



Arthur Rodrigues Jardim Barreto

**Desenvolvimento e caracterização de Transistores
Orgânicos Emissores de Luz (OLETs) baseados em
moléculas pequenas conjugadas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Marco Cremona

Rio de Janeiro

Maio de 2018



Arthur Rodrigues Jardim Barreto

**Desenvolvimento e caracterização de
Transistores Orgânicos Emissores de Luz (OLETs)
baseados em moléculas pequenas conjugadas**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Tommaso Del Rosso

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Antonio Carlos Oliveira Bruno

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Rubem Luis Sommer

CBPF

Prof. Douglas José Coutinho

UTFPR

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de maio de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Arthur Rodrigues Jardim Barreto

Graduou-se em Física pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ em 2011. Obteve título de Mestre em ciências físicas pela mesma universidade em 2014.

Ficha Catalográfica

Barreto, Arthur Rodrigues Jardim

Desenvolvimento e caracterização de Transistores Orgânicos Emissores de Luz (OLETs) baseados em moléculas pequenas conjugadas / Arthur Rodrigues Jardim Barreto; orientador: Marco Cremona. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2018.

141f.: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2018.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. OLET. 3. OFET 4. Eletrônica Orgânica. 5. Eletroluminescência. 6. Semicondutores Orgânicos. 7. Filmes Finos. 8. Nanotecnologia. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Para minha família.

Agradecimentos

À minha família, pai Jorge, mãe Maria Helena, avó Helena, irmãos Thaís, Thales, Cynthia e minha amada Aryadne, pois são parte de mim, parte do que sou hoje.

Ao professor Marco Cremona pela oportunidade, pela confiança, pelos ensinamentos e pelos conselhos. Obrigado por ter se tornado um amigo antes mesmo de se tornar orientador.

Aos colaboradores do ISMN-BO, Stefano Toffanin, Emilia Benvenuti e Michele Muccini pelos valiosos conhecimentos compartilhados e por me receberem em seu laboratório.

Aos amigos que ganhei durante o doutorado, sem ordem especial: Harold, Pablo, Rafael, Rian, Leonardo, Flávio, Guillermo, Tahir e Quaid, pelos momentos compartilhados, pelas inúmeras conversas, contribuições e ideias. Obrigado a Rafael e a Leila por terem me abrigado e me guiado durante minha estadia na Itália.

Aos professores Omar e Prioli, juntamente com seus respectivos alunos Elton e Felipe, pelas medidas de AFM.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ pelas bolsas de estudo e pelo apoio financeiro. Também à PUC-Rio, pela bolsa de isenção e pela utilização das instalações e laboratórios.

Resumo

Barreto, Arthur Rodrigues Jardim; Cremona, Marco (orientador). **Desenvolvimento e caracterização de Transistores Orgânicos Emissores de Luz (OLETs) baseados em moléculas pequenas conjugadas.** Rio de Janeiro, 2018. 141p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como objetivo fabricar e caracterizar Transistores Orgânicos Emissores de Luz (OLETs, *Organic light-Emitting Transistors*). Os OLETs combinam em um único dispositivo a funcionalidade elétrica de um transistor de efeito de campo orgânico e a capacidade de geração de luz, representando uma nova classe de dispositivos orgânicos com alto potencial de inovação em aplicações, como sistemas ópticos de comunicação, tecnologia de displays avançada, lasers orgânicos, fontes de luz em nanoescala e optoeletrônica orgânica integrada. Portanto, esta tese possui um caráter pioneiro, tanto para grupo de pesquisa quanto para o país, uma vez que ocorre a junção dos conhecimentos e domínio adquiridos sobre OFETs e OLEDs. Efetivamente, este trabalho de doutorado consistiu na fabricação e caracterização sistemática de diversos dispositivos OLET utilizando variadas arquiteturas e diversos materiais, comerciais e não comerciais, como o NT4N, o P13 e uma bicamada de C8-BTBT com TcTa:Ir(ppy)₃. Os dispositivos foram caracterizados através de medidas elétricas e óticas, obtendo-se as curvas características. Também foram determinados seus parâmetros e propriedades de funcionamento, com destaque para as mobilidades de carga e para as eficiências obtidas. Houve também o entendimento e a implementação de um tratamento térmico na camada dielétrica, sendo parte fundamental da fabricação dos dispositivos. Os dispositivos fabricados apresentaram diferentes graus de desempenho, com destaque para a arquitetura bicamada, por apresentar a maior potência luminosa (4μW) e a maior eficiência (0,5%), sendo suficientes para inserir os dispositivos fabricados na categoria de dispositivos orgânicos altamente eficientes. Tal fato demonstra que o domínio da fabricação e da caracterização desta nova classe de dispositivos foi alcançado.

Palavras-chave

OLET; OFET; Eletrônica Orgânica; Eletroluminescência; Semicondutores Orgânicos; Filmes Finos; Nanotecnologia.

Abstract

Barreto, Arthur Rodrigues Jardim; Cremona, Marco (Advisor). **Development and characterization of Organic Light-Emitting Transistors (OLETs) based on conjugated small molecules.** Rio de Janeiro, 2018. 141p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The aim of this work was to achieve the knowledge of the fabrication and the characterization of Organic Light Emitting Transistors, OLETs, considered as one of the innovative technologies nowadays. The OLETs combine in a single device the electrical functionality of an organic field-effect transistor (OFET) and the light-generating capability. They represent a promising new class of organic devices with high potential for innovation in applications such as communication systems, advanced display technology, organic lasers, nanoscale light sources and integrated organic optoelectronics. In some way, this thesis has a pioneer character, both for our research group and for the country, since it combines different knowledge and skills about OFETs and OLEDs to achieve a new device. Actually, this work involved the systematic manufacture and characterization of several OLETs using different architectures employing commercial and non-commercial materials, such NT4N, P13 and a bilayer of C8-BTBT with TcTa:Ir(ppy)₃. The devices were then characterized by electrical and optical measurements. The working parameters and properties were determined as well, highlighting the charge carrier mobilities and efficiencies obtained. The understanding and the implementation of a specific heat treatment in the dielectric layer was a fundamental part of this work for the manufacture of the devices which have different degrees of performance. With emphasis on the bilayer architecture, that presented the highest luminous power (4μW) and efficiency (0,5%), inserting the devices manufactured in the category of highly efficient organic devices. Such fact shows that the fabrication and characterization of this new class of devices has been achieved.

Keywords

OLET; OFET; Organic Electronics; Electroluminescence; Organic Semiconductors; Thin films; Nanotechnology.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivos	28
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	30
2.1 O transporte de cargas em semicondutores orgânicos	31
2.2 Injeção de cargas em SO	34
2.2.1 Filmes Finos	35
2.3 Princípio de funcionamento dos OFETs	36
2.4 Estruturas típicas de OFETs	44
2.5 Recombinação de cargas e emissão luminosa em SO	47
2.5.1 Transferência de energia	49
2.5.2 Transferência de energia tipo Dexter	50
2.5.3 Transferência de energia tipo Förster	51
2.5.4 Fotoluminescência	53
2.5.5 Sistema matriz e dopante	55
2.5.6 Eletroluminescência	56
2.6 Princípio de funcionamento OLEDs	56
2.7 Princípio de funcionamento de OLETs	59
2.7.1 OLETs ambipolares	61
2.7.2 A área de emissão	66
2.7.3 A espessura do canal	67
2.7.4 Potência luminosa e eficiência quântica externa	68
2.7.5 OLETs multicamada	70
2.8 Elementos constituintes de um OLET	74
2.8.1 Camada dielétrica	74
2.8.2 Semicondutores ambipolares emissivos	76
2.8.3 Eletrodos de injeção de carga	78
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	81
3.1 Materiais utilizados	81
3.2 Substrato e eletrodo de porta	84
3.2.1 Limpeza dos substratos	84
3.3 Deposição de filmes finos	85

3.3.1 Deposição por <i>spin-coating</i>	85
3.3.2 Evaporação térmica resistiva	86
3.3.3 Codeposição	88
3.4 Sistema de deposição térmica	88
3.4.1 Encapsulamento	91
3.5 Caracterização dos filmes finos e dos dispositivos	92
3.5.1 Caracterização Morfológica	92
3.5.2 Caracterização espectroscópica (UV-Vis)	93
3.5.3 Fotoluminescência e Eletroluminescência	94
3.5.4 Caracterização elétrica dos dispositivos e potência luminosa	95
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
4.1 Camada dielétrica de PMMA	98
4.1.1 Caracterização morfológica dos filmes de PMMA com AFM	99
4.1.2 Medidas da corrente de fuga nos OLETs	100
4.2 OLET baseado no semicondutor NT4N	102
4.2.1 Absorção e fotoluminescência do filme fino de NT4N	104
4.2.2 Caracterização morfológica dos filmes de NT4N com AFM	104
4.2.3 Caracterização elétrica e óptica do OLET baseado no NT4N	105
4.3 OLET baseado no semicondutor P13	111
4.3.1 Absorção e fotoluminescência do filme fino de P13	113
4.3.2 Caracterização morfológica dos filmes de P13 com AFM	113
4.3.3 Caracterização elétrica e óptica do OLET baseado no P13	114
4.4 OLETs bicamada baseados em C8-BTBT+TcTa:Ir(ppy) ₃	117
4.4.1 Absorção e fotoluminescência do filme fino de C8-BTBT	119
4.4.2 Caracterização morfológica dos filmes de C8-BTBT com AFM	119
4.4.3 Caracterização elétrica e de potência - C8-BTBT+TcTa:Ir(ppy) ₃	121
5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
5.1 Perspectivas e possibilidades	130
5.2 Publicações realizadas durante o doutoramento	131
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

Lista de Figuras

- Figura 1 - Exemplos de possíveis tecnologias alcançáveis através do uso de semicondutores orgânicos. Uma tela e um circuito flexíveis, além de uma tela transparente. 21
- Figura 2 - Diagrama esquemático de uma tela AMOLED, detalhando seus diversos componentes. 22
- Figura 3 - Possível simplificação de um circuito AMOLED através do uso de um OLET para substituir um transistor de acionamento e um OLED. 23
- Figura 4 - Principais parâmetros obtidos em dispositivos OLET ao longo do tempo [8,28,29,37]. 27
- Figura 5 - Ligação entre carbonos hibridizados sp^2 mostrando a formação das ligações tipo σ e tipo π . Também são mostradas as estruturas moleculares do pentaceno (esquerda) e do sexitiofeno (direita). 30
- Figura 6 - Níveis HOMO e LUMO através da distribuição gaussiana dos níveis de energia, mostrando a região de banda proibida (*bandgap*) [39]. 32
- Figura 7 - Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termiônica, onde φ é a altura da barreira de potencial e V é a tensão aplicada. 34
- Figura 8 - Símbolo normalmente utilizado na eletrônica para designar um FET e o sinal da carga acumulada em seu canal. 37
- Figura 9 - Ilustração da estrutura de um OFET [7]. 38
- Figura 10 - a) Estrutura típica de um transistor orgânico de efeito de campo (b) transistor no regime linear, (c) início do regime de saturação (*pinch-off*) e d) regime de saturação [7]. 39
- Figura 11 - Exemplo de curvas características para um transistor com canal tipo-n: (a) curva de saída e (b) curva de transferência no regime de saturação ($V_{DS} > V_{GS} - V_T$), também é indicada a tensão limiar V_T , obtida a partir do ponto onde o ajuste linear de $\sqrt{I_{DS}}$ intercepta o eixo de V_{GS} [7]. 42

- Figura 12 - Exemplo de uma curva *locus* real, também é indicada a tensão limiar V_T , obtida a partir da intercepção entre o ajuste linear de $\sqrt{I_{DS}}$ e o eixo de V_{GS} [7]. 42
- Figura 13 - Seção transversal das quatro principais arquiteturas de OFETs. (a) *Bottom Gate-Top contact*, (b) *Bottom Gate-Bottom contact*, (c) *Top Gate-Top contact* e (d) *Top Gate-Bottom contact* [7]. 45
- Figura 14 - Resistência de acesso em um OFET TC-BG representada por setas indicando a injeção e extração de carga através do filme semiconductor [7]. 46
- Figura 15 - Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos e seus alcances típicos [55]. 48
- Figura 16 - Ilustração da integral de superposição entre o espectro de emissão da molécula doadora e de absorção da molécula receptora [59]. 50
- Figura 17 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Dexter [61]. 51
- Figura 18 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster [64]. 52
- Figura 19 - Diagrama esquemático da lei de conservação de Wigner para transferência de energia tipo Förster [61]. 52
- Figura 20 - Diagrama de Jablonski apresentando as transições eletrônicas possíveis quando uma molécula absorve energia [65]. 54
- Figura 21 - Esquema dos processos eletrônicos entre uma matriz (b) e um dopante (a) em que as moléculas dopantes podem emitir luz através dos estados singleto e tripleto [7]. 56
- Figura 22 - Estrutura de um OLED com mais de uma camada. 57
- Figura 23 - Ilustração de um OLED multicamada com a descrição das funções de cada camada [7]. 57
- Figura 24 - Princípio de funcionamento de um OLED [7]. 58
- Figura 25 - (a) Imagem do primeiro OLET operacional baseado em tetraceno através de um microscópio óptico. (b) Esquema da arquitetura do dispositivo com a representação do possível mecanismo de emissão de luz [8]. 60

- Figura 26 - Ilustração dos dois canais de acumulação separados que se encontram dentro do canal do OLET, onde os portadores de carga se recombinam. 62
- Figura 27 - (a) Ilustração dos potenciais aplicados na fonte, no dreno e na porta em um OLET. (b) Potencial dentro do canal em um OLET no regime ambipolar com dois canais separados que se encontram dentro do canal do transistor, onde os portadores de carga se recombinam (*inset*). (c) Exemplo de curva de transferência para um transistor ambipolar com mobilidades e tensões limiares ligeiramente diferentes para elétrons e buracos em um gráfico semilog para tensões de porta positivas e diferentes tensões positivas de fonte e dreno. (d) Exemplo de curva de saída ambipolar para o mesmo transistor para V_{GS} e V_{DS} positivos (primeiro quadrante) e negativos (terceiro quadrante), respectivamente [7]. 64
- Figura 28 - Modelo de um OFET como um circuito equivalente de capacitores e resistores [74]. 64
- Figura 29 - Deslocamento da zona de recombinação em função das tensões aplicadas [79]. 66
- Figura 30 - A corrente I_{DS} em uma curva de transferência e a potência luminosa correspondente em função de V_{GS} [79]. 69
- Figura 31 - Acima, esquema de um dispositivo OLET baseado em uma bicamada, ilustrando o transporte dos portadores de carga em diferentes interfaces do dispositivo. Abaixo, diagrama de energia da camada de transporte de buracos e de elétrons. E_F representa o nível de Fermi dos eletrodos de dreno e fonte (o mesmo material é usado para ambos). As camadas podem ser invertidas para maximizar o desempenho do dispositivo. Adaptado de [29]. 72
- Figura 32 - Representação esquemática de um dispositivo OLET tricamada e das regiões de acumulação de carga e recombinação [29]. As camadas transportadoras podem ser invertidas caso seja necessário para maximizar o desempenho do dispositivo. Também mostra o diagrama de níveis de energia ideais para uma estrutura tricamada. Perceba que os níveis favorecem a acumulação de cargas em seus respectivos transportadores e também favorecem a recombinação na camada emissora. 73
- Figura 33 - Esquema exemplificando como o regime *locus* pode dar origem a um mecanismo semelhante a um OLED próximo ao dreno. O canal de acumulação pode ser interpretado como um eletrodo. Para o caso ilustrado na figura, o canal “injeta” buracos (cátodo) e o dreno injeta elétrons (ânodo). 74

- Figura 34 - A molécula de F8BT é um exemplo de um copolímero, onde o grupo F8 seria responsável pela condução de buracos enquanto o grupo BT seria responsável pela condução de elétrons [104]. 77
- Figura 35 - Substrato utilizado na fabricação dos dispositivos, valores em milímetros. Padrão de ITO com 150nm de espessura e resistividade de $15\Omega/\square$. 84
- Figura 36 - Esquema de deposição por *spin-coating*. 85
- Figura 37 - Máscara comercial utilizada provisoriamente [114]. (a) Esquema de montagem, (b) substrato individual em detalhes e (c) imagem feita por microscopia ótica de um canal depositado. Esta máscara possui vários tamanhos de canal no mesmo substrato (30,40,50,60,80 μ m), todos com largura de canal $W=1$ mm. 87
- Figura 38 - Máscara interdigitada. (a) Ilustração do substrato, (b) área do canal interdigitado em detalhe e (c) imagem feita por microscopia ótica de um canal depositado. A máscara inteira tem capacidade para 12 substratos, assim como a versão comercial. O comprimento do canal é de 70 μ m e a largura é de 83mm. 87
- Figura 39 - a) *glovebox* e b) diferentes partes no interior da câmara de deposição. 89
- Figura 40 - Ilustração representativa de um dispositivo encapsulado. 91
- Figura 41 - Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_0 do *bandgap*. 93
- Figura 42 - Espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40. 94
- Figura 43 - Configuração experimental inicial para a obtenção das curvas de saída, de transferência e *locus*. 95
- Figura 44 - Acima, o novo *setup* experimental para a caracterização de OLETs nas dependências do LOEM. O sistema é composto por uma *probe station* EPS150X ligada a um analisador de semicondutores Keysight B2912A. Embaixo, detalhe das pontas de prova sendo usadas em uma medida elétrica. 96
- Figura 45 - Rampa teórica para o tratamento térmico do PMMA. 98
- Figura 46 - Imagem de AFM dos filmes de PMMA antes e após o tratamento térmico descrito anteriormente, ambas com escala de 1 μ m. Pode-se ver diversos pontos na imagem antes do tratamento (esquerda). A rugosidade quadrática média dos filmes é de 1,9nm. Os picos vistos anteriormente não estão mais presentes após o

tratamento (direita) e a rugosidade quadrática média dos filmes diminuiu para 0,2 nm.	99
Figura 47 - Estrutura química do dielétrico PMMA (esquerda) e ilustração do capacitor fabricado para ITO/PMMA(450nm)/Al(100nm) (direita).	100
Figura 48 - Densidade de corrente em função da tensão de capacitores tratados e não tratados.	101
Figura 49 - Estrutura química do semiconductor ambipolar NT4N (esquerda) e ilustração representativa do OLET fabricado: ITO/PMMA(450nm)/NT4N(80nm)/Au(70nm) em configuração BG-TC (direita).	103
Figura 50 - Diagrama de bandas de energia entre os eletrodos e o NT4N. Apesar de existir uma barreira de injeção considerável, a injeção de elétrons foi mais eficiente que a de buracos, assim como relatado por trabalhos anteriores [102,108].	103
Figura 51 - a) Esquema da máscara de contatos utilizada, b) detalhe da máscara para um único substrato com diferentes comprimentos de canal (30, 40, 50, 60 e 80 μ m) e c) imagem de um canal depositado, obtida por microscopia ótica.	103
Figura 52 - Absorção e fotoluminescência do filme fino fabricado de NT4N. Pode-se afirmar que o material não sofreu degradação durante a deposição, pois as curvas concordam com a literatura [102].	104
Figura 53 - Imagem de AFM mostrando o crescimento do NT4N sobre o PMMA. Apesar de formar grandes agregados, devido a interações entre suas moléculas, e ser extremamente rugoso (38nm), a morfologia está em acordo com o esperado [119].	105
Figura 54 - Imagem de AFM mostrando o crescimento dos contatos de Au sobre NT4N. Percebe-se que o filme de Au tende a seguir a morfologia do NT4N previamente depositado.	105
Figura 55 - Curva de transferência no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de NT4N.	106
Figura 56 - Forma esperada para a curva de transferência de um OLET ambipolar polarizado com tensões próprias para formar um canal tipo-n.	106
Figura 57 - Curva de saída no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de NT4N.	107
Figura 58 - Forma esperada para a curva de saída de um OLET ambipolar polarizado com tensões próprias para formar um canal tipo-n.	107

Figura 59 - Curva <i>locus</i> no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de NT4N.	108
Figura 60 - Curva de potência em função da tensão com o dispositivo baseado no NT4N sendo operado em modo <i>locus</i> (regime de acumulação de elétrons).	108
Figura 61 - Curva de transferência no regime de acumulação de buracos para o transistor monocamada de NT4N.	109
Figura 62 - Curva de saída no regime de acumulação de buracos para o transistor monocamada de NT4N.	109
Figura 63 - Estrutura química do semiconductor P13 (esquerda) e ilustração do OLET fabricado: ITO/PMMA(450nm)/P13(30nm)/Au(70nm) (direita).	111
Figura 64 - Diagrama de bandas de energia entre os eletrodos e o P13. Neste caso a barreira para a injeção de elétrons é maior do que a barreira de injeção de buracos. Este fato é favorável, pois torna a injeção de buracos mais fácil.	112
Figura 65 - Máscara interdigitada. (a) Ilustração do substrato (b) área do canal interdigitado em detalhe e (c) imagem feita por microscopia ótica de um canal depositado. O canal possui L=70 μ m e W=83mm.	112
Figura 66 - Absorção e fotoluminescência normalizadas de um filme fino de P13 fabricado.	113
Figura 67 - Imagem de AFM mostrando o crescimento do P13 sobre o PMMA (esquerda) e a imagem de AFM mostrando o crescimento dos contatos de Au sobre P13 (direita).	114
Figura 68 - Curvas de transferência no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de P13.	114
Figura 69 - Curva de saída no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de P13.	115
Figura 70 - Curva <i>locus</i> no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de P13.	116
Figura 71 - Curva de potência em função da tensão com o dispositivo sendo operado em modo <i>locus</i> .	116
Figura 72 - Estrutura química do semiconductor C8-BTBT (esquerda) e ilustração do OFET fabricado: ITO/PMMA(450nm)/C8-BTBT(34nm)/Ag(70nm) (direita).	118

Figura 73 - Diagrama de bandas de energia entre os eletrodos de Ag e o C8-BTBT.	118
Figura 74 - Absorção e fotoluminescência normalizadas de um filme fino de C8-BTBT fabricado. Pode-se afirmar que o material não sofreu degradação durante a deposição, pois as curvas concordam com a literatura existente sobre o material [121].	119
Figura 75 - AFM mostrando a morfologia de crescimento do C8-BTBT nos filmes finos fabricados, que apresenta uma boa concordância com a morfologia típica apresentada pelo material [122]. A rugosidade quadrática média encontrada pelo <i>software</i> foi de 3,4nm, também em concordância com a literatura.	120
Figura 76 - Estruturas químicas do TcTa e do Ir(ppy) ₃ , respectivamente (esquerda) e ilustração do OLET fabricado ITO/PMMA(450nm)/TcTa:Ir(ppy) ₃ (60nm, 7%)/Ag(70nm) (direita).	122
Figura 77 - Diagrama de bandas de energia para o OLET bicamada.	122
Figura 78 - Curva de transferência no regime de acumulação de buracos para o OLET bicamada.	123
Figura 79 - Curva de saída no regime de acumulação de buracos para o OLET bicamada.	123
Figura 80 - Curva <i>locus</i> no regime de acumulação de buracos para o transistor bicamada.	124
Figura 81 - Potência medida no OLET bicamada. Nota-se a grande melhora em relação aos dispositivos monocamada.	124
Figura 82: - Comparação entre a fotoluminescência do Ir(ppy) ₃ e a eletroluminescência do dispositivo bicamada fabricado.	126
Figura 83 - Fotos da área ativa do dispositivo OLET tiradas em modo <i>locus</i> , com tensões entre -70 e -100V.	127
Figura 84 - Principais parâmetros obtidos em dispositivos OLET ao longo do tempo [8,28,29,37].	128

Lista de tabelas

Tabela 1 - Materiais orgânicos utilizados no desenvolvimento desta tese.	82
Tabela 2 - Níveis energéticos dos materiais semicondutores utilizados nesta tese.	83
Tabela 3 - Resumo comparativo entre o PMMA tratado e o não tratado.	101
Tabela 4 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura. *Na referência não são reportados valores de eficiência nas condições <i>locus</i> , o valor de eficiência mostrado aqui foi obtido diretamente em colaboração com os autores.	110
Tabela 5 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura para o P13.	117
Tabela 6 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura para o C8-BTBT.	120
Tabela 7 - Dados obtidos para o OLET bicamada no regime <i>locus</i> .	125

1 Introdução

O grande avanço alcançado nos últimos anos pela ciência de materiais orgânicos levou ao desenvolvimento da eletrônica orgânica, possibilitando a fabricação de dispositivos, tais como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, *Organic Light-Emitting Diode*) [1], células solares [2], transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs, *Organic Field-Effect Transistor*) [3], dentre outros. O interesse na eletrônica orgânica decorre da possibilidade de produção de dispositivos de baixo custo, em grandes áreas, leves, flexíveis e até mesmo impressos, capazes de integrar funcionalidades atualmente realizadas por componentes semicondutores convencionais [4]. Outra propriedade atraente de materiais orgânicos é que eles podem ser depositados em praticamente quaisquer substratos, incluindo os já estabelecidos, silício, vidro e plástico.

Atualmente, existem alguns centros de pesquisa no Brasil voltados para o estudo de materiais. Dentre eles, poucos se dedicam ao estudo de materiais semicondutores orgânicos e menos ainda são voltados ao desenvolvimento de dispositivos propriamente ditos [5].

Nas últimas décadas, o grupo do Laboratório de Optoeletrônica Molecular no Departamento de Física da PUC-Rio (LOEM) tem contribuído para o desenvolvimento dessa área de pesquisa científica, não apenas em OLEDs, substratos flexíveis e sensores orgânicos, mas também com pesquisa em uma área muito recente chamada spintrônica orgânica (OS) [6]. Sendo assim, a atuação do grupo LOEM o coloca em uma posição de referência no cenário nacional e internacional da eletrônica orgânica.

Esta tese se trata de um trabalho pioneiro, tanto para grupo quanto para o país, onde ocorre a junção dos conhecimentos e domínio adquiridos sobre OFETs e OLEDs.

Esta junção é possível graças a um dos fatores mais interessantes dos semicondutores orgânicos, que é o fato de sua estrutura química poder ser adaptada para aperfeiçoar funções específicas e/ou incluir múltiplas funcionalidades em uma mesma molécula, bastando sintetizar uma estrutura molecular apropriada para acomodá-las [7]. Por exemplo, pode-se juntar uma boa mobilidade de carga com propriedades luminescentes. Esta junção permite a fabricação de produtos e/ou dispositivos orgânicos multifuncionais com estrutura mais simples e, a princípio, com um único material ativo.

Os dispositivos tratados nesta tese são um exemplo, pois são os transistores orgânicos emissores de luz (OLETs, *Organic Light-Emitting Transistors*) que unem em um só dispositivo as propriedades elétricas de um OFET com a emissão de luz atualmente atribuída a OLEDs. Devido a sua recente descoberta, em 2003 [8], os OLETs, apesar de extremamente promissores, têm recebido pouca atenção da comunidade científica, principalmente devido a seus grandes desafios. Para se ter certa perspectiva, uma busca geral pelo termo “organic light-emitting transistors” no portal de periódicos da CAPES, atualmente (maio de 2018), resulta em pouco mais de 200 correspondências, enquanto que para o termo “organic light-emitting diodes” retorna mais de 22,5mil correspondências no mesmo período de tempo. Portanto, demonstrar a capacidade de fabricação e o domínio sobre essa nova tecnologia põe o LOEM e o Brasil em posição de pioneirismo tecnológico e científico.

Historicamente, os materiais orgânicos podem ser divididos em duas grandes categorias de acordo com o tamanho de suas estruturas moleculares: polímeros, que são macromoléculas formadas por monômeros, e moléculas pequenas (oligômeros) [9]. Duas das principais características dos semicondutores orgânicos (SO) são suas cadeias conjugadas (ligações simples e duplas alternadas) e o fato de não terem estrutura cristalina, sendo esta amorfa. Tais propriedades foram encontradas primeiro nos polímeros conjugados [10], mais especificamente no trans-poliacetileno dopado com iodo. Esta descoberta rendeu o prêmio Nobel a

Heeger, McDiarmid e Shirakawa, em 2000. Mais tarde, em 1989, foi demonstrada a possibilidade de fabricar transistores orgânicos usando a molécula pequena conjugada sexitiofeno [11], sendo este o primeiro trabalho unindo moléculas pequenas conjugadas e OFETs.

Já foi mostrado que diversos dispositivos passivos, como resistores [12], capacitores [13] e diodos [14] podem ser construídos a partir de semicondutores orgânicos, bem como transistores de efeito de campo [15], um elemento fundamental para implementação de circuitos eletrônicos. Estes podem ser integrados a quaisquer das inúmeras aplicações eletrônicas, atuando para diversos fins, como portas lógicas, circuitos digitais, sensores, processadores e memórias [16,17].

Portanto, a pesquisa em OFETs tem grande importância e pode oferecer a solução para o desenvolvimento de produtos eletrônicos com as mesmas propriedades citadas acima, como celulares ou painéis flexíveis [18,19]. Além da possibilidade de serem mais seguros e confortáveis, já que, por serem flexíveis, ofereceriam maior ergonomia. Somado a isso, se tem uma maior compatibilidade destes semicondutores com biomoléculas e células vivas [20,21], atraindo a atenção de áreas multidisciplinares, como a área de biossensores que se integra com a biomédica e a cibernética avançada [22]. Por outro lado, para alcançar sistemas optoeletrônicos altamente integrados, é preciso combinar diversas funcionalidades, por exemplo, é necessária a combinação de OLEDs e OFETs para o desenvolvimento da tecnologia de telas totalmente orgânicas de matriz ativa.

No contexto da tecnologia atual de telas pode-se ver que nas últimas duas décadas muitos esforços na ciência e na engenharia foram dedicados ao seu desenvolvimento e, atualmente, têm-se muitos desses produtos disponíveis no mercado, como TVs e *Smartphones*. Nos últimos anos também vimos muitos protótipos de produtos para telas flexíveis coloridas, tanto para aplicações em telas de grande área quanto para telas de dispositivos móveis. Outra área em expansão nesse quesito é o de telas transparentes, que serviriam a múltiplas aplicações na indústria automobilística e em equipamentos médicos.

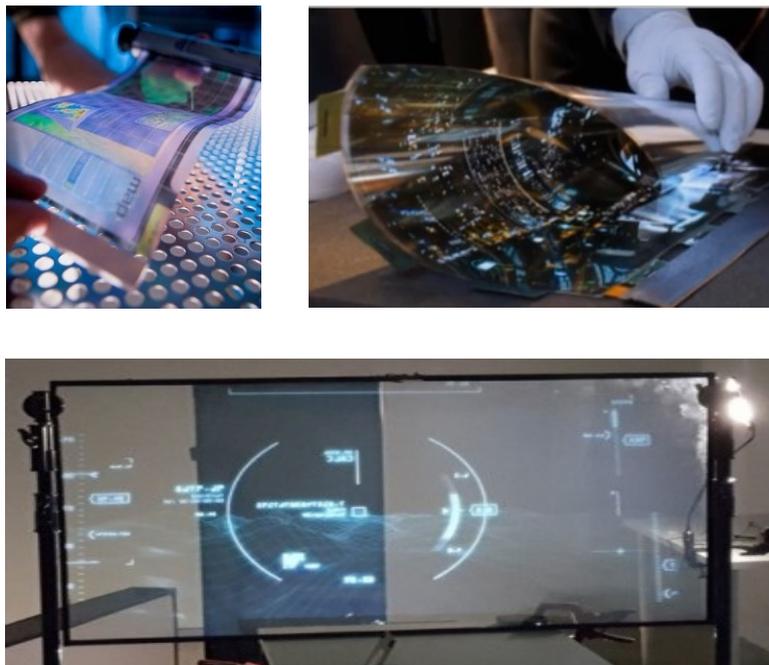


Figura 1 - Exemplos de possíveis tecnologias alcançáveis através do uso de semicondutores orgânicos. Uma tela e um circuito flexíveis, além de uma tela transparente.

Um dos grandes desafios envolvidos na fabricação dessas telas é a manufatura de *pixels* de matriz ativa. A integração com circuitos de transistores necessários para controlar cada *pixel* de cor é crucial. Esses circuitos são comumente referidos como *backplane* e são usados em todas as tecnologias de exibição de matriz ativa existentes atualmente. O *backplane* consiste de um ou mais transistores de filmes finos para controlar cada cor de cada *pixel* da tela. O material padrão utilizado em *backplanes* é o silício amorfo, que dominou a tecnologia de telas por muito tempo, especialmente em telas baseadas em LCD. Contudo, o silício amorfo tem limitações, como a baixa mobilidade de portadoras de carga, de aproximadamente $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Tal mobilidade é suficiente para monitores de baixa resolução, onde não é necessária alta taxa de atualização, mas para telas de matriz ativa o uso de silício amorfo não é suficiente, sendo substituído por outras tecnologias (*low-temperature polysilicon*).

Algumas das telas encontradas atualmente são do tipo Matriz Ativa de Diodo Orgânico Emissor de Luz (AMOLED, *Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode*), que ao contrário da tela LCD, não exigem luz de fundo e usam apenas OLEDs (Figura 2). Sua estrutura possui um *backplane* que ainda é

construído a partir de componentes inorgânicos devido às altas mobilidades e responsabilidades desses materiais, principalmente quando comparados com os materiais orgânicos.

O *backplane* consiste de linhas de varredura e linhas de dados formando uma matriz de *pixels*. Esta matriz permite endereçar qualquer *pixel* em particular. Cada célula da matriz consiste de circuitos de controle que, por sua vez, são formadas de transistores (entre um e seis) e alguns capacitores. Este circuito de controle recebe informação tanto das linhas de varredura quanto das linhas de dados e gera um sinal de saída em forma de corrente para o OLED. Um parâmetro importante para a qualidade da tela é a chamada razão de abertura, ou fator de preenchimento, que se refere à proporção da área emissora de luz em relação à área total de cada célula de *pixel*.

Se a linha de varredura for ligada ao mesmo tempo em que se tem certa tensão na linha de dados, o circuito do capacitor é fechado e este, por sua vez, fornece tensão ao transistor de acionamento que usa a linha de alimentação para ligar o OLED. Portanto, a possibilidade de combinar diferentes funcionalidades em único dispositivo seria de grande relevância para o futuro desenvolvimento da eletrônica orgânica em componentes e circuitos (Figura 3, direita). Conseqüentemente, é fundamental combinar em um único dispositivo as capacidades elétricas de um transistor de efeito de campo com a emissão de luz de um OLED.

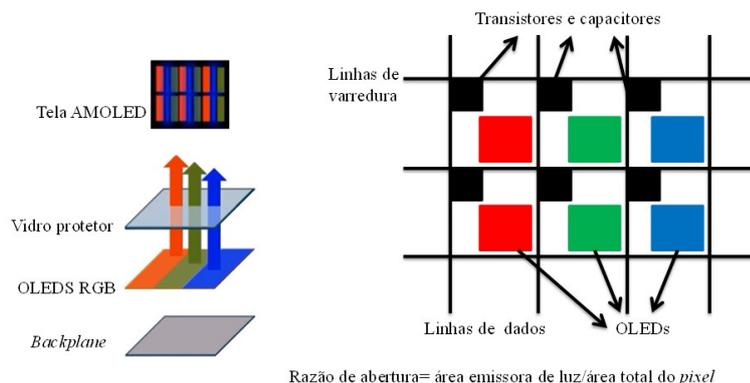


Figura 2 - Diagrama esquemático de uma tela AMOLED, detalhando seus diversos componentes.

A figura a seguir (esquerda) mostra um exemplo de circuito de controle típico, com dois transistores e um capacitor para controlar o OLED.

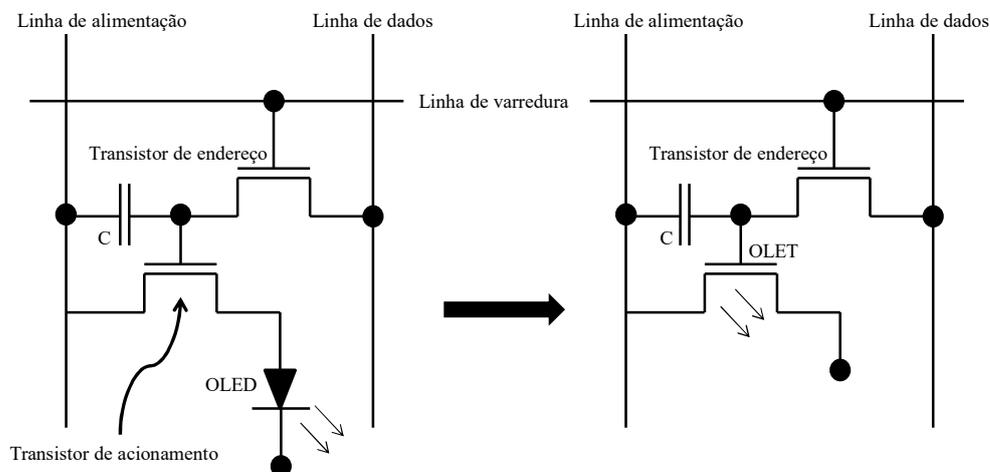


Figura 3 - Possível simplificação de um circuito AMOLED através do uso de um OLET para substituir um transistor de acionamento e um OLED.

