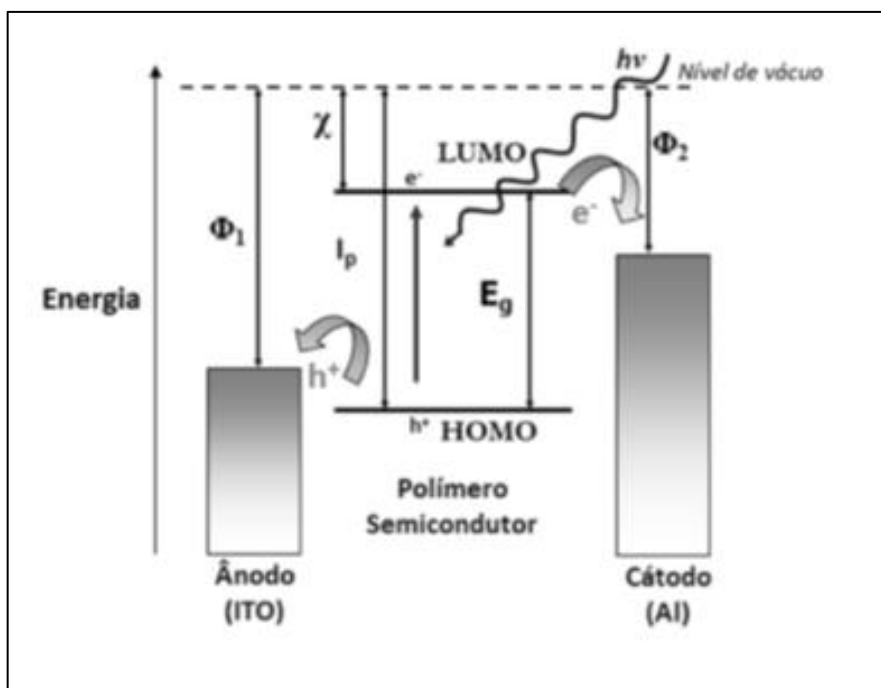
não é promovido a carga livre e se mantém ligado ao buraco por atração coulombiana, e esse par elétron-buraco recebe o nome de par éxciton, ou apenas éxciton. O éxciton para ser convertido em corrente elétrica precisa ser dissociado, e este processo ocorre na interface entre o semicondutor orgânico e o eletrodo condutor [3], região onde o gradiente do campo elétrico é mais intenso dentro do volume do material.

Um éxciton tem energia de ligação que pode variar de 0,3 a 1,0 eV [4] e se não forem dissociados poderão recombinar emitindo fluorescência ou por decaimento não radioativo. A distância que os éxcitons percorrem até se recombinarem é de menos de 20 nm, por isso as camadas semicondutoras devem ter espessura de algumas dezenas de nanômetros [5].

A corrente elétrica gerada pela absorção de luz recebe o nome de fotocorrente, produzida pela dissociação dos éxcitons na região de dissociação, que pode ser um centro de dissociação, ser devido a uma impureza com afinidade eletrônica maior que a do polímero semicondutor ou a região de separação entre o semicondutor e o eletrodo metálico, onde o campo elétrico é intenso. No modelo de célula solar mais simples, o campo elétrico de dissociação é formado pela diferença de potencial da função trabalho do eletrodo e da energia de afinidade eletrônica do semicondutor [6].

Na figura 42 pode-se concluir que a geração da fotocorrente acontece após a dissociação do éxciton na interface criada entre o semicondutor e o metal, após o éxciton ter percorrido a distância, ou comprimento de difusão, entre a região de geração do par elétron-buraco gerado por absorção do fóton incidente e a superfície de separação polímero-metal.

Figura 42: A geração de fotocorrente



Retirado de [1].

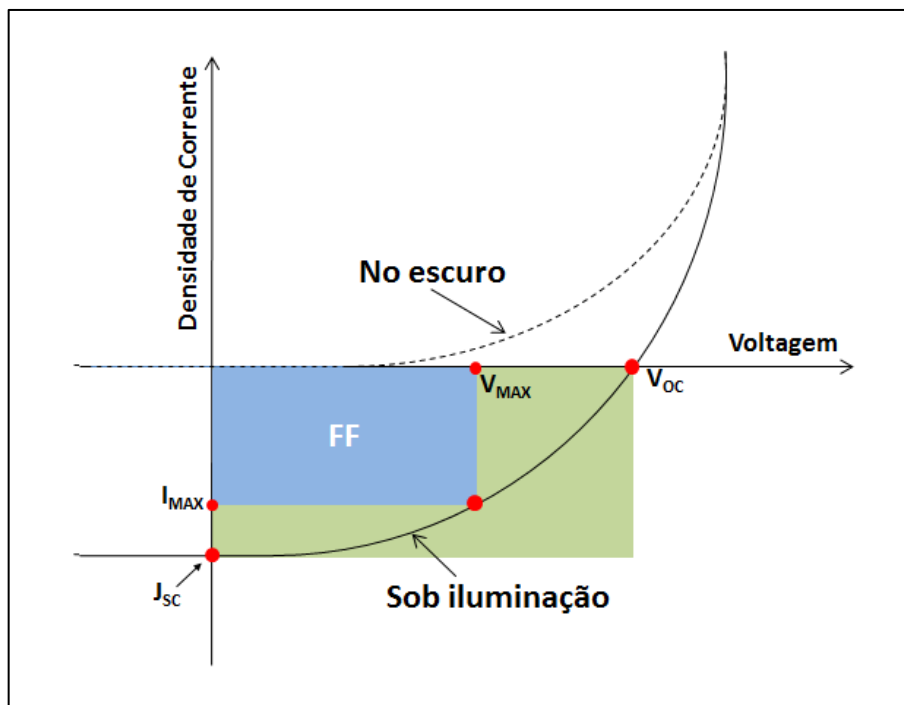
Na figura 42, Φ_1 é a função trabalho do eletrodo transparente, Φ_2 é a função trabalho do eletrodo metálico, E_g é a energia de banda proibida, ou gap, do semicondutor. I_p é o potencial de ionização do semicondutor e χ é a afinidade eletrônica do semicondutor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

A caracterização de dispositivos fotovoltaicos construídos com semicondutores e eletrodos diferentes, e sua comparação em relação ao desempenho, é realizada através das medidas das seguintes grandezas: densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), eficiência quântica externa (IPCE), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η).

A curva característica que apresenta os resultados de uma medida em uma célula solar fotovoltaica está apresentada na figura 43 com as suas principais grandezas destacadas:

Figura 43: Curva característica I - V de uma célula solar, mostrando em destaque as regiões de fator de preenchimento (FF), densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), as curvas no escuro e no claro. O ponto em vermelho que compõe o vértice de FF são os valores que dão a potência máxima fornecida pelo dispositivo.



Retirado e Adaptado de [7].

Na figura 43, a curva identificada como “sob iluminação” representa o resultado da medida da corrente efetuada com a célula solar exposta à iluminação e sob variação de tensão aplicada entre seus terminais. A iluminação ocorre por lâmpada simuladora de radiação solar e há a geração de fotocorrente e temos uma densidade de corrente chamada de densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}).

O comportamento da curva é um comportamento de uma curva de diodo, deslocada de J_{sc} da origem. O ponto de interceptação com a abscissa da tensão é o ponto chamado de tensão de circuito aberto, ou V_{oc} . Para a medida sem iluminação, uma tensão é fornecida aos terminais da célula solar e a corrente correspondente é medida. O comportamento é o de uma curva de diodo sobre a abscissa da tensão.

5.3.1 Densidade de Corrente de Curto Circuito (J_{sc})

Representa a maior corrente obtida em um dispositivo fotovoltaico quando iluminado e sem a presença de uma tensão aplicada ($V = 0V$). Depende diretamente da mobilidade dos portadores que são produzidos a partir dos fótons incidentes convertidos em éxcitons, e que conseguiram alcançar a região de dissociação sem recombinação. Em uma célula solar a fotocorrente é tanto maior quanto menor for a energia de banda proibida [3], indicando um caminho para o aumento na eficiência de geração de energia.

5.3.2 Eficiência Quântica Externa (I_{pce})

A dependência direta da fotocorrente com os éxcitons que podem ser dissociados estabelece uma relação de eficiência entre os fótons incidentes e os fótons absorvidos que são convertidos em portadores livres que alimentam o fluxo de corrente no circuito. Para uma determinada radiação monocromática, a medida da razão entre a luz que chega e o fluxo de corrente que sai recebe o nome de eficiência quântica externa (IPCE).

A densidade de corrente de curto circuito (J_{SC}) é o produto do número de portadores (N_C) pelo quantum de energia associado a ele, que no caso de elétron é a carga fundamental (e):

$$J_{SC} = N_C e \quad (8)$$

A partir daqui podemos obter o número de portadores de carga gerados pela fotocorrente:

$$N_C = \frac{J_{SC}}{e} \quad (9)$$

O número de fótons que incidem sobre o dispositivo pode ser obtido a partir da relação entre a intensidade luminosa da radiação (I_λ), a energia associada ao fóton, dada por hc/λ , e o número de fótons incidentes (N_F):

$$I_\lambda = N_F \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

$$N_F = \frac{I_\lambda}{\frac{hc}{\lambda}} \quad (11)$$

Lembrando que h é a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da radiação monocromática.

A eficiência quântica externa pode ser obtida então da razão entre os fótons convertidos em energia pelos fótons incidentes sobre o semicondutor:

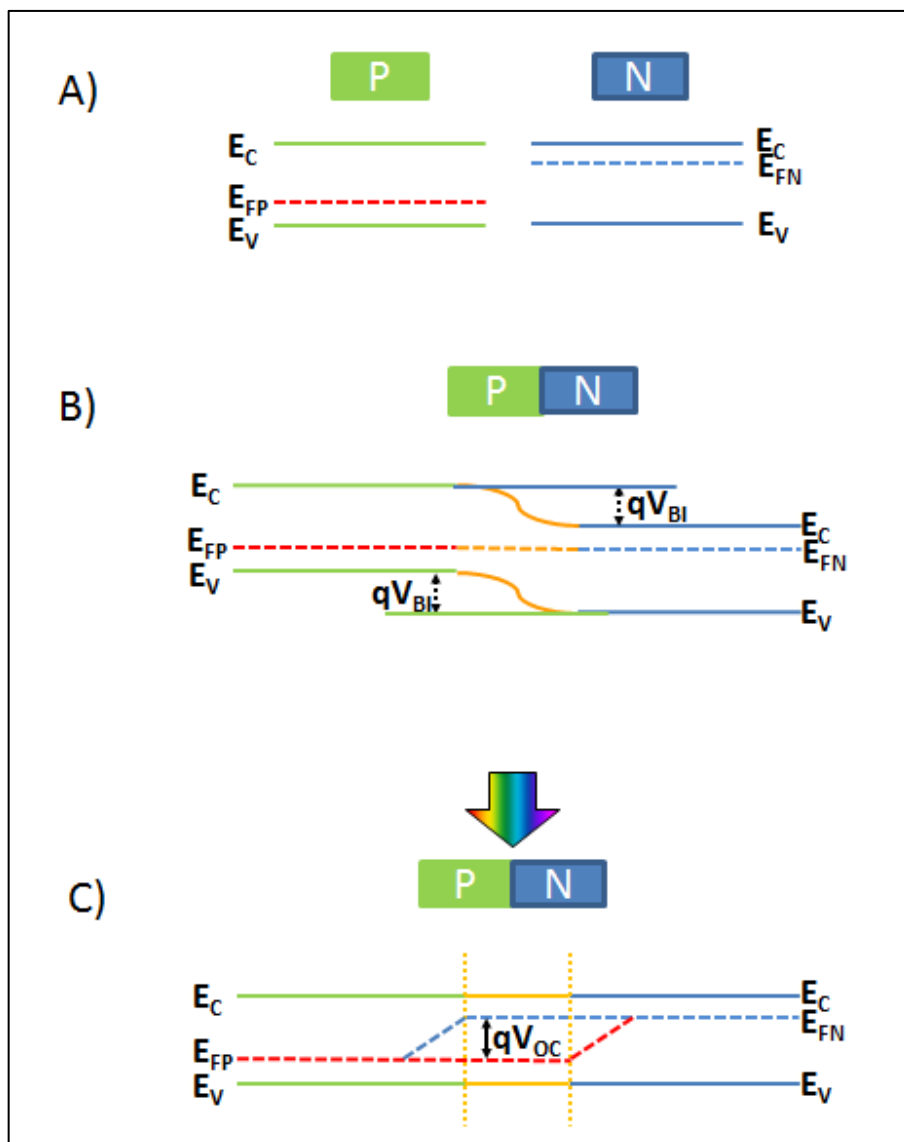
$$\text{IPCE}(\%) = \frac{N_C}{N_F} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} \quad (12)$$

O valor de 1240 resulta do ajuste dos parâmetros, e o resultado final é uma medida percentual da eficiência de conversão energética.

5.3.3 Tensão De Circuito Aberto (V_{oc})

Durante a formação da superfície de contato entre o terminal metálico e o semicondutor polimérico, os níveis de energia de cada um dos elementos constituintes diferem significativamente, como na figura 44. Após a conclusão da formação da superfície, o equilíbrio termodinâmico pode ser atingido, e as cargas distribuem-se de forma a minimizar a energia da nova morfologia.

Figura 44: Junção p-n (a) antes do contato, (b) depois do contato, mas sem iluminação e (c) após iluminação, mostrando a condição de banda plana.



Retirado e Adaptado de [8].

Os portadores de carga de um material se difundem no outro material formando uma barreira de potencial elétrico chamada de camada de depleção. As funções trabalho e afinidades eletrônicas sofrem alterações de intensidade para minimizar a energia na interface, gerando um nível de Fermi intrínseco para o material.

Como podemos observar na figura 44, os materiais apresentam níveis de energia de Fermi diferentes quando separados, mas quando entram em contato

permitem a transferência de cargas entre si para que se reestabeleça o equilíbrio, mas agora com uma energia de Fermi intrínseca da junção entre os materiais. As diferenças nas alturas dos níveis de energia produzem um campo elétrico interno chamado de campo de “*built in*”.

Quando o material é iluminado e os éxcitons são formados, este campo de “*built in*” dirige os éxcitons para a região de dissociação na junção entre os materiais. Quando a iluminação está incidindo sobre o material, o potencial químico do catodo aumenta e o potencial químico do anodo diminui. Essa diferença de potencial é a responsável pelo aparecimento da tensão de circuito aberto. Essa tensão de circuito aberto é proporcional à diferença de energia entre o “*HOMO*” de um e o “*LUMO*” do outro material, logo, quanto maior a energia de banda proibida, maior a tensão de circuito aberto em dispositivo monocamada [9].

Para uma célula solar formada somente por um material semiconductor, o V_{OC} está ligado à diferença entre as funções trabalho dos eletrodos, mas quando a célula solar for do tipo heterojunção, o V_{OC} é dependente da diferença entre os níveis de energia do “*HOMO*” do doador e do “*LUMO*” do aceitador, que pode ser representado pela seguinte expressão empírica, onde e é a carga elementar e 0,3 é um fator empírico [10]:

$$V_{oc} = \frac{1}{e} \times (D_{HOMO} - A_{LUMO}) - 0,3 \quad (13)$$

5.3.4 Fator De Preenchimento (FF)

O fator de preenchimento estabelece uma razão entre a potência nominal do dispositivo e a sua potência máxima, que é o produto $J_{max} \times V_{max}$ do dispositivo fotovoltaico:

$$FF = \frac{(J_{max}V_{max})}{J_{sc}V_{oc}} \quad (14)$$

Os pontos J_{max} e V_{max} podem ser observados na figura 28, curva característica de um fotovoltaico, compondo dois vértices do retângulo inscrito entre as curvas de claro e de escuro.

5.3.5 Eficiência De Conversão De Potência (η)

A eficiência de conversão de potência compara a quantidade de potência gerada pela célula com a quantidade de potência luminosa incidente, ou seja, é a razão:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max}V_{max}}{I_0} \quad (15)$$

Podemos relacionar a eficiência com o fator de preenchimento e, desta forma, teremos:

$$\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0} \quad (16)$$

5.4 DESEMPENHO DOS DISPOSITIVOS

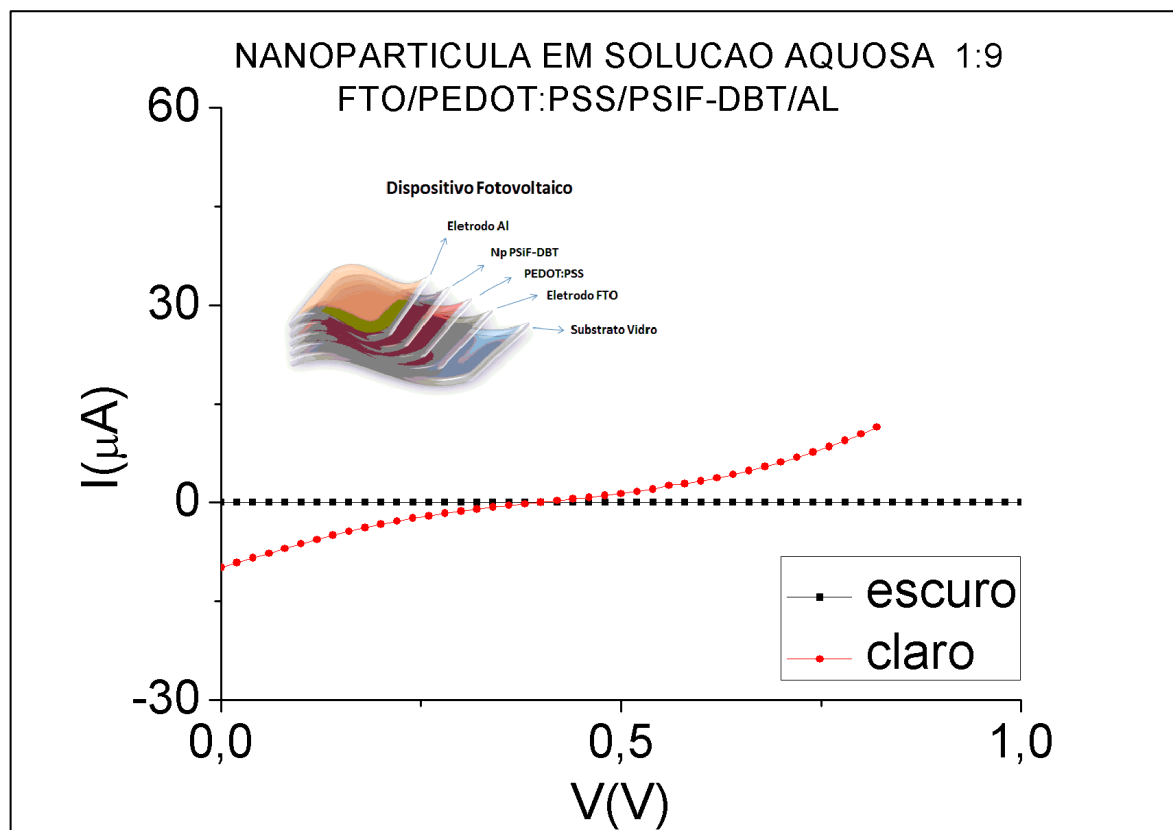
As medidas fotovoltaicas foram efetuadas no caracterizador de dispositivos fotovoltaicos com o objetivo de determinar a sensibilidade dos dispositivos produzidos com nanopartículas em solução aquosa quando submetidos a iluminação. As medidas foram realizadas com iluminação simulando a irradiação solar, variando a tensão entre os eletrodos dos dispositivos de 0 a 1 V, e sem iluminação sob a mesma variação de tensão. As curvas com iluminação receberam a definição de “curvas no claro”, enquanto que as curvas sem iluminação receberam o nome de “curvas no escuro”.

