

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE CORANTES NATURAIS EMPREGADOS
COMO CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

VILANY SANTANA PEREIRA

**TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS ELETRÔNICOS
E AUTOMAÇÃO - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE CORANTES NATURAIS
EMPREGADOS COMO CAMADA ATIVA EM
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

VILANY SANTANA PEREIRA

ORIENTADOR: STEFAN MICHAEL BLAWID

**TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE SISTEMAS
ELETRÔNICOS E AUTOMAÇÃO**

PUBLICAÇÃO: PPGENE.TD - 173/21

BRASÍLIA/DF: JANEIRO – 2021

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE CORANTES NATURAIS
EMPREGADOS COMO CAMADA ATIVA EM
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

VILANY SANTANA PEREIRA

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
ELÉTRICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DA APROVAÇÃO NA
QUALIFICAÇÃO PARA O GRAU DE DOUTOR.**

APROVADA POR:

**STEFAN M. BLAWID, Dr., ENE/UNB
(ORIENTADOR)**

**ARTEMIS MARTI CESCHIN, Dra., ENE/UNB
(EXAMINADOR INTERNO)**

**ROSEANY DE VASCONCELOS V. LOPES, Dra., UNB/GAMA
(EXAMINADOR EXTERNO)**

**SANCLAYTON G. CARNEIRO MOREIRA, Dr.,
FÍSICA/UFPA (EXAMINADOR EXTERNO)**

BRASÍLIA/DF, JANEIRO – 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

PEREIRA, VILANY SANTANA

Análise da viabilidade de corantes naturais empregados como camada ativa em dispositivos eletrônicos. [Distrito Federal] 2021.

xvii, 142p, 210 x 297 mm. ENE/FT/UnB, Doutor, Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Elétrica

1. Eletrônica Orgânica

2. Fabricação de baixo custo

3. Sustentabilidade

4. Corantes naturais

I. ENE/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

PEREIRA, V. S. (2021). Análise da viabilidade de corantes naturais empregados como camada ativa em dispositivos eletrônicos. Tese de Doutorado em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e Automação, Publicação PPGENE.TD - 173/21. Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 145p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Vilany Santana Pereira

TÍTULO: Análise da viabilidade de corantes naturais empregados como camada ativa em dispositivos eletrônicos.

GRAU: Doutor

ANO: 2021

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Vilany Santana Pereira
CLN 311 Bloco D, Asa Norte
70.757-540 Brasília – DF – Brasil

AGRADECIMENTOS

À Deus pelas oportunidades que fez surgir no meu caminho, guiando minha trajetória até aqui.

À minha família por todo apoio emocional que, inesgotavelmente, me concedem.

Ao meu orientador Stefan Blawid, pela maneira generosa e paciente com que me transmitiu seus conhecimentos, pela dedicação e entusiasmo com que abraça a pesquisa, tornando-se para mim exemplo de profissional.

À professora Artemis Ceschin pela disponibilidade em estar sempre colaborando no que for preciso no LDCI.

Aos amigos Patrick Brito pela amizade, companheirismo, confiança e pelas horas de descontração e Ana Carla Magalhães, amiga e irmã na vida, pelo apoio psicológico, força, motivação e espiritualidade que se tornaram alicerce para nunca desistir.

Aos professores da microeletrônica pelo aprendizado e aos colegas Charles e Afonso pelas trocas de experiências e compartilhamento de êxitos e desafios da área.

À CAPES pelo apoio financeiro durante o curso.

Muito obrigada!

Dedico este trabalho aos meus pais Francisca e Vergniaud.

*“Devem-se lembrar dos rascunhos porque, se muito importa chegar, importa mais ainda
todo o caminho”*

RESUMO

ANÁLISE DA VIABILIDADE DE CORANTES NATURAIS EMPREGADOS COMO CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.

Autor: Vilany Santana Pereira

Orientador: Stefan M. Blawid

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e Automação.

A revolução da microeletrônica nas últimas décadas trouxe grandes benefícios para a sociedade moderna, mas também efeitos drásticos para o meio ambiente. Com o advento dos materiais verdes na eletrônica orgânica, impactos ambientais podem ser mitigados desde a produção do dispositivo até o seu descarte. Nesse contexto, o presente trabalho avalia uma seleção de corantes (bixina, curcumina, crocina, amarelo natural, marrom natural, índigo) como materiais semicondutores de camada ativa para dispositivos eletrônicos. A densidade de carga dos corantes estudados foi alterada experimentalmente por diferentes técnicas. Os gaps ópticos e eletrônicos foram medidos por UV-Vis e espectroscopia fotoeletrônica, respectivamente, bem como estimados teoricamente. Os espectros de absorção de UV-vis também indicam a formação de agregados fornecendo entendimento sobre transporte intra e intercadeia em corantes. Para tanto, descrevemos os conceitos teóricos desenvolvidos para o polímero semicondutor P3HT e os aplicamos à análise espectral dos corantes. A correlação entre os picos do Bixin assemelha-se ao P3HT, o que indica acoplamento mais fraco se comparado aos demais corantes, com menor agregação das moléculas em solução. Portanto, curcumin, crocin e índigo devem ter maior mobilidade intercadeia por apresentarem acoplamento mais forte na direção do empilhamento π . A XDR realizado no Laboratório Brasileiro de Luz Síncrotron forneceu as distâncias de empilhamento desses corantes. Foram geradas cargas foto e térmicamente estimuladas por meio de simulador solar, provando o caráter semicondutor dos corantes. O efeito de um campo elétrico de acumulação de carga foi estudado empregando duas configurações de dispositivo diferentes. Para a arquitetura BG / BC foram obtidas as curva características de um transistor contendo crocin como camada ativa, resultado até então não relatado na literatura nas mesmas condições de processamento: atmosfera ambiente, depositado a partir de solução, por drop casting. Este resultado promissor e encorajador abre a porta para uma futura exploração do transporte de cargas em corantes vegetais. Com a arquitetura BG / TC, só foi possível extrair resultados analisáveis para P3HT. As medições dos corantes foram inconclusivas, provavelmente devido ao colapso da camada, entre outras possibilidades. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho traçaram etapas essenciais para viabilizar os corantes naturais como materiais semicondutores da camada ativa em dispositivos eletrônicos verdes de baixo custo.

ABSTRACT

The microelectronics revolution in recent decades has not only brought great benefits to modern society but has also brought drastic effects to the environment. With the advent of green materials in organic electronics, it might be possible to mitigate environmental impacts along the whole supply chain, from device production to its disposal. In this context, the present work evaluates a selection of dyes (bixin, curcumin, crocin, natural yellow, natural brown, indigo) as active layer semiconductor materials for electronic devices. The charge density of the studied dyes was altered experimentally by different techniques. The optical and electronic gaps were measured using UV-Vis and photoelectronic spectroscopy, respectively, as well theoretically estimated. Measuring UV-vis absorption spectra also provides insights about aggregation and consequently a better understanding of the intra- and interchain transport of charges in dyes. To this extent, we describe theoretical concepts developed for the semiconducting polymer P3HT and apply them to the spectra analysis of the dyes. The correlation between the observed absorption peaks of bixin resembles P3HT, indicating weaker intermolecular coupling as observed in the other investigated dyes, with less aggregation of the molecules in solution. Therefore, curcumin, crocin and indigo must have greater interchain mobility since they present stronger coupling in the direction of the π -stacking. X-ray diffraction performed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory gave the stacking distances of these dyes. Photo and thermal charges could be generated by illumination with visible light. The resulting modulation of photocurrents proves the semiconducting character of the dyes. The effect of a charge-accumulating electric field was studied employing two different device configurations. For the BG/BC architecture with an active crocin layer, sampling several transfer curves revealed the prototypical transistor output curve, a finding hitherto not reported in the literature under the same processing conditions, i.e., deposition from solution by drop-casting under ambient atmosphere. This promising and encouraging result opens the door for future exploitation of charge transport in vegetable dyes. With the BG/TC architecture, it was only possible to extract analyzable results for P3HT. Measurements for the dyes were inconclusive, probably due to layer collapse, among other possibilities. In conclusion, the results obtained in this work traced essential steps for enabling natural dyes as active layer semiconductor materials in green electronic devices fabricated at low cost.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	3
1.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	6
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	6
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1 MATERIAIS SEMICONDUTORES.....	8
2.1.1 DIFERENÇAS ENTRE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS....	9
2.1.2 POLÍMEROS.....	10
2.1.3 PEQUENAS MOLÉCULAS.....	13
2.2 EFEITOS DE INTERFACES EM SEMICONDUTORES ORGÂNICOS.....	19
2.2.1 INTERFACE METAL-SEMICONDUTOR.....	19
2.2.2 INTERFACE SEMICONDUTOR-ISOLANTE.....	21
2.3 CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS.....	23
2.3.1 CORRENTE LIMITADA POR CARGAS ESPACIAIS (SCLC).....	23
2.3.2 EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO.....	25
2.3.3 FOTOCORRENTE.....	31
2.4 CORANTES NATURAIS.....	33
2.4.1 CAROTENÓIDES.....	35
2.4.2 FLAVONÓIDES.....	38
2.5 INDIGO: O CORANTE MAIS PROMISSOR DA ELETRÔNICA VERDE.....	39
3– PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	43
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	43
3.1.1 SEMICONDUTOR.....	43
3.1.2 CORANTES VEGETAIS.....	46
3.1.3 CONDUTORES E ISOLANTES.....	46
3.2 MEDIDAS ÓPTICAS DOS CORANTES.....	47
3.3 FABRICAÇÃO DOS OFETs.....	47
3.3.1 ARQUITETURA BOTTOM-GATE / TOP-CONTACT (BG-TC).....	47
3.3.2 ARQUITETURA BOTTOM-GATE / BOTTOM-CONTACT (BG-BC).....	52

3.4	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	56
3.4.1	ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	56
3.4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	56
3.4.3	FOTOCORRENTE.....	59
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS OFETs.....	59
3.5.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	59
3.5.2	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA PROTÓTIPO I.....	60
3.5.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA PROTÓTIPO II.....	61
3.5.4	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA PROTÓTIPO III.....	62
3.6	EXPERIMENTOS REALIZADOS NA UNIVERSIDADE NTNU.....	63
3.7	SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS.....	63
3.7.1	SENTAURUS TCAD.....	64
3.7.2	TEORIA DA DENSIDADE FUNCIONAL (DFT).....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS CORANTES.....	68
4.1.1	GAP ÓPTICO.....	68
4.1.2	BAND GAP.....	70
4.1.3	TEORIA DE DENSIDADE FUNCIONAL (DFT)	71
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS -X.....	71
4.3	INJEÇÃO DE CARGAS.....	71
4.4	TRANSISTORES ORGÂNICOS DE EFEITO DE CAMPO.....	78
4.4.1	PROTÓTIPO I	78
4.4.2	PROTÓTIPO II.....	84
4.4.3	PROTÓTIPO III.....	100
4.4.4	ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÕES.....	101
5	CONCLUSÕES.....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Display AMOLED (Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode).....	3
Figura 2.1: Diagrama de bandas dos materiais sólidos	8
Figura 2.2: Principais polímeros condutores/semicondutores e suas respectivas condutividades elétricas.).....	11
Figura 2.3: (a) Formação das ligações σ e π a partir da hibridização sp^2 do carbono (b) Superposição dos orbitais p_z num anel benzênico, resultando em um sistema de elétrons π delocalizados.....	12
Figura 2.4: Pequenas moléculas semicondutoras e suas mobilidades	13
Figura 2.5: Microestruturas de materiais orgânicos com a) baixo peso molecular e b) com alto peso molecular.	14
Figura 2.6: Esquematização de estados eletrônicos HOMO e LUMO e níveis de armadilhas em um material orgânico.....	16
Figura 2.7: Cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação efetiva d_1 , d_2 e d_3 e as respectivas energias de gap associadas a cada comprimento E_{g1} , E_{g2} e E_{g3}	17
Figura 2.8: Diferença entre band gap, gap óptico e Energia do ligação do exciton em semicondutores orgânicos. IP = potencial de ionização EA = Afinidade eletrônica.....	18
Figura 2.9: Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semiconductor do tipo n, inicialmente separados (a) quando o contato formado é retificador (b) quando o contato formado é ôhmico (c). As abreviação E_{VAC} , E_{Fm} , E_{Fs} , E_C e E_V representam o nível de vácuo, a energia do nível de Fermi do metal, a energia do nível de Fermi do semiconductor e as energias da banda de condução e da banda de valência, respectivamente. X representa a afinidade eletrônica, ou eletroafinidade.....	20
Figura 2.10: Curva I(V) para um dispositivo orgânico mostrando a região ôhmica limitada pelas propriedades do material, o preenchimento de armadilhas com aumento do campo elétrico e o alcance das cargas espaciais com armadilhas preenchidas, em altas tensões...24.	
Figura 2.11: Esquema de um transistor TFT, com os três terminais (porta G, dreno D, e fonte S) e suas respectivas tensões (V_G , V_D e V_S), indicando o comprimento L e espessura	

W do canal.....	26
Figura 2.12: Diferentes tipos de arquiteturas existentes para OFETs.....	27
Figura 2.13: (a) Curva I vs V característica de um OFET para diferentes tensões na porta; (b) Curva de transferência para diferentes tensões do dreno.....	30
Figura 2.14: Gráfico para extração de V_T e I_{ON}/OFF	31
Figura 2.15: Formação do éxciton sob efeito da luz (a) geração de cargas em função do tempo de acordo com os fenômenos de geração e recombinação (b).....	32
Figura 2.16: Resposta do fotodetector à iluminação em função do tempo, alternando-se incidência (on) e ausência (off) da luz. À direita uma visão ampliada durante a comutação on-off.....	33
Figura 2.17: Estrutura química do Bixin (a) Fruto do Ucurum, fonte de Bixin (b).....	36
Figura 2.18: Estrutura química do Crocin (a) Flores do açafraão, cujo pistilo é fonte de Crocin(b).....	36
Figura 2.19: (a) Estrutura química do Curcumin (Curcuma longa) (b) Raiz do Curcuma, de onde se extrai o Curcumin.....	37
Figura 2.20: Estrutura química das antocianinas: Quercitron (a) e Catechin (b).....	38
Figura 2.21: Estrutura química do Indigo e Isoindigo (a) Planta Indigofera tinctoria (b).....	40
Figura 3.1: Estrutura molecular do P3HT (a) Configuração <i>Head – to - Tail</i>	44
Figura 3.2: Deposição do P3HT em edge-on (a) face-on e os possíveis percursos para o transporte de cargas (c)	45
Figura 3.3: Corantes em solução: 1 – Crocin, 2 – Bixin, 3 – Curcumin, 4 – Quercitron (Amarelo), 5 – Catechin (Marrom) e 6 – Indigo. <i>Fonte própria</i>	46
Figura 3.4: Arquitetura <i>Bottom-gate / Bottom-contact</i>	47
Figura 3.5: : Layout do chip denominado Protótipo I (a) Ampliação de um dos campos de teste (b) Imagem real do chip (c).....	50
Figura 3.6: Layout de um chip com 16 (a) Layout de um único transistor (b) Imagem microscópica de um transistor (c).....	51
Figura 3.7: Estrutura do OFET <i>Bottom-gate / Top-contacts</i>	53
Figura 3.8: Sistema Glovebox com spin coater integrado.....	54
Figura 3.9 Máscara usada para deposição da porta (a) Máscara para deposição dos eletrodos dreno e fonte (b) Transistor com todas as camadas (c).....	54
Figura 3.10: Visão superior do Síncrotron (a) Esquemático da linha de luz do XRD2 (b).....	57
Figura 3.11: : Posicionamento da amostra com relação ao detector (a) Suporte de cobre	

para deposição das amostras (b).....	58
Figura 3.12: Simulador solar Sol1A Class ABB 94041A Oriel.....	58
Figura 3.13: Sistema de medição com duas fontes da marca Keysight modelo B2901A (Fonte 1) e Keithley modelo 2400 (Fonte 2) (a) Circuito elétrico utilizado para conexão dos transistores (b).....	60
Figura 3.14: Suporte para medidas dos protótipos I.....	61
Figura 3.15: Conector Keysight 82357B USB / GPIB.....	61
Figura 3.16: Sistema de medidas (a) Posicionamento do Chip para análise.....	62
Figura 3.17: Suporte de medidas para análise do protótipo III.....	62
Figura 3.18: Esquemático da fotoemissão em três etapas: (1) fotoexcitação de um elétron, (2) transporte do elétron para a superfície, (3) penetração através da superfície.....	63
Figura 4.1: Espectros normalizados de Uv-Vis em filme e solução: P3HT (a) Bixin (b) Curcumin (c) Crocin (d) Indigo (e).....	69
Figura 4.2: Orientações moleculares dos agregados J e H. O acoplamento Coulombiano entre as cadeias vizinhas, J_0 , é negativo para orientações cabeça-calda, com agregados do tipo J, e positivo para cabeça-cabeça em agregados do tipo H vizinho mais próximo o acoplamento J_0 é determinado pelo Coulombic através do espaço [160](a) Progressões vibronicas A00-A01 no espectro de Uv-Vis do P3HT (b).....	71
Figura 4.3: Espectros de UPS e IPES combinados de Curcumin, Bixin e Indigo, incluindo os fits lineares aplicados para obter as bordas, da banda de valência (E_v) e condução (E_c).	
Figura 4.4: Diagrama de bandas dos corantes com valores obtidos por DFT.....	72
Figura 4.5: Padrões de XRD medidos de Curcumin, Bixin e Indigo juntamente com os simulados obtidos pelo refinamento de Pawley das células unitárias.....	74
Figura 4.6: Estrutura cristalina monoclinica (a) Modelo da célula unitária do Indigo (b)[141].....	75
Figura 4.7: Características IV de resultados experimentais e simulados para duas amostras distintas : Comportamento Ohmico e SCLC na amostra A (b) Condução através	

de dois canais na amostra B.....	79
Figura 4.8: Configuração utilizada no experimento, onde S = Fonte, D = Dreno e G = gate	
(a) Materiais de referência: P3HT (b) PEDOT:PSS (c) e PS (d).....	79
Figura 4.9: Modelo ilustrativo dos possíveis percursos da corrente no dispositivo	80
Figura 4.10: Curvas IxV de Poliestireno (a) e P3HT (b) com e sem exposição à luz.....	81
Figura 4.11: Influência da exposição à luz em função do tempo nos materiais de referência: P3HT (a) PEDOT:PSS (b) e PS (c).....	82
Figura 4.12: Influência da exposição à luz em função do tempo nos materiais de referência: Bixin (a) Curcumin (b) Crocin (c) Indigo (d) Amarelo (e) e Marrom (f).....	83
Figura 4.13: Curva de saída (a) Curva de transferência (b) Os resultados do estudo referencial encontra-se na área interna ao gráfico obtido.....	85
Figura 4.14: Ilustração de efeitos ambientais causados ao dispositivo durante a realização das medidas elétricas.....	87
Figura 4.15: Curva de transferência em escala logarítmica (a) Corrente de fuga (b).....	88
Figura 4.16: Curva de transferência em escala semilogarítmica desconsiderando a varredura para $V_{DS} = 0$ e subtraindo I_{DS} quando $V_{GS}=0$ (a) Obs.: As setas indicam os pontos das curvas que foram utilizados para replotar o gráfico em (b).....	89
Figura 4.17: Curva de saída após a subtração da resistência de contato RC.....	90
Figura 4.18: Curva de saída (a) e de transferência (b) para os diferentes comprimentos de canais.....	91
Figura 4.19: Resistências presentes no dispositivo em função da tensão V_{GS} (a) e do comprimento do canal L (b).....	92
Figura 4.20: Curvas características dos OFETs à base de Crocin: Curva de saída (a) Curva de transferência (b).....	95
Figura 4.21: Resistência do canal no dispositivo em função da tensão aplicada à porta....	96

Figura 4.22: Curvas de saída de OFETs à base de Crocin: Tensões positivas (a) Tensões negativas (b). A aplicação das tensões foram realizadas via software não havendo alteração nos cabos de fonte e dreno.....	96
Figura 4.23: Curva de saída para um OFET contendo P3HT com configuração BG/TC. A título de comparação uma curva ID_{DVS} para um OFET na configuração BG/BC é mostrada na área interna.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Informações sobre os corantes utilizados.....	46
Tabela 3.2: Dimensões dos seis campos de teste disponíveis no Protótipo I.....	50
Tabela 3.3: Características dos transistores de teste utilizados	52
Tabela 3.4: Dimensões dos OFETs	55
Tabela 3.5: Especificação sobre materiais e técnicas utilizadas na fabricação do protótipo III.....	55
Tabela 3.6: Parâmetros dos materiais usados nas simulações TCAD. Os valores em [colchetes] podem ser modificados para ilustrar fenômenos principais ou para adaptar as medições.....	69
Tabela 3.7: Condições de contorno aplicadas a portadores de corrente em contatos Schottky.....	69
Tabela 4.1: Valores de gaps ópticos dos materiais em solução e em filme e comprimentos de onda onde ocorre maior absorção do espectro.....	69
Tabela 4.2: Valores estimados da correlação A_{0-0}/A_{0-1} para os espectros de Uv-Vis do P3HT e corantes.....	70
Tabela 4.3: Comparativo entre os valores de bandgap dos corantes, extraídos pelos métodos de Uv-Vis, UPS/IPES e DFT.....	72
Tabela 4.4: Parâmetros de rede de Curcumin, Bixin e Indigo A e B obtidos a partir do	

refinamento de Pawley das células unitárias com base nos padrões de DRX medidos.....	74
Tabela 4.5: Resultados alcançados com as simulações TCAD.....	77
Tabela 4.6: Informações sobre os dispositivos utilizados como referência e no presente trabalho.....	85

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

BC – Banda de Condução
BV – Banda de Valência
BG/BC – *Bottom gate/ Botton contact*
BG/TC – *Bottom gate/ Top contact*
 c – Velocidade da luz
CHCl₃ – Clorofórmio
C₆H₁₄ – Hexano
CSSC - Células solares sensibilizadas por corantes
DFT - Teoria da densidade funcional
 E_C – Energia da banda de condução
 E_{gap} – Energia de banda proibida (*Energy bangap*)
 E_V – Energia da banda de valência
 g – Taxa de geração
 h – Constante de Planck
HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado
HTL – Camada transportadora de buracos
 I_0 - radiação incidente
IDEs - interdigitated gold electrodes
I-V – Corrente versus tensão
 K_s – Constante dielétrica do semiconductor
Lch - comprimentos de canal
LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado
M1 – Metal 1
M2 – Metal 2
MIM - Metal-isolante-metal
MSM - Metal-semiconductor-metal
 N_{ch} - número de pares de IDE
P3HT – Poli(3-hexiltiofeno)
P3HT - Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PEDOT – Poli(3,4 etileno dioxitiofeno)
PES - Photoelectron Spectroscopy

PS – Poliestireno
PSS – Poli(estireno sulfonato)
q – Carga do elétron
R – Taxa de recombinação
TCAD - Technology computer-aided design
 t_{ox} – espessura do óxido
UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV – Ultravioleta
Vis – Visível
 V_{bi} – Potencial de *built in*
VD – Tensão de dreno
VG – Tensão da porta
VS – Tensão da fonte
 λ – Comprimento de onda
 π – Orbital ligante
 Φ – Função trabalho do material
 μ_n = mobilidade de cargas negativas
 μ_p = mobilidade de cargas positivas
 ϵ_0 – Permissividade no vácuo
 τ – Tempo de recombinação

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 – INTRODUÇÃO

A descoberta da condutividade polimérica em 1977, deu origem a uma nova eletrônica baseada em materiais orgânicos. Surgia então um novo âmbito de aplicações específicas, não abarcadas pelos semicondutores inorgânicos. Para efeito de comparação, a eletrônica orgânica está atualmente no estágio de desenvolvimento tecnológico semelhante ao que a eletrônica tradicional baseada no silício estava há quarenta anos [1]. As vantagens que a tecnologia orgânica possui em comparação à inorgânica envolve desde redução de impacto ambiental, processabilidade de baixo custo, menos gasto energético até possibilidade de integração de componentes eletrônicos em objetos inteligentes, com potencial para ser a eletrônica do futuro [2].

Atualmente, a eletrônica orgânica se constitui em um amplo campo de pesquisa em plena expansão, tendo alguns dispositivos já em escala de mercado como é o caso das telas OLED e AMOLED (Figura 1.1), células fotovoltaicas, identificadores de rádio frequência - RFid (Radio Frequency Identification), dispositivos eletroluminescentes, baterias impressas, células de combustível, sensores impressos, dispositivos de memória e processamento lógico, dentre outros [3].



Figura 1.1: Display AMOLED (Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode)

Para ser promissor como semicondutor, o material orgânico deve possuir um sistema π conjugado com grande deslocalização da nuvem eletrônica [4], dessa forma seus orbitais moleculares se comportam como as bandas eletrônicas de um semicondutor inorgânico possibilitando a condução de carga nesse sistema. O processo se baseia no desequilíbrio entre as ligações simples e duplas da molécula orgânica e na natureza dos entes envolvidos na condução orgânica. Um sistema com nuvem eletrônica deslocalizada

deve possuir interações do tipo π -empacotamento (π -stacking), as quais permitem aproximar as nuvens eletrônicas das moléculas vizinhas e melhorar a propriedade de condução intermolecular de carga através do retículo cristalino do material [5].

Filmes finos de semicondutores orgânicos são considerados sólidos de Van der Waals, pois a interação intermolecular é fraca e as moléculas conservam a sua própria identidade no meio condensado. A maioria dos semicondutores orgânicos comporta-se como semicondutores extrínsecos, tendo comportamento tipo-p ou tipo-n dependendo do seu desempenho eletrônico. O comportamento eletrônico em sólidos orgânicos depende da composição da molécula, do empacotamento espacial e sua distribuição eletrônica [4].

O P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) é um dos polímeros semicondutores mais utilizados na eletrônica orgânica, onde suas propriedades optoeletrônicas e seu desempenho em dispositivos têm sido extensivamente estudados [6-9]. A cristalinidade dos filmes finos de P3HT depende muito da sua regiorregularidade, que pode apresentar a forma amorfa ou policristalina [6]. Quanto maior a regiorregularidade mais regiões cristalinas são formadas no filme aumentando a mobilidade intramolecular, além de facilitar o transporte dos portadores de carga ao longo da espinha dorsal do polímero [3]. Outras moléculas menores também são exploradas quanto a sua condutividade, é o caso de corantes orgânicos.

Os corantes extraídos da natureza permitem tecnologias que demonstram ser adequadas para alcançar cada vez mais a sustentabilidade no campo da eletrônica, tendo em vista que, constituem-se fontes renováveis, são biodegradáveis e biocompatíveis. A eletrônica 'verde' vem surgindo não apenas como um novo conceito científico, mas também como uma área de pesquisa ascendente que se baseia na investigação de compostos de origem natural a fim de estabelecer vias economicamente eficientes para a produção de dispositivos biodegradáveis [10]. Um exemplo importante são as células solares sensibilizadas por corantes (CSSC), cujo princípio de funcionamento adota o processo de fotossíntese da planta, convertendo a luz solar em energia [11-16]. Os transistores orgânicos também apresentam aplicações interessantes como a de sensoriamento e processamento de sinal [17, 18].

Apesar dos grandes avanços, as CSSC ainda apresentam alguns problemas operacionais, tais como a dependência estrutural de um material semicondutor inorgânico, geralmente TiO_2 [19], a disposição do material em meio eletrolítico apresentado possibilidade de ruptura, etc. Com relação aos Transistores de filmes finos à base de corantes, a deposição dos materiais orgânicos emprega, frequentemente, a evaporação

térmica o que envolve elevado gasto energético, além da possível degradação do material. A deposição de tais materiais a partir de solução emprega menos energia na fabricação, motivando ainda mais esse trabalho. Foram utilizados os corantes Bixin, Indigo, Crocin, Curcumin, Indigo, Quercitron e Catechin. Dentre estes apenas o Bixin [23] e Indigo [80,84] foram relatados em OFETs e somente o Bixin foi depositado a partir de solução [162].

A contribuição do trabalho proposto é a classificação dos corantes naturais selecionados em materiais isolantes, semicondutores ou condutores, tendo polímeros condutores/semicondutores como referência. Para tanto, o auxílio de modelos computacionais fazem-se importantes na elucidação dos achados experimentais. Como resultado final, deve ser estabelecido um ranking dos corantes investigados com destaque daqueles mais promissores para uma análise mais detalhada.

JUSTIFICATIVA

A elevada demanda por dispositivos eletrônicos em todo o mundo tem gerado consequências desastrosas para o meio ambiente como o excesso de resíduo eletrônico e esgotamento dos elementos naturais já escassos [10]. Portanto, é necessário buscar medidas para a utilização dos recursos naturais de maneira sustentável, no intuito de minimizar o impacto negativo de nossas gerações presentes e futuras sobre o planeta.

O Brasil é o país com a maior biodiversidade do planeta. Das 250 mil espécies de plantas existentes, aproximadamente 55 mil estão no país, e destas apenas 14% são conhecidas [20]. Dentre elas destaca-se o Urucum, cuja semente é rica em um tipo de carotenoide que é uma molécula explorada na eletrônica verde. Na verdade, uma variedade de carotenóides podem ser transformados em solução para dispositivos de filmes finos, incluindo β -caroteno, bixina, astaceno, torularrodina, e isorenieratene.

As pesquisas em dispositivos à base de moléculas extraídas de plantas indicam uma mobilidade de efeito de campo de 10^{-7} cm^2/Vs para o β -caroteno e 10^{-6} cm^2/V para Bixina [23]. O β -caroteno quando analisado em estrutura do tipo Metal-semicondutor-metal se comporta como semicondutor tipo p e quando misturado com [6,6]-phenyl-C61-butyric (PCBM) pode agir como um doador de elétrons. Quando aplicados à células solares, a Bixina exibe eficiência de 0.01-0.05%. Por mais que estes não sejam valores atrativos comercialmente, ainda sim a observação de respostas de efeito de campo em moléculas

semicondutores naturais é intrigante [21].