Os OLETs, de desenvolvimento relativamente recente [23], são dispositivos capazes de combinar ambas as funcionalidades, tanto a funcionalidade elétrica de um transistor de efeito de campo quanto a capacidade de geração de luz em um único dispositivo, podendo substituir a parte inferior do circuito (transistor de acionamento e OLED) com apenas um dispositivo multifuncional. Isso tornaria a construção mais fácil e diminuiria custos removendo algumas etapas atuais de fabricação, além de também permitir o uso de materiais flexíveis e elásticos para ambos os circuitos de controle e de emissão de luz.

Numerosos materiais, bem como diferentes arquiteturas, foram usados a fim de obter a emissão de luz em transistores.

Arquiteturas verticais foram testadas [24], os OSITs (*Organic Static Induction Transistors*) são muito parecidos com a estrutura de um OLED, com a diferença de ter um terceiro eletrodo (porta) entre suas duas outras placas, tornando seu funcionamento muito parecido com o das obsoletas válvulas termiônicas. Desta forma, o dispositivo é basicamente um OLED que pode ser controlado através de um terceiro eletrodo. Esses dispositivos apresentam problemas com a modulação de corrente, pois possuem a desvantagem de serem extremamente dependentes da qualidade da deposição e das dimensões do terceiro

eletrodo. Além de não apresentar as vantagens de uma arquitetura horizontal, como a estrutura OFET.

Também em uma arquitetura parecida com a de OLEDs, mas já sendo caracterizado como um transistor de efeito de campo, foram utilizados nanotubos de carbono formando uma rede com intuito de aumentar a mobilidade de cargas no semicondutor orgânico [25]. Mobilidades comparáveis a do silício amorfo foram alcançadas, juntamente com baixas tensões de operação para dispositivos com emissão para as três cores primárias. Contudo, apresentam altas correntes de fuga e emissão mesmo com tensões de porta nulas.

Ainda com intenção de aumentar a mobilidade dos materiais orgânicos, desta vez através da manipulação de sua morfologia, foram construídos OLETs utilizando nanofibras orgânicas como camada ativa [26]. A emissão foi obtida através de uma polarização alternada no eletrodo de porta que auxilia a injeção de cargas devido à rápida alteração nos campos envolvidos. Foram obtidas regiões de emissão de $\sim 2\mu$ para tensões de operação menores do que as apresentadas em um dispositivo construído a partir de filmes finos dos mesmos materiais, porém foi observada uma alta dependência com a organização e distribuição das nanofibras, tornando sua fabricação extremamente custosa.

Dois transistores unipolares foram construídos com apenas uma camada de moléculas pequenas, uma para canal tipo-p e outra para canal tipo-n [27] encaixando-se na categoria de transistores orgânicos de alta eficiência, ou seja, atingindo mobilidades $> 10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$ e razões ON/OFF $> 10^4$. A emissão do dispositivo tipo-n atingiu valores maiores que 100nW. Neste trabalho ainda foi mostrada a integração de uma fibra de seda como alternativa para o dielétrico de porta.

O regime ambipolar foi alcançado em transistores monocamada [28] apresentando agora a possibilidade de controle da zona de recombinação. O comportamento característico de transistores foi observado para ambas as polarizações do eletrodo de porta, demonstrando a formação de um canal tipo-n e tipo-p em um mesmo material. Também foi apresentada uma parametrização para

a posição da zona de recombinação dentro do canal dependente das tensões aplicadas.

Transistores ambipolares multicamada também foram fabricados [29] obtendo alto desempenho e estabelecendo o atual recorde de eficiência em OLETs (5%), sendo mais eficiente que um OLED otimizado fabricado com os mesmos materiais e mais de 10x mais eficientes que qualquer outro OLET reportado até o momento da publicação. Sua alta eficiência foi atribuída ao afastamento da região de recombinação tanto dos eletrodos quanto das regiões de acumulação de cargas. Tal sucesso só foi possível graças à extrema compatibilidade entre os níveis energéticos dos materiais e o equilíbrio entre suas mobilidades. Essas condições são extremamente difíceis de serem atendidas, mesmo com materiais sintetizados especificamente para este fim.

Foram fabricados OLET dotados de um eletrodo de porta dividido [30] a fim de superar a restrição de desigualdade na mobilidade do material e simultaneamente melhorar o brilho e eficiência quântica externa do dispositivo. Com base nas tensões operacionais, isto é, as polaridades nos dois lados da porta, o OFET pode ser operado como um transistor unipolar, um transistor ambipolar ou um diodo. Por conta do controle independente da injeção nos dois eletrodos de porta distintos, o transporte das cargas pode ser melhorado ou desligado. Usando o OLET de porta dividida é possível sintonizar a zona de recombinação no centro do canal do transistor, aumentando a eficiência do dispositivo, apesar de dificultar muito os processos de fabricação.

O contraste entre eletrodos dreno e fonte metálicos e feitos de óxidos foi estudado em [31]. O valor máximo de eficiência relativamente elevado de 1% é alcançado independentemente do local de recombinação no OLET com ITO. Em contraste, a eficiência do OLET com Ag diminui quando a emissão ocorre perto dos eletrodos. A eficiência máxima do dispositivo com Ag é obtida quando a emissão está localizada no meio do canal. Verifica-se, portanto, que a supressão de éxcitons pela proximidade com eletrodos de Ag influencia significativamente a eficiência dos dispositivos.

A área de emissão também foi estudada em relação aos eletrodos dreno e fonte [32]. Utilizando eletrodos multicamada de Cs_2CO_3 e Ag foi possível definir uma região emissora de luz adequada para design de pixel de exibição, sendo um passo importante no caminho para a integração de OLETs em aplicações de *displays*.

Eletrodos de porta livres de ITO foram testados com sucesso [33]. A camada de ITO padrão foi substituída por um filme feito de poucas camadas de grafeno, mostrando que características elétricas comparáveis podem ser obtidas juntamente com uma melhoria clara na geração de eletroluminescência, permitindo uma substituição completa filmes condutores transparentes atuais superando a limitação de fragilidade inerente ao ITO e permitindo uma eletrônica orgânica flexível.

OLETs com emissão planar [34] baseados em dois tipos de polímeros tipo fluoreno, um como camada emissiva e o outro como camada de bloqueio de elétrons foram investigados. Uma emissão no amarelo/verde em forma de linha ocorre perto do eletrodo de injeção de buracos. Quando o transporte de buracos é dominante na camada superior, que atua como uma camada de bloqueio de elétrons, e os elétrons são injetados na camada inferior e um padrão planar de emissão de luz é obtido.

A polarização em corrente alternada foi estudada além de seu uso em nanofibras [35,36]. A eletroluminescência dos materiais é muito semelhante aos espectros de fotoluminescência mostrando que a emissão de luz é causada pelas mesmas transições eletrônicas. A intensidade da emissão de eletroluminescência aumenta com o aumento da frequência da tensão da porta AC, e não é linearmente dependente da amplitude da tensão da porta. Além disso, a emissão de luz em ambos os lados do canal de transporte de carga foi revelada por um microscópio ótico. Um modelo simples envolvendo injeção sequencial de ambos os tipos de portadores do eletrodo para o material orgânico também foi desenvolvido.

Recentemente ocorreu a investigação das propriedades optoeletrônicas de um transistor orgânico emissor de luz vermelha usando um polímero de alta constante dielétrica (k) como dielétrico de porta [37]. A introdução do polímero

com alto k reduz fortemente as tensões de limiares e aprimora a eficiência dos dispositivos. Além disso, o uso de um polímero com alto k como dielétrico de porta permite que os OLETs sejam explorados no mercado de telas, já que pode ser acionada pela eletrônica comercialmente disponível. O dispositivo OLET com alto k apresentou uma eficiência mais alta e tensões de operação 4 vezes menores que os dispositivos com dielétrico padrão PMMA, com uma potência luminosa comparável.

Tamanho esforço para aprimorar a tecnologia OLET é motivado pelo fato dos OLETs representarem não só os primeiros passos para a nova geração de telas, mas também por terem aplicações em sistemas ópticos de comunicação, em fontes de luz em nanoescala e lasers orgânicos eletricamente bombeados. Além disso, a amplificação elétrica intrínseca dos dispositivos de efeito de campo torna os OLETs particularmente adequados para detecções altamente eficientes. O princípio de sensoriamento pode ser construído medindo-se a emissão/corrente alterada pela interação do analito com o material ativo do dispositivo [7]. Todos esses fatores combinados demonstram a importância do estudo do OLETs para o desenvolvimento científico e tecnológico, tanto nacional quanto internacionalmente.

Abaixo é mostrada uma figura com os principais marcos na evolução OLET.

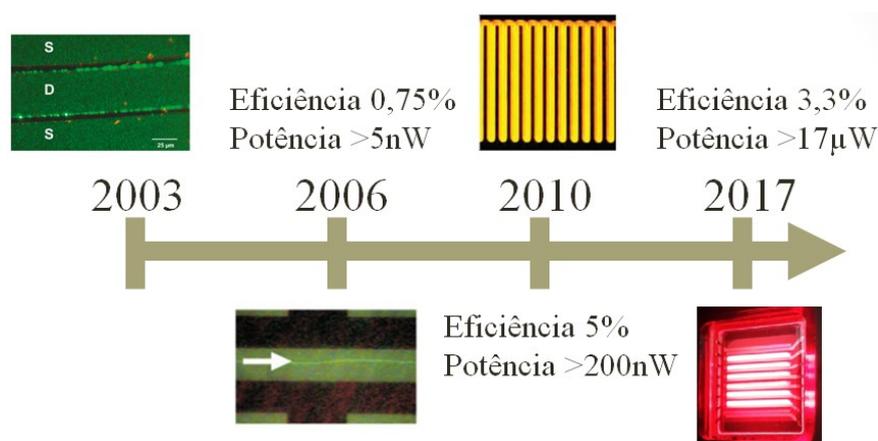


Figura 4 - Principais parâmetros obtidos em dispositivos OLET ao longo do tempo [8,28,29,37].

1.1 Objetivos

Como apresentado acima, o domínio desta nova classe de dispositivos é de grande importância estratégica no cenário nacional e internacional. Contudo, ainda é pequeno o número de trabalhos explorando o potencial de tal arquitetura.

O principal objetivo desta tese foi obter o domínio da fabricação e da caracterização de dispositivos OLET, passando pelo estudo de materiais já estabelecidos na literatura a fim de estabelecer um parâmetro de comparação entre os dispositivos fabricados e os reportados na literatura e, além disso, utilizar uma arquitetura ainda pouco explorada a fim de se obter dispositivos que apresentem alta performance.

De fato, estas foram as justificativas da escolha deste trabalho de doutoramento.

O presente trabalho foi dividido em 6 capítulos:

No capítulo 1 é abordada brevemente a tecnologia de telas e dispositivos orgânicos. Primeiramente é apresentada uma pequena discussão sobre as propriedades dos semicondutores orgânicos e suas vantagens, com um breve resumo de sua história e estado da arte. Também são apresentados alguns conceitos sobre a fabricação e o funcionamento de telas de matriz ativa, bem como as grandes vantagens alcançadas ao se introduzir a arquitetura OLET em sua estrutura.

O capítulo 2 contém uma discussão sobre a injeção, o transporte, a recombinação e a emissão de luz em semicondutores orgânicos. Também apresenta detalhadamente o princípio de funcionamentos dos OFETs e dos OLETs. De fato, excluindo-se artigos em revistas científicas, existe pouca literatura disponível sobre OLETs. Uma das poucas exceções é o intitulado *ORGANIC LIGHT-EMITTING TRANSISTORS, Towards the Next Generation Display Technology* de autoria de Michele Muccini e Stefano Toffanin [7]. Este capítulo foi fortemente influenciado por este livro e o mesmo é ostensivamente citado.

No capítulo 3 são apresentados os materiais, equipamentos e técnicas utilizadas para a deposição de filmes finos orgânicos e para a fabricação de OLETs. Além da montagem experimental utilizada para a caracterização dos mesmos.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados para os dispositivos fabricados no decorrer do doutorado.

Por fim, o capítulo 5 mostra os aspectos relevantes alcançado nesta tese e as conclusões e, no capítulo 6, têm-se as referências bibliográficas utilizadas.

2 Fundamentos teóricos

A condução elétrica em semicondutores orgânicos é atribuída às suas cadeias conjugadas (ligações simples e duplas alternadas). Para formar as cadeias conjugadas, os átomos de carbono se hibridizam em três orbitais sp^2 e um orbital p_z , perpendicular. Dois dos orbitais sp^2 formam uma ligação σ com carbonos vizinhos e o terceiro orbital forma uma ligação com um hidrogênio ou um radical. Os orbitais perpendiculares p_z de carbonos vizinhos podem se sobrepor, formando ligações π . Juntas, estas ligações em p_z criam orbitais moleculares ligantes π , onde se deslocam os buracos, também referidos como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, orbital molecular mais alto ocupado) e antiligantes π^* , onde se deslocam os elétrons, também referidos como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, orbital molecular mais baixo desocupado).

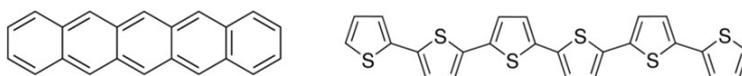
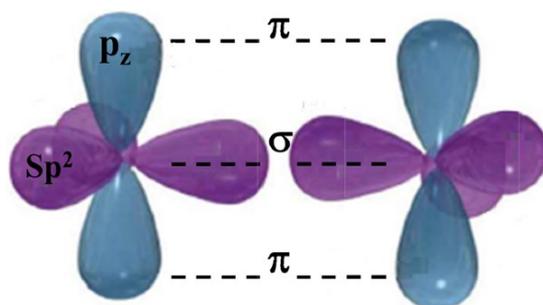


Figura 5 - Ligação entre carbonos hibridizados sp^2 mostrando a formação das ligações tipo σ e tipo π . Também são mostradas as estruturas moleculares do pentaceno (esquerda) e do sextiofeno (direita).

Uma vez que as ligações π são tipicamente mais fracas, estes elétrons podem ser mais facilmente excitados a níveis superiores, em π^* , podendo se

mover ao longo da molécula através da superposição de orbitais p_z com átomos vizinhos (deslocalização dos orbitais π).

A diferença entre o orbital molecular mais alto ocupado, HOMO, e o orbital molecular mais baixo desocupado, LUMO, é chamada *bandgap*. Com valores típicos entre 2 e 3eV, essa é uma região de energia proibida para os elétrons. Tal região é característica inerente de qualquer material semicondutor. Inclusive, uma grande vantagem dos semicondutores orgânicos em relação aos inorgânicos é a possibilidade de se sintetizar materiais com o *bandgap* desejado, juntamente com os níveis de energia. Esse controle fornece materiais com propriedades ópticas diferentes e abre possibilidades de emissão e absorção de fótons com diferentes comprimentos de onda.

2.1

O transporte de cargas em semicondutores orgânicos

De forma análoga aos semicondutores inorgânicos, os semicondutores orgânicos (SO) podem ser classificados como transportadores majoritários de elétrons (tipo-n) ou transportadores de buracos (tipo-p), dependendo de suas características.

Os portadores de carga em SO também são chamados de pólarons. O pólaron é constituído pelo portador da carga em conjunto com a deformação que o mesmo causa no meio, já que as cargas elétricas se encontram em um material orgânico, que é altamente polarizável [7]. O transporte dos pólarons acaba sendo bastante prejudicado, já que os SO possuem um grande número de imperfeições em sua estrutura química originados no processo de síntese ou devido aos diversos processos de degradação que o material pode sofrer em suas cadeias, como degradação térmica (calor excessivo), mecânica (torções ou compressões), estresse de uso (correlacionada ao dispositivo, arquitetura e distribuição de carga nas camadas orgânicas) ou degradação por exposição a fatores prejudiciais ambientais (principalmente oxigênio, umidade e radiação UV). De fato, os dispositivos orgânicos são extremamente sensíveis ao meio ambiente e exigem proteção, tornando o seu encapsulamento mandatório.

Por possuírem esse grande número de defeitos e uma natureza amorfa, diferente dos semicondutores cristalinos tradicionais, o transporte de cargas em materiais orgânicos é descrito através do *hopping* ativado termicamente através de uma distribuição de estados localizados ou através de armadilhas rasas [38].

Neste modelo, o transporte se dá através de uma densidade de estados (DOS, *Density Of States*) gaussiana, como mostrado na Figura 6.

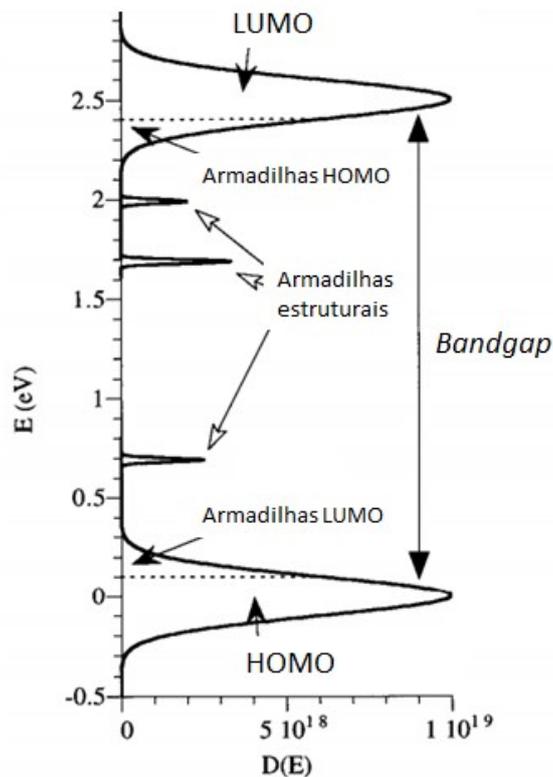


Figura 6 - Níveis HOMO e LUMO através da distribuição gaussiana dos níveis de energia, mostrando a região de banda proibida (*bandgap*) [39].

Os parâmetros da DOS gaussiana são indicadores da desordem espacial e energética dentro do semiconductor orgânico e podem ser determinados por medidas de mobilidade em função da temperatura [40]. Uma DOS mais larga levaria a uma desordem maior e, conseqüentemente, a uma menor mobilidade elétrica. A mobilidade elétrica é a capacidade de partículas carregadas se movimentarem através de um meio em resposta a um campo elétrico aplicado.

Para esse modelo, pode ser descrita como:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3kT} \right)^2 \right] \exp \left\{ C F^{\frac{1}{2}} \left(\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right) \right\}, \quad (1)$$

onde μ é a mobilidade efetiva, μ_0 é o prefator de mobilidade relativo a sobreposição dos orbitais moleculares e pode ser visto como a mobilidade na ausência de desordem energética. σ representa a variância da DOS gaussiana, F é o campo aplicado, Σ é o parâmetro que descreve a desordem espacial, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Outro modelo é o chamado *variable-range hopping* (modelo de salto variável) [41], onde as cargas podem saltar curtas e longas distâncias com energias de ativação diferentes. O modelo considera apenas a extremidade de uma DOS gaussiana, ajustada por uma distribuição exponencial de estados localizados.

Este modelo se torna importante ao se levar em conta as características de transporte quando a concentração de transportadores é baixa. Especialmente para a Física de transistores, pois prevê um aumento da mobilidade de efeito de campo com aumento da tensão de porta. Isto acontece porque os primeiros portadores de carga acumulados preenchem estados de energia inferiores do semicondutor orgânico e quaisquer outros portadores adicionais ocuparão estados relativamente altos de energia. Assim, portadores adicionais exigirão uma energia de ativação menor para saltar entre os estados.

Vale ressaltar que outros resultados do modelo de salto variável são compatíveis com os do modelo de *hopping* e, mesmo explicando o comportamento da mobilidade em OFETs, muitos outros sistemas orgânicos apresentam propriedades de transporte que não podem ser explicadas por esses dois modelos. Em suma, ainda não foi desenvolvido um modelo absoluto para o transporte de cargas em semicondutores orgânicos [42,43].

2.2 Injeção de cargas em SO

Para modelar a injeção de cargas em semicondutores orgânicos normalmente utilizam-se dois modelos principais: o de Fowler-Nordheim (emissão de campo) e o modelo de emissão termiônica (Figura 7).

O mecanismo de Fowler-Nordheim deriva da teoria de emissão de campo [44]. Ele explica a injeção dos elétrons por tunelamento através de uma barreira de potencial triangular devido à existência de um campo elétrico na superfície do metal.

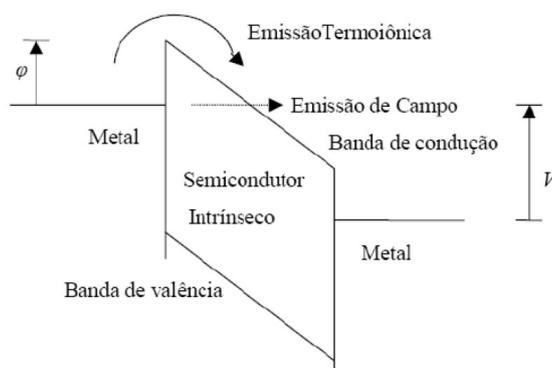


Figura 7 - Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termiônica, onde φ é a altura da barreira de potencial e V é a tensão aplicada.

Considerando que haja uma barreira φ para a injeção de elétrons no semicondutor, a densidade de corrente no dispositivo é dada pela expressão:

$$J = \frac{q^3}{2\pi h} \frac{F^2}{\varphi} \exp \left[\frac{-4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3qF} \left(\frac{2\pi}{h} \right) \right], \quad (2)$$

onde q é a carga do elétron, h a constante de Planck, F a intensidade do campo elétrico, φ a altura da barreira de potencial e m a massa efetiva do portador de carga. Este processo de injeção é fortemente dependente do campo elétrico aplicado F , mas não depende, em primeira aproximação, da temperatura.

No caso da injeção por emissão termiônica, os elétrons utilizam energia térmica para superar a barreira de potencial. Quando este tipo de injeção é predominante no dispositivo, a densidade de corrente é dada pela expressão:

$$J = \left(\frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp \left[-\frac{\varphi}{kT} \right], \quad (3)$$

onde T é a temperatura e k a constante de Boltzmann.

É possível encontrar também para a injeção termiônica uma expressão para a densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Para isso, deve-se considerar o efeito Schottky [45], que consiste numa diminuição na barreira de potencial efetiva graças à interação dos elétrons com o campo elétrico e com a carga imagem. A altura da barreira efetiva na interface metal/semicondutor é dada por:

$$\varphi_e = \varphi - \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} F^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

A expressão encontrada é proporcional à raiz quadrada do campo elétrico

$$J = \left(\frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\varphi_e + \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon} F} \right) \right]. \quad (5)$$

Uma vez entendidos os principais mecanismos de injeção e transporte de cargas em semicondutores orgânicos, é necessário entender a construção (a partir de filmes finos) e o funcionamento dos dispositivos OFET, já que estes são de fundamental importância no estudo dos OLETs.

2.2.1 Filmes Finos

Um filme fino é definido a partir da disposição física de um material no estado sólido ou no estado líquido, de tal forma que uma de suas dimensões (espessura) é muito menor do que as outras duas dimensões (largura e comprimento). Geralmente, um filme fino tem espessura menor que $1\mu\text{m}$ [46].

De forma similar aos filmes de semicondutores inorgânicos, o desempenho dos filmes compostos por semicondutores orgânicos está diretamente relacionado à sua estrutura molecular, estrutura do filme, modo de crescimento e pureza. Tais características, por sua vez, podem influenciar as propriedades do dispositivo orgânico em questão (OFET, OLET, etc.) como mobilidade, injeção e recombinação de portadores de carga. Todos os dispositivos estudados foram construídos a partir de filmes finos.

Existem diversas técnicas utilizadas para o crescimento de filmes finos, como *Physical Vapor Deposition* (PVD), onde os materiais são aquecidos até que evaporem ou sublimem de maneira controlada, *Chemical Vapor Deposition* (CVD), onde o crescimento do filme é controlado por reações químicas em fase vapor, *spin-coating*, utilizado em deposições por meio de soluções, etc.

Nesta tese, as técnicas de deposição utilizadas foram o PVD e o *spin-coating*, que serão detalhados no capítulo 3.

2.3 Princípio de funcionamento dos OFETs

O transistor é um componente eletrônico que começou a se popularizar na década de 1950, tendo sido o principal responsável pela revolução da eletrônica na década de 1960. São utilizados principalmente como amplificadores e interruptores de sinais elétricos, além de retificadores elétricos em um circuito. Em particular, o transistor de efeito de campo (FET, de *Field-Effect Transistor*) funciona através do efeito de um campo elétrico na sua área ativa. Os FETs têm muitas aplicações na área de amplificadores (operando no regime linear), em chaveamento (operando no regime de saturação) [47]. Ambos os regimes serão detalhados mais adiante.

Os OFETs, por sua vez, são dispositivos que empregam semicondutores orgânicos em sua estrutura e, assim como os FETs, são dispositivos cuja função é controlar a corrente que passa através de seu canal. O canal é a parte principal de um dispositivo OFET, constituído de um filme fino semicondutor orgânico delimitado por dois eletrodos: a fonte (S, de *source*) e o dreno (D, de *drain*). A distância entre a fonte e o dreno caracteriza comprimento do canal L (de *length*).

Outra dimensão característica é a largura do canal W (de *width*), como mostra a Figura 9.

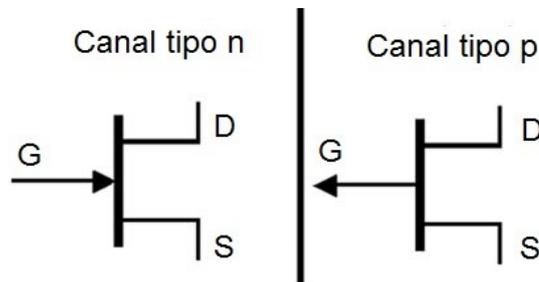


Figura 8 - Símbolo normalmente utilizado na eletrônica para designar um FET e o sinal da carga acumulada em seu canal.

Um terceiro eletrodo, chamado eletrodo de porta G (de *gate*), se situa ao longo do canal, entre a fonte e o dreno. Este eletrodo é isolado dos outros e do filme semicondutor por um filme fino dielétrico. Portanto, os OFETs são governados por dois campos elétricos perpendiculares e independentes, V_{GS} , gerado pela diferença de potencial entre o eletrodo de porta e o eletrodo de fonte, e V_{DS} , gerado pela diferença de potencial entre o eletrodo de dreno e o de fonte. Este fato confere um caráter bidimensional a esses dispositivos.

Em dispositivos unipolares, onde um tipo de portador de carga é majoritariamente transportado, a fonte (S) injeta as cargas negativas quando o eletrodo de porta V_{GS} é positivo (elétrons formam o canal) ou injeta cargas positivas quando uma tensão negativa é aplicada (buracos formam o canal). Em dispositivos ambipolares, onde ambos os tipos de portadores de carga podem ser transportados, os eletrodos de fonte e de dreno podem agir simultaneamente como eletrodos injetores e coletores, mais detalhes na seção sobre OLETs.

Os OFETs são operados controlando-se o potencial V_{DS} e o potencial de porta V_{GS} , que, por sua vez, controlam a corrente entre o dreno e a fonte I_{DS} . O potencial de porta possibilita, ou não, a formação de um canal de acumulação na interface entre o semicondutor orgânico e o dielétrico, desta forma, permitindo, ou não, o transporte através do dispositivo controlando seu chaveamento.

O número de cargas acumuladas é proporcional a V_{GS} e à capacitância por unidade de área do dielétrico C_i . No entanto, nem todas as cargas induzidas no

canal contribuirão para a corrente em um OFET. Armadilhas profundas no semicondutor orgânico devem ser preenchidas primeiro para que, então, as cargas adicionais possam ser transportadas via *hopping*. Portanto, existe uma tensão limiar V_T (de *threshold voltage*) mínima que deve ser aplicada para que a condução elétrica no canal seja possível, configurando uma tensão efetiva de porta $V_{GS} - V_T$.

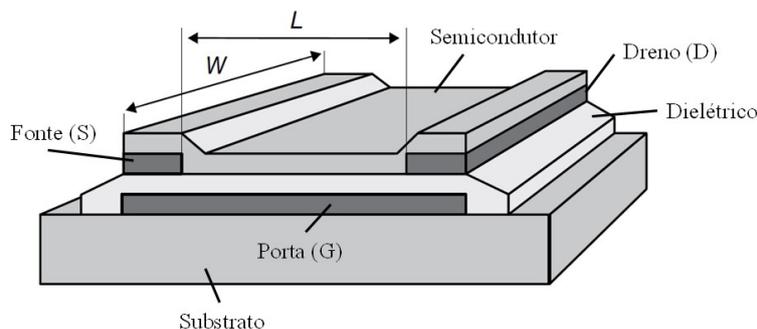


Figura 9 - Ilustração da estrutura de um OFET [7].

Existe também o caso onde imperfeições na interface ou fenômenos de dopagem podem dar origem a uma diferença de potencial interna na interface dielétrico/semicondutor fazendo com que um canal seja formado mesmo quando $V_{GS} = 0$, de modo que para desligar o canal seja necessário aplicar uma voltagem oposta [48,49].

A Figura 10 ilustra um OFET de canal-n em diversos regimes operacionais. Para formar o canal uma tensão de porta positiva é aplicada e, conseqüentemente, cargas negativas são acumuladas na interface dielétrico/semicondutor, sendo injetadas pelo eletrodo fonte (aterrado). No caso de um semicondutor orgânico tipo-p um V_{GS} negativo deve aplicado a fim de acumular cargas positivas.

A acumulação de carga no canal do transistor é uniforme quando $V_{GS} > V_T$ e $V_{DS} = 0$. Conforme V_{DS} aumenta, cargas são extraídas pelo dreno e o OFET se encontra no regime linear (Figura 10b) em que a corrente que flui pelo canal é diretamente proporcional a V_{DS} . O potencial $V(x)$ dentro do canal é linear e aumenta da fonte ($x = 0, V(x) = 0$) ao dreno ($x = L, V(x) = V_{DS}$).

Quando a tensão V_{DS} é aumentada até que $V_{DS} = V_{GS} - V_T$, o canal sofre o que se chama de “*pinch-off*” (Figura 10c). Agora a diferença entre o potencial local $V(x)$ e a tensão de porta é menor do que a tensão limiar e uma região de depleção se forma próximo ao dreno. Certa corrente de carga limitada por espaço [7] pode fluir através desta estreita zona de depleção e a corrente I_{DS} se tornará saturada, ou seja, independente da tensão V_{DS} . Caso V_{DS} seja aumentado ainda mais a corrente não aumentará, mas ocorrerá um aumento na zona de depleção e um ligeiro encurtamento do canal (Figura 10d).

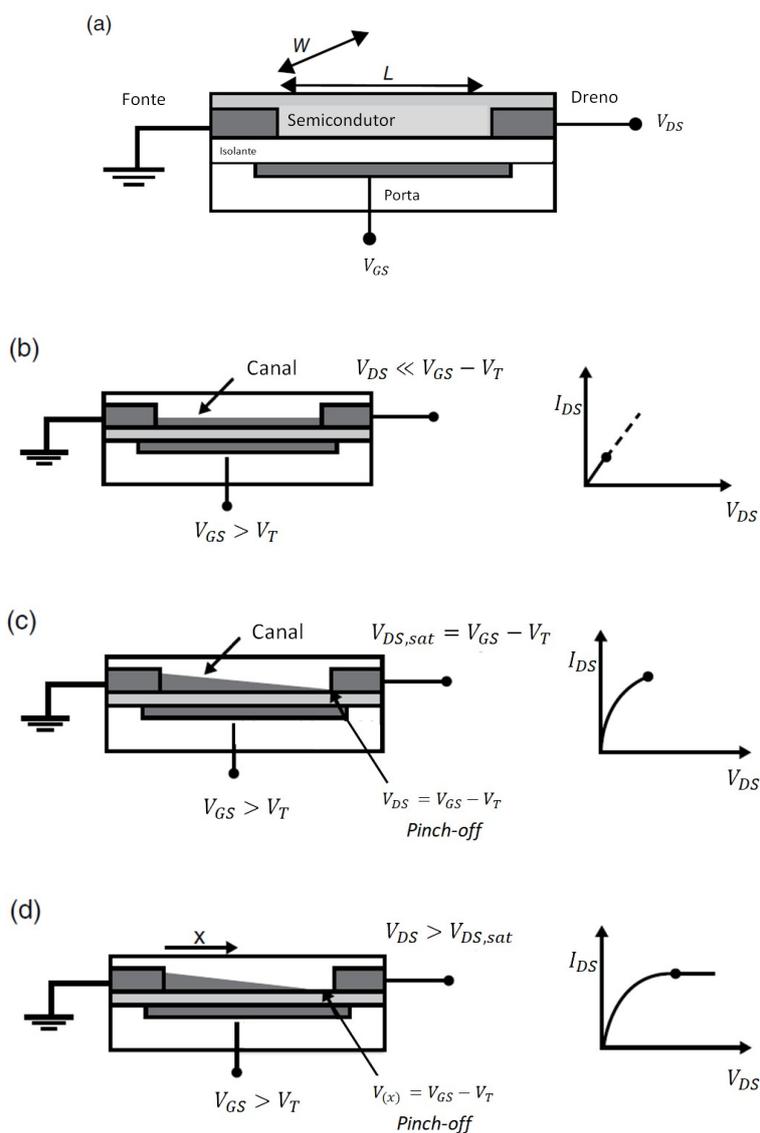


Figura 10 - a) Estrutura típica de um transistor orgânico de efeito de campo (b) transistor no regime linear, (c) início do regime de saturação (*pinch-off*) e d) regime de saturação [7].

Expressões analíticas podem ser deduzidas para os diferentes regimes operacionais dos OFETs assumindo que o campo elétrico induzido pelo eletrodo de porta é muito maior que o campo entre o dreno e a fonte. Esta hipótese é justificada pela geometria do dispositivo, já que, normalmente, os transistores exigem que a espessura do dielétrico seja, no mínimo, uma ordem de grandeza mais fina que o comprimento do canal [50] e assumindo que a mobilidade seja constante em todo o canal.

Controlando-se o potencial na porta (para $V_{GS} > V_T$), pode-se calcular o número de cargas móveis acumuladas no canal por unidade de área de forma análoga às cargas acumuladas em um capacitor ideal:

$$Q = C_i(V_{GS} - V_T), \quad (6)$$

onde C_i é a capacitância por unidade de área do dielétrico de porta.

A equação (6) precisa ser ajustada para levar em conta a dependência da densidade de carga induzida com a posição ao longo do canal (x), pois ela só é verdadeira caso o potencial V_{DS} seja zero. Tem-se:

$$Q = C_i(V_{GS} - V_T - V(x)). \quad (7)$$

Desprezando-se a difusão de carga, obtém-se que a corrente entre a fonte e o dreno é dada por:

$$I_{DS} = W\mu QE(x), \quad (8)$$

onde W é a largura do canal, μ é a mobilidade da carga e $E(x)$ é o campo elétrico na posição x .

Sabendo que $E(x) = dV/dx$ e substituindo o valor de Q encontrado na equação (7), encontra-se:

$$I_{DS}dx = W\mu C_i(V_{GS} - V_T - V(x))dV. \quad (9)$$

Assumindo uma mobilidade μ independente da densidade de portadores de carga e , portanto, de V_{GS} , basta integrar a equação (9) de $x = 0$ a $x = L$ para encontrar a expressão para a corrente I_{DS} :

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{L} \left[(V_{GS} - V_T)V_{DS} - \left(\frac{1}{2}\right)V_{DS}^2 \right]. \quad (10)$$

No regime linear ($V_{DS} \ll V_{GS}$) a equação (10) pode ser simplificada:

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{L} [(V_{GS} - V_T)V_{DS}]. \quad (11)$$

Desta forma, a corrente I_{DS} cresce linearmente com V_{GS} e a mobilidade de efeito de campo no regime linear pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \frac{L}{WC_i V_{DS}}. \quad (12)$$

Porém, como foi visto, quando V_{DS} supera V_{GS} a corrente se torna saturada e a equação (11) perde sua validade.

