

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NATALIA PEREIRA MENEZES

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EM
MULTICAMADA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO

CURITIBA

2018

NATALIA PEREIRA MENEZES

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EM
MULTICAMADA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Área de Concentração de Circuitos e Instrumentação Eletrônica, do Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Dartora
(DELT/UFPR)

Co-Orientador: Prof. Dr. Fabiano Thomazi
(PIPE/UFPR)

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M543e

Menezes, Natalia Pereira

Estudo e caracterização de dispositivos orgânicos em multicamadas utilizando Dióxido de Titânio nanoestruturado [recurso eletrônico] / Natalia Pereira Menezes. – Curitiba, 2018.

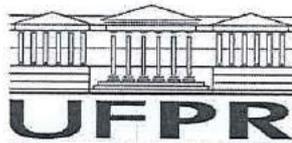
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2018.

Orientador: César Augusto Dartora – Coorientador: Fabiano Thomazi.

1. Diodos. 2. Dióxido de titânio. 3. Álcool polivinílico. 4. Poly(3-hexylthiophene). I. Universidade Federal do Paraná. II. Dartora, César Augusto. III. Thomazi, Fabiano. IV. Título.

CDD: 621.313

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA ELÉTRICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **NATALIA PEREIRA MENEZES** intitulada: **Estudo e Caracterização de Dispositivos Orgânicos em Multicamadas Utilizando Dióxido de Titânio Nanoestruturado**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

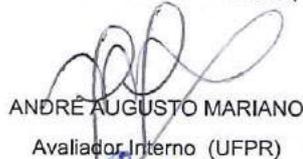
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 22 de Fevereiro de 2019.

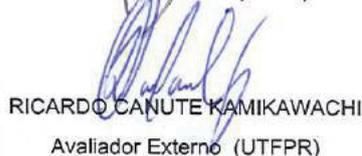


CÉSAR AUGUSTO DARTORA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



ANDRÉ AUGUSTO MARIANO
Avaliador Interno (UFPR)



RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI
Avaliador Externo (UTFPR)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador Prof. Dr. César Augusto Dartora e ao meu Co-orientador Prof. Dr. Fabiano Thomazi pela orientação, apoio e por todas as lições que aprendi, bem como à minha família pelo suporte, compreensão e amor incondicional e, aos colegas pela contribuição durante o desenvolvimento do projeto. Também gostaria de agradecer à Prof. Dra. Cláudia Marino, ao Prof. Dr. Cyro K. Saul e ao Prof. Dr. Ezequiel Burkarter por cederem o espaço e os equipamentos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, ao Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação do Departamento de Física da UFPR, ao Laboratório de Magnetismo, Medidas e Instrumentação do Departamento de Engenharia Elétrica da UFPR e, ao Laboratório de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná - Campus Curitiba pela contribuição na obtenção dos resultados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“If we knew what we were doing,
it wouldn't be called research,
would it? “
(A. Einstein)*

RESUMO

O presente projeto relata o desenvolvimento de Diodos Túnel Orgânicos que apresentam heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{PVA}/\text{P3HT}$, nas quais o PVA representa a barreira de tunelamento da junção. Os dispositivos fabricados apresentam geometria empilhada, na qual o cátodo é um contato de titânio metálico e o ânodo é um contato de ouro, entre eles há uma dupla camada dielétrica de TiO_2 e PVA e, por fim, o semiconductor orgânico escolhido foi o P3HT regioregular. Previamente à fabricação dos diodos, houveram investigações sobre dióxido de titânio nanoestruturado que levaram a formação de nanoesponjas, nanotubos, estruturas porosas e estruturas granuladas através de diferentes métodos de processamento, entre eles encontram-se síntese eletroquímica potencioestática, tratamento térmico e combinações de ambos. Além disso, foram criados Transistores de Efeito de Campo Orgânicos com a finalidade de testar a eficiência da junção de TiO_2 nanoestruturado/P3HT, já aplicada com sucesso em células fotovoltaicas orgânicas. Foram conduzidos testes de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Energia Dispersiva e Difração de Raios-X para caracterização das nanoestruturas de dióxido de titânio e, as curvas características dos dispositivos fabricados foram obtidas por meio de medidas feitas em um Analisador de Parâmetros de Semicondutores Agilent 4155C. As curvas I-V dos diodos caracterizaram-se pela presença de regiões de resistência negativa, propriedades típicas de diodos túnel e, portanto, com o intuito de comprovar que o PVA se porta como barreira de tunelamento e de validar os resultados experimentais, foram realizados testes com amostras de controle, e um modelo teórico da heterojunção foi desenvolvido para meios de comparação.

Palavras Chave: Diodo Túnel Orgânico. P3HT. TiO_2 nanoestruturado. Heteroestruturas. Resistência Negativa.

ABSTRACT

The current project reports the development of Organic Tunnel Diodes with TiO_2 /PVA/P3HT heterostructures, in which the PVA represents the tunneling barrier of the junction. The fabricated devices present a stacked geometry, where the cathode is a metallic titanium contact and the anode is a contact made of gold, in between the terminals a TiO_2 and PVA bilayered dielectric is positioned and, the selected organic semiconductor is a regioregular P3HT. Previously to the assembly of the diodes, there were investigations regarding nanostructured titanium dioxide that led to the formation of nanosponges, nanotubes, porous structures and granulated structures through different processing methods, such as potentiostatic electrochemical synthesis, annealing and combinations of both. Besides, Organic Field Effect Transistors were created to test the efficiency of the nanostructured TiO_2 /P3HT junction, which have been successfully implemented to Organic Photovoltaic Cells. Scanning Electronic Microscopy, Dispersed Energy Spectroscopy and X Ray Diffraction were conducted to characterize the titanium dioxide nanostructures and, the characteristic curves of the fabricated devices were obtained by means of the Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer. The I-V curves of the diodes are characterized by the presence of negative resistance regions, typical properties of tunnel diodes. Thus, in order to verify that the PVA behaves as a tunneling barrier and to validate the experimental results, tests were conducted using control samples and a theoretical model of the heterojunction was proposed for comparison purposes.

Keywords: Organic Tunnel Diode. P3HT. Nanostructured TiO_2 . Heterostructures. Negative Resistance.

SUMÁRIO

1 Introdução	14
1.1 Desenvolvimento dos Diodos	15
1.2 A Família Diodos	17
1.2.1 Diodo de Junção	18
1.2.2 Diodo Schottky	18
1.2.3 Diodo Zener	19
1.2.4 Diodo Túnel	20
1.2.5 Diodos emissores de luz	21
1.3 Justificativa e Objetivos	21
1.3.1 Objetivos	28
1.4 Estrutura desta Dissertação	29
2 Fundamentação Teórica	30
2.1 Polímeros Conjugados	30
2.2 Condutividade em Polímeros	34
2.3 P3HT e PVA	36
2.3.1 P3HT	36
2.3.2 PVA	38
2.4 Diodos Orgânicos	39
2.5 Transistores de Efeito de Campo Orgânicos	48
2.5.1 Principais Escolhas	51
2.6 Dióxido de Titânio	54
3 Obtenção e Caracterização de Nanoestruturas de Dióxido de Titânio	59
3.0.1 Nanoesponjas e estruturas porosas	60
3.0.2 Nanotubos	61
3.0.3 Estruturas granuladas	62

3.1	MEV, EDS e DRX para Análise das Nanoestruturas de TiO ₂	62
3.1.1	MEV	64
3.1.2	EDS	66
3.1.3	DRX	68
4	Fabricação e Caracterização de Transistores de Efeito de Campo Orgânicos e Diodos Túnel Orgânicos	72
4.1	Transistores de Efeito de Campo Orgânicos	72
4.1.1	Caracterização dos OFETs fabricados	76
4.2	Curvas Características e de Transferência obtidas pelos OFETs	77
4.3	Diodos Túnel Orgânicos	80
4.3.1	Caracterização dos OTDs fabricados	81
4.4	Curvas I-V correspondentes aos OTDs	82
4.4.1	Modelagem Teórica das Heteroestruturas de TiO ₂ /PVA/P3HT	89
5	Conclusão	93
5.1	Perspectivas	95
	Referências	96

LISTA DE FIGURAS

1.1	Válvula termiônica de John A. Fleming.	16
1.2	Em (a), a estrutura construtiva do diodo de junção é apresentada e em (b) o comportamento do dispositivo é ilustrado através da curva de $I \times V$ para diferentes tipos de semicondutor	18
1.3	A figura mostra as características $I \times V$ de um diodo zener.	19
1.4	O comportamento incomum do diodo túnel é apresentado pela curva $I \times V$.	20
1.5	Cadeia de valores da Eletrônica Orgânica	26
2.1	(a) Ilustração das ligações σ e π entre dois átomos de carbono vizinhos. (b) Molécula de Benzeno, na qual é possível ver a deslocalização dos elétrons π com a superposição dos orbitais p_z	31
2.2	Orbitais ligantes e antiligantes σ e π e, σ^* e π^*	32
2.3	Distribuição de HOMO e LUMO para um polímero conjugado, na qual são encontrados estados intermediários entre as extremidades das curvas de HOMO e LUMO.	33
2.4	Representação de segmentos conjugados de uma cadeia polimérica. . . .	34
2.5	Movimentação de um elétron entre átomos de carbono através de hopping. Na figura, "t" especifica os saltos realizados.	35
2.6	Estrutura química do P3HT.	37
2.7	(a) P3HT regioregular, onde os números em vermelho correspondem as posições em que ligações podem ser feitas. (b) P3HT irregioregular. . . .	38
2.8	Estrutura química do álcool polivinílico.	39
2.9	Características $I \times V$ de diodos PIN (em vermelho) e NIP (em preto tracejado).	41
2.10	Características $I \times V$ do diodo Zener de Kleeman et al. (2010) com variação na espessura da camada intermediária;	42
2.11	Curvas características do diodo Schottky em relação a mudança de temperatura em kelvin (K).	44

2.12 (a) Diodos Túnel desenvolvidos por Heinonen (2015), onde o dispositivo de referência não apresenta camada de TiO ₂ ; (b) Diodo Túnel demonstrado por Guttman et al. (2017) com temperatura de deposição da camada de TiO ₂ a 300 graus	46
2.13 (a) Curvas de Saída de um OFET. São apresentados os regimes linear e de saturação, bem como a região de <i>pinch-off</i> . (b) É exibida uma curva característica de um OFET em regime linear.	50
2.14 Geometrias comumente encontradas em OFETs. (a) <i>bottom gate- bottom contact</i> ; (b) <i>Bottom gate-Top contact</i> ; (c) <i>Top gate- Bottom contact</i> ; (d) <i>Top gate-Top contact</i>	52
3.1 Sistema utilizado para a síntese eletroquímica do Ti metálico em eletrólito aquoso.	60
3.2 Aparência física das nanoestruturas de TiO ₂ (a) Nanoesponjas; (b) Estruturas porosas ou nanotubos; (c) Nanotubos baseado em Serikokv et al. (2017); (d) Tratamento térmico a 500 °; (e) Tratamento térmico a 1000 °;	63
3.3 Imagens de MEV para (a) nanoestrutura porosa formada for oxidação em eletrólito não aquoso; (b) estrutura granulada como consequência da combinação de tratamento térmico a 500 °C e síntese eletroquímica em eletrólito não aquoso; (c) processo baseado no trabalho de Serikov et al. (2017); (c) estrutura granulada criada através de tratamento térmico a 500 °C seguido de oxidação em eletrólito aquoso.	65
3.4 Nanoestruturas encontras nas amostras formadas por: (a) tratamento térmico a 1000 °C; (b) associação de oxidação em eletrólito aquoso com tratamento térmico a 1000 °C; (c) nanotubos de TiO ₂ gerados por meio de oxidação em eletrólito não aquoso; (d) nanoesponjas obtidas em síntese eletroquímica em eletrólito aquoso;	66
3.5 (a) Amostra obtida através de tratamento térmico a 1000 °C sem oxidação prévia; (b) Nanoestrutura resultante de síntese eletroquímica potenciostática com eletrólito não aquoso durante 4 horas;	67

3.6	Azul claro, laranja, vermelho e verde representam oxigênio, titânio, carbono e flúor, respectivamente. (a) Distribuição química para a amostra tratada termicamente; (b) Distribuição química para a amostra sem tratamento térmico;	68
3.7	Grupo de amostras que apresentaram estrutura cristalina. (a) Tratamento térmico a 500 °C seguido de oxidação em eletrólito aquoso; (b) Tratamento térmico a 500 °C mais oxidação em eletrólito não aquoso; (c) Oxidação seguida de tratamento térmico a 1000 °C; (d) Tratamento térmico a 1000 °C	69
3.8	Grupo de amostras sem detecção de estruturas cristalinas de TiO ₂ . (a) Oxidação em eletrólito não aquoso por uma hora; (b) Nanotubos baseados em Serikov et al. (2017); (c) Nanotubos por oxidação em eletrólito não aquoso por 4 horas; (d) Nanoesponja por oxidação em eletrólito aquoso por 1 hora;	70
4.1	Conexão entre os terminais de um dos OFETs e o sistema de medição do Analisador de Parâmetros Agilent 4155C.	76
4.2	Resposta em corrente dos dispositivos OFET 1 com relação a variação da tensão aplicada ao terminal de porta. (a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3; (d) Amostra 4;	78
4.3	Curvas de saída OFET 3 - T1.	79
4.4	R é a resistência encontrada entre Fonte e Dreno e R _m é a resistência entre Dreno e Porta. Para tunelamento, R _m menor que R.	80
4.5	Estrutura aplicada aos OTDs fabricados com foco no empilhamento das camadas.	81
4.6	Sistema aplicado para caracterização dos diodos fabricados, no qual alfinetes são utilizados como contatos conectados ao analisador de parâmetros.	82
4.7	Diodo PT é o primeiro da esquerda para a direita, seguido do exemplo de OTD sem a camada extra e um AC.	83
4.8	Curvas I-V para amostras (a) PT e (b) AC. Para cada tipo de OTD foram fabricadas quatro amostras.	84

4.9	Diagrama de bandas dos OTDs fabricados.	86
4.10	Condutância diferencial para amostras PT.	87
4.11	Validação da camada dielétrica de PVA como barreira de tunelamento, onde as curvas vermelhas representam as amostras de controle para (a) OTDs PT e (b) OTDs AC.	88
4.12	Estrutura de bandas do TiO_2 e do P3HT aproximadas através das equações (4.2) e (4.3).	91
4.13	Comparação entre as curvas I-V experimental do e teórica.	92

LISTA DE TABELAS

1.1	Principais aplicações da eletrônica orgânica em importantes setores industriais.	23
1.1	Principais aplicações da eletrônica orgânica em importantes setores industriais.	24
1.2	Aplicações da eletrônica orgânica e previsões de mercado	25
2.1	Exemplos de semicondutores utilizados para fabricação de diodos orgânicos.	47
2.1	Exemplos de semicondutores utilizados para fabricação de diodos orgânicos.	48
4.1	Resumo dos OFETs fabricados.	75
4.2	Dispersão de valores de corrente e tensão para os picos das curvas IxV dos dispositivos OTD-PT e OTD-AC.	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A - Ampere, unidade de medida de corrente
Al - Alumínio
Au - Ouro
ALD - do inglês *Atomic Layer Deposition*
BGBC - do inglês *Bottom gate- Bottom contact*
BGTC - do inglês *Bottom gate - Top contact*
CD - do inglês *Compact Disc*
 cm^{-2} - Unidade de Medida para densidade de corrente
 $\text{cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ - Unidade de medida para mobilidade de portadores de carga
CuPc - Ftalocinina de Cobre
DRX - Difração de Raio - X
EDS - do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*
GaAs - Arsenieto de gálio
GLAD - do inglês *Glancing Angle Deposition*
HCl - Ácido Clorídrico
HF - Ácido fluorídrico
HOMO - do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*
 H_3PO_4 - Ácido Fosfórico
 H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico
ICP-RIE - do inglês *Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching*
 I_D - Corrente de Fonte-Dreno
InSb - Antimoneto de índio
ITO - do inglês *Indium Tin Oxide*
IZO - do inglês *Indium Zinc Oxide*
LAMMI - Laboratório de Magnetismo, Medidas e Instrumentação
LEDs - do inglês *Light Emitting Diodes*
LITS - Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores
LUMO - do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
MEH-PPV - Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
MgPc - Ftalocianina de Magnésio
MIM - do inglês *Metal- Insulator- Metal*
NDR - do inglês *Negative Differential Resistance*

NFC - do inglês *Near Field Communication*
nm - Corresponde a 10^{-9} metros
OD - Diodos Orgânicos, do inglês *Organic Diodes*
OE-A - do inglês *Organic and Printed Electronics Association* OFET - do inglês *Organic Field-Effect Transistor*
OLED - do inglês *Organic Light Emitting Diodes*
OLET - Transistores Emissores de Luz
OTD - do inglês *Organic Tunnel Diode*
OTFTs - do inglês - *Organic Thin Film Transistors*
PC - Policarbonato
PEDOT:PSS - Poliestireno Sulfonato Poli
PIN - Material do tipo p - material intrínseco - material do tipo n
pH - Escala numérica adimensional para acidez ou basicidade
PVA - Álcool Polivinílico
PQT-12 - do inglês *poly(3,3''didodecylquarterthiophene)*
P3HT - Poli(3-hexiltiofeno)
RFID - do inglês *Radio-Frequency IDentification*
rpm - Rotação por Minuto
SCLC - do inglês *Space Charge Limited Current*
TGBC - do inglês *Top gate - Bottom contact*
TGTC - do inglês *Top gate - Top contact*
TiO₂ - Dióxido de Titânio
TFT - Transistor de Filme Fino
UHF - do inglês - *Ultra High Frequency*
V - Volts, unidade de medida para tensão
V_{DS} - Tensão de Fonte-Dreno
V_{GS} - Tensão de Porta- Fonte
V_{th} - Tensão de limiar
wt% - Porcentagem de peso
π - Orbital ligante
π* - Orbital antiligante
σ - Orbital ligante
σ* - Orbital antiligante
μL - Equivalente a 10^{-6} litros

Capítulo 1

Introdução

Seja a um *smartphone*, *smartTv*, *tablet*, computador de bordo, *smartWatch* ou um notebook, as pessoas estão sempre expostas a dispositivos eletrônicos e chegam até a ser dependentes deles, isso porque são esses aparelhos que possibilitam que todos estejam conectados ao espaço de integração tecnológica que vem sendo desenvolvido ao longo dos anos. Apesar de essa tecnologia ter tido uma evolução repentina, a eletrônica de semicondutores tem uma longa história, que teve seu início no final do século XIX, bem como a lâmpada de Thomas Edison, com a criação da válvula termiônica. A palavra diodo vem da contração da expressão "dois eletrodos", o que implica em um dispositivo de dois terminais que tem como principal finalidade possibilitar a passagem de corrente elétrica em apenas um sentido (SEDRA; SMITH, 2004; MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; MALVINO; BATES, 2007; REZENDE, 2004).

Atualmente, o diodo mais comum é o diodo de junção, no qual é encontrada uma interface entre regiões p e n de um mesmo material, caracterizando então a junção pn. Idealmente, este dispositivo deve se comportar como um circuito aberto com resistência infinita quando polarizado reversamente e como um curto-circuito com resistência nula quando em polarização direta. Em dispositivos reais, no entanto, há uma pequena resistência em polarização direta enquanto que, em polarização reversa, há uma resistência alta, mas não infinita (SEDRA; SMITH, 2004; MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; REZENDE, 2004).

Assim como são encontrados diferentes tipos de junção, bem como heterojunções, junções metal-semicondutor e metal-óxido-semicondutor, também existe uma gama de diodos, como diodos Zener, Schottky ou túnel, destinados a uma variedade de funções. Exemplos de aplicações para os dispositivos diodo são circuitos limitadores e retificadores, detectores de pico, circuitos de alta frequência ou de chavea-

mento rápido, osciladores, geradores de microondas, equipamentos eletro-eletrônicos, telecomunicações, células solares e assim em diante. Ou seja, os diodos estão presentes em grande parte do cotidiano do ser humano moderno, mesmo que nem sempre sejam reconhecidos (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; MALVINO; BATES, 2007; REZENDE, 2004; DRIMITRIJEV, 2000).

1.1 Desenvolvimento dos Diodos

Michael Faraday, em 1833, muito antes da teoria quântica do estado sólido ser idealizada e dos diodos ganharem tal nome, foi o primeiro cientista a conduzir experimentos relacionados aos materiais semicondutores. Na época, Faraday investigava a dependência da condutividade elétrica do sulfeto de prata com relação a mudanças de temperatura. Foi então que uma propriedade típica dos semicondutores foi descoberta, ou seja, há aumento na condutividade com o aumento de temperatura (JENKINS 2005).

No entanto, foi só a partir da década de 1870 que houveram desenvolvimentos significativos para a eletrônica de semicondutores, já que em 1873 Frederick Guthrie notou em um de seus experimentos que havia descarga de corrente quando o sistema estudado estava sob tensão positiva, enquanto não havia fluxo de elétrons sob tensão negativa. Neste mesmo ano, Willoughby Smith descobriu a fotocondutividade do selênio, que só foi comprovado como semicondutor em 1907. Apesar de Guthrie ter observado um possível efeito retificador em seu experimento, foi Ferdinand Braun que em 1874 descobriu tal fenômeno no ponto de contato entre metais e certos materiais cristalinos. Braun demonstrou seu dispositivo que possibilitava o fluxo de corrente em um único sentido em Leipzig em 1876, porém, tal aparato não teve aplicação funcional até o surgimento dos rádios no início do século XX.

Em 1880, um assistente de Thomas Edison, William J. Hammer descreveu um brilho azul ao redor do polo positivo e escurecimento do polo negativo de uma das lâmpadas de Edison. Essa ocorrência foi chamada de *Hammer's Phantom Shadow* até 1883, quando a lâmpada incandescente foi patenteada e o fenômeno renomeado para Efeito Edison. Foi também em 1883 que a considerada primeira célula fotovoltaica foi desenvolvida por Charles Fritts (JENKINS 2005; LAWS, 2013).

Assim que Hertz provou a existência de ondas de rádio em 1887, Jagadis Chandra Bose, em 1901, preencheu requerimento de patente americana para um retificador de ponto de contato com cristal de galena aplicado à detecção de sinais de rádio e

Braun usou retificadores semicondutores para recepção de sinais sem fio. A primeira válvula termiônica, vista na Fig. 1.1, foi criada em 1904 por John Ambrose Fleming na University College of London. Esse dispositivo atuava como detector de ondas de rádio eficiente e foi utilizado até meados de 1980. Muitos dispositivos de alta frequência são derivados deste tipo de válvula (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; JENKINS 2005; LAWS, 2013).

FIGURA 1.1: Válvula termiônica de John A. Fleming.



FONTE: Laws (2013).

Ainda inspirado pela experiência de Hertz em 1887, Greenleaf Whitteir Pickard provou, em 1906, que entre grande parte dos materiais semicondutores, o silício era o mais estável para aplicação em detectores de ondas de rádio.

Apesar dos materiais semicondutores terem tido grande influência tecnológica até 1911, foi somente neste ano que a palavra "semicondutor" foi atribuída a tal classe de material. Assim como os semicondutores, os diodos só receberam este nome em 1919 através do físico inglês William Henry Eccles, pois, antes eram chamados de retificadores. Neste meio termo, Carl Benedicks introduziu o germânio como semicondutor e o retificador *Cat's Whisker* (JENKINS 2005; LAWS, 2013).

No início dos anos 1920, os semicondutores despontaram com seu potencial tecnológico, mas, na metade da década, perderam grande parte de seu apelo. Foi somente com a Segunda Guerra Mundial que esses materiais voltaram a chamar a atenção, isso porque havia grande necessidade de desenvolvimento de tecnologias

para aplicação em radares. Neste período foram fabricados milhares de diodos retificadores para uso em radares receptores dos aliados. Foi também neste espaço de tempo que a física do estado sólido e a teoria quântica aplicada a semicondutores foram desenvolvidos, facilitando então, a compreensão de descobertas como a ruptura dielétrica de isolantes de Clarence M. Zener em 1943 e a junção pn de Russel Ohl em 1940 (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; LAWS, 2013).

Enquanto os semicondutores ainda estavam em alta, em 1908, Henry Joseph Round relatou emissão de luz em um semicondutor, efeito esse que só foi redescoberto em 1920 pelo cientista russo Oleg Bladimirovich Lossev por meio de diodos de ponto de contato diretamente e reversamente polarizados. Em 1940, Lossev concluiu que a luminescência dos diodos provinha de uma camada ativa na superfície do semicondutor (DUPUIS; KRAMES, 2008).

A partir da década de 1940 houveram diversos avanços com relação aos diodos e semicondutores, como por exemplo a substituição da válvula por diodos semicondutores até que os diodos de ponto de contato e as lâmpadas incandescentes passaram a ser substituídos por diodos de junção e diodos emissores de luz, a invenção dos diodos Zener, túnel, gunn e do laser de diodo semicondutor e, a fabricação de silício 99,999% puro. Sendo assim, foi neste contexto que os diodos se desenvolveram, baseados no esforço de diferentes cientistas e na necessidade de avanço tecnológico (REZENDE, 2004; JENKINS 2005; LAWS, 201; DUPUIS; KRAMES, 2008).

1.2 A Família Diodos

A família dos diodos é constituída desde os diodos mais simples até aqueles com aplicações especiais. Nesta seção serão apresentadas breves definições da estrutura, do princípio de funcionamento e das aplicações dos diodos de junção, Schottky, Zener, túnel e Diodos Emissores de Luz (LEDs ¹).

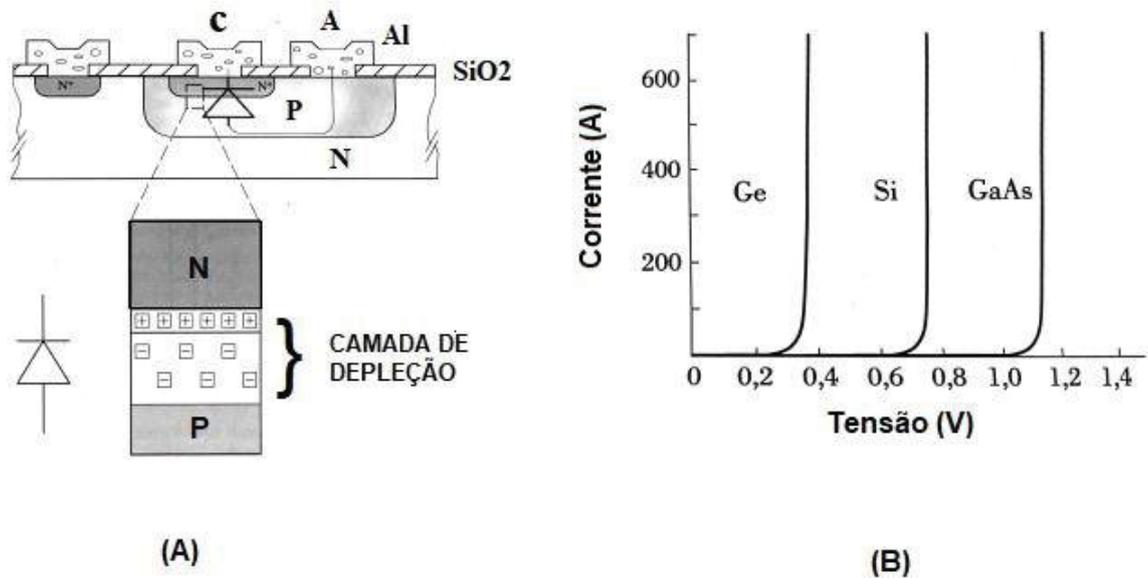
É importante lembrar que os diodos são dispositivos não lineares de dois terminais que permitem passagem de corrente elétrica em um único sentido. O terminal positivo é chamado ânodo e o negativo cátodo (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; REZENDE, 2004).

¹do inglês - *Light Emitting Diodes*

1.2.1 Diodo de Junção

O diodo de junção se caracteriza por uma junção pn e dois contatos metálicos, como visto na Fig. 1.2.a (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; REZENDE, 2004).

FIGURA 1.2: Em (a), a estrutura construtiva do diodo de junção é apresentada e em (b) o comportamento do dispositivo é ilustrado através da curva de $I \times V$ para diferentes tipos de semicondutor



FONTE: Adaptado de Rezende (2004); Dimitrijevic (2000).

Diferentemente dos diodos ideais, o diodo de junção apresenta estados de *on* e *off* com resistências consideravelmente baixas e substancialmente altas, respectivamente. Ou seja, quando diretamente polarizado, o dispositivo terá uma resistência baixa, mas não nula e, em polarização reversa, a resistência é significativa, porém, não é infinita. A Fig. 1.2.b exibe as características I-V de diodos de junção para silício, germânio e arsenieto de gálio (REZENDE, 2004; DIMITRIJEV, 2000).

Este tipo de dispositivo pode ser aplicado a circuitos retificadores de tensão alternada em fontes de alimentação, como detectores de pico e em circuitos limitadores e grampeadores (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; REZENDE, 2004; DIMITRIJEV, 2000).