Um conceito recente que tem chamado atenção de diversas áreas é a Internet das coisas (Internet of Things - IoT). Trata-se de uma inovação no campo da comunicação, no qual são integrados uma série de objetos físicos e virtuais em redes conectadas à Internet, permitindo que 'coisas' colem, troquem e armazenem grande quantidade de dados numa nuvem, em que uma vez processados e analisados esses dados, gerem informações e serviços em escala inimaginável [22]. A Internet das coisas promete ser uma revolução tecnológica em processo, pois os números são gigantescos. A IHS Markit estima que esse mercado crescerá de 15,4 bilhões de dispositivos conectados em 2015 para 75,4 bilhões em 2025. Apesar do impacto positivo em diversas áreas, incluindo indústria, eletrônica de consumo, saúde, a quantidade de resíduo eletrônico gerado pode ser preocupante.

Algumas aplicações específicas como dispositivos acoplados ao tecido vivo precisam ser flexíveis e biocompatíveis. Características essas que podem ser alcançadas por materiais verdes. O estudo de corantes extraídos de plantas brasileiras se faz importante do ponto de vista da sustentabilidade ambiental oferecida por tais produtos, bem como pelo interesse em investigar materiais inexplorados até então, porém em abundância no nosso país. A indústria tem feito uso de tais materiais como corantes têxteis, tintas, cosméticos, ou aditivos alimentares. No entanto, a exploração de suas propriedades eletrônicas ainda é recente. Atualmente, existe um esforço no desenvolvimento de pequenas moléculas de alta mobilidade, inclusive que possam ser processadas em meio líquido. Nesse aspecto, os corantes são pequenas moléculas com características condutoras e que possuem a vantagem de serem naturais.

1.1 – OBJETIVO PRINCIPAL

O presente trabalho tem o intuito de analisar as propriedades elétricas de pequenas moléculas similares à corantes vegetais e elencar as melhores em termos de semicondutividade para utilização em dispositivos eletrônicos. Para tanto, serão realizadas caracterizações experimentais e análises teóricas a fim de comprovar alteração na densidade de cargas dos corantes

1.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar as propriedades optoeletrônicas das pequenas moléculas corantes por meio de técnicas espectroscópicas.
- b) Utilizar modelos teóricos para analisar como a cristalinidade e a estrutura eletrônica influenciam as propriedades elétricas do polímero semicondutor P3HT - Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl);
- c) Utilizar simulações TCAD para estudar a injeção de cargas
- d) Caracterizar propriedades cristalinas dos corantes;
- e) Analisar a propriedade de semicondutividade verificando como a condutividade dos materiais se comporta sobre a influencia de: (i) Injeção de cargas, (ii) Efeito do campo e (iii) Fotocorrente.

1.3 – ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. O capítulo 1 trata da problemática que motivou este estudo e dos objetivos. No capítulo 2 são abordado os fundamentos teóricos dos corantes naturais, o status da pesquisa atualmente e os métodos comumente utilizados para caracterização de propriedades semicondutoras. Já o capítulo 3 introduz os materiais utilizados para fabricação dos dispositivos e descreve o passo a passo para caracterizações dos mesmos. O capítulo 4 apresenta os resultados das caracterizações ópticas, elétrica e estrutural das amostras. Nele os resultados são discutidos e embasados em conformidade com a literatura. Por fim, no último e quinto capítulo, são abordadas as principais conclusões do trabalho e as próximas etapas a serem realizadas para a finalização desta pesquisa.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2– FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. MATERIAIS SEMICONDUTORES

Os semicondutores são materiais sólidos cujas propriedades elétricas permitem sua transição entre isolantes e condutores. Enquanto os isolantes apresentam condutividade elétrica na faixa de 10^{-18} a 10^{-8} S/cm e os condutores na ordem de 10^4 S/cm, os semicondutores possuem condutividade intermediária entre estes, com valores que variam de 10^{-8} a 10^3 S/cm dependendo de fatores como amplitude do band gap e dopagem [23]. O diagrama de bandas ilustrado na Figura 2.1 permite uma melhor compreensão dos comportamentos elétricos destes sólidos.

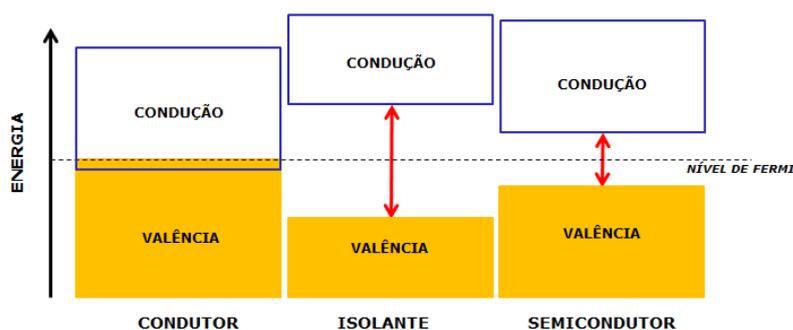


Figura 2.1: Diagrama de bandas dos materiais sólidos

De acordo com o diagrama de bandas, a distinção entre condutor, semicondutor ou isolante depende da quantidade de energia necessária para excitar um elétron da banda de valência para banda de condução, tal energia corresponde à banda proibida (*gap*). À temperatura ambiente, os materiais isolantes não apresentam nenhum, ou quase nenhum elétron na banda de condução, com valores de banda proibida elevados ($> 5\text{eV}$) constituindo uma baixa condutividade. Ao passo que, nos condutores dada suas distribuições eletrônicas, existem sempre bandas de energia não preenchidas e portanto, não existe quantidade mínima de energia necessária para se excitar os elétrons à condução, visto que as bandas se sobrepõem. Os semicondutores, por sua vez, constituem o caso de propriedades elétricas mais interessantes a serem exploradas, pois sua condutividade é particularmente sensível a condições ambientais como temperatura, o que lhes confere

elevada aplicabilidade na fabricação de componentes eletrônicos tais como diodos, transístores, microprocessadores, e nanocircuitos. Em temperatura ambiente, os materiais semicondutores possuem poucos elétrons na banda de condução se assemelhando aos isolantes, mas com energia de banda proibida menor ($< 4\text{eV}$). Porém, em função de perturbações externas, a exemplo da temperatura, da luz incidente, do efeito do campo, da dopagem os elétrons são excitados para a banda de condução passando a se comportar como condutores [23]. Caso o rearranjo estrutural permita a movimentação desse elétron, sob efeito de um campo elétrico, obtém-se um fluxo de cargas no material. [24].

2.1.1. Diferenças entre semicondutores orgânicos e inorgânicos

A indústria de semicondutores baseava-se apenas em materiais inorgânicos até o surgimento dos polímeros condutores, cerca de 40 anos atrás, quando então os polímeros e outras moléculas orgânicas passaram a ser aplicados. A banda proibida nos polímeros conjugados situa-se numa faixa semelhante à dos semicondutores inorgânicos utilizados em aplicações eletrônicas: 1 a 3.5eV . Portanto, sua condutividade elétrica pode ser controlada pelo grau de dopagem química [23], podendo ir de isolantes a condutores como o cobre. Apesar disso, os fenômenos físico-químicos responsáveis por suas características elétricas apresentam peculiaridades distintas dos inorgânicos [25].

A principal diferença entre os semicondutores orgânicos e os inorgânicos reside no tipo de ligação química que perfazem as estruturas cristalinas. Nos semicondutores orgânicos, as moléculas se ligam por forças de van der Waals, enquanto que a formação das estruturas dos inorgânicos ocorre por ligações covalentes. As ligações de van der Waals se caracterizam por funções de onda eletrônicas muito fracamente deslocalizadas entre moléculas vizinhas, acarretando em implicações diretas nas propriedades ópticas e no transporte eletrônico [3]. Diferente dos semicondutores inorgânicos, os orgânicos não possuem uma rede cristalina bem organizada e definida, o que existe são regiões de maior cristalinidade envoltas por regiões amorfas. De maneira que, o comportamento eletrônico nos sólidos orgânicos leva em conta a composição da molécula, seu empacotamento espacial e sua distribuição eletrônica [4].

2.1.2. Polímeros

Os semicondutores orgânicos podem ser divididos em duas classes principais: polímeros e pequenas moléculas [3, 26]. A descoberta da condutividade polimérica ocorreu no final dos anos 70 pelo pesquisador Shirakawa, o qual foi laureado com o prêmio Nobel de química por esse feito [27,28]. Seu trabalho demonstrou que o poliacetileno quando dopado com iodo, passa a conduzir eletricidade em condições similares as dos semicondutores inorgânicos. Desde então, tem havido uma intensa pesquisa na síntese e processamento de polímeros condutores/semicondutores, tais como copolimerização, otimizações estruturais, rearranjo molecular, dentre outras intervenções químicas. Atualmente, os polímeros semicondutores representam uma importante classe de materiais frequentemente utilizados em dispositivos optoeletrônicos [16], como diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs), células solares [17], sensores, baterias plásticas, transistores de efeito de campo (OFETs), armazenamento óptico de dados, dentre muitos outros [17, 18, 26, 29]. A Figura 2.2 apresenta alguns polímeros condutores e suas condutividades em $S.cm^{-1}$.

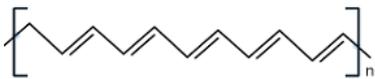
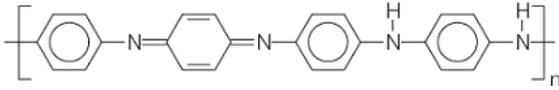
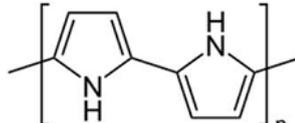
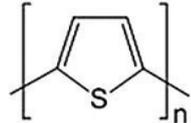
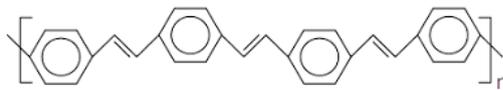
Polímeros semicondutores	Condutividade (S.cm ⁻¹)
 <p>Poliacetileno</p>	10 ³ -10 ⁶
 <p>Polianilina</p>	10-10 ³
 <p>Polipirrol</p>	600
 <p>Politiofeno</p>	200
 <p>Poli(p-fenileno vinileno)</p>	1

Figura 2.2: Principais polímeros condutores/semicondutores e suas respectivas condutividades elétricas.

A compreensão do mecanismo de condutividade polimérica tem início com o tipo de hibridização do carbono encontrado em suas cadeias moleculares, a saber sp^2 . Nesse caso, formam-se três orbitais sp^2 híbridos co-planares e um orbital p_z puro perpendicular ao plano. A sobreposição dos orbitais p_z dá origem à ligação π , e os orbitais sp^2 vizinhos à ligação σ [30, 31, 32, 33–36], como mostra a Figura 2.3 (a). Considerando uma cadeia polimérica infinita, as interações entre orbitais p_z no estado excitado, resultam na delocalização do elétron, o qual torna-se livre para participar de qualquer parte da cadeia. A Figura 2.3 (b) ilustra orbitais p_z de um anel benzênico se sobrepondo para originar orbitais ocupados e vazios, com portadores delocalizados e distribuídos por todos os carbonos [37].

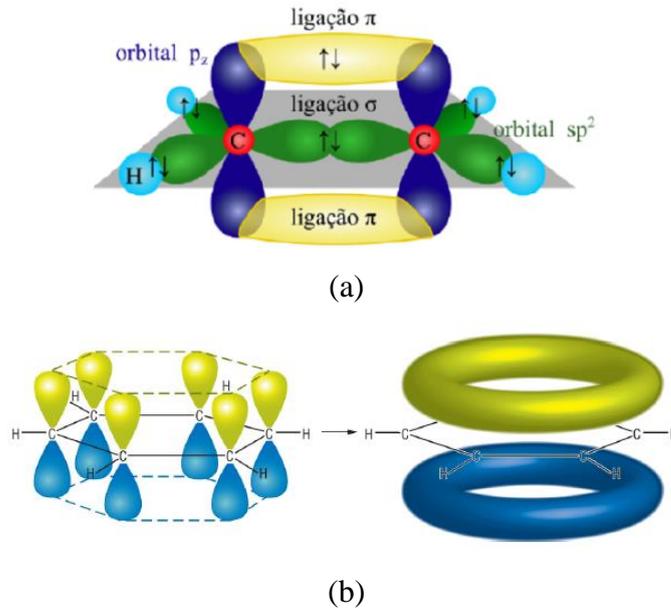


Figura 2.3: (a) Formação das ligações σ e π a partir da hibridização sp^2 do carbono (b) Superposição dos orbitais p_z num anel benzênico, resultando em um sistema de elétrons π delocalizados.

Uma vez que, as ligações covalentes σ são rígidas e localizados entre dois núcleos adjacentes, estão relacionadas a características mecânicas do material, ao passo que, as ligações π por serem fracas e delocalizadas, se estendendo por toda a cadeia polimérica, são responsáveis pelas características elétricas e ópticas [37].

Na deposição dos filmes poliméricos, a orientação dos domínios lamelares é influenciada pelo peso molecular. Em polímeros com baixo peso molecular, o transporte de cargas é eficaz apenas sobre a lamela, mas ao longo do filme a mobilidade é afetada pela falta de interligação entre os domínios (Figura 2.4(a)). Em filmes com alto peso molecular, os domínios são menores, porém permitem maior interligação e, conseqüentemente, mobilidade de carga inter e intracadeia (Figura 2.4 (b)) [39].

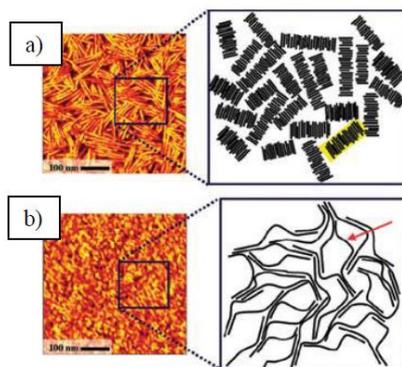


Figura 2.4: Microestruturas de materiais orgânicos com a) baixo peso molecular e b) com alto peso molecular. A seta indica a conexão entre as regiões cristalinas [39]

2.1.3. Pequenas moléculas

Os materiais empregados em dispositivos orgânicos são constituídos, em geral, por polímeros. Contudo, devido à evolução no campo da eletrônica orgânica, uma gama maior de moléculas π -conjugadas passou a ser explorada em aplicações dessa área. Nos últimos anos foram desenvolvidos sistemas orgânicos baseados em pequenas moléculas (*small molecules* – SMs) que servem tanto para o papel doador quanto aceitador de elétrons. Elas têm vantagens perante os polímeros principalmente pelo alto grau de reprodutibilidade na síntese, uma vez que a variação de lote a lote e a polidispersão em solução são reduzidas [38,39]. Os resultados vêm sendo encorajadores e fortalecem o uso das SMs como candidatas à fabricação de dispositivos orgânicos. Dentre essas pequenas moléculas, aquelas derivadas de corantes vegetais são fortes candidatas, pela presença de cromóforos em sua estrutura química.

Embora o mecanismo de condução dessas moléculas inicie-se pela presença da hibridização sp^2 do carbono, o qual promove a delocalização eletrônica de maneira análoga aos polímeros condutores, o transporte de carga se dá de forma distinta destes. Uma vez que o comprimento da cadeia é reduzido, a condutividade intracadeia é desfavorecido e o transporte se dá essencialmente na direção do π -stacking. Portanto a ordem cristalina dos filmes oriundos de pequenas moléculas é fundamental no desempenho do dispositivo já que a conexão com moléculas vizinhas age diretamente na eficiência da condução.

As pequenas moléculas conjugadas podem conter substituintes polares que as tornam fortemente quadrupolares ou mesmo dipolares favorecendo a aderência à moléculas vizinhas para gerar regiões cristalinas e promover o transporte de cargas na direção do π -

stacking. Além disso, tal característica abre espaço para o projeto de novas moléculas semicondutoras orgânicas. Com relação aos cromóforos de corante e pigmento, por demonstram excelente estabilidade térmica e (foto) química em suas aplicações originais de tingimento e alimentícias, apresentam alto potencial para aplicações comerciais na área de eletrônica orgânica [40]. Pelo fato de que absorvem energia na região da luz visível com gaps semelhantes a semicondutores, sua maior aplicação se dá em células solares, no entanto, as propriedades de transporte de carga em transistores de filme fino orgânico também é explorada [41]. A Figura 2.5 exibe pequenas moléculas semicondutoras mais utilizadas na eletrônica orgânica e suas mobilidades.

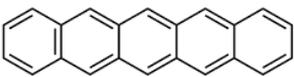
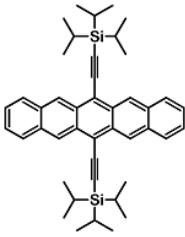
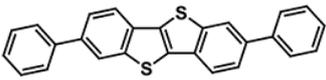
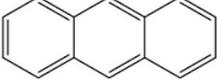
<u>Pequenas moléculas semicondutoras</u>	<u>Mobilidade ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)</u>
 Pentaceno	5-40
 Tips-Pentaceno	1-11
 zothieno[3,2- b][1]- benzothiophene (BTBT)	1.8-43
 Fulereo	1-11
 Antraceno	14.8

Figura 2.5: Pequenas moléculas semicondutoras e suas mobilidades

Com relação à cristalização, tais moléculas podem assumir diferentes padrões dependendo das interações intermoleculares preferencias, como mostrado na Figura 2.6. Os sistemas que podem exibir condutividade em duas direções são altamente desejáveis para a fabricação de dispositivos, como ocorre com polímeros. Porém as pequenas moléculas adotam um arranjo mais face a face, com maximização do acoplamento eletrônico devido à sobreposição π - π melhorada e, portanto, a mobilidade dos portadores de carga também é melhorada [157].

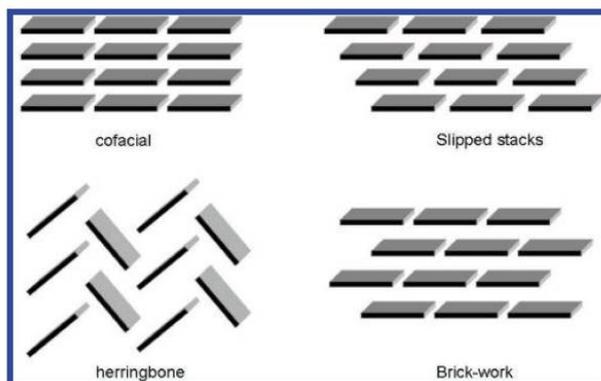


Figura 2.6: Alguns possíveis padrões de empacotamento em cristais de pequenas moléculas conjugadas [157].

2.1.4. Orbitais moleculares HOMO e LUMO

As bandas energéticas de polímeros semicondutores surgem de mudanças na energia cinética ou potencial dos elétrons. No primeiro caso, o orbital molecular de maior energia exibe um número maior de nós. Mudanças na energia potencial são causadas por diferença de comprimento entre ligações σ (mais longas) e π (mais curtas), como explicada pela transição de Peierls [10, 34]. No intuito de promover a equalização energética das cadeias poliméricas, as ligações simples e duplas são alternadas, introduzindo uma disparidade nas distâncias entre os carbonos e gerando orbitais ligantes e antiligantes. O nível de energia mais baixo dos orbitais antiligantes é chamado LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) - resultante dos orbitais desocupados π^* e HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) - dos orbitais ocupados π . A diferença entre o HOMO e o LUMO fornece a energia de banda proibida do material (E_g), a qual situa-se entre 1,5 e 4,0 eV [42], fornecendo a esses materiais propriedades eletrônicas importantes.

Em semicondutores orgânicos (SO) o transporte de cargas é dominado por estados localizados seguindo o modelo de hopping, no qual as cargas realizam saltos entre estes estados para participarem do transporte, resultando em uma baixa mobilidade. Para

equilibrar a diferença de energia entre dois estados, fônons são absorvidos ou emitidos, ou seja, as transições eletrônicas são auxiliadas por fótons. O portador da carga em conjunto com a deformação que ele causa no meio, já que as cargas elétricas se encontram em um material orgânico altamente polarizável, recebe o nome de pólaron. 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) [2].

O transporte das cargas nesses materiais, então, se caracteriza por uma densidade de estados (Density of States – DOS) na forma gaussiana, baseado no fato de que o acoplamento entre um portador e uma distribuição aleatória de dipolos gera uma função gaussiana [26, 43]. Em virtude dessa peculiaridade na estrutura energética, os modelos de transporte bem estabelecidos para materiais cristalinos como densidades de correntes em função de fenômenos de difusão e de fluxo dos portadores sujeitos a um campo elétrico, não são completamente válidos para os orgânicos. É possível, porém, traçar alguns modelos análogos para o transporte entre moléculas, que acabam apresentando bastante similaridade com os resultados clássicos da eletrônica em materiais cristalinos. Por essa razão, de maneira conveniente, emprega-se uma distribuição gaussiana em torno dos níveis energéticos, onde o HUMO e LUMO são regiões de transporte de cargas de valores contínuos e entre eles, níveis adicionais de energia que podem atuar como armadilhas para os portadores de carga (Figura 2.6) [44].

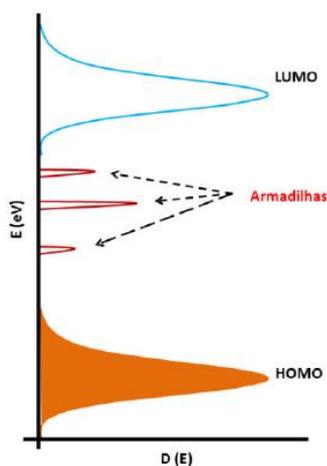


Figura 2.6: Esquematização de estados eletrônicos HOMO e LUMO e níveis de armadilhas em um material orgânico [2, 26,43].

Os parâmetros da DOS gaussiana são indicadores da desordem espacial e energética dentro do semicondutor orgânico e podem ser determinados por medidas de mobilidade em função da temperatura [45]. Uma DOS mais larga levaria a uma desordem maior e, conseqüentemente, a uma menor mobilidade elétrica.

Apesar da analogia de HOMO e LUMO aos termos: banda de valência e banda de condução, respectivamente, associados a semicondutores inorgânicos, o diagrama de bandas contínuas para esses polímeros só poderia ser aplicado para uma cadeia unidimensional, de comprimento infinito e isolada. Como não se tem esse caso na prática, pois polímeros possuem distribuição de cadeias de tamanhos aleatórios (Figura 2.7), diferentes extensões de conjugação efetiva e morfologia desordenada, alterações nos níveis energéticos podem ocorrer em função da interação dos elétrons em regiões distintas da cadeia.

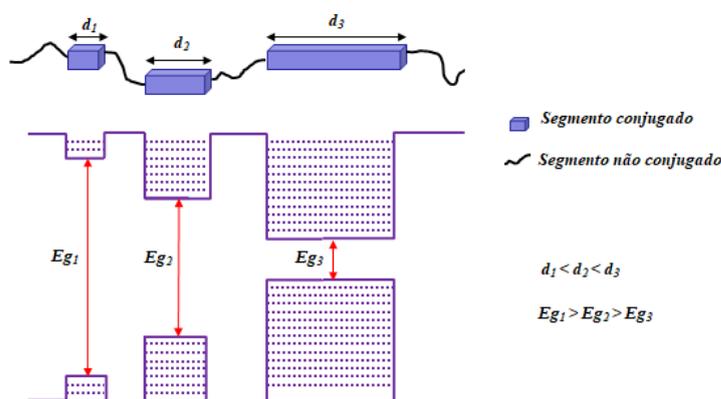


Figura 2.7: Cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação efetiva d_1 , d_2 e d_3 e as respectivas energias de gap associadas a cada comprimento E_{g1} , E_{g2} e E_{g3} [46].

Para regiões com maior comprimento de conjugação efetiva, os níveis energéticos estão mais próximos, ou seja, o gap é reduzido [46]. Desta forma, o polímero em si possui um band gap que representa um valor médio obtido mediante os diferentes tamanhos de conjugação, normalmente atingem de 2 a 10 monômeros [47]. Portanto, uma variação significativa do tamanho da conjugação de um segmento resulta, na prática, em um deslocamento do espectro de absorção [48]. O aumento da conjugação, nos compostos

aromáticos derivados do benzeno, por exemplo, naftaleno, tetraceno, pentaceno, entre outros, diminui o *gap* comparado ao do benzeno. No caso do naftaleno, têm-se catorze elétrons π deslocalizados sobre a molécula e *gap* de 3,3 eV, o tetraceno 18 elétrons π deslocalizados e *gap* de 2,6 eV, e 22 elétrons π deslocalizados e *gap* de 2,2 eV para o pentaceno. Além da diminuição do *gap*, o aumento da conjugação aumenta o comprimento de onda de absorção [5].

A presença de defeitos na cadeia principal por torções conformacionais, regiões oxidadas, presença de grupos carbonilas, ligações alifáticas entre outros são também fatores que influenciam o comprimento efetivo das moléculas [49].

2.1.5. Distinção entre os tipos de Bandas proibidas

De acordo com o teorema de Peierls [23], bandas proibidas surgem da dimerização da cadeia polimérica, que leva ao aparecimento de uma diferença energética quantizada entre os orbitais moleculares π e π^* , denominado de *gap* [5]. Na maioria dos semicondutores inorgânicos, como silício, arseneto de gálio, etc., há pouca interação entre elétrons e lacunas (baixa energia de ligação para gerar um exciton) e, portanto, não há distinção entre *band gap* e *gap* óptico. No entanto, em alguns sistemas, incluindo semicondutores orgânicos, a diferença pode ser significativa, como ilustrado na Figura 2.8.

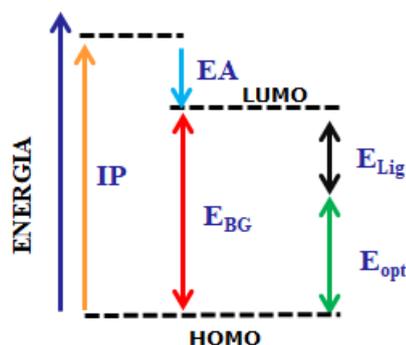


Figura 2.8: Diferença entre *band gap*, *gap* óptico e energia de ligação do exciton em semicondutores orgânicos. IP = potencial de ionização EA = Afinidade eletrônica

A fonte luminosa promove a excitação de um elétron do orbital HOMO para o LUMO, deixando uma lacuna no HOMO. Para que esse elétron seja recolhido no eletrodo do aceitador, é necessário que a diferença entre o potencial de ionização (PI) do doador de elétrons e a afinidade eletrônica (EA) do receptor seja maior que a energia de ligação

(Exciton), que é inferior à energia do band *gap* [50, 51]. Por essa razão, os níveis de HOMO e LUMO normalmente são aproximados por potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE), respectivamente, os quais envolvem transferência de elétrons entre um orbital molecular e o infinito. O PI de um orbital é definido como a energia necessária para remover o elétron de um orbital para o “infinito”, enquanto que a EA de um orbital é a energia liberada quando um orbital recebe um elétron do “infinito”. Logo, o cálculo de PI e EA podem ser feito pela diferença de energia entre uma molécula neutra e o íon. Experimentalmente, PI e EA podem ser determinadas através da técnica de UPS (Espectroscopia de fotoemissão por ultravioleta) [5].

Após a excitação eletrônica, forças de interação coulombiana fazem com que o elétron e o buraco se liguem formando o éxciton, que é uma quase-partícula eletricamente neutra. Após a formação do éxciton ocorre um processo de desequilíbrio com uma relaxação estrutural na geometria da molécula e uma redistribuição da sua densidade eletrônica [29]. É possível que um fóton tenha energia suficiente para promover transições eletrônicas do tipo (π - π^*), criando um exciton (par elétron-lacuna), mas não para separá-los, já que estes não se dissociam devido à interações eletrostáticas [52]. Nessa situação, existe uma distinção entre "gap óptico" e "band gap". O gap óptico seria então a transição do estado fundamental para o menor estado excitado, enquanto o band gap, o limiar para a criação de um par elétron-lacuna e sua separação. A magnitude entre o band gap e o gap óptico está relacionada à energia de ligação da seguinte maneira [53]:

$$E_{BG} = E_{Góp} + E_{Lig} \quad (2.1)$$

Ao contrário do que ocorre nos semicondutores inorgânicos, as excitações ópticas, os excitons, estão confinados ao interior das moléculas. Para que se possam gerar pares elétron-lacunas não correlacionados, que se desloquem por entre as demais moléculas do material, estas excitações precisam vencer uma energia de ligação, da ordem de 0,5 a 1 eV [13].

2.2. EFEITOS DE INTERFACES EM SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

2.2.1. Interface metal-semicondutor

A junção metal-semicondutor representa o ponto de partida dos mecanismos de

transporte de cargas em polímeros, de sorte que, se faz importante a compreensão dos fenômenos existentes ali. No momento da interação, ocorre um balanço de cargas entre os materiais até que os níveis de Fermi se igualem no equilíbrio térmico. Dependendo da função trabalho do metal, do nível de Fermi do semicondutor e da barreira de injeção são gerados contatos do tipo retificador ou ôhmico (Figura 2.9).