Uma vez que o potencial no ponto de *pinch-off* se mantém igual a $V_{GS} - V_T$ e, portanto, a queda potencial entre esse ponto e o eletrodo fonte se mantém constante, a corrente de saturação pode ser obtida substituindo V_{DS} por $V_{GS} - V_T$, resultando em

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{2L} [(V_{GS} - V_T)^2]. \quad (13)$$

Nesta equação o encurtamento do canal devido à região de depleção no dreno foi desprezado.

De posse dessas informações é possível caracterizar eletricamente o OFET por duas curvas principais: a) curvas de saída e b) curvas de transferência, como mostrado na Figura 11.

As curvas de saída são obtidas através da medida $I_{DS} \times V_{DS}$ para diferentes valores de tensões V_{GS} e possuem duas regiões: linear e saturação. A Figura 11a

exemplifica a curva de saída de um OFET de canal tipo-n. Pode-se perceber nitidamente a diferença entre os regimes linear ($V_{DS} < V_{GS}$) e de saturação ($V_{DS} > V_{GS}$).

As curvas de transferência são obtidas através das medidas de $I_{DS} \times V_{GS}$ para diferentes valores de V_{DS} . A Figura 11b mostra uma curva de transferência no regime de saturação ($V_{DS} > V_{GS}$). Esta curva pode ser linearizada ao se tomar a raiz quadrada da corrente I_{DS} . Uma vez feito isso, tem-se acesso à tensão limiar V_T obtida extrapolando-se a reta de ajuste até que esta cruze o eixo de V_{GS} . Também se pode extrair a mobilidade de saturação a partir da equação (13).

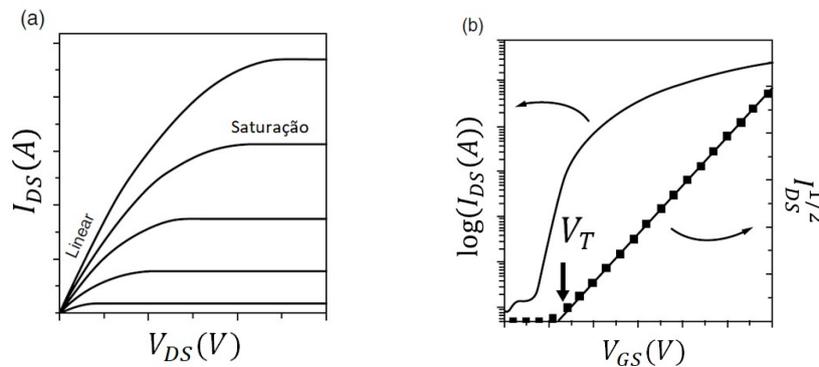


Figura 11 - Exemplo de curvas características para um transistor com canal tipo-n: (a) curva de saída e (b) curva de transferência no regime de saturação ($V_{DS} > V_{GS} - V_T$), também é indicada a tensão limiar V_T , obtida a partir do ponto onde o ajuste linear de $\sqrt{I_{DS}}$ intercepta o eixo de V_{GS} [7].

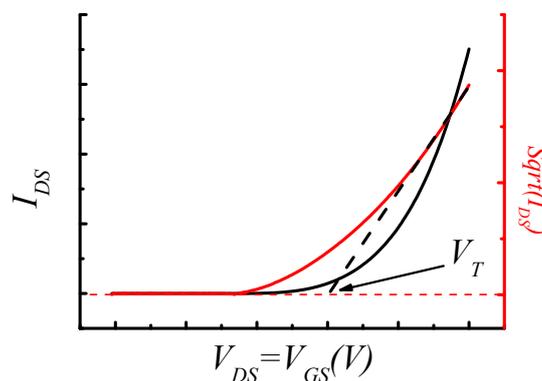


Figura 12 - Exemplo de uma curva *locus* real, também é indicada a tensão limiar V_T , obtida a partir da interceptação entre o ajuste linear de $\sqrt{I_{DS}}$ e o eixo de V_{GS} [7].

A mobilidade no regime de saturação também pode ser calculada a partir da curva *locus*. A curva *locus* é o gráfico de I_{DS} obtido ao se manter $V_{DS} = V_{GS}$. Nesta condição, o ponto de *pinch-off* acontece sempre no contato de dreno, mantendo o canal de acumulação sempre do mesmo comprimento que o canal físico do transistor.

O gráfico de $\sqrt{I_{DS}}$ em função de qualquer uma das duas tensões também pode ser ajustado por uma reta e, a partir daí, se obter a mobilidade. A equação a seguir pode ser obtida da equação (13):

$$\sqrt{I_{DS}^{sat}} = \sqrt{\frac{W\mu_{sat}C_i}{2L}} (V_{GS} - V_T). \quad (14)$$

Sabendo que b é o coeficiente angular da reta ajustada, tem-se:

$$\frac{\partial\sqrt{I_{DS}^{sat}}}{\partial(V_{GS} - V_T)} = b = \sqrt{\frac{W\mu_{sat}C_i}{2L}}. \quad (15)$$

De onde se pode obter a expressão para a mobilidade no regime de saturação:

$$\mu_{sat} = \frac{2b^2L}{WC_i}. \quad (16)$$

As duas mobilidades (de saturação e linear) encontradas experimentalmente são frequentemente diferentes, a de saturação geralmente é maior. Quando no regime de saturação, a resistência do canal de condução elétrica é mais significativa que no regime linear, assim, a resistência de contatos influencia menos nos valores obtidos [7]. Contudo, em dispositivos com boa injeção de cargas, os valores deveriam convergir. Inclusive, dispositivos OFET são amplamente usados para medir a mobilidade em semicondutores orgânicos [51].

Outro parâmetro importante, e que deve ser maximizado para analisar o desempenho dos OFETs, é a razão *ON/OFF*. Esta é obtida mantendo-se V_{DS} máxima e dividindo-se a corrente I_{DS} que atravessa o canal quando V_{GS} é igual a

V_{DS} pela corrente I_{DS} que atravessa o canal quando V_{GS} é zero [52]. A corrente ON depende da mobilidade do semicondutor orgânico e da capacitância do dielétrico. Já a corrente OFF depende somente da condução *bulk* do semicondutor.

2.4 Estruturas típicas de OFETs

Existem várias geometrias possíveis para construção de um OFET. As mais tradicionais são caracterizadas pela posição do contato da porta (G) e pela posição dos contatos em relação ao semicondutor orgânico, obviamente, influenciando a ordem do processo de fabricação.

Os contatos de fonte e dreno podem ser depositados antes ou depois do semicondutor para criar o que se chama de *bottom contact* (BC, contatos por baixo em inglês) ou *top contact* (BC, contatos por cima em inglês), respectivamente. Já o eletrodo de porta pode estar próximo ao substrato, sendo chamado *bottom gate* (BG, porta por baixo em inglês) ou por cima do semicondutor orgânico, *top gate* (TG, porta por cima em inglês). As quatro possíveis arquiteturas são mostradas na Figura 13.

Na configuração BG-TC (Figura 13a), primeiro é depositado o eletrodo de porta, seguido do material dielétrico, do semicondutor orgânico e, por fim, os eletrodos de dreno e fonte são depositados em cima do semicondutor orgânico. Esta geometria tem a vantagem de separar a interface contatos/semicondutor da interface semicondutor/dielétrico, evitando problemas com o crescimento do SO (ver arquitetura BG-BC abaixo). Além disso, esta geometria geralmente exibe resistência de contato mais baixa, pois há um aumento na área de contato entre o metal e o semicondutor ou porque o metal penetra/difunde no filme até próximo da camada de acumulação [53]. A principal contribuição para a resistência de contatos nessa configuração é chamada resistência de acesso (Figura 14). Ela decorre da necessidade que os transportadores de carga têm de atravessar o filme orgânico para alcançar o canal de acumulação e, em seguida, atravessar o SO novamente para alcançar o outro eletrodo.

Outra vantagem é que qualquer tratamento feito para funcionalizar a superfície do dielétrico é bastante facilitado, uma vez que todo o processo pode ser feito antes da deposição do semicondutor orgânico.

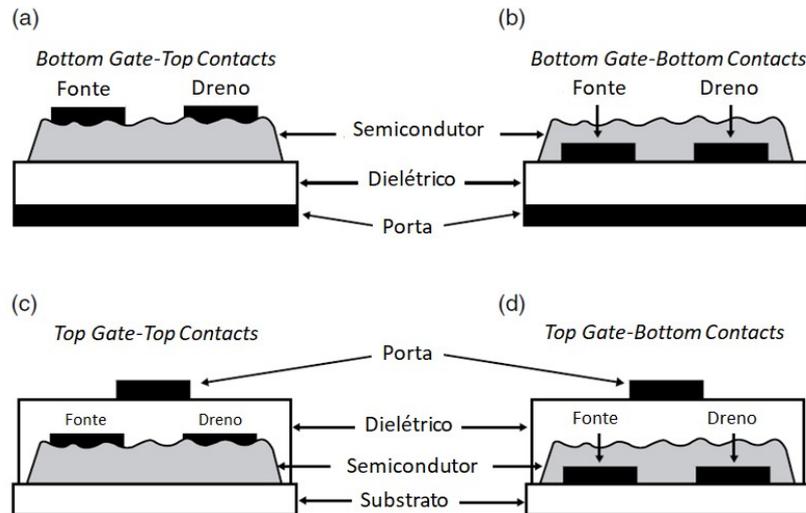


Figura 13 - Seção transversal das quatro principais arquiteturas de OFETs. (a) *Bottom Gate-Top contact*, (b) *Bottom Gate-Bottom contact*, (c) *Top Gate-Top contact* e (d) *Top Gate-Bottom contact* [7].

Na configuração BG-BC (Figura 13b), diferente da arquitetura BG-TC, os eletrodos são depositados diretamente sobre o filme dielétrico, antes do semicondutor orgânico. Isso faz com que três interfaces diferentes estejam em contato: semicondutor/contatos, contatos/dielétrico e semicondutor/dielétrico.

Por possuir essa combinação complexa de interfaces, o crescimento do semicondutor orgânico pode ser alterado devido a diferenças na nucleação [54], prejudicando bastante a injeção de cargas devido a uma maior resistência de contatos. O tratamento da superfície dielétrica para melhorar o desempenho do OFET se torna mais complicada, uma vez que a presença dos eletrodos pode interferir no processo. Contudo, essa arquitetura possui vantagens, como a facilidade de produção em série, já que muitos substratos podem ser fabricados e armazenados para uso futuro sem risco de degradação, e o fato de evitar um possível dano da camada ativa devido à deposição posterior dos eletrodos. Nesta configuração, a resistência de acesso não deve apresentar problema, pois os contatos estão no mesmo plano do canal.

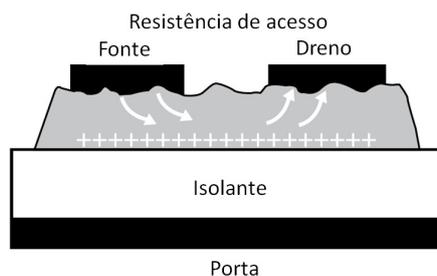


Figura 14 - Resistência de acesso em um OFET TC-BG representada por setas indicando a injeção e extração de carga através do filme semicondutor [7].

Ambas as configurações BG possuem a vantagem de evitar a deposição do material dielétrico sobre a camada semicondutora, normalmente mais sensível à degradação.

A arquitetura TG-TC (Figura 13c) não apresenta resistência de acesso, contudo, deve-se atentar para a rugosidade do filme semicondutor, uma vez que é nessa interface que o canal se formará. Outra desvantagem é que a deposição do dielétrico pode danificar o filme semicondutor. Além disso, a deposição do eletrodo de porta deve ser alinhada de forma que atinja toda a extensão do dispositivo.

A configuração TG-BC apresenta as mesmas características da arquitetura TG-TC combinadas com o surgimento da resistência de acesso.

Ambas as configurações TG possuem a vantagem de, pela presença do dielétrico e do eletrodo de porta, oferecerem proteção parcial como forma de encapsulamento ao semicondutor orgânico.

Devido a todas as vantagens vistas, a facilidade de fabricação e a necessidade de se realizar um tratamento térmico na camada dielétrica, a arquitetura mais adequada ao trabalho desenvolvido aqui é a *bottom gate-top contact*. Esta foi usada na fabricação de todos os dispositivos fabricados.

Atualmente, o dispositivo orgânico padrão usado para a emissão de luz é o OLED, portanto, é importante que se entenda o funcionamento destes dispositivos, bem como os mecanismos de emissão de luz em semicondutores orgânicos.

2.5 Recombinação de cargas e emissão luminosa em SO

Em um sólido orgânico, portadores de cargas diferentes podem se recombinar liberando energia na forma de um fóton por meio de um processo chamado recombinação radiativa. No caso de elétrons e buracos injetados a partir de eletrodos em um sistema orgânico, o processo ganha o nome de eletroluminescência orgânica (EL).

Esse processo de recombinação passa por um estágio intermediário, que é uma quase-partícula neutra, o éxciton, sendo este um estado ligado que se forma na chamada zona de recombinação [7].

Formalmente, éxciton é um par elétron-buraco ligado via atração coulombiana que pode migrar através do material com um tempo de vida finito. Como dito, a formação do éxciton pode ser resultado do processo de injeção de cargas, como no caso dos OLEDs, mas também pode ser devido à absorção de um fóton pelo semicondutor orgânico, processo chamado de fotoluminescência orgânica (FL).

A energia proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados excitados de um material eletroluminescente, sejam eles estados de singlete ou tripleto. A emissão ocorre através do decaimento destes estados excitados para estados de menor energia, normalmente o estado fundamental, e a separação em energia entre eles é que define a cor a ser emitida pelos dispositivos orgânicos.

Em sólidos que apresentam forte interação intermolecular, os éxcitons podem estar não-localizados em diferentes moléculas e, dependendo do grau de deslocalização, podem ser definidos como éxcitons de Frenkel, Transferência de Carga (CT) ou Wannier-Mott (Figura 15). Devido ao alto grau de desordem nos semicondutores orgânicos, o tipo de éxciton que prevalece neste caso é o éxciton de Frenkel (que corresponde ao par elétron-buraco localizado em uma mesma molécula). Este éxciton pode difundir-se no material, e seu raio de interação é comparável ao tamanho da molécula (1 nm aproximadamente), com uma energia de ligação da ordem de 1 eV.

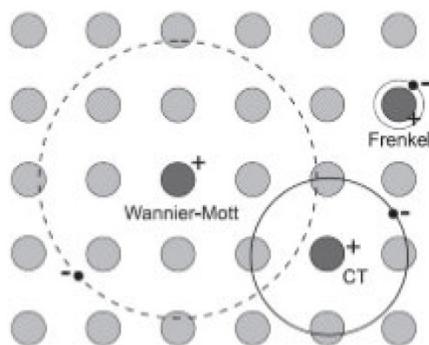


Figura 15 - Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos e seus alcances típicos [55].

Outra característica importante dos éxcitons é que eles possuem spin que deve ser conservado na emissão de um fóton. De acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total $S=0$ e são antissimétricos. São os chamados éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total $S=1$, são simétricos e chamados éxcitons de tripleto [56,57]. Geralmente o estado fundamental tem spin antissimétrico com spin total $S=0$, de forma que o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido, enquanto que o decaimento $S=1$ é proibido pelas regras de seleção. Assim, se a energia dos éxcitons de tripleto não puder ser utilizada para a emissão, há uma limitação importante nos dispositivos fabricados: a eficiência máxima teórica é de 25%.

Felizmente, existem alguns mecanismos que permitem que a simetria de spin seja relaxada, tais como o acoplamento spin-órbita ou o acoplamento com estados vibracionais. Moléculas com essas propriedades são chamadas fosforescentes. O acoplamento spin-órbita, por exemplo, combina estados singleto e tripleto e possui uma dependência que varia com a quarta potência de Z (onde Z é o número atômico), de forma que este efeito torna-se mais pronunciado em complexos baseados em metais pesados, tais como Os, Ru, Pd, Pt, Ir ou Au [56,57,58]. Portanto, é possível encontrar materiais cuja emissão seja proveniente de transições de estados tripleto (fosforescência) e que, a princípio, podem alcançar uma eficiência quântica interna teórica de 100% [7].

2.5.1 Transferência de energia

O processo de transferência de energia em moléculas orgânicas pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo da natureza do filme (formado por apenas um tipo de material ou um filme codepositado, que conta com a presença de dois ou mais materiais). Assim sendo, a transferência de energia pode ser classificada de duas formas: com relação às moléculas envolvidas (intermolecular ou intramolecular) e com relação ao decaimento (radiativo ou não-radiativo).

A transferência de energia intermolecular ocorre entre duas moléculas, separadas por uma distância r . A transferência de energia intramolecular ocorre dentro da própria molécula, por exemplo, de um extremo a outro ou de um ligante orgânico para o íon central emissor.

Na transferência de energia radiativa, uma molécula doadora D^* no estado excitado emite um fóton ao decair para um estado de menor energia, que é absorvido por uma molécula receptora A . Em geral, este processo ocorre quando a distância entre as moléculas é maior que o comprimento de onda da luz emitida. Este tipo de transferência, representado pelas equações (17), não requer interação entre as moléculas, mas depende da sobreposição dos espectros de emissão de D e de absorção de A [59].



Já a transferência de energia não-radiativa ocorre quando, além da superposição dos espectros, há também uma interação entre a molécula doadora (D) e receptora (A), sem a emissão de fóton. Além disso, é necessário que a energia do estado excitado do doador D^* seja maior do que a energia do estado excitado do receptor A^* e que a taxa de transferência de energia seja mais rápida que a taxa de decaimento intrínseco da molécula doadora excitada.

A transferência de energia não-radiativa pode resultar de diferentes tipos de interação e, aqui, serão destacados a troca de elétrons entre as moléculas (tipo Dexter) e através da interação coulombiana dipolo-dipolo (tipo Förster). Apesar

de semelhantes, estes dois tipos de transferência variam bastante em escala e na forma de ocorrência do mecanismo [59]

2.5.2 Transferência de energia tipo Dexter

David L. Dexter [60] sugeriu um mecanismo em que duas moléculas (ou duas partes de uma mesma molécula) trocam seus elétrons simultaneamente. A interação via troca de elétrons requer que as moléculas D e A estejam próximas o suficiente para que haja superposição dos orbitais envolvidos, restringindo o processo a distâncias pequenas, de até 1nm. Por isso, este processo também é chamado de “transferência de energia de curto alcance”. A taxa k_T^{ex} desta transferência decresce exponencialmente com a distância r entre as moléculas:

$$k_T^{ex} = \frac{2\pi}{h} KJ' \exp\left(-\frac{2r}{R}\right), \quad (18)$$

onde h é a constante de Planck, K é uma constante, J' é a integral de superposição e R é o raio de Bohr.

Vale ressaltar que K é uma constante que não está relacionada com dados espectroscópicos, portanto, é difícil caracterizar experimentalmente o mecanismo de troca de elétrons. Uma ilustração da integral de superposição J' entre o espectro de emissão da molécula doadora e de absorção da receptora está representada na Figura 16.

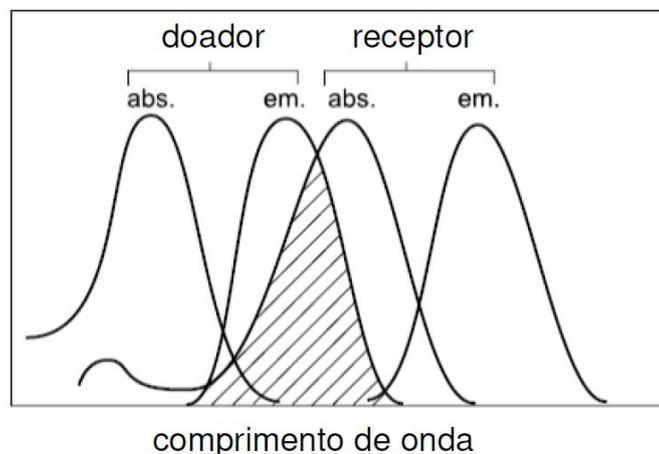


Figura 16 - Ilustração da integral de superposição entre o espectro de emissão da molécula doadora e de absorção da molécula receptora [59].

O mecanismo de transferência de energia via Dexter está representado esquematicamente na Figura 17: o elétron excitado de D é transferido para o LUMO de A, enquanto um elétron do HOMO de A é transferido para o HOMO de D.

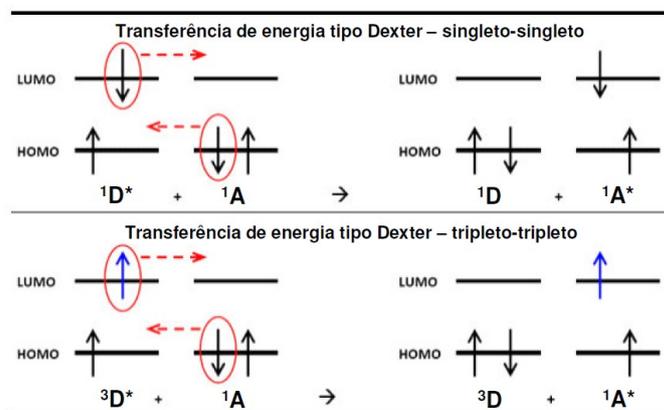
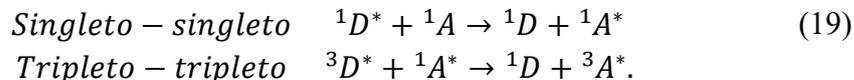


Figura 17 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Dexter [61].

Este mecanismo de troca de elétrons é baseado na regra de conservação de spin de Wigner [62]. Assim os processos permitidos por spin são:



2.5.3 Transferência de energia tipo Förster

A transferência de energia tipo Förster [63] é o fenômeno no qual uma molécula doadora excitada D^* transfere energia (e não um elétron) para um grupo receptor A via processos não-radiativos. Este mecanismo ocorre quando as interações entre a molécula doadora e a aceitadora são do tipo dipolo-dipolo de longo alcance. O mecanismo proposto é apresentado na Figura 18.

Um grupo doador D é excitado e, então, relaxa para estado singleto excitado mais baixo S_1 . Se a diferença de energia desse decaimento possuir um valor similar à energia necessária para que a molécula receptora faça uma transição para seu primeiro estado excitado, ocorrerá uma transferência de energia que depende da magnitude do acoplamento entre elas. Dizer que tais transições são acopladas é

equivalente a dizer que as mesmas estão em ressonância. O termo transferência de energia ressonante é comumente utilizado.

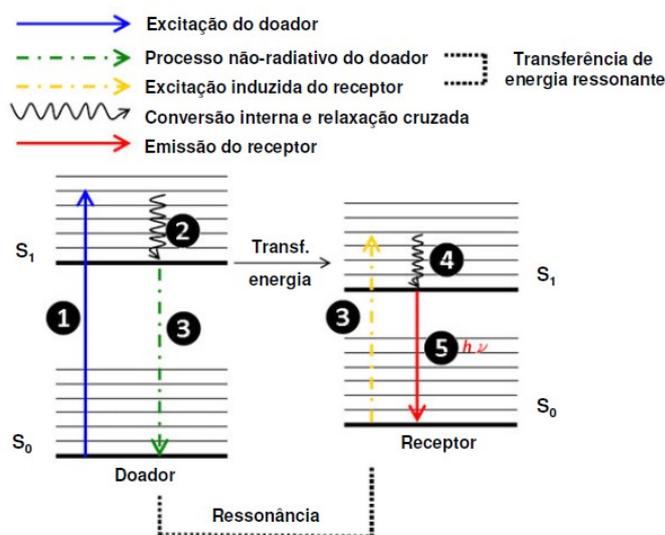


Figura 18 - Diagrama esquemático para transferência de energia tipo Förster [64].

O mecanismo de ressonância está associado com a interação coulombiana. Deste modo, a distância relativa da interação coulombiana entre o par doador-receptor pode ser maior que a da transferência via troca de elétrons, estando tipicamente entre 2nm e 6nm, podendo atingir 10nm para receptores eficientes [63].

Os processos de transferência de energia singleto-singleto podem ocorrer via interação coulombiana, entretanto, a transferência de energia tripleto-tripletto não é permitida, pois viola a lei de conservação de Wigner [62] (veja Figura 19).

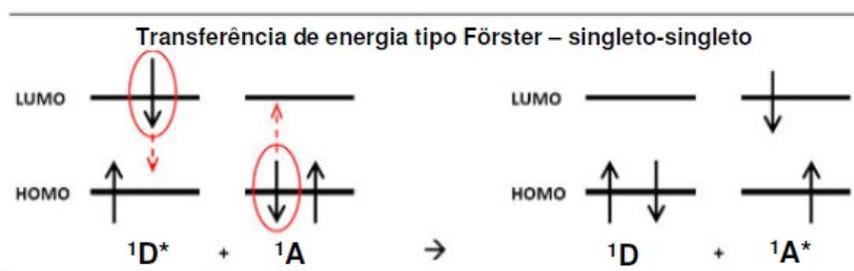


Figura 19 - Diagrama esquemático da lei de conservação de Wigner para transferência de energia tipo Förster [61].

A taxa de transferência de energia neste caso é dada por [59]:

$$k_T^{dd} = k_D \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6, \quad (20)$$

onde k_T^{dd} é a constante de taxa de emissão do doador, τ_D^0 é o tempo de vida na ausência de transferência, r é a distância entre doador e receptor e R_0 é o raio de Förster, isto é, a distância na qual $k_T = k_D$. Assim, a taxa de transferência de energia no mecanismo dipolo-dipolo varia com o inverso da sexta potência da distância r .

Uma vez entendidos os mecanismos de transferência de energia, serão detalhadas tanto a fotoluminescência quanto a fosforescência.

2.5.4 Fotoluminescência

Como visto, os elétrons ocupam orbitais moleculares onde o último orbital ocupado é chamado orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, *highest occupied molecular orbital*). No estado excitado, quando ocorre a absorção de energia, os elétrons são promovidos para um dos orbitais excitados, dos quais, o primeiro a ser preenchido corresponde ao orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*). Assim, átomos ou moléculas podem emitir luz quando elétrons decaem para o estado fundamental.

O diagrama de Jablonski, apresentado na Figura 20, exhibe os possíveis processos: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistema e fosforescência. Quando em temperatura ambiente, a maioria das moléculas mantém-se no nível fundamental S_0 . Neste nível, a absorção de um fóton, que dura em torno de 10^{-15} s, pode levar as moléculas para um dos níveis vibracionais, como o S_1 , de onde ocorre o posterior decaimento.

Os possíveis processos subsequentes de decaimentos radiativos e não radiativos são descritos a seguir:

Conversão Interna: é um decaimento não-radiativo entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. Em sólidos, este processo é seguido

por uma relaxação vibracional para o nível mais baixo do estado eletrônico final com tempo de decaimento característico de 0,1 a 10ps.

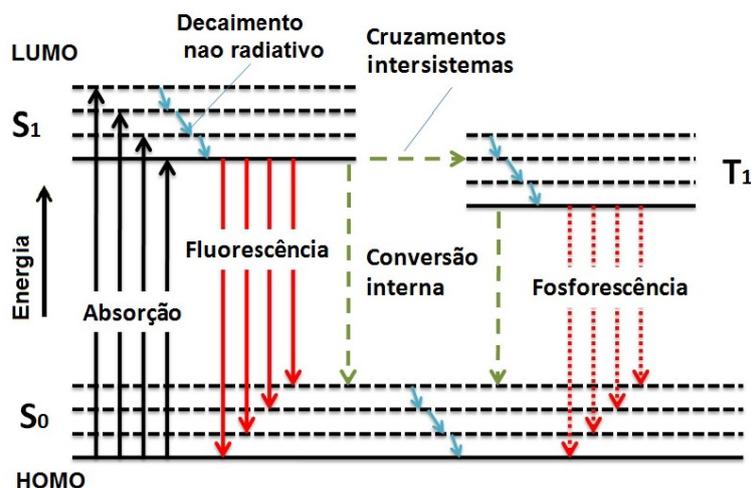


Figura 20 - Diagrama de Jablonski apresentando as transições eletrônicas possíveis quando uma molécula absorve energia [65].

Fluorescência: a emissão de fótons é originada pela relaxação $S_1 \rightarrow S_0$. A emissão fluorescente ocorre a partir de S_1 e não depende do comprimento da onda de excitação (considerando que existe somente uma espécie no estado fundamental). De forma geral o espectro de emissão é um “espelho” do espectro de absorção. No entanto, o espectro de fluorescência está localizado em comprimentos de onda maiores (com energias mais baixas) em relação ao espectro de absorção dada à perda de energia no estado excitado (relaxação vibracional). De acordo com a regra de Stokes (uma observação empírica anterior ao diagrama de Jablonski), o comprimento da onda de emissão de fluorescência deve ser sempre maior que o da absorção. Entretanto, na maioria dos casos, o espectro de absorção se sobrepõe parcialmente ao espectro de fluorescência. Ou seja, uma fração de luz é emitida em comprimento de onda menor que o da luz absorvida. Tal observação parece estar, num primeiro momento, em contradição com o princípio da conservação da energia. Contudo, isto pode ser explicado pelo fato de que à temperatura ambiente, uma pequena fração de moléculas está num nível vibracional maior que o nível 0 (distribuição entre os níveis de energia de acordo com a lei de Boltzmann), tanto no estado fundamental como no estado excitado. O tempo de decaimento característico para a emissão de um fóton é de 1 a 10ns.

Cruzamento Intersistema CIS: é uma transição não-radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes aos estados eletrônicos de multiplicidades diferentes. Por exemplo, uma molécula excitada no menor nível vibracional do estado S_1 pode passar para o nível vibracional isoenergético do estado tripleto e, então, a relaxação vibracional a leva para o nível vibracional mais baixo de T_1 . O cruzamento intersistema pode ser suficientemente rápido (10ps) para competir com outras rotas de decaimento a partir de S_1 , como a fluorescência e a conversões não radiativas $S_1 \rightarrow S_0$.

Fosforescência: assim como na fluorescência, corresponde ao decaimento de um estado excitado para um estado de menor energia e, como já citado, tal transição é proibida pelas regras de spin, mas pode ser observada devido ao acoplamento spin-órbita e/ou ao acoplamento com estados vibracionais. Durante este processo, que pode ser consideravelmente mais lento em relação à fluorescência ($>100\text{ns}$), ocorrem numerosas colisões entre moléculas que favorecem o cruzamento intersistema e a relaxação vibracional em S_0 .

2.5.5 Sistema matriz e dopante

Por vezes um material se mostra muito resistivo eletricamente, apresenta elevada rugosidade ou tem sua luminescência suprimida devido à proximidade entre as moléculas/formação de agregados. A solução para estes problemas é encontrada na técnica de codeposição que está baseada na evaporação simultânea de dois materiais sobre o mesmo substrato: um dos materiais, em maior proporção, é definido como matriz, e o outro material, em menor proporção, é definido como dopante.

O uso da técnica de codeposição permite aumentar a condução elétrica através do aumento na mobilidade de cargas por meio da escolha da matriz, além de favorecer a transferência de energia da matriz para o dopante quando os materiais são escolhidos e combinados de forma apropriada. Isso implica na sobreposição da banda de emissão da matriz e da banda de absorção do dopante. Também é necessário que os níveis do estado excitado da matriz estejam localizados acima dos níveis do estado excitado do dopante [66]. Assim, parte da

energia do éxciton da matriz é transferida para o dopante, como mostrado na Figura 21.

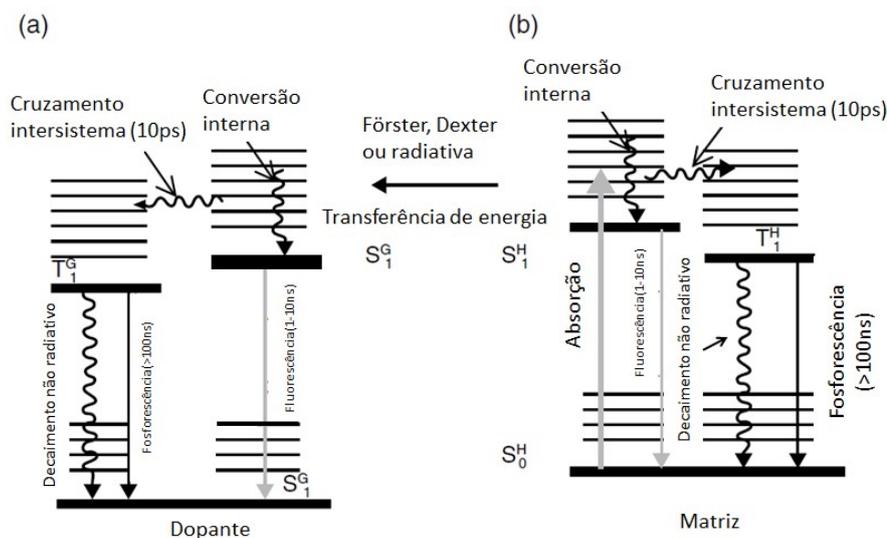


Figura 21 - Esquema dos processos eletrônicos entre uma matriz (b) e um dopante (a) em que as moléculas dopantes podem emitir luz através dos estados singlete e tripleto [7].

2.5.6 Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é a conversão de energia elétrica em radiação luminosa. No caso deste trabalho, a EL é produzida em sólidos, mais especificamente, em filmes finos de moléculas orgânicas. A corrente elétrica é resultado da polarização dos eletrodos do dispositivo promovendo o deslocamento de elétrons e buracos através dos orbitais LUMO e HOMO, respectivamente. Fora a forma de excitação, os mecanismos da eletroluminescência são análogos aos da fotoluminescência [67].

2.6 Princípio de funcionamento OLEDs

Todos os dispositivos OLED são formados por dois eletrodos: um cátodo, que é responsável pela injeção de elétrons, e um ânodo, responsável pela injeção de buracos. Usualmente, o ânodo é um eletrodo transparente para que a luz possa escapar do dispositivo. Em função das características dos compostos orgânicos utilizados, podem ser escolhidas diferentes arquiteturas para o dispositivo: monocamada, bicamada, tricamada (Figura 22) ou multicamada.

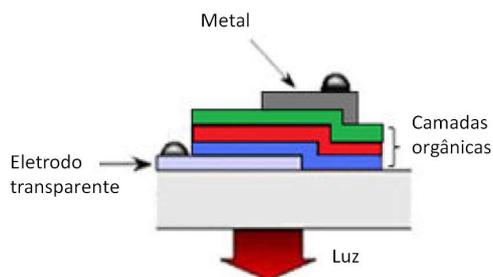


Figura 22 - Estrutura de um OLED com mais de uma camada.

O dispositivo monocamada apresenta apenas uma camada de material orgânico: o composto eletroluminescente fica entre o cátodo e o ânodo. Em geral, esta configuração não é a ideal, já que as mobilidades de elétrons e buracos em um mesmo material orgânico são bem diferentes, normalmente, a mobilidade de elétrons sendo menor que a de buracos [68]. Essa discrepância favorece a aniquilação e/ou decaimento não radiativo, uma vez que a probabilidade de recombinação elétron-buraco ocorrer muito próxima ao cátodo aumenta significativamente.

Para superar este problema costuma-se inserir outras camadas no dispositivo, utilizando-se de materiais com propriedades de transporte de carga e que possibilitem que a região de recombinação esteja dentro da camada eletroluminescente. Normalmente um OLED bicamada possui, além da camada eletroluminescente, uma camada transportadora de buracos. No OLED tricamada, a estrutura bicamada é repetida com o acréscimo de uma camada transportadora de elétrons.

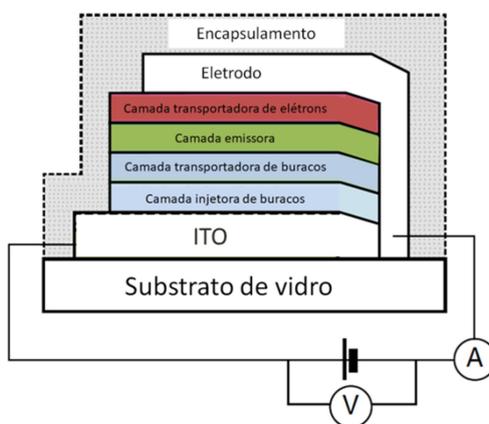


Figura 23 - Ilustração de um OLED multicamada com a descrição das funções de cada camada [7].

No caso dos OLEDs usados comercialmente em telas ou lâmpadas, o número de camadas é sempre grande, variando de 12 a 20 camadas. Às vezes, algumas destas camadas têm espessuras da ordem de poucos nanômetros. Dessa forma, apesar da complexidade e do alto número de camadas, a espessura do OLED é sempre muito pequena, da ordem de centenas de nanômetros.

O funcionamento de um OLED pode ser resumido em quatro etapas: injeção, transporte, formação do éxciton e emissão, como mostrado na Figura 24.