As nanopartículas em solução aquosa foram utilizadas para a construção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em configuração planar, como célula solar monocamada e bicamada.

Uma configuração planar semelhante a uma célula solar monocamada, que apresentou resultado característico de dispositivo fotovoltaico, foi construída na configuração FTO/PEDOT:PSS/PSIF-DBT/Al. Este dispositivo, ilustrado na figura

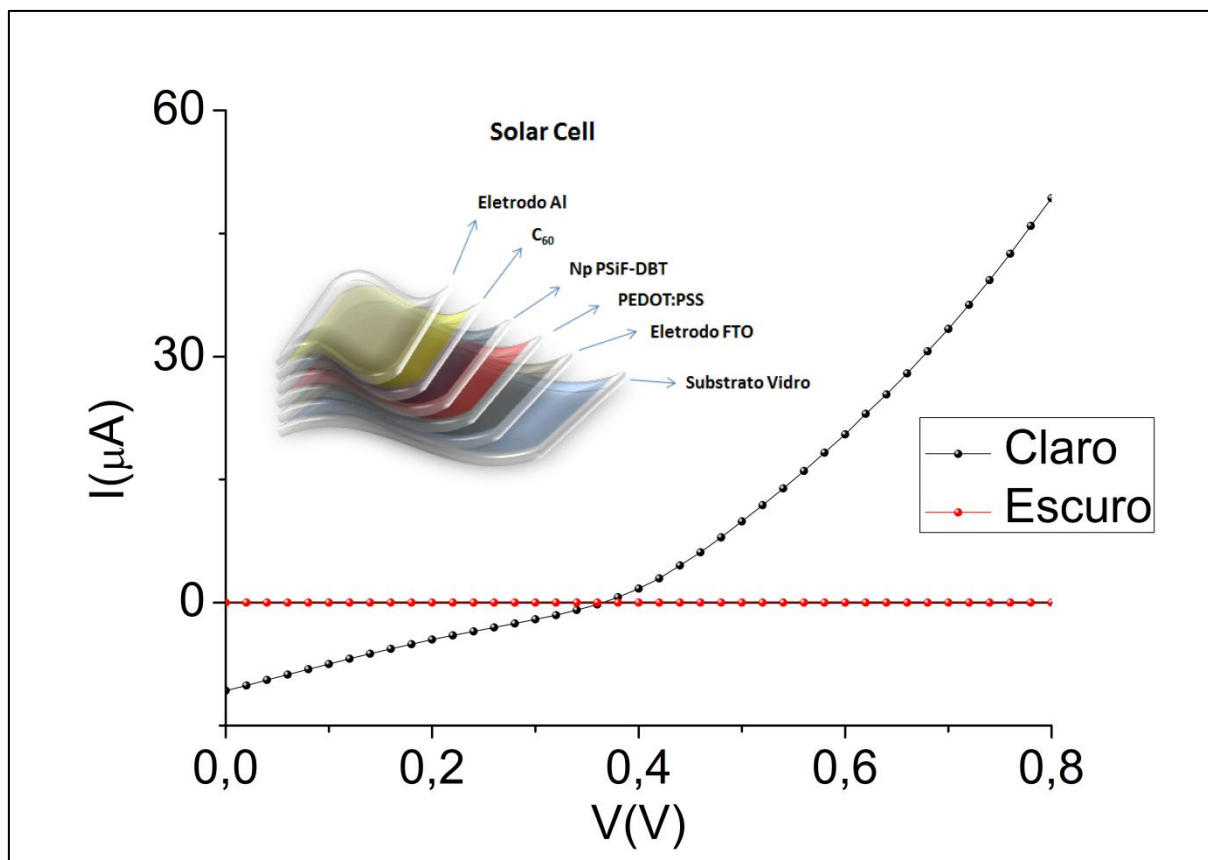
45, não apresentou resultados considerados válidos pelo software de caracterização de dispositivos fotovoltaicos.

Figura 45: Dispositivo fotovoltaico construído com FTO/PEDOT:PSS/PSIF-DBT/Al.



Na confecção do dispositivo com geometria planar e com C_{60} a estrutura formada foi FTO/PEDOT:PSS/PSIF-DBT/ C_{60} /Al, estrutura definida como uma célula solar bicamada. O substrato utilizado foi o vidro. A temperatura de secagem das nanopartículas após a deposição foi de 60 °C e por 30 minutos. Os resultados desta célula solar bicamada estão na figura 46.

Figura 46: Caracterização das nanopartículas através da medida I x V na condição de iluminação (claro) e de ausência de iluminação (escuro). No detalhe superior, a estrutura da célula solar.



Do autor.

Os resultados obtidos para esta estrutura em bicamada estão na tabela 2.

Tabela 2: Desempenho da célula solar bicamada medida sem iluminação e com iluminação.

	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	H [%]
Claro	0,2388	1,71	24,41	0,096

Os dispositivos foram todos construídos em condições de exposição ambiental, sem as medidas protetivas de construção em ambiente de atmosfera controlada. O uso

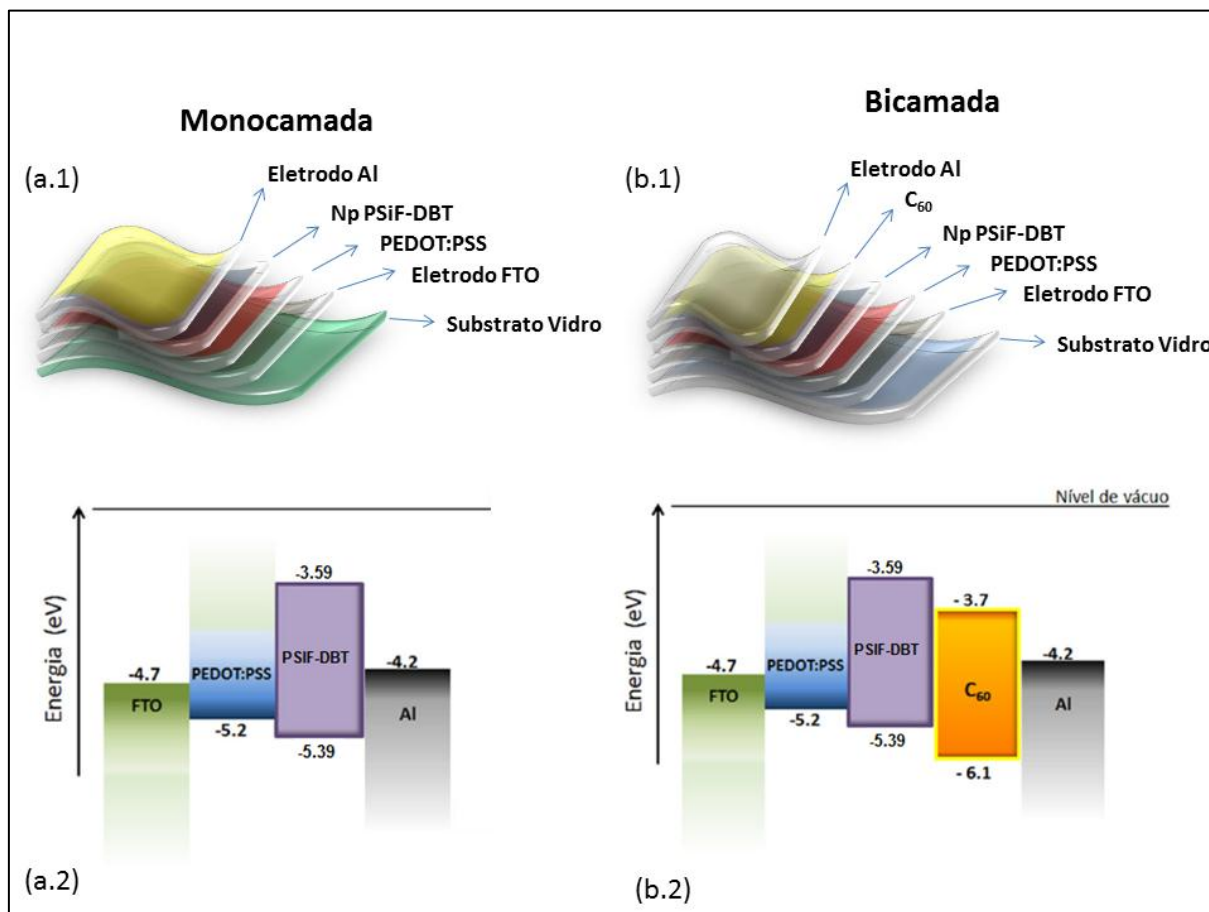
de C_{60} foi necessário para melhorar a condutividade do dispositivo em configuração planar, assim como o uso de PEDOT:PSS.

Os resultados para as morfologias utilizadas nas medidas de corrente por tensão com iluminação e sem iluminação são analisados a seguir.

Os dispositivos fotovoltaicos na geometria planar, ou células solares, sem C_{60} e com C_{60} apresentaram a resposta esperada. A estrutura de dispositivo fotovoltaico monocamada de nanopartículas de PSiF-DBT não funcionou tão bem quanto a estrutura em dupla camada PSiF-DBT/ C_{60} . Os dispositivos de geometria planar continuam em sua estrutura o PEDOT:PSS como componente injetor de elétrons entre o eletrodo de FTO e o semicondutor PSiF-DBT.

Nestes dispositivos a radiação incidente atinge a camada ativa formada pelas nanopartículas de PSiF-DBT, promovendo elétrons para estados excitados e formando os pares éxcitons. Pela ação do campo elétrico estes éxcitons caminham para superfícies de dissociação na interface do cátodo. Se estes éxcitons sofrerem recombinação antes de serem dissociados, não haverá fotocorrente. Para auxiliar este processo, o fulereno C_{60} fornece ao sistema níveis de energia que favorecem o processo de dissociação e a transferência de carga para o cátodo. Quando não há o fulereno C_{60} , os níveis de energia estão mais espaçados e a dissociação é menos eficiente [1]. A figura 47 ilustra as diferenças entre as diferentes morfologias bicamada e monocamada, assim como seus respectivos diagramas de níveis de energia.

Figura 47: Diagrama da estrutura de monocamada em (a.1) com o diagrama de níveis de energia desta configuração (a.2). Em (b.1) estrutura em bicamada com o diagrama de níveis de energia desta configuração (b.2).



Retirado e Adaptado de [1].

O polímero semicondutor PSiB-DBT é um polímero do tipo-p, com dopagem de buracos, e para melhorar a eficiência de transporte de carga neste material é necessário melhorar o transporte dos elétrons. O polímero condutor PEDOT:PSS tem como característica facilitar o transporte de portadores negativos e nesta estrutura de dispositivo fotovoltaico é uma qualidade desejável [11-14].

REFERÊNCIAS

- [1] NATASHA ARIANE DINIZ YAMAMOTO, **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**, tese de doutorado, UFPR, 2014.
- [2][https://www2.pvlighthouse.com.au/resources/courses/altermatt/The%20Solar%20Spectrum/The%20extraterrestrial%20\(AM0\)%20solar%20spectrum.aspx](https://www2.pvlighthouse.com.au/resources/courses/altermatt/The%20Solar%20Spectrum/The%20extraterrestrial%20(AM0)%20solar%20spectrum.aspx)
- [3] SIMON M. SZE, KWOK K. NG, **Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition**, John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 978-0-471-14323-9
- [4] LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y.; **Nat. Phot.**, 2012, 6, 153.
- [5] GUNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTICI, N.; **Chem. Rev.**, 2007, 107, 1324.
- [6] KREBS, F. C.; SPANGGAARD, H.; A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 83 (2004) 125–146
- [7] ZHOU, Y.; ECK, M.; KRÜGER, M.; Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers, **Energy Environ. Sci.** 3 (2010) 1851
- [8] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/jm/c2jm33719c>.
- [9] QI, B. AND WANG, J.; Open-circuit voltage in organic solar cells, , **J. Mater. Chem.**, 2012, 22, 24315
- [10]<http://www.oe-a.org/documents/10179/559e8099-e3bb-4b08-9e66-71e2b7f1267a>, acessado em 28/10/2017.
- [11] MELIANAS, A.; PRANCULIS, V.; XIA, Y.; FELEKIDIS, N.; INGANÄS, O.; GULBINAS, V.; KEMERINK, M.; **Adv. Energy Mater.** 2017, 7, 1602143.
- [12] RAKSTYS, K.; PAEK, S.; GRANCINI, G.; GAO, P.; JANKAUSKAS, V.; ASIRI, A. M.; NAZEERUDDIN, M. K.; **Chem Sus Chem** 2017, 10, 3825.
- [13] STEPHEN, M., GENEVIČIUS, K., JUŠKA, G., ARLAUSKAS, K. AND HIORNS, R. C. (2017), Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells. **Polym. Int.**, 66: 13–25. doi:10.1002/pi.5274
- [14] WAGENPFAHL, A.; **J. Phys.: Condens. Matter** 29 373001, 2017.

6 APLICAÇÃO EM GEOMETRIA DE TRANSISTOR

O transistor é um dispositivo eletrônico de três terminais que, em um circuito eletrônico, tem a finalidade de amplificar, efetuar o casamento de impedâncias ou efetuar o chaveamento de um sinal elétrico que passa por ele. O transistor é considerado um elemento ativo no sistema, devido à capacidade de converter energia fornecida pela fonte em sinal controlado [1].

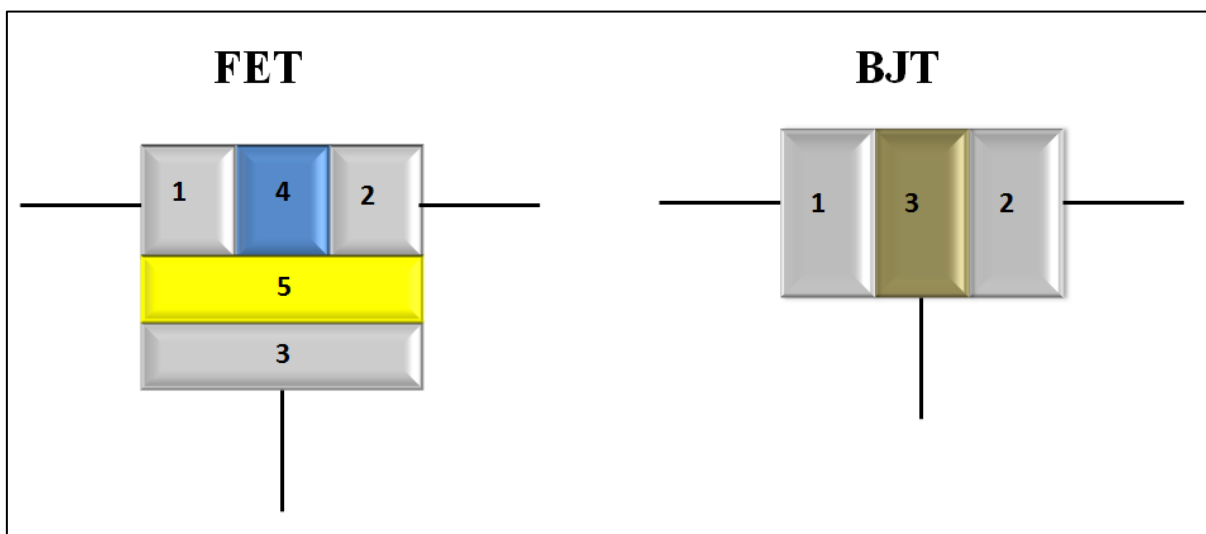
Os transistores substituíram as válvulas tríodo gradativamente a partir da década de 1950. Estas, as válvulas, estavam em uso desde 1904 e eram grandes, caras e precisavam ser trocadas sempre que queimadas, o que era muito frequente devido à temperatura em que trabalhavam. Atualmente, as principais famílias de transistores são as duas representadas graficamente na figura 37, e ambas se diferenciam pela forma com que um dos terminais, o terminal de porta (Gate), está disposto no dispositivo [2,3].

Uma família de transistores é chamada de transistores de junção, ou BJT (*Bipolar Junction Transistor*), cuja principal característica é a de que o eletrodo de “gate” participa integrado ao dispositivo através de um contato ôhmico, e os transistores de efeito de campo, ou FET (*Field Effect Transistor*), onde o eletrodo de “gate” é isolado do contato ôhmico entre os outros dois eletrodos através de um dielétrico isolante do tipo óxido ou polimérico [2,4].

Na família de transistores FET da figura 48, o eletrodo de “gate” (3) é isolado dos outros eletrodos por um polímero ou óxido metálico (5) de alta constante dielétrica. O semicondutor (4) está ômicamente conectado aos eletrodos de fonte (1) e dreno (2). Num transistor da família BJT, o eletrodo de fonte (1) se conecta ômicamente ao eletrodo de “gate” (3), que por sua vez se conecta ao eletrodo de dreno (2)

Os transistores da família FET são formados por um grande número de representantes tais como MOSFET, MODFET, IGFET, MESFET, MISFET, OFET, TFT, etc., e cada qual apresentando uma característica que o distingue dos outros membros da família [3].

Figura 48: Representação simplificada das famílias de transistores FET e BJT.



Do autor.

Neste trabalho, abordaremos o transistor de efeito de campo orgânico, ou OFET (*Organic Field Effect Transistor*), que é um transistor de efeito de campo com semicondutor orgânico como elemento ativo.

6.1 TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO

O transistor de efeito de campo ou FET é o dispositivo eletrônico mais importante da atualidade, sendo usado em circuitos integrados de alta densidade, tais como os microprocessadores e memórias semicondutoras [4]. O princípio de funcionamento deste dispositivo de efeito de campo foi proposto inicialmente por Lilienfeld [5-7], em 1930, que não publicou senão pedidos de patentes nos Estados Unidos sobre um novo dispositivo para a substituição da válvula tríodo. Heil depositou patente na Inglaterra descrevendo o funcionamento de um dispositivo semelhante ao de Lilienfeld em 1935 [7].

O dispositivo proposto por ambos foi estudado extensamente durante a década de 1940 por Shockley e Pearson [8], resultando na produção do primeiro transistor com potencial comercial no fim da década de 1940.