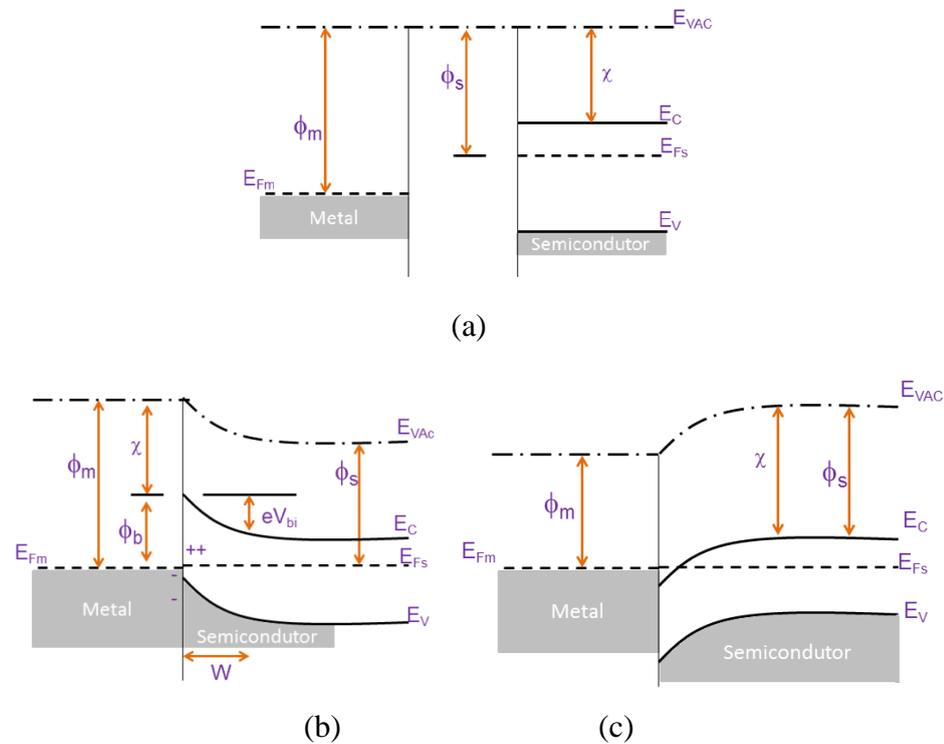


Figura 2.9: Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semicondutor do tipo n, inicialmente separados (a) quando o contato formado é retificador (b) quando o contato formado é ôhmico (c). As abreviações E_{VAC} , E_{Fm} , E_{Fs} , E_C e E_V representam o nível de vácuo, a energia do nível de Fermi do metal, a energia do nível de Fermi do semicondutor e as energias da banda de condução e da banda de valência, respectivamente. χ representa a afinidade eletrônica, ou eletroafinidade [43].

A Figura 2.9 (a) mostra o diagrama de energia de um metal e um semicondutor. Antes da interação, ambos são eletricamente neutros. Após o contato, a Figura 2.9 (b) exibe um contato retificador, no qual o semicondutor apresenta função trabalho, ϕ_s , menor que a função trabalho do metal, ϕ_m , gerando uma barreira de potencial, também conhecida como barreira Schottky. Há um deslocamento de carga do semicondutor para o metal na busca pelo equilíbrio termodinâmico e nivelamento dos níveis de Fermi. Com essa transferência de carga é gerado um acúmulo de lacunas no semicondutor e de elétrons no

metal, surgindo uma zona desprovida de portadores majoritários no semiconductor, denominada de zona de depleção, W . Este acúmulo de carga cria um campo elétrico que impede o fluxo de mais cargas e está associado à diferença de potencial eletrostático intrínseco, V_{bi} [43].

O outro tipo de contato que uma junção metal-semiconductor pode criar são os contatos ôhmicos (Figura 2.9 (c)), os quais são formados quando a função trabalho do semiconductor é maior que a função trabalho do metal. De maneira similar ao contato retificador, quando o metal é posto em contato com o semiconductor os níveis de Fermi devem se alinhar, porém dessa vez, com transferência de carga do metal para o semiconductor, pois aquele possui função trabalho menor do que este. Como o semiconductor não possui lacunas livres para recombinação, a transferência de carga promove o preenchimento de níveis eletrônicos no interior da banda de condução [43].

À nível macroscópico, na junção metal-semiconductor pode surgir uma barreira de potencial para o transporte de cargas associada a resistências de contato, que pode ser indesejável, quando se trata da interligação de transistores por condutores metálicos, ou desejável, como em diodos de retificação [3]. Uma barreira de potencial pode surgir quando um elétron passa de um nível energético mais baixo para um nível mais alto ou quando uma lacuna passa de um nível energético mais alto para um outro mais baixo. Em geral, tenta-se reduzir a resistência de contato nos dispositivos, para que a corrente dreno-fonte seja limitada somente pela condutividade do canal induzido pelo potencial de porta.

Existem dois aspectos decisivos na injeção de cargas: alinhamento energético e morfologia. O alinhamento da função trabalho do metal com o nível energético do polímero é uma das maneiras de diminuir as barreiras de injeção. No entanto, esse alinhamento se dá na ausência de campo elétrico entre fonte e dreno, o chamado alinhamento de nível de vácuo. Quando um campo é aplicado, surge uma camada de interface no semiconductor que cria um desvio significativo dos níveis de energia. Atualmente, acredita-se que este desvio é devido à presença de uma interface de dipolos, denominada barreira de dipolos da interface [14]. Além disso, a cristalinidade do filme semiconductor favorece uma boa interação com o metal injetor [55].

2.2.2. Interface semiconductor-isolante:

Nos transistores orgânicos, a interface entre o dielétrico e o semiconductor orgânico também desempenha um papel importante no transporte de carga, podendo representar um

aumento de até três ordens de grandeza dependendo do tipo de dielétrico e das condições de fabricação [56]. Um dos materiais mais utilizados como isolantes em OFETs é o óxido de silício. Os grupos SiOH presentes na superfície do SiO₂ atuam como armadilhas para elétrons, portanto, pode ser feita uma passivação destes grupos pela deposição de monocamadas automontadas, anteriores à deposição do semicondutor. Como resultado desse procedimento, tem-se verificado um aumento da corrente em TFT quando trataram SiO₂ com monocamadas de octadeciltriclorosilano (OTS), hexametildissilazana (HMDS) ou deciltriclorosilano (DTS). Além disso, siloxanos automontados reagem quimicamente com grupos SiOH, promovendo aumento na mobilidade de efeito de campo, uma queda na densidade de armadilhas e um deslocamento positivo da tensão de limiar (VT) [57].

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.

Os pontos principais a serem analisados ao se escolher um dielétrico são o controle das interfaces, pois as primeiras duas monocamadas do SO na interface com o dielétrico desempenham um papel fundamental em permitir o transporte eficiente de carga. As correntes de fuga devem ser reduzidas ao máximo para minimizar o consumo de energia do dispositivo e evitar o mau funcionamento do mesmo. Além disso, dielétricos com alta constante dielétrica são mais indicados, pois, devido a baixas mobilidades dos SO, possibilitam um maior acúmulo de cargas no canal a baixas tensões e, como consequência efetiva, diminuem as tensões limiares. 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 silício, 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 fora do 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 [58]. No entanto, conforme o filme torna-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 [59]. 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, forçando um compromisso entre a capacidade isolante do material dielétrico e a sua capacidade de induzir cargas no canal [55].

2.3. CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

A alteração da concentração de portadores livres nos semicondutores orgânicos pode ser feita pela injeção de cargas, fotogeração de cargas, ou dopagem por efeito de campo em OFETs [3]. Alguns métodos são empregados para determinar parâmetros inerentes aos semicondutores e, portanto, permitem identificar se um material apresenta essa propriedade. A junção MSM (metal-semicondutor-metal) é uma configuração amplamente utilizada para estudar o comportamento elétrico de materiais semicondutores devido à simplicidade de fabricação. Os métodos mais utilizados em MSM verticais são capacitância elétrica-voltagem (C-V) e corrente limitada por cargas espaciais (SCLC, *do inglês, Space Charge Limited Current*), cuja função é medir a mobilidade de portadores. Já em estruturas horizontais emprega-se o método da fotocorrente e efeito do campo elétrico, no intuito de se promover variação no número de carga do material em função de um estímulo externo.

A escolha do material a ser usado como semicondutor em um dispositivo deve levar em consideração, essencialmente, a possibilidade de alteração do número das cargas desse material em função de uma energia externa. O fim a que se destinará o dispositivo também influenciará diretamente na escolha dos materiais para sua construção, como por exemplo no caso de OLEDs, o comprimento de onda da luz emitida dependerá do gap deste material, bem como da sua propriedade de aceitar dopantes [17].

2.3.1. Corrente limitada por cargas espaciais (SCLC)

Em um dispositivo orgânico, o transporte de carga pode ser limitado pela injeção de portadores dependendo da barreira de potencial nas interfaces. Se a altura da barreira é baixa ou o campo elétrico alto, o transporte é dominado pela carga acumulada no

semicondutor orgânico por causa das limitações de transporte. Nesse caso, a mobilidade efetiva dos portadores de carga é o fator mais importante pra eficiência e por isso, torna-se um dos parâmetros mais relevantes na busca por novos materiais [57].

O modelo mais utilizado para analisar o comportamento elétrico de junções MSM é o de corrente limitada por cargas espaciais (do inglês, *Space charge limit current - SCLC*), que considera as seguintes condições: i) contato ôhmico entre metal-semicondutor, ii) material semicondutor intrínseco (sem impurezas) e iii) ausência de armadilhas de portadores de carga [26].

Por meio das curvas $I(V)$ obtidas é possível observar duas regiões distintas, a saber, região Ôhmica e SCLC, como ilustra a Figura 2.10.

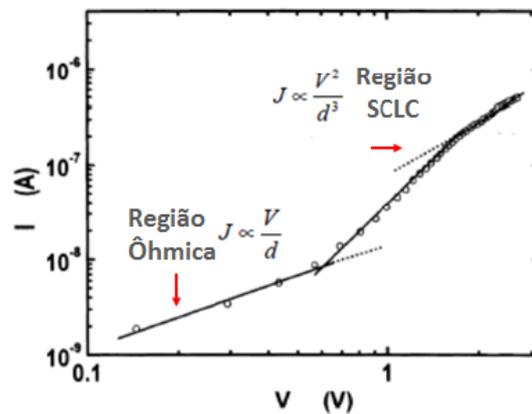


Figura 2.10: Curva $I(V)$ para um dispositivo orgânico mostrando a região ôhmica limitada pelas propriedades do material, o preenchimento de armadilhas com aumento do campo elétrico e o alcance das cargas espaciais com armadilhas preenchidas, em altas tensões. Adaptado de [60].

Inicialmente, quando o metal injeta cargas no semicondutor, em baixas tensões, a densidade de portadores injetados é menor que a densidade de dopagem, ou seja, o transporte é realizado pelos portadores de carga intrínsecos do material. Assim, o campo elétrico interno é uniforme, os portadores são constantes e a densidade de corrente varia linearmente com o campo elétrico aplicado, descrita pelo regime ôhmico da equação 2.2:

$$J = qp\mu E \quad (2.2)$$

Onde q é a carga do portador, μ é a mobilidade, p portadores de carga intrínsecos e E o campo elétrico aplicado ao dispositivo.

Num segundo momento, quando as cargas injetadas superam as cargas de dopagem

e a tensão excede o potencial de contato decorrente dos dois eletrodos, forma-se um acúmulo de cargas distribuídas no volume do polímero, já que este tem baixa mobilidade. O eletrodo, por sua vez, continua fornecendo corrente, mas o semiconductor não consegue transportar e a corrente passa a ser limitada por carga espacial, isto é, o número de cargas injetadas só pode aumentar linearmente. Uma vez que ambas, a densidade de portadores de carga injetados e o campo elétrico, são proporcionais à tensão externa V , uma densidade de corrente $J = I/A \sim V^2$ é esperada. Além disso, como o número das cargas originalmente presentes podem ser negligenciadas se comparada com as injetadas, a mobilidade μ do portador pode ser extraída diretamente da curva I-V, descrita pela lei Mott-Gurney:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{L^3} \quad (2.3)$$

Tendo a espessura do filme L , área de contato A e a permissividade do material, conhecidos [61]. Devido à simplicidade da medição, mobilidades SCLC são atraentes para uma primeira análise de materiais naturais, especialmente para laboratórios de baixo orçamento.

2.3.2. Efeito do campo elétrico

Transistor de efeito de campo (Field-effect transistor – FET)

Os transistores de efeito de campo (FETs) são dispositivos de três terminais que atuam como elementos ativos em circuitos eletrônicos. Elementos essenciais dos circuitos integrados, são amplamente utilizados para amplificação e chaveamento e, por essa razão, perfazem uma família de transistores de grande importância tecnológica. O princípio de funcionamento de um FET é baseado nas propriedades físicas do semiconductor utilizado em sua construção e consiste em modular a intensidade da corrente elétrica – gerada pelo acúmulo de carga na interface entre o material semiconductor e o dielétrico - que flui entre o eletrodo fonte e o eletrodo dreno, sob efeito de um campo elétrico aplicado a um terceiro eletrodo, a porta [62-70]. As características do canal gerado variam em função da tensão da porta V_G , seu comprimento e largura.

Os FETs podem ser classificados em quatro tipos: o FET de junção (JFET); o FET metal-semicondutor (MESFET); o FET metal-óxido-semicondutor ou metal-isolante-semicondutor (MOSFET/MISFET); e o transistor de filme fino (TFT), que é o tipo mais utilizado em transistores orgânicos [63].

Transistor de filme fino (Thin Film Transistor - TFT)

Os OFETs geralmente são fabricados como transistores de filmes finos (TFTs) (Figura 2.11), os quais são compatíveis com materiais de baixa condutividade, visto que, os materiais utilizados podem ser de baixa pureza, ao passo que, para as outras estruturas de transistores exige-se um alto controle de pureza [63]. Sua composição envolve, no mínimo, três materiais com distintas propriedades e funções: condutor nos três terminais (fonte, dreno e porta), dielétrico e semicondutor.

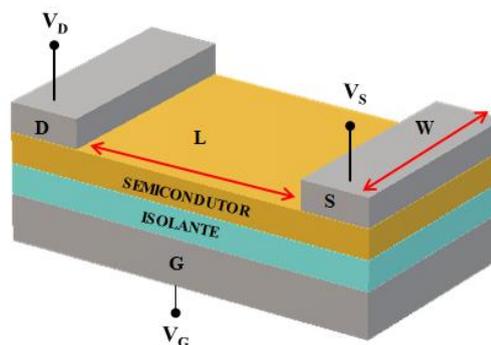


Figura 2.11: Esquema de um transistor TFT, com os três terminais (porta G, dreno D, e fonte S) e suas respectivas tensões (V_G , V_D e V_S), indicando o comprimento L e espessura W do canal.

Fonte e Dreno são conectados através de um semicondutor orgânico, no qual é formado um canal condutor. As cargas são injetadas pela fonte e coletadas pelo dreno. A porta fica eletricamente separada do semicondutor e dos outros terminais por um isolante, geralmente um óxido. A ação da porta sobre o canal pode ser vislumbrada imaginando-se o transistor com um capacitor de placas paralelas, onde o semicondutor e a porta seriam essas placas. Ao se aplicar uma tensão na porta, as cargas livres presentes no semicondutor se acumularão na interface isolante-semicondutor. Aqueles do tipo n formarão canal de elétrons e os tipo p de lacunas [20].

Transistores de efeito de campo são comumente utilizados como ferramenta no estudo e caracterização de novos materiais, visto que permitem o estudo do transporte de carga e o cálculo da mobilidade dos portadores, por exemplo. Os primeiros FETs utilizando polímero baseado em tiofeno como material semiconductor, foram criados apenas no final dos anos 80 e ficaram conhecidos como transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs).

A mudança na densidade de cargas pela resposta ao campo elétrico aplicado se mostra um método eficaz para comprovar o comportamento semiconductor. Uma vez que, materiais semicondutores apresentam condutividade variável em função do campo elétrico aplicado, diferentemente de condutores e isolantes. Logo, torna-se uma técnica relativamente simples para verificação de tal propriedade em corantes [62].

Arquiteturas de fabricação

A fabricação de um OFET consiste na deposição dos diferentes materiais na forma de filmes finos. A ordem destas deposições determina o tipo de arquitetura do OFET [66], as quais podem ser de quatro tipos, dependendo da posição do dreno e fonte em relação à camada semicondutora e a porta, como ilustrado na Figura 2.12 [25]

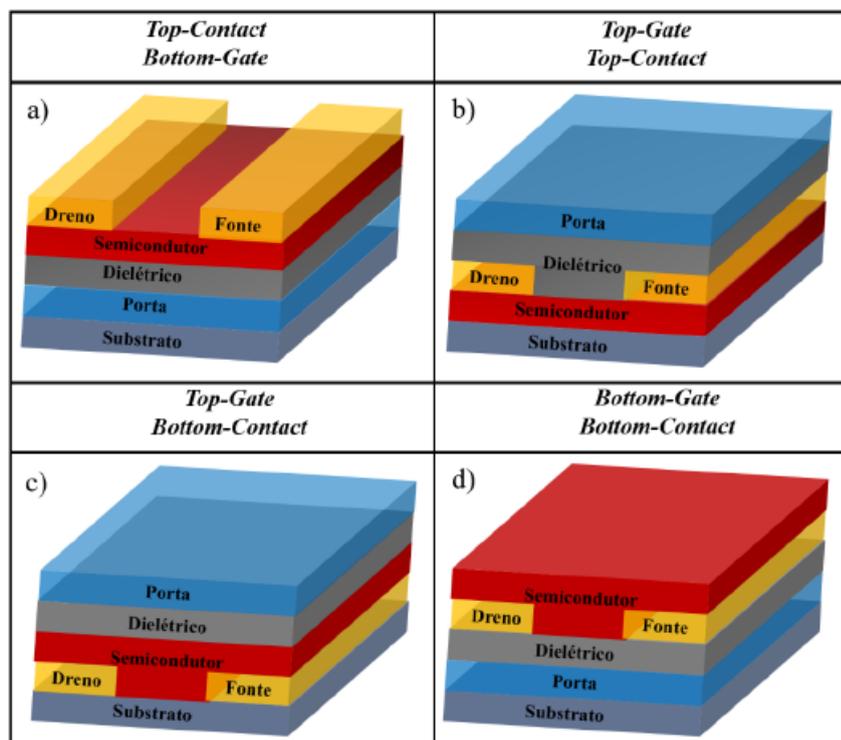


Figura 2.12: Diferentes tipos de arquiteturas existentes para OFETs

Tendo como referência o contato da porta, quando esta é a primeira camada a ser depositada e, portanto, situando-se na base do dispositivo, a estrutura é do tipo *Bottom-gate*. Nessa mesma estrutura, dependendo da posição dos eletrodos fonte e dreno em relação à camada semicondutora, quando esta situa-se acima daqueles a arquitetura é chamada *Bottom-gate/Bottom-contact* (Figura 2.12 (d)) e o inverso, *Bottom-gate/Top-contact* (Figura 2.12 (a)). De maneira análoga, se a porta é depositada por último denomina-se *Top-gate* e de acordo com a localização dos eletrodos, tem-se as arquiteturas *Top-gate/Top-contact* (Figura 2.12 (b)) e *Top-gate/Bottom-contact* (Figura 2.12 (c)).

Cada uma destas configurações possui vantagens e desvantagens. Na configuração *Top-gate/Bottom-contact*, por exemplo, é possível a padronização destes eletrodos utilizando técnicas de microlitografia [63] sem causar danos aos materiais poliméricos (semicondutor e dielétrico) [62, 69] e com redução considerável no comprimento do canal do dispositivo quando comparado à métodos convencionais, como a evaporação térmica [71]. Porém, em arquiteturas do tipo *Top-contact/Bottom-gate*, a resistência de contato é menor [63, 71].

Outro aspecto relevante é que nas arquiteturas *Top-gate / bottom-contact* e *top-contact / bottom-gate* a espessura da camada semicondutora pode influenciar na resistência de acesso dos portadores, visto que, os portadores de carga percorrem o semicondutor até alcançar a interface semicondutor/isolante para formar o canal condutor [72]. Um problema comum em todas as arquiteturas diz respeito aos solventes das camadas orgânicas, uma vez que, o solvente de cada material deve ser selecionado de maneira adequada para evitar uma mistura química entre as camadas [73].

Nessa Tese foram utilizadas duas estruturas para fabricação de transistores, a *top-contact / bottom-gate*, e a *bottom-gate / bottom-contact*.

Modo de Operação

A principal característica dos transistores de efeito de campo é sua alta sensibilidade elétrica para mudanças de tensões aplicadas no eletrodo da porta, uma vez que, basta uma pequena variação no potencial aplicado à porta do transistor para variar o campo elétrico que atua na direção perpendicular à camada de óxido [64].

Os TFTs normalmente operam em regime de acumulação, ou seja, ao aplicar uma tensão entre fonte e porta, o campo elétrico induz portadores majoritários no semicondutor

orgânico na interface semiconductor-isolante, formando um canal de condução entre a fonte e o dreno. Dessa forma, o eletrodo da porta é responsável por modular a densidade de portadores de cargas no canal e a diferença de potencial aplicada entre fonte e dreno orienta esses portadores de cargas do canal condutor. O TFT em modo de acumulação pode apresentar dois regimes, linear e de saturação [64, 66].

A compreensão de cada um dos regimes mencionados passa pela tensão limiar V_T (do inglês, *threshold voltage*). Trata-se da tensão mínima necessária para que os portadores de cargas comecem a se acumular no canal e gerar corrente [67], ou seja, é o potencial necessário para igualar a densidade de carga na interface semiconductor/dielétrico com a densidade de carga no volume do material [62]. Desta forma, o regime linear é caracterizado pela fase em que a tensão entre fonte e dreno, V_{DS} , é menor que a diferença entre as tensões de porta e limiar $|V_{DS}| < |V_{GS} - V_T|$. Uma vez que, a densidade de portadores livres induzidos no semiconductor é proporcional à $(V_{GS} - V_T)$, variações em V_{DS} resultam, proporcionalmente, em variação linear da corrente, semelhante a um resistor. A corrente em regime linear é dada por [62, 63, 65, 67, 69- 71, 74, 75];

$$I_{lin} = \frac{W}{L} \mu C_i [(V_G - V_T) V_{DS}] \quad (2.4)$$

Onde μ é a mobilidade elétrica dos portadores no semiconductor e C_i a capacitância por unidade de área do isolante.

Conforme V_{DS} é elevado e a desigualdade é mantida $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_T|$, a corrente atinge a saturação [68], pois a amostra não consegue drenar mais portadores de cargas do que estão sendo injetados. Nessa condição atinge-se um ponto de máxima corrente devido o estrangulamento do canal [67], efeito chamado pinch-off [62], onde a corrente do canal se mantém constante e a corrente de dreno permanece essencialmente a mesma. A relação que descreve esse comportamento é dada por [62-65, 68, 69]:

$$I_{sat} = \frac{WC_i}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad (2.5)$$

As equações 2.4 e 2.5 são válidas desde que consideradas as simplificações descritas pelo modelo de aproximação de canal gradual, dentre elas a mobilidade constante e a inexistência de armadilhas profundas na amostra [63, 66, 73].

Curvas características de transistores

Os transistores exibem duas curvas características de funcionamento, baseando-se na premissa de que a corrente I_D é uma função das voltagens V_{GS} e V_{DS} . Na característica de saída, curvas de I_{DS} versus V_{DS} , são registradas em função de diferentes valores de V_{GS} . As regiões linear e saturação podem ser identificadas, como ilustrado na figura 2.13. Ao passo que, na característica de transferência curvas de I_{DS} versus V_{GS} são registradas enquanto diferentes valores de V_{DS} são aplicados entre fonte e dreno (Figura 2.13).

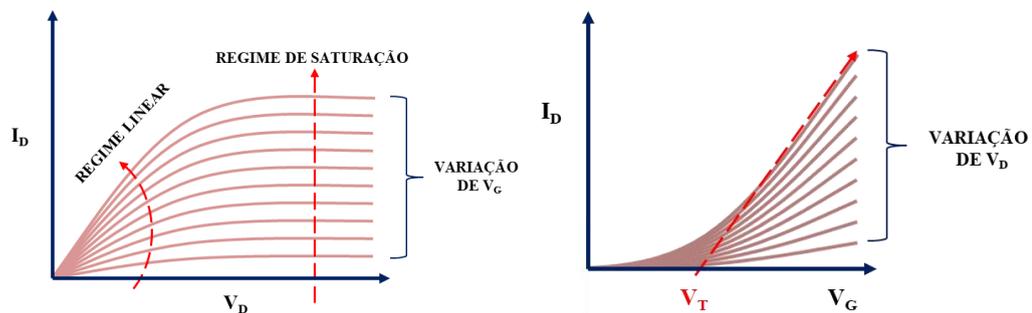


Figura 2.13: (a) Curva I vs V característica de um OFET para diferentes tensões na porta; (b) Curva de transferência para diferentes tensões do dreno.

Através dessas curvas características do transistor (Figura 2.13) é possível determinar as grandezas fundamentais utilizadas para caracterizar os FETs, tais como mobilidade dos portadores de carga no canal, razão ON/OFF, e tensão de limiar V_T . A mobilidade no regime de saturação pode ser calculada por meio da inclinação da curva $\sqrt{I_D}$ x V_G :

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{ciW} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (2.6)$$

A razão ON/OFF é obtida da curva de transferência a partir da relação entre a corrente de saturação do estado ligado (I_D) para ($|V_G| > |V_D|$) e a corrente de saturação do estado desligado (menor valor de I_D obtido da curva de transferência) [63]. O gráfico da Figura 2.14 mostra o método de extração da tensão limiar e da relação entre corrente ON/OFF ($I_{ON/OFF}$).

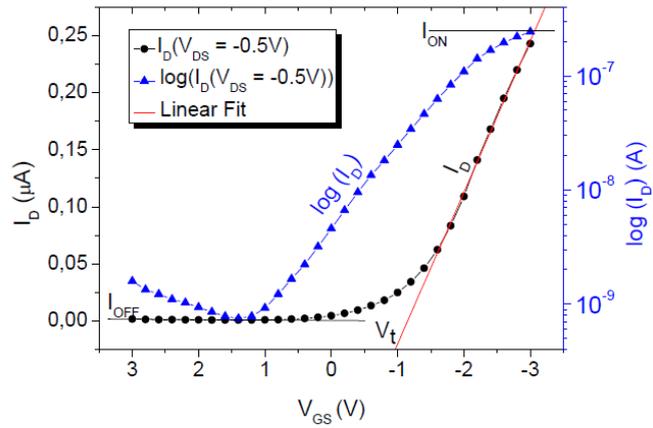


Figura 2.14: Gráfico para extração de V_T e I_{ON}/I_{OFF}

Para valores maiores de I_{ON}/I_{OFF} , o desempenho do transistor é melhorado. Uma vez que, indica a capacidade do transistor em se desligar e é muito importante em aplicações de displays de matriz ativa e circuitos lógicos [69]. No tocante à tensão limiar, é extraída pela extrapolação da curva $I_D \times V_{GS}$ para pequenos valores de V_{DS} (*linear fit*) [68].

Outra grandeza importante a ser destacada é a transcondutância, g_m , que representa a taxa de variação da corrente no dreno em relação à tensão aplicada na porta, com todas as variáveis constantes, e pode ser expressa no regime linear pela equação [63].

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} = \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T) \quad (2.7)$$

Transcondutância relativamente alta são alcançadas em dispositivos curtos e largos e/ou que possuem portadores com alta mobilidade [75]

2.3.3. Fotocorrente

Um dos importantes mecanismos utilizados para investigar a geração de portadores móveis e a densidade de armadilhas em um material sob influencia da luz, é o efeito da fotocondutividade. Nesse processo, se o comprimento de onda da luz possuir energia igual ou maior que a banda proibida do material, portadores de carga são promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando um fluxo de corrente [20].

Podem ocorrer dois fenômenos no material durante a exposição à luz, por meio dos

quais é possível identificar os tempos de vida dos portadores móveis, a saber, geração e recombinação. Quando os portadores são promovidos para um nível de energia superior, criando um éxciton (Figura 2.15 (a)), deixam estados disponíveis na banda de valência, caracterizando a geração. Porém, mecanismos de captura das cargas promovem a recombinação do par elétron-buraco.

A técnica descrita permite a realização das medidas na fase transiente e estacionária, como destacado na Figura 2.15 (b).

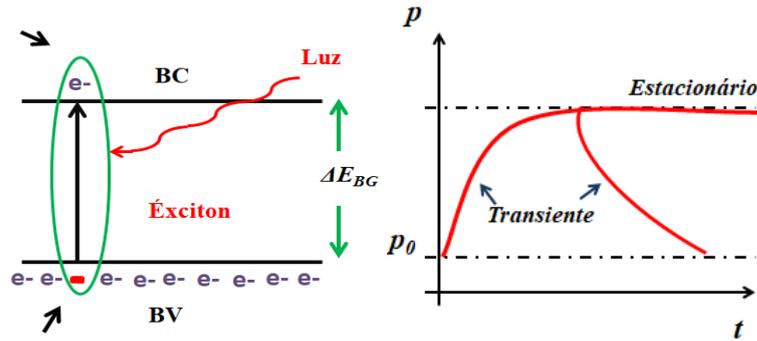


Figura 2.15: Formação do éxciton sob efeito da luz (a) geração de cargas em função do tempo de acordo com os fenômenos de geração e recombinação (b).

O número das cargas depende dos fenômenos de geração e recombinação ocorrendo ao mesmo tempo pela relação $\frac{dp}{dt} = g - R$. Na região transiente da Figura 2.15 (b), a incidência de um pulso luminoso na amostra resulta em uma fotocorrente transiente com geração crescente de cargas p , nessa fase é possível estimar a densidade de armadilhas, monitorando-se o decaimento dos portadores em função do tempo. Em uma escala de tempo de nano segundos depois, há predominância de aprisionamento e captura que se manifestam como uma redução na mobilidade das cargas [76]. Em contrapartida, se a fonte luminosa for constante, e por conseguinte, a taxa de geração constante, ocorre um balanço entre geração e recombinação $g = R$, no qual a densidade de cargas atinge o estado estacionário, o que permite observar a geração das cargas de maneira mais precisa. A condutância no novo estado de equilíbrio é dada por:

$$\Delta G = q(\mu_n + \mu_p)g\tau \frac{A}{L} \quad (2.8)$$

Onde ΔG é a diferença entre a condutância na ausência e após a excitação luminosa. A variável g indica o número de portadores criados em função do tempo, ou seja, a taxa de

geração. O tempo característico de recombinação é representado por τ .