1.2.2 Diodo Schottky

Os diodos Schottky são diodos que consistem em contatos metal-semicondutor, a partir do qual uma barreira de potencial é criada por meio da diferença das funções

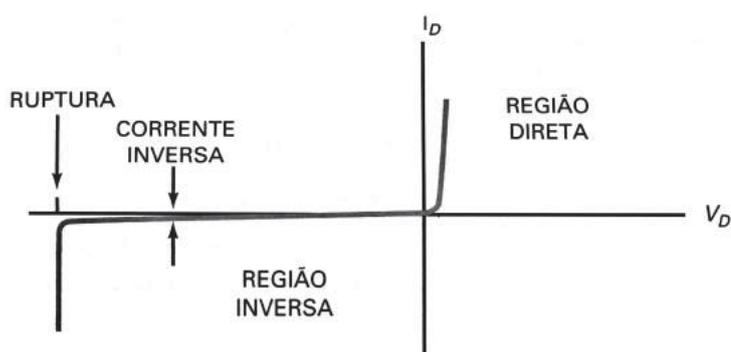
trabalho do metal e semicondutor utilizados na construção do dispositivo. Apesar de apresentarem características I-V similares aos diodos de junção, os Schottky trabalham apenas com portadores majoritários, isso porque não há camada de depleção. Isso implica em uma resposta mais rápida a chaveamentos bruscos de tensão, pois, não há portadores minoritários a serem removidos de um lado para o outro da barreira.

Neste contexto, os diodos Schottky tornam-se atrativos para aplicação em circuitos detectores de alta frequência ou de chaveamento rápido, além de serem ideais para uso em computadores, pois, estes exigem o menor tempo de resposta de seus componentes (MALVINO; BATES, 2007; REZENDE, 2004).

1.2.3 Diodo Zener

Diodos de junção normais, quando em polarização reversa, apresentam uma pequena corrente, desde que a tensão aplicada seja menor que a tensão estabelecida para ruptura. Quando em valores de tensão maiores que a de ruptura, ocorre o efeito de avalanche, no qual há um aumento significativo da corrente reversa, o que pode causar danos ao dispositivo. No entanto, os diodos Zener são fabricados de modo a suportar o efeito avalanche e operar nessa região, ou seja, a tensão de ruptura, como vista na Fig. 1.3, é praticamente constante com variação significativa de corrente reversa. Neste caso, é necessário limitar o valor de corrente reversa para que não haja danos ao diodo (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; DIMITRIJEV, 2000).

FIGURA 1.3: A figura mostra as características IxV de um diodo zener.



FONTE: Rezende (2004).

A principal aplicação do diodo zener é em reguladores de tensão, já que a tensão de saída é mantida constante, mesmo que haja excursão de tensão na entrada do

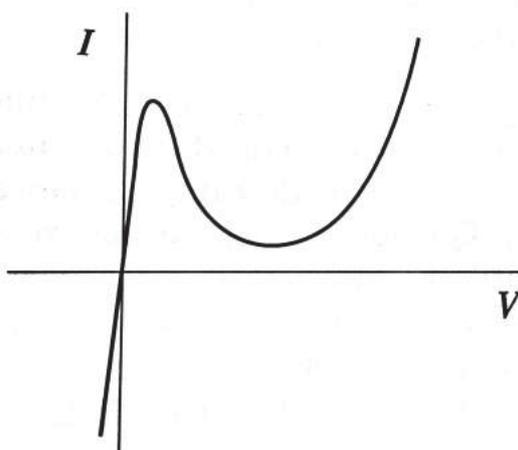
circuito (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; REZENDE, 2004).

1.2.4 Diodo Túnel

O diodo túnel é um dispositivo de junção pn, na qual ambas as regiões p e n são fortemente dopadas, o que pode causar, com aumento de tensão direta, um efeito de tunelamento de elétrons pela barreira de potencial, implicando no aumento da corrente direta até que há redução de tunelamento e, portanto, queda de corrente com aumento da tensão, criando então, uma região de resistência negativa (NDR²).

A característica I-V peculiar dos diodos túnel é apresentada na Fig. 1.4, na qual é possível ver que, logo após a queda, há um aumento de corrente direta resultante da soma das correntes de tunelamento e de difusão (MALVINO; BATES, 2007; REZENDE, 2004).

FIGURA 1.4: O comportamento incomum do diodo túnel é apresentado pela curva IxV .



FONTE: Rezende (2004).

O comportamento do diodo túnel com relação à região de resistência negativa propicia o uso destes dispositivos em osciladores, pois, estes fornecem potência *ac* ao circuito. Como o efeito de tunelamento também não oferece atrasos devido à deriva e difusão, esse tipo de diodo também pode ser aplicado a circuitos com chaveamento rápido (MALVINO; BATES, 2007; REZENDE, 2004).

²do inglês - *Negative Differential Resistance*

1.2.5 Diodos emissores de luz

Os LEDs são diodos desenvolvidos para emitir luz quando em polarização direta, isso porque, há injeção de portadores na junção pn do dispositivo.

Em diodos de silício e germânio, quando em polarização direta, há uma grande quantidade de portadores atravessando a região de depleção e recombinando-se nas imediações dela. No entanto, durante o processo de recombinação, os elétrons costumam emitir fônons, ou seja, calor, pois silício e germânio são materiais com *gap* indireto. No caso dos LEDs, que consistem de semicondutores de *gap* direto, quando há recombinação os elétrons emitem fótons, isto é, luz (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; MALVINO; BATES, 2007; REZENDE, 2004).

Em geral, para cada tipo de LED é utilizado um semicondutor diferente. GaAs com certas quantidades de fósforo gera cores visíveis como vermelho, laranja, verde ou azul. InSb ou GaAs com alumínio normalmente são utilizados para luz infravermelha e Zn corresponde à ultravioleta.

Os LEDs que operam no visível podem ser adotados em instrumentos eletrônicos, *displays* e mostradores alfanuméricos. Já os de infravermelho são utilizados em alarmes, transmissão de dados por fibra óptica, aparelhos de CD e controles remotos (MARQUES; CRUZ; JÚNIOR, 2012; REZENDE, 2004).

1.3 Justificativa e Objetivos

Historicamente, materiais orgânicos eram implementados à eletrônica de semicondutores em posições de suporte ao processo de fabricação de dispositivos baseados em materiais inorgânicos, no qual eram utilizados como fotossensíveis e isolantes. Pesquisas voltadas a outras aplicações e propriedades desses materiais só tiveram início entre as décadas de 1970 e 1980. Foi neste período que Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger uniram-se com o objetivo de explorar características dos polímeros e por fim descobriram os polímeros condutores, o que mais tarde lhes rendeu o prêmio Nobel de Química. A partir deste ponto, o que antes era considerado apenas uma ferramenta tornou-se um campo de pesquisa com imenso potencial de inovação tecnológica (SHAW; SEIDLER, 2001; KARIMOV; KHAN; QAZI, 2009; RIVERA, R., TEIXEIRA, 2014).

Em meados de 1980, C. Tang e S. VanSlyke, pesquisadores da Eastman Kodak, demonstraram o primeiro dispositivo emissor de luz eficiente baseado em se-

micondutores orgânicos, atualmente chamado de LED orgânico (OLED³). Apesar de a performance do dispositivo de Tang e VanSlyke não ser comparável ao dos LEDs convencionais, a demonstração abriu as portas para o que hoje é conhecido como eletrônica orgânica (RIVERA; TEIXEIRA, 2013; FORREST; THOMPSON,2007).

A eletrônica orgânica é uma tecnologia emergente que vai além da típica eletrônica baseada no silício, podendo abranger diversas áreas do conhecimento como física, química, materiais, biomedicina, engenharia eletrônica e, além disso, caracteriza-se pela utilização de duas principais classes de materiais orgânicos, sendo elas moléculas de baixo peso molecular e polímeros. Esse ramo tecnológico consiste no princípio de integração de propriedades elétricas encontradas em dispositivos comuns, como mobilidade de portadores de carga, às características típicas de materiais orgânicos como flexibilidade mecânica, baixo custo e facilidade de fabricação, ampla gama de substratos e processabilidade em diversos solventes.

Exemplos de dispositivos orgânicos são OLEDs, Transistores de Efeito de Campo Orgânicos (OFETs ⁴), Diodos Orgânicos (ODs⁵), células fotovoltaicas, biosensores, *tags* de rádio frequência, memórias orgânicas e outros componentes que possibilitam a inovação em aplicações cotidianas. A Tabela 1.1 exibe uma relação de possíveis finalidades de dispositivos orgânicos em diferentes setores industriais, entre elas encontram-se tanto as mais comuns como OLEDs em painéis e *displays* flexíveis, quanto as mais complicadas como sensores biológicos. Neste sentido, percebe-se que a eletrônica orgânica não é um campo tecnológico com apenas uma aplicação que o mantém no mercado, mas sim uma indústria em maturação que está crescendo em diversos setores (KARIMOV; KHAN; QAZI, 2009; OA-E7, 2016; FORREST; THOMPSON,2007; KELLEY et al., 2004).

³do inglês - *Organic Light Emitting Diodes*

⁴do inglês - *Organic Field-Effect Transistors*

⁵do inglês - *Organic Diodes*

TABELA 1.1: Principais aplicações da eletrônica orgânica em importantes setores industriais.

Setor	Aplicações
Automotiva	Iluminação de OLEDs para elementos encontrados no interior e no exterior do automóvel; displays curvos; sensores de toque; colheita de energia utilizando células fotovoltaicas orgânicas
Eletrônicos com foco no consumidor	Displays dobráveis e flexíveis para telefones/ <i>tablets</i> /dispositivos vestíveis; displays para aplicações decorativas; luminárias de OLED; superfícies funcionais e <i>touch</i> ; tecnologia vestível
Área da saúde	Displays para uso em dispositivos vestíveis e relógios inteligentes; biosensores; OLEDs para terapia da luz; biocompatibilidade de materiais e substratos; monitoramento e diagnóstico: em clínicas, automonitoramento para cuidados preventivos, para bem estar
Internet das coisas	Integração de displays em objetos cotidianos; fontes de energia baseadas em células fotovoltaicas orgânicas para dispositivos autônomos; etiquetas inteligentes, incluindo amostragem de temperatura
Impressos e embalagem	Displays de baixo custo e consumo para etiquetas de preço e melhora de embalagens; etiquetas e <i>tickets</i> inteligentes; embalagens inteligentes que combinam sistemas de sensores, colheita de energia e armazenamento

(Continua)

TABELA 1.1: Principais aplicações da eletrônica orgânica em importantes setores industriais.

(Continuação)

Setor	Aplicações
Construções inteligentes	Células fotovoltaicas para sensores autônomos; OLEDs como iluminação de decoração/arquitetural/funcional; sistemas de sensores para uso durante e depois da construção (temperatura, umidade, integridade estrutural) e para gerenciamento de energia (janelas inteligentes)

FONTE: OA-E7 (2016).

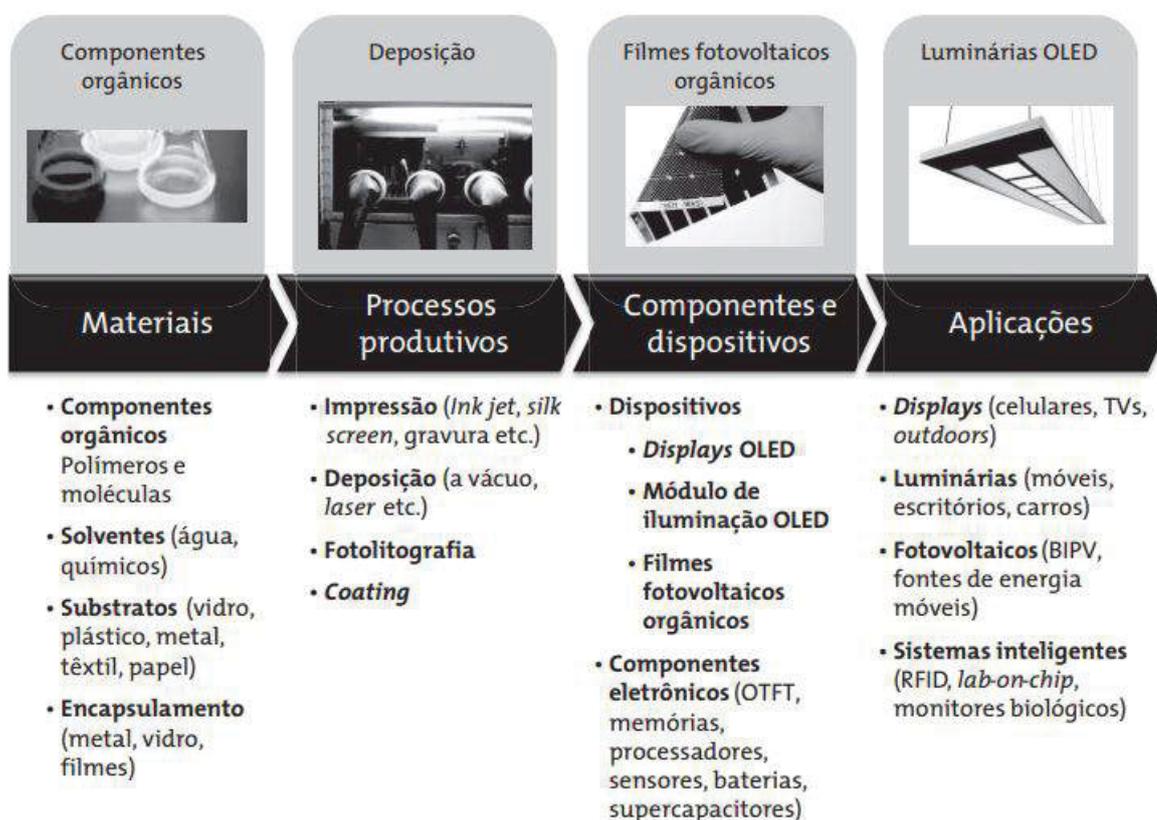
Anualmente, a *Organic and Printed Electronics Association* (OE-A) publica um roteiro para as principais aplicações da eletrônica orgânica com foco em previsões de mercado a longo prazo e em alta escala. Na Tabela 1.2 encontram-se as perspectivas do roteiro de 2017 e é possível observar que há cinco linhas principais, sendo elas iluminação através de OLEDs, células fotovoltaicas orgânicas, displays e painéis flexíveis de OLEDs, dispositivos impressos e sistemas inteligentes. Percebe-se que, apesar de ainda não causar mudanças significativas no mercado dos semicondutores, a eletrônica orgânica já é realidade e se encontra principalmente na forma de *displays* flexíveis e televisores curvos, nos quais são aplicados OLEDs, que fornecem melhor qualidade de imagem coloridas e em preto e branco, espessura mais fina e melhor tempo de resposta. Além disso, é uma plataforma tecnológica com imenso potencial de evolução, como visto nas seções de longo prazo da tabela e, ainda que apresente produção em massa de OLEDs, é preciso uma integração de desenvolvimento na cadeia de criação desde a escolha e deposição dos materiais utilizados até a adaptação das aplicações para fins de consumo. Isto é, é necessário que haja progresso em todas as etapas da cadeia de valores para que a eletrônica orgânica ganhe espaço na indústria eletrônica mundial. Estima-se que esse processo leve de cinco a vinte anos, dependendo da aplicação (RIVERA; TEIXEIRA, 2013; OE-A, 2016).

TABELA 1.2: Aplicações da eletrônica orgânica e previsões de mercado

	Existente 2017	Curto prazo 2018-2020	Médio prazo 2021-2023	Longo prazo 2024+
Iluminação de OLED	Módulos rígidos de OLED branco; Aplicações automotivas para OLEDs melhores e rígidos;	OLEDs coloridos e flexíveis; OLEDs brancos e flexíveis	OLEDs transparentes; OLEDs flexíveis e melhores para aplicações automotivas;	OLEDs 3D; Sinalização dinâmica com OLEDs; Fitas longas; OLEDs aplicados a iluminação em geral;
Células fotovoltaicas orgânicas	Carregadores fotovoltaicos portáteis	Folhas de grande área; objetos fotovoltaicos; células fotovoltaicas opacas para integração em prédios	Células fotovoltaicas integradas a produtos prediais	Células fotovoltaicas em embalagens; Colheita de energia combinada a armazenamento
Flexíveis e Displays de OLED	Displays de OLED curvados; Etiquetas, Displays secundários em celulares; displays para vestíveis	Pulseiras; displays transparentes; maior integração de displays e vestíveis	Displays curvados para aplicação em automóveis; integração em vestimentas	Displays como papel de parede
Eletrônicos e componentes	Dispositivos impressos; memória, RFID, antenas, baterias; sensores: glucose, toque, temperatura, umidade	Dispositivos de comunicação impressos baseados em antenas, sensores leves; resistores e condutores esticáveis; sensores de toque 3D	Baterias de lítio impressas; super capacitores impressos; sensores de gestos e toque	Lógica complexa e impressa; eletrônica de grandes áreas flexível e 3D
Sistemas Inteligentes Integrados	Sensores de glucose aplicados ao corpo; sensores de pressão; etiquetas NFC (do inglês <i>Near Field Communication</i>)	Etiquetas inteligentes; displays e eletrônica embarcados	Emplastos para monitoramento em humanos; sensores descartáveis para qualidade alimentícia; sensores biomédicos	Tags de radiofrequência totalmente impressas; etiquetas NFC; sensores para segurança (explosivos)

A cadeia de valores da eletrônica orgânica mostrada na Fig. 1.5 descreve desde a escolha dos materiais até suas principais aplicações. Embora tenham algumas propriedades semelhantes, os dispositivos orgânicos e os convencionais apresentam processos de fabricação consideravelmente diferentes. Como é possível visualizar na seção de processos produtivos, há diversos métodos de obtenção das camadas de materiais orgânicos. Exemplos de processos de deposição em que moléculas e polímeros podem ser adotados são impressões, deposições a vácuo, fotolitografia e *spin coating*, sendo que todos incentivam a expansão da eletrônica orgânica, pois, são procedimentos que propõem baixo custo e facilidade de processamento (RIVERA; TEIXEIRA, 2013; FORREST; THOMPSON,2007).

FIGURA 1.5: Cadeia de valores da Eletrônica Orgânica



FONTE: Rivera; Teixeira (2013).

No contexto de fabricação em larga escala, baixo custo e facilidade de processamento são alguns dos benefícios que a eletrônica orgânica oferece. E entre os restantes, encontram-se a variedade de substratos que podem ser utilizados, versa-

tilidade das características dos materiais através de diferentes sínteses e compatibilidade com diversos solventes. Portanto, com a fácil manipulação das propriedades das moléculas e polímeros utilizados em dispositivos orgânicos, torna-se viável a utilização de um mesmo material para diversas aplicações. O leque de possíveis solventes, associado aos diferentes substratos disponíveis e ao fato de que grande parte dos materiais orgânicos podem ser tratados em baixas temperaturas e em ambientes menos controlados, quando comparados a semicondutores como o silício, levam a utilização de práticas comumente adotadas na indústria de semicondutores e que apresentam técnicas mais simples e com melhor custo-benefício (SHAW; SEIDLER, 2001; KARIMOV; KHAN; QAZI, 2009; FORREST; THOMPSON, 2007).

Resumindo, as principais características que tornam a eletrônica orgânica uma das plataformas mais promissoras da indústria dos semicondutores são a possibilidade de produção contínua, robustez, flexibilidade mecânica, leveza, variedade de substratos e solventes, processabilidade em baixas temperaturas, abundância de materiais e possibilidade de aplicações amigáveis com o meio ambiente (SHAW; SEIDLER, 2001; KARIMOV; KHAN; QAZI, 2009; RIVERA; TEIXEIRA, 2013; KELLEY et al., 2004; MÜLLER, 2009).

Por outro lado, há diversos obstáculos impedindo que a eletrônica orgânica alcance todo seu potencial tecnológico. E entre eles estão a otimização de características como performance, estabilidade, confiabilidade e tempo de vida, pois, além dos dispositivos serem sujeitos à degradação por umidade, variações térmicas e luz ultravioleta, a reprodutibilidade e a mobilidade de portadores de carga podem ser afetadas pela desordem da cadeia polimérica. Isto é, há desafios com relação a custos, processos, encapsulamento, produção em larga escala e padrões de fabricação e inspeção. Sendo assim, não existe uma única solução para todas as aplicações, já que há grande variação nas condições em que os dispositivos são incrementados (SHAW; SEIDLER, 2001; KARIMOV; KHAN; QAZI, 2009; RIVERA; TEIXEIRA, 2013; OE-A, 2016; FORREST; THOMPSON, 2007).

A eletrônica orgânica encontra-se em um momento de evolução, no qual há grande esforço na investigação e experimentação para que os desafios encontrados ao longo da produção e aplicação dos dispositivos possam ser vencidos, ou seja, o crescimento da indústria é realista. As principais tendências para a eletrônica orgânica, segundo a OE-A são (RIVERA; TEIXEIRA, 2013):

- *Displays* de OLED continuarão a ser o maior sucesso entre as aplicações orgânicas e ainda dominarão o mercado da eletrônica orgânica;

- Setores industriais importantes têm adotado a eletrônica orgânica;
- Troca de dispositivos vestíveis/dobráveis por produtos esticáveis;
- Crescimento de sistemas híbridos, que integram silício e materiais orgânicos;
- Eletrônica orgânica está se estabelecendo na indústria de semicondutores;
- Crescimento realista continua e há produtos orgânicos em um maior número de aplicações.

Logo, de acordo com o potencial tecnológico e econômico da eletrônica orgânica, o presente projeto se propõe a fabricação de dispositivos orgânicos multicamada que adotem o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) como camada semicondutora associada a uma camada nanoestruturada de dióxido de titânio (TiO_2) a fim de reproduzir o sucesso da utilização desses materiais em células fotovoltaicas e em outras aplicações (THOMAZI et al., 2014).

1.3.1 Objetivos

O objetivo geral desta dissertação resume-se a fabricação, caracterização e estudo de dispositivos eletrônicos orgânicos multicamada, sendo eles OFETs e diodos, utilizando polímeros conjugados e dióxido de titânio.

Para fins de atingir o propósito principal do projeto, objetivos específicos foram definidos e seguem abaixo:

- Especificação da estrutura dos dispositivos e dos materiais a serem implementados;
- Fabricação dos dispositivos;
- Ajustes no sistema de fabricação de modo a obter um método funcional e reproduzível;
- Caracterização e análise dos dispositivos.

1.4 Estrutura desta Dissertação

No presente capítulo foram apresentadas as principais ideias relacionadas a eletrônica orgânica a fim de situar o leitor sobre o estado da arte, buscando explicar a contribuição deste trabalho. No Capítulo 2 será apresentada a Fundamentação Teórica pertinente para a compreensão da condutividade em polímeros, princípio de funcionamento e geometrias de diodos e transistores orgânicos e obtenção de características do P3HT e TiO_2 . No Capítulo 3 serão apresentados as técnicas de obtenção de nanoestruturas de dióxido de titânio, bem como sua caracterização e a análise dos resultados adquiridos. Já no Capítulo 4, serão encontrados os processos de fabricação e análise de curvas I-V obtidas através da caracterização de Transistores de Efeito de Campo Orgânicos e Diodos Túnel Orgânico.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão apresentados os conceitos teóricos voltados aos principais tópicos abrangidos durante o desenvolvimento deste projeto. Também serão abordados exemplos da literatura, principais estruturas e geometrias e, os principais materiais utilizados.

2.1 Polímeros Conjugados

Polímeros¹ são macromoléculas constituídas por unidades, chamadas monômeros, que se repetem inúmeras vezes. Cada monômero pode ser considerado uma molécula isolada que apresenta ligações covalentes com outras moléculas e que consiste de orbitais moleculares (FALEIROS, 2007; DE ALMEIDA, 2009; JASTROMBEK, 2016).

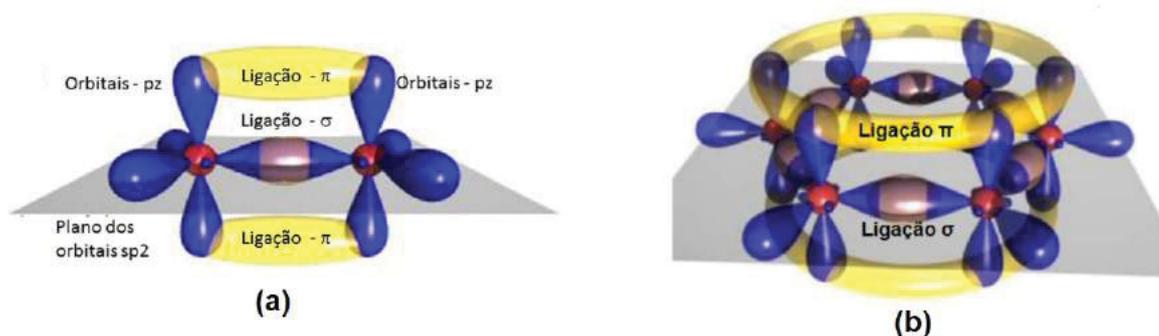
Polímeros conjugados, portanto, são macromoléculas com repetição de unidades, nas quais há alternância de ligações simples e duplas. Refere-se às ligações simples como σ e, às duplas, como σ e π , sendo que as ligações π fornecem aos materiais conjugados características fotofísicas e de condutividade elétrica. Isto é, uma estrutura que apresenta alternância de ligações possivelmente se comportará como um semicondutor orgânico, assim caracterizando uma classe de materiais que associam propriedades típicas dos polímeros como flexibilidade mecânica e facilidade de processamento a características encontradas principalmente em semicondutores inorgânicos (FALEIROS, 2007; JASTROMBEK, 2016; THOMAZI, 2016; FURUKAWA, 2001; HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998; SALZMANN et al., 2016).

¹do grego, onde *poli* significa muitos e *meros* corresponde a partes

O principal elemento encontrado em cadeias conjugadas é o carbono, seguido por hidrogênio e alguns heteroátomos que podem ser incluídos na estrutura molecular. Neste contexto, a configuração eletrônica do carbono consiste em $1s^2 2s^2 2p^2$, no entanto, como os orbitais $2s$ e $2p$ são muito próximos energeticamente, há a criação de orbitais híbridos, sendo eles, para o carbono, sp , sp^2 e sp^3 (JASTROMBEK, 2016; THOMAZI, 2016).

É possível ver na Fig. 2.1.a que a hibridização sp^2 se caracteriza pela superposição dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, a qual acarreta na formação de três novos orbitais σ em conjunto com orbitais p_z . Quando no estado sp^2 , o carbono apresenta três ligações σ , duas com outros átomos de carbono e uma com hidrogênio ou outras cadeias poliméricas, por fim, há uma ligação π da superposição dos orbitais p_z com átomos de carbono vizinhos (FALEIROS, 2007; JASTROMBEK, 2016; THOMAZI, 2016).

FIGURA 2.1: (a) Ilustração das ligações σ e π entre dois átomos de carbono vizinhos. (b) Molécula de Benzeno, na qual é possível ver a deslocalização dos elétrons π com a superposição dos orbitais p_z .



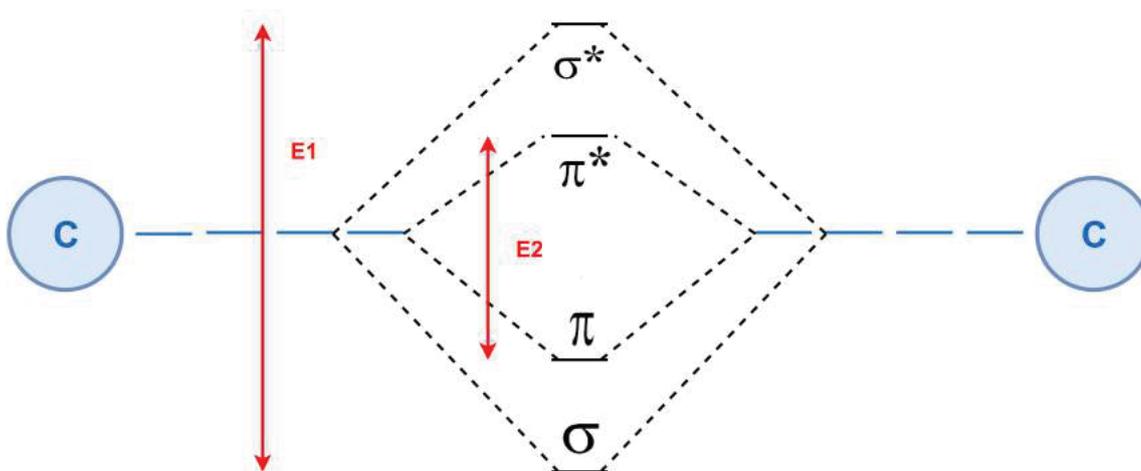
FONTE: adaptado de Nawaz (2017).

A Fig. 2.1.b mostra uma molécula de benzeno, a qual é considerada uma das cadeias conjugadas mais estáveis, suas ligações σ encontradas no plano e as ligações π ortogonais ao plano da cadeia. A interação entre orbitais p_z vizinhos gera uma região em que os elétrons π são espacialmente deslocalizados e encontrados sobre todo o esqueleto molecular do polímero conjugado, isto porque as ligações π são mais fracas e deslocalizadas do que as σ , onde os elétrons ficam principalmente localizados no sentido da ligação (DE ALMEIDA, 2009; JASTROMBEK, 2016; NAWAZ, 2017).