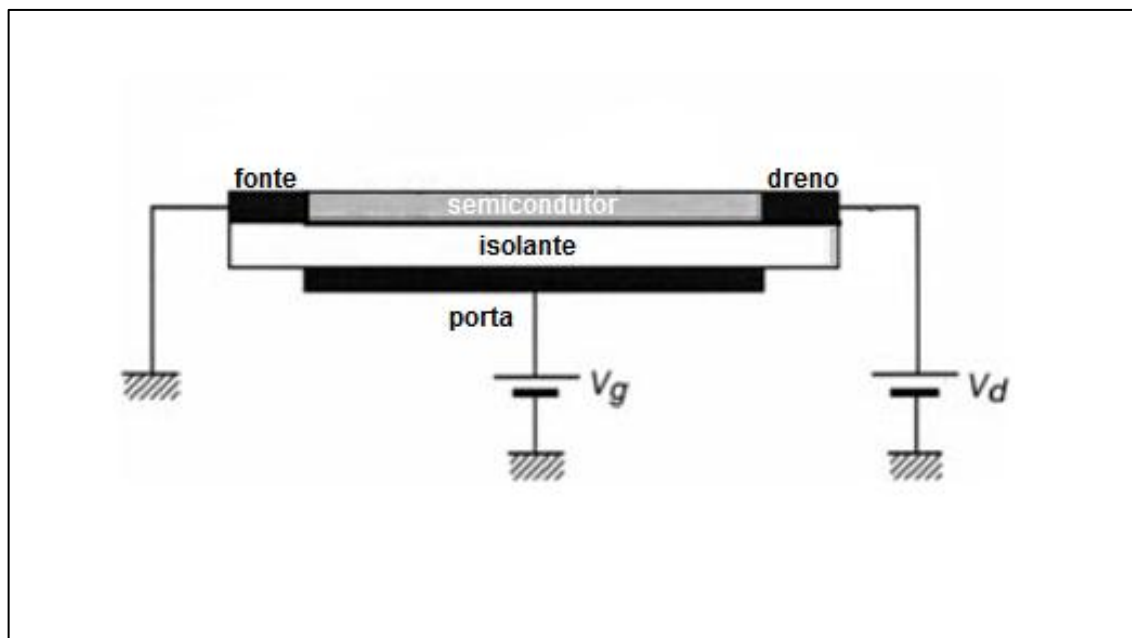
O esforço no período da segunda guerra para o desenvolvimento de um sistema de radar baseado em tecnologia confiável e de menor consumo de energia foi o grande impulsionador para o surgimento do FET comercial, pois as válvulas eram grandes, caras, consumiam muita energia e eram extremamente delicadas. Em 1960, Kahng e Atalla reportaram a estrutura do primeiro transistor do tipo MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) [9].

O FET é um dispositivo de 3 canais, chamados de fonte (S), dreno (D) e porta ou “*gate*” (G), onde o fluxo de portadores de carga majoritários no semiconductor entre os eletrodos de fonte e dreno é controlado pelo campo elétrico formado pelo capacitor metal-óxido-semicondutor (MOS), ou melhor, pelo capacitor formado pelo eletrodo de “*gate*”, dielétrico isolante e semiconductor.

A modulação produzida pelo campo elétrico aplicado sobre o eletrodo de “*gate*” pode aumentar, diminuir ou cessar o fluxo de portadores majoritários de carga na região preenchida pelo semiconductor, que é chamada de canal, e este dispositivo é considerado unipolar, pois o semiconductor só pode apresentar um portador majoritário, isto é, o semiconductor só pode ser tipo p ou tipo n.

Na figura 49, está ilustrado o perfil esquemático de um FET do tipo p. Na ausência de campo elétrico aplicado sobre o eletrodo de gate o FET não conduz, mas quando o campo elétrico é aplicado sobre este eletrodo, os portadores majoritários no semiconductor são polarizados, alterando a resistência do semiconductor, e formam um canal condutivo permitindo o fluxo de portadores de carga entre os eletrodos de fonte e dreno [4,1-2].

Figura 49: FET do tipo “*bottom gate*” apresentado a configuração dos elementos que o constituem, tais como os eletrodos de porta (*gate*), fonte (*source*) e dreno (*drain*), além do canal semicondutor que se conecta aos eletrodos *source* e *drain*, mas está isolado do eletrodo de “*gate*” através de um dielétrico com alta rigidez dielétrica



Retirado e adaptado de [10].

O canal formado pelo semicondutor tem dimensões variáveis e é possível atualmente produzir canais com dimensões nanométricas, utilizando a fotolitografia e técnicas envolvendo implantação iônica. O comprimento do canal segue a necessidade constante de minimizar os componentes eletrônicos para uma maior eficiência energética, performance e redução de custos.

Os FET podem ser classificados de várias maneiras, mas as duas principais formas de classificá-los são: através do tipo de semicondutor que preenche o canal, se é do tipo p ou do tipo n; e através do modo de operação do FET, se é amplificação ou se é depleção.

Um FET que apresenta um canal semicondutor do tipo p, que é formado por portadores majoritários de cargas positivas (buracos), será muito mais condutivo se uma polarização negativa for aplicada sobre o eletrodo de “*gate*”, ao passo que se o semicondutor do canal for do tipo n, onde os portadores majoritários são elétrons, a

condutividade maior ocorrerá quando uma polarização positiva for aplicada sobre o eletrodo de “*gate*”.

Quando o FET é do tipo acumulação, figura 42, o canal semicondutor é normalmente não condutor quando a tensão de polarização elétrica do gate é nula, e somente com a aplicação de tensão sobre o eletrodo de gate se obtém fluxo de portadores de cargas.

Se o FET é do tipo depleção, figura 50, o canal semicondutor pode apresentar condução de portadores de carga mesmo que não haja polarização sobre o eletrodo de gate, e é preciso a aplicação de campo elétrico sobre o eletrodo de gate para cessar o fluxo de portadores de cargas entre os eletrodos de fonte e dreno [4, 1-2]. Os tipos mais característicos de FET de acordo com o exposto acima estão colocados na tabela da figura 50.

Figura 50: Tipo, perfil, características de saída e curva de transferência para os principais tipos de FET,

Tipo	Corte Transversal	Característica de Saída	Característica de Transferência
Canal tipo n Acumulação (normalmente Off)			
Canal tipo n Depleção (normalmente On)			
Canal tipo p Acumulação (normalmente Off)			
Canal tipo p Depleção (normalmente On)			

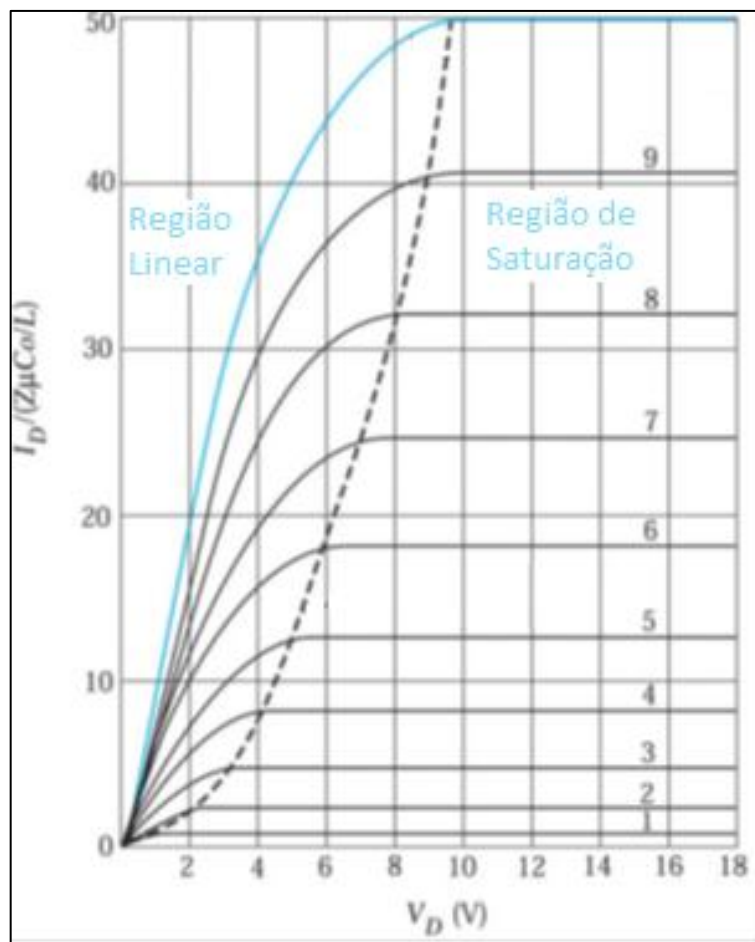
Adaptada da referência [4].

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO

A caracterização elétrica de um FET é realizada através de medidas de corrente por tensão ($I_{DS} \times V_{DS}$). Uma tensão é fixada sobre o eletrodo de "gate" (V_G), uma diferença de potencial (V_{DS}) variável é aplicada entre os eletrodos de fonte (S) e dreno (D), e a corrente (I_{DS}) entre estes dois últimos é medida.

A medida da corrente apresenta um comportamento inicialmente linear, característico de condução ôhmica, uma região não linear e por último uma região de corrente constante, ou de saturação, independente da tensão V_{DS} aplicada. A curva característica de um FET ideal é mostrada na figura abaixo.

Figura 51: Curva característica de um FET idealizado. A corrente permanece constante quando a V_D é maior que a tensão de saturação (V_{Sat}).



Retirada e adaptada da referencia [1].

As propriedades elétricas de um FET são diretamente dependentes do comportamento do canal semicondutor; este forma com o eletrodo de “gate” um dispositivo capacitivo, no qual os níveis de energia do semicondutor são alterados pela presença do dielétrico isolante e pela polarização do sistema formado pelo eletrodo de “gate”, dielétrico isolante e semicondutor, ou mais claramente, capacitor MOS.

6.3 TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO ORGÂNICO (OFET)

Os primeiros trabalhos com FET's orgânicos foram apresentados na década de 70 e, desde então, têm atraído o interesse para as aplicações em eletrônica de

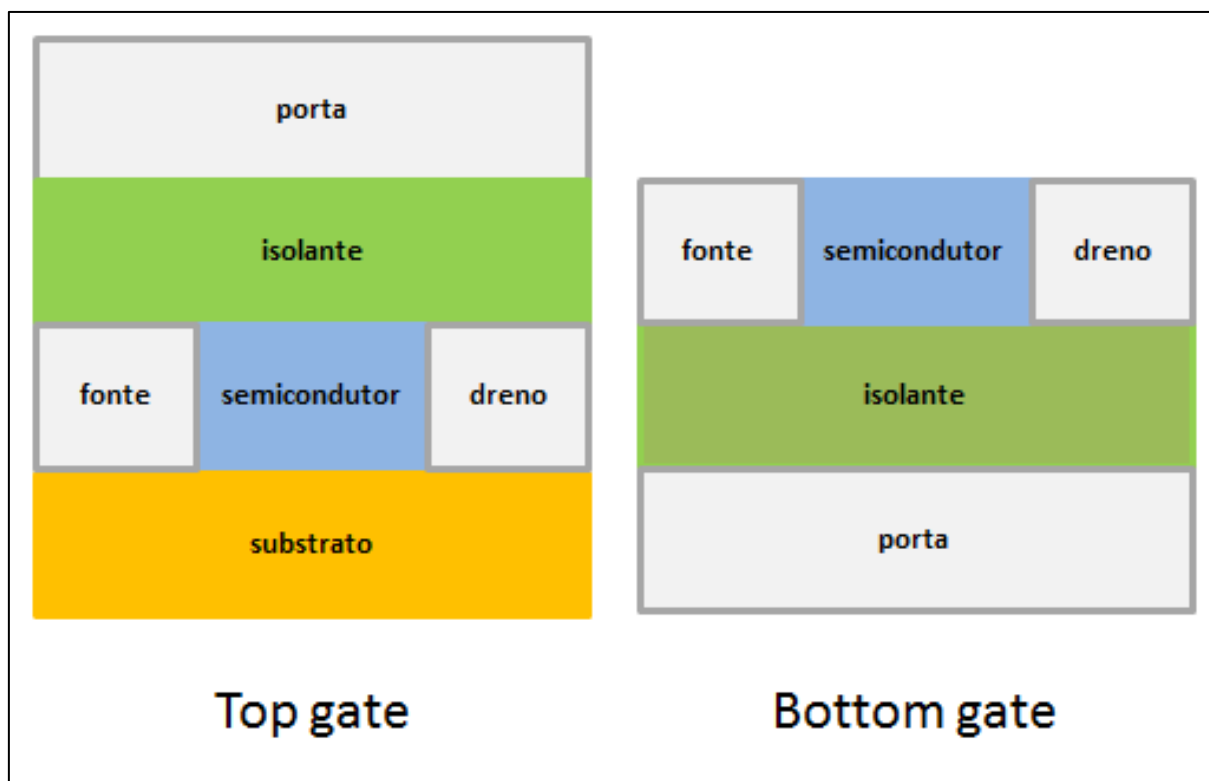
largas áreas, etiquetas de identificação de radiofrequência (RFID), matriz ativa para displays flexíveis, dentre muitas aplicações.

Este interesse nos dispositivos de OFET's advém da facilidade de produção dos mesmos, utilizando soluções e formas mais ágeis de deposição como a deposição por centrifugação, ou "*spin coater*", o que representa uma vantagem enorme sobre dispositivos feitos sobre silício, que podem levar dias para serem feitos, pois passam por vários processos até a conclusão do processo de manufatura.

Os OFETs podem ser construídos tanto nas configurações de "*top gate*" quanto de "*bottom gate*" como mostra a figura 52. Num transistor de efeito de campo orgânico o contato de "*gate*" é separado do semicondutor do canal através de uma fina camada de material dielétrico isolante. O eletrodo de "*gate*" controla o fluxo de portadores no semicondutor do canal através de um acoplamento capacitivo pela fina camada de dielétrico isolante [11].

Para compreender o funcionamento do OFET precisamos compreender o que ocorre no capacitor formado pelo "*gate*"-dielétrico-semicondutor ou capacitor MOS (metal-óxido-semicondutor), de MOSFET, que é o modelo que usaremos para demonstrar o que acontece no capacitor formado no OFET.

Figura 52: As configurações mais comuns utilizadas em transistores do tipo FET, “*top gate*” e “*bottom gate*”. Para o dispositivo “*top gate*” se faz necessário o uso de substrato enquanto que no “*bottom gate*” o próprio “*gate*” serve como substrato.



Do autor.

Nos transistores de efeito de campo orgânicos, a camada semicondutora que preenche o canal entre a fonte e o dreno é o elemento determinante para a performance do dispositivo. Em semicondutores orgânicos, a mobilidade dos portadores de carga é muito inferior à dos semicondutores inorgânicos em várias ordens de grandeza. A mobilidade é a razão entre a velocidade de deriva dos portadores em função do campo elétrico aplicado:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (5)$$

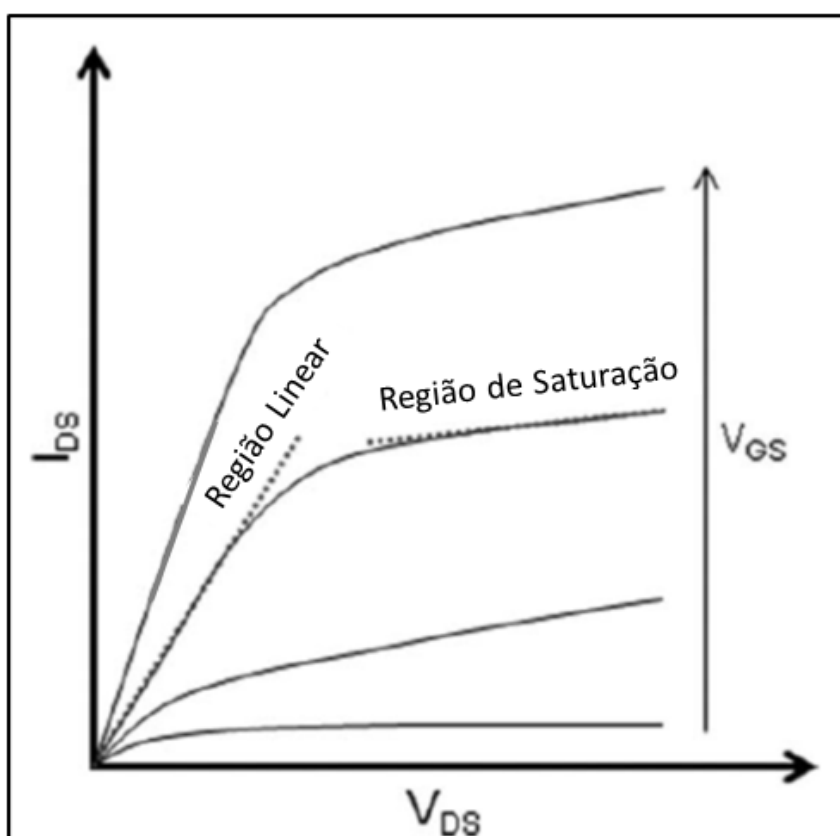
Para os inorgânicos, que possuem uma densidade de portadores (de 10^{16} cm^{-3} a 10^{18} cm^{-3}) quando comparados com os orgânicos (de 10^{21} cm^{-3} a 10^{23} cm^{-3}) apresentam uma mobilidade $10^2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [12, 13] muito maior que a dos orgânicos $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14].

A busca por uma melhor mobilidade de portadores nos OFET é uma área em grande desenvolvimento, e esforços tem sido feitos para melhorar a arquitetura destes semicondutores orgânicos e compreender melhor como o transporte eletrônico ocorre nestes materiais [15].

6.4 MOBILIDADE DOS PORTADORES DE CARGA

A mobilidade dos portadores de carga majoritários pode ser determinada usando as curvas características do transistor, como a da figura 53, que são as curvas da corrente I_{DS} pela tensão V_{DS} .

Figura 53: representação da curva típica de um FET, identificando as regiões de comportamento linear e de saturação para a corrente entre fonte e dreno, em função da voltagem entre fonte e dreno.



Adaptada de [16].

As curvas de saída podem ser diferenciadas em duas regiões bem distintas: a região linear e a região de saturação [10]. A região linear da curva pode ser definida como:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_S \left((V_{GS} - V_T) - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad (6)$$

Onde W e L são a largura e o comprimento do canal de condução; μ é a mobilidade de carga, C_S a capacitância por área para a camada isolante e V_T é a voltagem limiar (“*threshold*”). A inclinação da curva característica, que é uma curva de I_{DS} por V_{GS} a V_{DS} constante, pode ser utilizada para determinar a mobilidade dos portadores de carga usando a seguinte equação.

$$\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} = \frac{W}{L} \mu C_S V_{DS} \quad (7)$$

Entretanto, a equação acima pode ser utilizada apenas quando $V_{DS} < (V_{GS} - V_T)$. A região de saturação ($V_{DS} > V_{GS} - V_T$) da curva é definida como

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_S (V_{GS} - V_T)^2 \quad (8)$$

Para a região de saturação, a inclinação da curva característica ($I_{DS}^{1/2}$ por V_{GS} com V_{DS} constante) pode ser utilizada para calcular a mobilidade do portador de carga [10].