Lee [77] desenvolveu um fotodetector de grafeno sensibilizado por corante orgânico. As medidas de fotocorrentes foram realizadas no estado estacionário, como mostra a Figura 2.16:

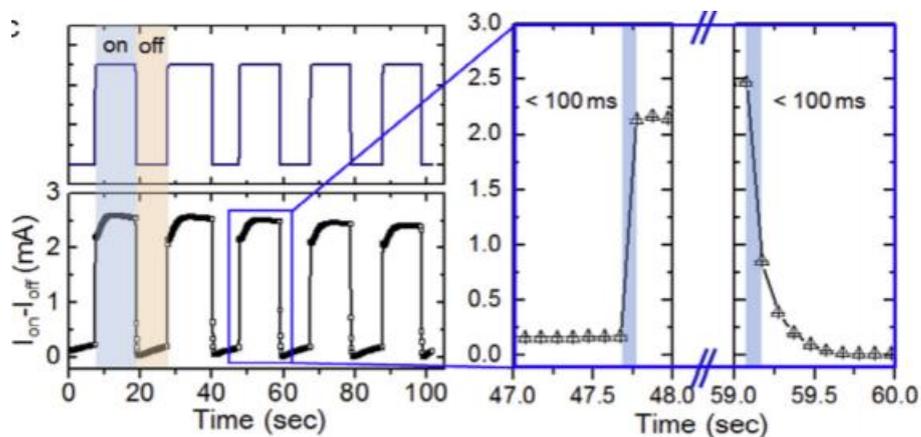


Figura 2.16: Resposta do fotodetector à iluminação em função do tempo, alternando-se incidência (on) e ausência (off) da luz. À direita uma visão ampliada durante a comutação on-off.

Observou-se que o fotodetector de grafeno sensibilizado por corante exibiu uma resposta temporal curta, com tempos de subida e descida menores que 100 ms, os quais foi atribuída à fácil transferência de elétrons fotoexcitados entre as moléculas de corante e o grafeno.

2.4 CORANTES NATURAIS

De acordo com o Ministério da Saúde, os corantes são classificados da seguinte forma: corante orgânico natural é aquele obtido a partir de vegetal ou, eventualmente, de animal, cujo princípio do corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado; corante orgânico artificial é aquele obtido por síntese orgânica, mediante o emprego de processos tecnológicos adequados e não encontrado em produtos naturais; corante orgânico sintético idêntico ao natural é o corante cuja estrutura química é semelhante a do princípio isolado do corante orgânico natural; por fim corante inorgânico ou pigmento é aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego. Para a realização do presente trabalho utilizou-se corantes sintéticos idêntico ao natural e corantes naturais, no entanto, pretende-

se fazer uso apenas de corantes naturais nos próximos trabalhos.

Os corantes naturais podem ser divididos em três grupos principais: Os compostos heterocíclicos contendo estrutura tetra-pirrólica, englobando as clorofilas dos vegetais, o heme e as bilinas dos animais. Os compostos de estrutura isoprenóide, representados pelos carotenóides, encontrados em animais e principalmente em vegetais, e os compostos heterocíclicos contendo oxigênio, como é o caso dos flavonóides, encontrados exclusivamente em vegetais. Existem ainda outros dois grupos de corantes presentes apenas em vegetais: as betalainas que são compostos nitrogenados e os taninos, que representam compostos de estruturas muito variáveis [78].

Os corantes naturais extraídos de plantas são usados, desde muito tempo, na indústria alimentícia, médica, têxtil, dentre outras. No entanto, a exploração de suas propriedades elétricas data de poucas décadas. Os corantes Bixin, Crocin, Curcumin e Indigo, utilizados nesse trabalho, já foram relatados na literatura como integrantes de dispositivos eletrônicos, mais amplamente em CSSCs e TFTs. No entanto, não há relatos de dispositivos à base dos corantes flavonoides Amarelo (Quercitron) e Marrom (Catechin).

Recentemente, o foco das pesquisas tem se voltado para corantes como materiais semicondutores aplicáveis. Em uma revisão sobre corantes utilizados na área eletrônica, Muhl [79] constatou que, dentre os polímeros de pequenas moléculas, os mais relatados são bixina e β -caroteno. Głowacki [80] estudou a adequação dos materiais biodegradáveis no que diz respeito a sua utilização na eletrônica orgânica, mas especificamente OFETs, onde os semicondutores são incorporados como camada ativa. Alguns compostos como clorofila natural, hemina, fenazina, moléculas terpenoides, índigo e púrpura tória são descritos como semicondutores naturais tipo-*p* e *n* [81]

Uma variedade de carotenóides podem ser transformados em solução para dispositivos de filmes finos, incluindo β -caroteno, bixina, astaceno, torularrodina, e isorenieratene. Muscovich [82] e Burch [83] experimentaram β -caroteno e bixina como camada ativa, quanto à mobilidade de efeito de campo. Os valores obtidos foram de 10^{-7} cm^2/Vs e 10^{-6} cm^2/Vs , respectivamente. Resultado também observado por Glowacki [84] para o β -caroteno. O autor relata que em estruturas MIM (metal-isolante-metal) o β -caroteno se comporta como polímeros conjugados e quando misturado com [6,6]-phenyl-C61-butyric (PCBM) pode agir como um doador de elétrons.

Em se tratando de CSSCs, existe uma gama de aplicações de corantes naturais. Ruhane [85] calculou uma eficiência de 0.12% para uma célula solar sensibilizada por

Curcumina. Porém, mais recentemente, Kabir [86] observou uma eficiência três vezes maior, de 0,37%, para um dispositivo similar, indicando uma tendência de melhoramento no emprego desses materiais na área eletrônica. Em virtude da facilidade de obtenção dos flavonoides a partir da extensa gama de opções encontradas na natureza, os extratos de antocianinas são um dos corantes naturais mais aplicados como sensibilizadores em células solares [87, 88]. Destaque interessante para a eficiência de uma célula solar a base de jaboticaba, 0,41% observada por Polo [89] e folha de berinjela de 0,36 obtida por Calogero [90]. Mais recentemente, Haryanto [91], fabricou células solares com diferentes teores de bixina extraído por solução de etanol, observado eficiência de 0,008 a 0,05%. Apesar de apresentarem parâmetros como mobilidade e eficiência de conversão pouco atrativos comercialmente, ainda assim exibem respostas interessantes para moléculas naturais.

2.4.1. CAROTENOIDES

Carotenóides são isoprenóides, geralmente constituídos por 8 unidades de isoprenos, formando uma longa cadeia de polieno que pode conter de 2 a 15 duplas ligações conjugadas, o que permite muitas configurações cis e trans [92]. A estrutura básica desta família de moléculas pode ser alterada de muitas maneiras, por meio de ciclização, hidrogenação, desidrogenação, introdução de grupos contendo oxigênio, rearranjos, encurtamento de cadeias ou combinações dessas modificações, gerando uma grande variedade de estruturas. Mais de 650 diferentes carotenóides naturais já foram isolados e caracterizados, além dos isômeros trans e cis [93].

Estão distribuídos na natureza, como a luteína, a violaxantina, a neoxantina e o β -caroteno, responsáveis pela coloração de frutas e hortaliças, enquanto outros, como o licopeno, a capsantina e a bixina, existem em grandes quantidades, mas apenas em algumas plantas [42,45]. Além disso, os carotenoides desempenham um papel fundamental como pigmento acessório na fotossíntese, agindo como captador de energia e protetor contra foto-oxidação [7].

Bixin

O bixin é um carotenoide presente em 80% da semente do Urucum. Trata-se de um composto lipossolúvel, mas insolúvel em água, porém, se exposto aos álcalis, o éster metílico é hidrolisado e produz o ácido dicarboxílico norbixina que é solúvel em água [8,

9]. Ocorrem nas formas cis e trans, sendo a forma trans mais estável e alcançada com a temperatura adequada [94]. É composta por uma cadeia isoprênica de 24 carbonos, contendo um ácido carboxílico e um éster metílico nas extremidades, como ilustrado na Figura 2.17 (a) [95]. Seu ponto de fusão é 198°C e se decompõe a 217 °C. Possuem cromóforos que absorvem comprimento de onda > 290nm.

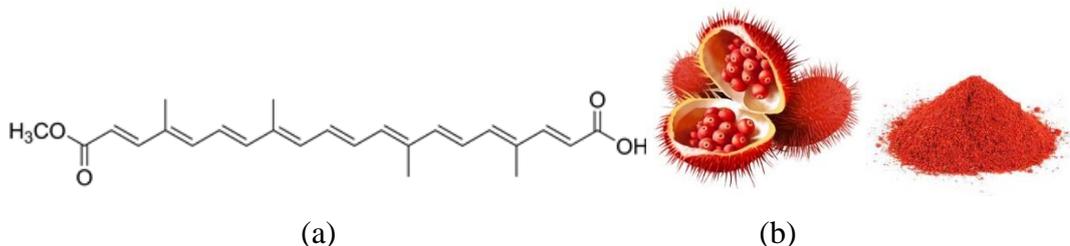


Figura 2.17: Estrutura química do Bixin (a) Fruto do Ucurum, fonte de Bixin (b)

O cromóforo do Bixin é o sistema de duplas ligações conjugadas que confere sua coloração particular. Porém, essa mesma característica também causa suscetibilidade ao oxigênio, a luz e a temperatura [96].

Crocin

Crocin é um composto químico carotenóide, extraído dos pistilos de flores de *Crocus sativus*, uma planta da família das Iridáceas (Figura 2.18). Análises químicas indicaram a presença de mais de 150 ingredientes nessa parte da flor, em maiores quantidades Crocetina, safranal e Crocin, que é o principal responsável pela coloração da flor [97]. É um corante facilmente solúvel em água morna e produz uma solução amarelo-laranja. No entanto, é pouco solúvel em etanol, éter e na maioria dos outros solventes orgânicos [45].

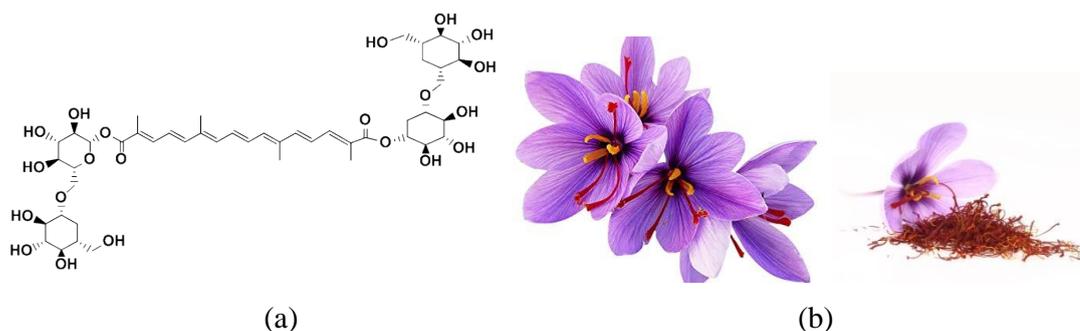


Figura 2.18: Estrutura química do Crocin (a) Flores do açafraão, cujo pistilo é fonte

de Crocin (b).

Comportamento antioxidante e anti-inflamatório do Crocin foi aprovado em alguns estudos [97]. Além disso, tem possíveis propriedades antidepressivas e potenciadoras cognitivas em animais e seres humanos [98]. No campo da eletrônica, sua aplicação em CSSC tem sido referenciada com eficiência de 0.3% [77].

Curcumin

O Curcumin é um composto polifenólico obtido a partir dos tubérculos de *Curcuma longa* (*turmeric*) como um extrato amarelo [99] (Figura 2.19). Pouco solúvel em água e éter, porém solúvel em etanol, metanol, acetona, dimetilformoldeído, dimetilsulfóxido, clorofórmio e acetonitrila; e moderadamente solúvel em hexano, ciclohexano, tetracloreto de carbono e tetrahydrofurano. Possui estrutura susceptível à degradação fotoquímica [100].

Desde muito tempo, a cúrcuma é utilizada na culinária, devido as suas características flavorizantes, corante e conservante de alimentos. Nos dias atuais, ganhou espaço no mercado de aditivos naturais, tendo seu uso empregado nas indústrias alimentícias, têxtil, cosmética e farmacêutica.

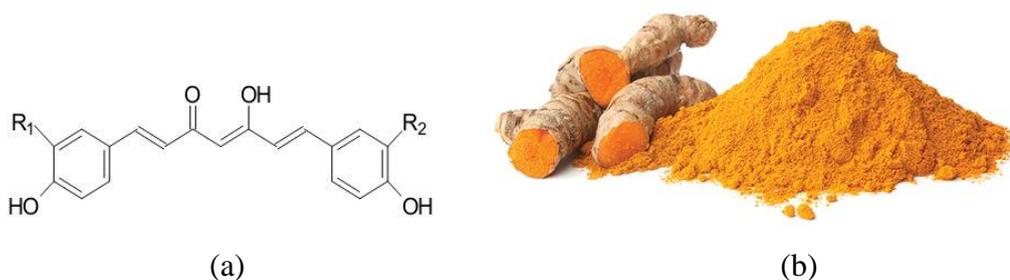


Figura 2.19: (a) Estrutura química do Curcumin (*Curcuma longa*) (b) Raiz do *Curcuma*, de onde se extrai o Curcumin.

Além disso, o Curcumina é um material promissor para uso em células solares, devido à sua alta estabilidade térmica e química, além de ser ecologicamente amigável e rentável. Por isso, seu uso em CSSC tem sido umas das aplicações desse corantes nos últimos anos.

2.4.2. FLAVONÓIDES

Os flavonóides são divididos em antocianinas e flavonóides não antociânicos (FNA) [96]. As antocianinas, juntamente com os carotenóides, representam a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal. Estão amplamente distribuídas em flores, frutos e demais plantas superiores e são consumidas pelo homem desde muito tempo [101].

As antocianinas absorvem fortemente a luz na região do espectro visível, resultando em uma infinidade de cores entre o laranja, o vermelho, o púrpura e o azul, de acordo com o meio em que se encontrem, a saber, concentração, tipo de solvente, temperatura, estrutura do pigmento, presença de substâncias capazes de reagir reversível ou irreversivelmente com a antocianina, entre outras. As principais antocianinas são pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, malvidina e petunidina, diferindo entre si pelo número de grupos hidroxílicos e/ou metoxílicos presentes na aglicona, pela natureza, número e posição dos açúcares e de ácidos alifáticos ou aromáticos ligados à molécula de açúcar [96].

Geralmente, ao contrário dos carotenóides, as antocianinas são solúveis em água, e altamente instáveis a temperaturas elevadas. Outros fatores que interferem em sua estabilidade são a presença de luz e Oxigênio [102].

No presente trabalho foram utilizados as antocianinas Quercitron (Figura 2.20 (a)), um corante amarelo natural obtido a partir da casca do Carvalho Negro Oriental (*Quercus velutina*), e Catechin (Figura 2.20 (b)) que é um corante marrom oriundo da casca da *Acacia catechu*.

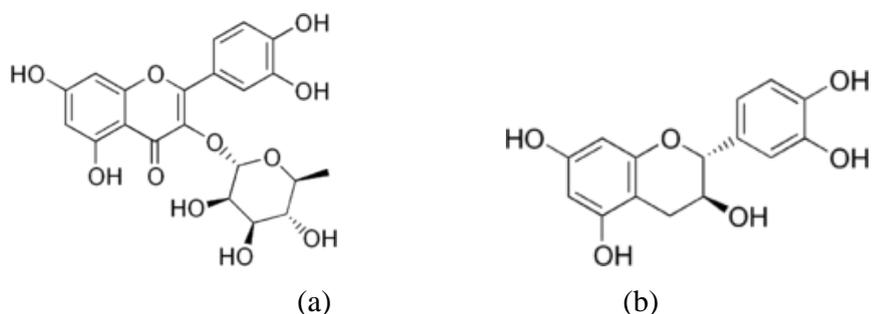


Figura 2.20: Estrutura química das antocianinas: Quercitron (a) e Catechin (b)

Não foram encontrados registros de suas aplicações em dispositivos (opto) eletrônicos até então.

2.5. INDIGO: O CORANTE MAIS PROMISSOR DA ELETRÔNICA VERDE

Indigo é um corante encontrado nas plantas *Indigofera tinctoria* e *Isatis tinctoria* (Figura 2.21 (b)), cultivadas há pelo menos 4000 anos na China, Índia e Egito para colorir tecidos. Atualmente, é o principal corante têxtil do mundo, em termos de volume de produção [84].

Uma característica intrigante do Indigo é responsável por algumas das suas peculiaridades: ligação de hidrogênio intermolecular. Ao contrário dos materiais semicondutores orgânicos típicos, nos quais as interações intermoleculares são limitadas às forças de van der Waals e às interações π - π , o indigo se empilha com moléculas vizinhas por meio de pontes de hidrogênio. Como consequência, exibe baixa solubilidade em solventes orgânicos - com solubilidade limitada em dimetilsulfóxido quente ou clorofórmio [103,104] - e ponto de fusão elevado (390 a 392°C). As interações intermoleculares na direção π , também influenciam fortemente os espectros eletrônico e vibracional do índigo em soluções e dispersões. Além disso, facilitam a formação de filmes finos cristalinos altamente ordenados com considerável transporte de carga [80]. Normalmente, é necessária uma conjugação muito mais extensa ou vários grupos doadores e aceptores poderosos para produzir corantes azuis, porém a cor azul e absorção eletrônica tem origem na alta planaridade da molécula (Figura 2.21 (a)) que resulta em um sistema conjugado.

Em virtude de sua notória propriedade de ordenamento estrutural, recentemente, os indigóides (índigo e seus derivados) têm sido explorados na eletrônica orgânica como semicondutores naturais e sustentáveis [80, 102-114]. Filmes finos de índigo têm sido usados para fabricar transistores orgânicos de efeito de campo de alto desempenho com transporte de carga ambipolar, cuja mobilidade experimental varia de 10^{-2} a $0,4 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ [80, 84] e por meio de cálculos teóricos de 10^{-2} a $0,7 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ [105-107].

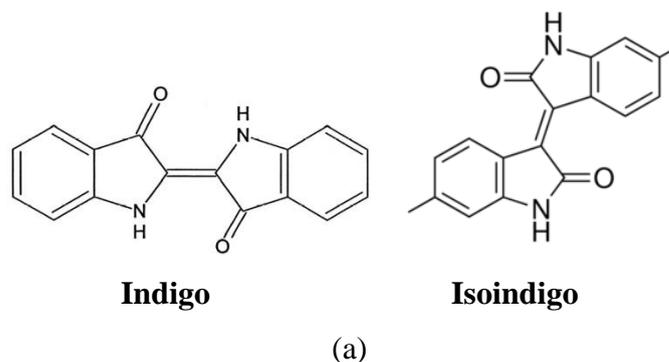


Figura 2.21: Estrutura química do Indigo e Isoindigo (a) Planta *Indigofera tinctoria* (b)

Pequenas modificações químicas em monômeros podem ter grandes consequências para o transporte de dispositivos, por essa razão, atualmente, são utilizados artifícios químicos para melhorar as propriedades elétricas de dispositivos à base de Indigo. Um deles é a introdução de grupos químicos seja na cadeia principal para melhorar o empilhamento π - π [108] ou por meio de grupos substituintes para facilitar a solubilidade e processamento [109]. De maneira que, cerca de vinte diferentes derivados de indigo foram sintetizados e investigados como materiais semicondutores em OFETs [110], dos quais o isômero Isoindigo (Figura 2.20 (a)) tem maior destaque, uma vez que, oferece melhores perspectivas para aplicações em eletrônica orgânica, porque sua estrutura exibe mais facilidade para dissolução sem interferência na planaridade das moléculas [111]

Outra estratégia comumente empregada para otimizar a eficiência de índigo e seus compostos é a copolimerização, na qual são feitos arranjos de monômeros de um polímero doador (D) de elétron e o isoindigo que atua como aceitador (A) [44, 105, 112-114]. A estrutura gerada pode efetivamente reduzir os níveis de energia do mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO), promovendo a injeção de elétrons e assim melhorando a

mobilidade [109]. Além disso, a forte interação intermolecular entre as unidades doadora e receptora diminui a distância de empilhamento π - π e facilita o empilhamento de cadeias poliméricas para formar um empacotamento altamente ordenado e microestruturas bem interconectadas [102]. Assim, os polímeros D – A possuem mobilidades de portadores de carga muito altas em transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs). Sharker [109] relata a sintetização de um polímero de baixo bandgap baseado em isoindigo e tiofeno, como porção doadora. O OFET contendo tal polímero exibiu mobilidade de $0.0019 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$. Wang [111] se concentrou em polímeros semicondutores tipo p com base em isoindigo e alcançaram eficiências de conversão de energia de 6,3% para dispositivos processados em solução.

Sendo assim, o desempenho de dispositivos à base de Indigo apresenta resultados similares aos melhores semicondutores orgânicos disponíveis e excede a do silício amorfo [110], demonstrando seu potencial para eletrônica sustentável baseada em materiais biodegradáveis e biocompatíveis.

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os métodos priorizados no presente trabalho exploram a alteração na densidade de cargas dos materiais estudados via fotoexcitação com UV-Vis e fotocorrente, injeção de cargas em MSM e efeito de campo em OFET.

Nas investigações de propriedades intrínsecas de semicondutores orgânicos, por exemplo, a mobilidade, a interface de contato deve ser otimizada individualmente para cada semicondutor orgânico, o que não é viável para um levantamento geral de materiais. Ademais, Choi [105] relata empecilhos na otimização de dispositivos como OFETs, por exemplo, a resistência de contato. Essa resistência possui duas vertentes: uma associada à barreira de energia para injeção dos portadores no semicondutor e outra com a perda de tensão resistiva para os transportadores de carga injetados durante o transporte da interface metal-semicondutor para o canal. Portanto, uma saída são os métodos livres de contato ou o auxílio de modelos teóricos. Foram estimados os valores de mobilidade através do cálculo da estrutura eletrônica (teoria DFT + Marcus) e a análise de curvas I-V (simulações TCAD - Technology computer-aided design).

A análise cristalográfica (XDR) é fundamental para elucidar informações dos materiais, qual seja, distâncias entre moléculas adjacentes, transferências de carga de uma molécula para outra, efeitos que determinam a vida útil dos transportadores de carga excitadas, dentre outros. Além disso, o XDR pode monitorar melhoramentos cristalográficos em filmes depositados em função do solvente escolhido, modificações no substrato ou incorporação do corante numa matriz polimérica.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1. Semicondutor

O presente trabalho baseia-se na investigação de características semicondutoras de materiais orgânicos, portanto fez-se importante utilizar como padrão um semicondutor orgânico comercial amplamente estudado e difundido no meio acadêmico, o P3HT, cuja estrutura molecular está representada na Figura 3.1.

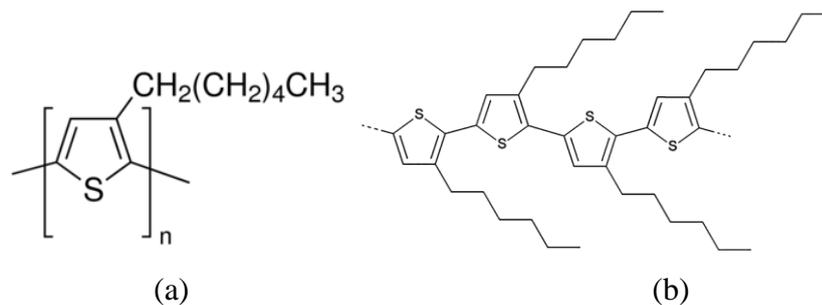


Figura 3.1 : Estrutura molecular do P3HT (a) Configuração *Head – to - Tail*

O P3HT é um dos polímeros semicondutores mais utilizados e caracterizados em dispositivos orgânicos devido às propriedades eletrônicas e de auto-empacotamento, além de ser solúvel em uma série de solventes, o que permite sua deposição por técnicas de deposição líquida, como spin-coating. Quando sintetizado na forma regiorregular, ou seja, as ligações entre monômeros se dão cabeça-cauda (*Head – to - Tail*), como ilustrado na Figura 3.1 (b), permite a formação de domínios cristalinos bem formatados, com empilhamento das ligações π - π entre as cadeias separadas pelas cadeias laterais de alquil [115].

Visto que o P3HT é anisotrópico, a direção que o filme assume após sua deposição pode ocorrer de duas maneiras em relação ao substrato: bordas (termo em inglês, edge-on)(Figura 3.2 (a)) ou face (termo em inglês, face-on)(Figura 3.2(b)).

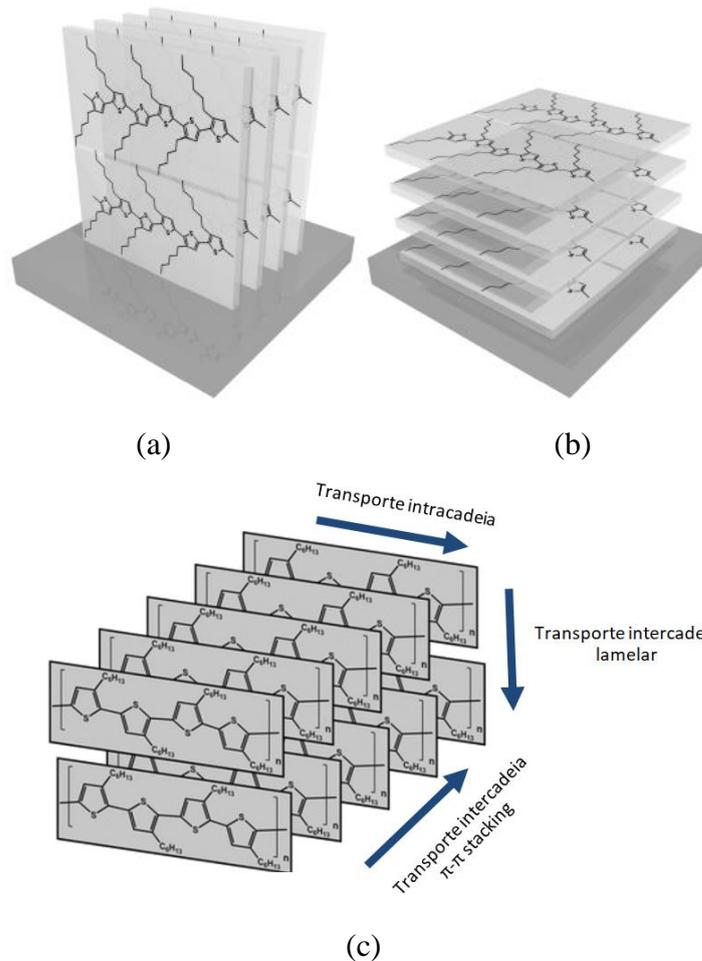


Figura 3.2: Deposição do P3HT em edge-on (a) face-on (b) e os possíveis percursos para o transporte de cargas (c)

A facilidade de transporte de cargas é oriunda do empilhamento do anel aromático – na mesma direção do fluxo de corrente - como indicado na Figura 3.2 (c) – para tanto a molécula precisa ser relativamente alinhada por deposição ou vapor de solvente, além disso, é importante que os filmes possuam grãos densamente empacotados e bem interligados. No caso de semicondutores processados a partir de solução, as cadeias de alquil segregam preferencialmente para o ar e para a interface com o substrato (de maneira a diminuir a energia interfacial), resultando em orientação borda edge-on.

Devido à alta cristalinidade e forte interação entre as cadeias sua mobilidade de cargas é alta [104, 106, 107]. O P3HT usado neste trabalho foi adquirido da Sigma Aldrich, com regioregularidade de 94% e mobilidade entre 10^{-4} e 10^{-1} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

3.1.2. Corantes vegetais

Os materiais orgânicos foco dessa pesquisa são os corantes naturais extraídos de plantas, no entanto, foram usados apenas Quercitron e Catechin na sua forma natural, devido à dificuldade de se encontrar no mercado as moléculas naturais isoladas para os demais. Bixin, Crocin, Curcumin e Indigo são sintéticos similares aos naturais, todos obtidos da Merck (Figura 3.3). A Tabela 3.1 traz informações químicas sobre os mesmos. Os solventes foram obtidos da Dinâmica Química Contemporânea LTDA.

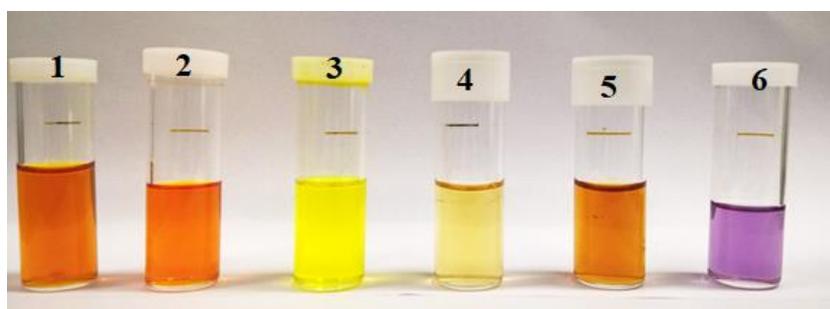


Figura 3.3: Corantes em solução: 1 – Crocin, 2 – Bixin, 3 – Curcumin, 4 – Quercitron (Amarelo), 5 – Catechin (Marrom) e 6 – Indigo. *Fonte própria.*

Tabela 3.1: Informações sobre os corantes utilizados

	Natureza química	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Solvente
Indigo	Indigóide	$C_{16}H_{10}N_2O_2$	262.27	$CHCl_3$
Curcumin	Carotenóide	$C_{21}H_{20}O_6$	368.38	$CHCl_3$
Bixin	Carotenóide	$C_{25}H_{30}O_4$	394.48	$CHCl_3$
Crocin	Carotenóide	$C_{44}H_{64}O_{24}$	976.97	Água
Quercitron	Flavonóide	$C_{15}H_{10}O_7$	302.23	Água
Catechin	Flavonóide	$C_{15}H_{14}O_6$	290.27	Água

3.1.3. Condutores e isolantes

Foram utilizados o polímero condutor PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)) e o polímero isolante PS (Poliestireno), para comparativo com o semicondutor. Na fabricação do Protótipo III o material dielétrico usado foi o polímero isolante PMMA (Polimetilmetacrilato) dissolvido em Acetato de butila

3.2. MEDIDAS ÓPTICAS DOS CORANTES

As medidas de absorção UV-Vis foram realizadas em filmes finos e em solução dos corantes e também para o P3HT como referência. Os corantes foram preparados na mesma concentrações que o P3HT, 5mg/mL, utilizando os solventes da tabela 3.1. As soluções ficaram em agitação magnética por 24 horas. As amostras para medida em solução foram depositadas em cubetas de quartzo, enquanto que para os filmes as soluções foram depositadas por *spin coating* com velocidade de rotação constante 1000 rpm e tempo de 60s em substratos de quartzo. Finalmente, todos os filmes finos foram tratados termicamente à 90 °C por 5 minutos. Não foi possível a obtenção do filme de indigo, visto que este apresentou pouca solubilidade nos solventes disponíveis.