Através da interação entre os orbitais atômicos de carbonos vizinhos, são criados os orbitais moleculares ligantes e antiligantes, σ e π e, σ^* e π^* , respectivamente. Como visto na Fig. 2.2 a separação energética entre os orbitais σ ligante e antiligante (E1)

é maior que a diferença entre π e π^* (E2). De acordo com a probabilidade de estados dos elétrons, o orbital ocupado será o de maior energia, ou seja, o orbital ligante π , que nesse caso pode ser denominado como HOMO ², é considerado o orbital de maior energia ocupado. Sendo assim, o orbital antiligante π^* é considerado o orbital de menor energia desocupado ou LUMO ³ (DE ALMEIDA, 2009; THOMAZI, 2016; HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998).

FIGURA 2.2: Orbitais ligantes e antiligantes σ e π e, σ^* e π^* .



FONTE: a autora.

A estrutura de bandas HOMO e LUMO pode ser comparada às bandas de valência e de condução encontradas em materiais inorgânicos, bem como a diferença de energia entre os orbitais pode ser também classificada como *band gap* ou banda proibida. Em polímeros conjugados, o valor de *band gap* pode variar entre 1,5 a 3,5 eV e serve de parâmetro para medida de excitação de elétrons, pois, quanto menor o valor do *gap*, menor a energia exigida para elétrons serem excitados (DE ALMEIDA, 2009; JASTROMBEK, 2016; THOMAZI, 2016; HÜMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1998).

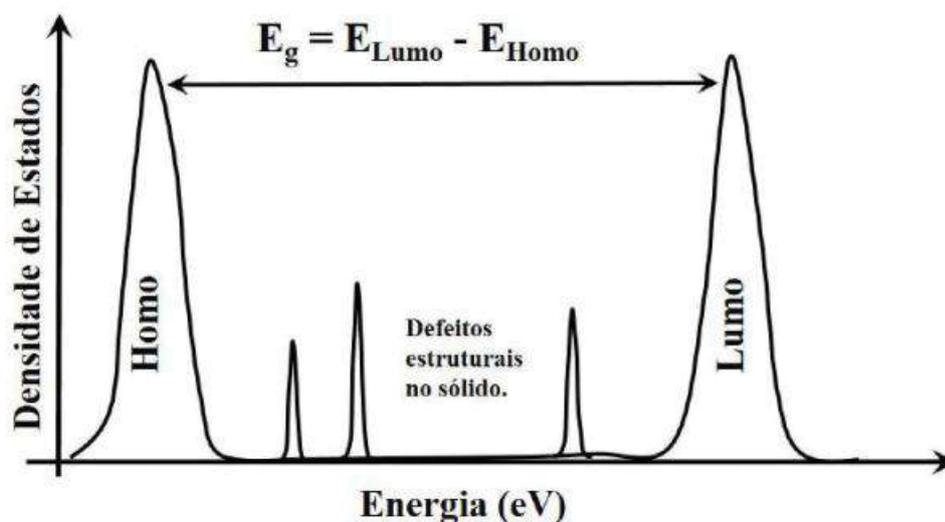
Como em materiais conjugados a distribuição dos níveis de HOMO e LUMO estão suscetíveis a estrutura polimérica e a sua aleatoriedade com relação a tamanho e defeitos, a melhor representação desses orbitais é uma gaussiana. Um exemplo de distribuição de HOMO e LUMO é encontrado na Fig. 2.3, bem como as armadilhas de carga, ou seja, regiões altamente localizadas, vistas entre as extremidades das distribuições. A presença de áreas com armadilhas retratam uma limitação no

²do inglês - Highest Occupied Molecular Orbital

³do inglês - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

transporte de portadores, já que, são necessárias grandes quantidades de energia para possibilitar que a carga chegue ao nível de transporte (JASTROMBEK, 2016; THOMAZI, 2016; NAWAZ, 2017).

FIGURA 2.3: Distribuição de HOMO e LUMO para um polímero conjugado, na qual são encontrados estados intermediários entre as extremidades das curvas de HOMO e LUMO.

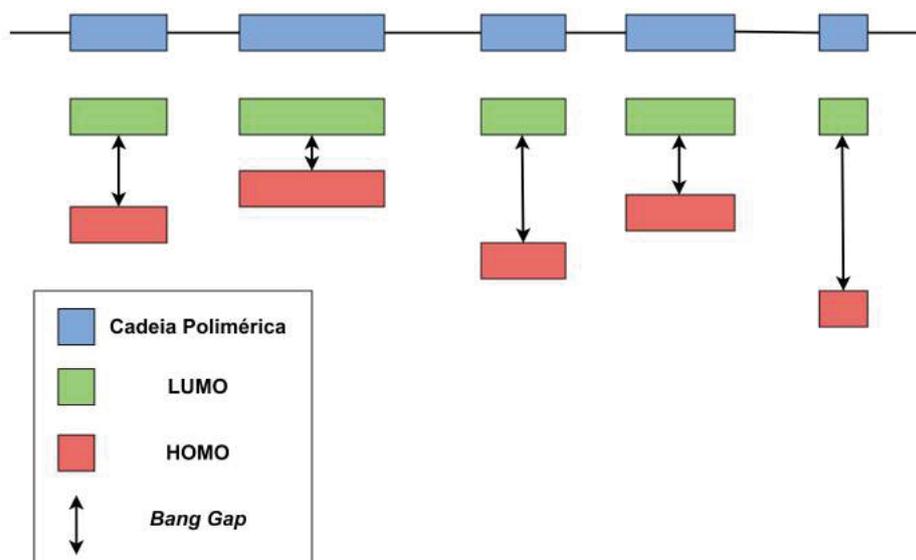


FONTE: Thomazi (2016).

Como visto na Fig. 2.4, um semicondutor orgânico apresenta segmentos conjugados, representados pelos retângulos azuis, isto é, a conjugação pode ser intercalada com regiões amorfas, normalmente criadas por defeitos estruturais e inserção de impurezas, e apresentar variação de comprimento. É possível confirmar na figura que quanto menor o comprimento do segmento, mais localizados serão os elétrons e, portanto, maior o valor do *band gap* (DE ALMEIDA, 2009; THOMAZI, 2016; SALVATIERRA, 2014).

Os estados nos quais os portadores de carga de um polímero conjugado são encontrados são conhecidos como éxitons, pólarons e bipólarons. Enquanto os éxitons dependem do *spin* presente nas cargas para serem definidos, os pólarons surgem quando um portador de carga negativa é adicionado ao LUMO ou retirado do HOMO e é associado a uma deformação estrutural no segmento conjugado. Dessa forma, um bipolaron é constituído pela combinação de dois pólarons de mesmo sinal (THOMAZI, 2016; FURUKAWA, 2001).

FIGURA 2.4: Representação de segmentos conjugados de uma cadeia polimérica.



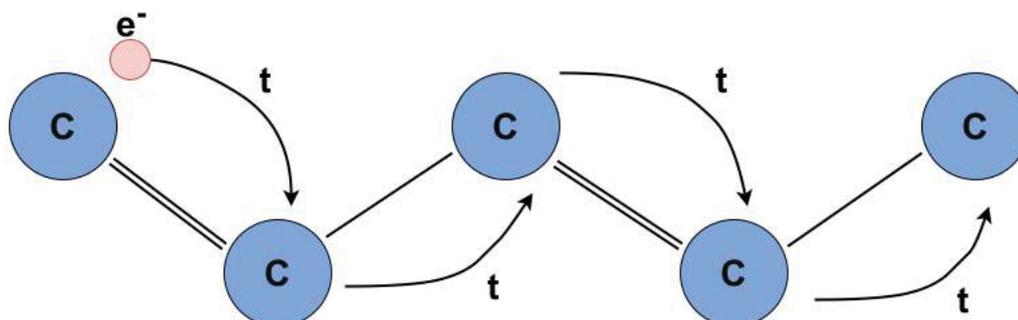
FONTE: a autora.

2.2 Condutividade em Polímeros

A condutividade dos materiais é normalmente definida pela relação entre número de portadores de carga e sua mobilidade, porém, para materiais poliméricos é necessário que sejam consideradas as influências de impurezas e de portadores aprisionados em estados localizados criados pela desordem estrutural (THOMAZI, 2016; SALVATIERRA, 2014).

Sendo assim, a condutividade encontrada em polímeros conjugados não dopados, ou com baixos graus de dopagem, é baseada principalmente no mecanismo de tunelamento de elétrons denominado *hopping*, através do qual portadores de carga realizam pulos entre diferentes estados energéticos para atravessar o *band gap*. A Fig. 2.5 ilustra o fenômeno de modo que é possível verificar a excursão do elétron entre os orbitais de átomos de carbono vizinhos.

FIGURA 2.5: Movimentação de um elétron entre átomos de carbono através de hopping. Na figura, "t" especifica os saltos realizados.



FONTE: a autora.

Como os portadores não possuem energia suficiente para passar do HOMO para o LUMO diretamente e, como há estados localizados distribuídos aleatoriamente no interior da banda proibida, o transporte dessas cargas depende da absorção e emissão de energia vibracional provinda de fônons que auxilia os portadores a transitar de um sítio intermediário ao outro. Os saltos são termicamente ativados, ou seja, caso houver aumento de temperatura, a quantidade de fônons presentes no sistema aumenta e, então, os elétrons alcançam níveis energéticos mais altos e a condutividade do material aumenta. No entanto, se houver diminuição da temperatura, por consequência haverá diminuição na condutividade do material, já que haverá menos fônons para assistir o tunelamento (JASTROMBEK, 2016; THOMAZI, 2016; SALVATIERRA, 2014).

Em situação oposta ao *hopping*, há o modelo para materiais poliméricos dopados, no qual a condutividade é dependente da quantidade de dopantes injetados e portadores como pólarons e bipólarons movem-se ao longo das cadeias por meio de mudanças geométricas. É importante ressaltar que para materiais altamente dopados a condutividade diminui ao invés de aumentar, já que os portadores encontram maior quantidade de armadilhas e centros de dispersão, o que prejudica sua mobilidade (FURUKAWA, 2001; SALZMANN et al., 2016; SALVATIERRA, 2014).

Um fator que influencia a performance de dispositivos optoeletrônicos orgânicos com relação à condutividade é o contato orgânico/inorgânico, visto que, através da interface entre os materiais orgânicos e inorgânicos ocorre limitação de corrente ou não. Isto é, a passagem de portadores entre os materiais pode ser facilitada ou bloqueada dependendo do tipo de contato utilizado e de como ele se comporta com relação às funções trabalho do metal e do polímero. Sendo assim, há dois principais tipos de contato, o ôhmico e o Schottky, que limitam corrente por meio da mobilidade de porta-

dores e de barreiras de potencial, respectivamente.

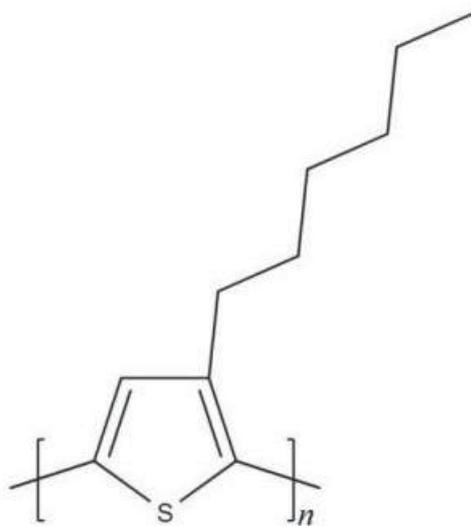
No caso do contato ôhmico, há acúmulo de cargas positivas no interior do polímero, já que a função trabalho do metal é maior do que a do material orgânico e há movimentação de cargas do polímero para o metal, o que causa a formação de uma região de acumulação na interface entre os materiais. O contato Schottky ocorre quando a função trabalho do polímero é maior que a do metal e, portanto, há injeção de cargas negativas no material orgânico, o que cria uma região de depleção ou também chamada de barreira Schottky na interface metal/polímero tornando o contato um bloqueador (THOMAZI, 2016).

2.3 P3HT e PVA

2.3.1 P3HT

A Fig. 2.6 apresenta a estrutura química de um polímero conjugado denominado Poli(3-hexiltiofeno), mais conhecido como P3HT. A estrutura de um monômero de P3HT consiste de um anel aromático de tiofeno com alternância de ligações simples e duplas, o qual é anexado a uma cadeia lateral de alquila. O P3HT é um dos polímeros conjugados mais estudados e aplicados à eletrônica orgânica. Isso porque este polímero oferece vantagens com relação a outros materiais, sendo elas processabilidade em diversas soluções, compatibilidade com processos de produção de alta produtividade, estabilidade, baixa toxicidade, extenso sistema conjugado e características elétricas, como alta condutividade elétrica com mobilidade de portadores de carga em torno de $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, taxa de recombinação de $2,3 \sim 0,023 \cdot 10^{-6}$ e band gap de aproximadamente 2 eV (THOMAZI, 2016; NAWAZ, 2017; HOLLIDAY et al., 2016; ESENTURK; MELINGER; HEILWEIL, 2008; YANG, 2013).

FIGURA 2.6: Estrutura química do P3HT.



FONTE: Nawaz (2017).

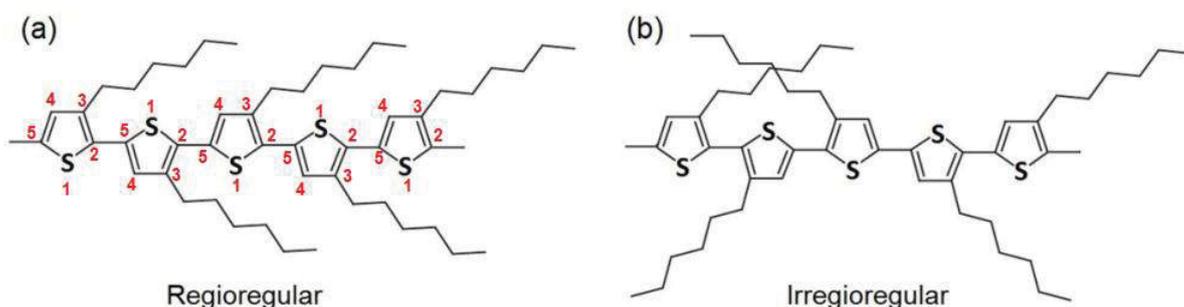
Lee (2013) relata que a mobilidade de polímeros, incluindo o P3HT, é dependente de uma série de fatores envolvendo peso molecular, comprimento e funcionalidade das cadeias laterais, morfologia do filme associada à regioregularidade e à cristalinidade do material, assim como o alinhamento das cadeias moleculares.

Filmes finos de P3HT consistem de uma distribuição de regiões amorfas e cristalinas, sendo que sua cristalinidade é diretamente dependente da regioregularidade do polímero. A regioregularidade do P3HT é dada pela organização das cadeias laterais e pela posição em que os monômeros se ligam. A exemplo da Fig. 2.7.a, as cadeias laterais são conectadas na posição 3 ou 4 do monômero e estão todas apontando para a mesma direção, sendo que a repetição das unidades principais segue o padrão cabeça-cauda (2,5'), ou seja, as unidades serão conectadas pela posição 2 e 5. Já na Fig. 2.7.b é visto um exemplo de P3HT irregular, que pode seguir padrões de ligação cabeça-cabeça (2,2') ou cauda-cauda (5,5') e, apresenta cadeias laterais com sentidos não concordantes (NAWAZ, 2017; DIXON et al., 2018; LEE et al., 2013).

De acordo com Mas-Torrent (2011) o P3HT regiorregular é o polímero mais estudado para aplicações em OFETs, já que, com a utilização deste material, os dispositivos fabricados alcançaram uma das melhores mobilidades, cerca de 0,1 a 0,2 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, encontradas em OFETs com polímeros conjugados. Segundo Cook (2008) e Holliday (2016) o P3HT é o semiconductor orgânico mais usado em células fotovoltaicas orgânicas e o único que está disponível em grandes quantidades para

produção em alta escala de painéis solares orgânicos comerciais e impressos. O P3HT foi implementado como doador de cargas (material do tipo p) com sucesso em aplicações como células fotovoltaicas orgânicas e OFETs por Thomazi (2014), Dang (2011) e por Nawaz (2017), e em sensores de gases por Han (2016) e Xie (2015).

FIGURA 2.7: (a) P3HT regioregular, onde os números em vermelho correspondem as posições em que ligações podem ser feitas. (b) P3HT irregioregular.

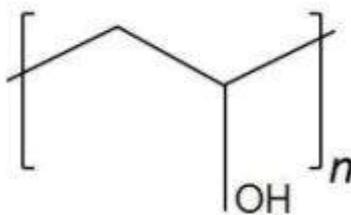


FONTE: Adaptado de Nawaz (2017).

2.3.2 PVA

O álcool polivinílico, mais conhecido como PVA, é uma macromolécula que foi sintetizada pela primeira vez em 1942 por Hermann e Haehnel através da hidrólise de acetato de polivinila em etanol e hidróxido de potássio. Este polímero é um material sintético, inodoro, insípido, translúcido, que apresenta grãos de coloração branca ou creme muito utilizado em aplicações como isolantes orgânicos com *band gap* de aproximadamente 5,56 eV, membrana de separação de misturas gasosas e líquidas e, encapsulamento alimentício. Algumas de suas principais características que atraem atenção são a não toxicidade, solubilidade em água, alta constante dielétrica (entre 5 e 8), alta capacidade de armazenamento de cargas, disponibilidade no mercado, baixo custo de produção, flexibilidade mecânica, compatibilidade com substratos flexíveis e fácil formação de camadas uniformes por meio de métodos de deposição simples, além de ser biodegradável. Grande parte das propriedades do PVA são dependentes do nível de hidrólise no qual o polímero foi sintetizado (JASTROMBEK, 2016; NAWAZ, 2017; TESEI; PARADOSSI; CHIESSI, 2012; KULSHRESTHA; CHATTERJEE; GUPTA, 2014).

FIGURA 2.8: Estrutura química do álcool polivinílico.



FONTE: Nawaz (2017).

Jastrombek (2016) e Nawaz (2017) reportaram o uso de PVA como camada dielétrica de OFETs, no entanto, devido a grande quantidade de armadilhas de carga associadas aos grupos cetona e hidroxila presentes na estrutura química do polímero, como visto na Fig. 2.8, foi proposta a realização de *cross-link* para tratar a superfície da camada dielétrica antes da deposição do semicondutor orgânico. De acordo com Nawaz (2017), que utilizou uma interface de PVA e P3HT 98% regioregular, o *cross-link* do PVA quando combinado ao P3HT regioregular não resulta em melhora na performance dos dispositivos fabricados, enquanto o PVA sem tratamento de superfície mostrou-se a melhor opção para melhora na mobilidade de portadores.

2.4 Diodos Orgânicos

Entre dispositivos orgânicos como OLEDs, OFETs, memórias orgânicas e células fotovoltaicas, os diodos orgânicos não são tão extensamente estudados e difundidos, mesmo que sejam de fundamental importância em quesitos como retificação de sinais AC para DC. Assim como diodos a base de silício, os diodos orgânicos separam-se em diversas categorias, entre elas encontram-se os diodos Schottky, Zener, Túnel e retificador. De acordo com a literatura, a principal geometria fabricada é a vertical/empilhada, na qual, as camadas são depositadas uma sobre as outras, sendo possível encontrar duas estruturas que são comumente implementadas neste tipo de dispositivo, a MIM⁴ e PIN⁵ (KRAFT, 2017).

Lin et al. (2011) relatou a fabricação de diodos retificadores de alta frequência para aplicação em folhas flexíveis e sem fio para transmissão de energia. Conforme

⁴do inglês Metal- Insulator- Metal

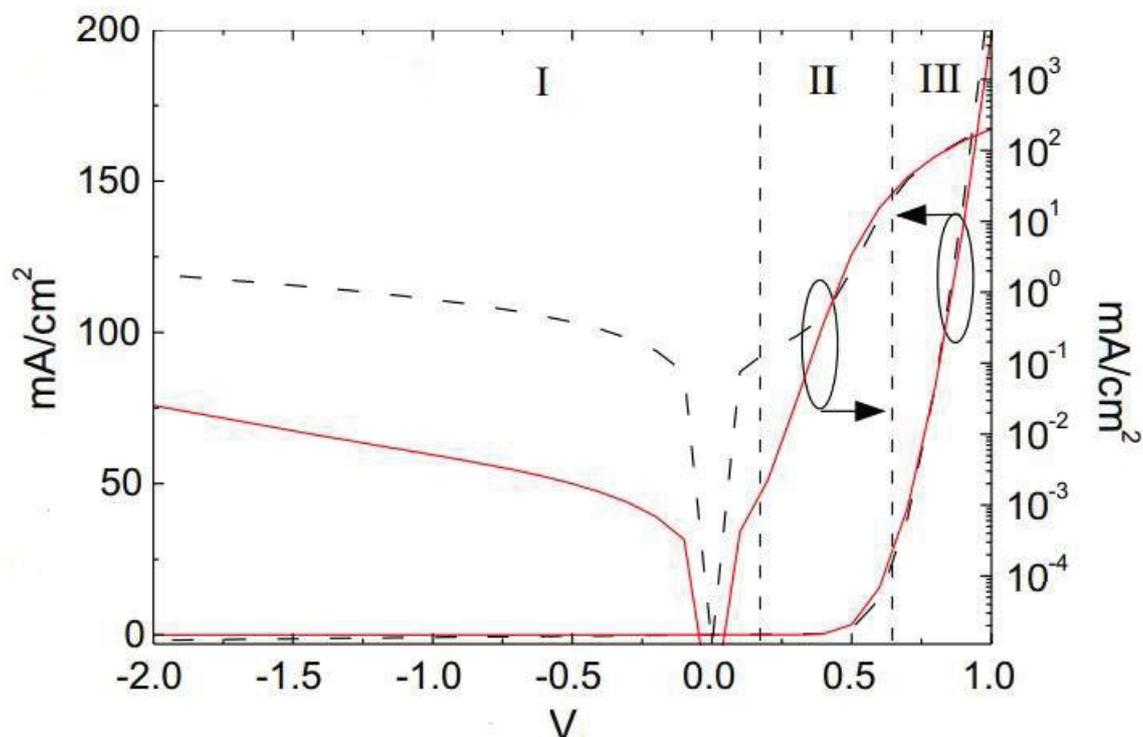
⁵material do tipo p - material intrínseco - material do tipo n

os autores citam no trabalho, retificadores orgânicos podem consistir de duas estruturas, a de um diodo Schottky e a de um Transistor de Filme Fino (TFT) adaptada para trabalhar como diodo. No caso, o tempo de resposta da estrutura baseada em um TFT é limitada pelo comprimento do canal. Já para dispositivos inspirados em diodos Schottky, a espessura da camada ativa pode ser regulada de forma a capacitar operação em altas frequências. Alguns dos requisitos para implementação de diodos retificadores a altas frequências são alta densidade de corrente em polarização direta, baixa densidade de corrente em polarização reversa, para que a corrente de fuga seja mínima, e baixa tensão de ativação a fim de reduzir a queda de tensão no diodo e assim, aumentar a tensão de saída.

Foram produzidos dispositivos com dois tipos de politiofeno, P3HT e PQT-12⁶, sendo que o PQT-12 é utilizado em duas formas, purificado e comum. No caso, o diodo retificador com melhor performance foi o que utilizou o PQT-12 purificado, já que este apresenta boa resposta em polarização direta, maior relação de retificação e maiores frequências de operação (LIN et al., 2011)

⁶do inglês *poly(3,3''didodecylquarterthiophene)*

FIGURA 2.9: Características IxV de diodos PIN (em vermelho) e NIP (em preto tracejado).



FONTE: adaptado de Kleeman et al. (2012).

Kleeman et al. (2012) apresentaram diodos PIN e NIP capazes de operar na região de frequência ultra alta (UHF⁷), nos quais foram aplicados pentaceno do tipo p, pentaceno intrínseco e C₆₀ do tipo n. Para trabalhar na região de UHF, os diodos devem apresentar baixas resistências diretas, altas resistências reversas e baixa capacitância, características essas que normalmente são definidas através da espessura das camadas intermediárias. A Fig. 2.9 ilustra as propriedades IxV dos diodos PIN e NIP. Nela é possível visualizar que o comportamento dos dispositivos se divide em três principais regiões, I se caracteriza pela presença de corrente de fuga para tensões diretas menores que 0,3 V, em II há crescimento exponencial de corrente quando a tensão se encontra entre 0,3 e 0,6 V e, por fim, em III, há tensões maiores que 0,6 V e, portanto, crescimento exponencial devido à corrente limitada por carga espacial (SCLC⁸). Na comparação entre as curvas de PIN e NIP, é possível concluir que as características IxV dos diodos independem da sequência na qual as camadas

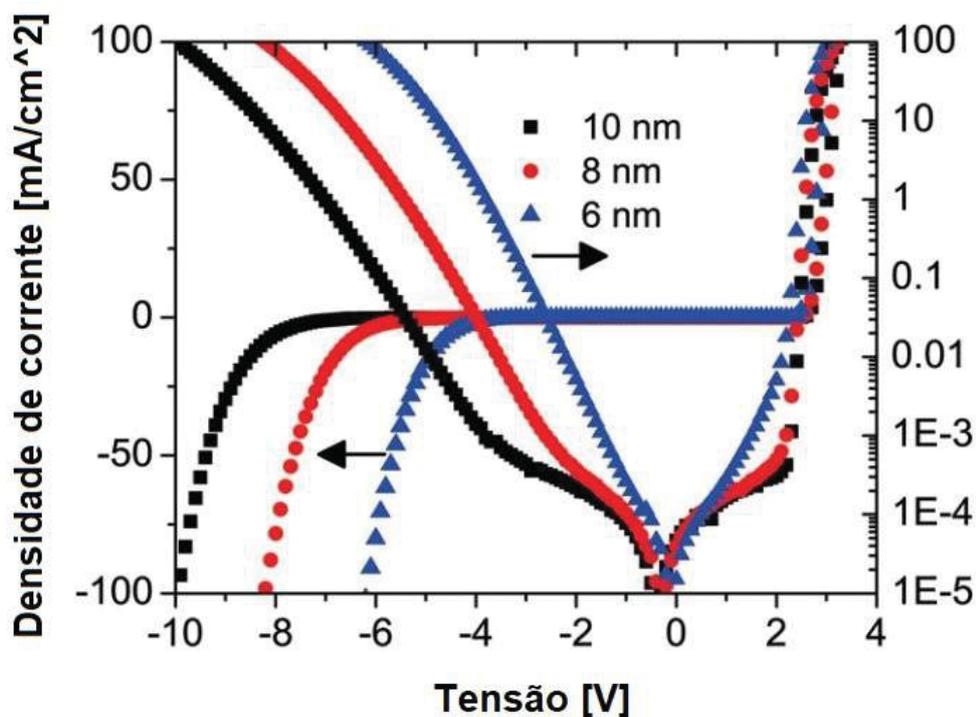
⁷do inglês - *Ultra High Frequency*

⁸do inglês - *Space Charge Limited Current*

são depositadas.

Segundo Keum et al. (2016) e Kleeman et al. (2010), geometrias inspiradas em diodos PIN apresentam boas respostas quando aplicadas como diodo Zener. É possível confirmar tal comportamento por meio da Fig. 2.10, que exhibe exemplos de curvas características de dispositivos fabricados com variação de espessura da camada intrínseca, além do mais, verifica-se que há ruptura em polarização reversa para todos os dispositivos, bem como aumento da tensão de ruptura com o aumento da espessura da camada intermediária de material intrínseco, enquanto que em polarização direta, a densidade de corrente diminui com o aumento da camada intermediária.

FIGURA 2.10: Características IxV do diodo Zener de Kleeman et al. (2010) com variação na espessura da camada intermediária;



FONTE: Adaptado de Kleeman et al. (2010).