6.5 DESEMPENHO DOS DISPOSITIVOS

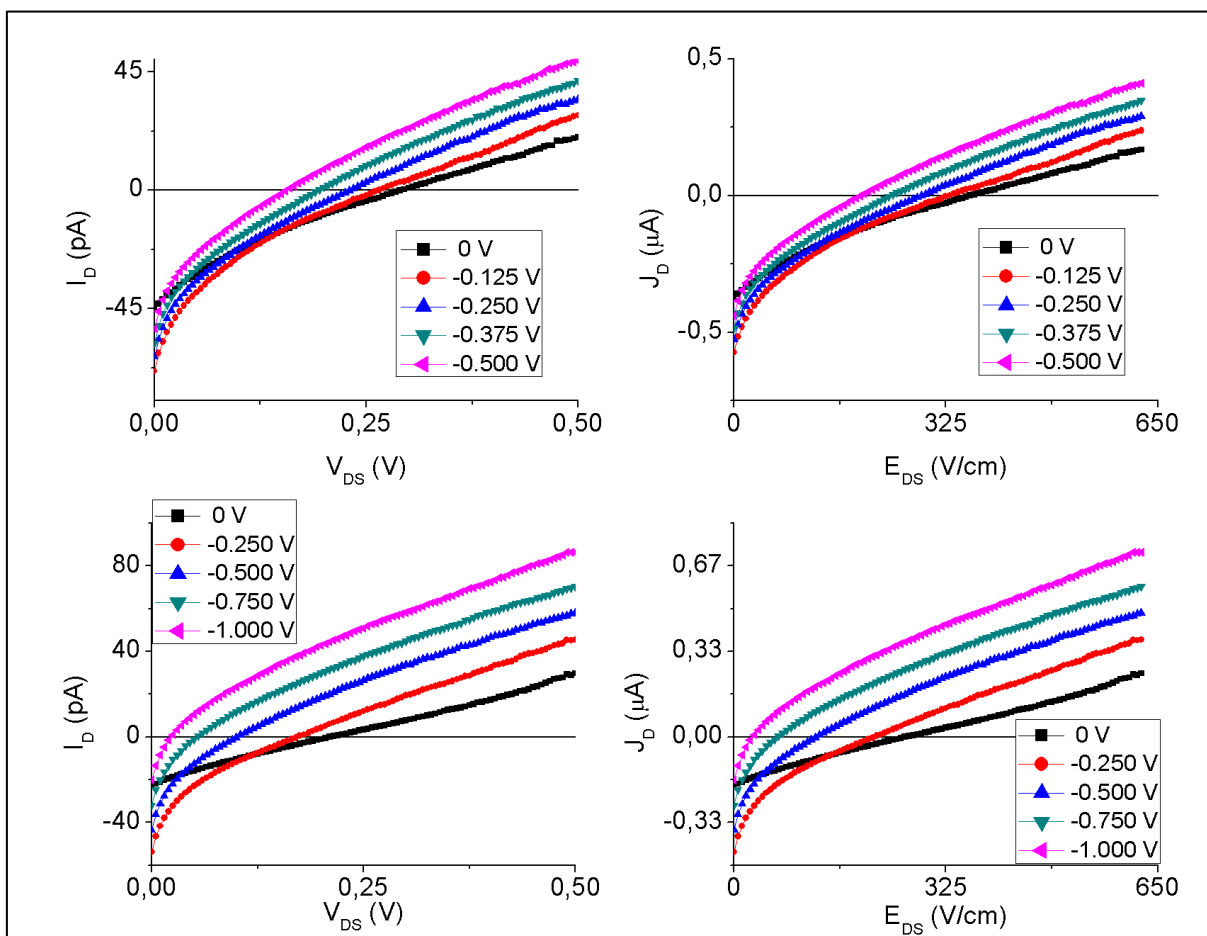
Os resultados a seguir foram obtidos dos dispositivos preparados com as concentrações de 2, 5 e 10 mg/ml. Os dispositivos com concentrações de 7, 15 e 20 mg/ml não apresentaram esperada.

O processo de obtenção das curvas características de FET foi realizado com tensões de “*gate*” variando de 0 a -0,5 V com passo de -0,125 V, de 0 a -1 V com passo de -0,250 V, e de 0 a -1,5 V com passo de -0,375 V. As medidas das curvas de carga foram efetuadas com tensão de “*gate*” fixa em 1 V. As medidas de capacitância foram efetuadas com configuração pré-determinada, presente no equipamento Analisador de Parâmetros Semicondutores Agilent B1500A.

6.5.1 Concentração de 2 mg/ml

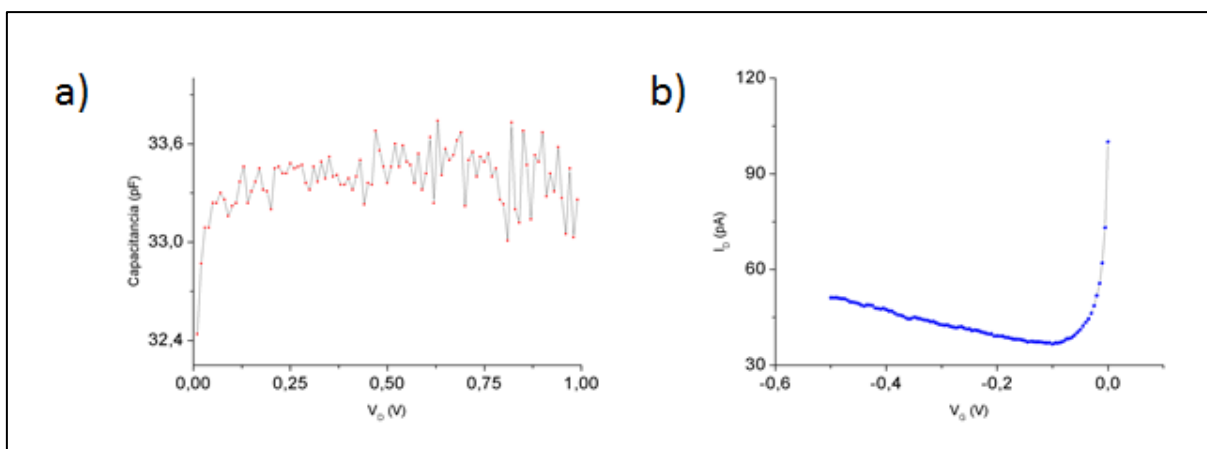
As medidas para a concentração de 2 mg/ml se restringiram às variações de tensão de “*gate*” variando de 0 a -0,5 V e de 0 a -1 V. As curvas características $I \times V$ e $J \times V$ destes dispositivos, assim como sua curva de carga e capacitância seguem nas figuras 54 e 55:

Figura 54: Curvas I_D e J_D para os dispositivos com densidade de 2 mg/ml.



Do autor.

Figura 55: Curva de capacitância em a) e curva de carga em b) para o dispositivo de 2 mg/ml.



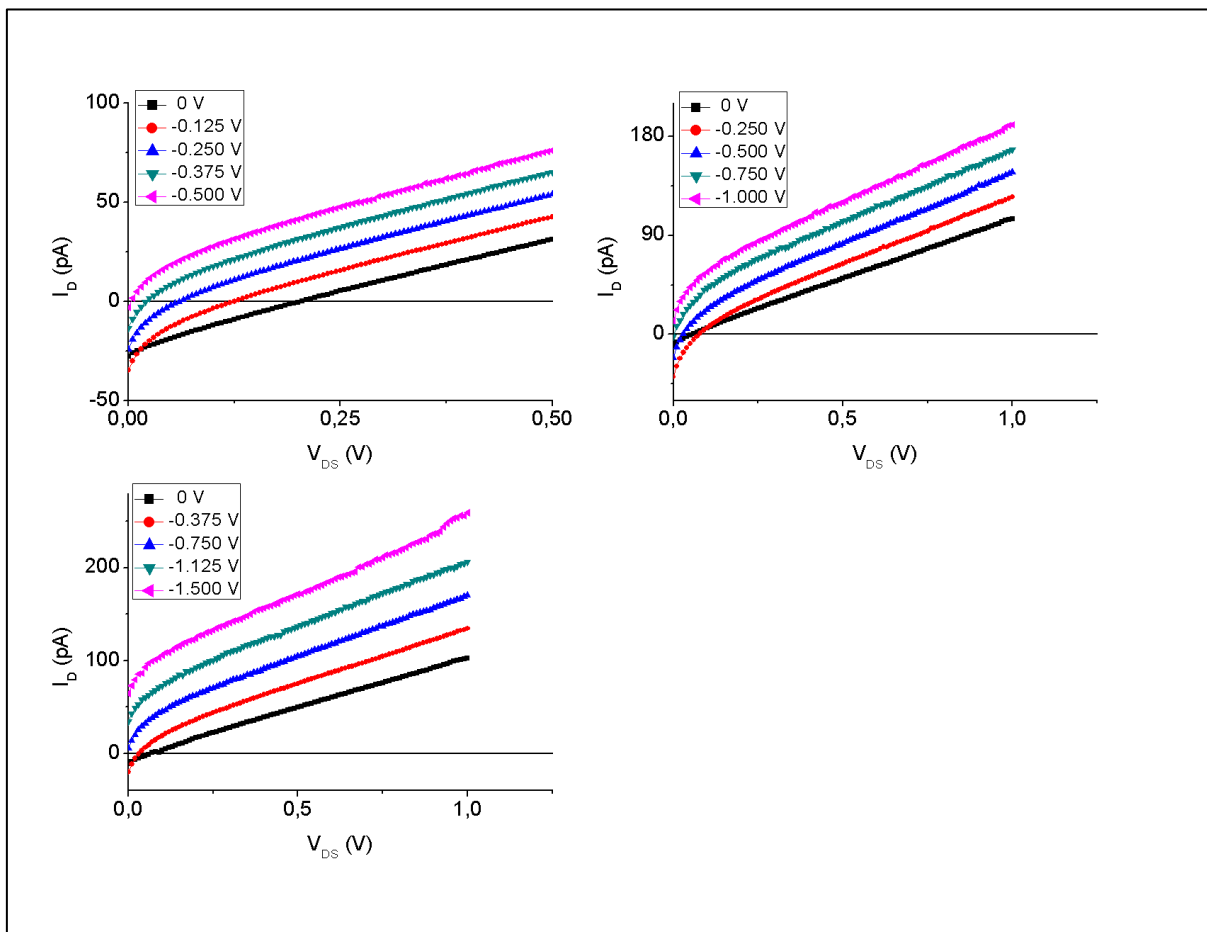
Do autor.

A capacitância do dispositivo com 2 mg/ml foi determinada como sendo 333 pF, a razão on-off medida entre os valores máximos e mínimos da corrente para o máximo de tensão na fonte foi de 2,4. É possível observar uma característica comum que ocorreu durante todas as etapas de medidas de curva característica de transistor, a corrente de fuga deslocada de dreno. As curvas para I com tensão de 0 V não se iniciam em $I = 0$, mas deslocadas para valores negativos de I .

6.5.2 Concentração de 5 mg/ml

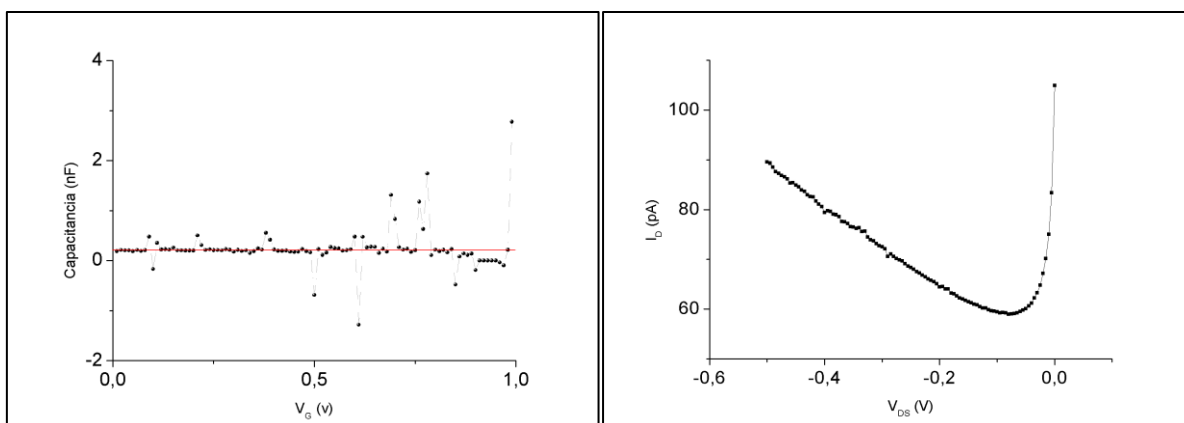
As medidas para a concentração de 5 mg/ml ocorreram para a de tensão de gate variando de 0 a -0,5 V, de 0 a -1 V e de 0 a 1,5 V. As curvas características $I \times V$ destes dispositivos, assim como sua curva de carga e capacitância estão na figuras 56 e 57:

Figura 56: Curvas I_b V para um dispositivo na concentração de 5 mg/ml.



Do autor.

Figura 57: Curvas de capacitância à esquerda e de carga, à direita.



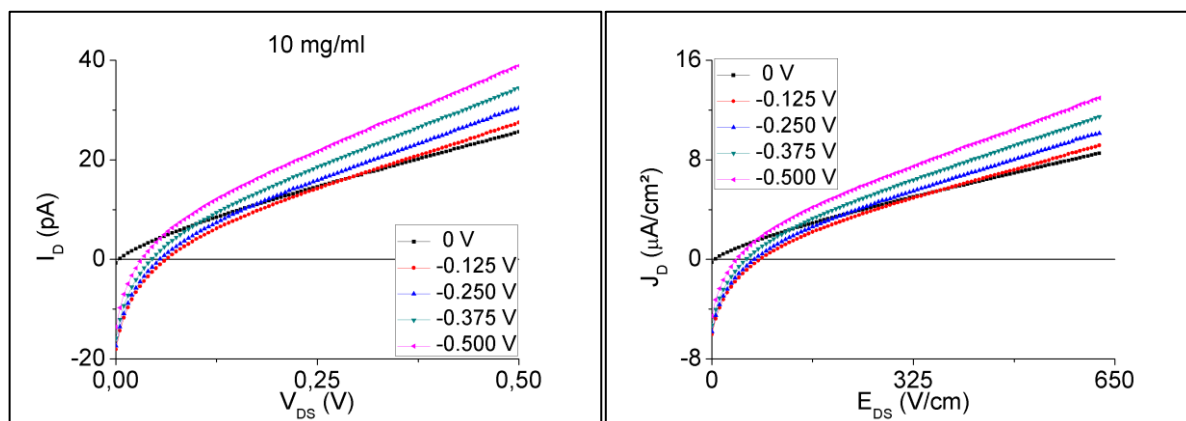
Do autor.

A capacitância do dispositivo com 5 mg/ml foi determinada como sendo 190 pF, a razão on-off medida entre os valores máximos e mínimos da corrente para o máximo de tensão na fonte foi de 2,4. Estes dispositivos apresentaram correntes deslocadas de dreno menores do que aquelas encontradas para a concentração de 2 mg/ml.

6.5.3 Concentração DE 10 mg/ml

As medidas para a concentração de 10 mg/ml ocorreram para a de tensão de gate variando de 0 a -0,5 V, de 0 a -1 V e de 0 a 1,5 V. As curvas características $I \times V$ e $J \times E$ destes dispositivos, assim como sua curva de carga e capacitância estão na figuras 58 e 59:

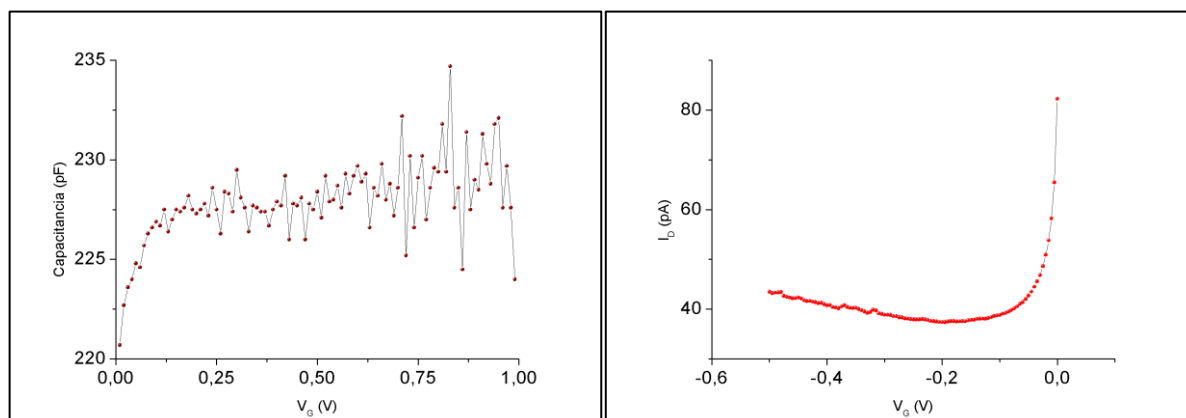
Figura 58: Curvas $I \times V$ e $J \times E$ para um dispositivo na concentração de 10 mg/ml.



Do autor.

A capacitância do dispositivo com 10 mg/ml foi determinada como sendo 226 pF, a razão on-off medida entre os valores máximos e mínimos da corrente para o máximo de tensão na fonte foi de 1,5. Esta concentração apresentou o menor deslocamento para a corrente deslocada de dreno em comparação com as outras medidas.

Figura 59: Curva de capacitância à esquerda e curva de carga à direita para dispositivo de 10 mg/ml.



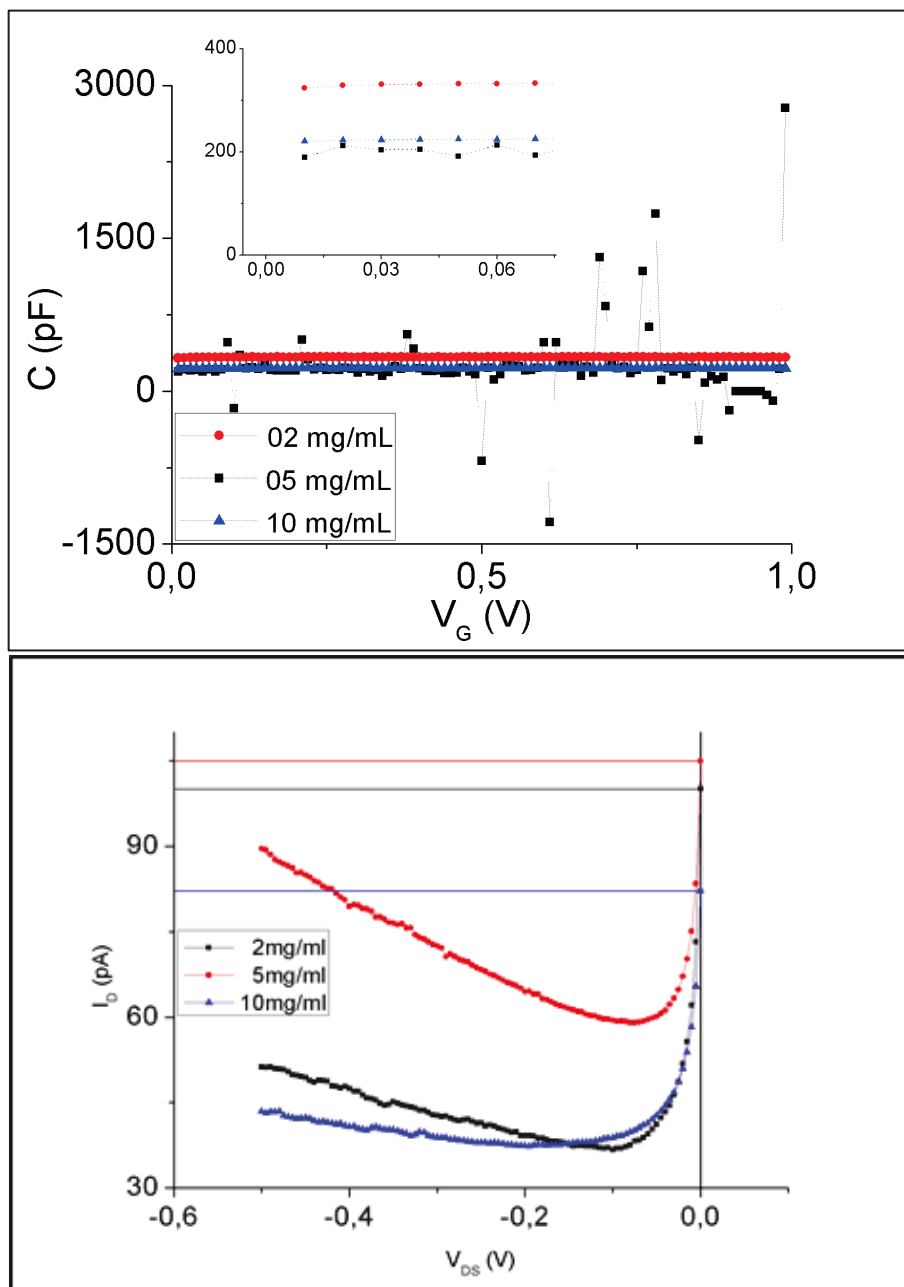
Do autor.