3.3. FABRICAÇÃO DOS OFETs

A caracterização elétrica foi realizada em OFETs com dois tipos de arquiteturas: *Bottom-gate / Top-contact* e *Bottom-gate / Bottom-contact*.

3.3.1. Arquitetura *Bottom-gate / Bottom-contact* (BG-BC)

Na arquitetura *Bottom-gate / Bottom-contact* (Figura 3.4), a camada da porta pode ser polarizada por meio de um campo elétrico induzindo portadores de carga na interface entre a fina camada dielétrica e filmes semicondutores depositados.

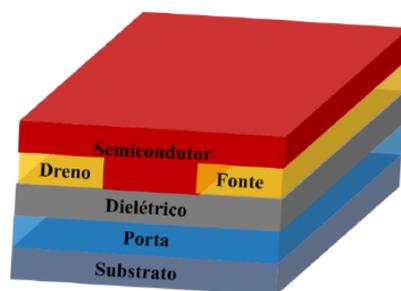


Figura 3.4: Arquitetura *Bottom-gate / Bottom-contact*

A grande vantagem da estrutura bottom-gate/bottom contact é a possibilidade de que todos os filmes, exceto o semicondutor, sejam inorgânicos facilitando assim a obtenção de um dispositivo funcional. A possibilidade de usar camadas já conhecidas e estudadas como o substrato de silício, os eletrodos de ouro e óxido de silício como isolante focam o desafio na deposição do filme semicondutor. Outra vantagem é o semicondutor ser o último filme depositado, evitando interação com demais materiais depositados acima. Foram utilizados dois protótipos com esta estrutura, denominados protótipo I e protótipo II. Os procedimentos de preparação das soluções e limpeza dos substratos foram os mesmos para ambos protótipos, diferindo quanto a montagem dos mesmos.

Preparação e limpeza de substratos

A limpeza empregada consiste em três etapas de banho ultra-sônico com duração de 20 minutos em diferentes solventes. O primeiro solvente utilizado é a acetona, com o objetivo de eliminar a maioria das moléculas orgânicas presentes na superfície do substrato. Os solventes seguintes são água deionizada e álcool isopropílico, com o objetivo de remover moléculas do solvente anterior.

Preparação das soluções

Uma vez que os OFETs BC-BG já possuem todas as camadas previamente depositadas de fábrica, preparou-se apenas os filmes dos materiais a serem investigados: Corantes, P3HT, PEDOT:PSS e PS.

As soluções de P3HT foram preparadas em concentrações de 5 e 10mg/mL dissolvidas em Clorofórmio, ao passo que, aquelas contendo corantes foram preparadas em concentrações de 10 e 30mg/mL. Os solventes empregados na dissolução de cada corante encontra-se na Tabela 3.1. Com relação ao PEDOT:PSS, este já encontra-se pronto para usar e o PS foi dissolvido em clorofórmio (30mg/mL).

O procedimento de dissolução iniciou-se com a pesagem dos materiais. Em seguida adicionou-se o solvente sob agitação magnética constante, em atmosfera ambiente. Para as soluções de P3HT o tempo de agitação foi de 15 horas [116] e para os corantes 36 horas, ambos à 50 °C.

Montagem dos dispositivos – Protótipo I

Para a análise de transistores com estruturas *Bottom-gate / Bottom-contact* foram usados dois tipos de protótipos previamente adquiridos, cada um associado a um sistema de medidas distinto. Inicialmente, começou-se a trabalhar com protótipo de teste projetados na forma de eletrodos de ouro interdigitados (em inglês interdigitated gold electrodes - IDEs) litograficamente definidos com precisão, depositados em um substrato de dióxido de silício dopado (Figura 3.5 (c)), denominados aqui de **Protótipo I**. Os mesmos foram fabricadas pelo Centro de Microtecnologias, TU Chemnitz, na Alemanha. Cada dedo do eletrodo tem largura $W = 4.5\mu\text{m}$, comprimento $5\mu\text{m}$ e altura 100nm . A camada da porta é composta por silício dopado e o dielétrico por dióxido de silício (espessura = 10nm), enquanto que os contatos metálicos são de ouro.

A polarização entre o dreno e a fonte num transistor, produz uma corrente (I_D) na fase de acumulação, devido à existência de portadores livres na interface dielétrico-semicondutor. A carga para condução, disponível no canal, é induzida pela capacitância do gate. Logo, para isolantes finos e com alta constante dielétrica, a corrente I_D aumenta e a tensão de operação diminui. Entretanto, é preciso haver um compromisso destes parâmetros com o desempenho do transistor [74]. No design do protótipo I houve uma falha no dimensionamento da camada dielétrica, a qual foi projetada com 10nm de espessura. Por essa razão, uma diferença de polarização entre a porta e os contatos superiores de 1V já fornece um campo elétrico de 0.46MVcm^{-1} levando em consideração a diferença nas funções trabalho do silício e do ouro. Portanto, problemas com correntes de fuga foram considerados.

Os chips contem seis campos de teste com diferentes comprimentos de canal L_{ch} (distâncias entre os pares de IDE) e vários dispositivos paralelos de N_{ch} (número de pares de IDE). Mais detalhes do desenho são dados na Figura 3.5 e Tabela 3.2.

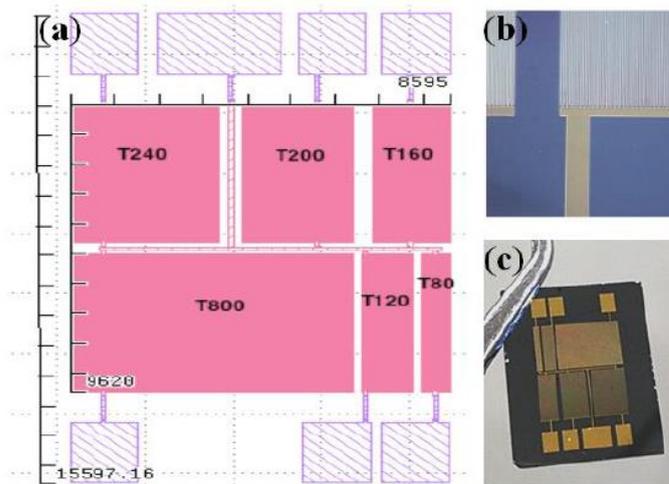


Figura 3.5: Layout do chip denominado Protótipo I (a) Ampliação de um dos campos de teste (b) Imagem real do chip (c)

Tabela 3.2: Dimensões dos seis campos de teste disponíveis no Protótipo I

Campos de Teste	N_{ch}	$L_{ch}/\mu m$	$N_{ch}/L_{ch}/\mu m^{-1}$
T80	80	3	26.7
T120	120	4.5	26.7
T800	800	3	266.7
T240	240	9	26.7
T200	200	7.5	26.7
T160	160	6	26.7

De posse dos protótipos limpos e das soluções preparadas, os filmes de P3HT, PEDOT:PSS e PS foram depositados por meio de spin coater seguindo a mesma programação para todos: (1° – 60 s / 500 rpm; 2° – 250 s / 2000 rpm; 3° – 20 s / 7000 rpm) [64]. Não foram feitas otimizações para esta programação. Posteriormente fez-se um tratamento térmico nos dispositivos contendo P3HT: 100 °C por 10min em chapa aquecida, resultando em espessura média de 60nm medido em perfilometro.

Spin coating é talvez a técnica de deposição de filmes poliméricos mais utilizada em pesquisa por ser de baixo custo e permitir a produção de filmes homogêneos sobre grandes superfícies com controle perfeito sobre a espessura. A deposição da solução é realizada sobre a amostra rotacionando, onde os principais parâmetros são a frequência de rotação e o tempo de processamento. Outra técnica de deposição por fase aquosa é o drop-casting que consiste no gotejamento da solução em um substrato imóvel. Como permite

maior tempo pra secagem do material, há mais tempo para se organizar e atingir maior cristalinidade. Em contrapartida, não permite um elevado controle sobre homogeneidade e o espessura da camada (geralmente, $> 1 \mu\text{m}$) [35].

Montagem dos dispositivos – Protótipo II

Em decorrência dos problemas encontrados no protótipo I, novos protótipos de teste foram adquiridos também na forma de eletrodos de IDEs litografados, chamados **Protótipo II** (Figura 3.6). Estes foram fabricados pela Instituto Fraunhofer IPMS da Alemanha, o qual fornece também o sistema de medidas. A camada de dióxido de silício dos protótipos II é mais espessa, na ordem de 200 nm, corrigindo o erro do protótipo I. Cada substrato contem 16 campos de teste com diferentes comprimentos de canal L (distâncias entre os pares de IDE) e mesma espessura W (Tabela 3.3).

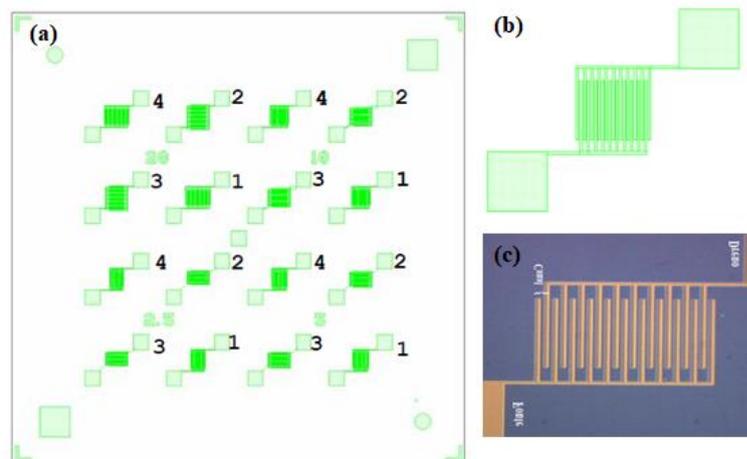


Figura 3.6: Layout de um chip com 16 (a) Layout de um único transistor (b) Imagem microscópica de um transistor (c)

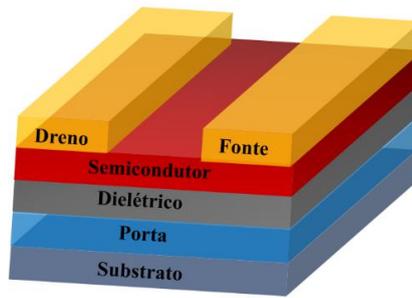
Tabela 3.3: Características dos transistores de teste utilizados. A largura efetiva W_{eff} é a largura de um dedo interdigitado multiplicado pelo numero de dedos.

Comprimento (L) (μm)	Espessura (W_{eff}) (mm)
2.5	10
5	10
10	10
20	10
Espessura do óxido	
230 (nm)	
Transistor por chip	
16	

Sobre dos protótipos limpos depositou-se as soluções de P3HT e Corantes por meio de *spin coater* seguindo a mesma programação para todos: (1° – 60 s / 500 rpm; 2° – 250 s / 2000 rpm; 3° – 20 s / 7000 rpm). Posteriormente fez-se um tratamento térmico de 100 °C nos filmes, por 10min em chapa aquecida, resultando em espessura média de 60nm. Empregou-se ainda a deposição por *drop casting* para soluções de corantes, no intuito de se aumentar a espessura da camada ativa e observar um melhoramento nas características elétricas, como correntes mais elevadas. A espessura dos filmes obtidos por drop casting ficou em torno de 600nm.

3.3.2. Arquitetura Bottom-gate / Top-contact (BG /TC)

Embora a arquitetura BG/BC seja importante para analisar propriedades elétricas de novos materiais, ainda possui algumas desvantagens como elevadas resistências de contato entre semicondutor-metal e semicondutor-dielétrico, por exemplo. Ao passo que, a fabricação dos dispositivos BG/TC (Figura 3.7) reduz tais resistências com a deposição do contato metálico sobre o semicondutor, tornando-os mais eficientes. Além disso, dispositivos montados dessa maneira permitem a utilização de outras camadas orgânicas como substratos, porta e dielétrico.



(a)

Figura 3.7: Estrutura do OFET *Bottom-gate / Top-contacts*

Nesses transistores, o contato de porta é situado na parte inferior do dispositivo com a deposição em seguida do dielétrico, semicondutor e por fim dos eletrodos dreno e fonte. O material utilizado como eletrodo porta, dreno e fonte foi o ouro, enquanto que o material isolante foi o PMMA.

No intuito de obter dispositivos mais otimizados e mais orgânicos, foram fabricados os protótipos III, no Laboratório do grupo de polímeros, localizado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo – USP.

Preparação e limpeza de substratos

Antes da montagem propriamente dita dos OFETs, os substratos de vidro passaram por um processo de limpeza com os seguintes passos: lavagem com detergente de forma mecânica e em seguida banho ultrassônico com detergente Merck Extran® à temperatura de 65 °C por 15 min. Posteriormente as lâminas foram enxaguadas em água Milli-Q e em seguida limpos com acetona e álcool isopropílico, ambos colocados no banho ultrassônico com mesma temperatura e tempo do processo inicial. As lâminas apresentam dimensão 15x20 mm.

Preparação das soluções

Todas as soluções foram preparadas em Glovebox, com spin-coater integrado (Figura 3.8), o que permitiu a deposição dos filmes poliméricos dos dispositivos em ambiente inerte. Um desafio encontrado na fabricação de estruturas Top-gate baseado em deposição via solução de materiais é a compatibilidade de solventes. Transistores usando P3HT e PMMA merecem atenção pois a maioria dos solventes que dissolve um também

dissolve o outro. Dentre todos os solventes para PMMA, apenas alguns permitem sua disposição em contato com o rr-P3HT sem dano ao semiconductor, como o metil-etil-cenota (MEK), metanol, acetato de etila e acetato de butila [73].

O dielétrico foi preparado dissolvendo-se PMMA em acetato de butila (30 mg/mL). As soluções de corantes foram dissolvidas em metanol (10 mg/mL) e agitadas por 12 horas a 60 °C. O mesmo processo foi feito com o P3HT para comparação.



Figura 3.8: Sistema Glovebox com spin coater integrado

Montagem dos dispositivos – Protótipo III

Os eletrodos de porta, dreno e fonte foram deposição via evaporação térmica de ouro utilizando duas máscaras: a primeira para deposição do eletrodo porta (Figura 3.9(a)) e a segunda máscara para deposição dos eletrodos dreno e fonte (Figura 3.9(b)). Esse conjunto de máscaras permite fabricar 9 transistores com diferentes comprimentos do canal e uma razão $W/L=13$ (Tabela 3.4).

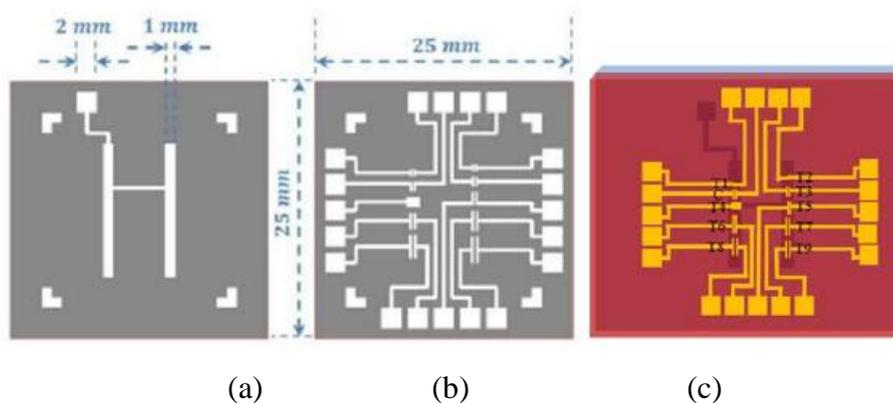


Figura 3.9: Máscara usada para deposição da porta (a) Máscara para deposição dos eletrodos dreno e fonte (b) Transistor com todas as camadas (c)

Tabela 3.4 - Dimensões dos OFETs

OFET	w (mm)	L (μm)
T1	1	50
T2	1	50
T3	1	50
T4	2	100
T5	2	100
T6	3	150
T7	3	150
T8	4	200
T9	4	200

A fabricação iniciou-se com a evaporação térmica do eletrodo da porta (espessura ~ 30 nm) a uma taxa de 1 Å/s usando a máscara (Figura 3.9(a)). Em seguida, a solução de PMMA foi depositada por spin coating (60 s – 600 rpm). Sobre essa camada o filme de P3HT e corantes foram adicionados também por spin coating com velocidade gradualmente acelerada (1° – 60 s / 500 rpm; 2° – 250 s / 2000 rpm; 3° – 20 s / 7000 rpm)[64], em seguida foi realizado um tratamento térmico a 120 °C por 15 min., resultando em uma espessura de ~40 nm. Os eletrodos fonte e dreno foram depositados por evaporação térmica (espessura ~ 60 nm) a uma taxa de 0,5 Å/s. A Tabela 3.5, mostra um resumo das especificações dos OFETs fabricados.

Tabela 3.5: Especificação sobre materiais e técnicas utilizadas na fabricação do protótipo III

Componente	Material	Concentração	Espessura	Deposição
<i>Substrato</i>	Vidro	-	-	-
<i>Porta</i>	Ouro	-	60nm	Evaporação
<i>Dielétrico</i>	PMMA	30mg/ml	600nm	Spin coating
<i>Semicondutor</i>	P3HT/Corante	10mg/ml	40nm	Spin coating
<i>Fonte/Dreno</i>	Ouro	-	60nm	Evaporação

3.4. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

3.4.1. Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)

A espectrofotometria na região do Uv-Vis baseia-se na interação da radiação ultravioleta - visível com a matéria. A maneira como a energia é absorvida depende da estrutura eletrônica da molécula, logo mostra-se uma maneira eficiente para caracterizar diversas propriedades dos materiais [117].

No processo de absorção o feixe de luz atravessa a amostra, se a energia eletromagnética da luz é absorvida, a molécula é dita estar excitada ou em um estado excitado [118]. Uma molécula ou parte de uma molécula que pode ser excitada pela absorção é chamada de cromóforo [119]. A diferença entre a intensidade de radiação incidente I_0 e a transmitida I , resulta na quantidade de luz absorvida. A absorbância é dada pelo logaritmo inverso da transmitância:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.1)$$

As medidas de absorção óptica permitem a aferição do gap óptico dos corantes, determinando-se o comprimento de onda da absorção fundamental (“edge”), no ponto de inflexão da curva de absorbância [117]. Além de servir de base para simulações computacionais, descritas a seguir.

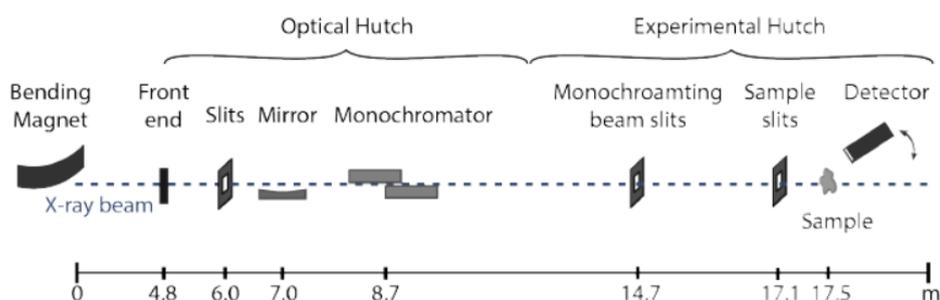
O equipamento utilizado para medir os espectros de Uv-Vis foi o espectrofotômetro Evolution 300 da Thermo Scientific, com cubetas e substratos de quartzo.

3.4.2. Difração de Raio-X

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS) em Campinas, São Paulo (Figura 3.10 (a)). A linha de luz usada (XRD2) é dedicada à difração de raios X no regime de raios X duros (3 a 17 keV). Um esquema da configuração da linha de luz é mostrado na Figura 3.10 (b).



(a)



(b)

Figura 3.10: Visão superior do Síncrotron (a) Esquemático da linha de luz do XRD2 (b)

O comprimento total da linha de luz do magneto de flexão até a amostra é de 17,5 m. O feixe de raios X entra primeiro na gaiola óptica, onde passa por fendas, é colimado por um espelho de focagem vertical revestido a ródio e então monocromada por um monocromador de cristal duplo de silício.

A amostra é colocada em um suporte de cobre com um orifício, pois todas as medições são realizadas no modo de transmissão e fica posicionada em um goniômetro que permite um ajuste cuidadoso (ver Figura 3.11 (b)). O sinal é detectado por um detector Mythen 1k linear da Dectris a uma distância de 91,6 cm da amostra, como mostra a Figura 3.11 (a). Quando o feixe atinge a amostra, o sinal disperso é gravado pelo detector de varredura de um intervalo angular de 3° a 30° em etapas de $0,25^\circ$. A energia do feixe é de 8,00 keV, o que corresponde a um comprimento de onda de $1,55 \text{ \AA}$.

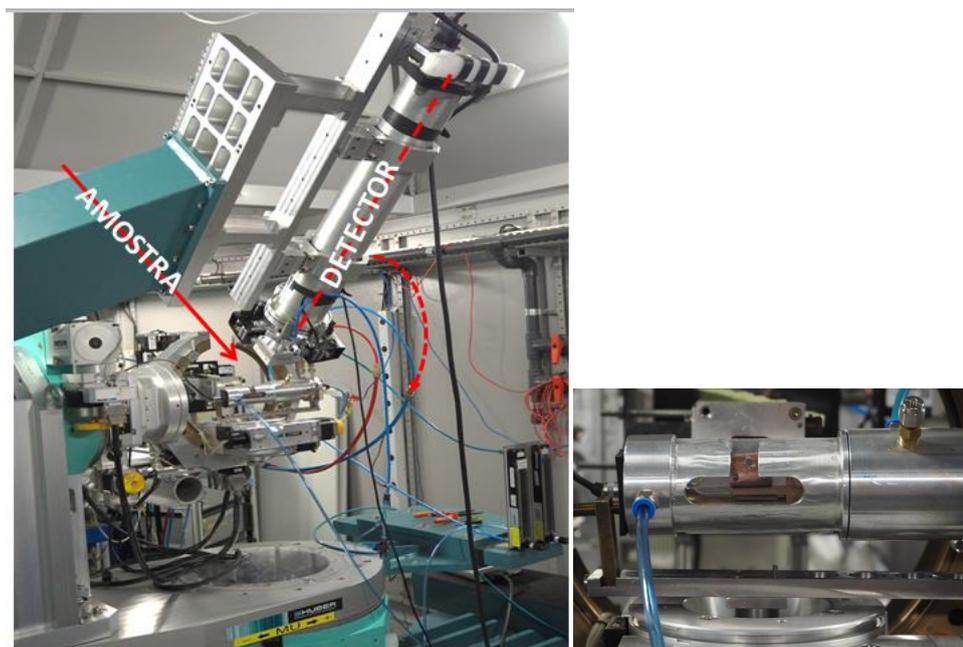


Figura 3.11: Posicionamento da amostra com relação ao detector (a) Suporte de cobre para deposição das amostras (b)

Foram analisadas amostras dos corantes em pó, diretamente preenchido no orifício do suporte de cobre, que foi fechado em um lado com uma folha de alumínio de espessura $1,5 \mu\text{m}$. Um alto grau de ordem cristalina corresponde a uma pequena quantidade de armadilhas locais onde os transportadoras de carga se recombinam e, portanto, favoráveis a utilização em dispositivos orgânicos [120].

CrystalDiffract: padrão de difração

O padrão de difração dos corantes foi simulado pelo software CrystalDiffract, enquanto que o refinamento foi realizado com software Topas usando o método de Pawley [121]. Como ponto de partida para o refinamento, foram utilizadas as estruturas cristalinas encontradas por [122] (Curcumina), [123] (bixina) e [124,125] (índigo).

3.4.3. Fotocorrente

Para analisar o efeito de fotocorrente nas amostras de corantes e do P3HT, foi utilizado o simulador solar Sol1A Class ABB 94041A da marca Oriel (Figura 3.12), na condição padrão com intensidade da luz igual a um sol e massa de ar de AM1.5, o que equivale a uma potência de $100\text{mW}/\text{cm}^2$ [126]. Os filmes foram depositados por spin coater sobre os substratos do protótipo I e as medidas elétricas foram realizadas utilizando os equipamentos Keysight B2901A e Keithley 2400 da Figura 3.13.

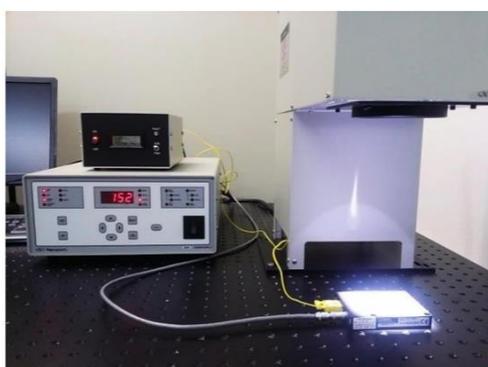


Figura 3.12 – Simulador solar Sol1A Class ABB 94041A Oriel

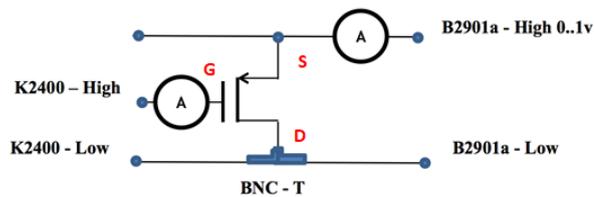
3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS OFETS

3.5.1. Considerações gerais

Para a obtenção das características elétricas dos OFETs foi montado um sistema de medição com duas fontes da marca Keysight modelo B2901A (Fonte 1) e Keithley modelo 2400 (Fonte 2) conectadas à um suporte de medidas (Figura 3.13). A fonte 1 é usada para aplicar a tensão no eletrodo fonte e dreno (V_{DS}) e medir a corrente entre eles (I_D). A fonte 2 é utilizada para aplicar um potencial na porta (V_G). Além disso, foram inseridos acopladores tri-axiais ao equipamento de maneira a reduzir os ruídos e interferências da rede.



(a)



(b)

Figura 3.13: Sistema de medição com duas fontes da marca Keysight modelo B2901A (Fonte 1) e Keithley modelo 2400 (Fonte 2) (a) Circuito elétrico utilizado para conexão dos transistores (b).

3.5.2. Caracterização elétrica protótipo I

O sistema de medidas para analisar os protótipos I foi projetado e construído no próprio Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados[163] (Figura 3.14). A amostra ao ser posicionada entre os contatos de medidas permanece imóvel. Os cabos coaxiais se conectam aos contatos metálicos do transistor. Uma vez que, o contato de dreno é comum a todos, denominado de C3 (Pode ser observado na Figura 3.14 como o maior contato), o mesmo pode permanecer fixo com alternância apenas dos cabos referentes ao outros contatos (T200 ou T240, etc..).

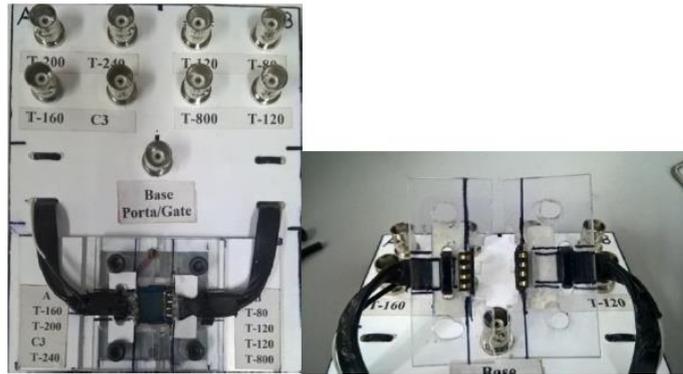


Figura 3.14: Suporte para medidas dos protótipos I

3.5.3. Caracterização elétrica protótipo II

Para a obtenção das curvas de saída e de transferência dos OFETs utilizou-se as fontes da (Figura 3.13) com mesmas funções, porém foi desenvolvido um software por um aluno do LDCI, sob a plataforma *Phyton*, que permitiu otimização na aplicação dos dados. A aquisição do software permitiu um grande avanço na análise dos resultados visto que, foi possível variar os potenciais V_{DS} e V_G e outros parâmetros de entrada, automaticamente. Com relação à extração de dados, além das correntes I_{DS} obtidas em função V_{DS} e V_G , as correntes I_G também foram coletadas. A interface entre o computador e os equipamentos de medidas é feita pelo conector Keysight 82357B USB / GPIB (Figura 3.15)



Figura 3.15: conector Keysight 82357B USB / GPIB

No tocante ao sistema de medidas, este apresenta diferenças com relação àquele para análise do Protótipo I, como observado na Figura 3.16. Os contatos metálicos são

independentes para cada um dos 16 campos de teste e o botão preto promove o movimento vertical de duas probes de ouro. De maneira que, para cada nova medida desloca-se o substrato e baixa-se as probes para aplicação da tensão. Os cabos coaxiais permanecem fixos.