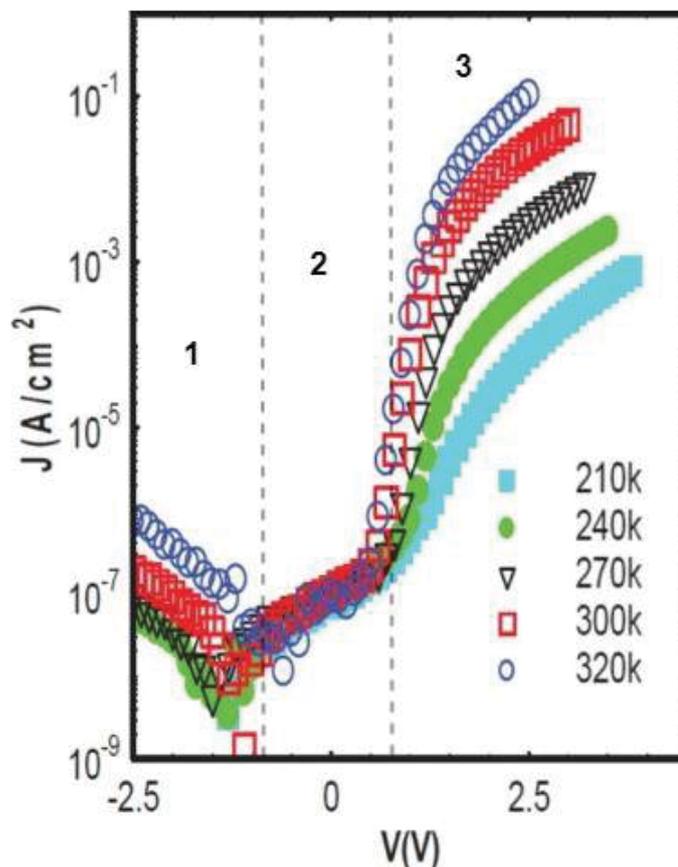
Missoum et al. (2015), Singh e Prakash (2012), Srivastava e Chakrabarti (2015) e, Rani, Yadav e Ghosh (2015) demonstraram diodos Schottky cujas características são frequentemente relacionadas a estruturas como Metal/ Orgânico/ Metal, através das quais se desenvolve uma barreira na interface entre o metal e o semicondutor orgânico. Foram apontadas as influências das funções trabalho dos metais nos valores

da região de depleção, bem como a relação entre concentração de armadilhas e fator de idealidade dos dispositivos.

Os diodos Schottky devem apresentar um contato ôhmico e um eletrodo bloqueador, também conhecido como contato Schottky e, exibem características $I \times V$ similares às curvas encontradas em diodos retificadores. No trabalho de Singh e Prakash (2012) foi citado que diodos Schottky podem revelar melhor performance quando constituídos por polímeros regiorregulares com cadeias laterais de alquila mais curtas ou, devido à presença de um grupo retirador de elétrons (RANI, YADAV GHOSH, 2015; SINGH, PRAKASH, 2012).

As características $I \times V$ encontradas no diodo Schottky de Rani, Yadav e Ghosh (2015) são similares àquelas expostas por Kleeman et al. (2012) e por Kraft (2017) em diodos MIM e PIN, isto é, são apresentadas três regiões, vistas na Fig. 2.11, sendo que a região I se caracteriza pela presença de correntes parasitas entre os eletrodos, já na região II a corrente se comporta tipicamente como diodo e, por fim, a região III apresenta SCLC, na qual a corrente corresponde a injeção de portadores de carga pelos eletrodos e é dependente somente de sua mobilidade. Neste sentido, Missoum et al. (2016) fez uso da SCLC para retirar das curvas $I \times V$ valores de mobilidade em diodos orgânicos Schottky a base de Ftalocianina de Magnésio (MgPc) com o propósito de comparar o desempenho de dispositivos produzidos em diferentes substratos. Portanto, ao final da análise foi concluído que substratos do tipo n proporcionavam quatro mecanismos de condução distintos, enquanto em diodos nos quais foram implementados substratos tipo p havia somente dois.

FIGURA 2.11: Curvas características do diodo Schottky em relação a mudança de temperatura em kelvin (K).



FONTE: Adaptado de Rani, Yadav e Ghosh (2015).

Inicialmente, regiões de resistência negativa (NDR) eram típicas de dispositivos que aplicavam pequenas moléculas à camada semicondutora, no entanto, as demonstrações feitas apresentavam limitações quanto à produção, reprodutibilidade e, muitas vezes, características $I \times V$ não ideais para diodos túnel. Sendo assim, apesar das pequenas moléculas exibirem NDR, filmes finos poliméricos mostraram-se uma possível alternativa para implementação em dispositivos, caso apresentassem melhoras nas propriedades da NDR (GUTTMAN, 2016; GUTTMAN et al., 2017).

A primeira demonstração a cumprir com o prometido foi feita por Yoon et al. (2005), que aplicou uma camada de dióxido de titânio (TiO_2) como barreira de tunelamento. No projeto, a estrutura adotada foi uma empilhada/vertical, na qual óxido de índio-estanho (ITO^9) foi utilizado como eletrodo de base, assim, sobre o ITO, foi de-

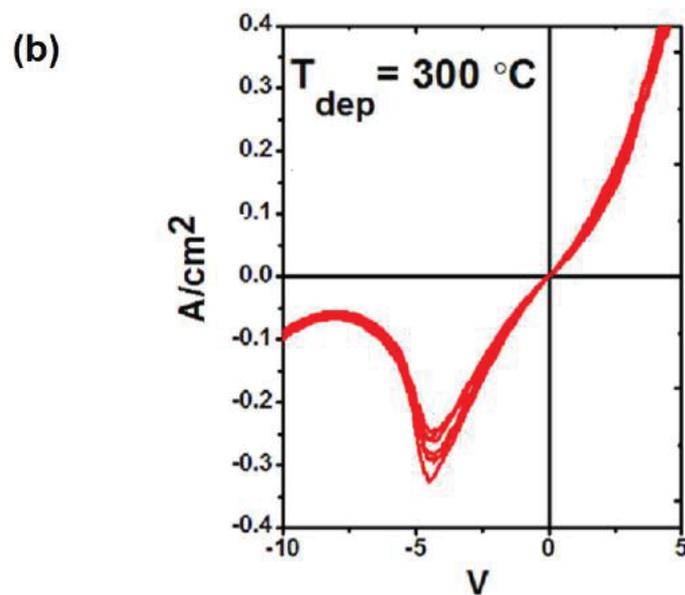
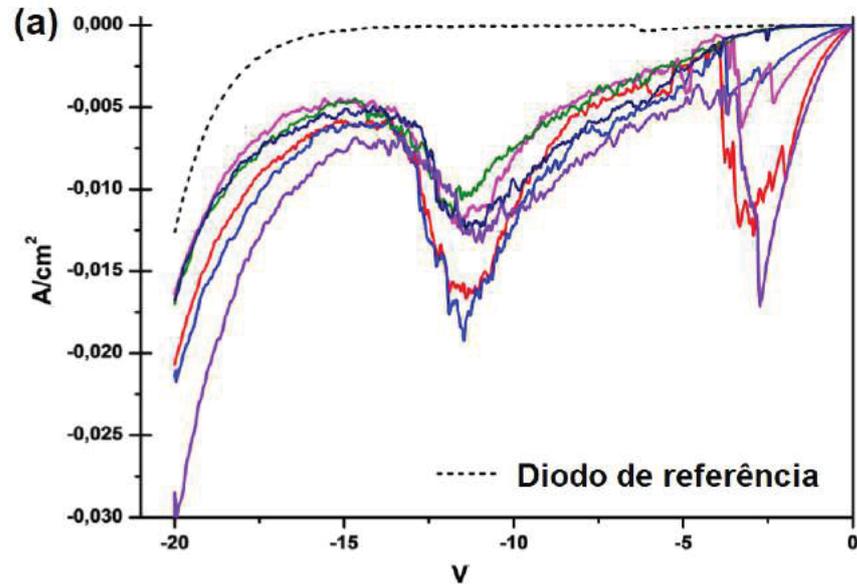
⁹do inglês - *Indium Tin Oxide*

positada uma fina camada de Ti metálico através de evaporação por feixe de elétrons e então, por meio de oxidação de plasma, foi criada a camada de TiO_2 . Baseado na região de NDR em polarização reversa, os autores definiram o comportamento do dispositivo como consequência de tunelamento através de defeitos presentes na camada de dióxido de titânio, isto é, elétrons emitidos do ITO sofrem tunelamento pelos defeitos do TiO_2 e então são coletados no LUMO do semiconductor orgânico. Além disso, foi definido que fuga de corrente é uma característica de camadas de titânio que não foram inteiramente oxidadas e, ou, quanto mais cristalina a estrutura, menor a quantidade de estados defeituosos disponíveis para tunelamento.

Inspirados em Yoon et al. (2005), Guttman (2017) e Heinonen (2015) criaram diodos túnel com camadas finas de TiO_2 obtidas através de deposição em camadas atômicas (ALD¹⁰) e/ou síntese eletroquímica. Em ambas as contribuições, os dispositivos apresentaram NDR em polarização reversa, como mostrado na Fig. 2.12.

¹⁰do inglês - *Atomic Layer Deposition*

FIGURA 2.12: (a) Diodos Túnel desenvolvidos por Heinonen (2015), onde o dispositivo de referência não apresenta camada de TiO_2 ; (b) Diodo Túnel demonstrado por Guttman et al. (2017) com temperatura de deposição da camada de TiO_2 a 300 graus



FONTE: Adaptado de Heinonen (2015) e Guttman et al. (2017).

Guttman et al. (2017) compararam dispositivos com camadas de TiO_2 depositadas em diferentes temperaturas, enquanto Heinonen (2015) utilizou TiO_2 em di-

versas espessuras para implementar nos diodos. No primeiro trabalho, os autores concentraram-se nas mudanças de fase do dióxido de titânio e relatam o impacto da temperatura de deposição nas propriedades elétricas dos diodos. No caso, o aumento da temperatura leva à maior quantidade de defeitos formados no TiO₂ e, portanto, a uma melhora no tunelamento de elétrons.

Já na tese de Heinonen (2015), foram analisados dois métodos para formação do TiO₂, ALD e anodização, sendo que a ALD promove melhor controle na formação da camada de óxido e a anodização propõe boa taxa de reprodutibilidade. Em suma, comportamento de resistência negativa foi encontrado independente do procedimento aplicado, no entanto, para diodos túnel feitos por meio de ALD, foi verificada uma NDR mais acentuada e, para aqueles que continham TiO₂ anodizado, houve presença de dois picos de NDR, onde somente espessuras de 2 e 3 nm foram reprodutíveis.

Sendo assim, a Tabela 2.1 expõe um condensado dos materiais frequentemente utilizados em diodos orgânicos, seu método de deposição e a classe de diodo a qual são aplicados. O P3HT é apresentado como um material que pode ser depositado através *spin coating* e, segundo Kraft (2017), foi utilizado em diodos retificadores.

TABELA 2.1: Exemplos de semicondutores utilizados para fabricação de diodos orgânicos.

Camada Semicondutora	Processamento	Aplicação	Arquitetura do dispositivo
P3HT Lin et. al. (2011)	<i>Spin Coating</i>	Diodo retificador	PC/IZO/(PEDOT: PSS)/P3HT/Al
PQT-12 Lin et. al. (2011)	<i>Spin Coating</i>	Diodo retificador	PC/IZO/(PEDOT: PSS)/PQT-12/Al
MEH-PPV Yoon et al. (2005)	<i>Spin Coating</i>	Diodo Túnel	Vidro/ITO/TiO ₂ /MEH-PPV/Al
CuPc Rani, Yadav e Ghosh (2015)	Evaporação	Diodo Schottky	Au/CuPc/Al

(Continua)

TABELA 2.1: Exemplos de semicondutores utilizados para fabricação de diodos orgânicos.

(Continuação)

Camada Semicondutora	Processamento	Aplicação	Arquitetura do dispositivo
MgPc Missoum et al. (2016)	<i>Spin Coating</i>	Diodo Schokkty	Al/p-Si/MgPc/Au
" <i>Super Yellow</i> "/Livlux PDY-132 Guttman et al. (2017)	<i>Spin Coating</i>	Diodo Túnel	Vidro/ITO/TiO ₂ / <i>Super Yellow</i> /Al
Spiro-TTB com dopante tipo p e MBphen com dopante tipo n Keum et al. (2016)	Evaporação térmica	Diodo Zener	Al/Spiro-TTB/ NBphen intrínseco/MBphen/ Al

FONTE: a autora.

2.5 Transistores de Efeito de Campo Orgânicos

Desde os primeiros Transistores de Efeito de Campo Orgânicos desenvolvidos durante a década de 1980, vários avanços foram feitos com relação a performance dos dispositivos, isso porque houve maior entendimento da influência de fatores construtivos como escolha dos materiais utilizados. Isto é, estes dispositivos chamam a atenção em virtude de sua eventual implantação em aplicações que exijam cobertura de áreas largas, baixas temperaturas de processamento, flexibilidade mecânica ou baixo custo de processamento, sendo que o último, em geral, se dá porque as camadas de um OFET podem ser depositadas e modeladas em uma combinação de processamento de soluções eficiente e métodos de impressão/ *coating* (SINRRINGAUS, 2009; MALACHOWSKI; ZMIJA, 2010; LAMPORT et al., 2018).

Di, Zhang e Zu (2013) comentaram em seu trabalho a importância dos esforços para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos de alto desempenho, com mobilidades de até $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ou mais, no entendimento da relação entre a performance e a estrutura molecular e na descoberta de novas aplicações para os OFETs, podendo ser implementados como sensores (biológicos, químicos, gás ou umidade), papéis eletrônicos, RFID *tags*, transistores emissores de luz, fotodetectores, sendo que o princípio de funcionamento dos dispositivos tem a mesma base, porém, há pequenas variações para cada funcionalidade.

Um OFET tradicional ideal trabalha de modo a gerar uma região de acumulação de portadores de carga na interface entre o semicondutor orgânico e a camada dielétrica. Além do mais, é possível criar um fluxo de corrente de dreno (I_D) entre os terminais de dreno e fonte através de uma tensão V_{DS} ¹¹, a qual pode ser modelada por meio de uma tensão V_{GS} ¹² aplicada à porta. Sendo assim, a partir de uma certa magnitude de V_{DS} , é possível haver injeção de cargas provindas dos eletrodos. A transferência de elétrons dos contatos para o semicondutor depende da diferença de energia entre o nível de Fermi do metal e o HOMO e LUMO do material orgânico (MALACHOWSKI; ZMIJA, 2010).

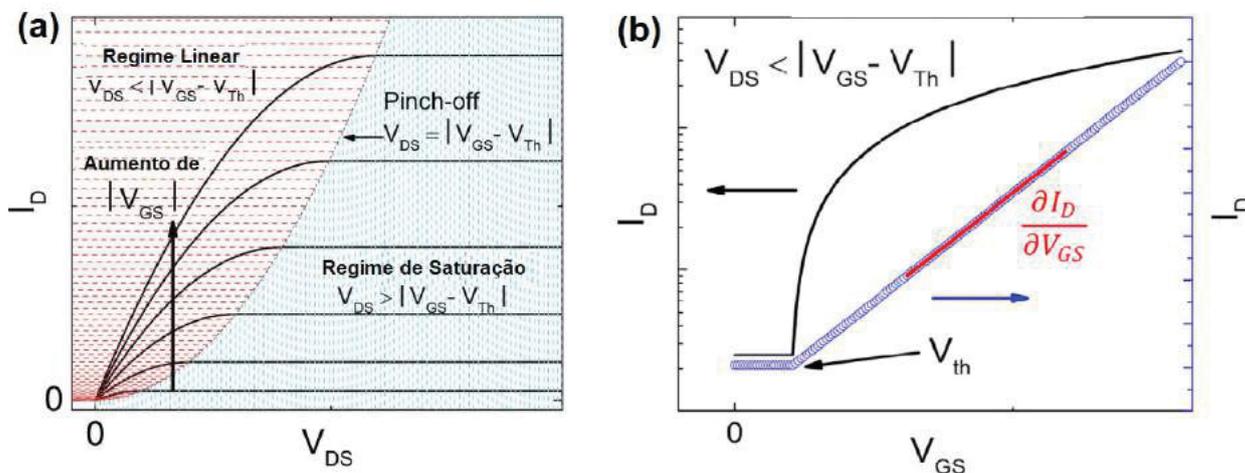
Enquanto $V_{GS} = 0 \text{ V}$, o dispositivo encontra-se no estado desligado (*off*), já que não há concentração de cargas entre o semicondutor e o dielétrico, no entanto, assim que é empregada a mínima tensão na porta, o transistor é ligado (*on*), pois há a polarização da camada dielétrica e, portanto, acumulação de portadores. Em um OFET real, é necessária uma tensão V_{GS} negativa para que armadilhas de carga sejam preenchidas antes que comece o fenômeno de acumulação. Esse potencial é denominado de tensão de limiar ou *threshold* (V_{Th}) (LAMPORT et al., 2018).

As curvas de saída de um OFET, apresentadas na Fig.2.13.a, exibem a característica de modulação de I_D com relação a V_{GS} , através dos quais são determinados os regimes em que o dispositivo trabalha. Quando V_{DS} é menor que módulo da diferença de V_{GS} e V_{Th} , o OFET encontra-se em regime linear. Já quando a tensão de dreno se iguala a diferença de tensão de porta e tensão de *threshold*, ocorre o chamado *pinch-off*, no qual a área mais próxima ao eletrodo de dreno se torna livre de portadores. Por fim, uma SCLC flui pela região de depleção onde houve o *pinch-off* para o eletrodo de dreno. Sendo assim, com o aumento de V_{DS} , a zona de depleção entre o canal condutor e o dreno se expande incapacitando a drenagem de corrente e, então, causando a saturação do dispositivo.

¹¹Tensão de fonte-dreno

¹²Tensão de porta-fonte

FIGURA 2.13: (a) Curvas de Saída de um OFET. São apresentados os regimes linear e de saturação, bem como a região de *pinch-off*. (b) É exibida uma curva característica de um OFET em regime linear.



FONTE: Adaptado de Lamport et al. (2018).

Enquanto isso, há três principais parâmetros operacionais de fundamental importância para análise de performance de um OFET, sendo eles: V_{Th} , mobilidade (μ) e razão *on/off*, estes valores são obtidos através de curvas características, exemplificada na Fig. 2. 13. b. A mobilidade pode ser retirada da inclinação da reta tanto no regime linear quanto em saturação, ao passo que a razão *on/off* representa a relação das correntes quando o dispositivo está desligado e ligado, no caso, a magnitude destes valores é diretamente relacionada à escolha dos materiais constituintes do OFET. Já a tensão de limiar é calculada por meio da interseção da curva com $I_D = 0$ A (LAMPORT et al., 2018).

Transistores de Efeito de Campo Orgânicos apresentam estruturas similares a Transistores de Filme Fino, podendo também ser denominados Transistores de Filme Fino Orgânicos (OTFTs¹³) devido as geometrias empilhadas comumente implementadas a este tipo de dispositivo. No caso, as principais camadas adotadas são o semicondutor orgânico, a camada dielétrica e os três terminais condutores (BRAGA; HOROWITZ, 2009; SIRRINGAUS, 2005).

¹³do inglês - *Organic Thin Film Transistors*

2.5.1 Principais Escolhas

Nesta seção serão apresentadas e discutidas as principais definições que devem ser realizadas durante a concepção e desenvolvimento de um Transistor de Efeito de Campo Orgânico, sendo que tais escolhas influenciam profundamente na performance, resposta e aplicação dos dispositivos.

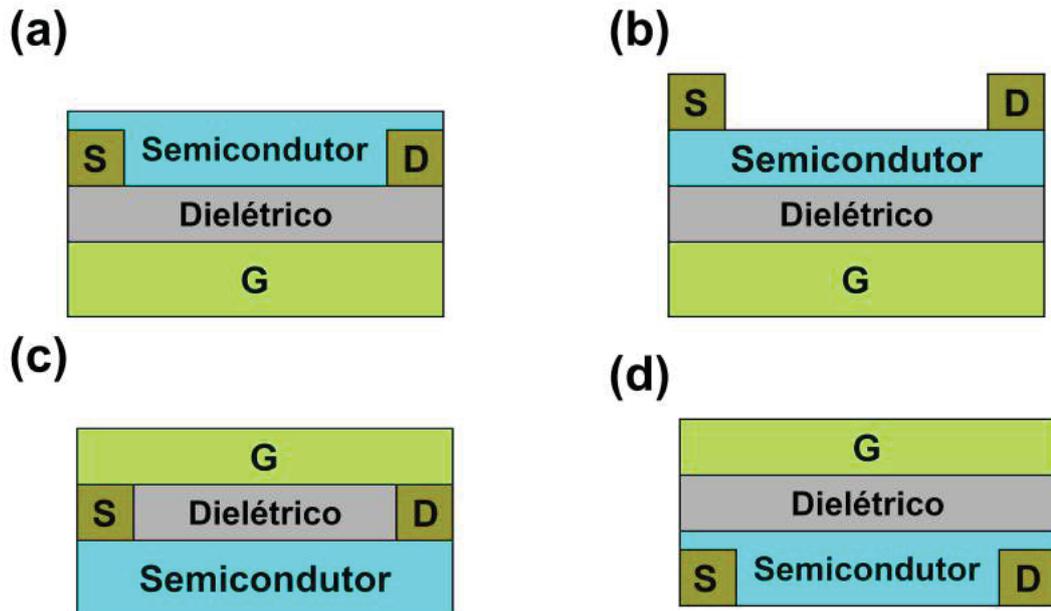
Geometria

A geometria de um OFET influencia diretamente na performance do dispositivo fabricado, podendo afetar seu tempo de vida, bem como as aplicações as quais os transistores são destinados. No geral, a escolha da geometria influencia profundamente na finalidade dos dispositivos, já que, as arquiteturas implementadas apresentam vantagens e desvantagens relacionadas a exposição dos materiais a fatores ambientais e a integridade das camadas dentro do contexto do OFET (DI; ZHANG; ZU, 2013).

Neste sentido, há quatro principais geometrias comumente adotadas em OFETs, exibidas na Fig. 2.13, entre elas estão: (a) *Bottom gate- Bottom contact* (BGBC), na qual o contato de porta é utilizado como primeira camada e, os contatos de fonte e dreno estão nivelados com a camada de semicondutor; (b) *Bottom gate - Top contact* (BGTC) que se caracteriza pela porta como contato de base e ambos o dreno e a fonte estão sobre toda a estrutura do dispositivo em contato com o semicondutor; (c) *Top gate - Bottom contact* (TGBC), neste caso a porta se encontra sobre todas as camadas do dispositivo enquanto o dreno e a fonte estão na base; (d) *Top gate - Top contact* (TGTC) que apresenta terminal de porta sobre toda a estrutura e, fonte e dreno entre o dielétrico e o semicondutor.

Estruturas como BGBC permitem análise rápida da resposta do semicondutor e dos métodos de processamento utilizados, além de manter intacta a interface semicondutor-dielétrico, pois, o material orgânico é depositado por último sobre todos os contatos metálicos. No entanto, há a possibilidade de maior degradação do polímero semicondutor devido à exposição a condições como luz e umidade. Por outro lado, em estruturas com contato de porta no topo (TGTC e TGBC) o semicondutor é conservado, pois, a camada dielétrica age como encapsulamento e evita degradação por exposição, porém, o material dielétrico deve ser selecionado de modo a não interferir na integridade do semicondutor orgânico (LAMPORT et al., 2018).

FIGURA 2.14: Geometrias comumente encontradas em OFETs. (a) *bottom gate- bottom contact*; (b) *Bottom gate-Top contact*; (c) *Top gate- Bottom contact*; (d) *Top gate-Top contact*



FONTE: a autora.

No caso de transistores emissores de luz (OLETs¹⁴), estruturas que adotam o Top-Gate são mais apropriadas, pois, há maior proteção pela camada dielétrica e o eletrodo de porta. Além do mais, a exposição da porta no topo torna dispositivos que adotam essa geometria possíveis candidatos para aplicação em sensores químicos. Ou seja, a geometria de um OFET é um fator importante, que contribui na performance e funcionalidade dos dispositivos fabricados (DI; ZHANG; ZU, 2013).

Dielétrico

A camada dielétrica é um fator determinante no aspecto construtivo de um OFET, pois, influencia diretamente na mobilidade e acumulação de cargas em sua interface com o semicondutor orgânico, já que interfere na estrutura organizacional do semicondutor. Isto é, para que a mobilidade de portadores de um transistor orgânico seja maximizada, é necessário selecionar com sabedoria a camada dielétrica a ser implementada (BRAGA; HOROWITZ, 2009).

Propriedades encontradas na camada dielétrica, tais como rugosidade, densi-

¹⁴do inglês - *Organic Light-Emitting Transistors*

dade de armadilhas, espessura e capacitância podem afetar a performance e funcionalidade dos OFETs. Com menor rugosidade na interface entre o dielétrico e o semicondutor, há limitação da dispersão de cargas e, por consequência, limitação da densidade de armadilhas no canal do transistor (DI; ZHANG; ZU, 2013; LAMPORT et al., 2018).

Uma baixa constante dielétrica resulta na diminuição da capacitância e, portanto, há queda na taxa de acumulação de cargas, o que, por sua vez, acarreta na necessidade de maiores tensões de operação para o dispositivo. Um dos principais fatores limitadores na performance de um transistor orgânico é alta tensão de operação, que no caso, pode ser consequência da espessura e constante dielétrica da camada isolante. Altas tensões de operação podem ser reduzidas através da diminuição da espessura da camada dielétrica ou da implementação de camadas dielétricas duplas ou múltiplas, onde a primeira apresenta alta constante dielétrica e a segunda, em contato com o semicondutor, baixa constante dielétrica (BRAGA; HOROWITZ, 2009; LAMPORT et al., 2018).

Além disso, o dielétrico também interfere no comportamento dos OFETs em histerese e na confiabilidade do dispositivo. Neste caso, é importante adotar materiais com alta constante dielétrica e baixa fuga de corrente, já que, esta degrada o semicondutor orgânico. O efeito de histerese pode ser observado em dielétricos como PVA, mas é possível controlá-lo através de *crosslink* ou adotando uma camada inorgânica entre o contato de porta e o dielétrico orgânico (SIRRINGAUS, 2009).

OFETs de alta performance normalmente adotam materiais dielétricos que apresentem superfície uniforme que impeça injeção de portadores provindos do terminal de porta e que seja livre de cargas estáticas (BRAGA; HOROWITZ, 2009).

Contatos metálicos

Um dos aspectos mais importantes da performance de um OFET é a injeção de cargas no semicondutor orgânico, bem como a resistência encontrada nos contatos metálicos. Ambos são diretamente ligados a escolha dos materiais aplicados aos terminais de fonte e dreno, podendo interferir na finalidade prática dos dispositivos e em sua caracterização (SIRRINGAUS, 2005; DI; ZHANG; ZU, 2013; BRAGA; HOROWITZ, 2009).

Idealmente, o objetivo é implementar materiais que não influenciem na tensão aplicada, para que haja queda de tensão somente no canal e, para isso, é necessário um contato ôhmico entre os eletrodos metálicos e o semicondutor. Todavia, em OFETs

reais formar contatos ôhmicos com metais comuns se torna um desafio, já que a injeção de portadores costuma ser um processo não ôhmico. A chave para otimizar o processo de injeção de cargas é o alinhamento das funções trabalho dos contatos metálicos com os orbitais HOMO/LUMO do semiconductor (SIRRINGAUS, 2005; MALACHOWSKI; ZMIJA, 2010; LAMPORT et al., 2018).

Em geometrias empilhadas, a injeção de portadores ocorre ao longo da superfície dos contatos, paralelo ao canal e, com o aumento da tensão de porta, maior a participação da superfície na injeção, pois, há aumento da condutividade do canal e, portanto, redução da resistência de contato. No caso, quando as cargas injetadas passam da superfície dos eletrodos metálicos para o canal condutor, a resistência contato-dispositivo é definida pela espessura e condutividade da camada semicondutora no sentido perpendicular ao canal.

Metais são comumente adotados como contatos de fonte e dreno devido a sua estabilidade química, processamento confiável e propriedades conhecidas. Exemplos de materiais utilizados são ouro, prata, cobre, cálcio, alumínio e platina, metais esses que geralmente são depositados através de evaporação térmica, eletron-beam ou sputtering (LAMPORT et al., 2018).

2.6 Dióxido de Titânio

O titânio metálico encontra-se na categoria de metais válvula, ou seja, se caracteriza pela formação espontânea de uma fina camada de óxido quando o metal entra em contato com o ar. Em temperatura ambiente, a espessura desta camada varia de 2 a 5nm e, a estabilidade química do titânio metálico se deve a formação de tal óxido em sua superfície, resultando em um material quimicamente inerte ao ar e em grande parte das soluções aquosas (MARINO et al., 2001; MARINO et al., 2004).

Há três possíveis estruturas cristalinas em que o dióxido de titânio pode ser encontrado, anatase, bruquita e rutilo. A bruquita é uma fase que ocorre naturalmente e é incrivelmente difícil de sintetizar, enquanto anatase e rutilo, que também ocorrem naturalmente, podem ser sintetizadas em laboratório sem dificuldades. Neste sentido, a temperatura é o principal agente para transição entre fases cristalinas do TiO_2 , sendo que uma estrutura amorfa se torna anatase quando submetida a aproximadamente $500^\circ C$ e, aos $1000^\circ C$ é completamente convertida em rutilo. Das três estruturas, o rutilo é a forma mais estável, ao passo que anatase e bruquita mantêm suas estruturas até que sejam termicamente tratadas a temperaturas que as tornam rutilo irreversível-

mente (ALEMANY et al., 2000; SERIKOV et al., 2017; SZESZ et al., 2013).