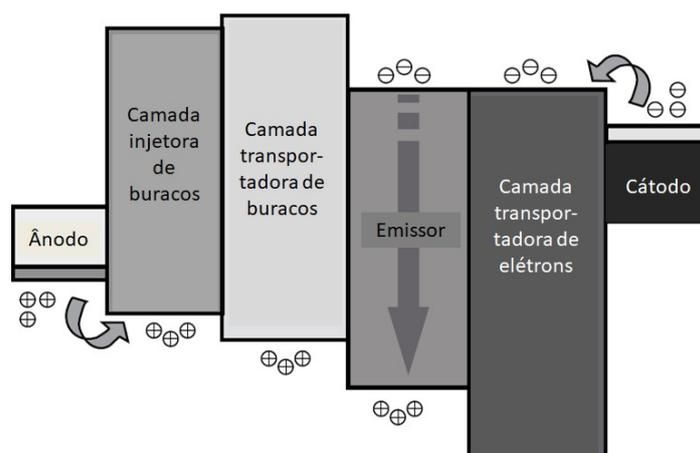


Figura 24 - Princípio de funcionamento de um OLED [7].

De forma resumida, têm-se as seguintes etapas:

Injeção: ao se aplicar tensão entre os eletrodos, os buracos (cargas positivas) são injetados pelo ânodo, e os elétrons (cargas negativas) pelo cátodo.

Transporte: os buracos são transportados pelas camadas presentes no dispositivo, desde o ânodo até atingirem a camada eletroluminescente. Este transporte ocorre através do HOMO, análogos ao topo da banda de valência nos semicondutores. Já os elétrons são transportados através do LUMO, correspondente ao primeiro nível da banda de condução.

Formação do éxciton: a região em que os buracos e os elétrons se encontram é conhecida como zona de recombinação e, idealmente, deve estar na camada eletroluminescente.

Emissão: a energia proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados excitados do material eletroluminescente. A emissão ocorre através do

decaimento destes estados excitados para estados de menor energia (normalmente o fundamental), e a separação em energia entre eles é que define a cor a ser emitida pelos dispositivos orgânicos.

Uma vez entendidos os mecanismos de transporte e emissão em semicondutores orgânicos e o funcionamento dos OFETs e dos OLEDs, pode-se introduzir o funcionamento dos OLETs. Este é o tópico da próxima seção.

2.7

Princípio de funcionamento de OLETs

A emissão de luz de um OFET orgânico foi detectada pela primeira vez em uma única camada tetraceno [8]. Esta eletroluminescência (EL) era completamente inesperada, já que o tetraceno possui um canal unipolar tipo-p. Contudo, para que ocorra a formação de éxcitons e a recombinação radiativa a injeção de elétrons no canal é obrigatória.

Ao analisar de perto a emissão (Figura 25a) observou-se que emissão de luz ocorreu exclusivamente na extremidade dos eletrodos de dreno e não dentro do canal. Uma explicação empírica foi dada na forma de imperfeições na fabricação do dispositivo que causariam um mau contato elétrico no eletrodo que, por sua vez, causaria intensos campos elétricos em sua proximidade (Figura 25b).

Posteriormente foi determinado que os eletrodos não eram fundamentais para o processo de emissão [69]. Foi proposto que uma diferença brusca de voltagem na interface eletrodo/semicondutor induz uma distorção nos níveis de HOMO e LUMO das moléculas de tetraceno próximas ao eletrodo de metal, favorecendo o tunelamento de elétrons para o LUMO do tetraceno.

Tal evidência destaca a importância que as propriedades do SO têm no desempenho de um dispositivo OLET. Este fato dificulta muito o uso de materiais comumente usados em OLEDs, já que a maioria destes materiais não apresenta mobilidades de carga suficientemente altas, principalmente devido a suas propriedades amorfas e a seu empacotamento molecular.

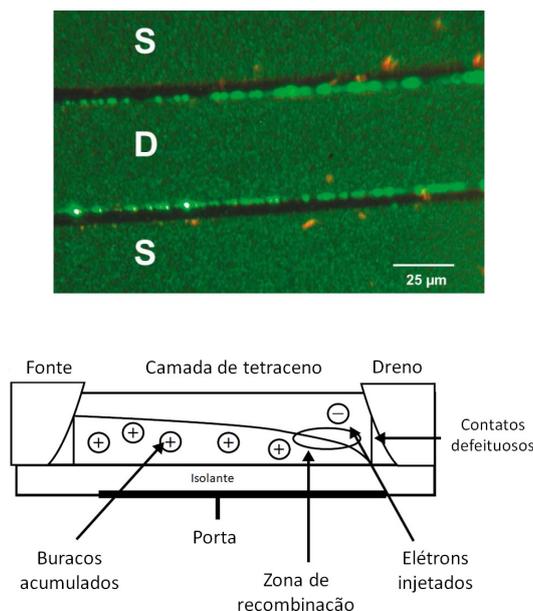


Figura 25 - (a) Imagem do primeiro OLET operacional baseado em tetraceno através de um microscópio óptico. (b) Esquema da arquitetura do dispositivo com a representação do possível mecanismo de emissão de luz [8].

Por outro lado, usar materiais com boa condução elétrica (alta mobilidade) já estabelecidos em OFETs resulta em dispositivos OLETs com pouca emissão luminosa devido à alta proximidade entre as ligações moleculares (condição necessária para alcançar alta mobilidade), pois essa proximidade favorece caminhos de decaimento não-radiativos. Portanto, de modo geral, uma boa condução elétrica e uma boa emissão luminosa são mutuamente excludentes em semicondutores orgânicos tradicionais [7].

Um fato interessante é que, a princípio, os semicondutores orgânicos deveriam conduzir tanto elétrons quanto buracos, porém, isso depende fortemente da combinação dos níveis de energia entre o HOMO e LUMO da molécula, da função trabalho dos metais usados como eletrodos e, no caso dos OFETs/OLETs, da interação do SO com o dielétrico utilizado. Como, na prática, atender a todos esses critérios de uma só vez é bastante difícil, a maioria dos semicondutores orgânicos conduzirá apenas um tipo de portador de carga [70]. Portanto, a escolha de dielétricos livres de armadilhas para ambas as cargas passa a ser obrigatório. Por exemplo, o grupo hidroxila (Si-OH) presentes na superfície do dióxido de silício é conhecido por serem armadilhas de elétrons [71].

Todos esses fatores limitam muito o número de materiais que podem ser usados na construção de OLETs de alto desempenho.

Como forma de contornar esses fatores (e poder conduzir tanto elétrons quanto buracos) diferentes arquiteturas foram propostas, como por exemplo, a codeposição de materiais tipo-p e tipo-n formando uma heterojunção [72]. Para que o dispositivo funcione os dois materiais devem possuir níveis compatíveis de HOMO e LUMO, permitindo a formação de éxcitons e a recombinação do mesmo. Nesta configuração de dispositivo a formação de éxcitons e o transporte de carga são processos competitivos devido à interface dispersa entre os materiais, que acaba representando um obstáculo físico e prejudica o transporte de cargas. Essa competição entre processos torna a arquitetura bastante desfavorável.

De posse dessas informações é possível concluir que o funcionamento de OLETs unipolares implica num canal formado por apenas um tipo de portador de carga e confina a eletroluminescência a uma região muito próxima do eletrodo que injeta os portadores minoritários. Este é um fator extremamente limitante, uma vez que a eficiência da emissão é baixa devido à proximidade do éxciton com o contato metálico. Consequentemente, para alcançar o máximo potencial do dispositivo, é preciso desenvolver OLETs ambipolares, onde existe a injeção equilibrada de ambos os portadores de carga através do controle das tensões aplicadas.

2.7.1 OLETs ambipolares

Um semiconductor orgânico é considerado/funciona como transportador ambipolar quando as mobilidades de ambos os portadores tenham valores que não sejam diferentes por mais de uma ordem de grandeza [73].

Um transistor ambipolar tem a capacidade de formar canais de elétrons e buracos simultaneamente, injetando-os pelos eletrodos fonte e dreno, desde que esteja polarizado de forma adequada. A tensão aplicada deve ter módulo maior que as duas tensões limiares (tanto de elétrons quanto de buracos).

No caso de um transistor ambipolar ideal com apenas uma camada semicondutora, o regime ambipolar é caracterizado por um canal tipo-p e outro tipo-n que se encontram em algum ponto dentro do canal do transistor.

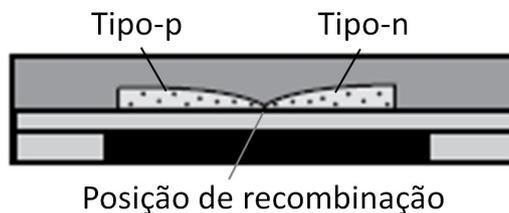


Figura 26 - Ilustração dos dois canais de acumulação separados que se encontram dentro do canal do OLET, onde os portadores de carga se recombinam.

Teoricamente, esse sistema pode ser visto como a sobreposição de dois OFETs não-interagentes, cada um acumulando um tipo de portador de carga em seu canal. O acoplamento entre os dois canais é definido pelas condições de polarização dos contatos e a posição da região de recombinação depende também da razão entre as mobilidades dos portadores de carga [23].

Para o caso de um transistor com determinada tensão V_{DS} positiva e uma tensão de porta positiva $V_{GS} = V_{DS}$. Dado que $V_{DS} = V_{GS} > V_{T,e}$, onde $V_{T,e}$ é a tensão limiar para o transporte de elétrons, a porta é mais positiva que o eletrodo de fonte, conseqüentemente, elétrons são injetados da fonte para a camada de acumulação e são transportados em direção ao dreno. OFET ambipolar está funcionando no regime unipolar e, da mesma forma que acontece nos transistores unipolares, apenas um portador de carga está presente no canal.

Se agora, no mesmo dispositivo, o potencial de porta é mais negativo do que o potencial no eletrodo de dreno ($V_{GS} - V_{DS} < 0$), a fonte não poderá injetar elétrons, uma vez que $V_{GS} < V_{T,e}$, porém, em um transistor ambipolar, o dreno conseguirá injetar buracos caso $V_{GS} - V_{DS} < V_{T,h}$. Aqui, $V_{T,h}$ representa a tensão limiar para buracos. Assim, uma corrente de buracos irá fluir e uma corrente I_{DS} poderá ser medida. Este fenômeno é bem diferente do que acontece em um OFET unipolar de canal-n, que, nestas mesmas condições, estaria na condição de desligado.

Se os dois pré-requisitos em V_{GS} forem atendidas simultaneamente, com $V_{GS} > V_{T,e}$ e $V_{GS} - V_{DS} < V_{T,h}$ (Figura 27a), tanto elétrons quanto buracos são

injetados no canal. Nessa condição, com parte do canal acumulando elétrons e parte acumulando buracos, o regime ambipolar é verdadeiramente atingido (Figura 27b).

As curvas características de OLETs ambipolares apresentam formatos diferentes das curvas para transistores unipolares. Primeiro, a curva de transferência passa a ter forma de V, como visto na Figura 27c, e cada ramo indica o tipo de portador de carga transportado. Correntes unipolares são esperadas nas extremidades do V, tendo sua polaridade comandada pela diferença local de potencial entre os eletrodos de injeção e da porta. Por outro lado, quando a corrente está nas proximidades do ponto mais baixo do V (ponto mínimo de corrente I_{DS}) é quando o OFET apresenta seu comportamento ambipolar máximo.

Já a curva de saída passa a ter duas fases distintas. A primeira, quando um somente um tipo de portador está fluindo, o comportamento é semelhante ao de OFETs unipolares e, eventualmente, a corrente pode saturar de forma temporária. A partir deste ponto, quando a diferença local de tensão passa a permitir a injeção do transportador de carga oposta, começa a segunda fase da curva de saída e a corrente I_{DS} começa a subir com dependência quadrática (Figura 27d). Dessa forma, uma vez que ambos os portadores de carga passam a poder fluir através do canal, a corrente entre o dreno e a fonte não satura de forma definitiva [7].

No regime verdadeiramente ambipolar, elétrons e buracos se recombinam onde as duas camadas de acumulação se encontram, o que leva a uma emissão de luz a partir de uma região bem definida. A zona de recombinação pode ser movida para qualquer posição ao longo do canal por variação da V_G aplicada (dependendo também da razão entre μ_e e μ_h) e fornece uma prova inequívoca de que elétrons e buracos coexistem no canal.

Para entender o transporte ambipolar, e o posicionamento da zona de recombinação de um transistor de efeito de campo, foi proposto um modelo de circuito equivalente [74]. O modelo assume a aproximação de canal gradual (o número de portadores no canal é comandada apenas por V_{GS}) e também assume uma taxa de recombinação infinita entre buracos e elétrons. O OFET ambipolar

seria constituído por infinitos resistores e capacitores, como mostrado na Figura 28.

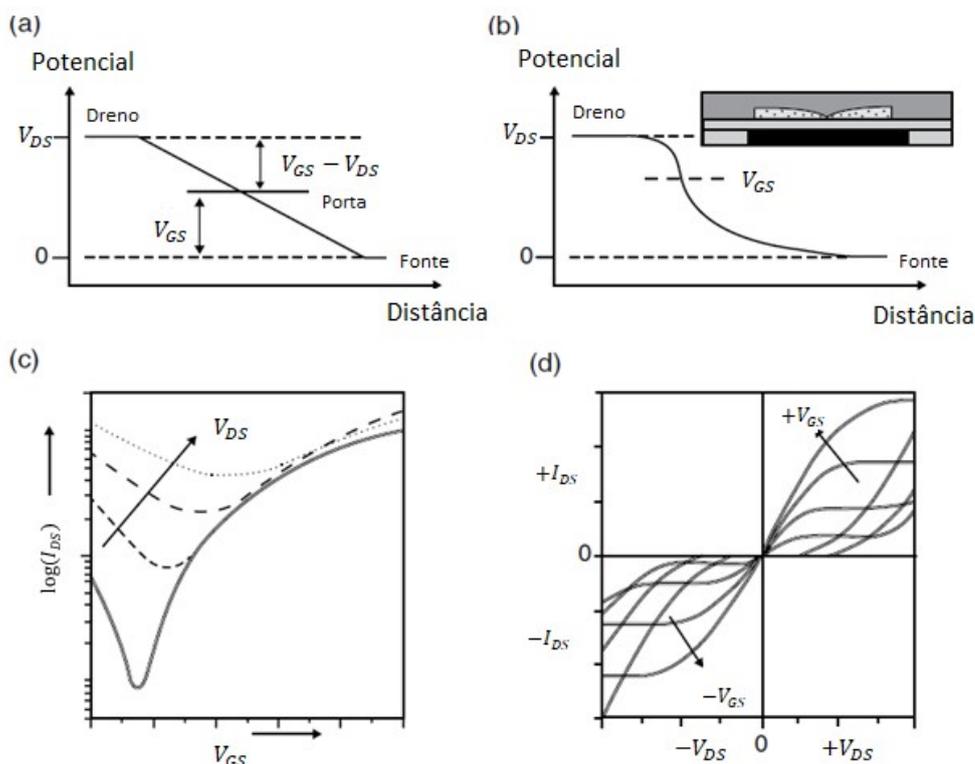


Figura 27 - (a) Ilustração dos potenciais aplicados na fonte, no dreno e na porta em um OLET. (b) Potencial dentro do canal em um OLET no regime ambipolar com dois canais separados que se encontram dentro do canal do transistor, onde os portadores de carga se recombinam (*inset*). (c) Exemplo de curva de transferência para um transistor ambipolar com mobilidades e tensões limiares ligeiramente diferentes para elétrons e buracos em um gráfico semilog para tensões de porta positivas e diferentes tensões positivas de fonte e dreno. (d) Exemplo de curva de saída ambipolar para o mesmo transistor para V_{GS} e V_{DS} positivos (primeiro quadrante) e negativos (terceiro quadrante), respectivamente [7].

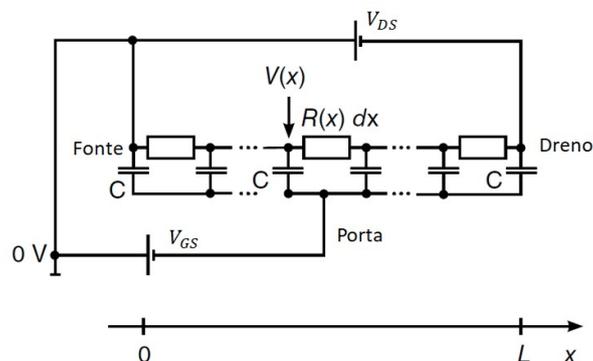


Figura 28 - Modelo de um OFET como um circuito equivalente de capacitores e resistores [74].

A partir do modelo, obtém-se que, para o caso de acumulação de elétrons, a corrente I_{DS} é dada por [74]:

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{2L} \begin{cases} \mu_e(2V_{GS} - V_{DS})V_{DS}, & V_{DS} \leq V_{GS} \\ \mu_e V_{GS}^2 + \mu_h(V_{DS} - V_{GS})^2, & V_{DS} > V_{GS}, \end{cases} \quad (21)$$

onde μ_e e μ_h são as mobilidades de elétrons e de buracos, respectivamente. As tensões limiars foram ocultadas em prol de um melhor entendimento das equações.

Como se pode ver, a equação para o regime de saturação ($V_D > V_G$) apresenta contribuições dos dois portadores de carga, reproduzindo qualitativamente o fato de que a corrente entre o dreno e a fonte não satura de forma definitiva.

A equação (21) pode ser escrita de forma mais geral caso sejam explicitadas as respectivas tensões limiars, $V_{T,e}$ e $V_{T,h}$, para elétrons e buracos, respectivamente [75]:

$$|I_{DS}| = \frac{WC_i}{2L} \left\{ \mu_e (V_{GS} - V_{T,e})^2 + \mu_h \left(V_{DS} - (V_{GS} - V_{T,h}) \right)^2 \right\}. \quad (22)$$

Para modelar a posição da emissão de luz em determinados condições assume-se que, ao exibir transporte ambipolar, os canais tanto de buracos quanto de elétrons estão em regime de saturação e a soma do comprimento do canal de buracos (L_h) e do canal de elétrons (L_e) é igual ao comprimento total do canal (L), ou seja, $L_h + L_e = L$. Assim, igualando as equações para as correntes de elétrons e buracos, encontra-se que a recombinação ocorre dentro do canal em:

$$x_0 = \frac{L(V_{GS} - V_{T,e})^2}{(V_{GS} - V_{T,e})^2 + \frac{\mu_h}{\mu_e} (V_{DS} - (V_{GS} - V_{T,h}))^2}, \quad V_{DS} > V_{GS}. \quad (23)$$

Poder posicionar a zona de recombinação livremente (Figura 29) trás diversas vantagens imediatas: a separação espacial entre a região de formação de éxcitons e os eléctrodos metálicos impede a supressão (*quenching*) éxciton-metal, diminui a intensidade do campo eléctrico no local reduzindo consideravelmente a dissociação de éxcitons assistida por campo (*field-enhanced éxciton dissociation*)

[76,77,78], torna as correntes de ambos os portadores equilibradas obrigando a recombinação de todos os elétrons e buracos que entram no canal (a recombinação de forma radiativa não é garantida) e a mobilidade superior devido ao efeito de campo favorece uma emissão muito mais eficiente de luz [23]. Além, é claro, de fornecer acesso visual a essa zona de recombinação por ser um dispositivo horizontal (e não vertical como são os OLEDs), tornando esses dispositivos práticos para estudar o transporte de carga e a física de recombinação/emissão em materiais orgânicos.

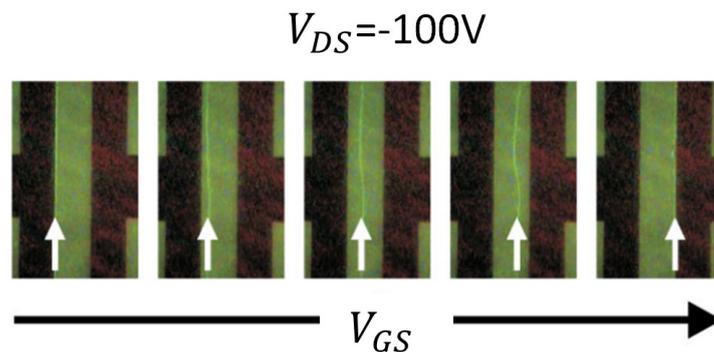


Figura 29 - Deslocamento da zona de recombinação em função das tensões aplicadas [79].

O processo de transição entre os regimes pode ser encarado da seguinte maneira: quando a polarização dos eletrodos se aproxima das condições favoráveis à injeção ambipolar, a recombinação dos portadores minoritários ocorre próxima ao seu eletrodo de origem, uma vez que relativamente poucas cargas começam a ser injetadas e a maioria delas tem mobilidade muito baixa devido à presença de armadilhas de seu tipo ainda não preenchidas. Somente quando a polarização de porta atinge um nível que garanta que quase todas as armadilhas estão saturadas, as cargas minoritárias injetadas serão capazes de se propagar para o canal e o local de recombinação pode se mover para longe do eletrodo.

2.7.2 A área de emissão

Abordagens teóricas para a determinação da área de emissão de OLETs foram propostas [80], porém a impossibilidade determinar experimentalmente a taxa efetiva de recombinação em OLETs é conhecida [81]. Conseqüentemente, espera-se que a região onde ocorre a recombinação não seja uma linha perfeita,

mas se estenda por alguns micrômetros [82]. De fato, a área de recombinação acaba variando muito de tamanho, dependendo não só das propriedades estruturais do material da camada ativa, mas também das características gerais do dispositivo optoeletrônico.

Já foram relatado valores de $2\mu m$ para a largura de emissão em OLETs monocamada [83]. Esse número pode aumentar consideravelmente (para centenas de μm) em outras arquiteturas [34].

2.7.3 A espessura do canal

A espessura do canal de OFETs, isto é, a altura alcançada pelas cargas acumuladas no canal tendo como origem a interface semiconductor/dielétrico, pode ser estimada através do comprimento de Debye, λ_D [84]:

$$\lambda_D = d_i \frac{kT\sqrt{2}}{qV_{GS}}, \quad (24)$$

onde d_i é a espessura do dielétrico, k é a constante Boltzmann, T a temperatura absoluta e q a carga do elétron. Note que o comprimento de Debye diminui à medida que V_{GS} aumenta. Para valores típicos de OFETs, ou seja, $d_i = 0,5\mu m$, $T = 300K$ e $V_{GS} = 10V$ encontra-se $\lambda_D = 1,8nm$.

Medições de difração de raios-X demonstraram que em filmes evaporados de oligotiofenos os arranjos são camadas paralelas em que as moléculas estão quase perpendiculares ao substrato. A largura de uma camada, portanto, é quase igual ao comprimento de uma única molécula, cerca de $2nm$ no caso do sextiofeno [84]. Isto significa que, no regime de acumulação, praticamente toda a carga seria concentrada na primeira camada de material, dando papel crucial a organização molecular na interface dielétrico/semicondutor para o desempenho do dispositivo.

Já a espessura do canal no regime ambipolar possui forte dependência com a concentração de portadores de carga. A altura dos dois canais de acumulação pode ser estimada a partir de simulações [85]. Nestas simulações foi encontrado que a concentração de portadores de carga ρ diminui verticalmente ao longo da camada

semicondutora de $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ para $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$, cerca de duas ordens de grandeza, a cada 30nm . Portanto, a corrente elétrica estaria localizada principalmente na camada de acumulação, que, nesse caso, possui menos de 10nm de espessura.

Contudo, em x_0 o valor de concentração ρ_0 é ainda menor ($\sim 10^{14} \text{cm}^{-3}$), devido à própria recombinação que ocorre nesse ponto. Então, considerando um filme de 60nm , a concentração de elétrons e de buracos forneceria portadores suficientes na superfície semiconductor/ar para proporcionar aproximadamente o mesmo valor de elétrons e buracos recombinação que na interface com o dielétrico, portanto, a taxa de recombinação seria quase constante em toda a camada semicondutora. De fato, experimentalmente, camadas mais espessas (até certo ponto) de SO aumentam o desempenho dos dispositivos [7]. Isso também está associado com a maior mobilidade de cargas alcançada devido ao afastamento espacial das armadilhas presentes na interface SO/dielétrico.

2.7.4 Potência luminosa e eficiência quântica externa

Tipicamente realizada em atmosfera controlada e inerte de gás nitrogênio (*glove-box*), a caracterização optoeletrônica dos OLETs acontece por meio de uma *probe station* equipada com um fotodetector para coleta de luz. O brilho é então obtido através de um cálculo que relaciona a fotocorrente com a emissão de um dispositivo que serve como padrão (com área emissora e brilho conhecidos) [86,87]. Levando-se em conta que a área emissiva do dispositivo de referência e do OLET são normalmente bem diferentes, deve-se corrigir a fotocorrente para a área emissora efetiva do OLET fabricado. Levando-se em conta as pequenas áreas emissoras dos OLETs, valores muito intensos de brilho são obtidos para esses dispositivos.

Os valores de luminância dos OLETs são tipicamente reduzidos em uma ordem de grandeza quando toda a área do dispositivo é usada para o cálculo, incluindo as partes não emissoras do canal e os eletrodos. A relação entre a área emissora e as áreas escuras pode ser aumentada com recursos de engenharia de fabricação, como a diminuição do comprimento do canal ou o uso de eletrodos menores.

Uma vez que o brilho depende tanto da corrente de dreno quanto da eficiência do dispositivo o valor máximo de brilho é alcançado nos extremos do regime ambipolar, onde a zona de recombinação começa a se afastar da borda do eletrodo, e a eficiência está prestes a atingir o máximo. Isto faz com que, no ponto de menor corrente (no meio do regime ambipolar) a luminância diminua consideravelmente [7].

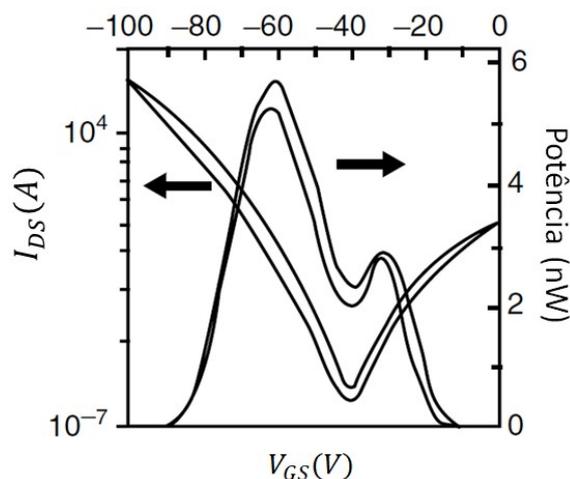


Figura 30 - A corrente I_{DS} em uma curva de transferência e a potência luminosa correspondente em função de V_{GS} [79].

Para esclarecer melhor este ponto, considere a curva de transferência e as características de emissão correspondentes a um dispositivo fabricado, como na Figura 30. Dois picos de intensidade podem ser percebidos quando I_{DS} é dominada por um dos portadores de carga. Porém, a máxima eficiência deste dispositivo ocorre, como esperado, próximo ao ponto de mínima corrente (máximo equilíbrio entre as cargas no canal) [79]. O vale encontrado na intensidade luminosa coincide com o ponto de mínima corrente, ou seja, é esperado que tensões aplicadas que maximizam a eficiência quântica externa do dispositivo sejam diferentes das tensões aplicadas que maximizam a intensidade luminosa do mesmo.

As medidas apresentadas nesta tese utilizaram um fotodiodo calibrado em conjunto com um medidor de potência que fornece valores diretamente em watts. O dispositivo foi colocado com o substrato (eletrodo de porta transparente) praticamente em contato direto com o detector, de forma a capturar o maior número de fótons. Além disso, não utilizamos a esfera integradora, o que torna o

nosso cálculo da eficiência quântica externa (EQE%) uma medida subestimada e que deve ser interpretada apenas como um limite inferior para a EQE% real dos dispositivos. Lembrando que a EQE% é uma medida geral e externa do dispositivo em questão, que leva em conta todas as suas particularidades (arquitetura, injeção, *quantum yield*, taxa de recombinação, *quenching*, etc.) mesmo que indiretamente.

Assumindo que toda a luz emitida pelo dispositivo é detectada pelo fotodiodo, a EQE% pode ser estimada como:

$$EQE\% = \frac{\text{Número de fótons}}{\text{Número de elétrons}} \times 100\% = \frac{N_f}{N_e} \times 100\%, \quad (25)$$

$$N_f = \frac{P}{E_f} = \frac{\lambda P}{hc}, \quad (26)$$

$$N_e = \frac{I_{DS}}{e^-}. \quad (27)$$

Portanto, têm-se:

$$EQE\% = \frac{\lambda e^- P}{I_{DS} hc} \times 100\%, \quad (28)$$

onde P é a potência medida em watts, λ é o comprimento de onda do fóton emitido, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, e^- é a carga do elétron e I_{DS} é a corrente entre o dreno e a fonte.

2.7.5 OLETs multicamada

Até aqui foram discutidos apenas OLETs monocamada, uma arquitetura que possui limitações principalmente relacionadas com a supressão (*quenching*) éxciton-pólaron [88,89]. Isto acontece porque as regiões de acumulação de portadores e de geração de éxcitons podem se sobrepor. Este é um fenômeno que também está presente em OLEDs, pois um número substancial de portadores injetados e éxcitons gerados estão confinados dentro de uma camada muito fina

do semicondutor orgânico. Para superar estas limitações de desempenho, a mesma solução encontrada em OLEDs pode ser usada, isto é, utilizar estruturas multicamadas para que as diferentes funções sejam realizadas em diferentes regiões do dispositivo.

Já foi mencionado o uso da codeposição de materiais tipo-p e tipo-n na tentativa de equilibrar a condução elétrica de ambos os portadores de carga. Outra forma de alcançar tal equilíbrio seria depositar sequencialmente os dois materiais unipolares em uma pilha vertical [90].

Na estrutura de OLET bicamada, o transporte de buracos e de elétrons ocorre em interfaces diferentes (Figura 31). O transporte de elétrons ocorre próximo ao dielétrico enquanto o transporte de buracos ocorreria na interface entre os dois SO. A barreira de energia entre os níveis LUMO do transportador de elétrons e do transportador de buracos, juntamente com a reduzida mobilidade de elétrons na camada de transporte de buracos, impede que os elétrons atinjam a interface dielétrica.

No entanto, este mesmo fato impede que a recombinação ocorra no interior do canal, ocorrendo apenas na proximidade (ou sob) o eletrodo de dreno, onde os buracos são forçados a atravessar o material transportador de elétrons para serem extraídos do canal. Esse comportamento é semelhante ao de dispositivos unipolares.

A adição de uma terceira camada é natural, dando origem a dispositivos tricamada, com uma camada de emissão entre duas camadas transportadoras (Figura 32). Cada camada é dedicada a uma única função no dispositivo e pode ser otimizada individualmente controlando-se sua espessura e o seu crescimento nas diferentes interfaces (semicondutor/semicondutor, semicondutor/metal e semicondutor/dielétrico).

De fato, esta arquitetura é, atualmente, a mais bem sucedida, alcançando 5% de eficiência quântica externa, sendo mais de 100 vezes mais eficientes que os OLEDs com a mesma estrutura e mais de 2 vezes mais eficiente que o OLED otimizado com a mesma camada emissora [27].

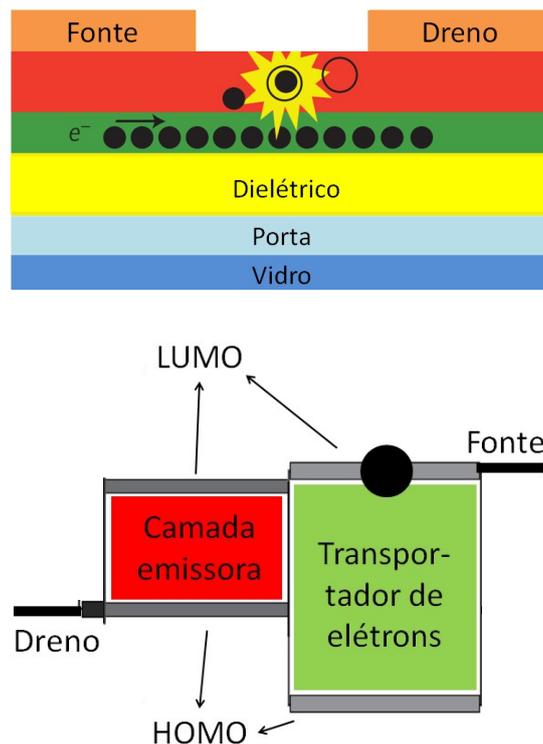


Figura 31 - Acima, esquema de um dispositivo OLET baseado em uma bicamada, ilustrando o transporte dos portadores de carga em diferentes interfaces do dispositivo. Abaixo, diagrama de energia da camada de transporte de buracos e de elétrons. E_F representa o nível de Fermi dos eletrodos de dreno e fonte (o mesmo material é usado para ambos). As camadas podem ser invertidas para maximizar o desempenho do dispositivo. Adaptado de [29].

Para que o dispositivo tricamada funcione de forma eficiente diversos critérios devem ser atendidos, como, por exemplo, a compatibilidade energética entre os materiais. O LUMO do transportador tipo-n deve ser igual ou superior ao LUMO do material emissor central (normalmente composto de uma codeposição, formando um sistema matriz-dopante) enquanto o HOMO da camada tipo-p deve ser igual ou menor que o HOMO da mesma camada emissora. Além disso, a morfologia desses filmes deve ser compatível para que se formem interfaces de boa qualidade. Novamente, atender a esses requisitos não é trivial, já que atender a todos ao mesmo tempo é extremamente difícil com os materiais já bem estabelecidos.

É importante notar que as camadas transportadoras podem ser permutadas para maximizar o desempenho do dispositivo, alterando a carga acumulada na interface com o dielétrico. Essa liberdade é fundamental no que tange a otimização da arquitetura de dispositivos, pois leva em consideração as

individualidades físicas e os requisitos de processamento dos materiais a serem empregados na região ativa do dispositivo, como, por exemplo, o dielétrico de porta.

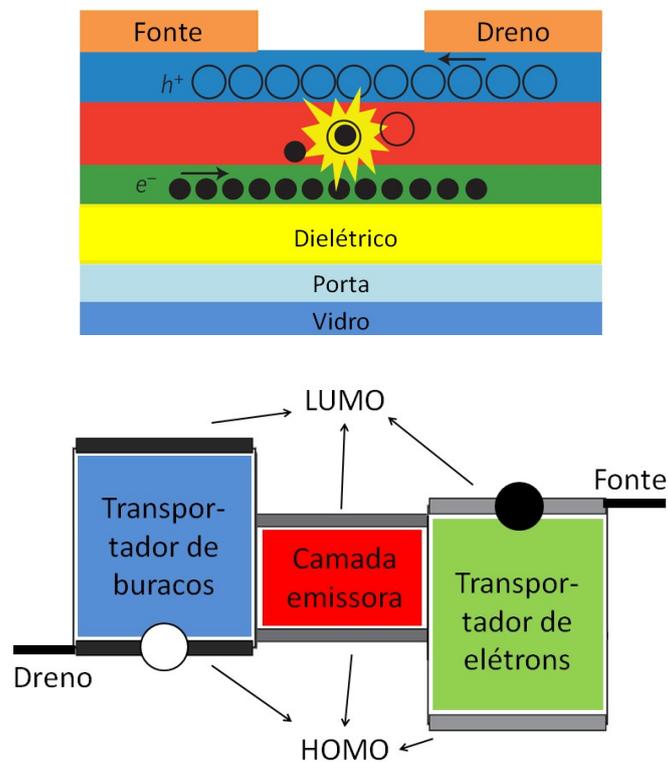


Figura 32 - Representação esquemática de um dispositivo OLET tricamada e das regiões de acumulação de carga e recombinação [29]. As camadas transportadoras podem ser invertidas caso seja necessário para maximizar o desempenho do dispositivo. Também mostra o diagrama de níveis de energia ideais para uma estrutura tricamada. Perceba que os níveis favorecem a acumulação de cargas em seus respectivos transportadores e também favorecem a recombinação na camada emissora.

Estes dispositivos evitam a maior parte dos problemas apresentados até aqui, uma vez que permitem a separação entre a região de formação dos éxcitons, tanto dos eletrodos (*quenching* éxciton-metal) quanto das camadas acumulação de cargas (*quenching* éxciton-pólaron), diminuindo muito os processos de supressão. Porém, sua fabricação ainda é fortemente dependente da síntese “*ad hoc*” de novos materiais a serem utilizados.