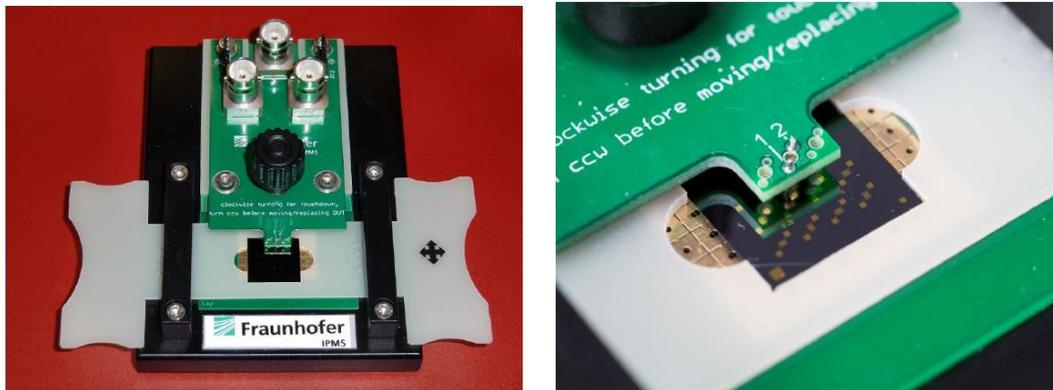


Figura 3.16: Sistema de medidas (a) Posicionamento do Chip para análise

Ambos sistemas de medidas apresentam as vantagens de controle da pressão mecânica sobre os substratos, padronização na medida de diferentes campos, facilidade na manipulação, possibilidade de análise simplificada de materiais orgânicos.

3.4.5. Caracterização elétrica protótipo III

Para medir os OFETs III foi utilizado um suporte fabricado especialmente para acomodar os dispositivos (Figura 3.17). Após a acomodação do dispositivo no local reservado as astes de cada lado são baixadas e fixadas com parafusos.



Figura 3.17: Suporte de medidas para análise do protótipo III

3.6. EXPERIMENTOS REALIZADOS NA UNIVERSIDADE NTNU

3.6.1. Espectroscopia fotoeletrônica (PES - Photoelectron Spectroscopy)

A Espectroscopia de Fotoelétrons é um método que utiliza a excitação com fótons energéticos para analisar a energia dos elétrons emitidos e dessa forma estudar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. O processo é comumente descrito usando o chamado modelo de três etapas (Figura 3.18).

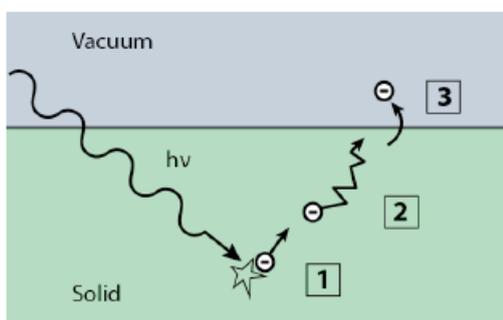


Figura 3.18: Esquemático da fotoemissão em três etapas: (1) fotoexcitação de um elétron, (2) transporte do elétron para a superfície, (3) penetração através da superfície

No primeiro passo, um elétron é excitado no sólido pela absorção de um fóton. Em seguida, o fotoelétron viaja através do sólido em direção à superfície. Por fim, o elétron é emitido para o vácuo, onde é detectado.

Diferentes energias de fótons são usadas para sondar as partes do espectro. PES é geralmente dividido em Espectroscopia de Fotoelétrons Ultravioleta (UPS) operando no regime ultravioleta de 5 a 100 eV e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) operando em regime de raios-X > 100 eV. O XPS permite a investigação de níveis básicos, que podem ser utilizado para análise química das amostras, enquanto que o UPS fornece maior precisão para estudar a banda de valência.

A espectroscopia de fotoemissão fornece uma ferramenta eficaz para sondar os estados ocupados de um material. Porém, é possível também sondar os estados desocupados utilizando a Espectroscopia de Fotoemissão Inversa (IPES). Nesse caso, a amostra não é irradiada por fótons, mas por elétrons monocromáticos, que se acoplam aos estados desocupados acima do nível de Fermi. Ao relaxarem para diminuir os níveis de

energia desocupados, emitem fótons, cuja energia pode ser usada para determinar a energia de ligação do estado final.

A combinação de medidas de fotoemissão e fotoemissão inversa permite um estudo completo da estrutura eletrônica de uma amostra, visto que, fornece tanto a banda de valência quanto a banda de condução sendo possível determinar o band gap de um material.

3.7. SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

3.7.1. Sentaurus TCAD

Com auxílio do software comercial Sentaurus TCAD [127], realizou-se simulações com base na resolução das equações de Poisson e de continuidade para elétrons e lacunas, com o intuito de estimar a mobilidade, μ , do P3HT e a densidade de dopagem não intencional, N_A , a partir de resultados experimentais de amostras MSM verticais.

As simulações realizadas pelo TCAD quantificam o esperado movimento de difusão-deriva dos portadores de carga de baixa mobilidade em semicondutores quase intrínsecos com contatos de barreira Schottky não ideais. O modelo criado para a realização das simulações consiste em uma estrutura 2D (Pseudo) metal-semicondutor-metal (MSM), cuja área de contato é de $A = 0.5 \text{ cm}^2$. Os parâmetros utilizados e as condições de contorno estão nas Tabelas 3.6 e 3.7, respectivamente. As densidades de corrente em uma posição x são dadas como correntes de difusão-deriva e expressas como gradientes de potencial quasi-Fermi para elétrons e lacunas, $\phi_n(x)$ e $\phi_p(x)$, respectivamente. Uma vez que, a densidade de portadores de cargas e os campos elétricos são baixos, assume-se um valor constante para a mobilidade. Densidades de elétrons livres e lacunas seguem a partir das estatísticas de Fermi determinados por $E_{F,n} = -q\phi_n$ e $E_{F,p} = -q\phi_p$.

Tabela 3.6: Parâmetros dos materiais usados nas simulações TCAD. Os valores em [colchetes] podem ser modificados para ilustrar fenômenos principais ou para adaptar as medições.

Parâmetros	OSC
Permitividade, ϵ_r	3
Afinidade eletrônica (LUMO), χ_0	-2.9eV
Band gap, E_g	2.1eV
DOS Banda de valência, N_V	$2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$
Mobilidade, μ (300K)	$[6.2 \times 10^{-3} \text{cm}^{-3}/\text{Vs}]$
Dopagem de aceitadores, N_A	$[0 \text{cm}^{-3}]$

Tabela 3.7: Condições de contorno aplicadas a portadores de corrente em contatos Schottky.

Parâmetros	M1	M2
Função trabalho, Φ	-[4.7eV]	-[3.42eV]

Duas diferentes distribuições de cargas entram como cargas espaciais na equação de Poisson: (i) cargas móveis, ou seja, principalmente lacunas $p(x)$ devido às condições de contorno do contato de injeção e (ii) aceitadores. Para estimar N_V iniciou-se com uma solução de 10 mg cm^{-3} de P3HT. Assumindo-se polímeros com uma média do peso molecular de 30.000 monômeros, 10 unidades de conjugação (conjugation units (CU)) por polímero e um volume de encolhimento de 99% durante a evaporação do solvente, densidade de CUs de $N_V = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Receptores, como o oxigênio, são sempre completamente ionizados, portanto, são tratados como cargas negativas fixas e a densidade de carga decorrente deles não depende dos potenciais quasi-Fermi ao contrário das cargas móveis e armadilhadas. A exposição ao ar pode resultar em uma camada de óxido natural do metal na interface exposta, a qual tem sido interpretada como dopagem interfacial do tipo p [128].

3.7.2. Teoria da densidade funcional (DFT)

Além de medir o gap óptico e eletrônico, também foi calculado o gap óptico dos corantes para uma única molécula no vácuo. Para tanto, inicialmente a geometria molecular foi otimizada através da teoria do funcional de densidade (DFT) empregando um funcional

B3LYP com um conjunto de base 6-311 + G (d, p). Embora a DFT seja uma teoria do estado fundamental, relatou-se também como referência as diferenças de energia encontradas entre o orbital molecular mais ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO). No entanto, o gap HOMO-LUMO não serve como uma estimativa do gap fundamental, que é substancialmente subestimado pelo DFT [101]. Congelando a geometria otimizada, a resposta da densidade de carga a um fraco potencial externo periódico no tempo é calculada via DFT dependente do tempo (TD). Cinquenta entradas foram consideradas na matriz de acoplamento entre os estados ocupado e desocupado e o gap óptico determinado como o menor valor próprio permitido pelo dipolo. Para os cálculos TD-DFT, o funcional CAMB3LYP de correlação de troca híbrido foi usado.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

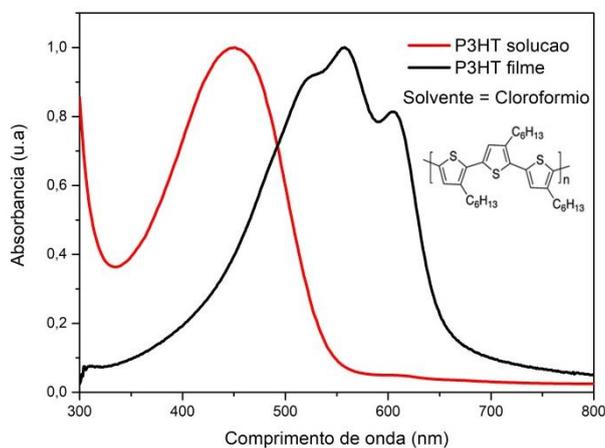
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas caracterizações dos filmes e dispositivos fabricados. Cada seção será dedicada para expor diferentes aspectos da estrutura morfológica e eletrônica dos materiais investigados e as propriedades elétricas resultantes.

4.1. ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS CORANTES

4.1.1. Gap óptico

A espectrofotometria na região do Uv-Vis foi realizada para corantes e P3HT em filme e solução, como mostrado nas Figura 4.1 (a)-(e). Os gráficos foram normalizados visto que a espessura dos filmes não é importante nessa análise. A partir dos espectros de absorção obtidos, foram calculadas estimativas para o gap óptico dos corantes em filme e em solução (ver Tabela 4.1). O máximo comprimento de onda absorvido pelas moléculas foi determinado colocando um ajuste linear na borda de absorção e localizando a interseção com o eixo x.



(a)

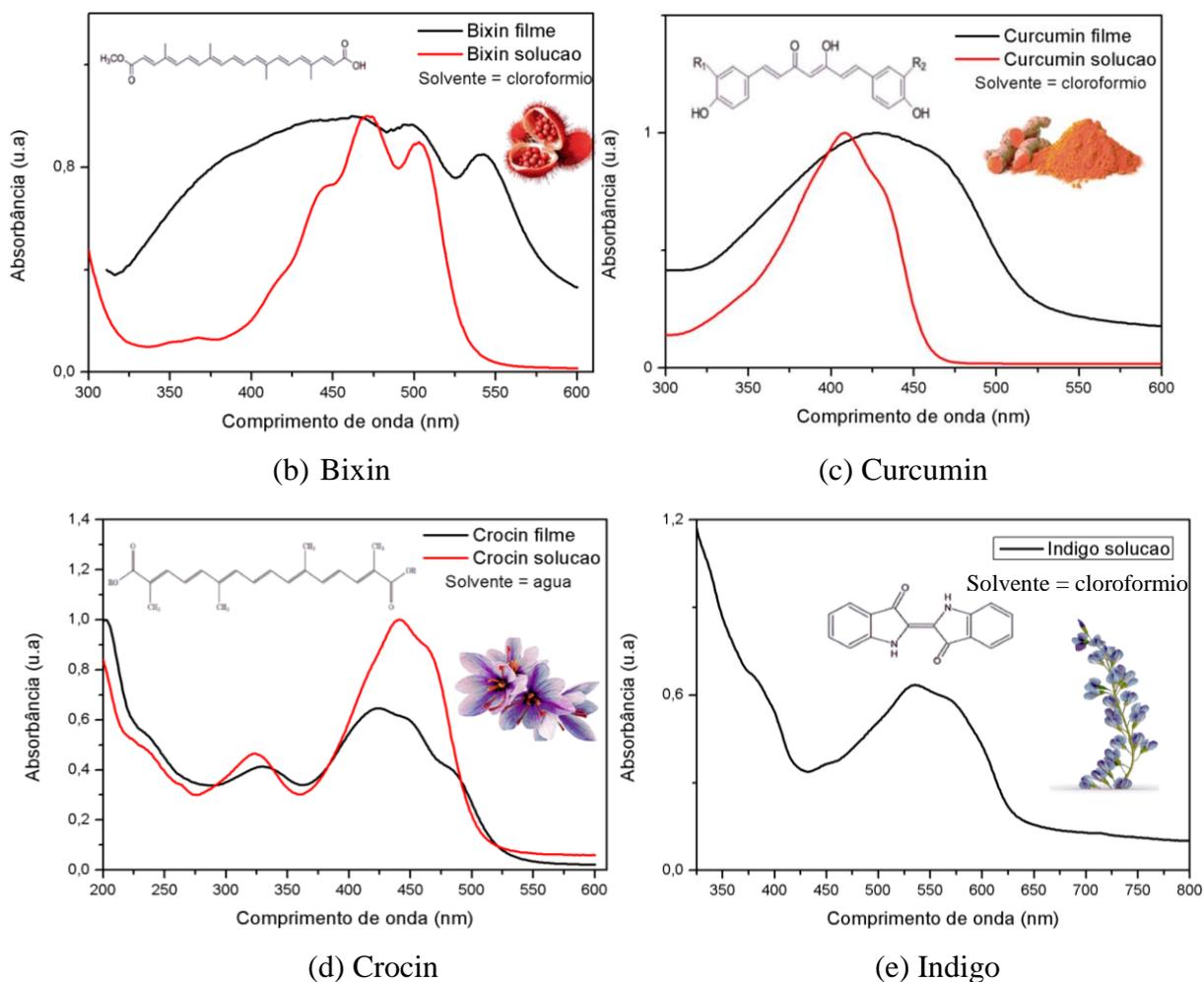


Figura 4.1: Espectros normalizados de Uv-Vis em filme e solução: P3HT (a) Bixin (b) Curcumin (c) Crocin (d) Indigo (e).

Tabela 4.1: Valores de gaps ópticos dos materiais em solução e em filme e comprimentos de onda onde ocorre maior absorção do espectro.

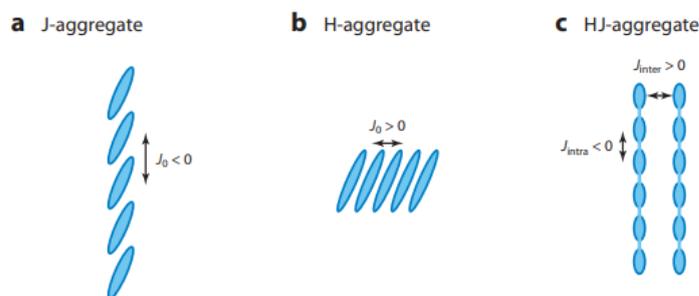
Material	Gap óptico		$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	
	Filme	Solução	Filme	Solução
P3HT	1.8	2.2	555	450
Bixin	2.1	2.3	470	500
Crocin	2.2	2.3	440	425
Curcumin	2.3	2.6	410	440
Indigo	-	1.9	-	540

Todos os espectros evidenciam a transição eletrônica $\pi\text{-}\pi^*$ caracterizada pelos picos de máxima absorção nos comprimentos de onda λ_{max} . Como observado na Tabela 4.1, os gaps dos filmes são menores que os das soluções devido à proximidade entre as cadeias, necessitando, assim, de menos energia para excitação molecular. Enquanto que em solução a dinâmica das partículas geram agregados dispersos no volume excitados por comprimentos de onda de maior energia. A interação do solvente com o material também pode gerar deslocamento entre os espectros de filme e solução, como observado para P3HT, bixin, curcumin e índigo que possuem o clorofórmio como solvente. Ao passo que para o crocin não houve deslocamento visto que seu solvente é água.

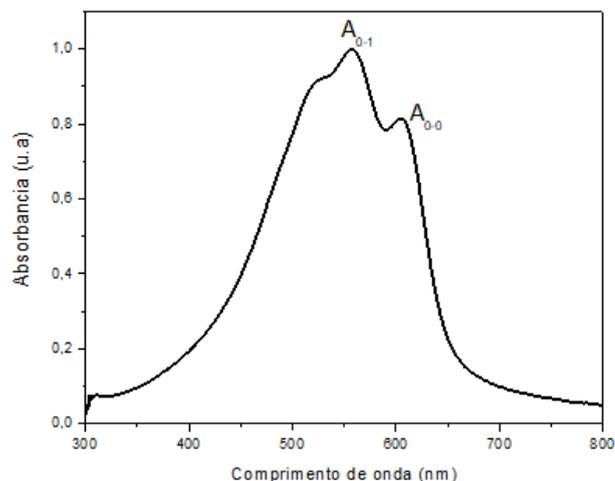
4.1.2. Estudo sobre estrutura eletrônica do P3HT

No intuito de se analisar a correlação entre a dinâmica agregação das moléculas e as propriedades eletrônicas de um polímero semiconductor, realizou-se um estudo acerca da estrutura eletrônica do P3HT, publicado na revista Synthetic metal [158]. As principais teorias que embasam esse estudo é a HJ agregados [160], no qual as moléculas podem se acoplar na forma de H ou J agregados dependendo de fatores como comprimento de conjugação (Figura 4.2 (a)), e a teoria de Markus [161] que correlaciona a teoria de agregados ao transporte intercadeia.

A partir das progressões vibronicas observáveis nos espectros de Uv-Vis (Figura 4.2 (b)), os modelos teóricos associam os picos de absorção $A_{00}\text{-}A_{01}$ a acoplamento intercadeia.



(a)



(b)

Figura 4.2: Orientações moleculares dos agregados J e H. O acoplamento Coulombiano entre as cadeias vizinhas, J_0 , é negativo para orientações cabeça-calda, com agregados do tipo J, e positivo para cabeça-cabeça em agregados do tipo H vizinho mais próximo o acoplamento J_0 é determinado pelo Coulombic através do espaço [160](a) Progressões vibronicas A00-A01 no espectro de Uv-Vis do P3HT (b)

Com base nos resultados, verificou-se que P3HT se comporta como H agregado fracamente acoplado. Sabendo-se que um modo de alongamento C=C causa uma progressão vibrônica de picos de absorção visíveis no espectro UV-vis, no modelo HJ agregados a interação coulumbiana entre cromóforos cofaciais possui um limite máximo de acoplamento indicado pela proporção de 0-0 a 0-1 dos primeiros dois picos. Nessa situação, uma baixa correlação entre A_{0-0}/A_{0-1} indica fraco acoplamento na direção do π -stacking, o comprimento de conjugação do polímero é longo e, portanto, possui boa mobilidade intracadeia [129].

Aplicando-se essa teoria aos espectros dos corantes, pode-se observar a progressão da absorção π - π^* devido ao modo de alongamento da ligação C=C em todos eles, bem como os picos A_{00} e A_{01} cujas estimativas das razões encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores estimados da correlação A_{0-0}/A_{0-1} para os espectros de Uv-Vis do P3HT e corantes

Material	A_{00}/A_{01}
P3HT	0.89
Bixin	0.88
Crocin	0.86
Curcumin	0.78
Indigo	0.74

A razão A_{0-0}/A_{0-1} observada no espectro do bixin assemelha-se ao P3HT o que indica acoplamento mais fraco se comparado aos demais corantes. Porém, no caso do polímero, esse efeito se deve à elevada conjugação das suas cadeias que promove um limite para o acoplamento, havendo transporte tanto entre cadeias quanto ao longo da conjugação. Ao passo que, os corantes não possuem longas cadeias, logo a mobilidade intracadeia não tem contribuição considerável e o perfil do espectro indica menor agregação das moléculas em solução [130]. Sendo assim, os corantes curcumin [131], crocin [132] e índigo devem possuir maior mobilidade intercadeia visto que apresentam menor razão A_{0-0}/A_{0-1} , logo, acoplamento na direção do π -stacking mais forte.

4.1.3. Band gap

O intervalo de banda eletrônico também foi medido usando UPS e IPES. Os espectros de UPS e IPES para cada corante são exibidos juntos na Figura 4.3. Para determinar as bordas da banda de valência (IP) e condução (EA), foram aplicados ajustes lineares aos dados do UPS e do IPES, respectivamente, e sua interseção com o eixo x registrado. Os pontos de intersecção da linha com o eixo x representam a valência e a banda de condução. O bandgap foi então determinado como a diferença de energia entre essas bandas, listados na Tabela 4.3.

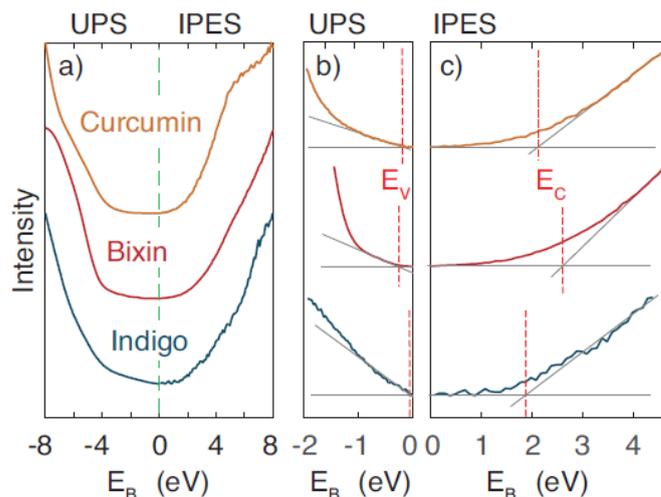


Figura 4.3: Espectros de UPS e IPES combinados de Curcumin, Bixin e Indigo, incluindo os fits lineares aplicados para obter as bordas, da banda de valência (E_v) e condução (E_c).

Como discutido na seção 2.1, o potencial de ionização (PI) de um orbital é definido como a energia necessária para remover o elétron de um orbital para o “infinito”, enquanto que a afinidade eletrônica (EA) de um orbital é a energia liberada quando um orbital recebe um elétron do “infinito” [5]. De maneira que, os níveis de HOMO e LUMO normalmente são aproximados por PI e EA, respectivamente, os quais envolvem transferência de elétrons entre um orbital molecular e o infinito.

4.1.4. Teoria de densidade funcional (DFT)

Por meio da DFT foram calculados os valores para E_{HOMO} e E_{LUMO} dos corantes e pela diferença entre estes o gap HOMO_LUMO. A DFT dependente do tempo (TD-DFT) também foi utilizada para obtenção dos intervalos ópticos, cujos valores estão na Tabela 4.3. A Figura 4.4 exibe o diagrama de bandas dos corantes, para os valores de energias simulados, comparando-os com o Ouro. Além disso, nos filmes, o acoplamento intermolecular pode levar a uma diminuição adicional do gap. Considerado esses efeitos, os intervalos ópticos foram calculados através de DFT dependente do tempo (TD-DFT)

Tabela 4.3: Comparativo entre os valores de bandgap dos corantes, extraídos pelos métodos de Uv-Vis, UPS/IPES e DFT.

	Experimental			Calculado		
	E_g óptico [eV]		E_g eletrônico [eV] UPS/IPES	E_g óptico [eV] (molécula isolada)	E_g [eV] (HOMO-LUMO)	E_g [eV] (HOMO-LUMO) Literatura
	Filme (Spin coater)	Filme (Evaporado)				
Curcumin	2.3	2.3	2.3	3.1	3.6	3.6 ^[133]
Bixin	2.1	2.5	2.8	2.6	2.2	2.4 ^[134]
Indigo	-	1.7	1.9	1.8	2.1	2.5 ^[135,136]
Crocin	2.4	-	-	-	2.7	2.4 ^[137]
Catechin	4.1	-	-	-	-	5.3 ^[138]
Quercitron	-	-	-	-	-	4.0 ^[139]

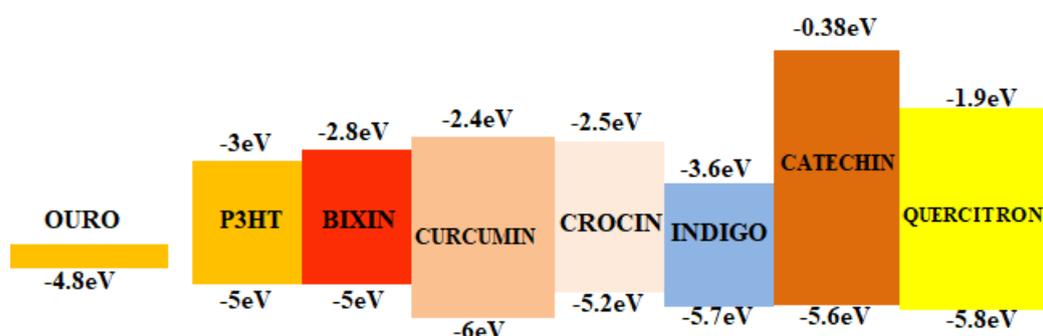


Figura 4.4: Diagrama de bandas dos corantes com valores obtidos por DFT.

No caso do curcumin, o gap óptico calculado da molécula isolada superestima os valores extraídos do UV-vis tanto para amostras evaporadas (em 30%) quanto para os corantes em solução (em 17%). Alguns fatores podem justificar tal resultado, como por exemplo o fato de a curcumina existir em diferentes formas tautométricas. Estudos anteriores [140] relataram que o gap calculado é significativamente diferente para as formas enol e ceto. Essa discrepância pode ser uma indicação de que os cálculos de uma única molécula não descrevem adequadamente o caso experimental. Em outras palavras, a ordem de longo alcance presente nos filmes experimentais causa um desvio significativo do caso de uma única molécula.

Para o índigo, o gap óptico calculado da molécula isolada concorda bem com o valor empírico extraído do UV-vis para a amostra evaporada (apenas 6% superestimada). Isso aponta para fracas interações das moléculas no filme. O resultado está em concordância com outros trabalhos da literatura [135,136].

Os valores de DFT são sempre maiores que os obtidos a partir das medidas Uv-Vis,

em razão do cálculo considerar moléculas isoladas no estado estacionário. Ao passo que, a TD-DFT considera que a fotoexcitação de uma única molécula leva à formação de um éxciton, no qual a força atrativa entre os dois diminui a energia necessária para a fotoexcitação. Considera ainda que nos filmes, o acoplamento intermoelcular pode levar a uma diminuição adicional do gap, de maneira que seus valores estão mais próximos dos valores medidos.

A partir da comparação do gap óptico extraído do UV-vis e do gap extraído do UPS / IPES para amostras evaporadas, tem-se uma estimativa da energia de ligação do éxciton. A diferença é de 0 eV e 0,2 eV para curcumina e índigo, respectivamente. O fraco acoplamento do par elétron-buraco na curcumina é interessante, pois deve facilitar a separação de carga em dispositivos fotovoltaicos. Tanto para índigo quanto para curcumina, as medidas realizadas em amostras evaporadas mostraram-se confiáveis. Porém, na bixina a evaporação térmica parece ter degradado significativamente a molécula, pois o intervalo de banda mostrou-se muito alto. Assim, o valor empírico mais confiável para a bixina é o gap óptico de 2,33 eV medido em solução.

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de difração XDR dos corantes em pó, são exibidos na Figura 4.5, representados pelas curvas sobrepostas (coloridas), enquanto que aquelas logo abaixo (em preto) é o padrão simulado resultante do refinamento da célula unitária.

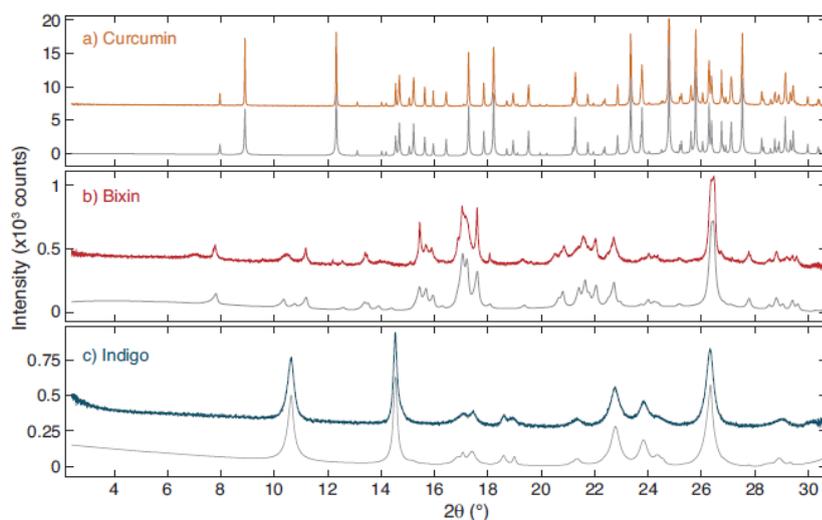


Figura 4.5: Padrões de XRD medidos de Curcumin, Bixin e Indigo juntamente com os simulados obtidos pelo refinamento de Pawley das células unitárias.

Os principais picos observados correspondem ao plano de reflexão correspondente. Comparando-se os padrões medidos e simulados de todas as amostras, fica evidente que tanto as posições dos picos quanto a intensidade dos mesmos estão bem correlacionados, evidenciando a precisão da análise teórica. Para o Curcumin, verificou-se uma cristalinidade significativamente maior que os outros dois corantes. No caso do Indigo, acredita-se que os polimorfos Indigo A e B (cujas células unitárias diferem apenas ligeiramente) estejam presentes na amostra [141], sendo a grande maioria Indigo B. Os parâmetros das células unitárias refinadas para todos os cristais estão listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede de Curcumin, Bixin e Indigo A e B obtidos a partir do refinamento de Pawley das células unitárias com base nos padrões de XDR medidos.

	Curcumin	Bixin	Indigo A	Indigo B
Grupo espacial	P2/n	P1	P2₁/c	P2₁/c
<i>a</i> [Å]	12.7434 (1)	11.479 (2)	9.387(5)	10.939 (2)
<i>b</i> [Å]	7.2207 (2)	12.000 (2)	5.682 (3)	5.853 (1)
<i>c</i> [Å]	20.056 (1)	8.916 (1)	11.898 (7)	12.300 (1)
<i>α</i> [°]	90	104.15 (2)	90	90
<i>β</i> [°]	94.991 (2)	93.37 (1)	117 (4)	130.20 (2)
<i>γ</i> [°]	90	91.27 (1)	90	90

Por meio dos parâmetros extraídos, verificou-se que Curcumin e Indigo (A e B) possuem estrutura cristalina monoclinica (Figura 4.6 (a)), enquanto que Bixin tem estrutura cristalina triclínica.