Filmes nanoestruturados de dióxido de titânio têm sido alvos de interesse devido à características como versatilidade e baixo custo e, à propriedades elétricas e ópticas como elevada constante dielétrica, alto índice de refração e largo band gap do tipo n, com 3,0, 3,2 e 3,25 eV para rutilo, anatase e bruquita, respectivamente. Em adição, o TiO_2 é insolúvel em meios aquosos, quimicamente e biologicamente inerte, altamente resistente a corrosão, com baixa toxicidade, além de ser extensamente abundante na natureza (REDDY; HASSAN; GOMES, 2015; SÖNMEZOGLU; CANKAYA; SERIN, 2012; AKIN; SÖNMEZOGLU, 2012).

O TiO_2 pode ser obtido a partir de diferentes métodos, entre eles encontram-se a síntese eletroquímica (THOMAZI et al. 2014), precipitação homogênea (ALEMANY et al., 2000), GLAD ¹⁵ (GEREIN; FLEISCHAUER; BRETT, 2010), ALD (GUTTMAN et al., 2017) ou combinações de métodos como jateamento e anodização (SZESZ et al. 2013). O TiO_2 também pode ser comercialmente adquirido através de empresas especializadas e, em geral, apresenta uma mistura de anatase e rutilo em uma proporção de 25% para 75% respectivamente (THOMAZI, 2016).

A síntese eletroquímica consiste em expandir a camada de óxido natural do titânio metálico através de um leque de possíveis eletrólitos baseados em H_2SO_4 , HCl , HF , H_3PO_4 e outros. Além da composição do eletrólito, os parâmetros adotados durante a realização da anodização são cruciais na formação da camada de óxido, podendo influenciar sua espessura, microestrutura e rugosidade. Entre os principais parâmetros estão a tensão aplicada, densidade de corrente, temperatura e tempo de processamento (THOMAZI 2016; DE SOUZA et al., 2010; SZESZ et al., 2013).

A espessura de filmes anodizados depende da tensão aplicada durante a síntese e pode ser definida pela taxa de anodização da camada, a qual pode variar de 1 a 2nm por volt aplicado. Portanto, uma vez que o crescimento da camada de óxido é iniciado, o processo se torna irreversível. Aliás, é possível encontrar diferentes óxidos em filmes anodizados do titânio. TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 e Ti_3O_5 são exemplos de óxidos que podem ser formados, dentre eles, o dióxido de titânio é o mais estável (MARINO et al., 2001).

Ao término da oxidação, é provável que a camada de óxido contenha íons provenientes do eletrólito no qual a anodização foi conduzida e, a adoção de tratamento térmico ao término da síntese eletroquímica aumenta a cristalinidade do TiO_2 formado (SZESZ et al., 2013; MARINO et al., 2004).

Há três métodos que podem ser implementados à uma síntese eletroquímica, o

¹⁵do inglês - *Glancing Angle Deposition*

potencioestático, o galvanostático e o potenciodinâmico. No esquema galvanostático, uma corrente constante é aplicada ao sistema de oxidação durante um período específico. Já no potenciodinâmico, há variação do potencial aplicado ao sistema, facilitando o controle sobre a polarização da síntese e do passo de potencial na varredura. Por fim, o método potencioestático se caracteriza pela aplicação de uma diferença de potencial constante entre os eletrodos por um certo intervalo de tempo (THOMAZI, 2016).

Exemplos de obtenção potencioestática, potenciodinâmica e galvanostática são encontradas em Thomazi et al. (2014), Marino et al. (2001) e Marino et al. (2004), respectivamente. Thomazi et al. (2014) conduziu a síntese em eletrólito aquoso ($1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0,3 \text{ wt\% HF}$) com diferença de potencial constante de 20 V durante uma hora e, obteve uma nanoestrutura similar a uma esponja em que a superfície do TiO_2 é constituída de poros com diferentes tamanhos. Já Marino et al. (2001), trabalhou com eletrólitos baseados em ácido fosfórico e sais de sódio (NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4) com tensão inicial de -1 V e, com diferentes tensões finais, em um alcance de 1 V a 5 V a fim de comprovar a degradação da camada de óxido quando anodizada em condições excessivas. Por fim, Marino et al. (2004) aplicou $1,52 \text{ mA cm}^{-2}$ à célula eletroquímica com o objetivo de caracterizar filmes formados em condições galvanostáticas em eletrólitos de ácido fosfórico e sais de sódio (NaH_2PO_4 e Na_2HPO_4).

As propriedades mecânicas e elétricas do TiO_2 o tornam atrativo para as indústrias aeroespacial e química, bem como as áreas médica e odontológica, podendo ser aplicado como opacificador, semicondutor, dielétrico, agente fotocatalítico, ou seja, o TiO_2 pode ser utilizado na produção de componentes eletrônicos, como capacitores, resistores e diodos, pode ser implementado como proteção a corrosão, em cosméticos, implantes odontológicos e ortopédicos, bem como em conversão de energia solar (KIM et al., 2009, ALEMANY et al., 2000; MARINO et al., 2004).

As aplicações do dióxido de titânio podem variar dependendo da nanoestrutura encontrada na camada, por exemplo, nanotubos de TiO_2 podem ser usados em sensores de gás (ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011), sensores de umidade (LIANG et al., 2012), células solares (SERIKOV et al., 2017), purificação de água e ar (ALBU et al., 2006), catálise e fotocatálise (MACAK et al., 2005) e, coberturas anti-reflexo (MOR et al., 2005). No caso de nanoesponjas e estruturas porosas, o TiO_2 pode ser implementado como camada aceitadora de elétrons em células fotovoltaicas (THOMAZI, 2016) ou barreira de tunelamento em diodos túnel (GUTTMAN et al., 2017). Entre as nanoestruturas formadas podem ser encontrados nanotubos, nanohastes, nanoesponjas,

nanofibras e outras nanoestruturas porosas (REDDY, HASSAN, GOMES 2015).

Filmes de nanotubos anodizados podem ser formados por meio de diferentes eletrólitos, podendo estes ser aquosos ou não. Por um lado, é possível criar camadas de óxido de cerca de 100 nm com eletrólitos aquosos a base de ácido fluorídrico, que apresentam três fases de crescimento, sendo elas, decaimento da corrente de anodização e criação de uma camada compacta de óxido, aumento da corrente e formação de poros e, estabilização da corrente com crescimento de nanotubos. Por outro lado, utilizar eletrólitos não aquosos de glicerol ou etilenoglicol é uma alternativa para criar nanotubos com paredes mais suaves, com dissolução química mais rápida, regularidade e homogeneidade. No caso, nanotubos formados em eletrólitos a base de etilenoglicol tendem a apresentar estrutura hexagonal, bem como maior organização e maior comprimento dos tubos (ALBU et al., 2006; MACAK et al., 2007; ROY, BERGER, SCHMUKI, 2011).

Assim como comentado anteriormente, a camada de TiO_2 exibe propriedades que normalmente são definidas pelos parâmetros aplicados durante o processo de formação do óxido. A morfologia e estrutura de camadas porosas são fortemente afetadas pelas condições eletroquímicas da anodização, principalmente pela tensão aplicada, e pelos padrões da solução, entre eles a concentração de HF, pH e conteúdo de água no eletrólito. A concentração de HF, em eletrólitos aquosos, e o pH da solução influenciam na espessura da camada de nanotubos, já que em pH neutro são criados nanotubos mais longos e, a taxa de dissolução do óxido em HF, responsável pela formação de poros, é altamente dependente do valor de pH do eletrólito. Ou seja, o comprimento dos nanotubos é uma consequência da estabilidade entre a formação do TiO_2 no início do poro e a dissolução química do óxido formado pelos íons de flúor do eletrólito (MACAK et al., 2007; MACAK et al., 2005; ROY, BERGER, SCHMUKI, 2011).

Nanotubos de TiO_2 normalmente apresentam estrutura amorfa que pode ser convertida em outras estruturas cristalinas a partir de temperaturas de 280 °C, sendo que o grau de ordem de nanotubos depende de fatores como a pureza do material e repetição do processo de anodização (MACAK et al., 2007). Os tubos encontram-se em agrupamentos estreitos e não são conectados uns aos outros, além de serem fechados na parte de baixo, isto é, uma camada de TiO_2 bloqueia a abertura de ambas as extremidades da estrutura (MACAK et al., 2005). Portanto, filmes transparentes de nanotubos podem ser obtidos pela remoção da camada inferior de TiO_2 , o que pode ser alcançado com controle da corrente de anodização (MOR et al., 2005). Um exemplo de formação de camada transparente de nanotubos é encontrado no trabalho de

Serikov et al. (2017), no qual o óxido é criado através de várias etapas, entre elas estão três processos de anodização em diferentes temperaturas com eletrólito não aquoso a base de etilenoglicol, duas limpezas em 1M HCl em banho ultrassônico e um tratamento térmico de seis horas a 500 °C.

Capítulo 3

Obtenção e Caracterização de Nanoestruturas de Dióxido de Titânio

Neste capítulo serão expostos os métodos de obtenção e caracterização de diferentes nanoestruturas de dióxido de titânio, os quais podem se dividir em síntese eletroquímica potencioestática, tratamento térmico ou uma combinação de ambos.

Foram formadas sobre camadas de titânio metálico cerca de oito nanoestruturas de óxido através de anodização e tratamento térmico para realização de testes, os quais foram conduzidos por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS¹) e Difração de Raio-X (DRX).

Para todas as nanoestruturas estudadas, foram utilizadas lâminas de titânio com dimensões de 10 mm x 20 mm x 1 mm, as quais, passaram por um processo de preparação e limpeza. Inicialmente, a etapa de preparação da superfície de titânio consiste em tratar as lâminas com lixas de diferentes granulometrias em ordem crescente, 280, 600 e 1000 grãos/cm². O processo resume-se ao lixamento alternado do titânio metálico, isto é, para cada granulometria utilizada as lâminas são rotacionadas em 90°, sendo que as marcas correspondentes a lixa aplicada devem ser evidentes ao final de cada etapa.

Logo após a preparação da superfície, o titânio passa por um banho ultrassônico em um sonicador digital da Branson em três solventes diferentes, acetona, álcool isopropílico e água bidestilada. Para cada solvente, a limpeza dura quinze minutos e a amplitude do ultrassom é configurada para 20%. Ao fim do processo de limpeza, as lâminas são estocadas em sílica gel até sua oxidação.

As anodizações conduzidas para obtenção das nanoestruturas utilizaram dois

¹do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*

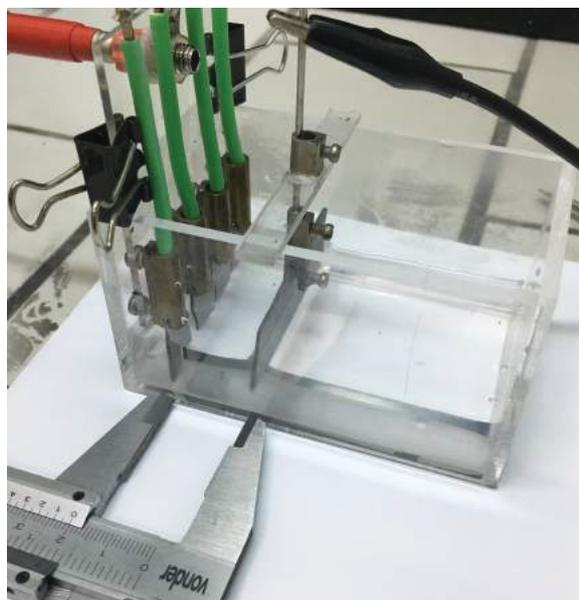
tipos de eletrólito, um aquoso com $1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0,3\text{wt\% HF}$ (THOMAZI et al., 2014) e um não aquoso a base de etilenoglicol com $0,5\text{wt\% NH}_4\text{F} + 3\text{wt\% H}_2\text{O}$ (SERIKOV et al., 2017).

É importante ressaltar que as etapas de preparação da superfície do titânio metálico e as sínteses eletroquímicas foram realizadas com os equipamentos e materiais encontrados no Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores (LITS).

3.0.1 Nanoesponjas e estruturas porosas

As nanoesponjas foram fabricadas de acordo com Thomazi et al. (2014), através de anodização em eletrólito aquoso. A síntese conduzida é potenciostática com aplicação de um diferencial de 20V durante uma hora ao sistema de oxidação, que consiste em uma célula eletroquímica de acrílico, uma fonte de tensão Minipa MPL - 1303M, quatro lâminas de titânio como eletrodo primário (ânodo) e uma lâmina de aço inoxidável como eletrodo secundário (cátodo). O sistema de anodização é apresentado na Fig. 3.1 em que é possível observar que entre ambos os eletrodos de titânio e aço inoxidável há um espaçamento de 2cm e que as lâminas não são totalmente submersas no eletrólito.

FIGURA 3.1: Sistema utilizado para a síntese eletroquímica do Ti metálico em eletrólito aquoso.



FONTE: a autora.

Com a formação inicial da camada de óxido, as lâminas apresentam aspecto púrpura que é visto até que o crescimento do óxido se estabilize e, portanto, há decaimento da corrente elétrica encontrada no sistema. Ao fim do processo, as lâminas exibem uma aparência cinza azulada e, a corrente se estabiliza, pois, neste ponto, poros já foram criados e crescem de forma estável.

Já as estruturas porosas seguem o mesmo princípio de oxidação das nanoponjas, porém, ao invés de utilizarem eletrólito aquoso, estas empregam o eletrólito não aquoso a base de etilenoglicol utilizado no trabalho de Serikov et al. (2017). Os parâmetros aplicados são uma diferença de diferencial de 20 V durante uma hora com 3 cm de distância entre as lâminas de titânio e o eletrodo de aço inoxidável.

3.0.2 Nanotubos

Foram estudados dois métodos para formação de nanotubos. O primeiro foi inspirado no trabalho de Serikov et al. (2017) que fabricou células fotovoltaicas com camadas transparentes de nanotubos formados através de síntese eletroquímica potenciostática, aplicando diferentes períodos de oxidação e temperaturas, associada a tratamento térmico.

Como o processo executado é uma adaptação do método de Serikov et al. (2017), sínteses potenciostáticas referentes à técnica encontrada em Thomazi et al. (2014) são executadas com a mesma distância entre os eletrodos e o mesmo eletrólito que aqueles aplicados durante a formação das nanoestruturas porosas. A primeira oxidação foi conduzida de forma que o eletrólito se encontrava entre 5 °C e 7 °C e, teve duração de duas horas. Com o intuito de retirar resíduos da anodização, as lâminas foram submetidas a um banho ultrassônico em uma solução de 1M de ácido clorídrico (HCl) por aproximadamente uma hora e meia, até que as amostras exibissem uma coloração cinza clara. Já a segunda oxidação ocorreu em temperatura ambiente em um período de vinte e quatro horas e, assim que esta etapa foi concluída as amostras passaram por outro banho ultrassônico em HCl até que os resquícios da oxidação tenham sido removidos.

Após a segunda etapa de limpeza, as lâminas foram tratadas termicamente a 500 °C por seis horas em um forno tipo mufla da JUNG modelo LF0612 encontrado no Laboratório de Materiais do IFPR - Campus Curitiba. A partir do tratamento térmico, a camada de óxido começa a apresentar um aspecto azul escuro. Por fim, foi realizada uma última oxidação a 70 °C durante seis horas.

O segundo método caracterizou-se pela adoção dos mesmos parâmetros apli-

cados à formação das estruturas porosas em eletrólito não aquoso a base de etilenoglicol (0,5 wt% NH_4F + 3 wt% H_2O), exceto que, ao invés de uma hora, o período de oxidação destes nanotubos deu-se em quatro horas.

3.0.3 Estruturas granuladas

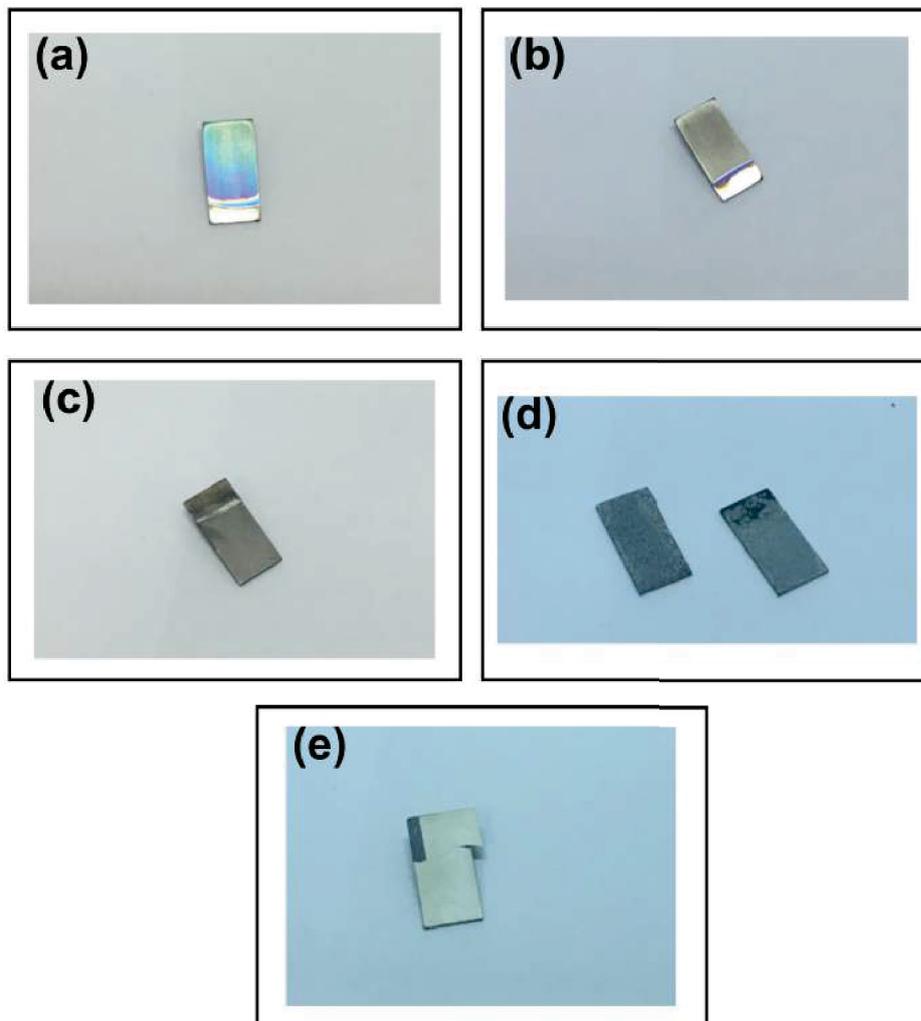
As estruturas granuladas foram criadas através de tratamento térmico, podendo ter sido anodizadas antes ou depois da oxidação por temperatura. Isto é, uma porção de amostras foi oxidada durante uma hora em eletrólito aquoso a um potencial constante de 20 V com espaçamento de 2 cm entre anodo e catodo e, logo após a síntese ocorreu tratamento térmico a 1000 °C por uma hora. Uma outra parcela foi diretamente tratada, sem nenhuma anodização prévia, também a 1000 °C em um período de uma hora. Outras duas frações de lâminas passaram por tratamento térmico a 500 °C por uma hora e, em seguida foram oxidadas separadamente em eletrólitos aquoso (2 cm entre os eletrodos) e não aquoso (3 cm entre ânodo e cátodo) ambos com diferencial de 20 V.

Os tratamentos térmicos para formação das estruturas granuladas também foram realizados no forno tipo mufla encontrado no Laboratório de Materiais do IFPR - Campus Curitiba.

3.1 MEV, EDS e DRX para Análise das Nanoestruturas de TiO_2

A aparência das amostras após os processos de formação da camada de óxido variou de acordo com método adotado para síntese do TiO_2 . Para nanoesponjas criadas por eletrólito aquoso, a amostra pode apresentar aspecto azul ou dourado, como visto na Fig. 3.2.a, já para estruturas porosas e nanotubos que cresceram em eletrólito a base de etilenoglicol, Fig.3.2.b, as lâminas apresentam coloração acinzentada, bem como as amostras com nanotubos baseados em Serikov et al. (2017) que, além da coloração, vista na Fig.3.2.c, exibe textura porosa na superfície do óxido. Nanoestruturas granuladas que passaram por tratamento térmico a 500 °C têm aparência esbranquiçada e robusta, ver Fig.3.2.d, enquanto óxidos formados a 1000 ° geram filmes finos que se desprendem do substrato de Ti e exibem características cerâmicas, mostradas na Fig.3.2.e.

FIGURA 3.2: Aparência física das nanoestruturas de TiO₂ (a) Nanoesponjas; (b) Estruturas porosas ou nanotubos; (c) Nanotubos baseado em Serikokv et al. (2017); (d) Tratamento térmico a 500 °; (e) Tratamento térmico a 1000 °;



FONTE: a autora

A caracterização das nanoestruturas foi realizada através de imagens de microscopia eletrônica em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU, encontrado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em condições normais de temperatura e pressão controlada em 500 Pa, às quais foram implementadas magnificações de 1 kX a 50 kX. O mesmo equipamento foi utilizado para obtenção de mapas e espectros da composição química das amostras estudadas. Por fim, com o intuito de especificar as estruturas cristalinas das camadas de óxido, foram conduzidos testes de difração de raio-x em um difratômetro D8 ADVANCE da Bruker situado Labo-

ratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação do Departamento de Física da UFPR. É importante destacar que para realização dos testes de MEV e EDS as amostras foram metalizadas com 10 nm de ouro.

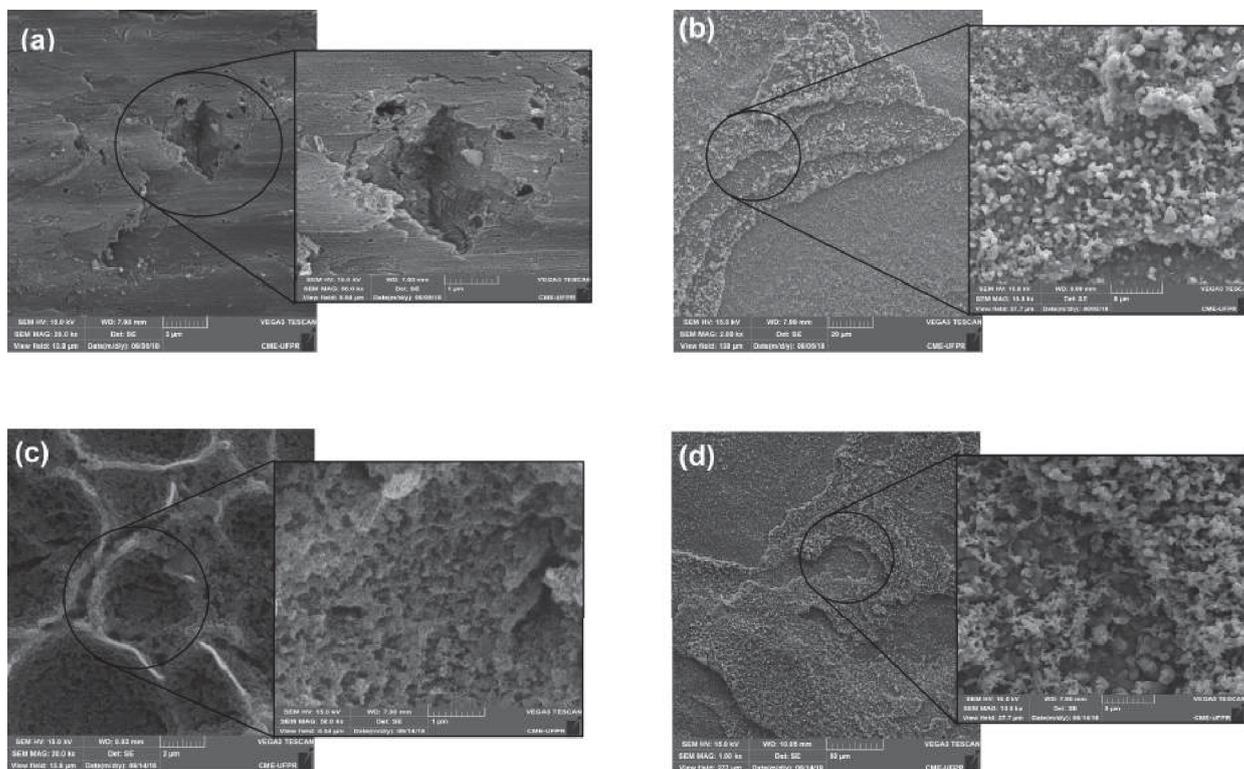
3.1.1 MEV

As imagens de MEV obtidas para nanoestruturas geradas por eletrólito não aquoso por uma hora, tratamento térmico a 500 °C mais oxidação em eletrólito não aquoso, eletrólito não aquoso por quatro horas e tratamento térmico a 500 °C mais oxidação em eletrólito aquoso são vistas na Fig. 3.3. Na Fig.3.3.a é possível visualizar duas magnificações das estruturas porosas, 20 kx, na qual os padrões causados pelas lixas na etapa de preparação da superfície ainda são visíveis e, 50 kx, onde fica mais clara a presença de poros por toda a superfície de óxido, a qual é mais proeminente no interior de vincos encontrados na estrutura.

Na Fig.3.3.b é vista a nanoestrutura granulada resultante do tratamento térmico a 500 °C seguido de oxidação em eletrólito não aquoso. Na imagem de 2kx, os grãos estão bem distribuídos por toda a superfície do óxido e, em maior magnificação, no caso 10 kx, as estruturas se apresentam ora mais compactas, ora mais largas, porém, sempre empilhadas e podendo exibir arestas. Enquanto isso, os nanotubos baseados no trabalho de Serikov et al. (2017) são exibidos na Fig.3.3.c, assim como na literatura houve formação de tubos, no entanto, diferentemente da camada de nanotubos transparente apresentada por Serikov et al. (2017), as nanoestruturas não se encontram dispostas por toda a superfície do óxido e não houve deslocamento da camada nanoestruturada. Os resultados divergentes se dão devido às adaptações feitas no processo de fabricação, entre elas a realização de sínteses potenciostáticas e a adoção de lâminas de titânio mais espessas (1 mm), enquanto as lâminas da referência apresentavam espessura de cerca de 60 μm e foram submetidas a sínteses potenciostáticas.

Por fim, na Fig.3.3.d, a estrutura granulada criada por tratamento térmico a 500 °C associado à oxidação em eletrólito aquoso é vista em magnificações de 1 kx e 10 kx, a partir das quais é possível concluir que, assim como na Fig. 3.3.b, a síntese eletroquímica conduzida depois da exposição a temperatura inviabiliza a formação de nanoestruturas sobre os grãos obtidos após o tratamento térmico.

FIGURA 3.3: Imagens de MEV para (a) nanoestrutura porosa formada por oxidação em eletrólito não aquoso; (b) estrutura granulada como consequência da combinação de tratamento térmico a 500 °C e síntese eletroquímica em eletrólito não aquoso; (c) processo baseado no trabalho de Serikov et al. (2017); (d) estrutura granulada criada através de tratamento térmico a 500 °C seguido de oxidação em eletrólito aquoso.



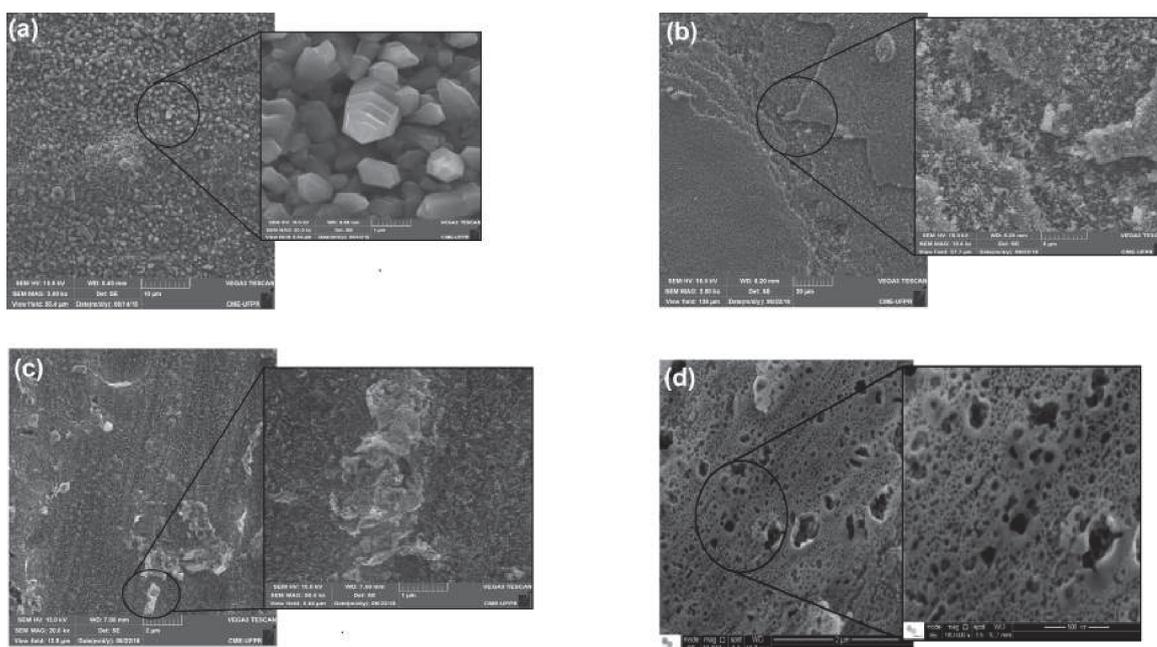
FONTE: a autora

A Fig.3.4.a mostra imagens de MEV correspondentes a nanoestrutura de um filme fino deslocado de uma lâmina de Ti metálico que não passou por qualquer processo além da preparação da superfície e do tratamento térmico a 1000 °C. Os grãos estão presentes por toda a amostra, sem aparente substrato, o que justifica o comportamento cerâmico do filme. Ou seja, quando as nanoestruturas são comparadas àquelas encontradas em 3.3.b ou 3.3.d, os grãos mostrados se empilham uns sobre os outros sem uma base para mantê-las agrupadas, facilitando a quebra do filme fino de óxido. Além disso, as estruturas exibidas em magnificação 50 kx aparentam cristalização da estrutura. Em contraste, a Fig.3.4.b apresenta as nanoestruturas encontradas em um filme fino deslocado de uma lâmina que foi oxidada previamente ao tratamento térmico em que também não há presença de substrato. Nela, os grãos estão distribuídos uniformemente pela superfície, porém, estes aparentam ser meno-

res do que aqueles vistos na Fig.3.4.a. Outrossim, a formação prévia de nanoesponjas foi anulada quando o tratamento térmico foi conduzido, já que, como mostrado na imagem de MEV na Fig. 3.4.b, não há indício de estruturas geradas além dos grãos.