Um detalhe interessante, que pode ocorrer em arquiteturas bi ou tricamada é que, quando o dispositivo é operado em regime *locus* ($|V_{DS}| = |V_{GS}|$), um

mecanismo semelhante ao de OLED origina a emissão de luz nas proximidades do contato do dreno, como representado na Figura 33.

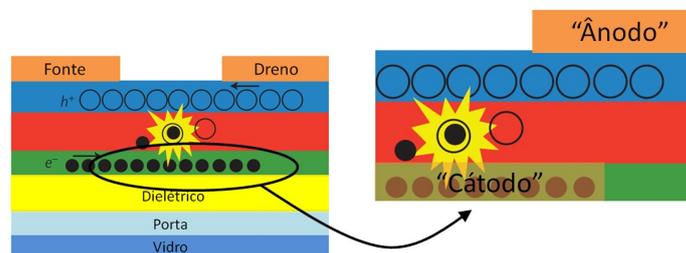


Figura 33 - Esquema exemplificando como o regime *locus* pode dar origem a um mecanismo semelhante a um OLED próximo ao dreno. O canal de acumulação pode ser interpretado como um eletrodo. Para o caso ilustrado na figura, o canal “injeta” buracos (cátodo) e o dreno injeta elétrons (ânodo).

2.8 Elementos constituintes de um OLET

Esta seção se aprofunda mais nas principais características dos elementos constituintes de um transistor orgânico emissor de luz e também expõe as propriedades necessárias para que o dispositivo funcione corretamente.

2.8.1 Camada dielétrica

É caracterizada como um filme fino dielétrico entre o eletrodo de porta e o semicondutor orgânico. O canal é formado justamente na interface dielétrico/semicondutor, tornando esta interface extremamente crítica na construção e no desempenho dos OLETs [91].

De forma ideal, a camada dielétrica deve isolar completamente o eletrodo de porta do semicondutor orgânico, evitando correntes de fuga (vazamento de cargas do eletrodo de porta para o interior do canal). Ela deve ser uniforme e contínua, de forma a evitar alta rugosidade ou furos que a atravessem, além de evitar causar desordem no crescimento do SO.

A injeção de cargas por parte do próprio dielétrico também deve ser evitada, pois é uma causa comum para o aumento de tensão limiar do dispositivo. Outras causas são armadilhas, impurezas e dipolos incorporados na interface [92]. Note que, independentemente da causa, V_T pode ser reduzida aumentando-se a

capacitância da porta e, assim, induzindo mais cargas no canal com uma voltagem menor (ver mais adiante).

Os pontos principais a serem analisados ao se escolher um dielétrico de porta são:

O controle das interfaces: como visto na seção 2.7.3 e confirmado experimentalmente [93,94] as primeiras duas monocamadas do SO na interface com o dielétrico desempenham um papel fundamental em permitir o transporte eficiente de carga e a eventual eletroluminescência no caso em que o semiconductor é crescido ou depositado sobre o dielétrico. Os mesmos trabalhos também confirmaram que este fato é, aparentemente, independente do SO utilizado. Caso o dispositivo seja fabricado por via húmida, a utilização de solventes ortogonais é essencial para evitar a dissolução ou efeitos de inchaço nas camadas já depositadas.

As correntes de fuga: que devem ser reduzidas ao máximo para minimizar o consumo de energia do dispositivo e, obviamente, evitar o mau funcionamento do mesmo.

A capacitância do dielétrico: Os OLETs operam no modo de acumulação [95], portanto, dielétricos com alta constante dielétrica são sempre buscados, pois, considerando as baixas mobilidades dos SO, possibilitam um maior acúmulo de cargas no canal a baixas tensões e, como consequência efetiva, diminuem as tensões limiares.

De fato, as tensões de porta causam o acúmulo de cargas opostas formando o canal na interface SO/dielétrico. A tensão necessária para criar este canal está intimamente ligada à capacitância do dielétrico. Existem duas principais técnicas para aumentar a capacitância de um dielétrico de porta: aumentar a constante dielétrica do mesmo ou reduzir a espessura do filme.

Por exemplo, um dos dielétricos/substratos mais utilizados é o SiO_2 , que possui uma constante dielétrica nominal de 3,9. Quando comparado com o vácuo, ele acumula uma carga 3,9 vezes maior, mantendo-se fixas as tensões e as espessuras. Isso significa que um dispositivo pode operar a uma tensão 3,9 vezes

menor usando SiO_2 em vez de vácuo. A alternativa seria minimizar a espessura da camada dielétrica mantendo as correntes de fuga e a tolerância à ruptura em um nível aceitável. Normalmente, os valores mínimos de espessura são da ordem de 10 a 20 nm para materiais inorgânicos e 100 nm para polímeros, embora filmes ultrafinos tenham sido reportados [96].

Além disso, conforme o filme tornar-se mais fino, o colapso do dielétrico torna-se mais provável, pois depende do campo elétrico aplicado, que, teoricamente, é igual à tensão da porta aplicada dividida pela espessura do filme [84]. À medida que a espessura diminui, campos elétricos mais altos são aplicados a uma mesma voltagem.

Outra observação é que, de forma geral, o tamanho do *gap* de energia é inversamente proporcional a constante dielétrica do material [97], forçando um compromisso entre a capacidade isolante do material dielétrico e a sua capacidade de induzir cargas no canal.

A processabilidade e a estabilidade: A facilidade de processamento do material dielétrico é uma questão importante no processo de fabricação, bem como a estabilidade, evitando a degradação e, conseqüente, a perda de desempenho ou o aumento da tensão limiar. Ambos os fatores são fundamentais do ponto de vista comercial.

2.8.2 Semicondutores ambipolares emissivos

A potencial aplicação de OLET em telas de matriz ativa colorida, circuitos fotônicos integrados e sensoriamentos exigem que os materiais semicondutores possuam alta mobilidade e alto rendimento luminescente [98]. No entanto, como visto anteriormente, na maioria dos casos, as propriedades luminosas e de alta mobilidade são incompatíveis em semicondutores orgânicos [99,100].

Uma característica dos SO que apresentam alta mobilidade é uma forte interação intermolecular, especialmente presente em moléculas pequenas. Esta interação é uma desvantagem em dispositivos optoeletrônicos, uma vez que é tida como uma das causas de *quenching* de éxcitons [101].

É um fato que, no passado, grandes esforços foram feitos na intenção de aumentar somente a mobilidade em SO. Como consequência, a maioria dos materiais multifuncionais, isto é, compatíveis com a utilização em OLETs, foram descobertos por acaso. Este é um fator limitante a ser considerado no projeto de OLETs monocamada e tem sido o motivador da síntese de novos materiais. Felizmente, muitas estratégias de *design* molecular foram desenvolvidas nos últimos anos com o intuito de acomodar tanto as propriedades emissoras quanto as condutoras [102].

Uma estratégia utilizada é a introdução de grupos funcionais específicos no SO [103]. Por exemplo, juntar em um único material, partes que sabidamente favorecem o transporte de elétrons com partes que favorecem o transporte de buracos. A mesma estratégia pode ser usada para juntar estruturas de boa condução elétrica com estruturas de boa emissão em uma única molécula pequena ou copolímero.

Outro fator importante é estrutura de organização das moléculas no filme fino e sua morfologia, que pode ser alterada pela forma de deposição, taxa/velocidade de deposição, temperatura do substrato, tratamentos térmicos, entre outros. Também se devem considerar questões externas, como a pressão ambiente e a atmosfera na qual se encontra o filme.

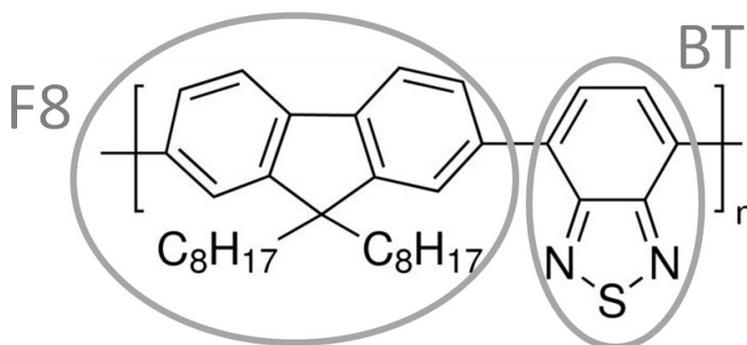


Figura 34 - A molécula de F8BT é um exemplo de um copolímero, onde o grupo F8 seria responsável pela condução de buracos enquanto o grupo BT seria responsável pela condução de elétrons [104].

O uso de moléculas pequenas conjugadas lineares como materiais ativos garante, em princípio, maior desempenho elétrico em relação aos polímeros,

graças à organização molecular de longo alcance obtida em técnicas de deposição por evaporação. Além disso, pequenas moléculas podem ser purificadas por um número maior de métodos, incluindo sublimação. Isso faz com que as pequenas moléculas conjugadas sejam consideradas mais promissoras na fabricação de OLETs, sendo esses alguns dos motivos que as tornaram tópico desta tese.

É válido lembrar que materiais eletroluminescentes com característica ambipolar e que ainda assim possuam níveis de HOMO e LUMO favoráveis à fabricação de dispositivos são bastante raros comercialmente, sendo muitas vezes sintetizados sob encomenda especificamente para este fim.

2.8.3 Eletrodos de injeção de carga

A injeção de carga na interface entre eletrodos metálicos e SO tem um papel crucial no desempenho de dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

Os semicondutores orgânicos tem a vantagem de formar boas interfaces em contato com muitos metais. No entanto, ocorre um deslocamento significativo dos níveis energéticos, assim, o nível de Fermi da camada orgânica e as barreiras de injeção de carga dependem diretamente desse deslocamento. O processo de injeção de carga foi descrito na seção 2.2, sendo que o fator mais importante (mas não o único) que controla o processo de injeção de carga é a barreira de energia a ser superada pelos transportadores de carga.

Quando o contato é feito, o equilíbrio é alcançado com base no fluxo de cargas de um material para o outro, até que os níveis de Fermi se alinhem. O modelo mais utilizado para descrever esse fenômeno é chamado de Mott-Schottky [105], que afirma que os níveis de vácuo se alinham na interface e, em seguida, a carga adicional se acumula em uma zona de depleção criando uma curvatura nos níveis de energia.

Mesmo na presença de uma interface ideal entre uma superfície metálica e um SO, o processo de injeção de carga é complicado pela natureza amorfa da camada orgânica, o que resulta em estados eletrônicos altamente localizados com uma distribuição aleatória de energias e uma baixa mobilidade nas proximidades dos eletrodos [106].

Em um OFET ideal, os contatos de fonte e dreno são ôhmicos, significando que o valor da resistência de contato é desprezível em comparação com a resistência elétrica do semicondutor (resistência do canal). Esta condição depende também da geometria do dispositivo. A resistência do canal aumenta com seu comprimento, então, caso o comprimento do canal L seja muito reduzido, a resistência de contatos se torna importante e passa a ser um fator limitante. Outro ponto é que a resistência do canal é reduzida com o aumento da tensão da porta, e, portanto, as resistências de contato devem ser baixas em comparação com a resistência do canal para altas tensões de porta.

Embora esta situação (resistência de contatos menor que a resistência do canal) possa ser alcançada em dispositivos reais, vale lembrar que os processos de fabricação usados não são ideais. Os contatos são geralmente depositados através de máscaras de sombra, o que faz com que (além de não permitir um comprimento de canal menor do que algumas dezenas de micrômetros) os eletrodos de metal formados sejam quase policristalinos e sejam rugosos em escala molecular [7].

Uma estratégia válida é usar dois metais diferentes [28,107]: um metal de alta função de trabalho para injeção de buracos (Au, Pd) e outro de baixa função de trabalho (Ca, Mg, Al) Porém, um fator que limita bastante o uso dos melhores materiais injetores de elétrons é a sua função trabalho reduzida, que aumenta sua reatividade e os torna menos estáveis.

A utilização de eletrodos idênticos estáveis mesmo quando expostos à atmosfera, como ouro, ainda é mais comum devido a sua praticidade. Mesmo que isso implique numa alta barreira de injeção ($> 0,5eV$). Uma observação válida é que, no caso de um transistor ambipolar, a nomenclatura “fonte e dreno” se torna ambígua. De fato, quando o dispositivo é polarizado no regime ambipolar, as cargas são injetadas por ambos os contatos.

Em suma, a compreensão dos complexos processos que ocorrem na interface metal/semicondutor orgânico não é trivial. Além disso, uma complicação adicional surge porque os níveis de energia nos SO nem sempre são bem definidos, variando devido aos diversos fatores que também influenciam seu

crescimento. Todas as condições listadas seja para dielétricos, semicondutores orgânicos ou eletrodos, são extremamente difíceis de serem alcançadas em conjunto, tornando a engenharia de OLETs altamente desafiadora.

3

3.1 Materiais e procedimentos experimentais

Neste capítulo são detalhados os materiais e as arquiteturas utilizadas, bem como seus métodos de fabricação e caracterização.

Grande parte dos estudos utilizou-se de materiais/estruturas bem estabelecidos no cenário dos semicondutores orgânicos e OLETs, pois pretendia estabelecer uma base sólida, que pudesse suportar modificações e inovações de forma controlada e sistemática.

3.1

3.1.1 Materiais utilizados

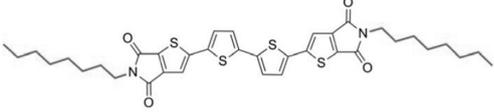
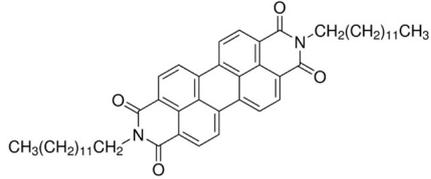
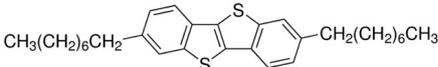
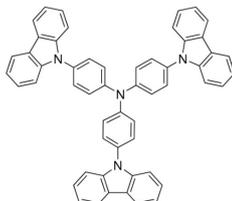
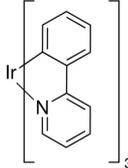
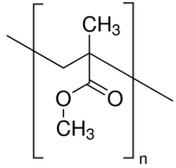
O trabalho desenvolvido nesta tese contou com os seguintes semicondutores orgânicos:

1. N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (P13), o 2,2'-[2,2'-Bithiophene]-5,5'-diyl)bis(5-octyl-4H-thieno[2,3-c]-pyrrole-4,6(5H)-dione) (NT4N)
2. 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT)
3. Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TcTa)
4. Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III) (Ir(ppy)3).

O material NT4N [102,108,109,110] foi obtido em colaboração com o *Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati – ISMN, Bologna*, (ISMN-BO), pois ainda não está disponível comercialmente. Este material foi desenvolvido especificamente para ser usado na fabricação de OLETs, tendo propriedades emissoras e ambipolares.

Todos os outros semicondutores orgânicos foram adquiridos comercialmente (Sigma Aldrich) e sua forma de deposição foi através da técnica térmica resistiva (ver adiante).

Tabela 1 - Materiais orgânicos utilizados no desenvolvimento desta tese.

Nome	Função	Estrutura química
NT4N	Transportador ambipolar e emissor	
P13	Transportador tipo-n e emissor	
C8-BTBT	Transportador tipo-p	
TcTa	Matriz	
Ir(ppy) ₃	Dopante	
PMMA	Dielétrico de porta	

Todos os dispositivos fabricados utilizaram o polimetil-metacrilato (PMMA) como camada dielétrica. Inicialmente a solução de PMMA era preparada nas dependências do LOEM em concentrações de 60mg/ml em acetato de n-butila.

Posteriormente, passou-se a usar um PMMA que já é comercializado em forma de solução, o AR-P669-06, produzido pela empresa Allresist, pois este possui melhor desempenho. Em ambos os casos, a técnica de deposição foi por *spin-coating* seguido de tratamento térmico. O tratamento térmico deste PMMA é uma etapa extremamente importante da fabricação de OLETs. E sua otimização foi obtida em colaboração com o ISMN-BO e será discutida em detalhes no próximo capítulo.

Tabela 2 - Níveis energéticos dos materiais semicondutores utilizados nesta tese.

NOME	HOMO(eV)	LUMO (eV)	Referência
NT4N	-6.0	-3.47	[108]
P13	-5.4	-3.4	[111]
C8-BTBT	-5.95	-2.18	[37]
TcTa	-5.7	-2.3	[37]
Ir(ppy) ₃	-5.3	-2.9	[112]

Tanto Au ($\phi = 5,1$ a $5,47$) quando Ag ($\phi = 4,26$ a $4,74$) [113] foram utilizados na fabricação dos eletrodos dreno e fonte, sua escolha se deu de acordo com a melhor adequação com estrutura do dispositivo.

Todos os materiais foram utilizados da forma como foram recebidos.

Detertec por 10 minutos. Depois disso, as lâminas são fervidas por diversas vezes somente em água destilada para enxaguá-las. O passo seguinte é colocar os substratos em um béquer com acetona no ultrassom por 15 minutos. Na sequência, as lâminas são novamente submetidas ao ultrassom por 15 minutos, dessa vez em álcool isopropílico. Os substratos são estocados completamente submersos em álcool isopropílico até o momento do uso.

3.3 Deposição de filmes finos

O PMMA, que serviu de dielétrico de porta para todos os dispositivos estudados, foi depositado com a técnica de *spin-coating* descrita a seguir.

3.3.1 Deposição por *spin-coating*

O *spin-coating* é uma técnica de deposição que permite o crescimento de filmes finos de materiais orgânicos por via úmida. O princípio de funcionamento está baseado na aplicação de uma solução sobre um disco rotante posicionado horizontalmente, o efeito da rotação elimina o excesso da solução na superfície resultando na formação de um filme fino sólido e homogêneo.



Figura 36 - Esquema de deposição por *spin-coating*.

Na Figura 36 são apresentadas as etapas para a deposição de filmes finos por *spin-coating*. Inicialmente, a solução é gotejada sobre o substrato que, em seguida, é rotacionado por uma plataforma giratória. Os parâmetros de rotação (aceleração, velocidade angular e o tempo de rotação) podem ser ajustados conforme a necessidade. Na maioria dos casos é necessário o tratamento térmico posterior para eliminar os resíduos de solvente presentes no filme formado. A espessura nominal buscada para o PMMA após tratamento térmico foi sempre de 450nm. Nas dependências do LOEM encontra-se um *spin-coating* da marca *Headway Research Inc.*

3.3.2 Evaporação térmica resistiva

A evaporação térmica resistiva [84] é uma técnica de deposição por fase vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*) e é um dos principais métodos utilizados de deposição de filmes finos. O objetivo deste tipo de processo de deposição é transferir evaporando ou sublimando de forma controlada átomos ou moléculas de uma fonte para um substrato de forma que a o crescimento do filme ocorra camada por camada. Na evaporação térmica resistiva, certa quantidade de corrente é fornecida ao cadinho que contém o material a ser evaporado aquecendo-o por efeito Joule.

Um ponto importante quando tratamos de evaporação térmica resistiva são os cadinhos utilizados. Eles devem atingir a temperatura do material a ser depositado apresentando uma pressão de vapor desprezível. Idealmente não devem contaminar, reagir ou liberar gases como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na mesma temperatura de evaporação do material orgânico. Os cadinhos podem ser feitos de diversos materiais e com diferentes formas. A escolha do cadinho adequado depende também do material a ser depositado. Geralmente os cadinhos utilizados para complexos orgânicos são de tungstênio ou molibdênio.

Tanto os metais (Au e Ag) quanto os materiais semicondutores foram depositados por evaporação térmica resistiva. Nas figuras a seguir são mostradas as máscaras que foram utilizadas. Em estudos preliminares, utilizou-se a máscara para contatos comercial com comprimentos de canal variados e largura $W=1\text{mm}$ (Figura 37). As molduras são produto comercial, marca Ossila. Já os eletrodos interdigitados tem um padrão original que foi desenvolvido sob encomenda especificamente para o uso nesta tese, fabricada pela Angstrom Engineering. O padrão interdigitados é vantajoso, pois aumenta muito a razão W/L sem necessariamente aumentar o tamanho do substrato. O comprimento do canal é de $70\mu\text{m}$ e a largura é de 83nm (Figura 38). As taxas de deposição foram de $0,1\text{Å/s}$ para os orgânicos (exceto a codeposição) e $0,3\text{Å/s}$ para os metais.

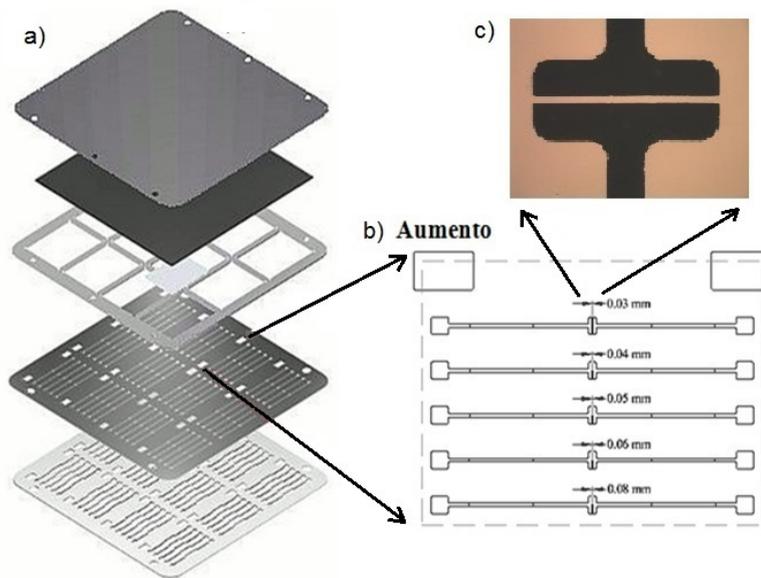


Figura 37 - Máscara comercial utilizada provisoriamente [114]. (a) Esquema de montagem, (b) substrato individual em detalhes e (c) imagem feita por microscopia ótica de um canal depositado. Esta máscara possui vários tamanhos de canal no mesmo substrato (30,40,50,60,80 μm), todos com largura de canal $W=1\text{mm}$.

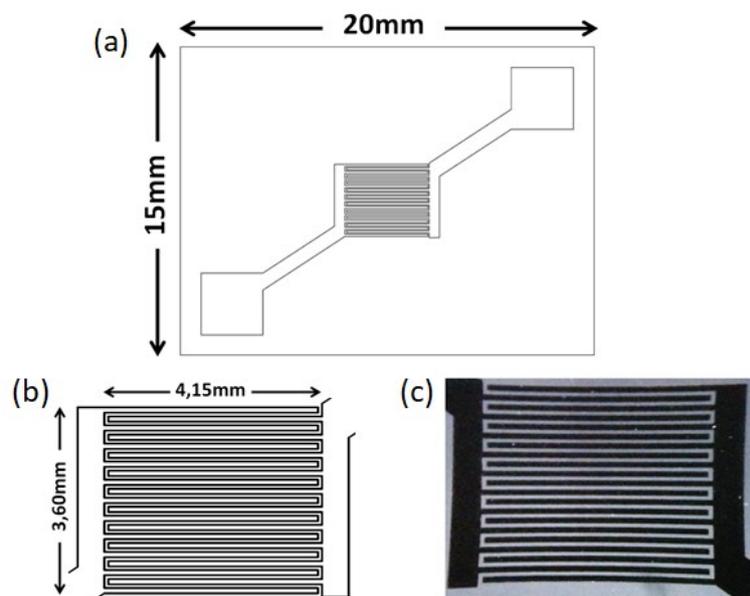


Figura 38 - Máscara interdigitada. (a) Ilustração do substrato, (b) área do canal interdigitado em detalhe e (c) imagem feita por microscopia ótica de um canal depositado. A máscara inteira tem capacidade para 12 substratos, assim como a versão comercial. O comprimento do canal é de 70 μm e a largura é de 83mm.

3.3.3 Codeposição

A técnica de codeposição foi utilizada na fabricação da arquitetura bicamada, onde o composto TcTa foi usado como matriz e o composto Ir(ppy)₃ como dopante.

Para que o processo de dopagem seja realizado, é necessária a utilização de uma técnica que permita a deposição simultânea de dois ou mais compostos orgânicos, chamada de codeposição. O ponto chave nesta técnica é possuir um controle adequado da concentração do dopante na matriz, o qual é realizado mediante controle das taxas de deposição relacionadas pela expressão [115]:

$$f = \frac{k_d}{k_d + k_m}, \quad (29)$$

onde f é a fração de moléculas dopantes presentes na matriz, k_d e k_m são as taxas de deposição do dopante e da matriz, respectivamente. Este controle é importante, pois geralmente porcentagem de dopante desejada é pequena: de 6% a 10%.

3.4 Sistema de deposição térmica

Para a produção dos filmes finos e dos dispositivos eletroluminescentes estudados nesta tese foi utilizado o sistema de deposição do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM), no Departamento de Física da PUC-Rio.

Para a deposição dos filmes finos orgânicos, o laboratório possui uma *Glove-Box* marca MBraun que controla o nível de oxigênio O_2 e umidade (H_2O), para que sejam menores que 0.1ppm. A *glove-box* está integrada com um equipamento LEYBOLD, modelo Univex 300, para a deposição térmica de filmes finos em alto vácuo.

No equipamento de deposição, o sistema de vácuo conta com dois tipos de bombas. A primeira corresponde a uma bomba mecânica rotativa à palheta [84], que permite a realização de um pré-vácuo da ordem de $10^{-3} mbar$ na câmara de deposição. A segunda bomba, que entra em funcionamento apenas depois de estabelecido o pré-vácuo, é do tipo turbomolecular e chega a um vácuo final da

ordem de 10^{-6} mbar . Dentro da câmara existem dois sensores de vácuo, um do tipo Pirani (medindo vácuo até 10^{-3} mbar) e outro do tipo Penning (para alto vácuo), que permitem o controle das condições internas da câmara.

A determinação da espessura do filme depositado é realizada através de um sensor INFICON, modelo XTCINFICON com resolução de $0,001 \text{ \AA/s}$. O sistema também possui duas fontes de tensão estabilizadas que fornecem corrente aos cadinhos para que o material seja evaporado.

O esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo de filmes orgânicos é apresentado na Figura 39b, onde de 1 a 5 são possíveis lugares para os cadinhos que contém os materiais a serem depositados, 6 e 7 são os dois cristais de quartzo do controlador de espessura, 8 é uma base que faz o papel de *shutter*, 9 é um porta máscaras e 10 o porta amostras. Por fim, o sistema conta com um eixo central para a rotação do porta amostras em 11.

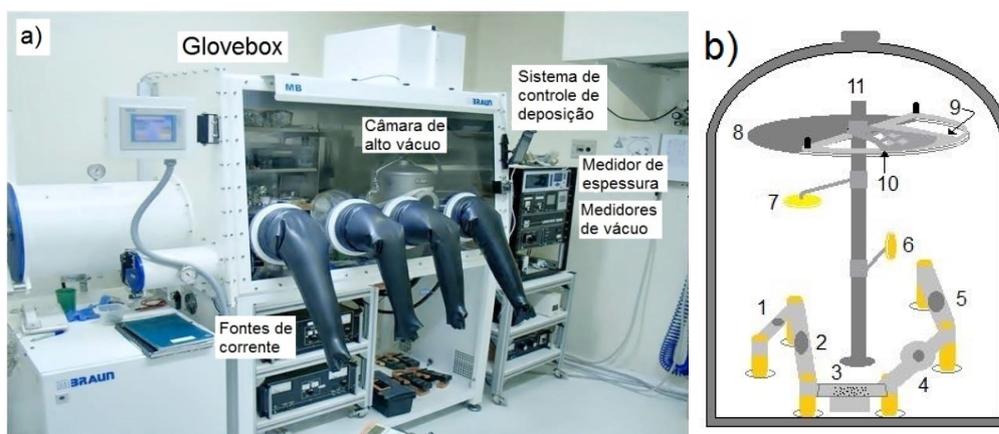


Figura 39 - a) *glovebox* e b) diferentes partes no interior da câmara de deposição.

Para que o sistema de monitoramento forneça o valor correto de espessura é necessário calibrá-lo antes de se iniciar as deposições propriamente ditas. Alguns parâmetros precisam ser fornecidos e ajustados, como por exemplo, a densidade do material, o *Z-ratio* e *Tooling Factor*. O *Z-ratio* é um parâmetro relacionado com a densidade do material e com o módulo de cisalhamento, e em geral já é tabelado. O *Tooling Factor* é um parâmetro empírico utilizado para compensar a diferença geométrica entre a posição do sensor e dos substratos na câmara de deposição. Mede-se então a espessura do filme com o auxílio de um perfilômetro,

e compara-se o valor obtido com aquele fornecido pelo cristal. O ajuste do novo valor de *Tooling Factor* é feito utilizando-se a expressão a seguir:

$$TF_{novo} = TF_{inicial} \frac{d_{real}}{d_{teórico}}, \quad (30)$$

onde d_{real} é a espessura medida com o perfilômetro e $d_{teórico}$ é a espessura indicada pelo sistema de monitoramento. O ajuste do *Tooling Factor* deve ser realizado até que a espessura lida esteja dentro da aproximação percentual desejada em relação à espessura real.

Na codeposição, o monitoramento das taxas de deposição é realizado de maneira independente, sendo necessárias várias fontes de corrente, assim como sensores de espessura (cristais). No caso mais simples, são usadas duas fontes e dois cristais, onde uma das fontes é utilizada para aquecer a matriz, cuja taxa de deposição e espessura são controladas por um dos cristais. A outra fonte e o outro cristal são utilizados para aquecer e monitorar o dopante.

Para evitar que haja interferência na leitura dos parâmetros de um material pela presença do outro, os cristais ficam posicionados em locais bem distantes e com alturas distintas, de forma a fazer com que apenas um material seja visto pelo sensor ou, pelo menos, a minimizar a quantidade de material proveniente de uma das fontes lida pelo outro cristal. Em nosso equipamento, um dos cristais está a 20 cm de altura e o outro a 5 cm (Figura 39b). Este segundo cristal, foi instalado perpendicularmente em relação aos cadinhos, de forma que o sensor seja sensível à evaporação de somente um dos materiais em estudo (neste caso, o dopante). Além disso, a altura de apenas 5 cm em relação ao cadinho permite ao sensor o fácil monitoramento das pequenas taxas de evaporação utilizadas para o dopante (em geral, menores que 1Å/s). As taxas e porcentagens utilizadas foram obtidas empiricamente e correspondem a de 1Å/s para a matriz e 0.075Å/s para o dopante, com o intuito de se obter 7% de dopagem total em um filme de 60nm.

No entanto, durante a deposição de dois materiais nem sempre é possível isolar cada um dos cristais. Nestes casos, pode-se calcular o fator de correção chamado de “*Cross Talk Percent Correction*”, que é usado para eliminar este

cruzamento de informações. O “*Cross Talk Percent (CTP) Correction*” é dado por:

$$CTP = \frac{Espessura(sensor\ 1)}{Espessura(sensor\ 2)} 100\%. \quad (31)$$

Em nosso sistema, a deposição de todos os materiais, tanto orgânicos como metálicos, foram realizados na mesma câmara havendo quebra de vácuo para a troca da máscara de orgânicos para a dos eletrodos.

3.4.1 Encapsulamento

Como dito anteriormente, os semicondutores orgânicos sofrem diversos processos de degradação, como degradação térmica (calor excessivo), mecânica (torções ou compressões), estresse de uso (correlacionada ao dispositivo, arquitetura e distribuição de carga nas camadas orgânicas) ou degradação por exposição a fatores prejudiciais (oxigênio, umidade, radiação UV).

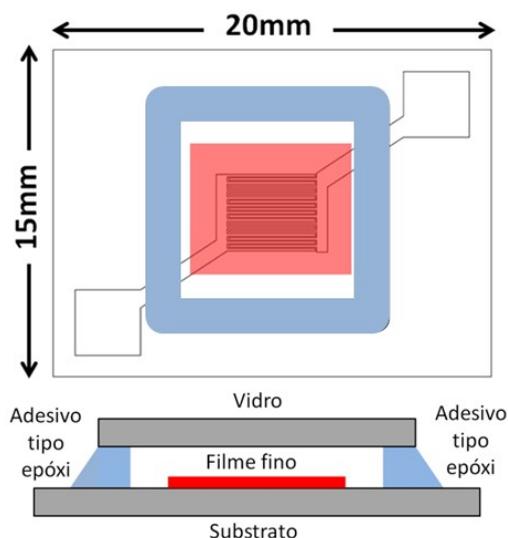


Figura 40 - Ilustração representativa de um dispositivo encapsulado.

Isso torna obrigatório o encapsulamento dos dispositivos. Nesta tese o encapsulamento foi realizado com uma tampa de vidro (limpo da mesma forma que os substratos) mantido afastado dos filmes finos por uma moldura de fita dupla face. O encapsulamento propriamente dito fica a cargo de um adesivo tipo epóxi.

3.5 Caracterização dos filmes finos e dos dispositivos

Nesta seção serão apresentadas de forma sucinta as diversas técnicas utilizadas nesta tese, bem como as condições experimentais e as especificações dos aparelhos empregados.

3.5.1 Caracterização Morfológica

Microscopia

Foram obtidas imagens dos canais entre os contatos, utilizando um microscópio ótico modelo MOTIC BA210.

Perfilometria

O controle da espessura e da rugosidade dos filmes finos depositados é de crucial importância para o bom funcionamento e eficiência do dispositivo. As determinações destas quantidades foram realizadas utilizando o perfilômetro Veeco Dektak 150. O método consiste na medida do movimento mecânico de uma agulha (usualmente de diamante) que segue a topografia da amostra. Quando a amostra apresenta variação de altura entre o substrato e o filme a espessura é obtida diretamente desta variação.

AFM

A microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica utilizada para se obter imagens com alta resolução em escala nanométrica [116].

As diferentes técnicas de AFM fornecem diversas possibilidades para fazer imagens de diferentes tipos de amostras e para gerar uma ampla gama de informações. Os modos de se fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponta e a amostra no momento da varredura e às formas de se movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. A escolha do modo apropriado depende

da aplicação específica que se deseja fazer. As imagens contidas nesta tese foram obtidas através de *tapping mode* [117].

O AFM modelo *Multimode 8* encontra-se disponível no Laboratório de Química em dispositivos microfluídicos (MicroFlow ChemLab), do Prof. Omar Pandoli, do Departamento de Química da PUC-Rio.

3.5.2 Caracterização espectroscópica (UV-Vis)

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula e, por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais. Assim, um espectro de UV-Vis tem o aspecto de uma banda larga.

As medidas de absorção óptica são de grande utilidade por permitirem a determinação do *gap* óptico de materiais orgânicos depositados na forma de filmes finos [118]. Para isso, determina-se o comprimento de onda da absorção fundamental, que é obtido a partir do ponto de inflexão da curva de absorbância, conforme Figura 41.

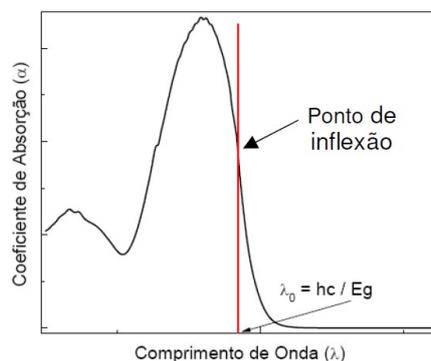


Figura 41 - Exemplo de um espectro de absorção com a indicação de comprimento de onda λ_0 do *bandgap*.

O equipamento utilizado para caracterizar a absorção molecular na região do UV-Vis foi espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 950, disponível no

Laboratório de Espectroscopia de Biomoléculas, da Profa. Sônia Louro, do Departamento de Física da PUC-Rio. As medidas foram realizadas no intervalo de 190nm a 800nm.

3.5.3 Fotoluminescência e Eletroluminescência

Para registrar os espectros de fotoluminescência dos filmes finos produzidos e os espectros de eletroluminescência, quando possível, dos OLETs fabricados utilizou-se o espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40 (Figura 42). O aparelho possui uma lâmpada de arco de xenônio e dois monocromadores para selecionar, de forma automatizada, os comprimentos de onda de excitação e de emissão. A aquisição de dados foi feita utilizando-se um software dedicado a tal fim. A lâmpada utilizada possui 75W.