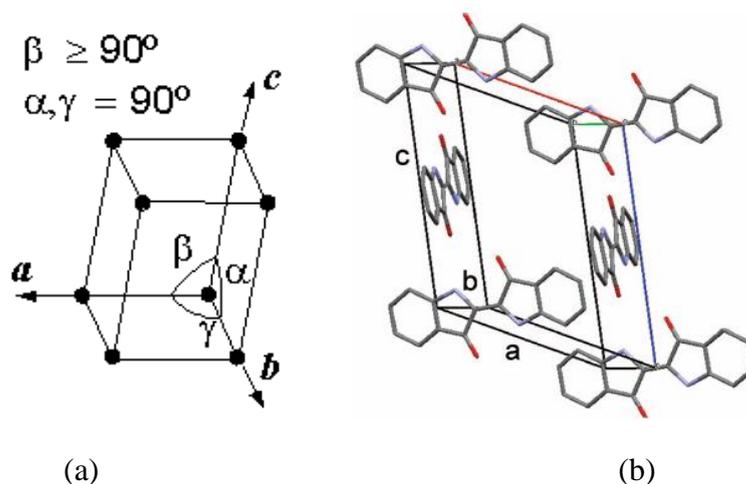


Figura 4.6: Estrutura cristalina monoclinica (a) Modelo da célula unitária do Indigo (b)[141].

O empacotamento das moléculas de Indigo pode ser descrito por um conjunto de moléculas empilhadas onde os planos aromáticos são paralelos entre si. Na Figura 4.6 (b), três pilhas são mostradas, com duas moléculas em cada pilha. As distâncias das ligações de hidrogênio intermoleculares (O...H-N) são significativamente menores (2.17 Å) que as intramoleculares (2.40 Å). A distância intercadeia obtida no experimento para o eixo b foi de 5,853 Å para o Indigo B. Se assumirmos uma rotação de 54 graus em relação ao mesmo: $5,853 \text{ \AA} * \cos(54) = 3,44 \text{ \AA}$, que corresponde a distância entre os planos aromáticos das moléculas empilhadas.

4.3. INJEÇÃO DE CARGAS

Por meio da estrutura de dispositivos MSM foi analisada a injeção de carga no P3HT com base na teoria SCLC. A estrutura consistia em um substrato de vidro recoberto com uma camada condutiva de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), seguido por um filme de PEDOT:PSS como artifício da engenharia de contatos para melhorar a injeção de carga, neste caso, uma camada de transporte de lacunas (HTL). Por fim, o contato de topo utilizado foi a prata.

Durante a análise experimental foi observado um fenômeno inesperado proveniente da camada do PEDOT:PSS: a segregação do PSS oriundo do filme de PEDOT:PSS promovendo efeitos atípicos no desempenho do dispositivo. A investigação desse efeito foi o foco do artigo publicado no Journal of Computational Electronics [159].

Dentre os resultados obtidos para os dispositivos analisados sob as mesmas condições de processamento, foram observados dois comportamentos distintos. A Figura 4.7 exibe as características $I \times V$ de duas medidas experimentais evidenciando esses perfis distintos e as simulações TCAD aplicadas a ambas. A amostra tipo A apresenta um perfil com baixa barreira à injeção em tensões abaixo de 1 V e limitada pelo semiconductor em tensões maiores que 1 V. Enquanto o tipo B é classificada como amostra de alta barreira à injeção e também limitada pelo semiconductor.

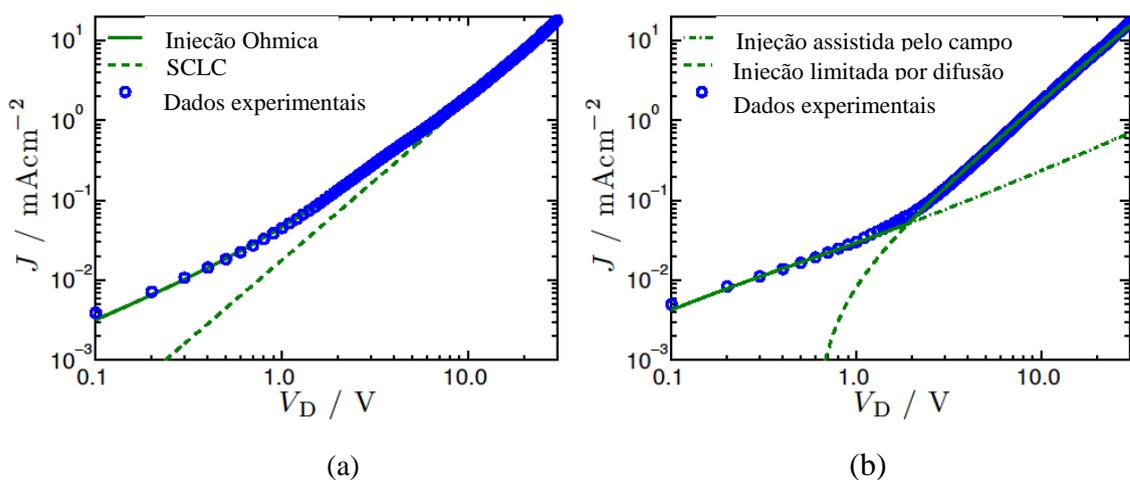


Figura 4.7: Características IV de resultados experimentais e simulados para duas amostras distintas : Comportamento Ohmico e SCLC na amostra A (b) Condução através de dois canais na amostra B

As amostras A se comportam como esperado, possuem densidade de dopagem em baixas tensões decorrente de interações com o meio e em altas tensões a corrente passa a ser limitada pelas cargas espaciais. Porém, o perfil de B só pode ser explicado pela ação de dois canais de injeção decorrente da heterogeneidade do filme de PEDOT:PSS, o qual forma ilhas segregadas de PSS. De maneira que, na porção do PSS o nível de Fermi é maior que PEDOT por se tratar de um isolante. Em baixas tensões existe um campo elétrico interno devido à diferença entre os níveis de Fermi dos contatos, assumindo a existência de dois canais de injeção, a medida que se aplica um campo elétrico externo com o mesmo sentido que o interno, força-se uma grande quantidade de lacunas de encontro àquelas já acumuladas nas ilhas de PSS, refletindo na inclinação sublinear observada. Este comportamento se dá até aproximadamente 1 V, acima disso o segundo canal, começa a ser percebido pois o somatório dos campos externos e internos seguem o mesmo sentido, se fazendo perceber no aumento significativo da corrente.

Considerando-se os caminhos de correntes dominantes em baixas tensões de dopagem e altas tensões de canais de injeção, foi realizada simulação TCAD de maneira a elucidar a teoria proposta, com os resultados alcançados descritos na Tabela 4.5. Para a implementação da simulação considerou-se para o canal 1: $\phi_{prata} = |4.54|$ e $\phi_{FTO/PEDOT:PSS} = |4.7|$ e para canal 2: $\phi_{prata} = |4.7|$ e $\phi_{FTO/PEDOT:PSS} = |3.9|$.

Tabela 4.5: Resultados alcançados com as simulações TCAD

Parâmetros \ Amostra	A	B (Canal 1)	B (Canal 2)
μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	6.6×10^{-3}	15×10^{-3}	6.4×10^{-3}
N_A (cm^{-3})	7.2×10^{12}	8×10^{12}	6×10^{12}
$\phi_{B,Ag}$ (eV)	0.3	0.455	0.3
$\phi_{B,FTO/HIL}$ (eV)	0.3	0.3	1.1

Por meio da Tabela 4.5, vê-se que a mobilidade inferida foi da ordem de $\mu \approx 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, situando-se na faixa relatada pelo fabricante de 10^{-4} a $10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, comprovando a validade da abordagem proposta. A densidade de dopagem não intencional também foi extraída para correntes em baixas tensões, da ordem de $N_A \approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Embora, valores na faixa de 10^{15} - 10^{17} cm^{-3} sejam frequentemente relatadas na literatura,

[142-144]. Provavelmente a grande área dos contatos sirva como encapsulamento parcial diminuindo efeitos de depagem. Também ocorre uma grande discrepância entre as barreiras de injeção do FTO/HTL para o canal 1(0.3eV) e canal 2 (1.1eV) em decorrência da segregação do PSS.

De maneira interessante, a característica elétrica do dispositivo B pôde ser explicada como a soma de duas correntes possivelmente resultantes de dois canais de condução paralelos.

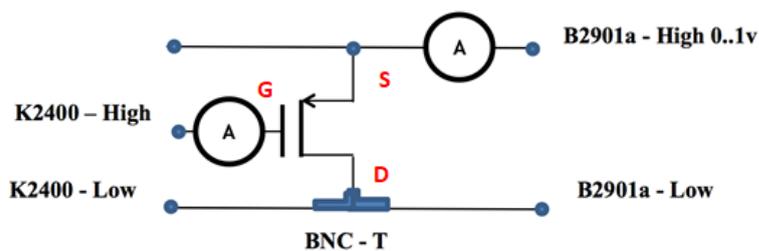
4.4. TRANSISTORES ORGÂNICOS DE EFEITO DE CAMPO

O estudo de FETs propiciou muitos avanços na área da eletrônica, a exemplo do emprego de silício amorfo hidrogenado em matrizes ativas de cristais líquidos, do desenvolvimento de dielétricos com altas constantes dielétricas que permitiram redução nas dimensões dos dispositivos e da tecnologia da microeletrônica orgânica, dentre outros [10]. Na investigação de novos materiais, tais transistores servem como ferramenta para caracterização e extração de parâmetros, como a mobilidade dos portadores.

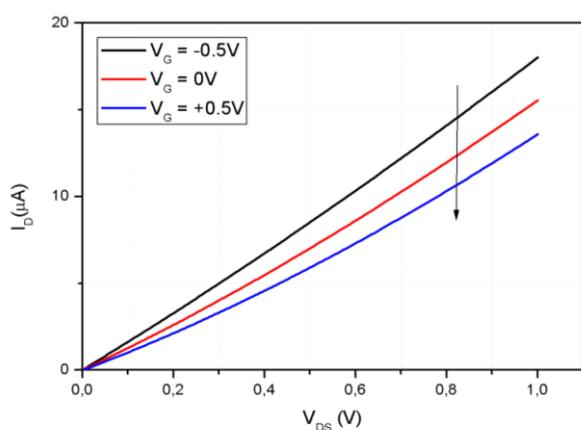
4.4.1. Protótipo I

Plataforma para identificar semicondutores

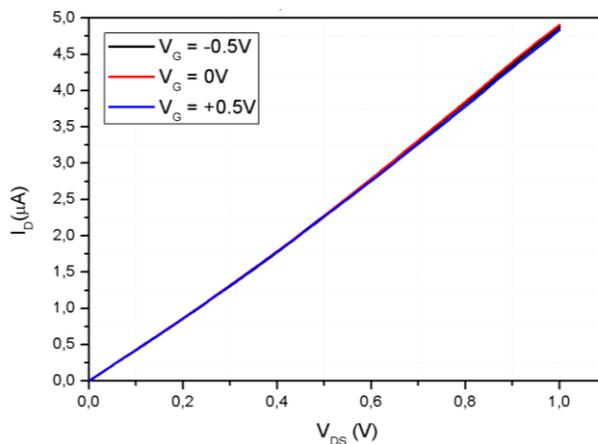
Em uma análise preliminar, os protótipos I foram utilizados para verificar as distinções entre as propriedades elétricas dos polímeros de referência: condutor PEDOT:PSS, isolante PS e semicondutor P3HT. A caracterização dos protótipos seguiu a configuração mostrada na Figura 4.8 (a). Nas Figuras 4.8 (b)-(d) encontram-se os perfis de curvas I_xV , para os diferentes materiais estudados, referentes as correntes elétricas que fluem através dos filmes entre os campos de teste selecionados, modulados por diferentes tensões da porta.



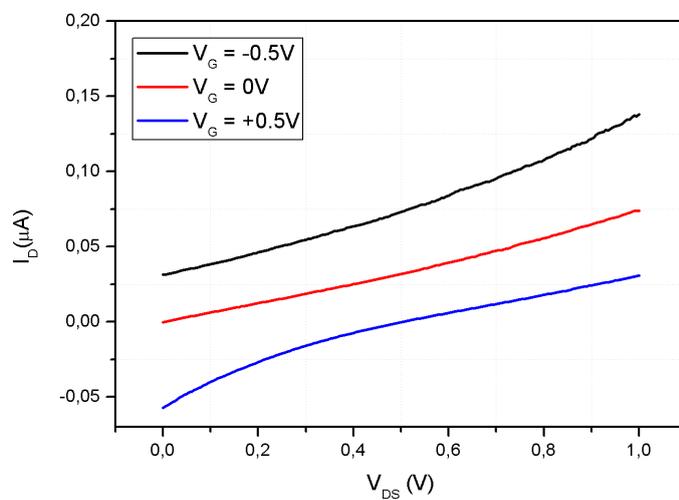
(a)



(b) P3HT



(c) PEDOT:PSS



(d) Poliestireno

Figura 4.8: Configuração utilizada no experimento, onde S = Fonte, D = Dreno e G = gate (a) Materiais de referência: P3HT (b) PEDOT:PSS (c) e PS (d)

Como observado na Figura 4.8 (d), a amostra contendo PS apresenta uma corrente inicial para valores de V_G diferentes de zero, mesmo sem tensão V_{DS} . A explicação para tal

efeito pode ser a fina espessura do dielétrico que esse protótipo possui. A Figura 4.9 ilustra os possíveis caminhos de condução:

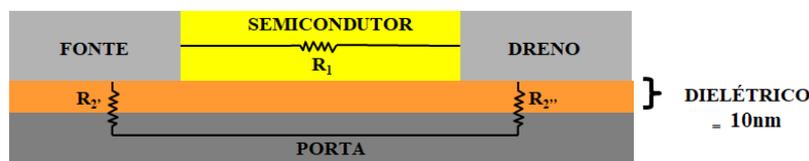


Figura 4.9: Modelo ilustrativo dos possíveis percursos da corrente no dispositivo

O fluxo elétrico teria o caminho com resistência R_1 , a qual depende do material depositado e o $R_{2'} + R_{2''}$ que representa um caminho de fuga devido à fina espessura do óxido. Na medida elétrica do isolante, a resistência R_1 é elevada e o campo elétrico força a passagem da corrente pelo caminho 2, prevalecendo as correntes de fuga, que mostram-se muito baixas da ordem de 50nA. Ao passo que, para os polímeros condutor e semicondutor, o caminho com resistência R_1 é favorecido e as correntes de fuga não são observadas em V_{DS} zero. Apesar da existência das correntes de fuga foi possível obter o comportamento elétrico dos polímeros como esperado. Considerando que a resistência do canal de um semicondutor (P3HT) pode ser claramente modulada por uma tensão da porta (Figura 4.8 (b)), tal modulação não pode ser observada para um condutor (PEDOT:PSS)(Figura 4.8 (c)). Além disso, um isolante orgânico (PS) resulta em baixos níveis de corrente.

Geração de fotocorrente em corantes

Após observar o comportamento elétrico dos diferentes polímeros com auxílio do protótipo I, achou-se conveniente utiliza-los também para analisar o efeito da fotocorrente. Porém, antes do experimento propriamente dito, foi realizado um teste para garantir que a corrente proveniente do resultado não vinha do silício dopado, uma vez que, a fina espessura do óxido poderia permitir a passagem da luz, excitando cargas no silício mascarando os resultados dos materiais em análise. Para tanto, foram medidas curvas $I \times V$ de amostras contendo PS e P3HT com e sem exposição à luz do simulador (Figura 4.10). A tensão da porta foi mantida constante em 0.5V.

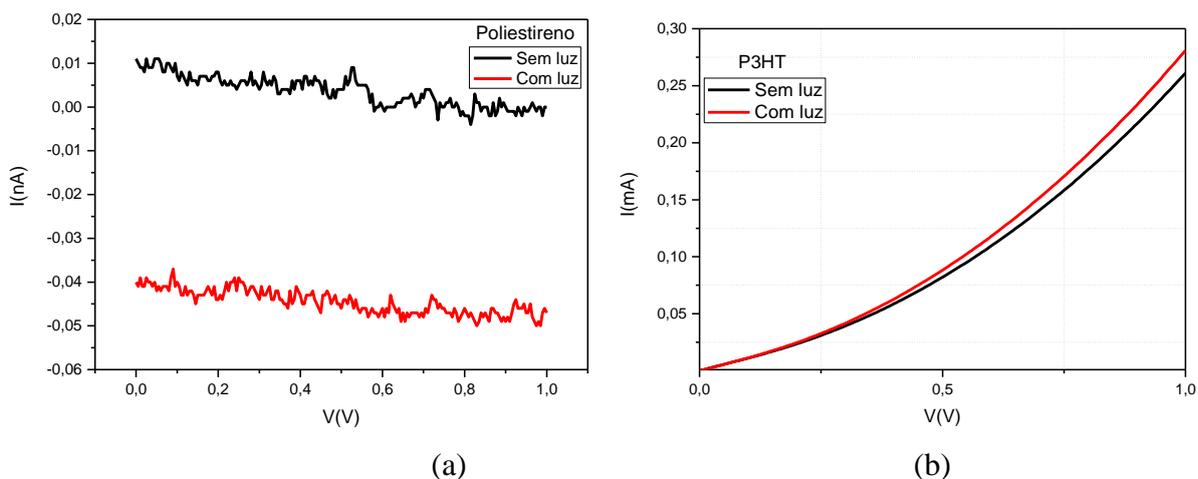
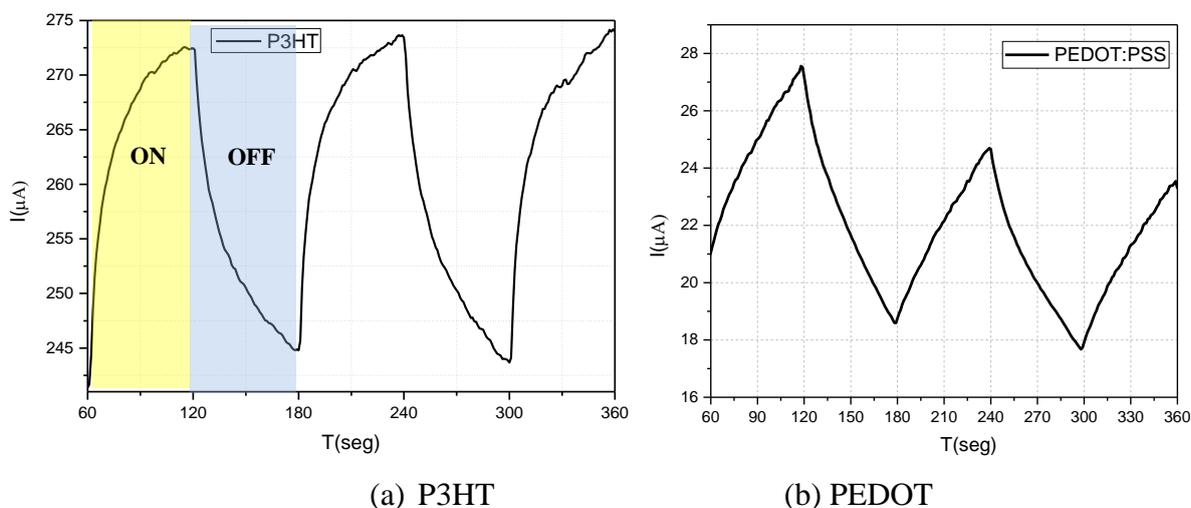
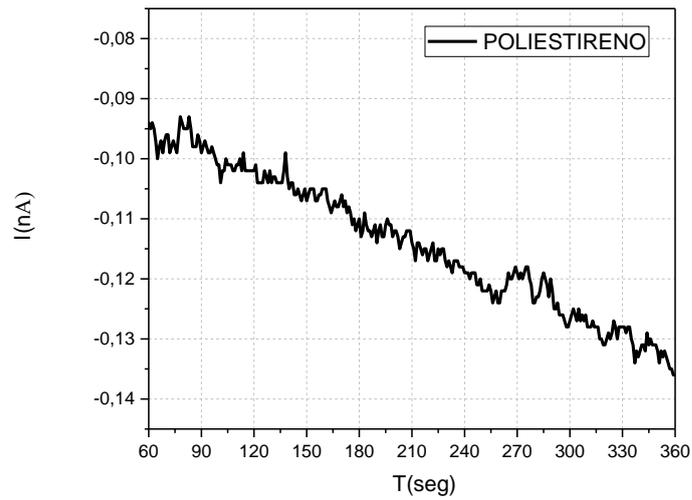


Figura 4.10: Curvas IxV de Poliestireno (a) e P3HT (b) com e sem exposição à luz.

Com base nas Figuras 4.10 (a) e (b), nota-se que com a exposição à luz, a corrente elétrica do dispositivo não aumentou, indicando que o feixe luminoso não atinge a camada de silício abaixo do óxido e o resultado observado é referente ao material analisado. De maneira que, o perfil observado para o P3HT, representa a geração de cargas no semiconductor sob efeito da luz.

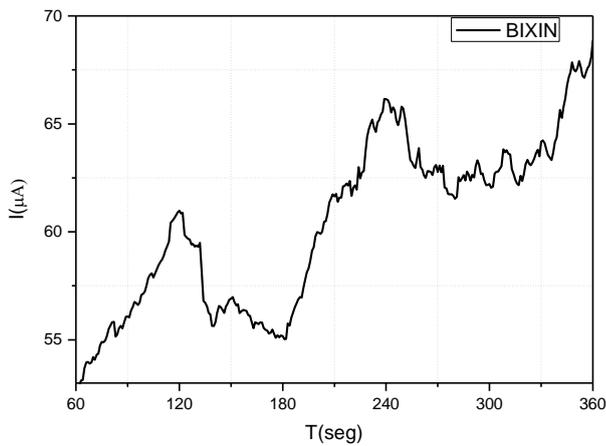
No experimento de fotocorrente, foi avaliado o efeito da luz sobre os materiais de referência e os corantes em função do tempo: 1 minuto sem luz seguido por 1 minuto com luz até um total de 6 minutos. As curvas IxTempo encontram-se nas Figuras 4.11 (a) - (c) para os materiais de referência e Figuras 4.12 (a) - (f) para os corantes.



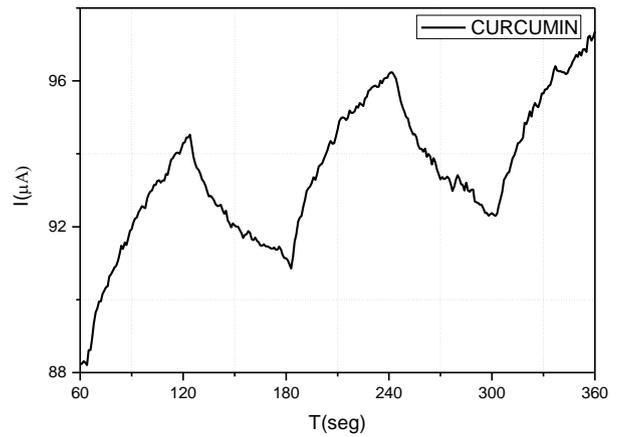


(c) PS

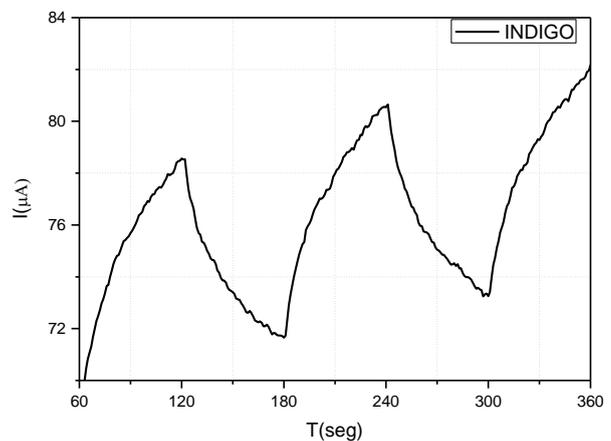
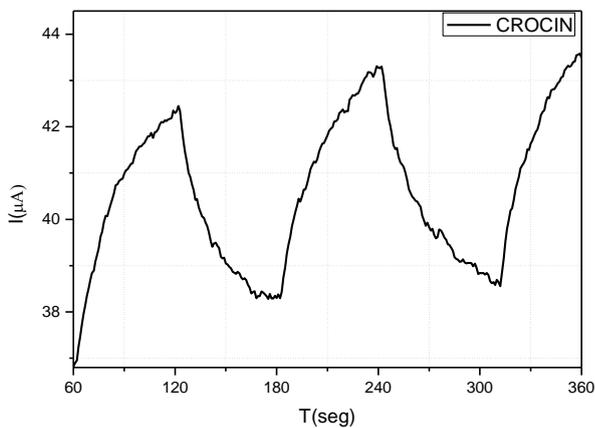
Figura 4.11: Influencia da exposição à luz em função do tempo nos matérias de referência: P3HT (a) PEDOT:PSS (b) e PS (c).



(a) Bixin



(b) Curcumin



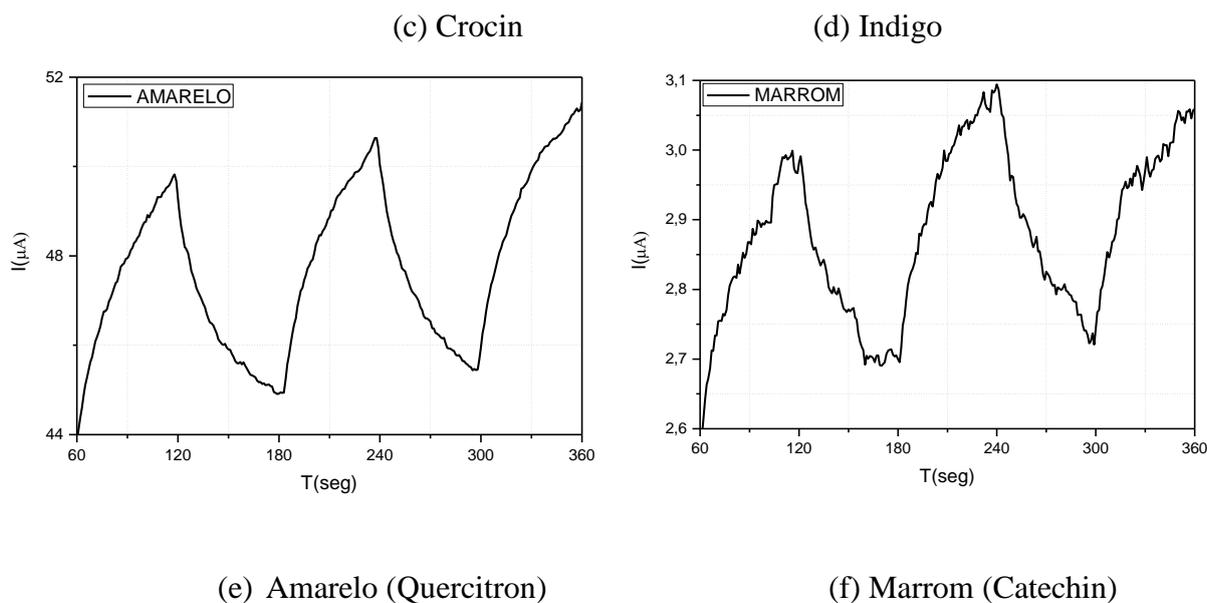


Figura 4.12: Influencia da exposição à luz em função do tempo nos matérias de referência: Bixin (a) Curcumin (b) Crocin (c) Indigo (d) Amarelo (e) e Marrom (f).

Com base nos resultados da Figura 4.11, nota-se que a luz promove excitação em todas as amostras, com exceção do PS. A condutância dos corantes pão de ser modificada sob efeito da absorção de luz ou efeito indireto da temperatura gerada no experimento comprovando o caráter semicondutor desses materiais. No P3HT, ocorre um aumento de $30\mu\text{A}$ com relação  corrente inicial após a incidência da luz, devido a cargas foto e termicamente geradas. Tais cargas, na ausência de luz, passam por diversos processos de recombinação e tendem a retornar para o mesmo nível inicial. Porém, pode-se perceber que nesse polímero isso não acontece totalmente, algumas cargas geradas permanecem livres e a corrente inicial passa então a ser acrescida por elas numa tendência crescente da curva.

Para analisar os fenômenos de recombinação que ocorrem nesses materiais, ou seja, os mecanismos por trás da aniquilação de portadores e assim compreender melhor quais os tipos de armadilhas do material estudado, faz-se necessário realizar medidas de absorção transiente, como a espectroscopia TAS (*Transient Absorption Spectroscopy* – TAS) que mede diretamente a dinâmica da densidade de cargas dentro da camada ativa [145].

Existe uma similaridade entre os perfis de corantes com o P3HT, visto que as curvas apresentam uma tendência crescente com a exposição à luz com o passar do tempo (Figuras 4.12 (a)-(f)), porém os mecanismos de armadilhamento para ambos podem se dar

de maneiras distintas.

4.4.2. Protótipo II

Sabe-se que os semicondutores orgânicos são formados pela alternância de ligações simples e duplas ao longo de sua cadeia, no qual a delocalização dos elétrons ao longo da direção π é responsável pelo transporte de carga. Em polímeros, devido à natureza anisotrópica destes, no momento da deposição de filmes finos, as propriedades ópticas e de transporte de carga são altamente dependentes da força de interação intercadeia, da presença de defeitos intracadeias, da cristalinidade, do comprimento de conjugação, do peso molecular (PM) e da interação entre semicondutor-solvente [146]. Para as pequenas moléculas é preponderante a força de interação intercadeia, o tipo de solvente utilizado, a cristalinidade, dentre outras.

Transistores bottom-gate/bottom-contact, foram fabricados para melhor entendimento dos processos envolvidos na fabricação dos transistores com polímeros orgânicos. Outra facilidade utilizada nesses dispositivos foram os substratos rígidos, que facilitam a utilização de alguns processos já conhecidos e dominados da indústria do silício.