Os resultados comparativos entre as concentrações estão resumidos em uma tabela e nos gráficos a seguir. Os dados estão limitados aos dispositivos que apresentaram o melhor desempenho:

Tabela 3: Valores obtidos para os dispositivos em cada concentração, que foram submetidos à variação de tensão de “gate” de 0 a -0.5 V, exceto para a capacitância realizada com a tensão de “gate” fixa em 1 V.

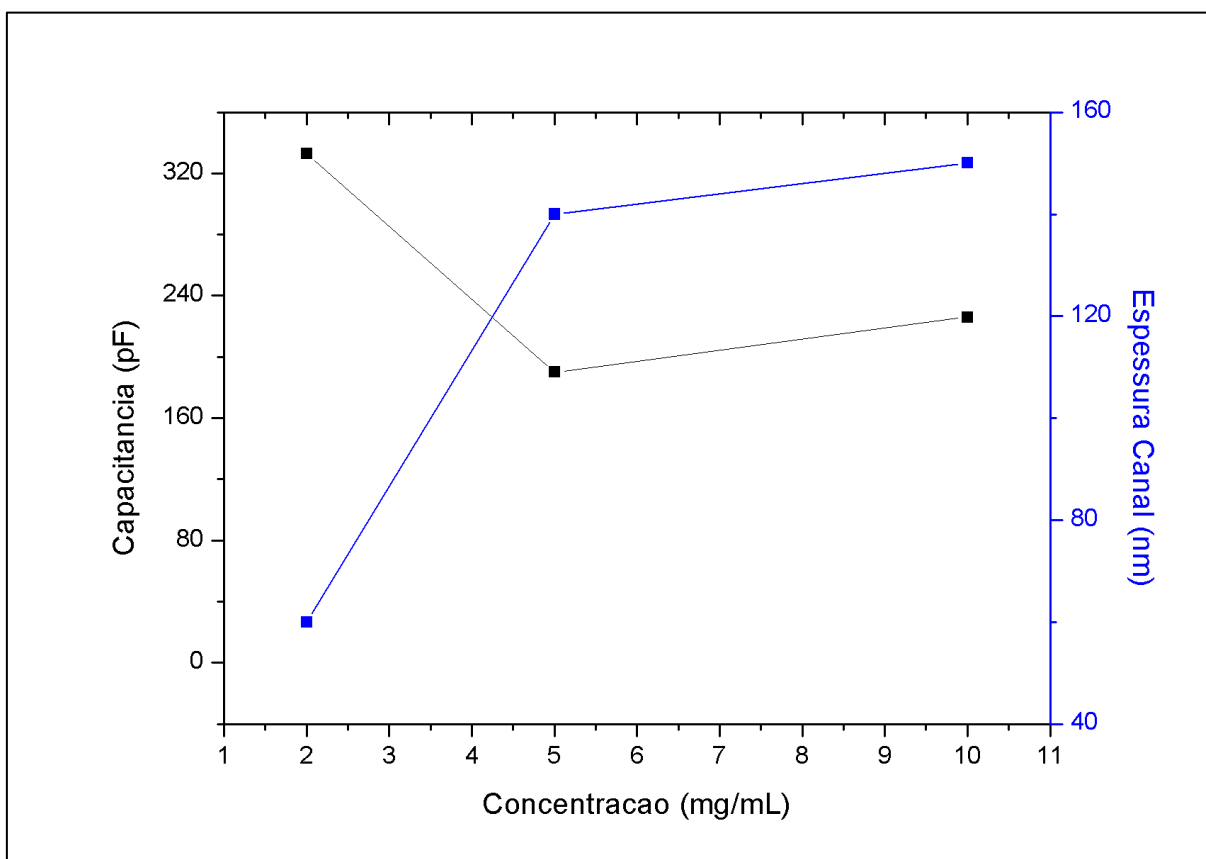
Concentrações (mg/ml)	Espessuras (nm)	Capacitâncias (pF)	Razão On-Off
2	60	333	2,4
5	140	190	2,4
10	150	226	1,5

Figura 60: Gráfico comparativo entre as capacitâncias dos dispositivos. Comparativa das curvas de carga dos dispositivos. As linhas horizontais coloridas marcam a posição vertical do primeiro ponto na leitura.



Do autor.

Figura 61: Gráfico das capacitâncias e espessuras em função da concentração para os dispositivos válidos.



Do autor.

Os resultados esperados não foram alcançados, tais como razão on-off da ordem de 10^4 e tensão operacional de -60V, entretanto os transistores de efeito de campo orgânico mais amplamente utilizados, e com vasta bibliografia, são transistores de polímeros com alto grau de cristalização, principalmente o P3HT [21-24], enquanto que o fluoropolímero PSiF-DBT não apresenta bibliografia sobre transistores de efeito de campo orgânicos para efeito de comparação. A alta resistividade do polímero PSiF-DBT pode não ter permitido a obtenção da mobilidade, e não foi possível a obtenção de curvas características com as regiões linear e de saturação características.

6.6 TRANSISTORES DE POLÍMERO EM SOLUÇÃO ORGÂNICA

Os resultados apresentados por nossos dispositivos apresentam as características típicas de um transistor de efeito de campo orgânico (OFET) do tipo-p, que pode operar nos regimes de depleção e inversão. Um dispositivo opera em condição de depleção quando a corrente de corte (“*cut-off*”) apresenta um valor diferente de zero, e o dispositivo é considerado na condição ON em $V = 0V$.

A condição de depleção ocorre devido à presença de um semicondutor dopado, neste caso um polímero tipo p, onde há excedente de portadores majoritários positivos. O processo de depleção no semicondutor ocorre quando no canal os portadores majoritários são polarizados, e são atraídos para a região de separação semicondutor-isolante pela ação de um campo elétrico formado no capacitor MOS [18-20].

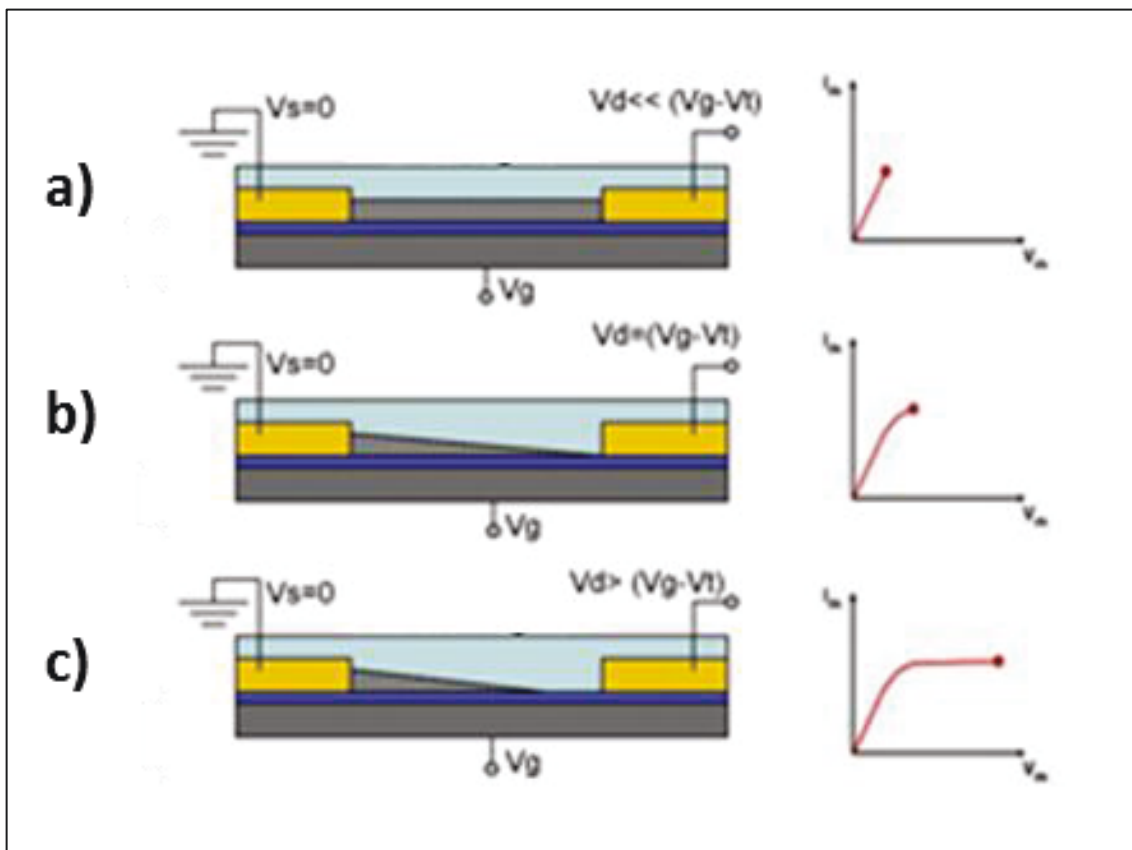
Se o eletrodo de “*gate*” é polarizado positivamente, tende a formar um canal formado por portadores de carga negativos, mas se o eletrodo é polarizado negativamente induzirá a formação de um canal positivo no canal semicondutor. A formação do canal será facilitada se o eletrodo de “*gate*” for polarizado com campo elétrico de sinal contrário aos dos portadores de carga majoritários do polímero. Quando a polarização tem o mesmo sinal dos portadores majoritários, ocorre o regime de inversão, onde cargas opostas às dos portadores majoritários se acumulam na superfície entre o isolante e o semicondutor na região do canal, formando um canal de portadores minoritários [19].

As curvas $I \times V$ apresentadas por todas as concentrações de polímeros semicondutores são curvas características de transistores do tipo FET, pois são todas semelhantes à figura a seguir, entretanto apresentam uma característica em comum, e que não permite o cálculo de mobilidade para este polímero, que é a ausência da região de corrente de saturação.

A região da corrente de saturação ocorre quando apesar do aumento da tensão entre os terminais de fonte e de dreno a corrente permanece invariável. A invariância da corrente ocorre devido a um fenômeno chamado “*pinch-off*”, que é uma redução na espessura do canal de condução. O “*pinch-off*”, figura 56, ocorre quando a tensão fonte-dreno iguala o valor $V_{gate} - V_{threshold}$, ou de uma forma mais

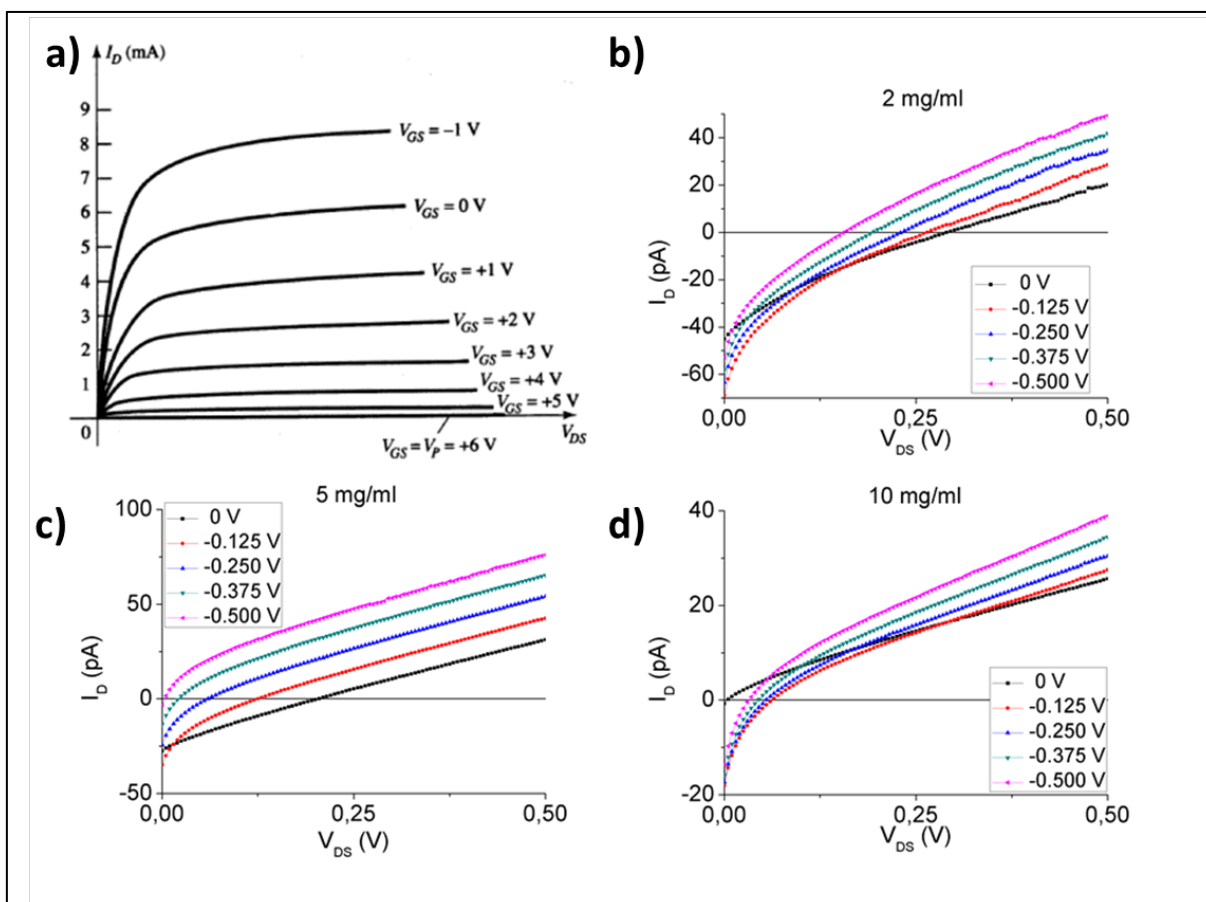
compacta: $V_{DS} = V_g - V_t$. A partir deste valor de tensão, independente do aumento de tensão, o valor para a corrente é invariável. [18, 19].

Figura 62: O efeito pinch-off em transistores OFET. Em a) temos a região linear, em b) o efeito pinch off e em c) a região de saturação. O efeito pinch-off aparece em (b) onde $V_d = V_g - V_t$



Retirado e adaptado de [18].

Figura 63: Resultados obtidos para as concentrações de 2, 5 e 10 quando comparadas com a curva ideal de um FET do tipo p, em a). Em b) a concentração de 2 mg/ml, a concentração de 5 mg/ml em c) e a concentração de 10 mg/ml em d).



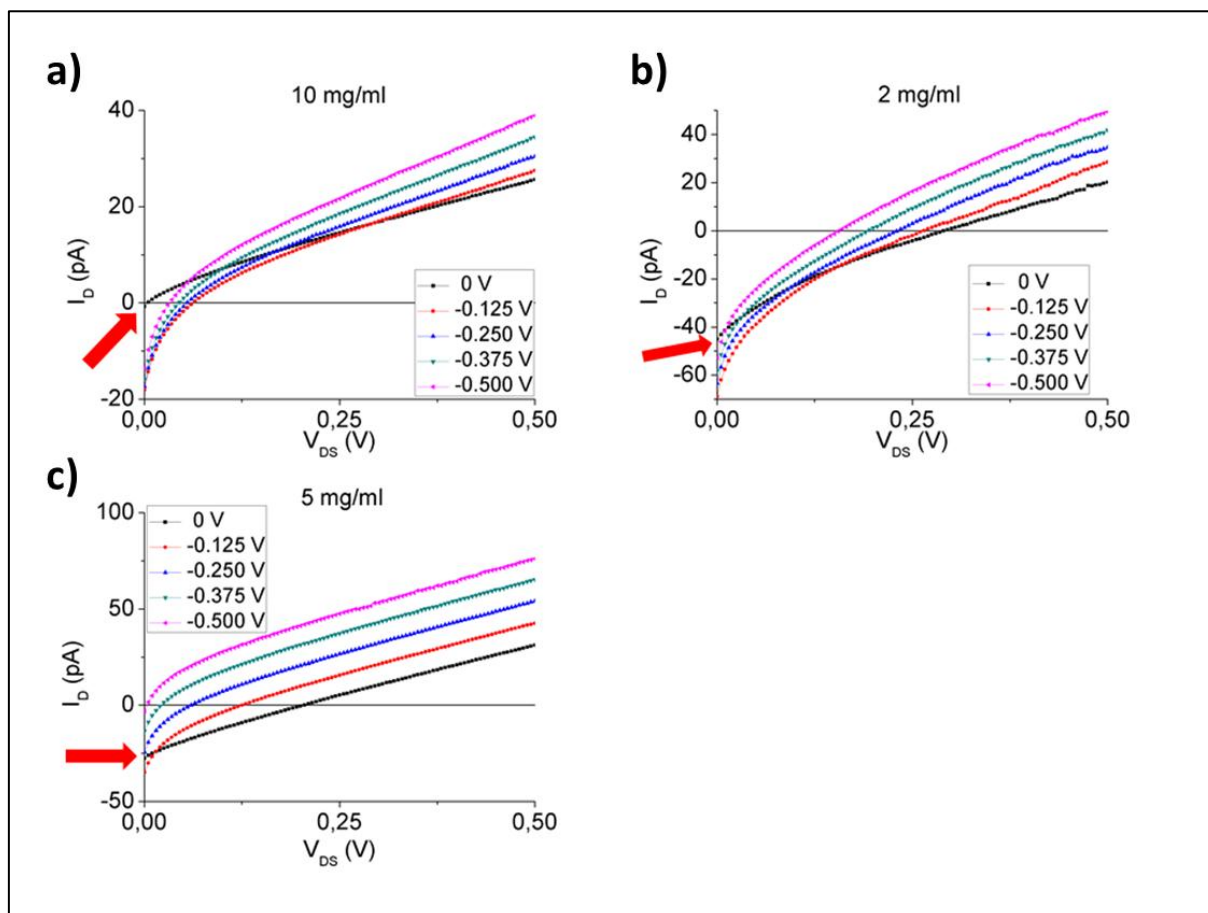
Do autor.

A separação entre cada uma das linhas de corrente em cada gráfico é pequena, o que também é uma característica de FET com canal estreito. A separação de linhas é mais pronunciada quando o canal é formado pelos portadores majoritários e menos pronunciada quando o canal é formado por portadores minoritários.