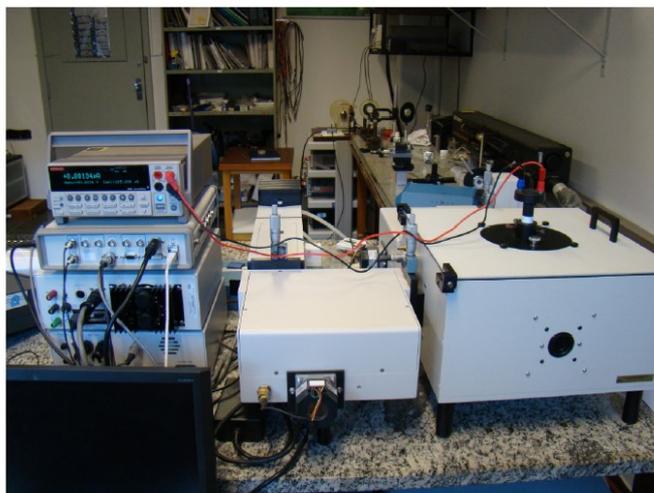


Figura 42 - Espectrofluorímetro estacionário da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40.

A excitação para as medidas de eletroluminescência é elétrica, não sendo necessário ligar a lâmpada. Neste caso, utilizou-se uma fonte de tensão programável Keithley modelo 2400 (operando o dispositivo em modo *locus*, somente uma é necessária para se obter o espectro) e um *software* desenvolvido em nosso grupo em plataforma Labview, que fornece os valores de tensão e corrente.

3.5.4 Caracterização elétrica dos dispositivos e potência luminosa

Para as medidas elétricas (curvas de saída, transferência e *locus*) e de potência luminosa, inicialmente, foram utilizadas duas fontes de tensão programáveis Keithley modelo 2400 (uma para V_{DS} e outra para V_{GS}) e um *software* desenvolvido em nosso grupo em plataforma Labview, que fornece os valores de tensão e corrente.

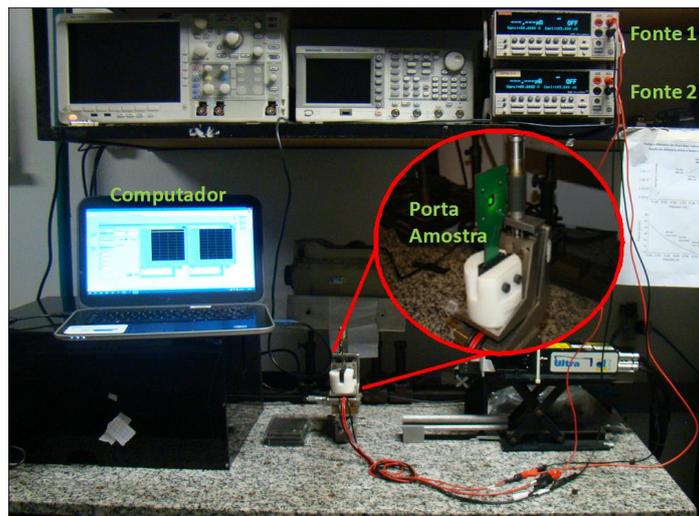


Figura 43 - Configuração experimental inicial para a obtenção das curvas de saída, de transferência e *locus*.

Para a obtenção da potência luminosa foi utilizado um medidor de potência Newport Modelo 1936-C, que fornece a medida em watts, junto a um fotodiodo 918D-UV-OD3R colocado o mais próximo possível do OLET. Somando essa distância com a espessura do substrato (0,7mm) tem-se um total de 7,2mm entre o fotodiodo e a interface onde as cargas são acumuladas. Em todas as ocasiões a luz foi captada através do eletrodo de porta.

Mais tarde, para aprimorar o *set-up* experimental, foi adquirida e instalada uma *probe station* modelo EPS150X com 4 pontas de prova ligadas por cabos triaxiais a um analisador de semicondutores Keysight B2912A, que já possui dois canais (uma para V_{DS} e outra para V_{GS}) e resolução de fA, com a possibilidade de se aplicar uma tensão de até 210V (Figura 44). O analisador B2912A possui *software* próprio para a obtenção de dados que mostra os gráficos em tempo real.

Um *set-up* experimental que inclua cabos triaxiais é importante devido à necessidade de se detectar baixíssimas correntes, entre nA e pA (faixa que pode sofrer interferência indutiva de equipamentos próximos) para que se possa caracterizar apropriadamente tanto a corrente de fuga quanto a razão *ON/OFF*. Tais detecções não eram possíveis de serem feitas com o *set-up* anterior. Além disso, as pontas de prova fornecem um ótimo contato com os eletrodos e a possibilidade de se aplicar tensões até 210V é necessária em testes de ruptura do dielétrico ou caracterizações exploratórias de novos materiais/arquiteturas.



Figura 44 - Acima, o novo *set-up* experimental para a caracterização de OLETs nas dependências do LOEM. O sistema é composto por uma *probe station* EPS150X ligada a um analisador de semicondutores Keysight B2912A. Embaixo, detalhe das pontas de prova sendo usadas em uma medida elétrica.

Na mesma *probe station* foi montado o mesmo medidor de potência junto com outro fotodiodo, o Newport 818-UV, que possibilita uma aproximação maior com o dispositivo (3mm até o canal). A estimativa para um limite inferior da EQE% foi feita utilizando toda a área do canal, exceto quando foi possível determinar a área de emissão. Apesar de aumentar a complexidade de comparação entre as eficiências, os cálculos também levaram em conta apenas o comprimento de onda de máxima intensidade emitido e todas as observações feitas na seção 2.7.4.

4 Resultados e discussões

Este capítulo está dividido com respeito aos materiais utilizados na construção dos dispositivos. Também apresenta os principais resultados, incluindo valores médios obtidos de, no mínimo, 10 amostras e seus erros associados.

Inicialmente será feita uma análise da camada dielétrica, incluindo a fabricação de um capacitor de placas paralelas com PMMA como dielétrico. São mostrados os resultados obtidos antes e depois da implementação do tratamento térmico.

Posteriormente são expostos os resultados obtidos para as três camadas ativas: NT4N, P13 e a bicamada de C8-BTBT com a codeposição de TcTa e Ir(ppy)₃. Todos os dispositivos foram construídos em configuração BC-TG utilizando o PMMA como camada dielétrica. Dependendo da configuração energética, contatos de Au ou de Ag foram depositados. Duas máscaras foram utilizadas na deposição dos contatos, mais detalhes a seguir.

Para caracterizar os dispositivos OLET foram obtidos valores para a mobilidade, tensão limiar, razão *ON/OFF*, potência luminosa (*P*), densidade de potência luminosa (*P_i*) e eficiência quântica externa (EQE%). Vale ressaltar que as mobilidades apresentadas aqui são referentes ao dispositivo como um todo (contatos usados, arquitetura de transistor, crescimento, interfaces, etc.), não como mobilidades do material em si. Além disso, mobilidades encontradas através de diferentes métodos (como regime SCLC e CELIV) são tipicamente diferentes e comparações entre valores absolutos não possuem relevância prática.

4.1 Camada dielétrica de PMMA

O PMMA é tido como material dielétrico padrão para o uso em OFETs/OLETs. Além de ter um caráter apolar, que previne interferências indesejadas no canal, sua estrutura química não possui grupos $-OH$, que são conhecidos por sua serem armadilhas para elétrons [7].

Para que um OFET, e principalmente um OLET, apresente um funcionamento adequado é de crucial importância que se obtenha uma camada dielétrica de qualidade, minimizando ao máximo a corrente de fuga, I_{GS} . Como o nome diz, esta é uma corrente que escapa do canal do transistor para o eletrodo de porta. Em consequência, além de reduzir o número de portadores de carga que formam o canal, também diminui a tensão efetiva da porta, fazendo com que seja necessário aumentar V_{GS} cada vez mais a fim de se acumular mais cargas, resultando num círculo vicioso que ocasiona uma grande redução na qualidade e na vida útil do dispositivo. Um dos resultados mais importantes foi à obtenção de uma camada dielétrica de alta qualidade. Esta foi obtida graças a uma colaboração com o *Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati – ISMN, Bologna*, graças a Emilia Benvenuti, Stefano Toffanin e Michele Muccini, durante uma visita feita a suas dependências.

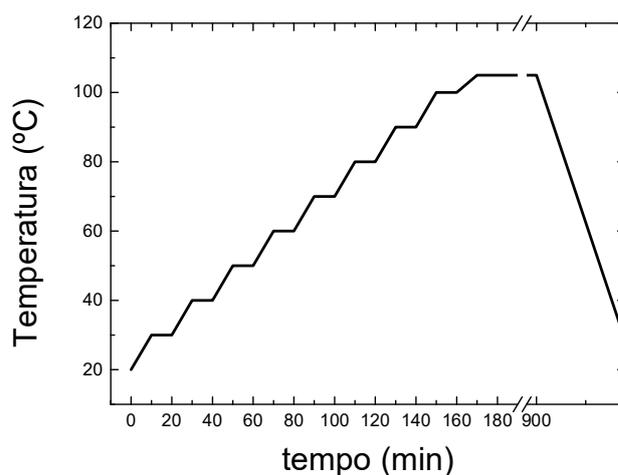


Figura 45 - Rampa teórica para o tratamento térmico do PMMA.

Como dito no capítulo anterior, o PMMA utilizado para a fabricação dessa camada dielétrica é o AR-P669-06, produzido pela empresa Allresist. Após realizar o *spin-coating* da solução, os substratos foram levados a uma estufa de vácuo, onde foram submetidos a seguinte rampa de temperatura: a temperatura é elevada de 10 em 10°C, permanecendo nesta temperatura por 10min até que alcance 105°C. Os substratos são mantidos nesta temperatura por 12h e, então, trazidos à temperatura ambiente (Figura 45). A inclinação das rampas sempre foi a máxima permitida pelo equipamento, implicando diretamente na duração do processo. O vácuo deve ser mantido durante toda a duração do processo. No caso deste trabalho, foi utilizada uma estufa a vácuo modelo SP 104/12 fabricada pela SPLabor. Nestas condições o processo tem a duração de pouco menos que 45h.

O intuito de tal rampa é permitir a lenta remoção do solvente, evitando deformidades na superfície do PMMA. Além disso, o filme é mantido próximo a sua temperatura de transição vítrea por um prolongado período de tempo a fim de permitir certa acomodação das moléculas do filme fino e, assim, torná-lo mais compacto e uniforme, obtendo-se um filme fino de altíssima qualidade.

4.1.1 Caracterização morfológica dos filmes de PMMA com AFM

A implementação do tratamento térmico descrito acima resultou numa melhora significativa na qualidade dos OLETs, como se pode ver a seguir.

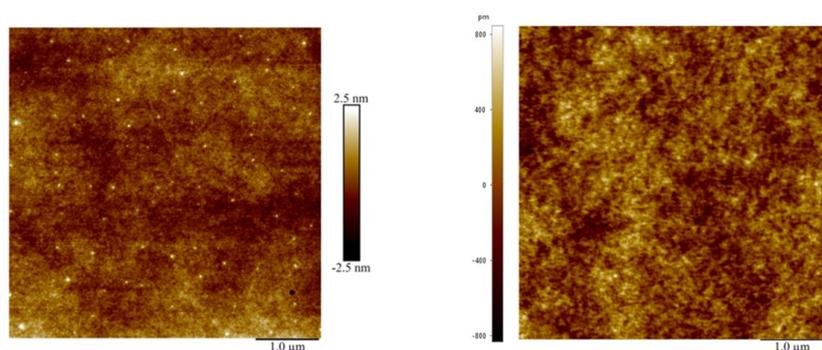


Figura 46 - Imagem de AFM dos filmes de PMMA antes e após o tratamento térmico descrito anteriormente, ambas com escala de 1μm. Pode-se ver diversos pontos na imagem antes do tratamento (esquerda). A rugosidade quadrática média dos filmes é de 1,9nm. Os picos vistos anteriormente não estão mais presentes após o tratamento (direita) e a rugosidade quadrática média dos filmes diminuiu para 0,2 nm.

Das imagens de AFM percebe-se claramente a diferença entre o PMMA tratado e o não tratado. A diferença é confirmada através de medidas de rugosidade quadrática média: 1,9nm para o filme não tratado e 0,2 nm para o filme tratado.

Os pontos vistos no PMMA não tratado são picos da ordem de poucos nanômetros e são possíveis causadores do mau funcionamento dos dispositivos, levando ao aparecimento de áreas com elevada corrente de fuga. Após o tratamento, o PMMA se torna mais homogêneo e livre de defeitos morfológicos.

Esta diferença também se refletiu nas medidas elétricas, mostradas adiante.

4.1.2 Medidas da corrente de fuga nos OLETs

Esta medida foi feita com o intuito de se analisar a qualidade da camada dielétrica e, assim, estimar a corrente de fuga nos OLETs. Foram fabricados capacitores de placas paralelas com a arquitetura ITO/PMMA(450nm)/Al(100nm), como mostrado na Figura 47.

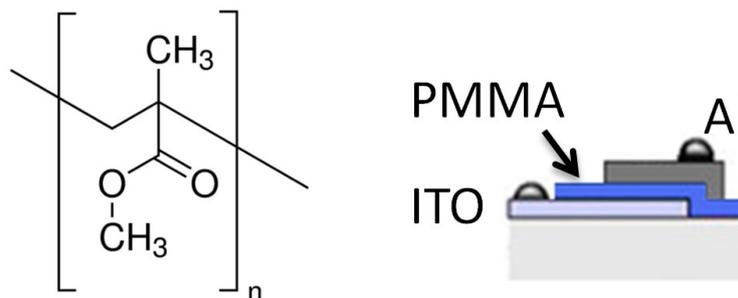


Figura 47 - Estrutura química do dielétrico PMMA (esquerda) e ilustração do capacitor fabricado para ITO/PMMA(450nm)/Al(100nm) (direita).

A Figura 48 mostra a densidade de corrente que passou através dos capacitores fabricados. Apenas 4 curvas são mostradas para facilitar o entendimento dos gráficos. Como se pode ver, após o tratamento térmico do PMMA, a corrente de fuga foi diminuída e consideravelmente estabilizada (não apresentando mais picos agudos de corrente). Existe uma diferença temporal de mais de 4 meses entre as amostras 1 e 2, portanto, pode-se afirmar que as propriedades encontradas se mantêm constantes mesmo após a fabricação de diversos dispositivos.

Os OLETs fabricados com PMMA sem tratamento entravam em curto-circuito constantemente. Acredita-se que os defeitos morfológicos encontrados nos filmes sem tratamento, além de prejudicarem a formação de um canal homogêneo, tenham sido a causa para a ruptura do dielétrico, uma vez que são expostos a altas tensões (100V ou mais).

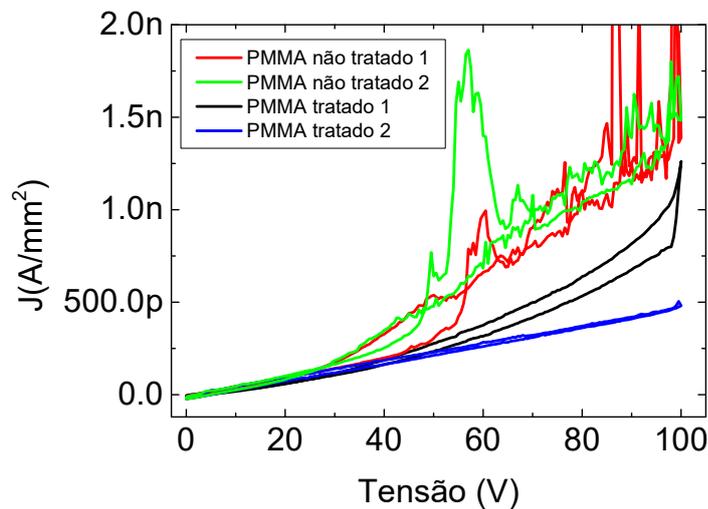


Figura 48 - Densidade de corrente em função da tensão de capacitores tratados e não tratados.

Tabela 3 - Resumo comparativo entre o PMMA tratado e o não tratado.

Tratamento térmico	Defeitos morfológicos (AFM)	Rugosidade quadrática média (nm)	Corrente de fuga máxima média (nA/mm ²)
NÃO	SIM	1,9 ± 0,1	5,3 ± 0,8
SIM	NÃO	0.2 ± 0,2	0,7 ± 0,3

Uma vez feita a caracterização elétrica e morfológica da camada dielétrica, pode-se passar a análise dos semicondutores orgânicos utilizados.

Para todos os dispositivos fabricados foram realizadas deposições preliminares de seus materiais ativos a fim de encontrar os parâmetros de deposição e de realizar medidas de absorção e fotoluminescência dos filmes finos. Com esses dados foi possível confirmar que as moléculas não sofreram degradação durante a deposição. Em alguns casos, a pouca quantidade de material disponível dificultou a otimização dos dispositivos, como no caso do NT4N.

Os filmes das camadas ativas foram, em seguida, analisados por medidas de microscopia AFM para a verificação de sua morfologia e de sua rugosidade.

Finalmente, foram fabricados dispositivos OLET, em estrutura BG-TC, para que fosse possível sua caracterização elétrica e ótica. Foram obtidas curvas de transferência, curvas de saída e curvas *locus*, sendo possível determinar os parâmetros de funcionamento, como a mobilidade de cargas, as tensões limiaries e razões *ON/OFF*.

Além disso, durante a caracterização por curva *locus*, foram obtidas curvas de potência em função da tensão aplicada, possibilitando o calculo das respectivas eficiências quânticas externas (EQE%). A EQE% foi sempre calculada com $V_{DS} = V_{GS} = 100V$ e com o comprimento de onda de maior intensidade no espectro fotoluminescência de cada material.

Os tópicos a seguir são divididos em três, um por camada ativa, e seguem essa ordem de apresentação: absorção e fotoluminescência, morfologia através de AFM e caracterizações elétricas e óticas, com uma tabela de resumo dos parâmetros encontrados.

Vale lembrar que, apesar dos baixos desempenhos de alguns dispositivos apresentados aqui, eles foram de fundamental importância para o entendimento do funcionamento dos dispositivos, bem como para a melhoria e otimização dos métodos de fabricação e caracterização.

4.2 OLET baseado no semicondutor NT4N

O primeiro OLET fabricado consistiu de um dispositivo monocamada baseado na molécula pequena ambipolar NT4N [109,110]. O NT4N faz parte de

uma família de materiais sintetizados com o intuito de serem multifuncionais, unindo propriedades de condução (possivelmente ambipolar) e propriedades emissoras [108]. A seguir é mostrada a estrutura do material, juntamente com a estrutura do dispositivo.

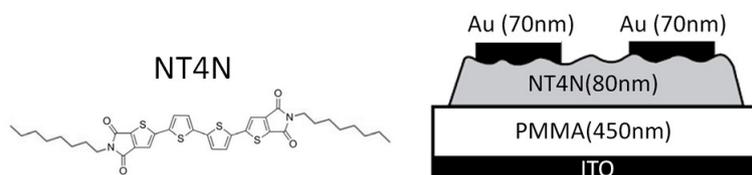


Figura 49 - Estrutura química do semiconductor ambipolar NT4N (esquerda) e ilustração representativa do OLET fabricado: ITO/PMMA(450nm)/NT4N(80nm)/Au(70nm) em configuração BG-TC (direita).

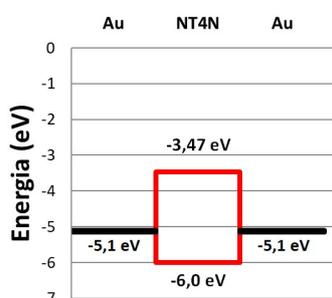


Figura 50 - Diagrama de bandas de energia entre os eletrodos e o NT4N. Apesar de existir uma barreira de injeção considerável, a injeção de elétrons foi mais eficiente que a de buracos, assim como relatado por trabalhos anteriores [102,108].

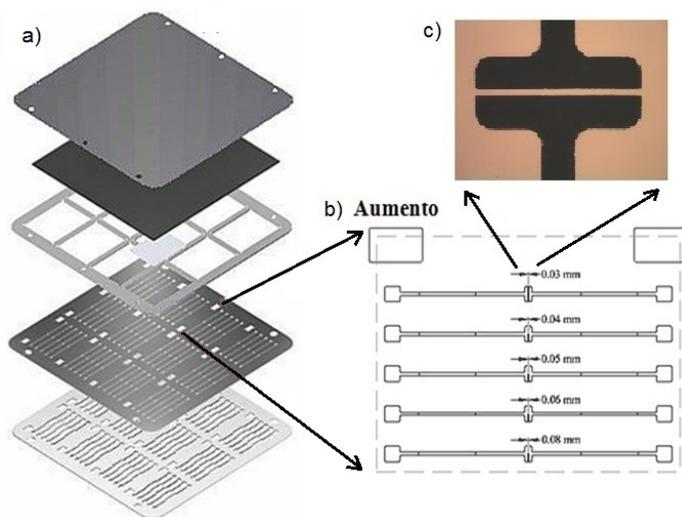


Figura 51 - a) Esquema da máscara de contatos utilizada, b) detalhe da máscara para um único substrato com diferentes comprimentos de canal (30, 40, 50, 60 e 80 μ m) e c) imagem de um canal depositado, obtida por microscopia ótica.

4.2.1

Absorção e fotoluminescência do filme fino de NT4N

A figura a seguir mostra a absorção e a fotoluminescência de um filme fino de NT4N depositado termicamente. A medida foi feita imediatamente após a deposição, em condição ambiente e sem encapsulamento.

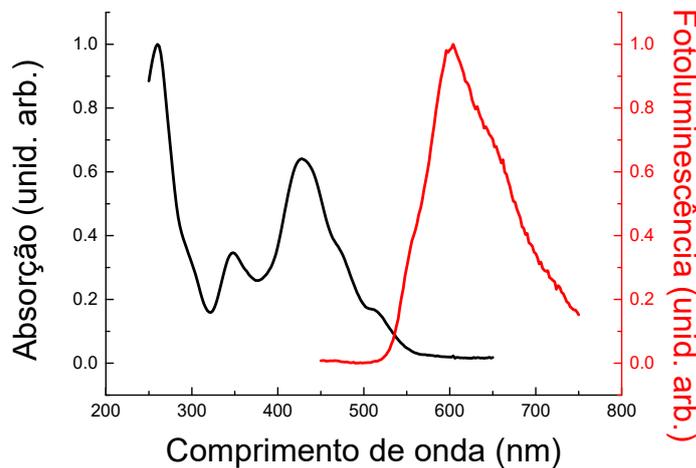


Figura 52 - Absorção e fotoluminescência do filme fino fabricado de NT4N. Pode-se afirmar que o material não sofreu degradação durante a deposição, pois as curvas concordam com a literatura [102].

Os espectros mostram uma boa concordância com a literatura existente [102] e, sendo assim, pode-se afirmar que o material não sofreu degradação durante a deposição.

4.2.2

Caracterização morfológica dos filmes de NT4N com AFM

Com os filmes depositados para as medidas de absorção e fotoluminescência foi possível calibrar o sistema de deposição e, assim, fabricar os primeiros dispositivos. Um dos dispositivos foi usado nas medidas de AFM, para se analisar a morfologia tanto do semicondutor orgânico quanto dos eletrodos crescidos em cima do mesmo.

As próximas figuras mostram imagens de dois filmes, o primeiro de um filme fino de NT4N (80nm) depositado sobre o PMMA. A segunda imagem mostra o filme de Au (70nm) depositado sobre o filme fino de NT4N. Todos crescidos nas mesmas condições relatadas na literatura.

As imagens de AFM mostram um filme de NT4N que, mesmo apresentando alta rugosidade (aproximadamente 40nm), é semelhante aos apresentados na literatura. Portanto, a morfologia obtida através de nossas deposições foi a mesma encontrada por outros grupos de pesquisa [119], inclusive, sendo confirmada pelos mesmos colaboradores que cederam o material. Percebe-se também que os eletrodos de Au depositados tendem a manter a morfologia do NT4N sem acarretar qualquer problema em decorrência disso.

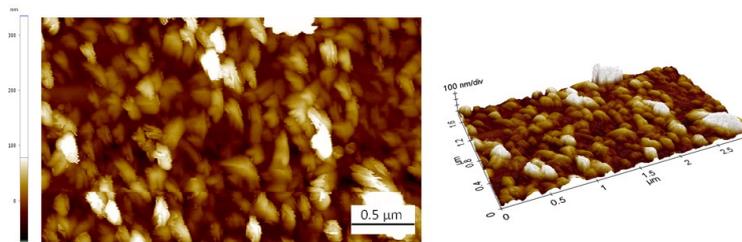


Figura 53 - Imagem de AFM mostrando o crescimento do NT4N sobre o PMMA. Apesar de formar grandes agregados, devido a interações entre suas moléculas, e ser extremamente rugoso (38nm), a morfologia está em acordo com o esperado [119].

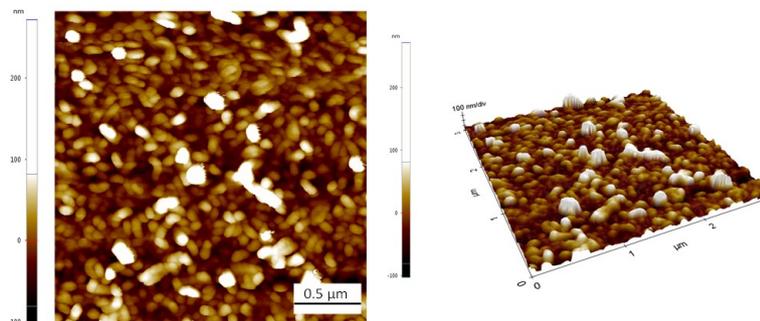


Figura 54 - Imagem de AFM mostrando o crescimento dos contatos de Au sobre NT4N. Percebe-se que o filme de Au tende a seguir a morfologia do NT4N previamente depositado.

Seguiu-se então para a caracterização elétrica e ótica dos OLETs baseados neste semicondutor orgânico.

4.2.3

Caracterização elétrica e ótica do OLET baseado no NT4N

A princípio, o NT4N é um semicondutor ambipolar, portanto, as caracterizações elétricas foram realizadas com tensões de porta positivas e negativas, para se analisar a formação de um canal tipo-n e tipo-p,

respectivamente. Todas as curvas apresentadas correspondem a um canal com $L=60\mu\text{m}$ e $W=1\text{mm}$.

Os resultados a seguir estão divididos desta forma: primeiro, são mostrados os resultados obtidos para um canal tipo-n, em seguida, os resultados para um canal tipo-p. A seguir é mostrada a curva de transferência para um canal tipo-n, com $V_{GS} > 0$.

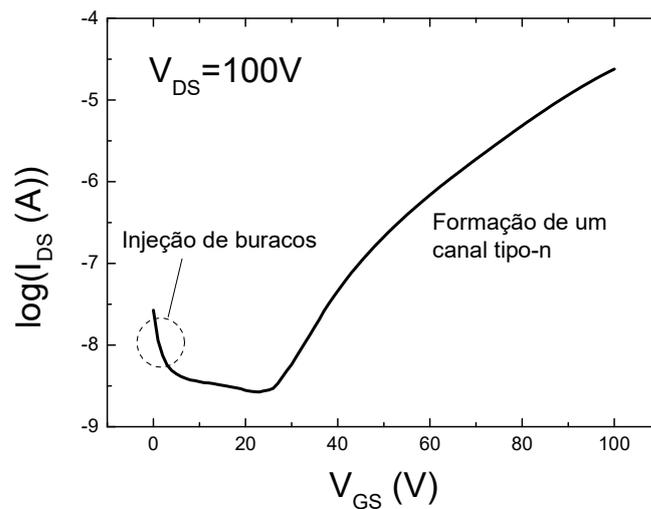


Figura 55 - Curva de transferência no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de NT4N.

É possível ver a formação do canal tipo-n, porém a injeção de cargas positivas é muito prejudicada. Nessas condições não se percebe o típico formato de V das curvas de transferência ambipolares, mostrada a seguir:

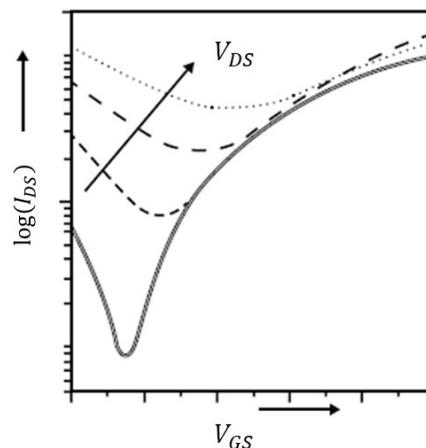


Figura 56 - Forma esperada para a curva de transferência de um OLET ambipolar polarizado com tensões próprias para formar um canal tipo-n.

A seguir é mostrada a curva de saída para o canal tipo-n:

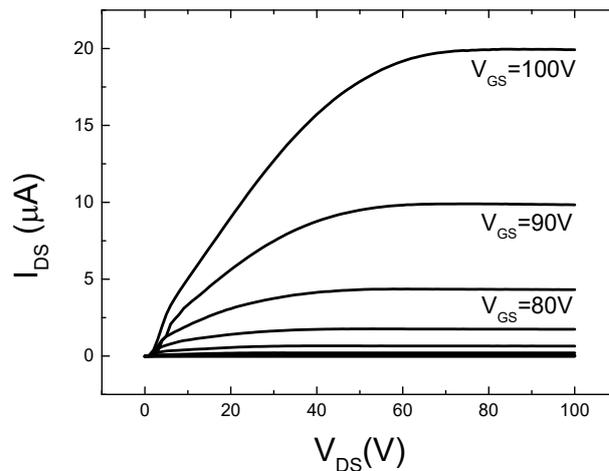


Figura 57 - Curva de saída no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de NT4N.

Os regimes linear e de saturação são claramente distinguíveis, confirmando a qualidade da camada dielétrica e do dispositivo como um OFET. Contudo, novamente, não se vê o comportamento esperado de um transistor ambipolar (Figura 58). Era esperado que algumas curvas apresentassem um regime linear, seguido por um regime de saturação e, por fim, um regime quadrático:

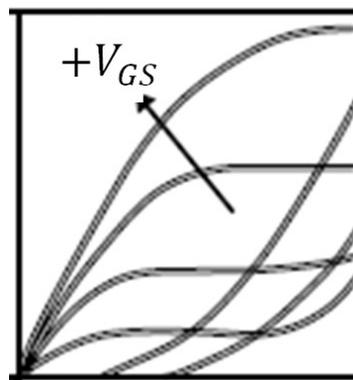


Figura 58 - Forma esperada para a curva de saída de um OLET ambipolar polarizado com tensões próprias para formar um canal tipo-n.

Em seguida foram realizadas curvas no modo *locus* neste OLET para se extrair os valores da mobilidade e da tensão limiar para os elétrons. Uma vez que a ambipolaridade não foi alcançada, devido a uma camada dielétrica ainda em fase de otimização, a curva de potência em função da tensão e a EQE% também foram calculadas na curva *locus*.

A seguir, a curva *locus* e, em seguida, sua curva de potência em função da tensão associada.

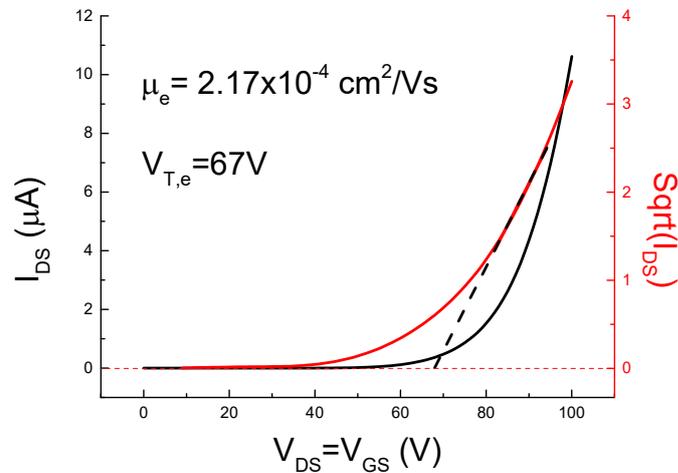


Figura 59 - Curva *locus* no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de NT4N.

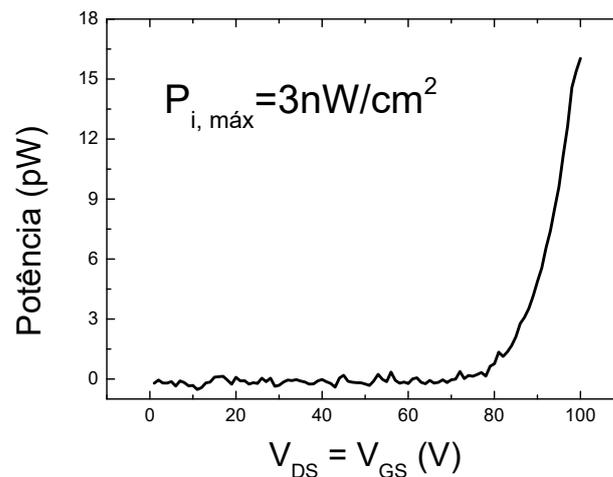


Figura 60 - Curva de potência em função da tensão com o dispositivo baseado no NT4N sendo operado em modo *locus* (regime de acumulação de elétrons).

Percebe-se que a curva para a potência é ruidosa, isso acontece porque os valores absolutos de potência são da ordem de pW. Acredita-se que tanto a baixa injeção de buracos quanto a baixa potência estejam associados com a camada dielétrica ainda em fase de otimização.

A seguir, os resultados relacionados com um canal tipo-p ($V_{GS} < 0$) são mostrados.

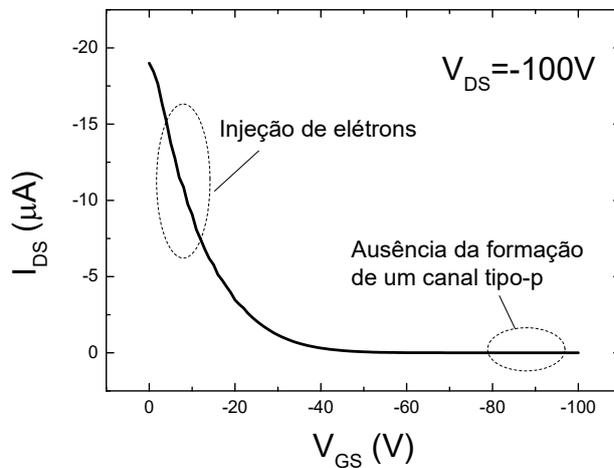


Figura 61 - Curva de transferência no regime de acumulação de buracos para o transistor monocamada de NT4N.

Com uma polarização negativa no eletrodo de porta, espera-se que buracos sejam acumulados na interface semicondutor/dielétrico, mas não é o que se observa na Figura 61. No início da medida ocorre a injeção de elétrons como esperado de um semicondutor ambipolar, porém, conforme a tensão de porta aumenta, um canal tipo-p deveria se formar e, assim, completar o formato de V de uma curva de transferência ambipolar. Contudo, não há a formação de um canal tipo-p perceptível. O mesmo fenômeno ocorre nas curvas de saída no regime de acumulação de buracos ($V_{GS} < 0$), mostrada a seguir:

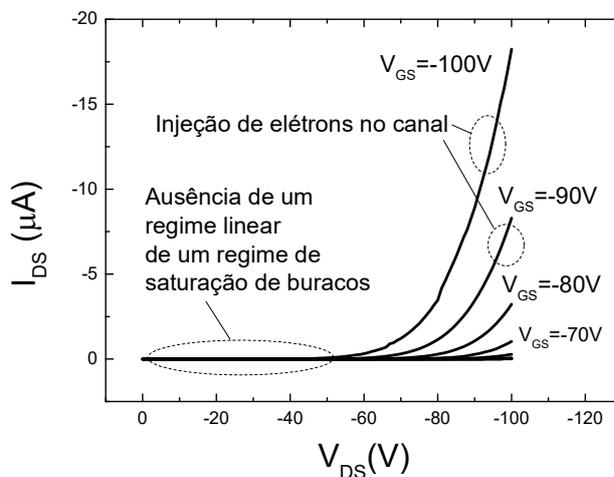


Figura 62 - Curva de saída no regime de acumulação de buracos para o transistor monocamada de NT4N.

Na Figura 62 deveria aparecer um regime linear e um regime de saturação com um canal formado por buracos, como exemplificado na Figura 58. Porém, o que se percebe é apenas a injeção de elétrons no final da curva de saída.

A curva *locus* não apresentou correntes apreciáveis e também não foi possível observar qualquer emissão luminosa neste regime. Novamente, esses resultados foram atribuídos uma camada dielétrica ainda em fase de otimização, prejudicando formação de um canal tipo-p.

Tabela 4 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura. *Na referência não são reportados valores de eficiência nas condições *locus*, o valor de eficiência mostrado aqui foi obtido diretamente em colaboração com os autores.