A formação de nanotubos pode ser visualizada na Fig.3.4.c, na qual as nanoestruturas já são visíveis em magnificação de 20 kx. Já em magnificação de 50 kx o crescimento uniforme de nanotubos é visto claramente e sobre toda a superfície. A Fig.3.4.d mostra nanoesponjas que caracterizam-se por uma estrutura porosa em que poros são formados dentro de outros poros maiores. Assim como visto, há distribuição uniforme da nanoestrutura por toda superfície da lâmina analisada.

FIGURA 3.4: Nanoestruturas encontradas nas amostras formadas por: (a) tratamento térmico a 1000 °C; (b) associação de oxidação em eletrólito aquoso com tratamento térmico a 1000 °C; (c) nanotubos de TiO₂ gerados por meio de oxidação em eletrólito não aquoso; (d) nanoesponjas obtidas em síntese eletroquímica em eletrólito aquoso;



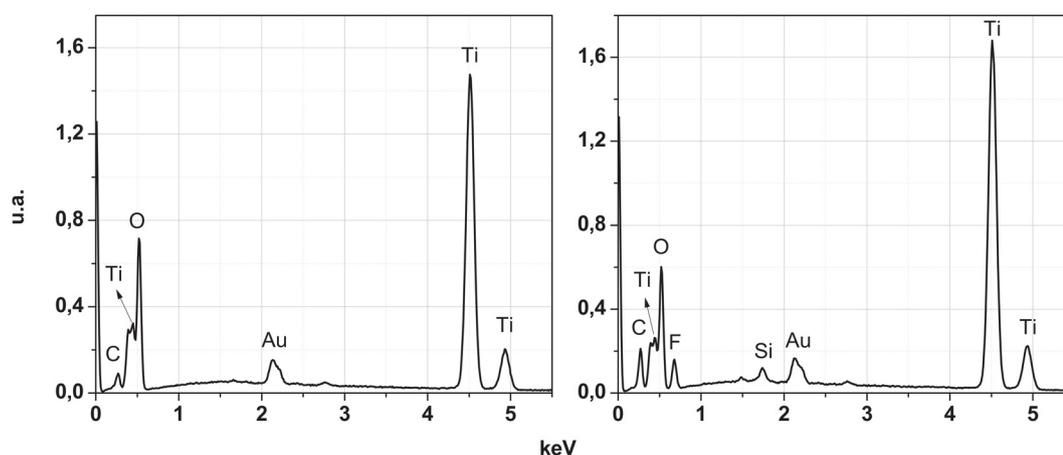
FONTE: a autora.

3.1.2 EDS

Os testes de EDS conduzidos resultaram na criação de espectros de energia e mapas correspondentes a composição química de cada amostra em uma porção de sua superfície. Com a finalidade de ilustrar a composição química geral do dióxido de

titânio nanoestruturado desenvolvido, são expostos na Fig. 3.5 os espectros de energia de duas amostras, uma tratada termicamente e outra que passou por oxidação eletroquímica. É possível verificar a presença de componentes como titânio e oxigênio devido à formação da camada de óxido para ambas as amostras. Também estão presentes silício e carbono como consequência do processo de preparação da superfície das lâminas e flúor e ouro resultantes do processo eletroquímico e da metalização prévia à caracterização.

FIGURA 3.5: (a) Amostra obtida através de tratamento térmico a 1000 °C sem oxidação prévia; (b) Nanoestrutura resultante de síntese eletroquímica potencioestática com eletrólito não aquoso durante 4 horas;



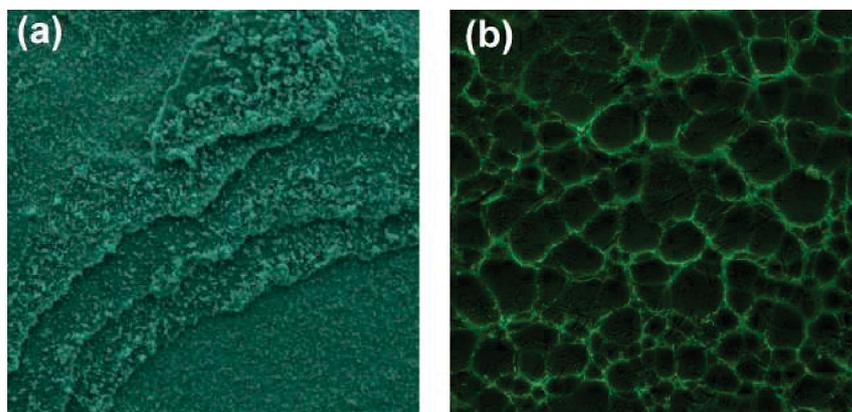
FONTE: a autora.

Na Fig. 3.6 são exibidos os mapas adquiridos por meio do EDS, os quais relatam a distribuição dos componentes químicos sobre a área visualizada, portanto, permitem a análise visual da composição superficial dos óxidos formados. Para a amostra tratada termicamente não são encontrados resquícios de contaminação provinda dos eletrólitos, o que é comum nos mapas de óxidos que foram formados por anodização. Para ambos os grupos a presença do carbono se faz comparativamente menor que as do titânio, do oxigênio ou até mesmo do flúor.

Na Fig. 3.6 é possível verificar a diferença na morfologia das amostras, já que a nanoestrutura encontrada em Fig.3.6.a é granulada e apresenta degraus, ambos causados pelo processo de formação do óxido, bem como em Fig. 3.6.b a estrutura exibe cavidades por toda a extensão da superfície analisada, uma consequência da

repetição de oxidações.

FIGURA 3.6: Azul claro, laranja, vermelho e verde representam oxigênio, titânio, carbono e flúor, respectivamente. (a) Distribuição química para a amostra tratada termicamente; (b) Distribuição química para a amostra sem tratamento térmico;



FONTE: a autora.

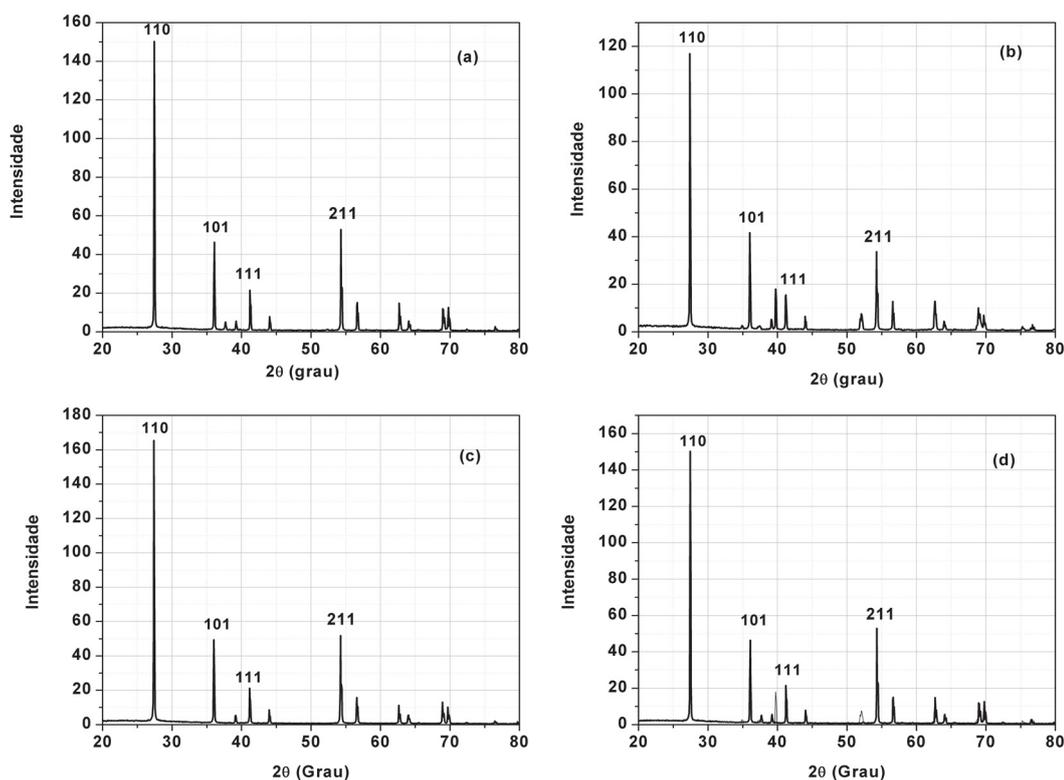
Embora oito nanoestruturas foram formadas, apenas duas são citadas nesta seção, isso porque ambas as amostras representam um grupo, um que passou por tratamento térmico e outro que passou por oxidação eletroquímica. Como a composição dos integrantes de cada grupo é similar, é pertinente exibir os espectros e mapas de apenas uma amostra por grupo.

3.1.3 DRX

Com o objetivo de definir as estruturas cristalinas encontradas durante os testes de DRX, o banco de dados da Eva da Bruker foi utilizado para encontrar padrões existentes e publicados que correspondessem aos picos obtidos pelas amostras. Sendo assim, foi determinado, a partir dos relatos de Swanson et al. (1969), que os óxidos criados por meio de tratamento térmico, exceto pelos nanotubos baseados no trabalho de Serikov et al. (2017), independentemente de outros processos envolvidos, apresentam estrutura cristalina de rutilo. Assim como comentado anteriormente, o TiO_2 costuma criar estruturas cristalinas quando passa por processos térmicos. No caso, anatase passa a estar presente a partir de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e em temperaturas maiores há probabilidade de rutilo ser encontrada. A Fig.3.7 exibe os padrões de DRX encontrados para as amostras tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, os quais se encontram em ângulos

típicos de rutilo, como $27,45^\circ$ (110), $36,09^\circ$ (101), $41,23^\circ$ (111) e $54,32^\circ$ (211).

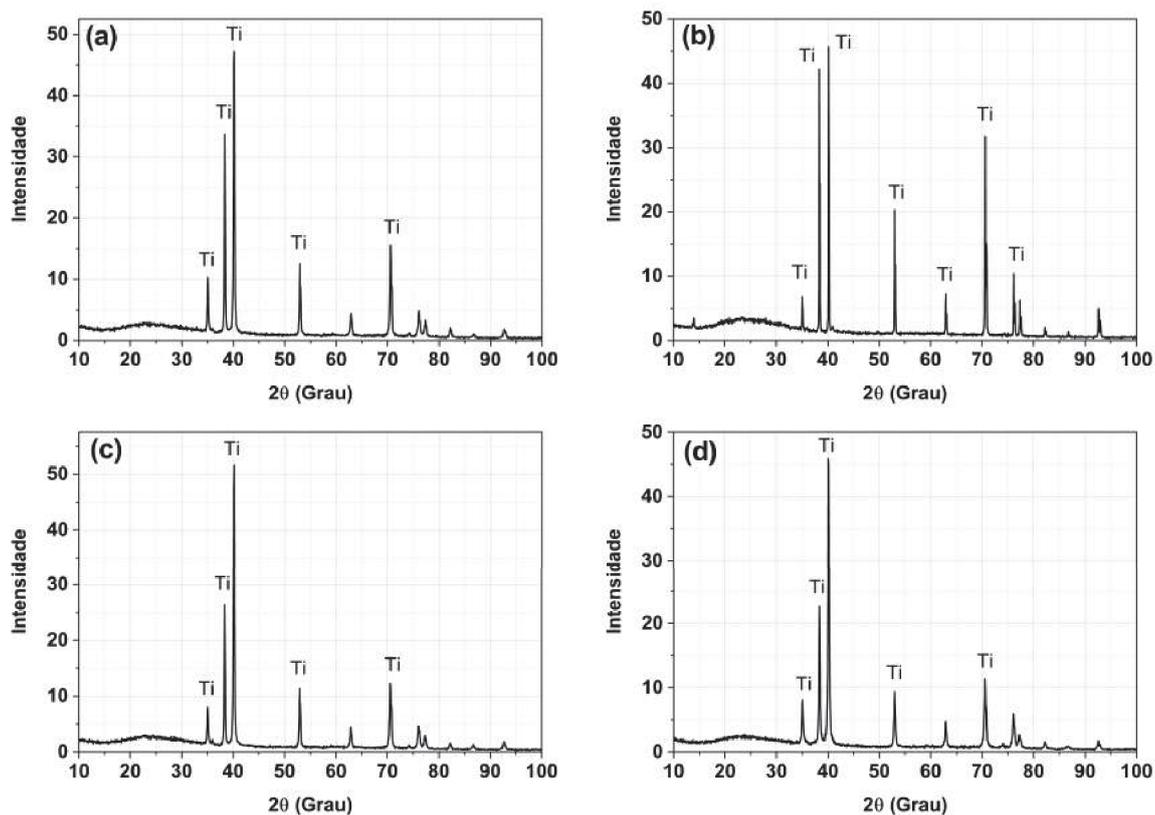
FIGURA 3.7: Grupo de amostras que apresentaram estrutura cristalina. (a) Tratamento térmico a 500°C seguido de oxidação em eletrólito aquoso; (b) Tratamento térmico a 500°C mais oxidação em eletrólito não aquoso; (c) Oxidação seguida de tratamento térmico a 1000°C ; (d) Tratamento térmico a 1000°C



FONTE: a autora.

Amostras que não passaram por tratamento térmico, como as nanoestruturas criadas somente por síntese eletroquímica e os nanotubos criados com base em Serikov et al. (2017), como visto na Fig.3.8, não apresentaram correspondência com picos cristalinos, apenas com arquivos de titânio metálico. Isto é, o DRX não reconheceu nenhuma estrutura cristalina própria do TiO_2 , o que se deve a espessura das camadas de óxidos que são mais finas do que o tipo de DRX (ângulos altos) realizado pode detectar.

FIGURA 3.8: Grupo de amostras sem detecção de estruturas cristalinas de TiO_2 . (a) Oxidação em eletrólito não aquoso por uma hora; (b) Nanotubos baseados em Serikov et al. (2017); (c) Nanotubos por oxidação em eletrólito não aquoso por 4 horas; (d) Nanoesponja por oxidação em eletrólito aquoso por 1 hora;



FONTE: a autora.

Neste capítulo foram apresentados os métodos de obtenção de oito nanoestruturas, entre elas nanoesponjas, nanotubos, estruturas porosas e estruturas granuladas. Foram utilizadas técnicas de síntese eletroquímica potenciostática, tratamento térmico e combinações de ambos, além disso, a caracterização das estruturas foi realizada através de testes de MEV, EDS e DRX. As imagens de MEV mostraram a formação de estruturas características em camadas de óxido obtidas pelas diferentes técnicas e foi concluído que nanoestruturas formadas em eletrólito não aquoso têm maior tendência de gerar nanotubos, os quais são diretamente ligados ao tempo de oxidação, a exemplo das estruturas porosas que são formadas em uma hora e os nanotubos que são

obtidos em quatro horas. Neste sentido, as amostras foram divididas em dois grupos, aquelas que passaram por tratamento térmico e as que sofreram oxidação por síntese eletroquímica. Sendo assim, os espectros de EDS para o primeiro grupo apresentou picos significativos de oxigênio e titânio devido à formação de óxido, já o segundo grupo, além de mostrar presença de oxigênio e titânio provindo do óxido, também exibiu contaminação em consequência dos íons de flúor encontrados no eletrólito. Por fim, o rutilo foi avaliado como estrutura cristalina do grupo que passou por tratamento e, não foi encontrada nenhuma estrutura cristalina para as amostras que passaram por síntese eletroquímica, já que houve incompatibilidade entre a espessura do óxido e o ângulo aplicado durante a realização do DRX.

Capítulo 4

Fabricação e Caracterização de Transistores de Efeito de Campo Orgânicos e Diodos Túnel Orgânicos

Neste capítulo serão apresentados os métodos adotados para fabricação de OFETs e OTDs, bem como suas curvas características, obtidas através de medidas no Analisador de Parâmetros Semicondutores. Além disso, serão discutidas as consequências dos processos e materiais adotados e possíveis soluções para dificuldades encontradas durante o desenvolvimento do projeto.

As dimensões de ambos os dispositivos desenvolvidos neste capítulo seguem as mesmas encontradas nas lâminas apresentadas no capítulo anterior, ou seja, 10 mm x 20 mm x 1 mm. No entanto, deve-se ressaltar que as proporções dos eletrodos utilizados podem variar dos transistores para os diodos.

Os processos de preparação da superfície do titânio metálico, de formação das nanoesponjas, bem como a deposição das camadas de PVA, P3HT e Au e, o tratamento térmico realizado no PVA foram conduzidos com os equipamentos e materiais disponíveis no LITS. Já o tratamento térmico executado após a deposição do P3HT foi feito em uma estufa localizada no Laboratório de Biomateriais e Eletroquímica do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR.

4.1 Transistores de Efeito de Campo Orgânicos

Inicialmente, o foco deste trabalho era o estudo e caracterização de OFETs que empregassem TiO_2 como camada única de dielétrico e P3HT como semicondu-

tor orgânico e, portanto, foram desenvolvidos cerca de dez tipos de transistores na tentativa de criar um dispositivo que demonstrasse efeito transistor. Duas principais geometrias foram testadas, uma BGTC e uma estrutura alternada em que o eletrodo de dreno se encontrava como contato de base e, a fonte e a porta como contatos de topo. A Tabela 4.1 descreve os transistores elaborados com relação aos materiais aplicados e à estrutura utilizada, lembrando que algumas das nanoestruturas de TiO_2 descritas no Capítulo 3 foram implementadas aos OFETs citados nesta etapa.

Com o propósito de focar somente nos OFETs que contribuiriam diretamente no desenvolvimento deste trabalho, o texto só entrará em detalhes sobre o método de fabricação e de caracterização dos OFETs 1 e 3. O restante dos OFETs analisados não apresentou o comportamento esperado para transistores ou respostas que pudessem colaborar com o avanço do projeto, por isso são citados brevemente na Tabela 4.1.

O OFET 1 adotou uma geometria BGTC, na qual a porta era a lâmina de titânio metálico que foi utilizada para formar a camada dielétrica, no caso uma nanoesponja de TiO_2 , sobre a qual foram depositados $70 \mu\text{L}$ do semiconductor orgânico (P3HT regio regular obtido pela *Sigma Aldrich*) para formação de uma camada de aproximadamente 150 nm através da técnica de *spin coating* a 1000 rpm por 15 segundos . Após o *spin coating*, o P3HT foi submetido a um tratamento térmico durante 30 minutos em $180 \text{ }^\circ\text{C}$ com o propósito de facilitar o preenchimento dos poros de TiO_2 com o semiconductor e de organizar a estrutura molecular do polímero. Logo, ao ser retirado da estufa o dispositivo necessitava de eletrodos de fonte e dreno com cerca de 50 nm de ouro, os quais foram obtidos por meio da técnica de *sputtering*, sendo que o espaçamento entre fonte e dreno foi determinado por um fio de cobre posicionado sobre as amostras antes de serem colocadas no *sputter coater*. Ao final da construção dos OFETs, terminais de cobre foram anexados com cola condutiva de grafite aos eletrodos de porta, fonte e dreno com finalidade de facilitar a conexão dos dispositivos ao equipamento utilizado para aquisição de curvas I-V.

Já o OFET 3, que também implementou uma geometria BGTC utilizou uma dupla camada dielétrica que foi alcançada por intermédio da formação de nanoesponjas de TiO_2 em eletrólito aquoso. Sobre o primeiro dielétrico, foram depositados por gotejamento $75 \mu\text{L}$ de PVA 98% hidrolisado da *Sigma Aldrich*, o qual foi solubilizado em água bidestilada (30 mg/mL) com o auxílio de um agitador térmico a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente duas horas. Os dispositivos com PVA foram deixados em temperatura ambiente até que estivessem totalmente secos e, então, foram submetidos a trata-

mento térmico em torno de 80 ° por vinte e quatro horas. Sendo assim, ao serem retiradas da estufa, as amostras foram posicionadas em pequenas lâminas de vidro para que 50 μ L de P3HT pudessem ser depositados por *spin coating* a 1000rpm por 15 segundos e, depois tratado termicamente por 30 minutos a 180 °C. Por fim, fonte e dreno foram definidos por um filme de ouro pelo qual um fio de cobre de 100 μ m foi transpassado para determinar o espaçamento entre os eletrodos.

Assim como os dispositivos OFET 1, os OFET 3 também tiveram terminais de cobre colados sobre os contatos metálicos com cola condutiva de grafite a fim de adaptar o sistema de medição para as proporções dos transistores.

Os processos de preparação da superfície do titânio metálico, de formação das nanoesponjas, bem como a deposição das camadas de PVA, P3HT e Au e, o tratamento térmico realizado no PVA foram conduzidos com os equipamentos e materiais disponíveis no LITS. Já o tratamento térmico executado após a deposição do P3HT foi feito em uma estufa localizada no Laboratório de Biomateriais e Eletroquímica do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPR.

TABELA 4.1: Resumo dos OFETs fabricados.

Dispositivo	Configuração	Dielétrico	Semicondutor	Porta	Dreno	Fonte
OFET 1	BGTC	Nanoesponja TiO ₂	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 2	Fonte de Topo/ Porta de Topo/ Dreno de Base	Nanoesponja TiO ₂	P3HT	PVA + Au	Ti	Au
OFET 3	BGTC	Nanoesponja TiO ₂ + PVA (30mg/ml)	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 4	BGTC	Nanoesponja TiO ₂ + PVA (30mg/ml) + PEDOT:PSS	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 5	BGTC	PVA (60mg/ml)	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 6	BGTC	PVA (30mg/ml)	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 7	BGTC	PVA (120mg/ml)	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 8	BGTC	Nanoesponja TiO ₂ + PVA (120mg/ml)	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 9	BGTC	Nanotubos TiO ₂ - Serikov et al. (2017)	P3HT	Ti	Au	Au
OFET 10	BGTC	Nanotubos TiO ₂ 4 horas	P3HT	Ti	Au	Au

FONTE: A autora

4.1.1 Caracterização dos OFETs fabricados

As curvas características dos OFETs foram geradas através de um Analisador de Parâmetros Semicondutores 4155C da *Agilent*, encontrado no Laboratório de Magnetismo, Medidas e Instrumentação (LAMMI), no qual, para ambas as categorias de OFET abordados foram aplicadas as configurações de FET IDxVGS e/ou FET IDxVDS do equipamento com variação de tensão de porta, para curvas de transferência ou, de dreno, para curvas de saída, com relação a corrente medida entre os contatos de dreno e fonte (I_{DS}). É importante lembrar que quando nas configurações de FET, o analisador de parâmetros aplica uma diferença de potencial entre fonte e dreno automaticamente e que durante a configuração do sistema, a fonte é conectada como terminal comum. A Fig. 4.1 exibe o adaptador desenvolvido para a conexão entre os transistores e o sistema de medição.

FIGURA 4.1: Conexão entre os terminais de um dos OFETs e o sistema de medição do Analisador de Parâmetros Agilent 4155C.



FONTE: a autora.

Para amostras de OFET 1, a caracterização foi realizada com variação de -5 a 7 V na porta, com passos de 20 mV e, monitoramento do comportamento de I_{DS} e da corrente encontrada entre a fonte e a porta (I_{GS}). Já os dispositivos OFET 3 foram testados em FET $I_{DS} \times V_{DS}$, no caso, as curvas de saída foram determinadas pela variação de V_{DS} de -20V a 20V, em valores específicos de V_{GS} , de -20 a 20 V com passos de 4 V.

O analisador de parâmetros gera arquivos de texto contendo os pontos adquiridos durante as medidas, podendo armazenar colunas correspondentes a cada eixo

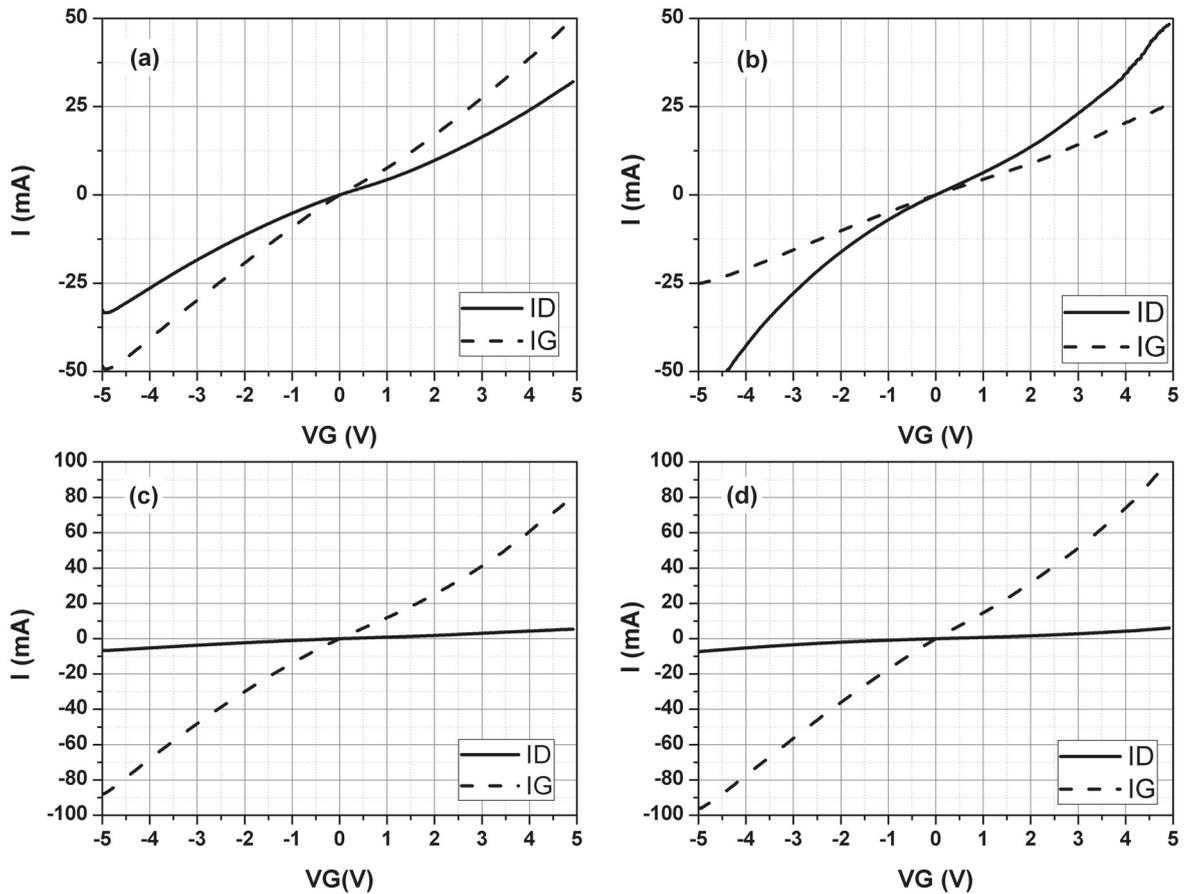
das curvas criadas, os quais foram convertidos em gráficos que tornaram possível a visualização detalhada do comportamento de cada amostra caracterizada.

4.2 Curvas Características e de Transferência obtidas pelos OFETs

Na Fig. 4.2 são encontradas as curvas de transferência para as quatro amostras de OFET 1, nas quais são encontrados valores de I_{DS} e I_{GS} com relação à variação de V_{GS} . A tensão estabelecida durante a configuração do equipamento (-5 V a 7 V) não é seguida nas curvas apresentadas, pois, não há resposta dos dispositivos em valores de tensão maiores que 5 V.

Como visto nas curvas, os valores de I_{DS} e I_{GS} são similares para todas as amostras, indicando uma falha no comportamento dos OFETs, já que um FET tradicional, segundo Sedra e Smith (2004), apresenta I_{DS} constante e I_{GS} nula quando há variação de tensão na porta. Ou seja, os dispositivos não exibiram efeito transistor, o que possivelmente é uma consequência de um contato de porta não isolado e, portanto, de fuga de I_{GS} . Quando um potencial é aplicado a porta, a corrente percorre o caminho com menor resistência, que no caso é do contato de titânio metálico direto para os contatos metálicos de ouro ao invés de passar pela interface dielétrico/semicondutor.