As separações foram maiores para as concentrações de 5 e de 2 mg/ml, respectivamente e menor para a concentração de 10 mg/ml, figura 63. As curvas de carga apresentam o comportamento típico para um transistor do tipo FET. As curvas características $I \times V$ para as concentrações de 2 e 5 mg/ml apresentaram também uma corrente para $V_G = 0$ V deslocada em relação à origem, como é possível observar na figura 64.

Figura 64: Comparativo das correntes deslocadas de dreno entre as concentrações de 2, 5, e 10 mg/ml de solução orgânica de PSiF-DBT. As setas indicam o local de origem de cada curva para $V=0$ V.

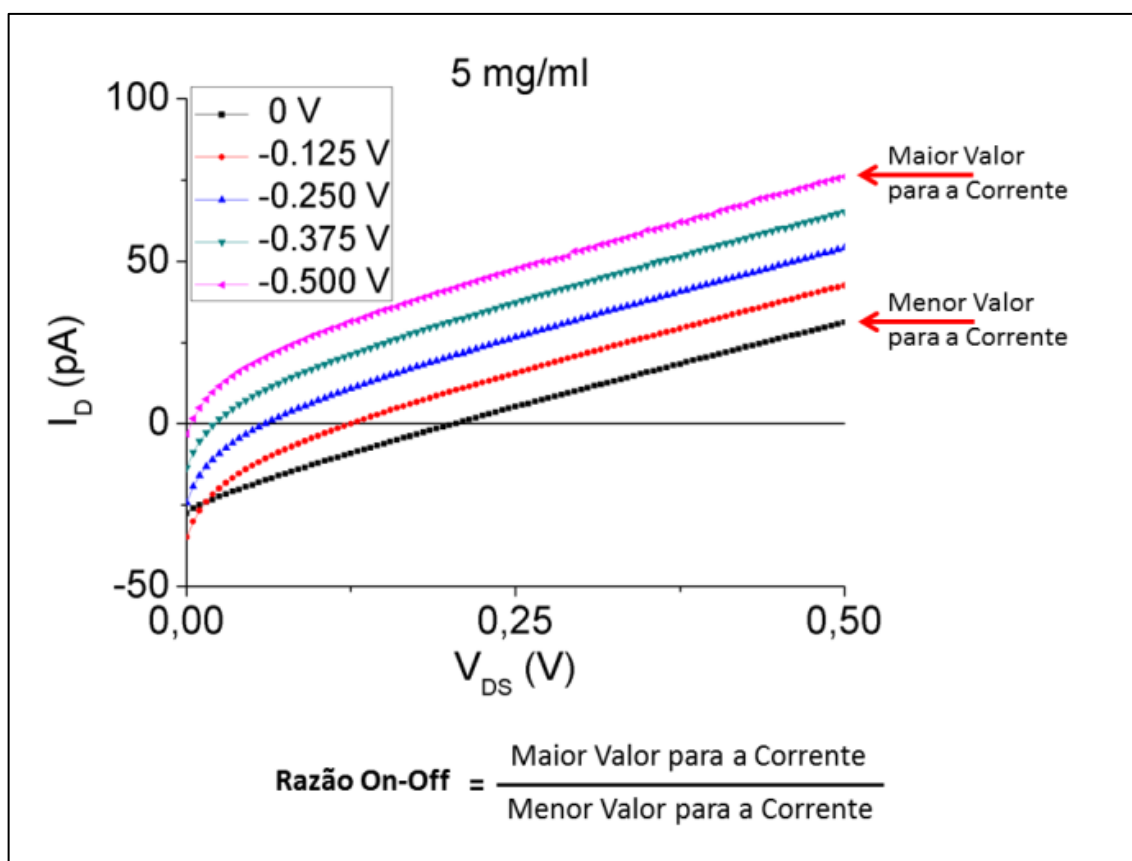
$V=0$ V.



Do autor.

As razões on-off, como está exemplificado na figura 64, são obtidas através da comparação entre a maior corrente obtida e a menor corrente obtida para um dispositivo. As razões on-off, que são determinantes para a aplicabilidade do dispositivo, foram pequenas mas estão dentro do intervalo comum aos FETs orgânicos.

Figura 65: Método de obtenção da razão ON-OFF através do gráfico da corrente pela tensão.

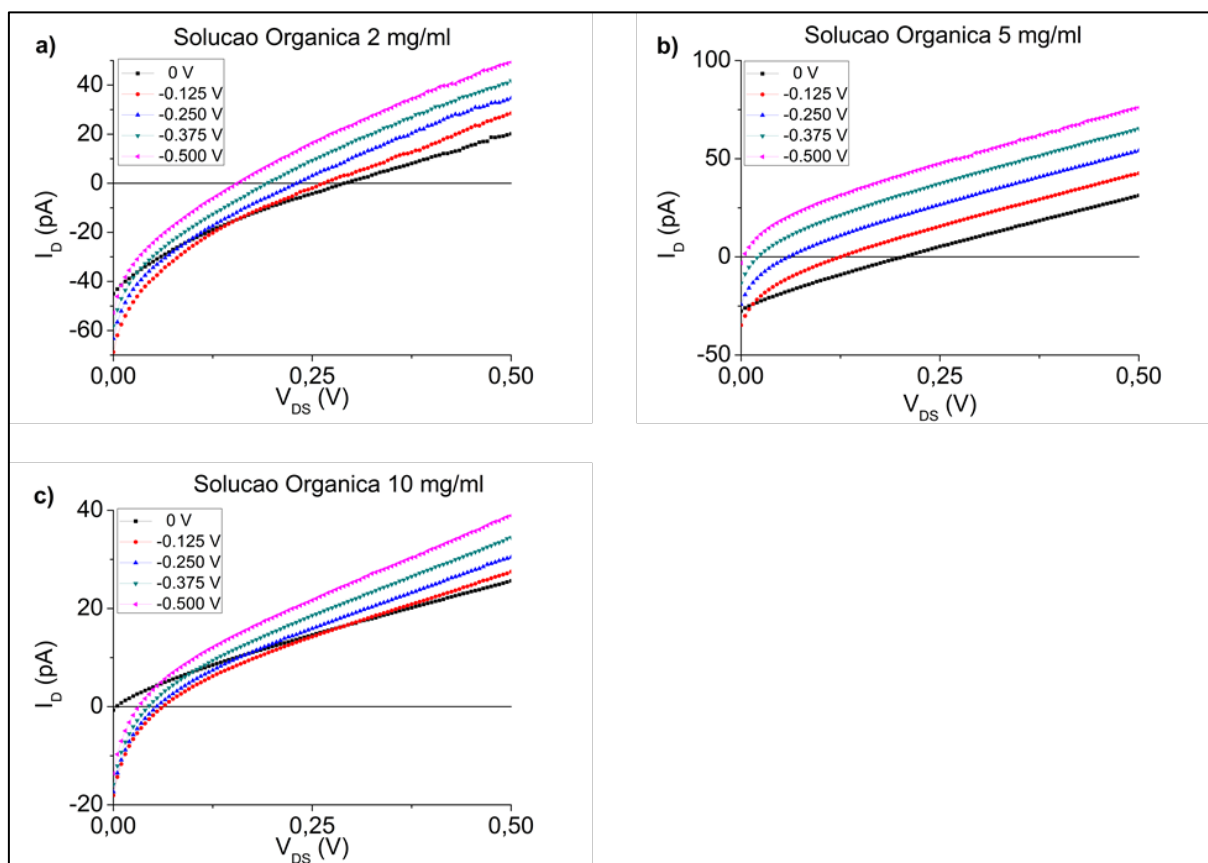


Do autor.

O aumento na tensão de “gate” mostrou que é possível encontrar valores maiores do que os obtidos, mas não sem danificar esta configuração de dispositivo. A impossibilidade de determinação da mobilidade na configuração de transistor, como está apresentado na figura 65, ocorreu porque nossos dispositivos não apresentaram o comportamento característico das regiões de condutividade linear e de saturação, como o gráfico da figura 53. A metodologia de fabricação utilizada não permitiu maior controle da superposição do canal e o eletrodo de porta, permitindo a possibilidade de fuga de corrente entre os eletrodos metálicos. Uma diminuição da espessura da camada isolante e a utilização de um isolante com maior rigidez dielétrica poderiam melhorar o desempenho destes dispositivos. Nossos polímeros isolantes são depositados em solução orgânica e é possível que durante o processo de secagem dos polímeros isolantes os solventes não sejam totalmente retirados, permitindo a formação de bolhas que, durante o processo de deposição dos

eletrodos metálicos, permitam pontos de “curto circuito” entre o eletrodo de porta e o semiconductor ou entre o eletrodo de porta e os eletrodos metálicos.

Figura 66: Comparativo entre os resultados para as concentrações com a curva típica de um FET.



Do autor.

Na figura 67 é apresentado o comportamento de um transistor em solução de diclorobenzeno com concentração de 5 mg/ml. As medidas foram realizadas variando a tensão de “gate” positivamente polarizada (inversão) e negativamente polarizada (depleção), ilustrando ambos os comportamentos dos portadores em relação à polarização. Como o transporte é realizado através do canal no semiconductor, temos um canal negativo quando o eletrodo de “gate” é positivamente polarizado e temos um canal positivo quando o eletrodo de “gate” é negativamente polarizado. Por ser um polímero do tipo p, é esperado que apresente comportamento característico de transistor quando o “gate” for negativamente

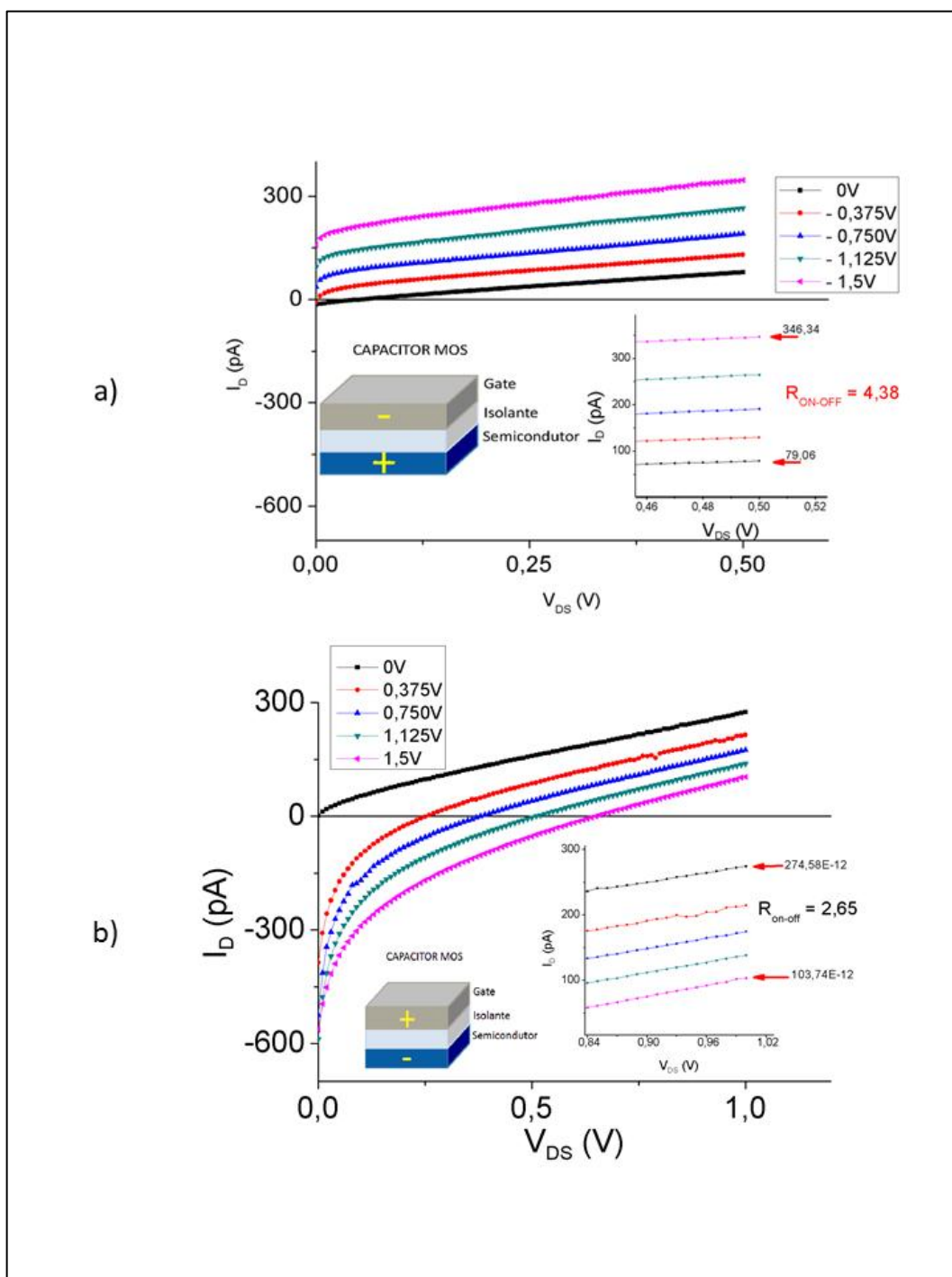
polarizado, mas se o “*gate*” for positivamente polarizado induzindo o aparecimento de um canal negativo no polímero, as curvas deixam de ter o aspecto característico de FET depleção e apresentam um aspecto de FET operando em regime de inversão, como mostra a figura 61.

Pode-se observar da figura 67, em a), o comportamento quando o eletrodo de “*gate*” é polarizado negativamente (diretamente), representado pelo diagrama de capacitor MOS com “*gate*” negativo. Em b) temos os dados para a obtenção da Razão on-off no dispositivo com “*gate*” positivamente (indiretamente) polarizado.

Em um regime de inversão, os portadores minoritários determinam o comportamento elétrico do dispositivo, as curvas características apresentam uma menor resolução entre as correntes, resultando numa menor razão on-off. A corrente no dispositivo sofre um deslocamento e já não mais se inicia próximo de $I_0 = 0$ pA.

Os dispositivos comportaram-se como transistores de efeito de campo apresentando as respostas características de um FET quando o gate foi polarizado negativamente. Notamos que a condutividade do PSiF-DBT em solução orgânica tem orientação dependente da polarização elétrica do eletrodo de gate, o que concorda bastante bem com as características deste tipo de dispositivo e com a figura 40 que nos apresenta o comportamento de um transistor FET.

Figura 67: Curvas características de um FET de PSIF-DBT em solução orgânica na proporção de 5 mg/ml operando com “gate” polarizado diretamente, em a), e inversamente b).



Do autor.

Embora não apresente uma região de saturação de corrente para determinar a mobilidade, as características das curvas concordam bastante bem com o fato de o semiconductor ser um polímero do tipo p.

As curvas de corrente apresentam uma inclinação mais suave quando o “gate” é negativamente polarizado, indicando uma resistência menor em comparação com as curvas onde há polarização positiva.

6.7 TRANSISTORES DE NANOPARTÍCULAS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Os transistores em solução aquosa foram construídos em diferentes concentrações e com diferentes espessuras de canal, mas não foi possível obter resultados senão os apresentados a seguir.

As amostras que apresentaram resultados viáveis para transistores de nanopartículas em solução aquosa ocorreram para as diluições de 1:7 com canal de 75 μm , 1:4 com canal de 7 μm , e 1:1 com canal de 7 μm . A corrente deslocada de dreno também está presente nestes dispositivos FET.

As correntes máximas para as diluições de 1:7 e 1:4 foram da ordem de pico Ampères. A diluição de 1:1 apresentou correntes da ordem de nano Ampères. A baixa resolução entre as curvas de corrente resultou em razões on-off da ordem da unidade. A mobilidade dos portadores também não foi possível de obter, pois não obtivemos corrente de saturação para estes dispositivos.

Para estes dispositivos FET produzidos com nanopartículas em solução aquosa, a espessura não pode ser controlada e houve o aparecimento de regiões com maior quantidade de solução.

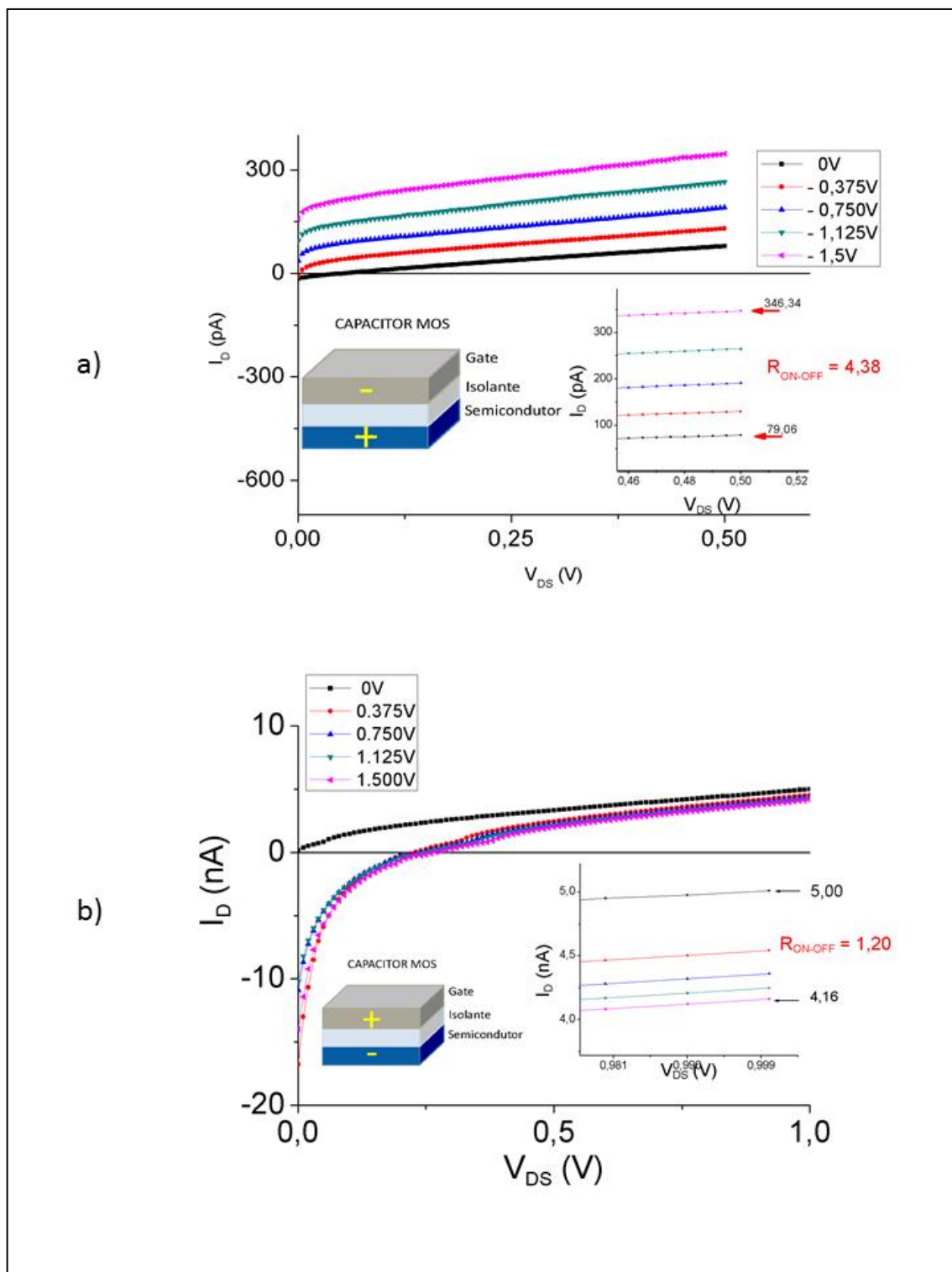
A espessura da camada de semiconductor não pôde ser controlada, podendo exceder em muito a espessura dos eletrodos de alumínio, sendo possível que a corrente deslocada de dreno tenha sido causada pela espessura do canal.