NT4N	μ_e (cm ² /Vs)	$V_{T,e}$ (V)	ON/OFF	μ_h (cm ² /Vs)	$V_{T,h}$ (V)	EQE% ($\lambda_{m\acute{a}x}$)
Encontrado	$2.2 \pm 0,1 \times 10^{-4}$	67 ± 2	$10^3 \sim 10^4$	N/A	N/A	$7,6 \pm 0,1 \times 10^{-5}$
Reportados* [108]	0.55	10.0	10^5	7.00×10^{-3}	-26.7	$5,0 \times 10^{-3}$

Comparando os resultados obtidos com os reportados na literatura existente fica claro que os dispositivos não apresentam desempenho semelhante. O comportamento ambipolar não está presente, principalmente devido à ausência de formação do canal tipo-p. Sabe-se que o NT4N conduz melhor elétrons que buracos, com maiores mobilidades e tensões limiares menores. Porém, o canal tipo-n também apresenta um desempenho abaixo do esperado. A potência obtida é baixa, assim como a EQE%, sendo muito menor do que os 0,7% reportados quando o transistor está no máximo de seu regime ambipolar [102].

Por outro lado, as curvas elétricas obtidas na mesma referência possuem formato unipolar (não exibindo o formato de V, nem uma segunda fase após a saturação), portanto, acredita-se que a baixa performance seja devido a uma pobre acumulação de cargas na interface semiconductor/dielétrico, e não devido ao

material em si. De fato, as imagens de AFM (Figura 46) e os valores encontrados para a mobilidade e tensão limiar apontam nesse sentido.

Vale ressaltar que essas medidas foram tomadas antes da implementação do tratamento térmico adequado para o PMMA, dos eletrodos interdigitados e de uma *probe station*/analisador adequados. As medições de potência foram realizadas com um fotodiodo a uma distância de 7,2mm, implicando uma medida de potência bastante subestimada, o que contribui ainda mais para a redução da EQE% calculada.

Uma vez utilizada toda a quantidade de material disponível, não foi possível continuar seus estudos, já que, atualmente, o mesmo não se encontra disponível de forma comercial. Através da nossa colaboração com um dos autores dos artigos envolvendo o NT4N, Michele Muccini, foi sugerido que trocássemos a camada ativa do OLET por um material comercial e já bem estabelecido na literatura, o P13 [20,27].

4.3 OLET baseado no semiconductor P13

O P13 é um material unipolar tipo-n que, sob certas condições, permite a injeção de transportadores tipo-p. Portanto, sua luminescência acontece sempre na interface com um dos eletrodos e não se pode esperar por um comportamento elétrico ambipolar. A seguir, são mostradas imagens da molécula utilizada, da estrutura do dispositivo (incluindo as espessuras utilizadas e a o tipo de carga acumula no canal), seguido da um diagrama de bandas rígido para o mesmo dispositivo.

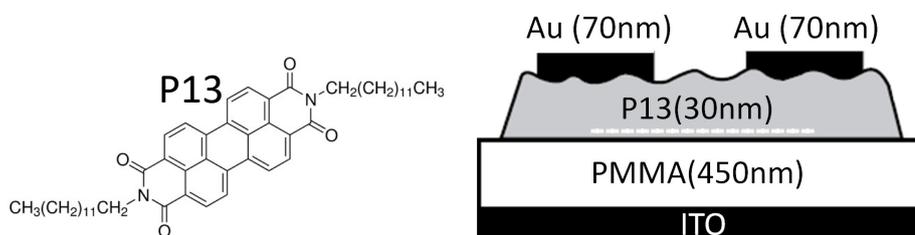


Figura 63 - Estrutura química do semiconductor P13 (esquerda) e ilustração do OLET fabricado: ITO/PMMA(450nm)/P13(30nm)/Au(70nm) (direita).

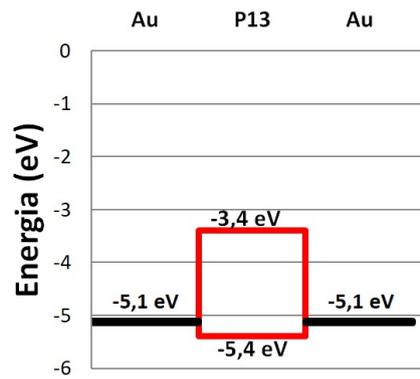


Figura 64 - Diagrama de bandas de energia entre os eletrodos e o P13. Neste caso a barreira para a injeção de elétrons é maior do que a barreira de injeção de buracos. Este fato é favorável, pois torna a injeção de buracos mais fácil.

As medidas dos OLETs baseados na molécula P13 foram realizadas utilizando a camada dielétrica de PMMA já otimizada e com o uso de uma máscara interdigitada para a deposição dos eletrodos de contato desenvolvida pelo nosso grupo. A espessura da camada ativa foi retirada da literatura sobre o material.

Abaixo é mostrada a máscara utilizada para a deposição dos contatos de Au, com $L=70\mu\text{m}$ e $W=83\text{mm}$.

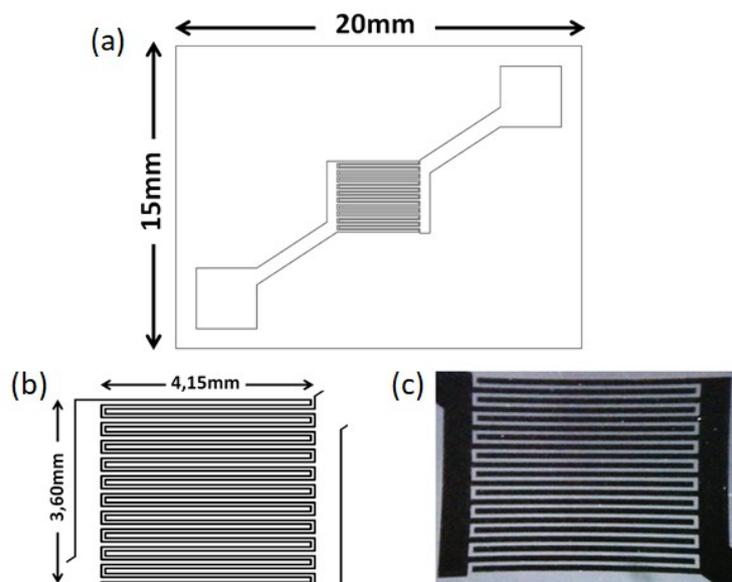


Figura 65 - Máscara interdigitada. (a) Ilustração do substrato (b) área do canal interdigitado em detalhe e (c) imagem feita por microscopia ótica de um canal depositado. O canal possui $L=70\mu\text{m}$ e $W=83\text{mm}$.

4.3.1

Absorção e fotoluminescência do filme fino de P13

Novamente, as medidas de absorção e de fotoluminescência foram realizadas imediatamente após a primeira deposição do material, em condições ambientes e sem qualquer encapsulamento. A Figura 66 mostra a absorção e a fotoluminescência obtidas para um filme fino de P13.

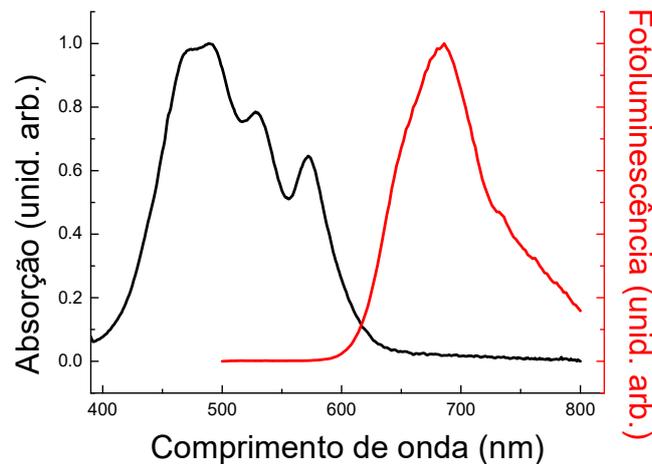


Figura 66 - Absorção e fotoluminescência normalizadas de um filme fino de P13 fabricado.

Os espectros mostram uma boa concordância com a literatura existente [27] e, sendo assim, pode-se afirmar que o material não sofreu degradação durante a deposição. Assim como foi feito com o NT4N, após a primeira deposição foi possível calibrar o sistema e fabricar os dispositivos propriamente ditos.

4.3.2

Caracterização morfológica dos filmes de P13 com AFM

Um dos dispositivos fabricados foi utilizado nas medidas de AFM. A figura a seguir mostra imagens de dois filmes, um filme fino de P13 (30nm) depositado sobre o PMMA e um filme de Au (70nm) depositado sobre o filme fino de P13.

Percebe-se que o crescimento do P13 com uma rugosidade média de 6,6nm. Esta morfologia foi encontrada na literatura e configura a forma preferencial de crescimento de filmes finos de P13 [27]. Também é mostrada a morfologia correspondente ao crescimento normal de um filme fino de Au [120].

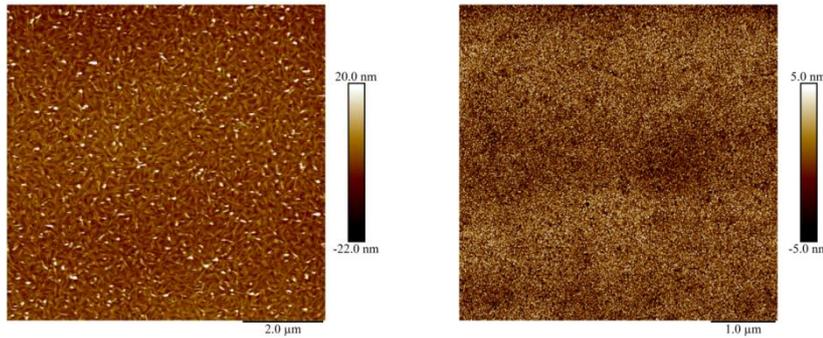


Figura 67 - Imagem de AFM mostrando o crescimento do P13 sobre o PMMA (esquerda) e a imagem de AFM mostrando o crescimento dos contatos de Au sobre P13 (direita).

4.3.3 Caracterização elétrica e óptica do OLET baseado no P13

Era esperado que as curvas características dos OLETs de P13 não apresentassem comportamento diferente das curvas características de um OFET com canal tipo-n padrão, uma vez que a injeção de cargas positivas no canal do OLETs acontece apenas próximo ao eletrodo de dreno, sendo facilitada pelas condições da curva *locus*. Este efeito foi visto no final da seção 2.7.5, onde o canal realiza o papel de “eletrodo” injetando cargas negativas ao mesmo tempo em que facilita a injeção de cargas positivas por tunelamento devido ao seu campo negativo [27].

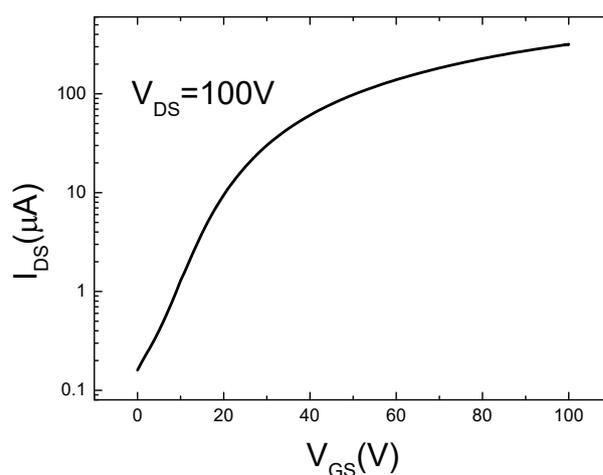


Figura 68 - Curvas de transferência no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de P13.

Como esperado, a curva de transferência e de saída mostraram um comportamento unipolar tipo-n. Inclusive, exibindo um resultado semelhante ao da literatura mesmo alcançando correntes maiores que as reportadas [27].

Esse aumento na corrente I_{DS} foi atribuído à implementação dos eletrodos interdigitados e a uma camada dielétrica já completamente otimizada. Este fato também confirma a hipótese anterior com relação ao NT4N, de que seu desempenho abaixo do esperado foi consequência de uma camada dielétrica inadequada para aplicações em OLETs.

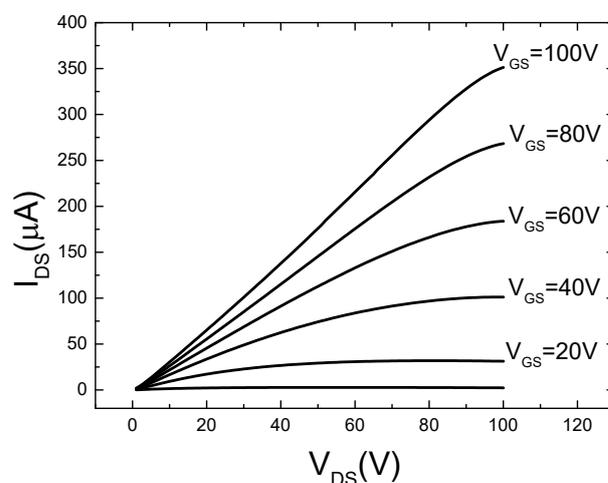


Figura 69 - Curva de saída no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de P13.

Como citado anteriormente, a emissão nos dispositivos baseados no P13 é favorecida quando o dispositivo é operado no modo *locus*, portanto, este modo foi usado na obtenção da curva de potência em função da tensão e, como é usual, na determinação da tensão limiar e da mobilidade de saturação.

Quando comparado ao NT4N, os dispositivos baseados no P13 apresentaram uma curva de luminescência menos ruidosa e sua emissão, além de ser mais intensa, começa com tensões mais baixas, aproximadamente 60V para o P13 comparado com 80V para o NT4N. Tal evolução foi possível graças à estabilidade da camada dielétrica, a uma menor corrente de fuga e a melhora da interface semicondutor/dielétrico (mais homogênea) que, acredita-se, causou uma melhora na formação do canal e na acumulação de cargas.

Os valores para a tensão limiar e para a razão *ON/OFF* são melhores do que os reportados na literatura. Isto, muito provavelmente, se deve a geometria dos dispositivos. O dispositivo relatado na literatura é construído com $L=70\mu\text{m}$ e $W=12\text{mm}$ e o reportado aqui possui $L=70\mu\text{m}$ e $W=83\text{mm}$.

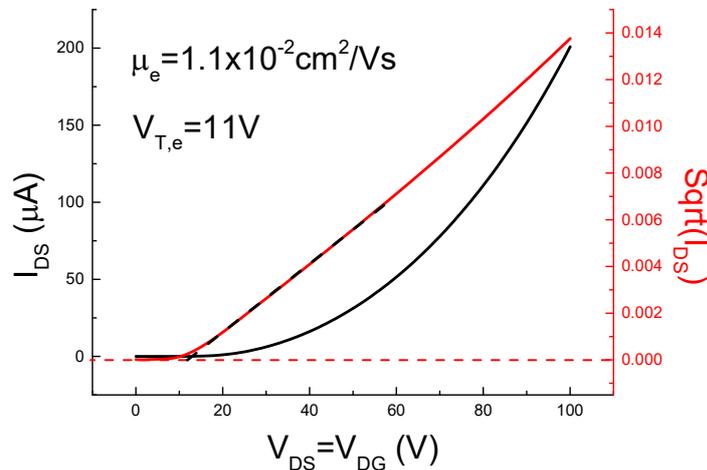


Figura 70 - Curva *locus* no regime de acumulação de elétrons para o transistor monocamada de P13.

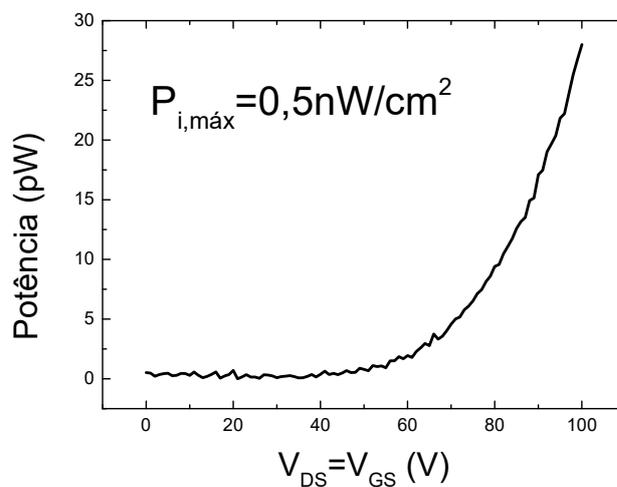


Figura 71 - Curva de potência em função da tensão com o dispositivo sendo operado em modo *locus*.

A diferença entre as mobilidades obtidas e as reportadas diminuiu para uma ordem de grandeza, consideravelmente menor quando comparada aos dispositivos baseados no NT4N. A diferença que persiste foi atribuída a condições não ideais de medida, como a necessidade de encapsulamento e conseqüente maior manuseio das amostras. De fato, todas essas melhorias foram atribuídas aos eletrodos

interdigitados e a uma melhor camada dielétrica, confirmando que o filme de PMMA obtido após o tratamento térmico possui altíssima qualidade.

Tabela 5 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura para o P13.

P13	μ_e (cm ² /Vs)	$V_{T,e}$ (V)	ON/OFF	μ_h (cm ² /Vs)	$V_{T,h}$ (V)	EQE% ($\lambda_{m\acute{a}x}$)
Encontrado	$1,0 \pm 0,1 \times 10^{-2}$	13±1	>10 ⁵	N/A	N/A	$1,8 \pm 0,2 \times 10^{-4}$
Reportados [27]	0,3	18,0	>10 ⁴	N/A	N/A	N/A

Vale ressaltar que essas medidas foram tomadas antes da implementação de um fotodiodo e de uma *probe station*/analisador adequados. Assim como no caso do NT4N, as medidas de potência e de EQE% são bastante subestimadas, configurando apenas um limite inferior para a medida real. Essas foram as circunstâncias que motivaram o aperfeiçoamento do equipamento dedicado aos estudos dos OLETs através da adição de uma *probe station*, um analisador de semicondutores e um fotodiodo que pode estar mais próximo ao dispositivo.

Em suma, a estabilidade foi melhorada, valores maiores de corrente, mobilidade, potência e EQE% foram obtidos e houve uma diminuição considerável na tensão limiar. De forma geral, os OLETs baseados no P13 apresentaram resultados relativamente muito melhores que os baseados no NT4N, apesar da mudança da razão W/L dificultar uma comparação direta.

Sempre em conversas com colaboradores do ISMN-BO, outra arquitetura promissora foi mencionada, sendo a arquitetura bicamada mostrada a seguir.

4.4 OLETs bicamada baseados em C8-BTBT+TcTa:Ir(ppy)₃

Como visto na seção 2.7.5, as arquiteturas compostas por mais de uma camada de material semicondutor, onde cada camada desempenha seu papel, favorece muito a recombinação na camada emissora e reduz consideravelmente os

mecanismos de *quenching* de éxcitons. Assim sendo, é de se esperar que esta arquitetura tenha sido a que apresentou melhor desempenho dentre todas.

O estudo da arquitetura bicamada começou com a fabricação de um OFET monocamada usando apenas o transportador de buracos C8-BTBT como camada ativa a fim de se obter suas características de transporte. Abaixo, a ilustração da estrutura da molécula e do dispositivo fabricado. A espessura utilizada foi obtida de maneira empírica.

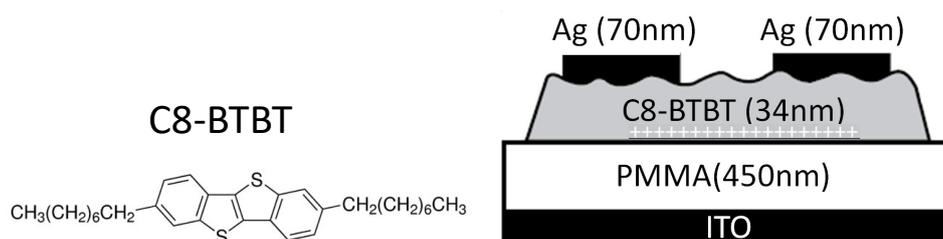


Figura 72 - Estrutura química do semiconductor C8-BTBT (esquerda) e ilustração do OFET fabricado: ITO/PMMA(450nm)/C8-BTBT(34nm)/Ag(70nm) (direita).

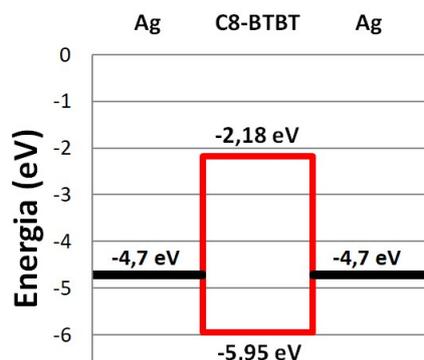


Figura 73 - Diagrama de bandas de energia entre os eletrodos de Ag e o C8-BTBT.

Por se tratar de um transportador de buracos, eletrodos de Au seriam os mais apropriados por propiciar uma menor barreira de injeção. Contudo, o objetivo final da caracterização deste dispositivo é a fabricação de um dispositivo capaz de injetar ambos os portadores de carga. Sendo assim, eletrodos de Ag se mostram mais adequados para esta caracterização, já que a sua função trabalho é menor que a do ouro facilitando também a injeção de elétrons.

4.4.1

Absorção e fotoluminescência do filme fino de C8-BTBT

As medidas de absorção e de fotoluminescência foram realizadas imediatamente após a primeira deposição, em condições ambientes e sem qualquer encapsulamento.

A figura a seguir mostra a absorção e a fotoluminescência obtidas para um filme fino de C8-BTBT:

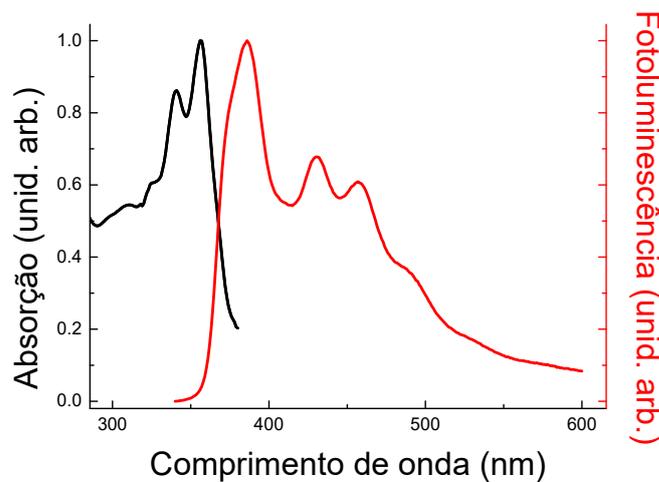


Figura 74 - Absorção e fotoluminescência normalizadas de um filme fino de C8-BTBT fabricado. Pode-se afirmar que o material não sofreu degradação durante a deposição, pois as curvas concordam com a literatura existente sobre o material [121].

Percebe-se que a absorção se encontra na faixa UV, condizente com um material transparente no espectro visível, e a emissão tem uma componente principal já próxima ao azul com certas contribuições entre o azul e o verde. Essa informação será importante para se entender melhor a emissão do OLET. Os diversos picos na curva de fotoluminescência sugerem um filme mais desordenado, tal fato é atribuído à forma de deposição [121], ver imagens de AFM a seguir.

4.4.2

Caracterização morfológica dos filmes de C8-BTBT com AFM

Como citado acima, a deposição térmica resistiva causa um crescimento mais desordenado do filme de C8-BTBT [121]. Essa informação é reforçada pela imagem de microscopia AFM abaixo.

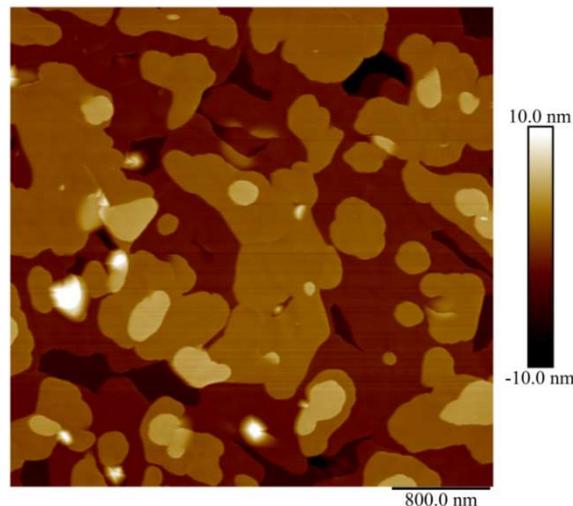


Figura 75 - AFM mostrando a morfologia de crescimento do C8-BTBT nos filmes finos fabricados, que apresenta uma boa concordância com a morfologia típica apresentada pelo material [122]. A rugosidade quadrática média encontrada pelo *software* foi de 3,4nm, também em concordância com a literatura.

Como se pode ver, o filme apresenta um crescimento policristalino bem conhecido na literatura [122]. Desta forma, tanto os espectros de absorção e fotoluminescência quanto as imagens de AFM confirmam que o C8-BTBT manteve suas propriedades após a deposição, não apresentando degradação ou qualquer alteração morfológica significativa.

Por se tratar da caracterização de um material transportador, sendo parte de um estudo preliminar para a construção final do OLET, optou-se por mostrar resumidamente os resultados obtidos para o OFET feito com uma camada de C8-BTBT.

Tabela 6 - Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura para o C8-BTBT.

C8-BTBT	μ_e (cm^2/Vs)	$V_{T,e}(V)$	<i>ON/OFF</i>	μ_h (cm^2/Vs)	$V_{T,h}(V)$	EQE% ($\lambda_{\text{máx}}$)
Encontrado	N/A	N/A	$>10^4$	$4,4 \pm 0,3 \times 10^{-1}$	-34 ± 2	N/A
Reportados [122]	N/A	N/A	$\sim 10^4$	1,0	-46	N/A

Os resultados mostram uma concordância razoável com a literatura [122], sendo discrepante no que diz respeito à tensão limiar e à mobilidade. A primeira foi melhorada e pode ser explicada através de um efeito dos eletrodos interdigitados ($W=83\text{nm}$), uma vez que os transistores presentes na literatura possuem canal linear de 12nm . Já a menor mobilidade pode estar associada com o baixo espaço amostral, uma vez que o número de OFETs fabricados apenas com uma monocamada de C8-BTBT foi reduzido.

4.4.3 Caracterização elétrica e de potência - C8-BTBT+TcTa:Ir(ppy)₃

Apesar desta arquitetura bicamada (transportador + matriz:dopante) ser de conhecimento geral, existe pouquíssima literatura sobre o assunto. Em especial, sobre a combinação transportador C8-BTBT e camada emissora codepositada de TcTa:Ir(ppy)₃. Sendo assim, a dopagem e as espessuras também foram obtidas de forma empírica e não foram encontrados valores de referência para este dispositivo.

O dispositivo bicamada foi construído com a seguinte arquitetura: ITO/PMMA(450nm)/TcTa:Ir(ppy)₃(60nm)/Ag(70nm). A proporção dopante/matriz foi de 7% (que foi controlada durante toda a codeposição dos materiais) é uma dopagem já bem estabelecida em estudos da arquitetura OLED feitos no LOEM [6].

Testes foram feitos com dopagens mais altas (20%) reportada em OLETs [122], porém, estas altas dopagens tiveram um desempenho inferior. Tal fato foi atribuído a diferenças na arquitetura do dispositivo, pois dopagens tão altas quanto 20% foram reportadas em OLETs tricamada, diferentemente da arquitetura utilizada nesta tese.

Sendo assim, a dopagem mais eficiente até o momento é a mesma usada em codeposições de OLEDs fosforescentes [6].

Neste caso, a barreira para a injeção de elétrons é maior do que a barreira de injeção de buracos, porém uma vez injetados no SO, a configuração energética favorece fortemente a recombinação dos portadores de carga dentro da camada emissora, principalmente quando operado em modo *locus*.

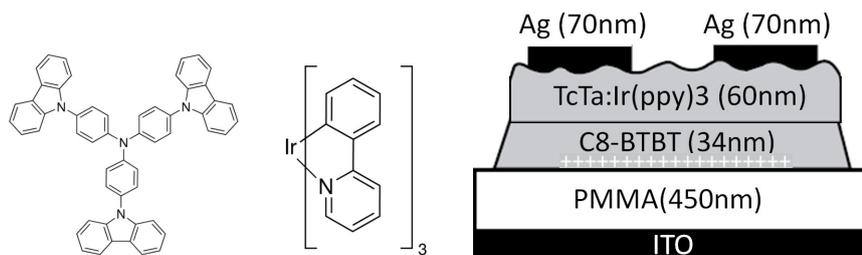


Figura 76 - Estruturas químicas do TcTa e do Ir(ppy)₃, respectivamente (esquerda) e ilustração do OLET fabricado ITO/PMMA(450nm)/TcTa:Ir(ppy)₃(60nm, 7%)/Ag(70nm) (direita).

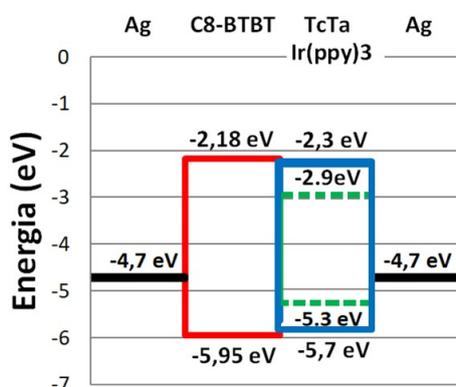


Figura 77 - Diagrama de bandas de energia para o OLET bicamada.

De fato, tanto o C8-BTBT quanto o TcTa são materiais utilizados como transportadores de buracos, portanto, quando o dispositivo é operado em modo *locus*, buracos formam o canal sendo injetados pelo eletrodo de fonte, passando pelo TcTa e alcançando a interface semiconductor/dielétrico através do C8-BTBT.

Contudo, o mesmo princípio de funcionamento dos OLETs multicamada (final da seção 2.7.5) se aplica. Uma vez que as tensões aplicadas são grandes o suficiente, elétrons passam a ser injetados no semiconductor orgânico e passam a se recombinar na camada emissora, já que, além de ser energeticamente mais favorável, esta é justamente a camada na qual os elétrons são primeiramente injetados.

Por se tratarem de materiais que transportam majoritariamente buracos, não foi possível a formação de um canal de acumulação tipo-n. As curvas de

transferência e de saída para um canal tipo-p apresentaram características típicas de transistores de efeito de campo.

Agora, devido ao uso de equipamentos apropriados, é possível observar até mesmo o ruído a baixas correntes, porém, o regime linear da curva de saída teve início tardio. Acredita-se que este fato se deve a resistência de injeção nos contatos, principalmente devido à resistência de acesso, pois agora existem duas camadas de materiais diferentes e mobilidades diferentes, somando quase 100nm de separação entre o eletrodo e a interface semiconductor/dielétrico.

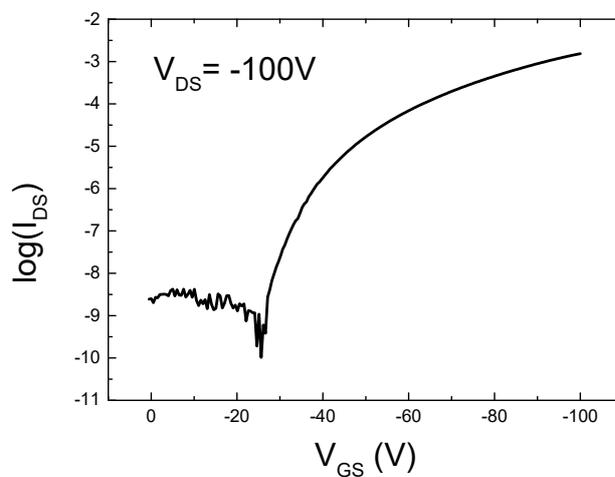


Figura 78 - Curva de transferência no regime de acumulação de buracos para o OLET bicamada.

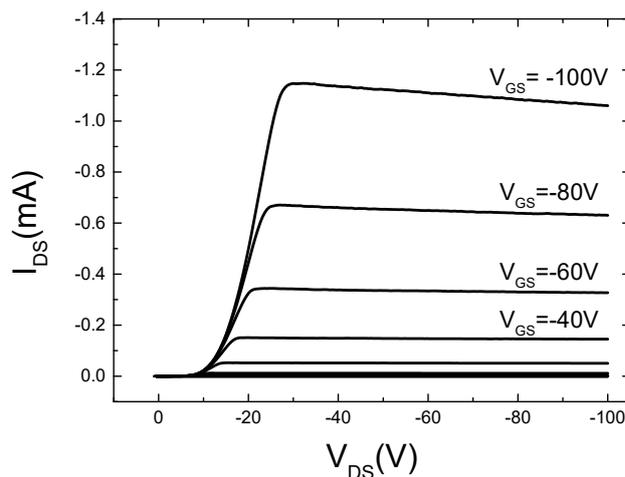


Figura 79 - Curva de saída no regime de acumulação de buracos para o OLET bicamada.

A inclinação descendente mais pronunciada no regime de saturação da curva de saída para $V_{GS} = -100V$ foi atribuída à degradação do dispositivo devido ao grande aumento da corrente I_{DS} , uma vez que correntes elevadas costumam degradar os semicondutores orgânicos. Uma maneira de se remediar este problema seria otimizar as espessuras das camadas envolvidas no processo para que sejam as mais finas possível.

A seguir são mostradas a curva *locus* e a de potência em função das tensões aplicadas. Logo em seguida está a tabela com os valores obtidos.

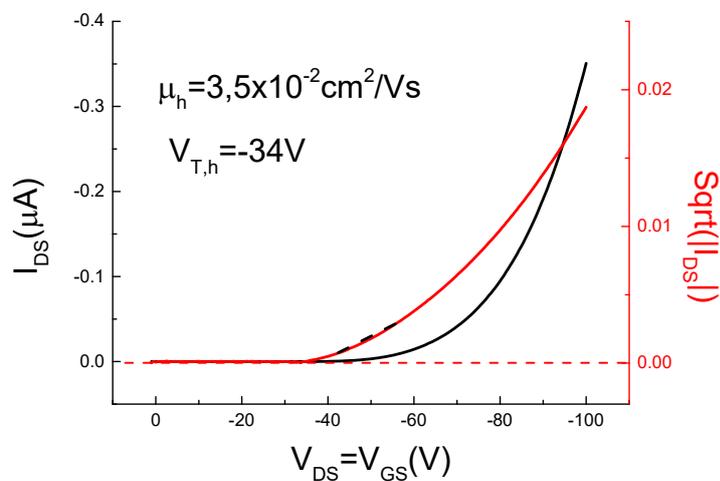


Figura 80 - Curva *locus* no regime de acumulação de buracos para o transistor bicamada.

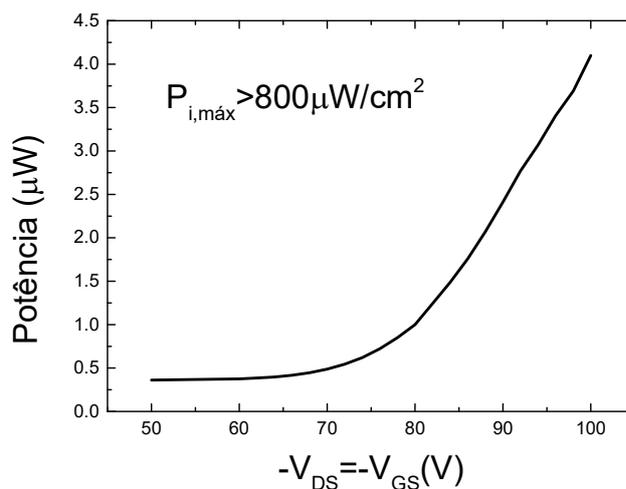


Figura 81 - Potência medida no OLET bicamada. Nota-se a grande melhora em relação aos dispositivos monocamada.

Tabela 7 - Dados obtidos para o OLET bicamada no regime *locus*.

C8-BTBT +Ir(ppy) ₃	μ_e (cm ² /Vs)	$V_{T,e}(V)$	<i>ON/OFF</i>	μ_h (cm ² /Vs)	$V_{T,h}(V)$	EQE% ($\lambda_{m\acute{a}x}$)
Encontrado	N/A	N/A	>10 ⁵	$3,3 \pm 0,2 \times 10^{-2}$	-36±3	0,5

A tensão limiar permaneceu praticamente a mesma e, apesar da esperada diminuição da mobilidade em relação ao OFET monocamada de C8-BTBT, os valores atingidos para a mobilidade ($> 10^{-2}$) e para a razão *ON/OFF* ($> 10^{-4}$) agora enquadram tanto o OFET de C8-BTBT quanto o OLET bicamada na categoria de dispositivos de efeito de campo de alta performance [27].