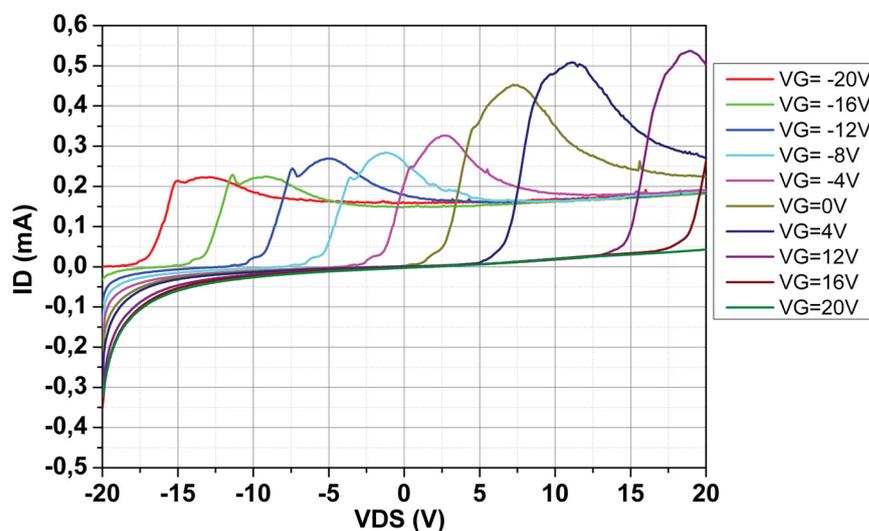
FIGURA 4.2: Resposta em corrente dos dispositivos OFET 1 com relação a variação da tensão aplicada ao terminal de porta. (a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3; (d) Amostra 4;



FONTE: a autora.

Com o intuito de evitar a fuga de corrente de porta identificada em amostras de OFET 1, uma camada dupla de dielétrico de TiO_2 e PVA foi implementada a quatro dispositivos OFET 3, os quais foram caracterizados por meio da geração de curvas de saída. As curvas mostradas na Fig.4.3 foram criadas através do monitoramento da resposta em corrente do dispositivo selecionado de acordo com a variação de V_{DS} para valores fixos de V_{GS} . Já que todas as amostras testadas apresentaram comportamento semelhante, está representada nas curvas apenas a resposta do dispositivo OFET 3 - T1.

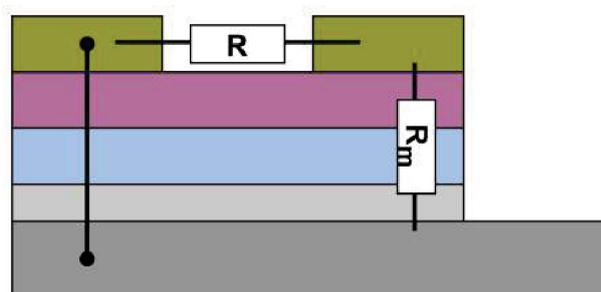
FIGURA 4.3: Curvas de saída OFET 3 - T1.



FONTE: a autora

Na Fig.4.3, I_{DS} apresenta uma região de resistência negativa, o que pode ser justificado pela presença de uma resistência quase nula entre os contatos de porta e fonte decorrente de irregularidades microscópicas da camada de PVA depositada. Sendo assim, a corrente encontra maior resistência entre os contatos de fonte e dreno proveniente do espaçamento entre os terminais, do que entre o dreno e a porta. A Fig. 4.4 ilustra as resistências encontradas pela corrente no dispositivo. No modelo, a baixa resistência entre fonte e porta foi considerada um curto-circuito.

FIGURA 4.4: R é a resistência encontrada entre Fonte e Dreno e R_m é a resistência entre Dreno e Porta. Para tunelamento, R_m menor que R.



FONTE: a autora

O fluxo de corrente então passa a ser somente entre dois terminais e, portanto, a camada isolante de PVA representa uma barreira de energia, o que possibilita o fenômeno de tunelamento dos portadores, causando a região de resistência negativa vista nas curvas.

4.3 Diodos Túnel Orgânicos

Com base nos resultados obtidos para os OFETs 3, foram criados dois tipos de Diodos Túnel Orgânicos (OTDs ¹). Ambos os dispositivos adotaram geometria empilhada com dupla camada dielétrica, além de apresentar o cátodo de titânio como contato de base e ânodo de ouro como contato de topo. O aspecto construtivo dos diodos é o mesmo para grande parte das camadas dos dispositivos, exceto pelos contatos de ouro que sofreram variações devido a adaptação dos dispositivos para melhor adequação ao sistema de medição.

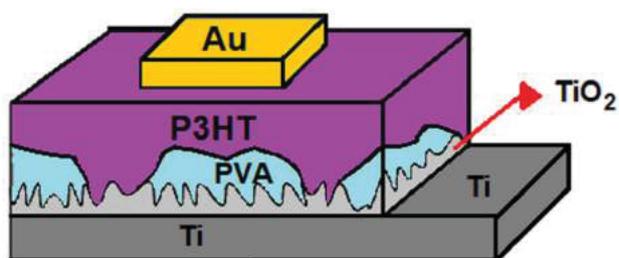
Sendo assim, o primeiro dielétrico se caracterizou por uma nanoesponja de TiO_2 gerada por oxidação em eletrólito aquoso, sobre a qual a segunda camada de dielétrico foi depositada por gotejamento, no caso 80 μL de PVA 98% hidrolisado (30 mg/mL), que seguiu o mesmo processo que a camada de PVA implementada aos OFETs da classe 3 detalhados na Seção 4.2. O semiconductor orgânico utilizado para todos os dispositivos foi o P3HT regioregular da *Sigma Aldrich*, que foi depositado (50 μL) através de *spin coating* a 1000 rpm por 15 segundos. Assim que o P3HT é depositado, as amostras passam por um tratamento térmico de meia hora a 180 °C em

¹do inglês - *Organic Tunnel Diodes*

uma estufa em condições ambientes. O contato metálico de 64 mm² foi criado através de uma máscara de acrílico aplicada durante o processo de *sputtering*, conduzido em *Sputter Coater* modelo 208HR da *Cressington*, o que gerou uma camada com 50 nm de ouro.

O primeiro tipo de diodo, nomeado de PT, contou com um pequeno pedaço de fita condutiva de cobre sobre os terminais dos dispositivos com o objetivo de evitar desgaste da superfície do ouro no decorrer da caracterização e, o segundo, chamado de AC, é definido pela presença de uma segunda camada metálica de cobre, de 30 nm, também depositada por meio de *sputtering* com o auxílio da máscara de acrílico. A Fig. 4.5 ilustra a estrutura dos OTDs, assim como o contato entre os materiais e a uniformidade das camadas implementadas. Como visto, os filmes de PVA e P3HT não apresentam superfície regular uma vez que o método utilizado para deposição de PVA não garante uniformidade total da camada com relação a espessura e, as cadeias do polímero oferecem irregularidades a interface PVA/P3HT.

FIGURA 4.5: Estrutura aplicada aos OTDs fabricados com foco no empilhamento das camadas.



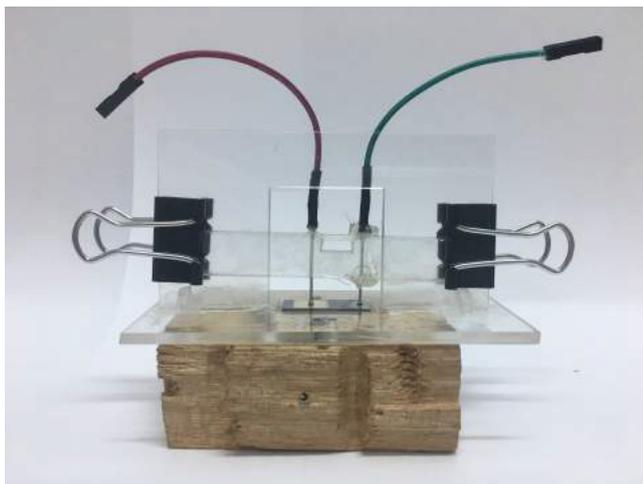
FONTE: a autora.

4.3.1 Caracterização dos OTDs fabricados

Os OTDs construídos foram testados no mesmo Analisador de Parâmetros utilizado para a caracterização dos OFETs, neste caso, a configuração utilizada é a de diodo V_F-I_F , na qual o cátodo de titânio é ligado ao comum e o ânodo de ouro é definido como variável. Para todas as medidas, a tensão aplicada entre os terminais dos dispositivos varia de -20 a 20 V com passos de 40 mV, o que resultou na aquisição de 1001 pontos para cada teste. O adaptador utilizado para a caracterização dos OTDs

é mostrado na Fig. 4.6, no qual é apresentado um suporte posicionado para fins de aumentar a pressão sobre os terminais dos dispositivos e, então, garantir uma medida mais precisa com passagem de corrente ininterrupta.

FIGURA 4.6: Sistema aplicado para caracterização dos diodos fabricados, no qual alfinetes são utilizados como contatos conectados ao analisador de parâmetros.

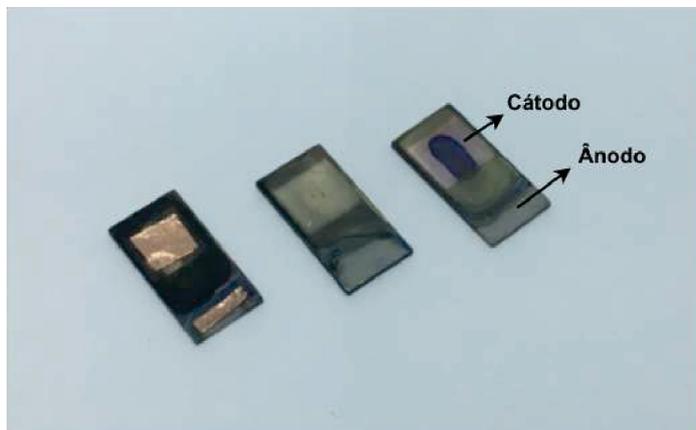


FONTE: a autora.

4.4 Curvas I-V correspondentes aos OTDs

Na Fig. 4.7 são encontrados exemplos dos OTDs desenvolvidos, sendo eles amostras com proteção (PT) e com combinação de ouro e cobre (AC). O dispositivo encontrado entre as amostras PT e AC é um exemplo da aparência de um OTD ao fim da deposição do ânodo de ouro.

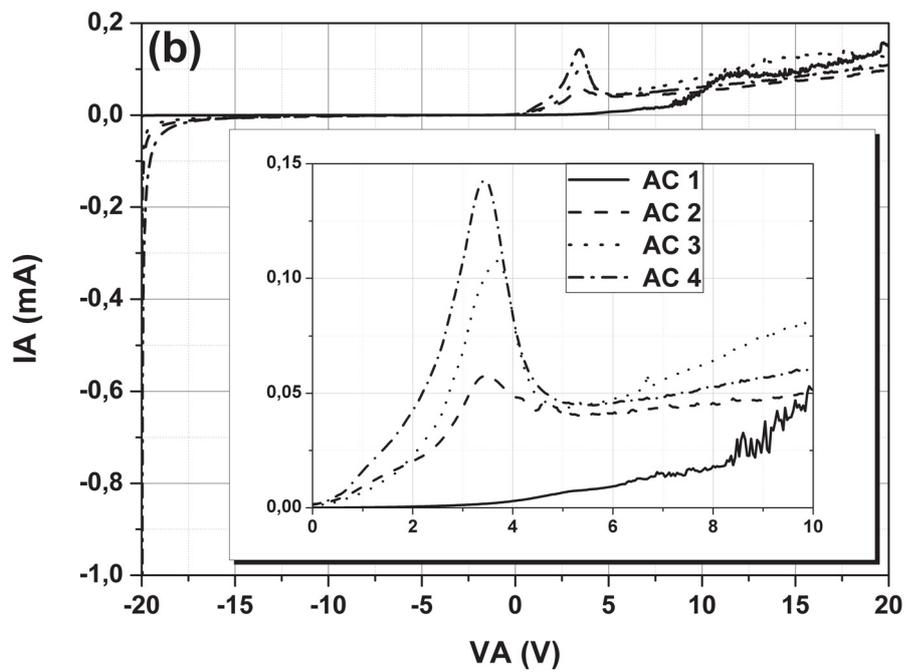
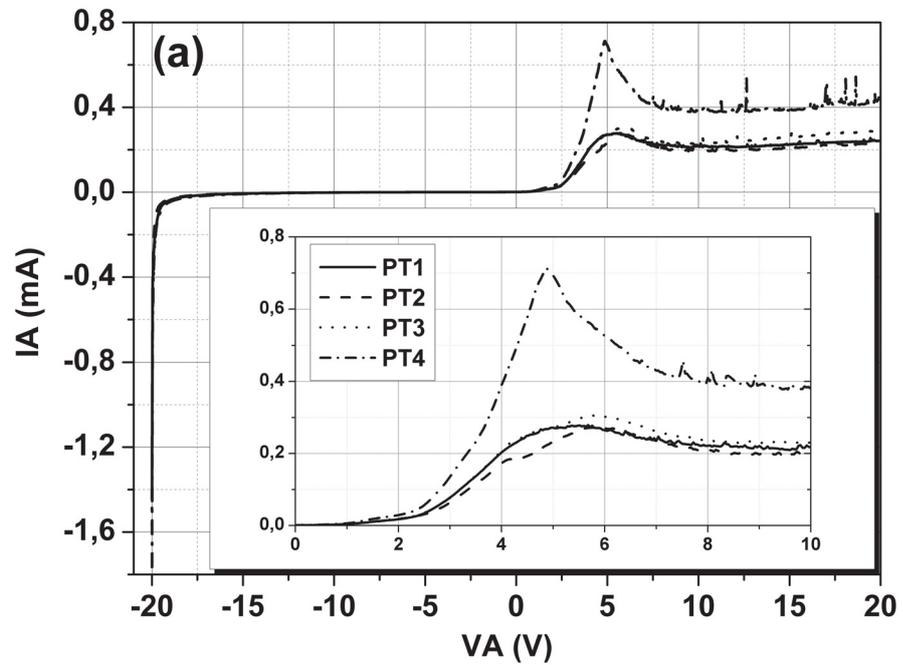
FIGURA 4.7: Diodo PT é o primeiro da esquerda para a direita, seguido do exemplo de OTD sem a camada extra e um AC.



FONTE: a autora

A Fig.4.8 exibe as curvas I-V medidas para os OTDs fabricados com ênfase nas regiões de resistência negativa encontradas nas amostras. Em polarização reversa, ambos os dispositivos PT, Fig.4.8.a, e AC, Fig.4.8.b, exibem uma pequena corrente reversa até que a tensão de ruptura (-20 V) é atingida e então, quando em ruptura, os diodos apresentam excursão dos valores da corrente com relação a um valor fixo de tensão. Já em polarização direta, os dispositivos apresentam aumento de corrente para tensões menores que 5 V e após esta marca ocorre um decaimento do valor de corrente que pode variar de 0,01 mA a 0,1 mA, caracterizando regiões de resistência negativa, uma particularidade de diodos túnel.

FIGURA 4.8: Curvas I-V para amostras (a) PT e (b) AC. Para cada tipo de OTD foram fabricadas quatro amostras.



FONTE: a autora.

O comportamento de diodo túnel se perpetua em todas as amostras PT e três das quatro AC desenvolvidas, o que é um indicio de reprodutibilidade para ambos os dispositivos.

Na Tabela 4.2 são encontrados os valores de média e desvio padrão relativo para os picos das curvas IxV dos dispositivos OTD-PT, vistos na Fig. 4.8.a, e dos OTD-AC, mostrados na Fig. 4.8.b. Também são relatadas as dispersões com relação a curvas de referência, sendo elas PT1 e AC2. Como é possível verificar, há maior dispersão de corrente do que de tensão para ambos os dispositivos, enquanto que a dispersão de tensão é maior para os OTD-PT do que para os OTD-AC. A curva AC1 foi desconsiderada, já que apresenta grande presença de ruído com relação ao comportamento de diodo.

TABELA 4.2: Dispersão de valores de corrente e tensão para os picos das curvas IxV dos dispositivos OTD-PT e OTD-AC.

	PT (mA)	PT (V)	AC (mA)	AC (V)
Média	5,5095	0,2328	3,516667	0,102
Desvio Padrão Relativo (%)	44,399	8,443	41,882	3,897
Dispersão PT1-PT2	0,008	≈ 1	-	-
Dispersão PT1-PT3	0,023	≈ 1	-	-
Dispersão PT1-PT4	0,2	≈ 1	-	-
Dispersão AC2-AC3	-	-	0,05	0,221
Dispersão AC2-AC4	-	-	0,085	0,03

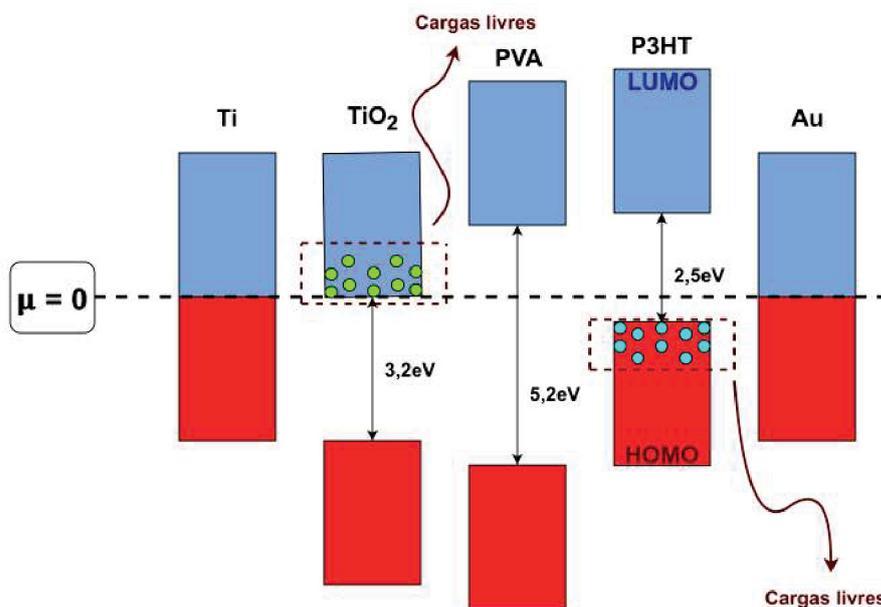
FONTE: A autora.

Para as curvas dos dispositivos OTD-PT há uma diferença de aproximadamente 1 V em comparação com o pico de PT1, já para valores de corrente, há uma pequena variação para os picos de PT2 e PT3, enquanto que para PT4 uma diferença de 0,2 mA é apresentada. Por outro lado, as curvas AC3 e AC4 exibem maiores divergências tanto nos valores corrente, quanto nos de tensão.

A estrutura de bandas dos OTDs é apresentada na Fig. 4.9, a partir da qual é possível verificar a trajetória dos portadores no interior dos dispositivos. O transporte tem início no cátodo de Au, onde as cargas são emitidas e logo injetadas na camada semicondutora de P3HT. Uma vez na camada ativa e com aplicação de uma

diferença de potencial entre os terminais do diodo, há o deslocamento das bandas de TiO_2 e P3HT, o que favorece o tunelamento dos portadores pela camada de PVA e a recombinação de alguns nos estados vazios presentes e, por fim, as cargas são coletadas pelo cátodo de titânio. Além disso, fica claro o papel de barreira de potencial, já que há grande diferença entre o *band gap* do PVA, que é um isolante e, do TiO_2 e P3HT, ambos semicondutores.

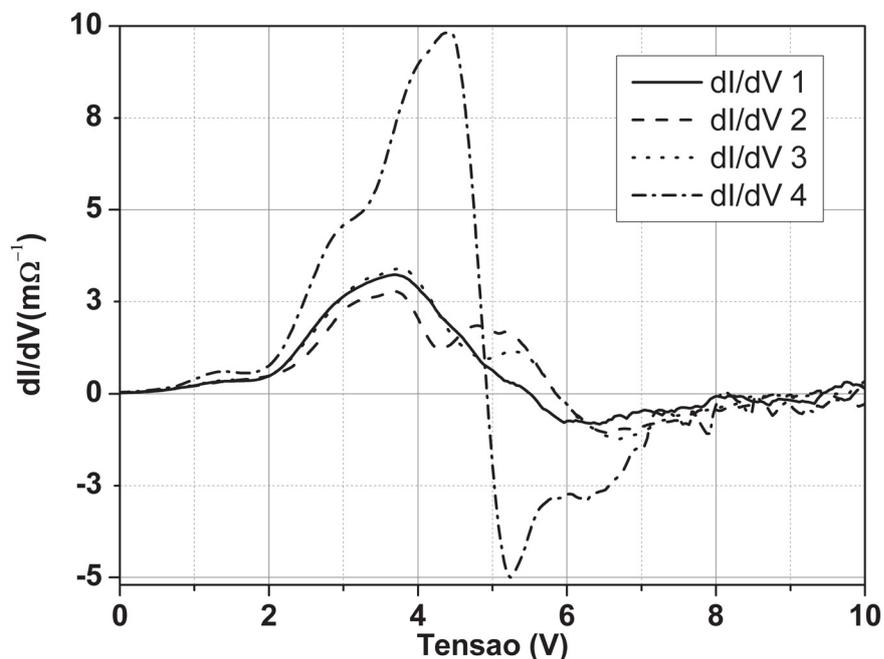
FIGURA 4.9: Diagrama de bandas dos OTDs fabricados.



FONTE: a autora.

O gráfico de condutância diferencial encontrado na Fig.4.10 se refere a resposta dos portadores de carga na interface $\text{TiO}_2/\text{PVA}/\text{P3HT}$ dos dispositivos PT. A resistência negativa, neste caso, é uma consequência do tunelamento dos portadores pelas camadas dielétricas, mais especificamente o PVA, que representa a barreira de potencial. Quando certos valores de tensão são aplicados ao diodo, as cargas ganham energia o suficiente para passar pela barreira, causando o aumento na corrente, que começa em torno de 2V. Com o término do fenômeno de tunelamento, entre 3,5 V e 4,5 V, há diminuição dos valores de corrente, levando a região de resistência negativa.

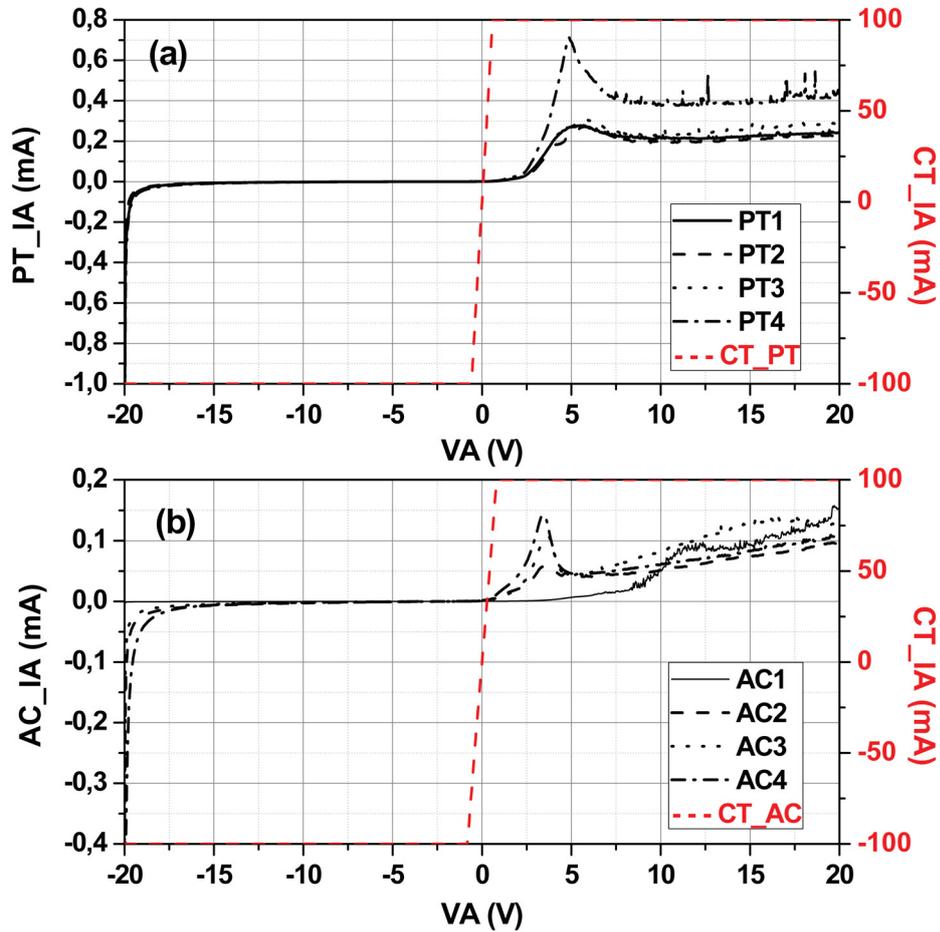
FIGURA 4.10: Condutância diferencial para amostras PT.



FONTE: a autora.

Para fins de validação da teoria de que a camada de PVA se porta como uma barreira de tunelamento, foram realizados testes com amostras de controle, ou seja, foram fabricados OTDs com somente uma camada dielétrica de TiO_2 . As curvas em vermelho encontradas nas Fig. 4.11.a e 4.11.b correspondem a resposta das amostras de controle quando submetidas a mesma análise feita com os OTDs PT e AC. Como visto, os OTDs sem PVA não demonstram efeito diodo, podendo apresentar um comportamento ôhmico causado por uma não uniformidade da camada rugosa de óxido, a qual resulta no contato entre as macromoléculas de P3HT e o titânio metálico. É importante ressaltar que a saturação da corrente em ± 100 mA foi estabelecida previamente no Analisador de Parâmetros como corrente limite da medida.

FIGURA 4.11: Validação da camada dielétrica de PVA como barreira de tunelamento, onde as curvas vermelhas representam as amostras de controle para (a) OTDs PT e (b) OTDs AC.



FONTE: a autora

Apesar das similaridades quanto a geometria adotada neste projeto, em Yoon et al. (2005) e em Guttman et al. (2017) os OTDs apresentados exibiram regiões de resistência negativa quando em polarização reversa, ao contrário dos OTDs reportados acima. As diferenças no comportamento dos dispositivos podem ser resultado da adoção da camada dielétrica de PVA, enquanto os outros trabalharam somente com o dióxido de titânio como barreira de tunelamento. Outra possibilidade em adição a camada de PVA, é a aplicação de diferentes métodos de formação de TiO_2 e sua eficiência em oxidar o titânio metálico. Neste projeto o TiO_2 foi formado por meio de um substrato de titânio e sua espessura é de aproximadamente 50 nm, enquanto que Yoon et al. (2005) utilizou vidro revestido com ITO como substrato e criou o óxido

através de ICP-RIE ² a fim de obter um filme completamente oxidado. Por sua vez, Guttman et al. (2017) fez uso de vidro e ITO como substrato e depositou o TiO₂ via ALD.

4.4.1 Modelagem Teórica das Heteroestruturas de TiO₂/PVA/P3HT

Com o intuito de validar os resultados experimentais e de analisar o comportamento dos OTDs de um ponto de vista teórico, foi realizada uma modelagem das interfaces de TiO₂/PVA e PVA/P3HT. Neste caso, assume-se que a dupla camada dielétrica do dispositivo pode ser modelada como uma heteroestrutura com interfaces em série.

Assim como discutido anteriormente, o álcool polivinílico constitui uma ótima camada isolante e, portanto, representa a barreira de tunelamento do diodo desenvolvido. Sendo assim, considerando \bar{N} o número de interfaces encontrado no dispositivo e V/\bar{N} a tensão média aplicada em uma única nanojunção, em que V é a tensão aplicada aos eletrodos externos (ânodo e cátodo), as características I-V dos OTDs podem ser descritas seguindo a equação de Kubo para tunelamento encontrada em Ferry; Goodnick; Bird (2009), como visto na equação (4.1).

$$I(V) = \frac{eS}{h} \int_0^{eV/\bar{N}} dE T(E) D_L(E) D_R(E - eV/\bar{N}) \times [f_L(E) - f_R(E - eV/\bar{N})] \quad (4.1)$$

Na equação(4.1), e é o módulo da carga eletrônica, S é a área transversal efetiva do dispositivo, h é a constante de Planck, $T(E)$ é a transmissividade das junções e, $f_L(E)$ and $f_R(E)$ são as distribuições de Fermi-Dirac dos eletrodos da esquerda e da direita, respectivamente. Para o desenvolvimento do modelo teórico foram feitas as seguintes considerações: a transmissividade é constante a temperatura ambiente de $T=300K$ e a camada de TiO₂ representa a junção da esquerda, enquanto a camada semicondutora de P3HT simboliza a junção da direita, onde ambas são separadas pelo PVA.