A comparação dos melhores resultados obtidos com nanopartículas e solução orgânica ficam evidentes quando observamos a figura 68, onde a ordem de

grandeza da corrente no dispositivo de nanopartículas é maior do que a do dispositivo em solução orgânica.

Os dispositivos foram construídos com largura de canal de 7 μm e 100 nm para a altura do contato de alumínio. Tanto o dispositivo de 5 mg/ml e o de diluição 1:1 não sofreram tratamento térmico.

Figura 68: Dispositivo com solução orgânica de PSIF-DBT com concentração de 5 mg/ml, em a), e o dispositivo com nanopartículas em solução aquosa na diluição de 1:1, em b).



Do autor.

A principal diferença ocorreu pelo funcionamento dos transistores apenas em regime de inversão, onde o canal é formado pelos portadores minoritários. Neste regime, não é possível obter as curvas de carga e as capacitâncias.

A partir dos dados de corrente e tensão dos dispositivos apresentados na figura 68, foi possível estabelecer a condutividade do PSiF-DBT nas duas geometrias, os resultados estão apresentados na tabela 4:

Tabela 4: Dados de resistência, resistividade e condutividade dos dispositivos construídos em geometria de FET para comparação de desempenho sob aplicação de tensão.

	Nanopartículas de PSiF-DBT	PSiF-DBT em Solução Orgânica
Resistência do Canal (Ω)	3×10^8	9×10^9
Resistividade (Ω/m)	$8,6 \times 10^3$	$2,6 \times 10^5$
Condutividade (S/cm)	$1,1 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-4}$

Os resultados para a resistência do canal foram obtidos através da curva de I×V de cada dispositivo sem aplicação de campo sobre o eletrodo de “gate”. E a resistividade foi obtida utilizando os valores para a altura e o comprimento do canal formado pelo semicondutor.

A resistividade foi obtida através da expressão:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad 9)$$

A condutividade foi obtida através da relação $\sigma = \rho^{-1}$.

Estes resultados apresentados na tabela 4 permitem classificar ambas as configurações de camada ativa como semicondutores, pois seus valores para a condutividade situam-se entre 10^{-6} e 10^2 S/cm.

REFERÊNCIAS

- [1] RODRIGO POSSAGNO; **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**; Dissertação de Mestrado, UFPR (2005).
- [2] S. M REZENDE, **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 85-88325-27-6
- [3] GUPTA, K.M.; GUPTA, N.; Metal Semiconductor Field Effect Transistors, MOS Transistors, and Charge Coupled Device. In: *Advanced Semiconducting Materials and Devices. Engineering Materials. Springer, Cham*, DOI 10.1007/978-3-319-19758-6_1; (2016)
- [4] SIMON M. SZE, KWOK K. NG, **Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition**, John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 978-0-471-14323-9
- [5] J. E. LILENFELD, **Amplifier for electric Currents**, U. S. Patent 1,877,140. Filled 1928. Granted 1932.
- [6] J. E. LILENFELD, **Device for Controlling Electric Current**, U. S. Patent 1,900,018. Filled 1928. Granted 1933.
- [8] O. HEIL, **Improvements in or Relating to Electrical Amplifiers and other Control Arrangements and Devices**. British Patent 439,457. Filed and Granted 1935.121, 363.
- [8] SHOCKLEY, W. AND PEARSON, G. L.; Modulation of Conductance of Thin Films of Semiconductors by Surface Charges, **Phys Rev**, 74, 232 (1948).
- [9] KAHNG, D. E ATALLA, M. M., Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices, **IRE-AIEEE Solid-State Devices Res. Conf.**, (Carnegie Ins. Of Tech., Pittsburgh, PA), 1960.
- [10] LIU, Y.; WANG, Y.; AI, L.; LIU, Z.; OUYANG, X.; GE, Z.; **Dyes Pigm.** 2015,
- [11] KOKIL, A.; YANG, K.; KUMAR, J.; **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2012
- [12] MAIA, D. J. D. P.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J.; DAS NEVES, S.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2; 2000.
- [13] LEE, M. L.; FITZGERALD, E. A.; BULSARA, M. T.; CURRIE, M. T.; LOCHTEFELD, A.; Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 1, p. 011101-011128; 2005.
- [14] LI, Y.; ZOU, Y.; Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility. **Advanced Materials**, v. 20, n. 15, p. 2952-2958; 2008.

- [15] Luiz Carlos Mariano; **Estudo das propriedades elétricas de novos nanomateriais com viabilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos**, tese de doutorado, UFPR, 2012.
- [16] Horowitz, G.; **Adv. Mater.** 1998, 10, 365.
- [17] CAVA, C.E. **Sensores de gases utilizando Nanotubos de Carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita**, in PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- [18] SIMON M. SZE, KWOK K. NG, **Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition**, John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 978-0-471-14323-9
- [19] S. M. REZENDE, **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 85-88325-27-6
- [20] RODRIGO POSSAGNO; **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**, Dissertação de Mestrado, UFPR (2005).
- [21] WANG, J.; ZHANG, X.; DENG, W.; SHANG, Q.; WANG, L.; ZHONG, L.; JIANG, L.; JIE, J.; A facile method for fabrication of highly integrated organic field-effect transistors on photoresist-unwetttable insulators with remarkable stability; **Organic Electronics**, 34 (2016) 104-110, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.04.017>
- [22] SPARROWE, D.; LATINI, G.; BIRD, M.; STINGELIN, N.; High permittivity dielectrics for poly(3-alkylthiophene) field-effect transistor devices; **Organic Electronics**, 13 (2012) 173-177, doi:10.1016/j.orgel.2011.11.001
- [23] TAKAGI, K.; NAGASE, T.; KOBAYASHI, T.; NAITO, H.; High performance top-gate field-effect transistors based on poly(3-alkylthiophenes) with different alkyl chain lengths; **Organic Electronics**, 15 (2014), 372-377, <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.11.022>
- [24] UNO, M.; TOMINARI, Y.; TAKEYA, J.; Fabrication of high-mobility organic single-crystal field-effect transistors with amorphous fluoropolymer gate insulators; **Organic Electronics**, 9 (2008) 753-756; doi:10.1016/j.orgel.2008.05.008

7 CONCLUSÕES

Este trabalho alcançou o objetivo de produzir, caracterizar e apresentar aplicações para uma tinta de nanopartículas de semicondutor orgânico PSiF-DBT em base aquosa a partir de um polímero semicondutor e hidrofóbico. Os resultados obtidos da caracterização demonstraram tal realização e as aplicações mostraram a eficiência dos processos empregados para a produção dos mesmos.

A etapa fundamental da mini emulsão produziu as nanopartículas com as dimensões desejadas e com a estabilidade, formando uma suspensão estável, que é uma das características principais deste processo. Foram produzidas as nanopartículas com as dimensões de 20 a 150 nm, como verificamos nas imagens de MEV e TEM. As imagens mostram estruturas estáveis que não coalescem, e que foram capazes de suportar tratamento térmico.

O tratamento térmico aplicado sobre as nanopartículas produziu a destruição das nanopartículas, não apresentando melhora nas propriedades dos filmes finos depositados sobre os substratos.

As nanopartículas foram utilizadas para fabricação de filmes finos de camada ativa em dispositivos fotovoltaicos do tipo células solares, com um rendimento da ordem de 0,1%, com o uso de uma camada aceitadora de elétrons, como é o caso do fulereno C60.

Os dispositivos fotovoltaicos em geometria de transistor de efeito de campo não lograram êxito, a dimensão do canal aliada à resistência do mesmo não permitiram que os fotoelétrons dos pares éxciton fossem dissociados e aproveitados na corrente elétrica.

Foi possível observar nos gráficos de transistores, figuras que $V_{DS} = 0$, com corrente diferente de zero, $I_D \neq 0$ nA. Este comportamento denominado “corrente deslocada de dreno” pode ter como causa:

- A espessura do semicondutor no canal, ou seja, quanto maior a espessura do semicondutor maior é a corrente,
- O grau de dopagem do semicondutor, ou seja, maior o grau de dopagem maior a condutância do filme polimérico,

- A fuga de corrente pelo dielétrico devido à condutividade do mesmo,
- A superposição do eletrodo de “gate” sobre os eletrodos de fonte e dreno que, associado à condutividade do polímero dielétrico pode facilitar a fuga de corrente através do dielétrico.

Nos dispositivos que produzimos a partir da dissolução de polímero em solvente orgânico, a espessura do semicondutor não foi excedente à espessura dos eletrodos de fonte e dreno, o que nos permite descartar a espessura do semicondutor no canal como causa provável da corrente deslocada de dreno.

A corrente deslocada de dreno deve estar associada à sobreposição do eletrodo de “gate” sobre os eletrodos de fonte e dreno, permitindo o transporte de cargas via “gate”.

As nanopartículas foram utilizadas como camada ativa em dispositivos com geometria de transistores de efeito de campo e foi possível obter correntes de dezenas de nano Ampères para tensão aplicada de 1 V, apresentando uma razão on-off próximo de 5 unidades. Apresentaram também um desempenho melhor do que os dispositivos desta geometria que foram produzidos com solução orgânica de PSiF-DBT, que forneceram correntes da ordem de centenas de pico Ampères para uma tensão de 1 V, utilizando as mesmas dimensões do dispositivo como células solares. As nanopartículas utilizadas na fabricação dos dispositivos com geometria de FET apresentaram uma resistividade duas ordens de grandeza menor do que o polímero em solução orgânica.

Como resultado final, produzimos uma tinta de nanopartículas de semicondutor orgânico, em base aquosa, capaz de ser utilizada como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos, e em dispositivos com geometria de transistores de efeito de campo.

7.1 TRABALHOS FUTUROS

Para os trabalhos futuros, propomos utilizar mais amplamente a tinta de nanopartículas de polímero semicondutor em base aquosa em aplicações em substratos flexíveis. Sumarizando, os trabalhos futuros podem ser assim elencados:

- i) Aperfeiçoar a qualidade de deposição por drop cast, para melhorar a qualidade dos dispositivos construídos, em busca de uma cobertura, ou formação de filme, mais homogênea;
- ii) Produção de LEDs, sensores óticos e sensores químicos com as nanopartículas;
- iii) Produção dos dispositivos com as tecnologias de impressão em substrato flexível, como a *serigrafia*, *rolo-para-rolo* e *flexografia*. Produção dos dispositivos com as tecnologias de impressão em substrato flexível, como a *serigrafia*, *rolo-para-rolo* e *flexografia*.

REFERÊNCIAS

Célula Solar Orgânica, Disponível em <<https://veja.abril.com.br/ciencia/nova-tecnologia-promete-uso-em-larga-escala-da-energia-solar/>>, acessado em 18/12/2017.

Display eletrocromico flexível, Disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/Flexible_display>, acessado em 18/12/2017.

Display flexível, disponível em <<https://1.bp.blogspot.com/-PAmLa4I65lc/VK2HLpkEMfI/AAAAAAAAADQY/ugQVun-RAFo/s1600/fujitsu-oled.jpg>>, acessado em 18/12/2017.

Disponível em <<http://www.oe-a.org/documents/10179/559e8099-e3bb-4b08-9e66-71e2b7f1267a>>, acessado em 28/10/2017.

Espectro de emissão solar, disponível em <[https://www2.pvlighthouse.com.au/resources/courses/altermatt/The%20Solar%20Spectrum/The%20extraterrestrial%20\(AM0\)%20solar%20spectrum.aspx](https://www2.pvlighthouse.com.au/resources/courses/altermatt/The%20Solar%20Spectrum/The%20extraterrestrial%20(AM0)%20solar%20spectrum.aspx)>, acessado em 15/11/2017.

Homogeneizador de alta pressão, disponível em <<http://analytik.co.uk/microfluidics-high-pressure-homogenisers/>> em 13/12/2017.

Junção P-N sob iluminação, disponível em <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/jm/c2jm33719c>>, acessado em 10/12/2017, .

Mixer estático, disponível em <https://sc02.alicdn.com/kf/HTB1TWqRPXXXXXb_apXX760XFXXXh/CE-Approved-Plastic-Epoxy-Static-Mixer-For.png> em 13/12/2017.

Painel emissor de Luz, disponível em <<https://www.sciencenewsforstudents.org/article/digital-lighting-goes-organic>>, acessado em 18/12/2017.

Roto-Estator, disponível em
<<https://aiche.confex.com/aiche/2006/techprogram/P76702.HTM>> em 13/12/2017.

Sensores RFID, Disponível em
<<http://www.osadirect.com/static/img/news/img20140210universitytokyo02.jpg>>,
acessado em 18/12/2017.

Ultrassonicador, disponível em <<http://www.nano-lab.com/ultrasonic-probe-dispersion-equipment.html>> em 13/12/2017.

Unidade básica do Polímero PSiF_DBT, disponível em
<<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/psifdbt12345100427292711?lang=pt®ion=BR>>, em 25/08/2017.

AYDIN, M.; ESAT, B.; A polythiophene derivative bearing two electroactive groups per monomer as a cathode material for rechargeable batteries, *J Solid State Electrochem* (2015) 19:2275–2281.

BAYER AG, Eur. Patent 339340, 1988. b) JONAS, F.; SCHRADER, L.; **Synth. Met.** 1991, 41±43, 831. c) HEYWANG, G.; JONAS, F.; **Adv. Mater.** 1992, 4, 116. d) WINTER, I.; REECE, C.; HORMES, J.; HEYWANG, G.; JONAS, F.; **Chem. Phys.** 1995, 194, 207.

BEHREND O, AX K, SCHUBERT H. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. **Ultrason Sonochem** 2000;7:77–85.

BORGES, B. G.A.L.; MARCHIORI, C. F.N.; GLASER, M.; GARCIA-BASABE, Y.; DE MOURA, C, E.V.; ROCHA, A. B.; ROMAN L. S.; CHASSÉ, T.; CASU, M. B.; ROCCO, M. L. M.; Electronic and structural properties in thermally annealed psif-DBT:PC71BM blends for organic photovoltaics, **Thin Solid Films**, Volume 615, 2016, Pages 165-170, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.012>.

CAMPANA, A., CRAMER, T., SIMON, D. T., BERGGREN, M. and BISCARINI, F., Electrocardiographic Recording with Conformable Organic Electrochemical Transistor Fabricated on Resorbable Bioscaffold. **Adv. Mater.**, 26: 3874–3878, 2014. doi:10.1002/adma.201400263.

CAVA, C.E. **Sensores de gases utilizando Nanotubos de Carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita**, in PIPE, Universidade Federal do Paraná, 2012.

CHAI, Z.; ZHANG, N.; SUN, P.; HUANG, Y.; ZHAO, C.; FAN, H. J.; FAN, X.; MAI, W. Tailorable and Wearable Textile Devices for Solar Energy Harvesting and Simultaneous Storage. **ACS Nano** 2016 , 10 (10), 9201 – 9207.

CHAN, K. L.; MCKIERNAN, M. J.; TOWNS, C. R.; HOLMES, A. B.; **J. Am. Chem. Soc.** 127, 7662, 2005.

CHEN, J. and CAO, Y.; Development of Novel Conjugated Donor Polymers for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices, **Accounts of Chemical Research** 2009 42 (11), 1709-1718 DOI: 10.1021/ar900061z

CHO, J.; CHEON, K. H.; AHN, H.; PARK, K. H.; KWON, S.-K.; KIM, Y.-H.; CHUNG, D. S.; **Adv. Mater.**, 2015, 27, 5587–5592.

CHO, J.; YOON, S.; MIN S.; KYU, J. J.; YONG, E. P.; CHAN, K.; SOON-KI, K.; YUN-HI.; CHUNG, D. S.; Universal selection rule for surfactants used in miniemulsion processes for eco-friendly and high performance polymer semiconductors, **Energy & Environmental Science**, V10, issue 11, 2324-2333, DOI: 10.1039/C7EE01943B

Copyright© 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
DIETRICH, M.; HEINZE, J.; HEYWANG, G.; JONAS, F.; **J. Electroanal. Chem.** 1994, 369, 87.

DING, Z.; STOICHKOV, V.; HORIE, M.; BROUSSEAU, E.; KETTLE, J. Spray Coated Silver Nanowires as Transparent Electrodes in OPVs for Building Integrated Photovoltaics Applications. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 2016 , 157 , 305 – 311.

Do AMARAL, M.; ASUA, J. M.; Synthesis of high-solids content monodisperse large sized latex by miniemulsion polymerization. **J Polym Sci Part A Polym Chem** 2004;42:4222–7.

DURBIN, D. P.; EL AASSER, M. S.; POEHLEIN, G. W.; VANDERHOFF, J. W.; Influence of monomer preemulsification on formation of particles from monomer drops in emulsion polymerization. **J Appl Polym Sci** 1979;24:703–7.

G. KIM, S. J. KANG, G. DUTTA, Y. HAN, T. SHIN, Y. NOH, C. YANG, **J. Am. Chem. Soc.** 2014, 136, 9477.

GARCIA-BASABE, Y.; MARCHIORI, C. F. N.; BORGES, B. G. A. L.; YAMAMOTO, N. A. D.; MACEDO, A. G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. and ROCCO, M. L. M.; Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches, **Journal of Applied Physics**, V115, 13, 2014, DOI: 10.1063/1.4870470.

GARCIA-BASABE, Y.; YAMAMOTO, N. A. D.; ROMAN, L. S.; ROCCO, M. L. M.; The effect of thermal annealing on the charge transfer dynamics of a donor-acceptor copolymer and fullerene: F8T2 and F8T2:PCBM. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2015. 17(17): p. 11244-11251, 2015.

GÄRTNER, S.; CHRISTMANN, M.; SANKARAN, S.; RÖHM, H.; PRINZ, E.-M.; PENTH, F.; PÜTZ, A.; TÜRELI, A. E.; PENTH, B.; BAUMSTÜMLER, B.; and COLSMANN A.; **Adv. Mater.**, 2014, 26, 6653–6657.

GROENENDAAL, L. B.; JONAS, F.; FREITAG, D.; PIELARTZIK, H.; REYNOLDS, J. R.; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, **Adv. Mater.** 2000, 12, No. 7

GUNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTICI, N.; **Chem. Rev.**, 2007, 107, 1324.

GUPTA, K.M.; GUPTA, N.; Metal Semiconductor Field Effect Transistors, MOS Transistors, and Charge Coupled Device. In: *Advanced Semiconducting Materials and Devices*. **Engineering Materials. Springer, Cham**, DOI 10.1007/978-3-319-19758-6_1; (2016)

H. SIRRINGHAUS, **Adv. Mater.** 2014, 26, 1319.

Handbook of Spectroscopy. Edited by Günter Gauglitz and Tuan Vo-Dinh

HOLLAS, J. M., **Modern Spectroscopy**, 4th edition, John Wiley and Sons Ltd, 2004, England, UK.