Perceba que a tensão em que o dispositivo começa a emitir permaneceu próxima a |60V|, como no P13, mas a potência medida a |100V| aumentou em seis ordens de grandeza com relação às medidas anteriores. Acredita-se que os responsáveis por esse aumento na potência são: o uso de um fotodiodo mais apropriado e um aumento na eficiência dos dispositivos (de três ordens de grandeza) devido ao favorecimento energético para que a recombinação ocorra na camada emissora, combinado com a separação espacial entre a camada de acumulação de portadores de carga e a zona de recombinação, evitando o *quenching* éxciton-pólaron e também possíveis interferências causadas pela interface com o dielétrico [7].

A potência alcançada com esse dispositivo possibilitou a tomada do espectro de eletroluminescência, que foi comparado com o espectro de fotoluminescência na Figura 82.

Na eletroluminescência, nota-se um pequeno desvio para o azul em relação à fotoluminescência. Acredita-se que isto se deva a uma pequena contribuição/interação com o C8-BTBT. Contudo, percebe-se que a emissão do Iridio é completamente dominante, confirmando que a maior parte das cargas se recombina na camada emissora, uma vez que é energeticamente muito mais favorável como se vê no diagrama de bandas na Figura 77.

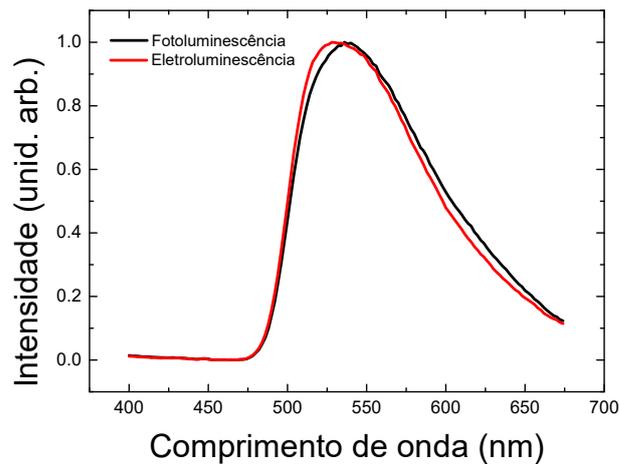


Figura 82 - Comparação entre a fotoluminescência do Ir(ppy)₃ e a eletroluminescência do dispositivo bicamada fabricado.

Outra análise permitida pela considerável potência do dispositivo foi a análise óptica da zona de emissão do dispositivo, já que a emissão dos outros OLETs era tênue demais para ser observada a olho nu ou com um microscópio ótico.

Ao se analisar as imagens do canal percebe-se que a eletroluminescência começa pelas pontas dos eletrodos. Este é um fenômeno conhecido [31] que ocorre quando os eletrodos interdigitados possuem uma forma quadrada causando um acúmulo maior de cargas em suas quinas.

Vale lembrar que esta zona de recombinação não se encontra totalmente dentro do canal do OLET. Devido às condições de medida no modo *locus*, a maioria dos portadores de carga se recombina próximo ou em baixo do eletrodo de dreno e não no canal.

Diferente dos dispositivos anteriores, foi possível estimar a largura da área de emissão como sendo de $6 \pm 1 \mu m$. Utilizando esse valor como comprimento da área de emissão e a largura do canal como largura da área de emissão, obtém-se um valor máximo de densidade de potência $> 800 \mu W/cm^2$, equivalente a um brilho $> 55 cd/m^2$.

A seguir, fotos do funcionamento do dispositivo tiradas através do eletrodo de porta:

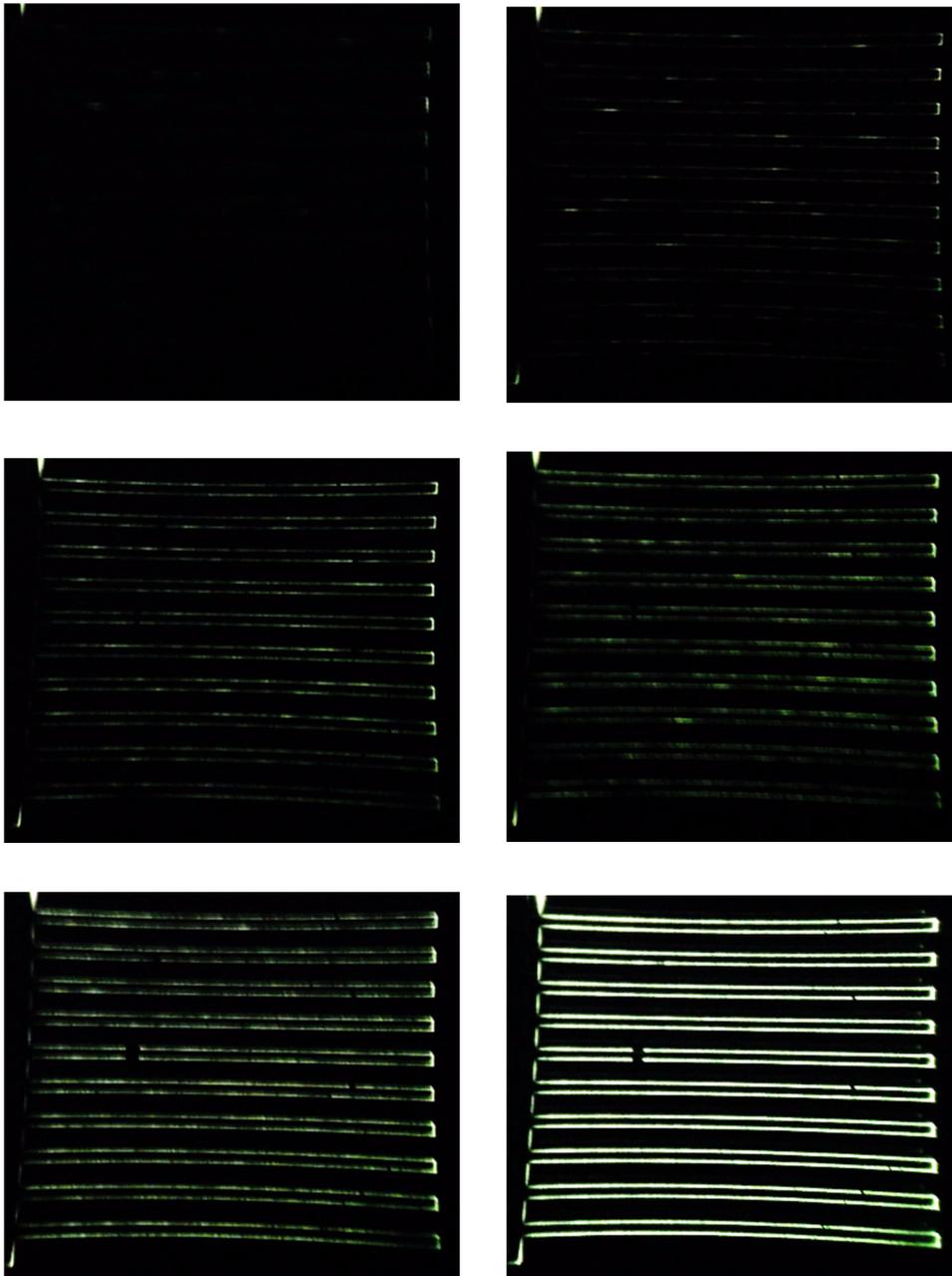


Figura 83 - Fotos da área ativa do dispositivo OLET tiradas em modo *locus*, com tensões entre -70 e -100V.

Em suma, o valor de eficiência é mais que o dobro do alcançado por alguns OLETs baseados em polímeros semicondutores, como F8BT com 0,2% [123], e uma ordem de grandeza maior que OLETs baseados na primeira molécula pequena estudada nesta tese, o NT4N e outras arquiteturas bicamadas [124].

Uma potência $> 4\mu W$ posiciona este OLET entre os mais potentes encontrados na literatura, sendo equivalente aos mais recentes OLETs publicados e superando numerosos dispositivos fabricados há alguns anos (Figura 84).

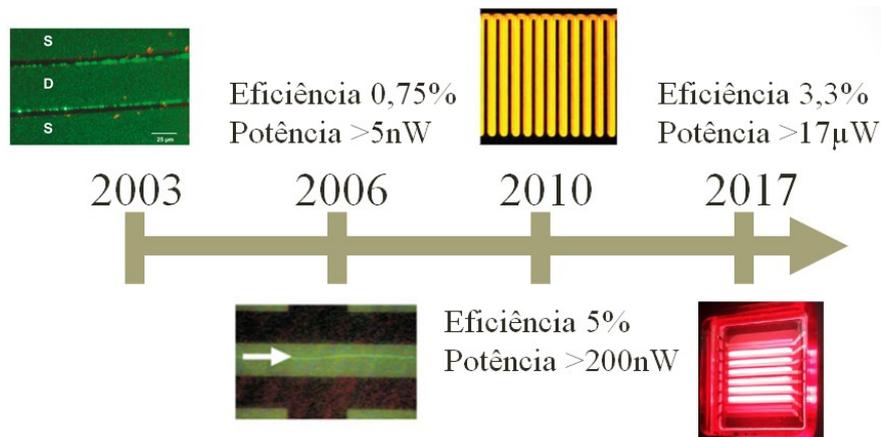


Figura 84 - Principais parâmetros obtidos em dispositivos OLET ao longo do tempo [8,28,29,37].

Para alcançar tais valores, além dos fatores já citados, como os eletrodos interdigitados, o tratamento térmico da camada dielétrica, um fotodiodo apropriado, uma *probe station* e um analisador de semicondutores orgânicos, soma-se as propriedades intrínsecas dos materiais utilizados, já que o $Ir(ppy)_3$ é um material fosforescente capaz de alcançar eficiências que seriam inalcançáveis por outros materiais nas mesmas condições.

5 Conclusões e considerações finais

Os OLETs representam uma arquitetura inovadora que reduz as supressões de luz nos semicondutores orgânicos e, como consequência, permite aumentar a eficiência dos mesmos. Fora isso, são potencialmente relevantes em diversas áreas, desde as telas flexíveis e ergonômicas, até sistemas ópticos de comunicação, fontes de luz em nanoescala, lasers orgânicos eletricamente bombeados e sensoriamento. Todos esses fatores combinados demonstram a importância do estudo do OLETs para o desenvolvimento científico e tecnológico, tanto nacional quanto internacional.

De forma pioneira, pela primeira vez no Brasil, foram superados os desafios na fabricação e na caracterização de dispositivos OLETs, sejam eles monocamada ou bicamada. Foram realizadas medidas óticas, morfológicas e elétricas. Obtiveram-se correntes de fuga, mobilidades de portadores de carga, tensões limiaries, razões *ON/OFF* e eficiências quânticas externas. Em particular, foi determinada uma alta mobilidade de $4,4 \pm 0,3 \times 10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$ para o C8-BTBT cujo valor está de acordo com o reportado na literatura.

Foi estabelecido um procedimento para o tratamento térmico da camada dielétrica, obtendo-se um filme fino de PMMA de altíssima qualidade, com correntes de fuga inferiores a 10nA. Isso permitiu o desenvolvimento de dispositivos OLETs mais eficientes e com maior tempo de vida.

Foi projetada e, em seguida, fabricada uma máscara interdigitada que permitiu aumentar a emissão luminosa e a razão *ON/OFF* dos OLETs fabricados.

Foram fabricados e caracterizados OLETs com camada emissora baseada na matriz orgânica TcTa dopada com a molécula fosforescente Ir(ppy)₃. A camada foi codepositada termicamente. Esta estrutura utiliza também a molécula C8-

BTBT como transportadora de cargas. Apesar desta última ser uma molécula já conhecida e comercial, a estrutura que utiliza a camada TcTa:Ir(ppy)₃ é nova e permitiu alcançar uma potência luminosa de 4μW, com uma potência por unidade de área de $> 800\mu W/cm^2$, equivalente a um brilho de $> 55cd/m^2$, e uma eficiência quântica externa, EQE%, de 0,5%. Estes valores superam grande parte dos dispositivos reportados na literatura, especialmente a potência luminosa absoluta, chegando a alcançar valores comparáveis aos maiores valores recentemente obtidos na literatura [37].

Além dos resultados propriamente científicos, ao longo desta tese foram alcançados importantes resultados no que diz a respeito da implementação de instrumentação e de procedimentos de fabricação e caracterização de OLETs. O alcance destas metas nos transformou no primeiro grupo de pesquisa brasileiro a possuir o *know-how* necessário para o desenvolvimento destes dispositivos. Isso aumenta também o potencial de caracterização em outras áreas de atuação do grupo, como a possibilidade de uma melhor medida elétrica de dispositivos OLED, células solares e sensores, por exemplo.

Mesmo que os dados obtidos neste trabalho estejam aquém dos recordes absolutos reportados [27,37], os nossos resultados inserem os dispositivos fabricados na categoria de dispositivos orgânicos altamente eficientes, chegando a superar diversos dispositivos reportados na literatura. Estes fatos demonstram que, no decorrer deste doutoramento, o domínio da fabricação e da caracterização desta nova classe de dispositivos foi alcançado.

5.1 Perspectivas e possibilidades

Apesar do alto valor de eficiência obtido nos últimos OLETs, uma parte considerável da luz ainda é perdida. O próximo passo seria utilizar uma esfera integradora para se obter um valor mais preciso e acurado para a EQE%.

Agora que equipamentos mais apropriados estão disponíveis, seria razoável refazer algumas medidas e dispositivos, como o OLET baseado no NT4N caso mais material seja disponibilizado.

Também caberia a construção de um OLED com a mesma arquitetura do OLET bicamada a fim de comparar seus desempenhos diretamente.

Além disso, novas arquiteturas também podem ser testadas, como um dispositivo tricamada, com o objetivo de separar a zona de recombinação dos eletrodos metálicos a fim de diminuir o *quenching* éxciton-metal. Para tal, é necessário encontrar um transportador tipo-n adequado.

Outra possibilidade seria trocar o material dielétrico. Um grande candidato é o poliuretano, pois se mostrou extremamente promissor em um trabalho desenvolvido paralelamente no nosso grupo. Este trabalho deu origem a uma das publicações apresentadas a seguir.

Usar um contato para o dreno com função trabalho diferente do contato de fonte pode facilitar a injeção de ambos os portadores de carga. Sua implementação é bastante complexa devido às dimensões do canal, mas alguns sistemas mais simples foram demonstrados [107].

Por fim, estabelecer colaborações para uma maior integração interdisciplinar com outros grupos de pesquisa para que se amplie a gama de materiais e possibilidades para inovação.

5.2 Publicações realizadas durante o doutoramento

Avila, H. C., Serrano, P., Barreto, A. R., Ahmed, Z., Gouvêa, C. D. P., Vilani, C., Capaz, R. B., Marchiori C. F. N., Cremona, M. High hole-mobility of rrP3HT in organic field-effect transistors using low-polarity polyurethane gate dielectric. **Organic Electronics**, v. 58, p. 33-37, 2018.

Del Rosso, T., Zaman, Q., Cremona, M., Pandoli, O., Barreto, A. R. J. SPR sensors for monitoring the degradation processes of Eu (dbm) 3 (phen) and Alq3 thin films under atmospheric and UVA exposure. **Applied Surface Science**, v. 442, p. 759-766, 2018.

Referências bibliográficas

- 1 PENG, Jinghong et al. **Fabrication of solution-processed pure blue fluorescent OLED using exciplex host**. Journal of Luminescence, v. 198, p. 19-23, 2018.
- 2 WANG, Yishan et al. **The role of surfactant-treated graphene oxide in polymer solar cells: Mobility study**. Organic Electronics, v. 53, p. 303-307, 2018.
- 3 IRIMIA-VLADU, Mihai et al. **Indigo-A Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits**. Advanced Materials, v. 24, n. 3, p. 375-380, 2012.
- 4 ZHOU, Lisong et al. **All-organic active matrix flexible display**. Applied Physics Letters, v. 88, n. 8, p. 083502, 2006.
- 5 <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/institutions/> (acessado em 01/05/18).
- 6 http://www.fis.puc-rio.br/loem/publicacoes.php?NOME_TOPICO=Publica%C3%A7%C3%B5es&ID_TOPICO=1 (acessado em 01/05/18).
- 7 MUCCINI, Michele; TOFFANIN, Stefano. **Organic Light-Emitting Transistors: Towards the Next Generation Display Technology**. John Wiley & Sons, 2016.
- 8 HEPP, Aline et al. **Light-emitting field-effect transistor based on a tetracene thin film**. Physical review letters, v. 91, n. 15, p. 157406, 2003.
- 9 COROPCEANU, Veaceslav et al. **Charge transport in organic semiconductors**. Chemical reviews, v. 107, n. 4, p. 926-952, 2007.
- 10 SHIRAKAWA, Hideki et al. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x**. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 16, p. 578-580, 1977.
- 11 HOROWITZ, Gilles et al. **A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl**. Solid State Communications, v. 72, n. 4, p. 381-384, 1989.
- 12 STALLINGA, Peter. **Electrical characterization of organic electronic materials and devices**. John Wiley & Sons, 2009.
- 13 JEONG, Seung Hyeon; SONG, Chung Kun; YI, Mihye. **Capacitance enhancement in the accumulation region of C-V characteristics in metal-insulator-semiconductor capacitors consisting of pentacene and poly (4-vinylphenol)**. Applied Physics Letters, v. 94, n. 18, p. 126, 2009.

- 14 MYNY, Kris et al. **An integrated double half-wave organic Schottky diode rectifier on foil operating at 13.56 MHz.** Applied physics letters, v. 93, n. 9, p. 324, 2008.
- 15 YAN, He et al. **A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors.** Nature, v. 457, n. 7230, p. 679, 2009.
- 16 MYNY, Kris et al. **An 8-bit, 40-instructions-per-second organic microprocessor on plastic foil.** IEEE Journal of Solid-State Circuits, v. 47, n. 1, p. 284-291, 2012.
- 17 MA, L. P. et al. **Nanometer-scale recording on an organic-complex thin film with a scanning tunneling microscope.** Applied physics letters, v. 69, n. 24, p. 3752-3753, 1996.
- 18 INOUE, Youji et al. **Low-Voltage Organic Thin Film Transistors on Flexible Plastic Substrates with Anodized Ta₂O₅ Gate Insulators.** MRS Online Proceedings Library Archive, v. 736, 2002.
- 19 YOKOYAMA, O. **Active-matrix full color organic electroluminescent displays fabricated by ink-jet printing.** Optronics, v. 254, p. 119, 2003.
- 20 BENFENATI, Valentina et al. **A transparent organic transistor structure for bidirectional stimulation and recording of primary neurons.** Nature materials, v. 12, n. 7, p. 672, 2013.
- 21 LOI, Andrea; MANUNZA, Ileana; BONFIGLIO, Annalisa. **Flexible, organic, ion-sensitive field-effect transistor.** Applied Physics Letters, v. 86, n. 10, p. 103512, 2005.
- 22 SOKOLOV, Anatoliy N.; ROBERTS, Mark E.; BAO, Zhenan. **Fabrication of low-cost electronic biosensors.** Materials today, v. 12, n. 9, p. 12-20, 2009.
- 23 MUCCINI, Michele. **A bright future for organic field-effect transistors.** Nature materials, v. 5, n. 8, p. 605, 2006.
- 24 KUDO, Kazuhiro. **Organic light emitting transistors.** Current Applied Physics, v. 5, n. 4, p. 337-340, 2005.
- 25 MCCARTHY, M. A. et al. **Low-voltage, low-power, organic light-emitting transistors for active matrix displays.** Science, v. 332, n. 6029, p. 570-573, 2011.
- 26 KJELSTRUP-HANSEN, Jakob et al. **Multicolor nanofiber based organic light-emitting transistors.** Organic Electronics, v. 14, n. 12, p. 3324-3330, 2013.
- 27 CAPELLI, Raffaella et al. **Integration of silk protein in organic and light-emitting transistors.** Organic electronics, v. 12, n. 7, p. 1146-1151, 2011.
- 28 ZAUMSEIL, Jana; FRIEND, Richard H.; SIRRINGHAUS, Henning. **Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor.** Nature materials, v. 5, n. 1, p. 69, 2006.

- 29 CAPELLI, Raffaella et al. **Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes**. *Nature Materials*, v. 9, n. 6, p. 496, 2010.
- 30 SUGANUMA, Naotoshi et al. **Organic light-emitting transistors with split-gate structure and PN-hetero-boundary carrier recombination sites**. *Organic Electronics*, v. 9, n. 5, p. 834-838, 2008.
- 31 ULLAH, Mujeeb et al. **Defining the light emitting area for displays in the unipolar regime of highly efficient light emitting transistors**. *Scientific reports*, v. 5, p. 8818, 2015.
- 32 IKEZOE, Ikuya et al. **Influence of source/drain electrodes on external quantum efficiency of ambipolar organic light-emitting transistors**. *Organic Electronics*, v. 15, n. 1, p. 105-110, 2014.
- 33 SOLDANO, Caterina et al. **ITO-free organic light-emitting transistors with graphene gate electrode**. *ACS Photonics*, v. 1, n. 10, p. 1082-1088, 2014.
- 34 KAJII, Hirotake et al. **In-plane light emission of organic light-emitting transistors with bilayer structure using ambipolar semiconducting polymers**. *Organic Electronics*, v. 16, p. 26-33, 2015.
- 35 LIU, Xuhai et al. **AC-biased organic light-emitting field-effect transistors from naphthyl end-capped oligothiophenes**. *Organic electronics*, v. 11, n. 6, p. 1096-1102, 2010.
- 36 YAMAOKA, Takeshi et al. **Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors Operated by Alternating-Current Gate Voltages**. *Advanced Materials*, v. 20, n. 21, p. 4109-4112, 2008.
- 37 SOLDANO, Caterina; D'ALPAOS, Riccardo; GENERALI, Gianluca. **Highly Efficient Red Organic Light-Emitting Transistors (OLETs) on High-k Dielectric**. *ACS Photonics*, v. 4, n. 4, p. 800-805, 2017.
- 38 BÄSSLER, Heinz. **Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study**. *physica status solidi (b)*, v. 175, n. 1, p. 15-56, 1993.
- 39 CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; LIDZEY, D. G. **Space-charge limited conduction with traps in poly (phenylene vinylene) light emitting diodes**. *Journal of Applied Physics*, v. 82, n. 12, p. 6326-6342, 1997.
- 40 VERES, Janos et al. **Low-k insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors**. *Advanced Functional Materials*, v. 13, n. 3, p. 199-204, 2003.
- 41 VISSENBERG, M. C. J. M.; MATTERS, M. **Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors**. *Physical Review B*, v. 57, n. 20, p. 12964, 1998.

- 42 SILINS, E.; CAPEK, Vladislav. **Organic molecular crystals: interaction, localization, and transport phenomena**. American Institute of Physics, 1994.
- 43 POPE, Martin; SWENBERG, Charles E. **Electronic processes in organic crystals and polymers**. Oxford University Press on Demand, 1999.
- 44 NORDHEIM, L. **Electron emission in intense electric fields**. Proc. R. Soc. Lond. A, v. 119, n. 781, p. 173-181, 1928.
- 45 <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/528219/Schottky-effect> (acessado em 01/05/18).
- 46 KNOLL, Wolfgang; ADVINCULA, Rigoberto C. (Ed.). **Functional Polymer Films**, 2 Volume Set. John Wiley & Sons, 2013.
- 47 GALUP-MONTORO, Carlos et al. **MOSFET modeling for circuit analysis and design**. World scientific, 2007.
- 48 KOBAYASHI, S. et al. **Control of carrier density by self-assembled monolayers in organic field-effect transistors**. Nature materials, v. 3, n. 5, p. 317, 2004.
- 49 PERNSTICH, K. P. et al. **Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator**. Journal of Applied Physics, v. 96, n. 11, p. 6431-6438, 2004.
- 50 FRANK, David J. et al. **Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies**. Proceedings of the IEEE, v. 89, n. 3, p. 259-288, 2001.
- 51 AVILA, Harold C. et al. **High hole-mobility of rrP3HT in organic field-effect transistors using low-polarity polyurethane gate dielectric**. Organic Electronics, v. 58, p. 33-37, 2018.
- 52 NEWMAN, Christopher R. et al. **Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors**. Chemistry of materials, v. 16, n. 23, p. 4436-4451, 2004.
- 53 PESAVENTO, Paul V. et al. **Gated four-probe measurements on pentacene thin-film transistors: Contact resistance as a function of gate voltage and temperature**. Journal of Applied Physics, v. 96, n. 12, p. 7312-7324, 2004.
- 54 KYMISSIS, Ioannis; DIMITRAKOPOULOS, C. D.; PURUSHOTHAMAN, Sampath. **High-performance bottom electrode organic thin-film transistors**. IEEE Transactions on Electron Devices, v. 48, n. 6, p. 1060-1064, 2001.
- 55 TEIXEIRA, K. C. **Estudo de complexos beta-dicetonatos de túlio e európio para aplicações em OLEDs**. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2014.

- 56 VAN SLYKE, Steven A.; CHEN, C. H.; TANG, Ching Wan. **Organic electroluminescent devices with improved stability**. Applied physics letters, v. 69, n. 15, p. 2160-2162, 1996.
- 57 TSUBOI, Taiju. **Electronic states of phosphorescent molecules Ir (ppy) 3 and PtOEP used in organic light emitting diodes**. Journal of luminescence, v. 119, p. 288-292, 2006.
- 58 IDE, Noritaka et al. **Photoluminescence properties of facial-and meridional-Ir (ppy) 3 thin films**. Thin Solid Films, v. 509, n. 1-2, p. 164-167, 2006.
- 59 VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012.
- 60 DEXTER, David L. **A theory of sensitized luminescence in solids**. The Journal of Chemical Physics, v. 21, n. 5, p. 836-850, 1953.
- 61 http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Dexter_Energy_Transfer (acessado em 01/05/2018).
- 62 MCNAUGHT, Alan D.; MCNAUGHT, Alan D. **Compendium of chemical terminology**. Oxford: Blackwell Science, 1997.
- 63 PRAVEEN, Vakayil K. et al. **Oligo (phenylenevinylene) hybrids and self-assemblies: versatile materials for excitation energy transfer**. Chemical Society Reviews, v. 43, n. 12, p. 4222-4242, 2014.
- 64 http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Fundamentals/Fluorescence_Resonance_Energy_Transfer (acessado em 01/05/2018)
- 65 ADERNE, R. E. **Desenvolvimento e caracterização de OLEDs baseados em sondas fluorescentes**. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2013.
- 66 CURRY, R. J.; GILLIN, W. P. **Electroluminescence of organolanthanide based organic light emitting diodes**. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 5, n. 6, p. 481-486, 2001.
- 67 MUELLER G., **Electroluminescence I, Semiconductor and Semimetals**. [S.l.]: Acad. Press, v. 64, 2000.
- 68 CHEN, B. J. et al. **Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris (8-hydroxyquinolinolato) aluminum**. Applied Physics Letters, v. 75, n. 25, p. 4010-4012, 1999.
- 69 SANTATO, Capelli et al. **Tetracene-based organic light-emitting transistors: optoelectronic properties and electron injection mechanism**. Synthetic Metals, v. 146, n. 3, p. 329-334, 2004.

70 MEIJER, E. J. et al. **Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters**. *Nature materials*, v. 2, n. 10, p. 678, 2003.

71 TODESCATO, Francesco et al. **Correlation between dielectric/organic interface properties and key electrical parameters in PPV-based OFETs**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 33, p. 10130-10136, 2008.

72 ROST, Constance et al. **Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor**. *Applied physics letters*, v. 85, n. 9, p. 1613-1615, 2004.

73 SCHIDLEJA, M.; MELZER, C.; VON SEGGERN, H. **Investigation of Charge-Carrier Injection in Ambipolar Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors**. *Advanced Materials*, v. 21, n. 10-11, p. 1172-1176, 2009.

74 HOROWITZ, G. et al. **Theory of the organic field-effect transistor**. *Synthetic metals*, v. 101, n. 1-3, p. 401-404, 1999.

75 SCHMECHEL, R.; AHLES, M.; VON SEGGERN, H. **A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory**. *Journal of applied physics*, v. 98, n. 8, p. 084511, 2005.

76 KALINOWSKI, J. et al. **Voltage evolution of the recombination zone and emission quantum yield in organic light-emitting diodes with doped and undoped emitter layers**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 34, n. 21, p. 3130, 2001.

77 STAMPOR, W. et al. **Electric field effect on luminescence efficiency in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq 3) thin films**. *Applied physics letters*, v. 70, n. 15, p. 1935-1937, 1997.

78 KALINOWSKI, J. et al. **Exciton quenching in emitter blends for organic light emitting devices probed by electric field-dependent time-resolved luminescence**. *The Journal of chemical physics*, v. 128, n. 12, p. 124712, 2008.

79 ZAUMSEIL, J. et al. **Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting polyfluorene**. *Advanced Materials*, v. 18, n. 20, p. 2708-2712, 2006.

80 KEMERINK, M. et al. **On the width of the recombination zone in ambipolar organic field effect transistors**. *Applied physics letters*, v. 93, n. 3, p. 268, 2008.

81 SMITS, E. C. P. et al. **Ambipolar charge transport in organic field-effect transistors**. *Physical Review B*, v. 73, n. 20, p. 205316, 2006.

82 CORNIL, J. et al. **Ambipolar transport in organic conjugated materials**. *Advanced Materials*, v. 19, n. 14, p. 1791-1799, 2007.

83 ZAUMSEIL, Jana et al. **Quantum efficiency of ambipolar light-emitting polymer field-effect transistors**. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 6, p. 064517, 2008.

- 84 HOROWITZ, Gilles et al. **Organic field-effect transistors**. *Advanced materials*, v. 10, n. 5, p. 365-377, 1998.
- 85 VAN ETTEN, Eliana A. et al. **Insulating characteristics of polyvinyl alcohol for integrated electronics**. *Thin Solid Films*, v. 568, p. 111-116, 2014.
- 86 NAMDAS, Ebinazar B. et al. **High performance light emitting transistors**. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 18, p. 164, 2008.
- 87 SHAO, Yan; BAZAN, Guillermo C.; HEEGER, Alan J. **Long-Lifetime Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells**. *Advanced Materials*, v. 19, n. 3, p. 365-370, 2007.
- 88 YAMAMOTO, Hidetoshi et al. **Amplified spontaneous emission under optical pumping from an organic semiconductor laser structure equipped with transparent carrier injection electrodes**. *Applied physics letters*, v. 84, n. 8, p. 1401-1403, 2004.
- 89 KOOPMAN, Wouter WA et al. **Mapping of charge distribution in organic field-effect transistors by confocal photoluminescence electromodulation microscopy**. *Nano letters*, v. 14, n. 4, p. 1695-1700, 2014.
- 90 ROST, Constance et al. **Light-emitting ambipolar organic heterostructure field-effect transistor**. *Synthetic Metals*, v. 146, n. 3, p. 237-241, 2004.
- 91 CHUA, Lay-Lay et al. **General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors**. *Nature*, v. 434, n. 7030, p. 194, 2005.
- 92 STEUDEL, Soeren et al. **Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors**. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 19, p. 4400-4402, 2004.
- 93 KOOPMAN, Wouter WA et al. **Mapping of charge distribution in organic field-effect transistors by confocal photoluminescence electromodulation microscopy**. *Nano letters*, v. 14, n. 4, p. 1695-1700, 2014.
- 94 DINELLI, Franco et al. **Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors**. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 11, p. 116802, 2004.
- 95 PENG, Xuezhou et al. **All-organic thin-film transistors made of alpha-sexithienyl semiconducting and various polymeric insulating layers**. *Applied physics letters*, v. 57, n. 19, p. 2013-2015, 1990.
- 96 YOON, Myung-Han et al. **Low-voltage organic field-effect transistors and inverters enabled by ultrathin cross-linked polymers as gate dielectrics**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 29, p. 10388-10395, 2005.
- 97 HEFT, V. I. I. I. **A relation between the gap energy and the dielectric constant in semiconductors of diamond structure**.

98 CICOIRA, Fabio; SANTATO, Clara. **Organic light emitting field effect transistors: advances and perspectives**. *Advanced Functional Materials*, v. 17, n. 17, p. 3421-3434, 2007.

99 SMITH, Millicent B.; MICHL, Josef. **Singlet fission**. *Chemical reviews*, v. 110, n. 11, p. 6891-6936, 2010.

100 VARGHESE, Shinto; DAS, Suresh. **Role of molecular packing in determining solid-state optical properties of π -conjugated materials**. *The journal of physical chemistry letters*, v. 2, n. 8, p. 863-873, 2011.

101 MCCULLOUGH, Richard D. **The chemistry of conducting polythiophenes**. *Advanced Materials*, v. 10, n. 2, p. 93-116, 1998.

102 MELUCCI, Manuela et al. **Structure–property relationships in multifunctional thieno (bis) imide-based semiconductors with different sized and shaped N-alkyl ends**. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 17, p. 3448-3456, 2014.

103 GUO, Xugang et al. **Naphthalene diimide-based polymer semiconductors: synthesis, structure–property correlations, and n-channel and ambipolar field-effect transistors**. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 8, p. 1434-1442, 2012.

104 LINDE, Sivan; SHIKLER, Rafi. **Comprehensive study of the influence of different environments on degradation processes in F8BT: Correlating optoelectronic properties with Raman measurements**. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 16, p. 164506, 2013.

105 SZE, Simon M.; NG, Kwok K. **Physics of semiconductor devices**. John wiley & sons, 2006.

106 SCOTT, J. Campbell. **Metal–organic interface and charge injection in organic electronic devices**. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, v. 21, n. 3, p. 521-531, 2003.

107 SWENSEN, James S.; SOCI, Cesare; HEEGER, Alan J. **Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field-effect transistor**. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 25, p. 253511, 2005.

108 MELUCCI, Manuela et al. **Molecular tailoring of new thieno (bis) imide-based semiconductors for single layer ambipolar light emitting transistors**. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 5, p. 668-676, 2013.

109 MELUCCI, Manuela et al. **Thienopyrrolyl dione end-capped oligothiophene ambipolar semiconductors for thin film-and light emitting transistors**. *Chemical Communications*, v. 47, n. 43, p. 11840-11842, 2011.

110 DURSO, Margherita. **Tailoring, synthesis and structure-property relationships of 2, 3-thienoimide based molecular materials**. 2015. Tese de Doutorado. alma.

- 111 HIRAMOTO, Masahiro et al. **Conduction type control from n to p type for organic pigment films purified by reactive sublimation**. Journal of applied physics, v. 78, n. 12, p. 7153-7157, 1995.
- 112 DIOUF, Boucar et al. **Efficiency control in iridium complex-based phosphorescent light-emitting diodes**. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2012, 2012.
- 113 HAYNES, William M. (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2014.
- 114 <https://www.ossila.com/> (acessado em 01/05/18).
- 115 BALDO, M. A.; SOOS, Z. G.; FORREST, S. R. **Local order in amorphous organic molecular thin films**. Chemical physics letters, v. 347, n. 4-6, p. 297-303, 2001.
- 116 BHUSHAN, Bharat (Ed.). **Springer handbook of nanotechnology**. Springer, 2017.
- 117 ZHONG, Q. et al. **Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy**. Surface Science Letters, v. 290, n. 1-2, p. L688-L692, 1993.
- 118 QUIRINO, W. G. Pontificia Universidade Católica Do Rio De Janeiro-PUC-RIO. 2007. **Tese de Doutorado**. Tese de Doutorado.
- 119 FAVARETTO, L. et al. **Synthesis and investigation on processing-dependending polarized fluorescence emission in thin-films of 2, 2'-([2, 2'-bithiophene]-5, 5'-diyl) bis (5-octyl-4-phenyl-4 H-thieno [2, 3-c] pyrrol-6 (5 H)-one)**. Journal of Materials Chemistry C, v. 5, n. 39, p. 10320-10331, 2017.
- 120 DEL ROSSO, T. et al. **Accurate and simultaneous measurement of thickness and refractive index of thermally evaporated thin organic films by surface plasmon resonance spectroscopy**. Optics express, v. 22, n. 16, p. 18914-18923, 2014.
- 121 KEUM, Chang-Min et al. **Tuning charge carrier transport and optical birefringence in liquid-crystalline thin films: A new design space for organic light-emitting diodes**. Scientific reports, v. 8, n. 1, p. 699, 2018.
- 122 GENERALI, Gianluca et al. **P-176: Innovative Trilayer Organic Light Emitting Transistor (OLET) Structure for Blue Emission**. In: SID Symposium Digest of Technical Papers. 2016. p. 1779-1782.
- 123 KAJII, Hirotake. **Fundamental and future prospects of printed ambipolar fluorene-type polymer light-emitting transistors for improved external quantum efficiency, mobility, and emission pattern**. Japanese Journal of Applied Physics, v. 57, n. 5S, p. 05GA01, 2018.

124 BENVENUTI, Emilia. **Organic Light-Emitting Transistor as an Effective Photonic Device Platform: System Engineering for Tuning the Optoelectronic Performance.** 2017. Tese de Doutorado. alma.