Neste sentido, as densidades de estados do TiO₂ e do P3HT são modeladas por meio de funções gaussianas, exibidas nas equações (4.2) e (4.3).

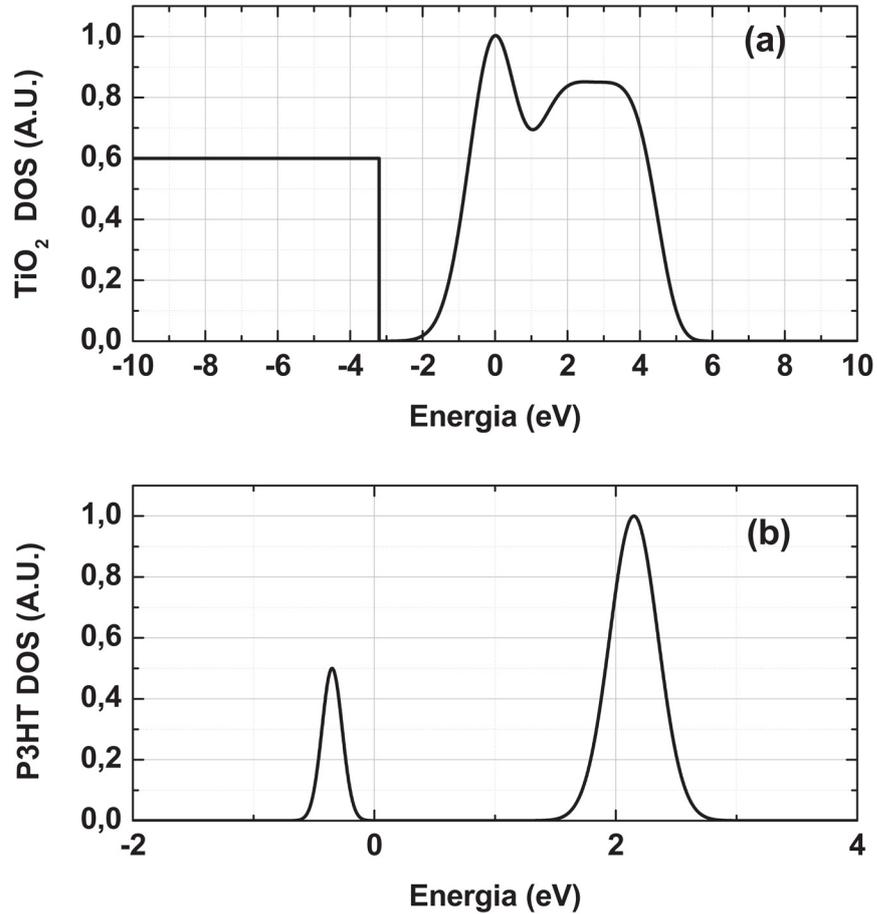
²do inglês - Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching

$$D_L(E) = A_1 e^{-(E-E_{cL})^2/2/\sigma_1^2} + A_2 e^{-(E-E_{cL}-\Delta E)^4/2/\sigma_2^4} + A_3 \Theta(E_{vL} - E), \quad (4.2)$$

$$D_R(E) = B_1 e^{-(E-E_{cR})^2/2/\sigma_3^2} + B_2 e^{-(E-E_{vR})^2/2/\sigma_4^2}, \quad (4.3)$$

Em ambas as equações descritas acima, os valores das constantes da estrutura de banda são dados por $A_1 = 1$, $A_2 = 0.85$, $A_3 = 0.6$, $B_1 = 1$ e $B_2 = 0.5$, os quais apresentam unidades arbitrárias e, $\sigma_1 = 0.707\text{eV}$, $\sigma_2 = 1.5314\text{eV}$, $\sigma_3 = 0.2\text{eV}$ and $\sigma_4 = 0.0837\text{eV}$, $E_{cL} = 0$, $E_{vL} = -3.2\text{eV}$, $\Delta E = 3\text{eV}$, $E_{cR} = 2.15\text{eV}$ e $E_{vR} = -0.35\text{eV}$. Foram adotados valores de *bandgap* do TiO_2 e de diferença entre HOMO e LUMO do P3HT de acordo com a literatura como $E_{gL} = E_{cL} - E_{vL} = 3.2\text{eV}$ e $E_{gR} = E_{cR} - E_{vR} = 2.5\text{eV}$, respectivamente. Os valores apresentados foram aplicados às equações (4.2) e (4.3) de modo a aproximar a estrutura de bandas tanto do P3HT, quanto do TiO_2 , as quais são exibidas nas Fig. 4.12.a e 4.12.b (THOMAZI et al., 2014; THOMAZI, 2016; FERRY; GOODNICK; BIRD, 2009; IMRY, 2008; FERRY, 1998).

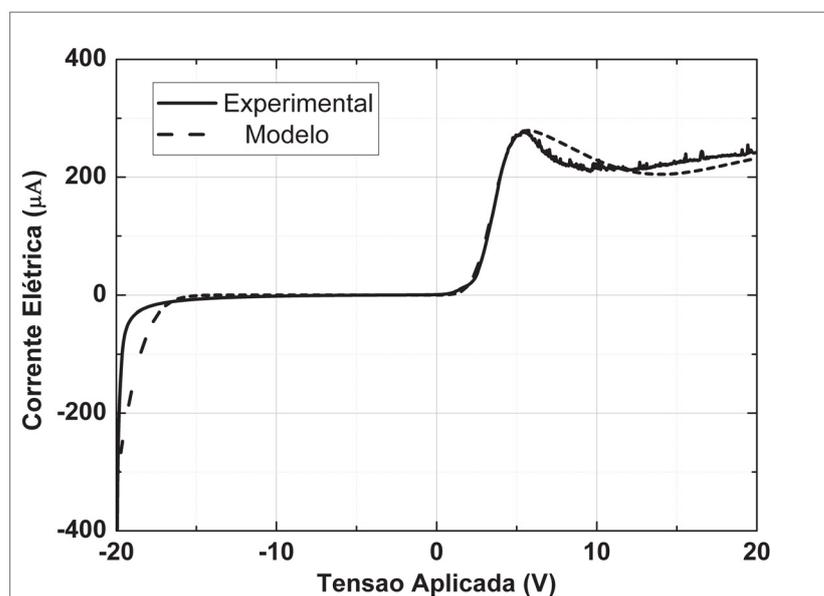
FIGURA 4.12: Estrutura de bandas do TiO₂ e do P3HT aproximadas através das equações (4.2) e (4.3).



FONTE: a autora.

A validação dos dados experimentais é vista na Fig. 4.13, na qual é possível ver a comparação das curvas teórica, obtida por meio da equação (4.1) e experimental de uma das amostras de diodo. Como visto, ambas as curvas apresentam comportamento similar com presença de NDR em polarização direta, sendo que para a modelagem teórica o valor de \bar{N} que melhor se encaixa é de $\bar{N}=10$.

FIGURA 4.13: Comparação entre as curvas I-V experimental do e teórica.



FONTE: a autora

Capítulo 5

Conclusão

Inicialmente, este projeto objetivava o desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos com a integração de materiais previamente implementados com sucesso em células fotovoltaicas orgânicas. Sendo assim, com a finalidade de encontrar a combinação mais apropriada entre TiO_2 e P3HT, foram desenvolvidas oito nanoestruturas, entre elas nanoesponjas, nanotubos, estruturas porosas e estruturas granuladas. A caracterização das nanoestruturas foi realizada através da obtenção de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, mapas de Espectroscopia por Energia Dispersiva e, padrões de Difração de Raio-x.

As imagens de MEV revelaram o tipo de nanoestrutura formada a partir de síntese eletroquímica potenciostática em eletrólitos aquosos e não aquosos, tratamento térmico a 500°C e 1000°C e um processo alternativo de crescimento de nanotubos. Além disso, foi possível visualizar peculiaridades das estruturas como distribuição na superfície e tamanho dos grãos. Por meio dos espectros e mapas de EDS a composição química das amostras de TiO_2 foi determinada, na qual foram encontrados componentes como titânio e oxigênio, típicos do dióxido de titânio, carbono e silício provindos do processo de preparação do titânio metálico e possíveis contaminações por ouro e flúor. Já os padrões de DRX definiram a estrutura cristalina das nanoestruturas, sendo que amostras tratadas termicamente exibiram picos de rutilo e amostras que não passaram por processos térmicos não apresentaram picos correspondentes ao dióxido de titânio, já que o DRX conduzido utilizou ângulos altos para camadas de TiO_2 muito finas.

A partir de nanoesponjas foram fabricadas as amostras OFET 1, as quais apresentavam uma estrutura empilhada que adotava Ti metálico como contato de base, TiO_2 como camada dielétrica, P3HT regioregular como semicondutor orgânico e dois

contatos de topo de ouro. A caracterização de tal dispositivo se deu por curvas I-V com variação de tensão no terminal de porta e monitoramento das correntes de fonte-dreno e porta-fonte. A análise dos resultados levou a conclusão de que havia fuga de corrente de porta causada pela falta de isolamento do contato de porta e, portanto, a corrente passava direto do contato de titânio para os contatos de fonte e dreno ao invés de passar pela interface dielétrico/semicondutor.

A solução adotada para a fuga de corrente de porta foi implementar uma camada dupla de dielétrico, contendo nanoesponjas de TiO_2 e PVA. Foram conduzidos testes para criar curvas de transferência e de saída, as quais indicaram uma região de resistência negativa típica de diodos túnel, o que levou à dedução de que havia uma resistência quase nula entre o contato de titânio e um dos contatos de ouro, acarretando em um diodo ao invés de um transistor. Sendo assim, foram desenvolvidos dispositivos de dois terminais a fim de comprovar que uma resistência baixíssima entre os terminais de fonte e porta causada por irregularidades na camada dielétrica havia criado um diodo túnel.

Foram fabricados dois tipos de OTD, um com camada de cobre extra sobre o contato de ouro e outro com pedaços de fita condutiva de cobre anexados aos terminais dos dispositivos. A caracterização das amostras se deu através da geração de curvas I-V com o terminal de ouro como ânodo e o de titânio como o de cátodo. As curvas mostraram comportamento característico de diodos túnel com região de resistência negativa em polarização direta, além de apresentar ruptura em polarização reversa. Há a possibilidade da presença de resistência negativa em polarização direta ser uma consequência da adoção de PVA como barreira de potencial, como indicado pela estrutura de banda dos dispositivos e pelas curvas obtidas através das amostras de controle. Além do mais, o método de formação do dióxido de titânio também pode ser um indicativo da diferença entre a resposta dos dispositivos apresentados neste trabalho e de outros encontrados na literatura. Os dados adquiridos experimentalmente foram validados através de sua comparação com curvas geradas por meio de um modelo teórico das heterojunções baseado na equação geral de Kubo para processos de tunelamento.

Sendo assim, baseado nas investigações realizadas neste trabalho, o estudo e caracterização de dispositivos orgânicos multicamada levaram ao desenvolvimento de diodos túnel orgânicos. Os dispositivos fabricados apresentaram heterojunções com integração de materiais utilizados individualmente para aplicações comuns na eletrônica orgânica, como OFETs e células fotovoltaicas, evidenciando então um pe-

queno avanço em um grande leque de possibilidades a serem exploradas nesta área da tecnologia.

Esta dissertação resultou em uma apresentação no 33º Simpósio Sul de Microeletrônica e artigo publicado nos anais do mesmo, bem como submissão de um artigo na revista *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.

5.1 Perspectivas

Como perspectivas futuras vislumbra-se:

- Possibilidade de adotar outras nanoestruturas de TiO_2 aos diodos orgânicos, principalmente explorar a aplicação dos filmes delaminados por tratamento térmico;
- Realizar testes de fotoluminescência e difração de raio-x com ângulos baixos a fim de calcular o band gap e definir a estrutura cristalina das amostras de dióxido de titânio nanoestruturado desenvolvidas;
- Investigar a implementação e relação do cross-link do PVA com P3HT;
- Melhorias no processo de caracterização dos dispositivos para reduzir interferência de fatores externos;
- Estudo de novos materiais que podem ser utilizados na fabricação de transistores de efeito de campo orgânicos;

REFERÊNCIAS

- [1] SEDRA, A. S., SMITH, K. C., *Microeletrônica*: 4. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2004.
- [2] MARQUES, A. E. B., CRUZ, E. C. A., JÚNIOR, S. C., *Dispositivos Semicondutores: Diodos e Transistores*: 13. ed. São Paulo: Editora Érica, 2012.
- [3] MALVINO, A., BATES, D. J., *Eletrônica Volume 1*: 7 ed. São Paulo: McGraw, 2007.
- [4] REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*: 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [5] DIMITRIJEV, S., *Understanding Semiconductor Devices*: 1 ed. Oxford: Oxford University Pres, 2000.
- [6] JENKINS, T., *A Brief History of... semiconductors*. Physics Education, v. 40, n. 5, p. 430, Fevereiro 2005.
- [7] LAWS, D., *Who invented the diode?*. 2013. Disponível em: <http://www.computerhistory.org/atchm/who-invented-the-diode/>. Acesso em: Agosto de 2018.
- [8] DUPUIS, R., KRAMES, M. R., *History, Development, and Applications of High-Brightness Visible Light-Emitting Diodes*. Journal of Lightwave Technology, v. 26, n. 9, p. 1154 - 1171, Junho 2008.
- [9] SHAW, J. M., SEIDLER, P. F., *Organic Electronics: Introduction*. IBM Journal of Research and Development, v. 45, n. 1, p. 3-9, Janeiro 2001.
- [10] KARIMOV, K.; KHAN, T.; QAZI, I. *Organic Semiconductors Technology and Properties: Multi-functional Sensors*: 1. ed. Saarbrücken: VDM Verlag Dr. Müller Artengesellschaft & Co. KG, 2009.

- [11] RIVERA, R., TEIXEIRA, I., *Perspectivas para Eletrônica Orgânica no Brasil*. BNDES Setorial, v. 40, p. 427 - 480, 2013.
- [12] Organic and Printed Electronics Association (OE-A), *Organic and Printed Electronics: Application, Technologies and Suppliers*. 7ed. 2016.
- [13] FORREST, S. R., THOMPSON, M. E., *Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics*. Chem. Rev., v. 07, n. 4, p. 923–925, 2007.
- [14] KELLEY, T. W.; BAUDE, P. F.; GERLACH, C.; ENDER, D. E.; MUYRES, D.; HASE, M. A.; VOGEL, D. E.; THEISS, S.D., *Recent progress in Organic Electronics: Materials, devices and processes*. Chem. Mater., v. 16, n. 23, p. 4413–4422, 2004.
- [15] MÜLLER, K., *Organic Semiconductor Interfaces with Insulators and Metals*. Zurich: Cuvillier Verlag Göttingen, 2009.
- [16] THOMAZI, F.; DE SOUZA, M. R.; SAUL, C. K.; VIANA, G. A.; MARQUES, F. C.; SILVESTRE, R. G. M.; BREHM, M. A.; MARINO, C. E. B.; BURKARTER, E.; DARTORA, C. A., *Experimental Realization of TiO₂ Nanosponge/Spin-coated P3HT Heterojunction Solar Cells*. Current Nanoscience, v. 10, n. 6, p. 877 - 882, 2014.
- [17] FALEIROS, M. M., *Fotoluminescência Excitada no Ultravioleta em Polímeros Conjugados*. Dissertação (Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [18] DE ALMEIDA, I. S., *Propriedades Físicas de Filmes Finos de Polímeros Conjugados como Meio Ativo de Ganho e Aplicações em Dispositivos Emissores de Luz (OLEDs)*. Dissertação - Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [19] JASTROMBEK, D., *Otimização de Transistores de Efeito de Campo Orgânicos baseados em Ftalocininas Metálicas*. Tese (Programa de Pós Graduação em Física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- [20] THOMAZI, F., *Fabricação e Caracterização de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos Utilizando Dióxido de Titânio Nanoestruturado*. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências das Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

- [21] FURUKAWA, Y., *Electronic Spectra of Conjugated Polymers and Oligomers*. In. NALWA, H. S. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Academic Press, 2001. v. 8, cap. 7, 303-320.
- [22] HÜMMELGEN, I., ROMAN, L. S., LIMA, J. R., *Polímeros Conjugados como camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 3, p. 55-63, 1998.
- [23] : SALZMANN, I.; HEIMEL, G.; OEHZELT, M.; WINKLER, S.; KOCH, N., *Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules*. *Acc. Chem. Res.*, v. 49, n. 3, p. 370–378, 2016.
- [24] SALVATIERRA, R. V., *Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono Obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, Caracterização e Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos*. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [25] NAWAZ, A., *Modification of Charge Transport Properties in Defect-Free Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Field-Effect Transistors*. Tese (Pós-Graduação em Física) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- [26] HOLLIDAY, S.; ASHRAF, R. S.; WADSWORTH, A.; BARAN, D.; YOUSAF, S. A.; NIELSEN, C. B.; TAN, C.; DIMITROV, S. D.; SHANG, Z.; GASPARINI, N.; ALAMOUDI, M.; LAQUAI, F.; BRABEC, C. J.; SALLEO, A.; DURRANT, J. R.; MCCULLOCH, I., *High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor*. *Nature Communications*, v. 7, n. 11585, 2016.
- [27] ESENTURK, O., MELINGER, J. S., HEILWEIL, E. J., *Terahertz mobility measurements on poly-3-hexylthiophene films: Device comparison, molecular weight, and film processing effects*. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n.2, p. 023102, 2008.
- [28] YANG, K.; WANG, Y.; JAIN, A.; SAMULSON, L.; KUMAR, J., *Determination of Electron and Hole Mobility of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) by the Time of Flight Method*. *Journal of Macromolecular Science, Part A - Pure and Applied Chemistry*, v. 44, n. 12, p. 1261-1264, 2013.
- [29] DIXON, A. G.; VISVANATHAN, R.; CLARK, N. A.; STINGELIN, N.; KOPIDAKIS, N.; SHAHEEN, S. E., *Molecular Weight Dependence of Carrier Mobility and*

- Recombination Rate in Neat P3HT Films. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v. 56, p. 31 - 35, 2018.
- [30] LEE, S. W.; KIM, C.; LEE, S.; JEONG, J.; CHOI, J.; LEE, E., *Mobility improvement of P3HT thin film by high-voltage electrostatic field-assisted crystallization*. *Electronic Materials Letters*, v. 9, n. 4, p. 471–476, 2013.
- [31] MAS-TORRENT, M., ROVIRA, C., *Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors*, *Chem. Rev.*, v. 111, n. 8, p. 4833–4856, 2011.
- [32] COOK, S., FURUBE, A., KATOH, R., *Analysis of the excited states of regioregular polythiophene P3HT*, *Energy Environ. Sci.*, v. 1, n. 2, p. 294-299, 2008.
- [33] DANG, M. T.; HIRSCH, L.; WANTZ, G. *P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research*. *Adv. Mater.*, 23, 31, 3591-3602, Julho 2011.
- [34] HAN, S.; ZHUANG, X.; SHI, W.; YANG, X.; LI, L.; YU, J., *Poly(3-hexylthiophene)/polystyrene(P3HT/PS) blends based organic field-effect transistor ammonia gas sensor*, *Sensors and Actuators B*, v. 225, n. 31, p. 10-15, 2016.
- [35] XIE, T.; XIE, G.; YE, Z.; DU, H.; CHEN, Y.; JIANG, Y.; TAI, H., *Thin film transistors gas sensors based on Poly(3-hexylthiophene)/Zinc oxide-nanorods composite film for nitrogen dioxide detection..* In: 2015 IEEE SENSORS, 2015, Busan.
- [36] TESEI, G., PARADOSSI, G., CHIESSI, E., *Poly(vinyl alcohol) Oligomer in Dilute Aqueous Solution: A Comparative Molecular Dynamics Simulation Study*, *J. of Phys. Chem. B*, v. 116, 10008-10019, 2012.
- [37] KULSHRESTHA, N. M., CHATTERJEE, B., GUPTA, P. N., *Characterization and electrical properties of polyvinyl alcohol based polymer electrolyte films doped with ammonium thiocyanate*, *Materials Science and Engineering B*, v. 184, 49-57, 2014.
- [38] KRAFT, T. M.; BERGER, P. R.; LUPO, D., *Printed and Organic Diodes: Devices, Circuits and Applications*, *Flex. Print. Electron*, 2, 033001, 2017.
- [39] LIN, C.; TSAI, C.; LIN, H; CHANG, L.; YEH, Y.; PEI, Z.; PENG, Y.; WU, C., *High-frequency polymer diode rectifiers for flexible wireless power-transmission sheets*, *Organic Electronics*, v. 12, n. 11, p. 1777-1782, 2011.

- [40] KLEEMAN, H.; SCHUMANN, S.; JÖRGES, U.; ELLINGER, F.; LEO, K.; LÜSSEM, B., *Organic pin-diodes approaching ultra-high-frequencies*, *Organic Electronics*, v. 13, n. 6, p. 1114-1120, 2012.
- [41] KEUM, C-M.; LIU, S.; AL-SHADEEDI, A.; KAPHLE, V.; BUNGE, S. D.; LÜSSEM, B., *Charge trapping in doped organic Zener diodes*. *Organic Electronics*, v. 39, 77-84, 2016.
- [42] KLEEMAN, H.; GUTIERREZ, R.; LINDNERT, F.; AVDOSHENKO, S.; MANRIQUE, P. D.; LÜSSEM, B., CUNIBERTI, G.; LEO, K., *Organic Zener Diodes: Tunneling across the Gap in Organic Semiconductor Materials*. *Nano Lett.*, v. 10, n. 12, p. 4929–4934, 2010.
- [43] MISSOUM, I.; OCAK, Y. S.; BENHALILIBA, M.; BENOUIS, C. E.; CHAKER, A., *Microelectronic properties of organic Schottky diodes based on MgPc for solar cell applications*. *Synthetic Metals*, v. 2014, p. 76-81, 2015.
- [44] SINGH, A. K., PRAKASH, R., *Organic Schottky diode based on conducting polymer–nanoclay composite*. *RSC Adv.*, v. 2, n.12, p. 5277-5283, 2012.
- [45] SRIVASTAVA, A., CHAKRABARTI, P., *An organic Schottky diode (OSD) based on a-silicon/polycarbazole contact*. *Synthetic Metals*, v. 207, p. 96-101, 2015.
- [46] RANI, V., YADAV, S., GHOSH, S., *Organic Schottky diode: Characterization of traps*. In: *Solid State Physics, 2015, Uttar Pradesh*. AIP Conference Proceedings, 1665, p. 120023.
- [47] GUTTMAN, J. J., *Polymer-based Tunnel Diodes Fabricated using Ultra-thin, ALD Deposited, Interfacial Films*. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e da Computação) - Graduate School of The Ohio State University, Ohio State University, 2016.
- [48] GUTTMAN, J. J.; CHAMBERS, C. B.; VILLAGRACIA, A. R.; SANTOS, G. N. C.; BERGER, P. R., *Negative differential resistance in polymer tunnel diodes using atomic layer deposited, TiO₂ tunneling barriers at various deposition temperatures*. *Organic Electronics*, v. 47, p. 228-234, 2017.
- [49] YOON, W-J.; CHUNG, S.; BERGER, P. R., *Room-temperature negative differential resistance in polymer tunnel diodes using a thin oxide layer and demonstration of threshold logic*. *Appl. Phys. Lett.*, v. 87, p. 203506, 2005.

- [50] HEINONEN, P., *Fabrication of Organic Tunnel Diodes with ultra-thin TiO₂ Interfacial Layers*. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais) - Engineering Sciences, Tampere University of Technology, 2015.
- [51] SIRRINGAUS, H., *Reliability of Organic Field-Effect Transistors*, *Adv. Mater.*, v. 21, p. 3859-3873 (2009).
- [52] MALACHOWSKI, M., ZMIJA, J., *Organic field-effect transistors*, *Optoelectronics Review*, v. 18, n. 2, p. 121-136 (2010).
- [53] LAMPORT, Z. A.; HANEEF, H. F.; ANAND, S.; WALDRIP, M.; JURCHESCU, O. D., *Tutorial: Organic field-effect transistors: Materials, structure and operation*. *Journal of Applied Physics*, v. 124, p. 071101, 2018.
- [54] DI, C., ZHANG, F., ZHU, D., *Multi-Functional Integration of Organic Field-Effect Transistors (OFETs): Advances and Perspectives*. *Adv. Mater.*, v. 25, p. 313-330, 2013.
- [55] BRAGA, D., HOROWITZ, G., *High-Performance Organic Field-Effect Transistors*. *Adv. Mater.*, v. 21, p. 1473-1486, 2009.
- [56] SIRRINGAUS, H., *Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors*. *Adv. Mater.*, v. 17, p. 2411-2425, 2005.
- [57] MARINO, C. E. B.; DE OLIVEIRA, E. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R., *On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media*, *Corrosion Sci.*, v. 43, n. 8, p. 1465-1476, 2001.
- [58] MARINO, C. E. B.; NASCENTE, P. A. P.; BIAGGIO, S. R.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N., *XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions*, *Thin Solid Films*, v. 468, n. 1-2, p. 109-112, 2004.
- [59] ALEMANY, L. J.; BAÑARES, M. A.; PARDO, E.; MARTÍN-JIMÉNEZ, F.; BLASCO, J. M., *Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System*. *Materials Characterization*, v. 44, n. 3, p. 271-275, 2000.
- [60] SERIKOV, T. M.; IBRAYEV, N. K.; NURAJE, N.; SAVILOV, S. V.; LUNIN, V. V., *Influence of surface properties of the titanium dioxide porous films on the characteristics of solar cells*. *Russ. Chem. Bull.*, v. 66, n. 4, p. 614-621, 2017.

- [61] SZESZ, E. M.; PEREIRA, B. L.; KUROMOTO, N. K.; MARINO, C. E. B.; DE SOUZA, G. B.; SOARES, P., *Electrochemical and morphological analysis on the titanium surface modified by shot blasting and anodic oxidation processes*, Thin Solid Films, v. 528, p. 163-166, 2013.
- [62] REDDY, K. R., HASSAN, M., GOMES, V. G., *Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photovatalysis*. Applied Catalysis A: General, v. 489, p. 1-16, 2015.
- [63] SÖNMEZOĞLU, S., CANKAYA, G., SERIN, N., *Phase Transformation of nanostructured titanium dioxide thin films grown by sol-gel method*, Applied Phys. A, V. 107, n. 1, P. 233-241, 2012.
- [64] AKIN, S., SÖNMEZOĞLU, S., *Nanostructured TiO₂ thin films: synthesis and characterizations*, Mat. tech., v. 27, n. 5, p. 342-349, 2012.
- [65] GEREIN, N. J., FLEISCHAUER, M. D., BRETT, M. J., *Effect of TiO₂ film porosity and thermal processing on TiO₂-P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance*. Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 94, p. 2343-2350, 2010.
- [66] DE SOUZA, G. B.; DE LIMA, G. G.; KUROMOTO, N. K.; SOARES, P.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; MIKOWJKI, A., *Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 4, n. 5, p. 796-806, 2011.
- [67] KIM, D.; LEE, K.; ROY, P.; BIRAJDAR, B. I.; SPIECKER, E.; SCHMUKI, P., *Formation of a Non-Thickness-Limited Titanium Dioxide Mesosponge and its Use in Dye-Sensitized Solar Cells*. Angew. Chem., v. 121, p. 9490-9493, 2009.
- [68] ROY, P., BERGER, S., SCHMUKI, P., *TTiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications*. Angew. Chem., v. 50, n. 13, p. 949-951, 2011.
- [69] LIANG, F.; LUO, L.; TSANG, C.; ZHENG, L., *TiO₂ nanotube-based field effect transistors and their application as humidity sensors*. Materials Research Bulletin, v. 47, p. 54-58, 2012.
- [70] ALBU, S. P.; GHICOV, A.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P., *250 μm long anodic TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering*. Rapid Research Letter, v. 1, n. 2, p. R65-R67, 2006.

- [71] MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; TAVEIRA, L.; ALDABERGEROVA, S.; SCHMUKI, P., *Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes*. *Angew. Chem.*, v. 44, n. 45, p. 7463-7465, 2005.
- [72] MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A., *Transparent Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays via Anodization of Titanium Thin Films*. *Adv. Functional Mater.*, v. 15, n. 8, p. 1291-1296, 2005.
- [73] MACAK, J. M., *TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 11, n. 1-2, p. 3-18, 2007.
- [74] SWANSON, H. E.; MORRIS, M. C.; EVANS, E. H., *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns*, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Monogr. 25 Section 7, p. 188, Setembro (1969).
- [75] Ferry, D. K., Goodnick, S. M., Bird, J., *Transport in Nanostructures*, 659, Cambridge University Press, Cambridge (2009).
- [76] Imry, Y., *Introduction to Mesoscopic Physics*, 256, Oxford University Press, Oxford (2008).
- [77] Ferry, D. K.; AKIS, R.; BIRD, J. P.; PIVIN, D. P.; HOLMBERG, N.; BADRIEH, F.; VASILESKA, D., *Modeling quantum transport in semiconductor nanostructures*, Proceedings. Second International Workshop on Physics and Modeling of Devices Based on Low-Dimensional Structures (Cat. No. 98EX199), 54-61 (1998).