HOLMES, N. P.; NICOLAIDIS, N.; FERON, K.; BARR, M.; BURKE, K. B.; AL-MUDHAFFER, M.; SISTA, P.; KILCOYNE, A. L. D.; STEFAN, M. C.; ZHOU, .; DASTOOR, P. C.; BELCHER, W. J. Probing the Origin of Photocurrent in Nanoparticulate Organic Photovoltaics. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 2015 , 140 , 412 – 421.

HOROWITZ, G.; **Adv. Mater.** 1998, 10, 365.

J. BACK, H. YU, I. SONG, I. KANG, H. AHN, T. SHIN, S. KWON, J. OH, Y. KIM, **Chem. Mater.** 2015, 27, 1732.

J. E. LILENFELD, **Amplifier for electric currents**, U. S. Patent 1,877,140. Filled 1928. Granted 1932.

J. E. LILENFELD, **Device for Controlling Electric Current**, U. S. Patent 1,900,018. Filled 1928. Granted 1933.

JÄGGER ET AL - [1] JÄGER, M., TRATTNIG, R., POSTL, M., HAAS, W., KUNERT, B., RESEL, R., HOFER, F., KLUG, A., TRIMMEL, G. and LIST, E. J. W., Influence of the bridging atom in fluorene analogue low-bandgap polymers on photophysical and morphological properties of copper indium sulfide/polymer nanocomposite solar cells. **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, 51: 1400–1410, 2013. Doi:10.1002/polb.23350

JAO, M.-H.; LIAO, H.-C.; SU, W.-F. Achieving a High Fill Factor for Organic Solar Cells. **J. Mater. Chem. A** 2016, 4 (16), 5784 – 5801.

K. B. BURKE, A. J. STAPLETON, B. VAUGHAN, X. ZHOU, A. L. D. KILCOYNE, W. J. BELCHER, P.C. DASTOOR, Scanning transmission x-ray microscopy of polymer nanoparticles: probing morphology on sub-10 nm length scales, **Nanotechnology** 22 (2011) 265710.

K. H. CHEON, H. AHN, J. CHO, H.-J. YUN, B. T. LIM, D. J. YUN, H.-K. LEE, S.-K. KWON, Y.-H. KIM; D. S. CHUNG, **Adv. Funct. Mater.**, 2015, 25, 4844–4850.

KAHNG, D. E ATALLA, M. M., Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices, **IRE-AIEEE Solid-State Devices Res. Conf.**, (Carnegie Ins. Of Tech., Pittsburgh, PA), 1960.

KALTENHAUSER V., RATH T., EDLER M., REICHMANN A. and TRIMMEL G., **Exploring polymer/nanoparticle hybrid solar cells in tandem architecture RSC Advances**, 2013, 3, 18643, DOI: 10.1039/c3ra43842b

KOKIL, A.; YANG, K.; KUMAR, J.; **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 2012

KREBS, F. C.; SPANGGAARD, H.; A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 83 (2004) 125–146

LANDFESTER K.; Polyreactions in Miniemulsions, *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 896±936

LANDFESTER, K. Synthesis of Colloidal Particles in Miniemulsions. **Annu. Rev. Mater. Res.** 2006 , 36 (1), 231 – 279.

LANDFESTER, K.; MONTENEGRO, R.; SCHERF, U.; GUNTNER, R.; ASAWAPIROM, U.; S. PATIL, D.; NEHER, D.; KIETZKE, T..; Semiconducting Polymer Nanospheres in Aqueous Dispersion prepared by a Miniemulsion Process, **Adv. Mater.**, 2002, 14, No. 9.

LANDFESTER, K.; The Generation of Nanoparticles in Miniemulsions, **Adv. Mater.** 2001, 13, No. 10, May 17

LAWAL, A. T.; Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors, **Materials Research Bulletin**, 73 (2016) 308–350.

LEE, M. L.; FITZGERALD, E. A.; BULSARA, M. T.; CURRIE, M. T.; LOCHTEFELD, A.; Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 1, p. 011101-011128; 2005.

LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y.; **Nat. Phot.**, 2012, 6, 153.

LI, Y.; ZOU, Y.; Conjugated Polymer Photovoltaic Materials with Broad Absorption Band and High Charge Carrier Mobility. **Advanced Materials**, v. 20, n. 15, p. 2952-2958; 2008.

LIU, Y.; WANG, Y.; AI, L.; LIU, Z.; OUYANG, X.; GE, Z.; **Dyes Pigm.** 2015,

LIU, Y.; ZHAO, J.; LI, Z.; MU, C.; MA, W.; HU, H.; JIANG, K.; LIN, H.; ADE, H.; YAN, H. Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-Efficiency Polymer Solar Cells. **Nat. Commun.** 2014 , 5 (9), 6293 – 6300.

LIU, Y.; ZHAO, J.; LI, Z.; MU, C.; MA, W.; HU, H.; JIANG, K.; LIN, H.; ADE, H. AND YAN, H.; **Nat. Commun.** , 2014, 5 , 5293.

LOPEZ, A.; CHEMTOB, A.; MILTON, J. L.; MANEA, M.; PAULIS, M.; BARANDIARAN, M. J.; THEISINGER, S.; LANDFESTER, K.; HERGETH, W. D.; UDAGAMA, R.; MCKENNA, T. F. L.; SIMAL, F.; ASUA, J. M.; Miniemulsification of monomer–resin hybrid systems. **Ind Eng Chem Res** 2008;47:6289–97.

M. SAITO, I. OSAKA, Y. SUDA, H. YOSHIDA, K. TAKIMIYA, **Adv. Mater.** 2016, 28, 6921.

MAA, Y. F.; HSU, C.; Liquid–liquid emulsification by rotor/stator homogenization. **J. Controlled Release** 1996;38:219–28.

MACEDO, A. G.; MARCHIORI, C. F. N.; GROVA, I. R.; AKCELRUD, L.; KOEHLER, M.; AND ROMAN, L. S.; Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C60 photovoltaic cells, **Applied Physics Letters**, 2011 98:25.

MAIA, D. J. D. P.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J.; DAS NEVES, S.; Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2; 2000.

MANEA, M.; CHEMTOB, A.; PAULIS, M.; BARANDIARAN, M. J.; ASUA, J. M.; Miniemulsification in high-pressure homogenizers. **AI Ch E J**2008;54:289–97.

MARCHIORI, C. F. N.; YAMAMOTO, N. A. D.; MATOS, C. F.; KUJALA, J.; MACEDO, A. G.; TUOMISTO, F.; ZARBIN, A. J. G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S.; KALLMANN, H.; and POPE M.; Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60, **Applied Physics Letters**, V106, 13, 2015, DOI: 10.1063/1.4916515.

MARCHIORI, C. F.N.; GARCIA-BASABE, Y.; RIBEIRO, F. De A.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S.; ROCCO, M. L. M.; Thermally induced anchoring of fullerene in copolymers with Si-bridging atom: **Spectroscopic evidences, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Volume 171, 2017, Pages 376-382, ISSN 1386-1425, <<https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.010>>.

MARCHIORI, C. F.N.; YAMAMOTO, N. A.D.; GROVA, I. R.; MACEDO, A. G., PAULUS, M.; STERNEMANN, C.; HUOTARI, S.; AKCELRUD, L.; ROMAN, L. S.; KOEHLER, M.; Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: The role of the polymer conformations, **Organic Electronics**, Volume 13, Issue 11, 2012, Pages 2716-2726, ISSN 1566-1199, <<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.08.002>>.

MARIA, F. D., ZANELLI, A.; LISCIO, A.; KOVTUN, A.; SALATELLI, E.; MAZZARO, R.; MORANDI, V.; BERAMINI, G.; SHAFFER, A.; ROZEN, S.; **ACS Nano**, 2017, 11, 1991–1999.

MARIANO, L. C.; **Estudo das propriedades elétricas de novos nanomateriais com viabilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos**, tese de doutorado, UFPR, 2012.

MELIANAS, A.; PRANCULIS, V.; XIA, Y.; FELEKIDIS, N.; INGANÄS, O.; GULBINAS, V.; KEMERINK, M.; **Adv. Energy Mater.** 2017, 7, 1602143.

MILLER, A.; and ABRAHAMMS, E.; 1960, **Phys. Rev.**, 120, 745

MILLSTONE, J. E.; KAVULAK, D. F. J.; WOO, C. H.; HOLCOMBE, T. W.; WESTLING, E. J.; BRISENO, A. L.; TONEY, M. F.; FRÉCHET, J. M. J.; **Langmuir**, 2010, 26(16), 13056–13061.

O. HEIL, **Improvements in or Relating to Electrical Amplifiers and other Control Arrangements and Devices**. British Patent 439,457. Filed and Granted 1935.121, 363.

OELERICH, J. O., **Theoretical Description of Charge Transport in Organic Semiconductors**, Master Thesis.

Office of Environment and Heritage NSW. **Management of Chlorinated Solvents: Strategic Environmental Compliance and Performance Review** ; New South Wales Office of Environment and Heritage: Sydney, 2011.

OUZINEB, K.; LORD, C.; LESAUZE, N.; GRAILLAT, C.; TANGUY, P. A.; MCKENNA, T. F. L.; Homogenization devices for the production of miniemulsions. **Chem Eng Sci** 2006;61:2994–3000.

PANDI, G.R. S., Polyaniline-carbon nanotube composites, **Pure and Applied Chemistry** (2008).

PARK, E.K.; CHOI, M.; JEUN, J.H.; LIM, K.T.; KIM, J.M.; KIM, Y.S.; **Microelectron. Eng.** 111, 166–169 (2013)

PAWAR, A. A.; HALIVNI, S.; WAISKOPF, N.; BEN-SHAHAR, Y.; SORENI-HARARI, M.; BERGBREITER, S.; BANIN, U.; and MAGDASSI, S.; Rapid Three-Dimensional Printing in Water Using Semiconductor–Metal Hybrid Nanoparticles as Photoinitiators, **Nano Letters** 2017 17 (7), 4497-4501, DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01870.

PEDERSEN, E. B. L.; PEDERSEN, M. C.; SIMONSEN, S. B.; BRANDT, R. G.; BÖTTIGER, A. P. L.; ANDERSEN, T. R.; JIANG, W.; XIE, Z. Y.; KREBS, F. C.; ARLETH, L.; ANDREASEN, J. W.; **J. Mater. Chem. A**, 2015, 3, 17022–17031.

POSSAGNO, R.; **Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono**; Dissertação de Mestrado, UFPR (2005).

QI, B. AND WANG, J.; Open-circuit voltage in organic solar cells, , **J. Mater. Chem.**, 2012, 22, 24315

RAKSTYS, K.; PAEK, S.; GRANCINI, G.; GAO, P.; JANKAUSKAS, V.; ASIRI, A. M.; NAZEERUDDIN, M. K.; **Chem Sus Chem** 2017, 10, 3825.

REZENDE, S. M, **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 85-88325-27-6

RICHARDS, J. J.; WHITTLE, C.L.; SHAO, G.; POZZO, L.D.; Correlating structure and photocurrent for composite semiconducting nanoparticles with contrast variation small angle neutron scattering and photoconductive atomic force microscopy, **ACS Nano** 8 (2014) 4313–4324.

RODRIGUEZ, V. S.; EL-AASSER, M. S.; ASUA J. M.; SILEBI, C. A.; Miniemulsion copolymerization of styrene-methyl methacrylate. **J Polym Sci Part A Polym Chem** 1989;27:3659–71.

SANTA RITA, J.R., ARAÚJO, C. ARANTES, G., ROMAN, L.S., MICARONI, L., ROCCO, M.L.M., Photoabsorption and desorption studies on thiophene-based polymers following sulphur K-shell excitation, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Volume 184, Issues 3–6, 2011, Pages 265-269, ISSN 0368-2048, <<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.12.005>>.

SCHULTZ, S.; WAGNER, G.; URBAN, K.; ULRICH, J.; High-pressure homogenization as a process for emulsion formation. **Chem Eng Technol** 2004;27:361–8.

SHAO, M.; HE, Y.; HONG, K.; ROULEAU, C. M.; GEOHEGAN, D. B.; XIAO, K.; **Polym. Chem.**, 2013, 4, 5270–5274.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, A.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH), **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, (1977) 578-580.

SHOCKLEY, W. AND PEARSON, G. L.; Modulation of Conductance of Thin Films of Semiconductors by Surface Charges, **Phys Rev**, 74, 232 (1948).

SPARROWE, D.; LATINI, G.; BIRD, M.; STINGELIN, N.; High permittivity dielectrics for poly(3-alkylthiophene) field-effect transistor devices; **Organic Electronics**, 13 (2012) 173-177, doi:10.1016/j.orgel.2011.11.001

STEPHEN, M., GENEVIČIUS, K., JUŠKA, G., ARLAUSKAS, K. AND HIORNS, R. C. (2017), Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells. **Polym. Int.**, 66: 13–25. doi:10.1002/pi.5274

SUN, K.; ZHANG, S.; LI, P.; XIA, Y.; ZHANG, X.; DU, D.; ISIKGOR, F. H.; OUYANG, J.; Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices. **J Mater Sci: Mater Electron** (2015) 26:4438–4462.

Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, Volume 1, Surface Chemistry and Physics, Edited by Joseph D. Andrade, Plenum Press, New York, 1985.

SZE, S. M., NG, K. K., **Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition**, John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 978-0-471-14323-9

T. KIETZKE, D. NEHER, K. LANDFESTER, R. MONTENEGRO, R. GUNTNER, U. SCHERF, Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles, **Nat. Mater.** 2 (2003) 408–412.

TAKAGI, K.; NAGASE, T.; KOBAYASHI, T.; NAITO, H.; High performance top-gate field-effect transistors based on poly(3-alkylthiophenes) with different alkyl chain lengths; **Organic Electronics**, 15 (2014), 372-377, <<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.11.022>>

TAUC J.; GRIGOROVICI R.; VANCU A.; J. Phys. Soc. Japan 21, Supplement, 123 (1967).

TAUC J.; GRIGOROVICI R.; VANCU A.; Phys. Stat. Sol. 15, 627 (1966).

TAUC, J.. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**. 1968, 3: 37–46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8.

THAKUR, R. K.; VIAL, C.; NIGAM, K. D. P.; NAUMAN, E. B.; DJELVEH, G.; Static mixers in the process industries. A review. **Chem Eng Res Des** 2003;81:787–826.

TSAI, J.-Z.; CHEN, C.-J.; SETTU, K.; LIN, Y.-F.; CHEN, C.-L.; LIU, J.-T.; Screen printed carbon electrode based electrochemical immunosensor for rapid detection of microalbuminuria, **Biosensors and Bioelectronics**, 77(2016)1175–1182.

ULUM, S.; HOLMES, N.; DARWIS, D.; BURKE, K.; DAVID KILCOYNE, A. L.; ZHOU, X.; BELCHER, W.; DASTOOR, P. Determining the Structural Motif of P3HT:PCBM Nanoparticulate Organic Photovoltaic Devices. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 2013 , 110 , 43 – 48.

UNO, M.; TOMINARI, Y.; TAKEYA, J.; Fabrication of high-mobility organic single-crystal field-effect transistors with amorphous fluoropolymer gate insulators; **Organic Electronics**, 9 (2008) 753-756; doi:10.1016/j.orgel.2008.05.008

WAGENPFAHL, A.; **J. Phys.: Condens. Matter** 29 373001, 2017.

WAN, Q.; GUO, X.; WANG, Z.; LI, W.; GUO, B.; MA, W.; ZHANG, M.; LI, Y. 10.8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7-Thand PC 71 BM via Binary Solvent Additives Treatment. **Adv. Funct. Mater.** 2016 , 26 (36), 6635 – 6640.

WANG L.; FERNÁNDEZ-TERÁN R.; ZHANG L.; FERNANDES D. L. A.; TIAN L.; CHEN H.; TIAN, H.; **Angew. Chem.**, 2016, 128, 12494–12498.

WANG, E. G.; LI, C.; MO, Y. Q.; ZHANG, Y.; MA, G.; SHI, W.; PENG, J. B.; YANG, W.; CAO, Y.; **J. Mater.Chem.** 16, 4133, 2006.

WANG, E. G.; LI, C.; PENG, J. B.; CAO, Y.; **J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem.** 45, 4941, 2008.

WANG, E.; WANG, L.; LAN, L.; LUO, C.; ZHUANG, W.; PENG.; CAO, Y.; High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative; **Applied Physics Letters** 92, 033307 (2008)

WANG, J.; ZHANG, X.; DENG, W.; SHANG, Q.; WANG, L.; ZHONG, L.; JIANG, L.; JIE, J.; A facile method for fabrication of highly integrated organic field-effect transistors on photoresist-unwetttable insulators with remarkable stability; **Organic Electronics**, 34 (2016) 104-110, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.04.017>>

WANG, L.; FERNÁNDEZ-TERÁN, R.; ZHANG, L., FERNANDES, D. L. A.; TIAN, L.; CHEN, H.; ANGEW, T. H.; **Chem.**, 2016, 128, 12494–12498.

Y. LIU, Y. WANG, L. AI, Z. LIU, X. OUYANG, Z. GE, **Dyes Pigm.** 2015, 121, 363.

Y. WANG, T. MICHINOBU, **J. Mater. Chem. C** 2016, 4, 6200.

Y. WANG, Y. LIU, S. CHEN, R. PENG, Z. GE, **Chem. Mater.** 2013, 25,3196.

Y. ZHAO, Y. GUO, Y. LIU, **Adv. Mater.** 2013, 25, 5372.

YAMAMOTO, N. A. D., **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojuncao em Bicamada e Heterojuncao de Volume**, tese de doutorado, UFPR, 2014.

YAMAMOTO, N.A. D.; MACEDO, A. G.; AND ROMAN, L. S.; “Thickness Effect on F8T2/C60 Bilayer Photovoltaic Devices,” **Journal of Nanotechnology**, 2012, doi:10.1155/2012/513457.

ZANG, Y.; GAO, X.; LU, X.; XIN, Q.; LIN, J.; ZHAO, J. Improved Performance of Polymer Solar Cells Using PBDTT-F-TT:PC71BM Blend Film as Active Layer. **Appl. Surf. Sci.** 2016 , 376 , 138 – 144.

ZERAVIK, J.; FOHLEROVA, Z.; MILOVANOVIC, M.; KUBESA, O.; ZEISBERGEROVA, M.; LACINA, K.; PETROVIC, A.; GLATZ, Z.; SKLADAL, P.; Various instrumental approaches for determination of organic acids in wines, **Food Chemistry**, 194 (2016) 432–440.

ZHANG, J.; ZHANG, Y.; FANG, J.; LU, K.; WANG, Z.; MA, W.; WEI, Z. Conjugated Polymer-Small Molecule Alloy Leads to High Efficient Ternary Organic Solar Cells. **J. Am. Chem. Soc.** 2015 , 137 (25), 8176 – 8183.

ZHAO, J.; LI, Y.; YANG, G.; JIANG, K.; LIN, H.; ADE, H.; MA, W. AND YAN, H.; **Nat. Energy**, 2016, 1, 15027.

ZHAO, W.; LI, S.; YAO, H.; ZHANG, S.; ZHANG, Y.; YANG, B. AND HOU, J., **J. Am. Chem. Soc.**, 2017, 139, 7148–7151.

ZHOU, Y.; ECK, M.; KRÜGER, M.; Bulk-heterojunction hybrid solar cells based on colloidal nanocrystals and conjugated polymers, **Energy Environ. Sci.** 3 (2010) 1851