Efeito do campo elétrico

Com a aquisição dos protótipos II foi possível analisar o efeito do campo elétrico nos materiais orgânicos de maneira mais confiável, visto que a espessura do óxido é relativamente alta, o que diminui as correntes de fuga no gate. Além disso, com o desenvolvimento do software de medidas, passou-se a ter um controle sobre tais correntes e as tensões V_{GS} e V_{DS} puderam ser variadas automaticamente, resultando nas curvas características do transistor.

A caracterização elétrica foi realizada, inicialmente, em dispositivos contendo filmes de P3HT, na qual foi aplicada uma tensão V_{DS} de 0 a -20V para curvas de saída e V_{GS} 0 a -40V para curvas de transferência. Sabe-se que a confecção de dispositivos com métodos relativamente simples e em condições ambientais de processamento, introduzem efeitos inesperados sobre as respostas elétricas. De maneira que, utilizou-se um estudo da literatura realizado em dispositivo semelhante fabricado em ambiente inerte, como

referência para comparação dos resultados [68]. Na Tabela 4.6 encontram-se os dados dos dispositivos utilizados como referência e no presente trabalho e as respostas elétricas na Figura 4.13.

Tabela 4.6: Informações sobre os dispositivos utilizados como referência e no presente trabalho

Dados	Referência	Trabalho atual
Arquitetura	<i>Bottom-gate/Bottom-contact</i>	<i>Bottom-gate/Bottom-contact</i>
Fonte/Dreno	Ouro	Ouro
Gate	Silício dopado	Silício dopado
Dielétrico	Oxinitreto de titânio	Óxido de silício
Espessura dielétrico	200nm	240nm
Constante dielétrica	40	4
Semicondutor	P3HT	P3HT
W(mm)	1.1	10
L(μm)	4	2.5
Espessura semicondutor (nm)	80	60
Atmosfera	Inerte	Ambiente
Deposição semicondutor	Spin coater	Spin coater
Tratamento térmico	70°C por 60min	100°C por 10min

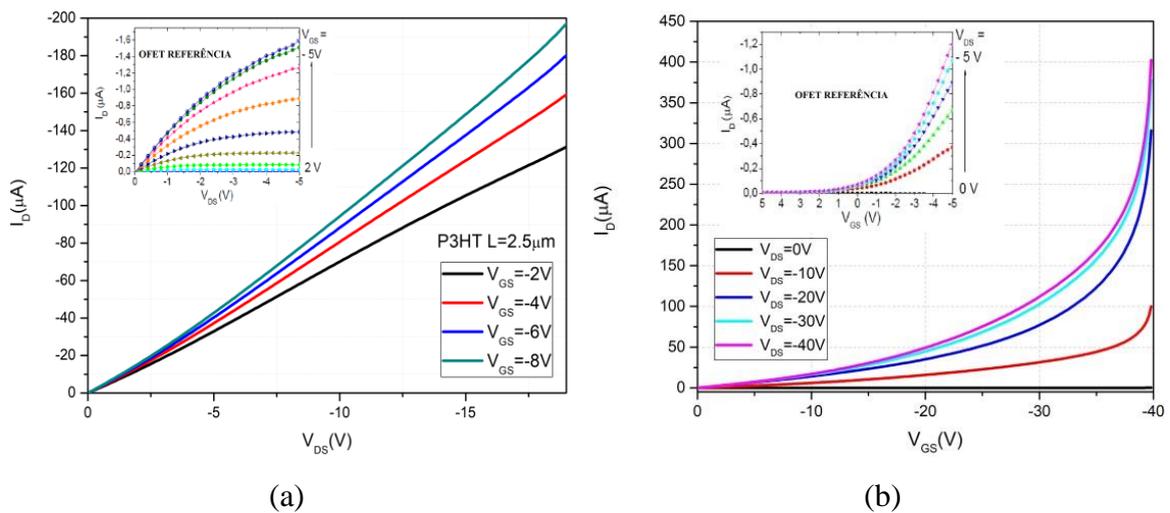


Figura 4.13: Curva de saída (a) Curva de transferência (b) Os resultados do estudo referencial encontra-se na área interna ao gráfico obtido.

Nos transistores de P3HT, uma tensão negativa aplicada na porta em relação à fonte tende a atrair as lacunas injetadas na fonte em direção a esta interface. Os portadores atraídos para a interface preenchem aos poucos os níveis de mais baixa energia, onde são aprisionados em armadilhas. Quando a tensão na porta aumenta, mais lacunas são acumuladas e, a partir de uma densidade crítica, forma-se o canal condutor, por onde elas são conduzidas em níveis deslocalizados de energia [3]. Porém, na prática, alguns efeitos podem atrapalhar o funcionamento ideal esperado, como observado na curva de saída da Figura 4.13 (a).

Nota-se que o transistor não atinge a região de saturação mesmo com a aplicação de uma tensão de -20V entre fonte e dreno, como acontece em aproximadamente -3V no dispositivo referencial. Inicialmente, deve-se considerar que o dispositivo referencial possui um dielétrico com constante $k = 40$, com isso uma baixa tensão aplicada na porta ocasiona um alto campo elétrico aplicado no semiconductor, ao contrário das dezenas de volts necessários para o óxido de silício. Além disso, existem os efeitos provenientes da atmosfera ambiente à superfície do filme. A dopagem não intencional em polímeros pode surgir de efeitos colaterais como a presença de defeitos e impurezas provenientes de solventes ou do próprio ar atmosférico [43]. Condições simples de processamento também podem gerar interfaces com baixa interação e conseqüentemente aumentar a resistência de contato ali. Um tratamento da superfície do dielétrico, para preparar a superfície do material que receberá o semiconductor orgânico, a fim de melhorar a interface dielétrico/semiconductor, pode ser realizado para reduzir esse problema, procedimento realizado pelo trabalho referencial. Apesar disso, fica evidente a ascensão da corrente em função da tensão negativa na porta, mostrando o perfil esperado para um semiconductor do tipo p.

Com relação à curva de transferência (Figura 4.13 (b)), como foi possível aplicar maiores tensões ao gate, a região de saturação pôde ser observada para V_{DS} acima de -20 e V_{GS} acima de -30V, enquanto que no dispositivo de referencia se dá para V_{DS} acima de -2V.

Resistências envolvidas no experimento

Como constatado nas curvas características do OFET de P3HT, efeitos oriundos do processamento agem sobre a amostra introduzindo novos caminhos para o fluxo de corrente, além do canal, ou dificultando a passagem por este. De modo que, foi criado um

modelo das resistências presentes no dispositivo durante o experimento, como ilustrado na Figura 4.14.

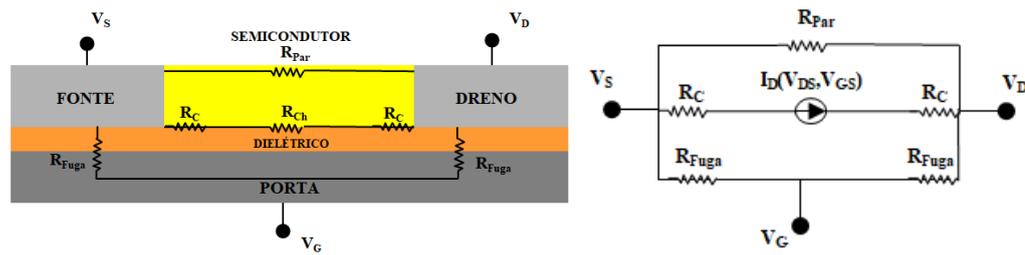
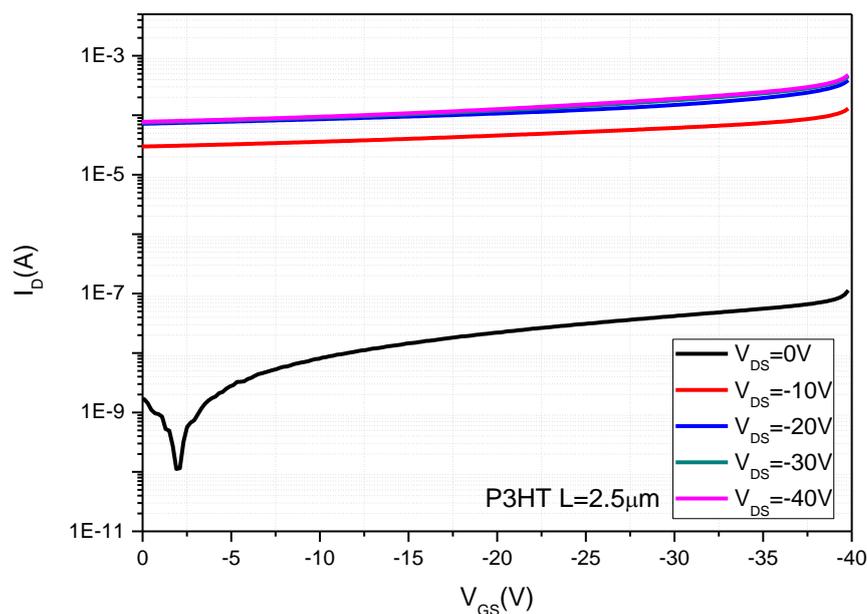


Figura 4.14: Ilustração de efeitos ambientais causados ao dispositivo durante a realização das medidas elétricas

A ação do ambiente sobre a superfície da amostra gera uma camada condutiva com resistência paralela R_{Par} de menor valor que a resistência no canal R_{Ch} . Esta por sua vez, corresponde à passagem da corrente pelo canal do transistor modulada pela tensão na porta. As resistências provenientes das interações entre as interfaces com os contatos metálicos, R_C , representam valores constantes e dificultam o fluxo eletrônico pelo canal. Por fim, as resistências de fuga se referem aos caminhos de fuga que porventura existam no filme do dielétrico. Espera-se que R_{Fuga} seja elevada havendo pouca corrente fluindo nesse sentido.

Partindo-se do princípio que tais resistências atuam conjuntamente no dispositivo, a curva de transferência pode ser explorada à luz desse entendimento (Figura 4.15).



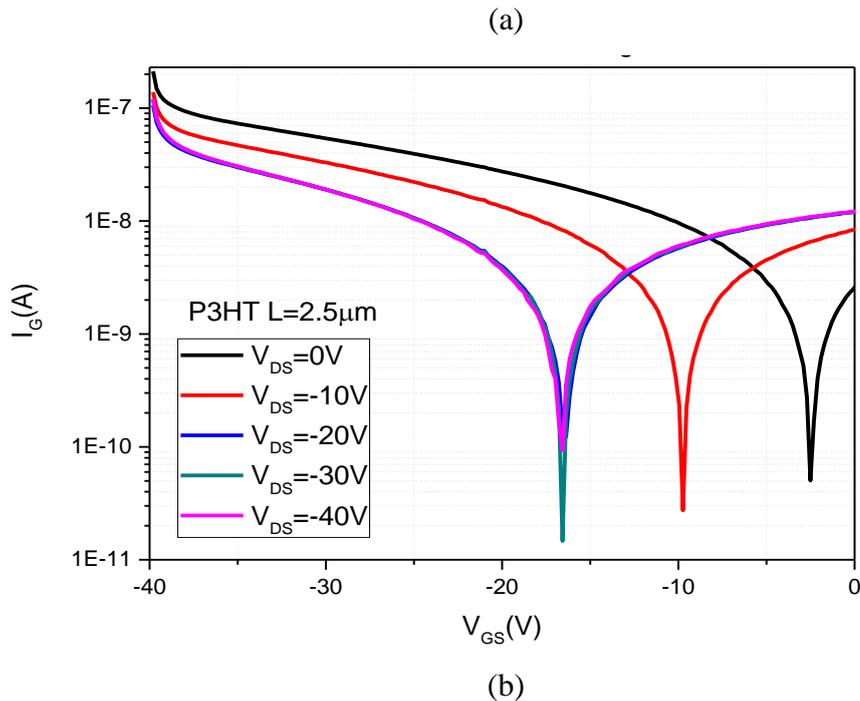


Figura 4.15: Curva de transferência em escala logarítmica (a) Corrente de fuga (b)

Nota-se na Figura 4.15 (b) que mesmo quando V_{DS} é zero, correntes de fuga já fluem no dispositivo ao variar V_{GS} , porém muito baixas da ordem de 10^{-7} A como esperado. Nas curvas $I_D \times V_{GS}$ (Figura 4.15 (a)), para V_{DS} a partir de -10V surgem correntes mesmo sem o gate aplicar tensão, cujo percurso se dá pelo caminho R_{Par} de menor resistência. A medida de V_{GS} aumenta mais cargas são atraídas na interface semiconductor-dielétrico dando origem ao canal do transistor, a resistência R_{Ch} então diminui ocorrendo um divisor de correntes pelos dois caminhos R_{Par} e R_{Ch} . Se subtraímos o valor das correntes iniciais I_{DS} (causadas por R_{Par}) para $V_{GS}=0$ nas curvas de transferência e a partir destas plotarmos um gráfico $I_D \times V_{DS}$ pegando as correntes associadas as tensões V_{DS} para cada V_{GS} , teremos a Figura 4.16:

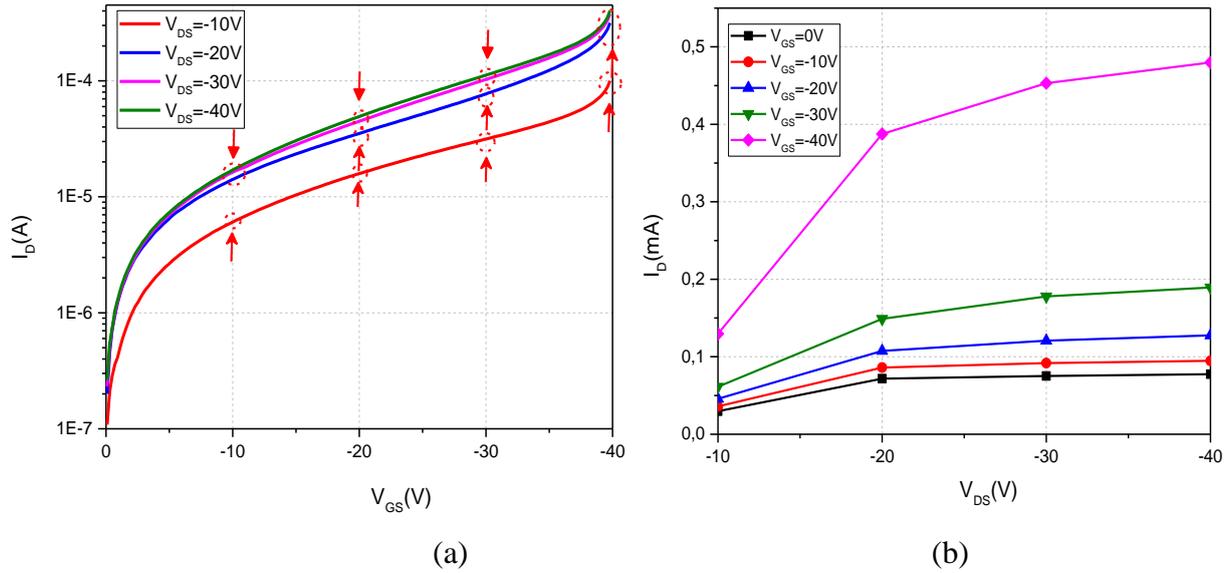


Figura 4.16: Curva de transferência em escala semilogarítmica desconsiderando a varredura para $V_{DS} = 0$ e subtraíndo I_{DS} quando $V_{GS}=0$ (a) Obs.: As setas indicam os pontos das curvas que foram utilizados para replotar o gráfico em (b).

Com este artifício consegue-se obter a curva de saída do transistor para tensões maiores que $-20V$. Acima dessa tensão nota-se uma tendência à horizontalidade na curva evidenciando a transição entre as regiões linear e de saturação, nesse ponto a corrente no canal já não sofre interferência da tensão V_{DS} .

Com relação à R_C , é importante analisar mais detalhadamente seus efeitos visto que afetam sensivelmente o desempenho do dispositivo. A R_C pode ser comparável ou até maior que a resistência do canal R_{Ch} [69]. Para suprimir o efeito que a R_C provoca nas curvas características do transistor, ou seja, obter apenas a tensão sobre a resistência do canal, aplicou-se aos dados originais a seguinte equação:

$$V_{DS1} = V_{DS} - 2R_C * I_D \quad (4.1)$$

Onde V_{DS1} corresponde à tensão sobre R_{Ch} , V_{DS} é a tensão inicial, o valor da resistência de contato R_C utilizado foi de $50k\Omega$ e I_D a corrente no dreno. As curvas obtidas com os novos valores V_{DS1} encontram-se na Figura 4.17:

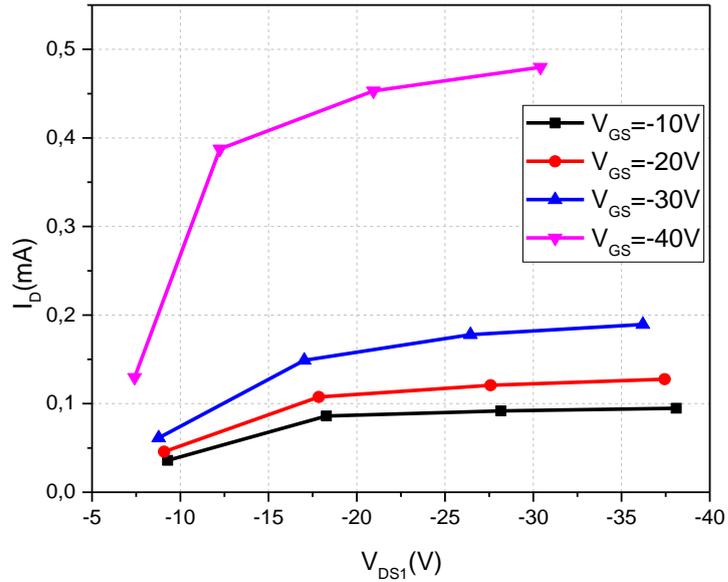


Figura 4.17: Curva de saída após a subtração da resistência de contato R_C

Ao desconsiderar a queda de tensão sobre R_C ocorre um deslocamento pra esquerda das curvas, visto que V_{DS} diminui. Sem o efeito dessa resistência, V_{DS} menores que -20V são suficientes para que o transistor entre na região de saturação, para quaisquer valores de V_{GS} .

Influência do comprimento do canal

É sabido que a performance dos transistores de P3HT é influenciada por fatores que dependem tanto da síntese do material quanto do processamento e das dimensões dos mesmos. Fatores esses que afetam a mobilidade, a tensão de limiar, a razão I_{On}/I_{Off} e a estabilidade dos dispositivos. O entendimento de suas origens e impactos levou a uma substancial melhora na performance dos OFETs de P3HT, desde os primeiros trabalhos até o estado da arte atual. De maneira a analisar o efeito das dimensões do canal sobre o desempenho dos dispositivos, foram analisadas as curvas de saída e de transferência para diferentes comprimentos de canal (Figura 4.18).

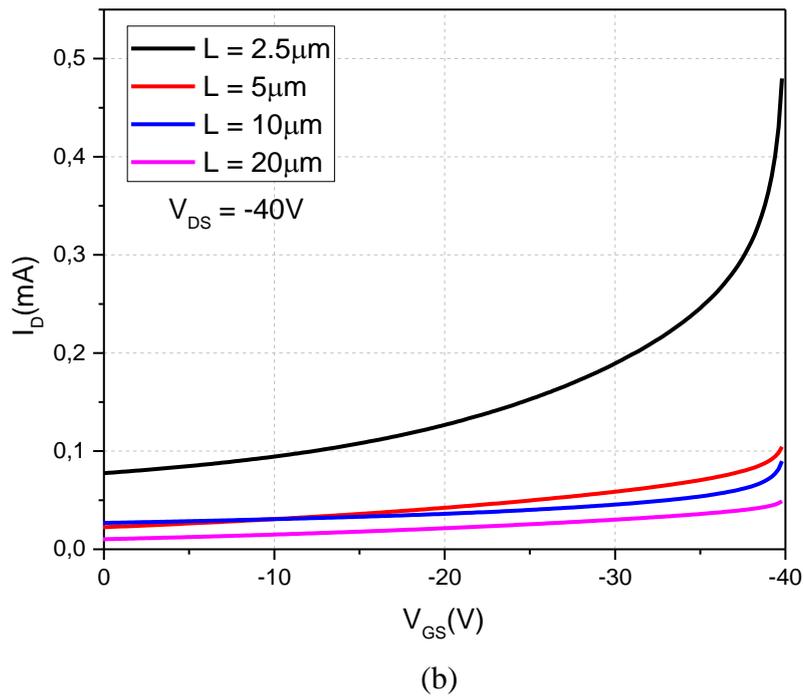
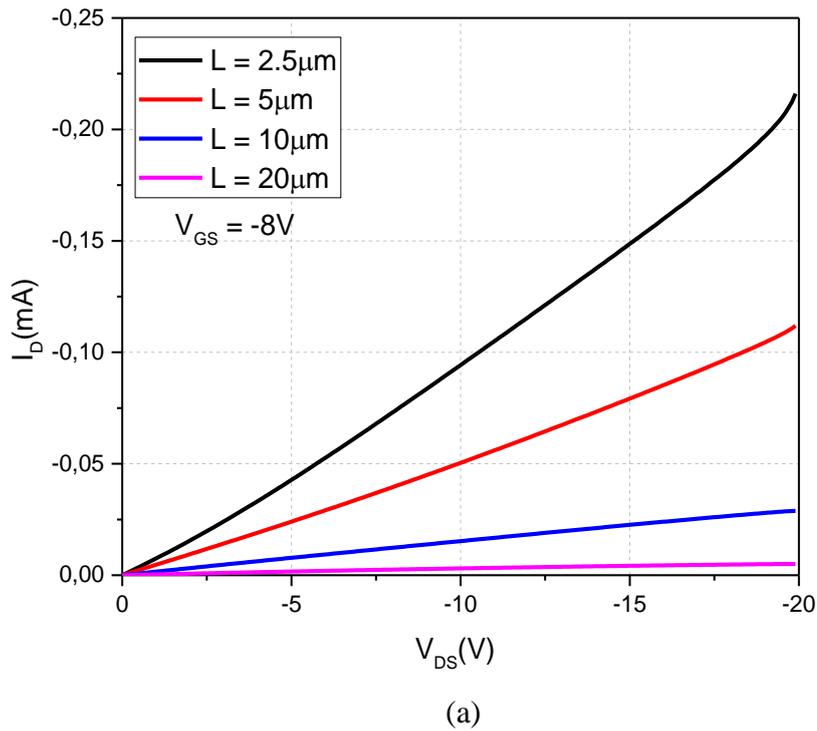
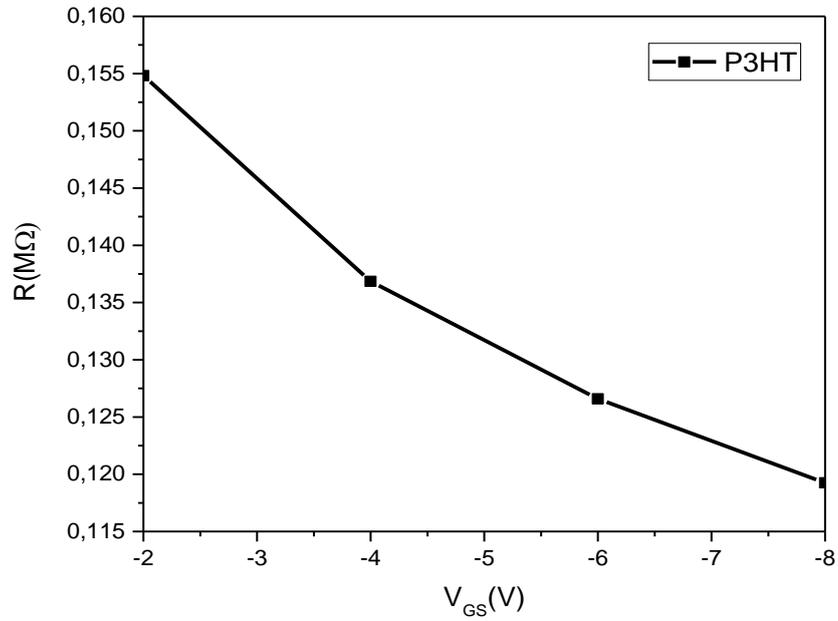


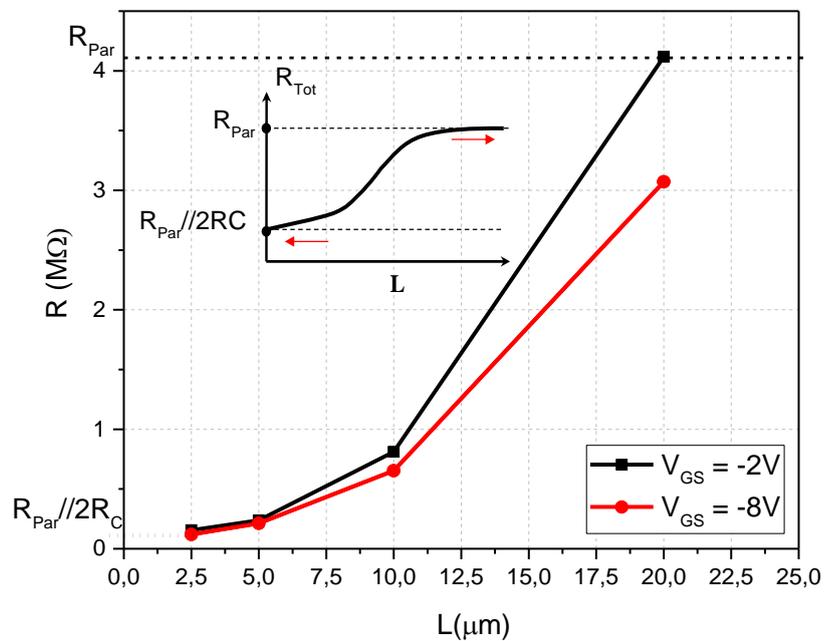
Figura 4.18: Curva de saída (a) e de transferência (b) para os diferentes comprimentos de canais

Os resultados apontam que o dispositivo contendo o menor canal, $L = 2.5\ \mu\text{m}$, exibe melhor desempenho com maiores correntes na região linear e de saturação. Tal constatação pode ser corroborada pela extração de informações presentes nas curvas características do

OFET, como a dependência da resistência em função de V_{GS} e do comprimento L (Figura 4.19).



(a)



(b)

Figura 4.19: Resistências presentes no dispositivo em função da tensão V_{GS} (a) e do comprimento do canal L (b)

Sabendo-se que a corrente varia inversamente proporcional ao comprimento do canal tanto na região linear quanto na saturação, na região de saturação:

$$I_{sat} = \frac{WC}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad (4.2)$$

E ainda que a corrente I_{sat} está relacionada com a resistência R_{ch} por:

$$I_{sat} = \frac{(V_G - V_T)}{R_{ch}} \quad (4.3)$$

Substituindo a Eq. 4.3 na Eq. 4.2, Temos que:

$$R_{ch} = \frac{2L}{WC\mu(V_G - V_T)} \quad (4.4)$$

Os gráficos das Figuras 4.19 corroboram a correlação da equação 4.4, visto que, quanto maior o comprimento L maior a resistência encontrada. A resistência de contato se torna mais crítica para valores menores de comprimentos de canal e de campo elétrico em que opera o transistor [69]. As resistências de contato em transistores orgânicos de P3HT apresentam uma grande variabilidade e depende de fatores como tipo de metal, tratamento superficial do eletrodo, etc. Além disso, com o aumento da tensão V_{GS} a resistência diminui, o que indica modulação do canal, como esperado para um semicondutor.

O gráfico R x L (Figura 4.19 (b)) representa a resistência equivalente do circuito em função do comprimento do canal, no entanto é possível distinguir na curva R_C e R_{Par} , pois ambos são valores constantes. Uma vez que, R_{Par} está em paralelo com $R_{Ch} + 2R_C$, quando L tende a zero $R_C \gg R_{Ch}$ e a resistência equivalente do circuito é uma constante $R_{TOT} = const + L$, pela extrapolação da curva $R_{TOT} = R_{Par}/2R_C \cong 100K\Omega$. Porém, quando L tende a valores elevados $R_C \ll R_{Ch}$ e agora a resistência total varia com o inverso do comprimento $R_{TOT} = const - 1/L > 4M\Omega$.

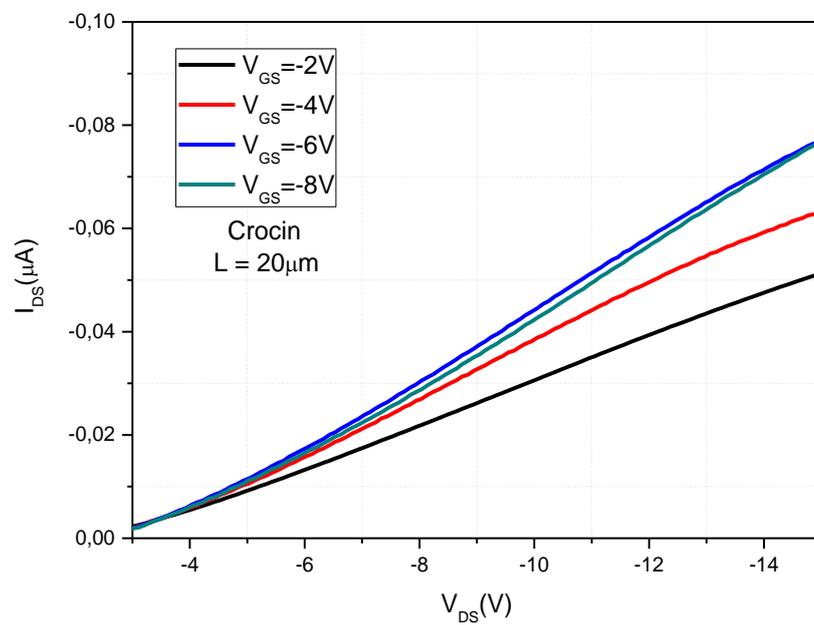
Transistores à base de corantes naturais

Foram preparados OFETs contendo corantes como camada ativa. Os filmes oriundos de soluções com concentração que são geralmente utilizadas para polímeros: 5 e

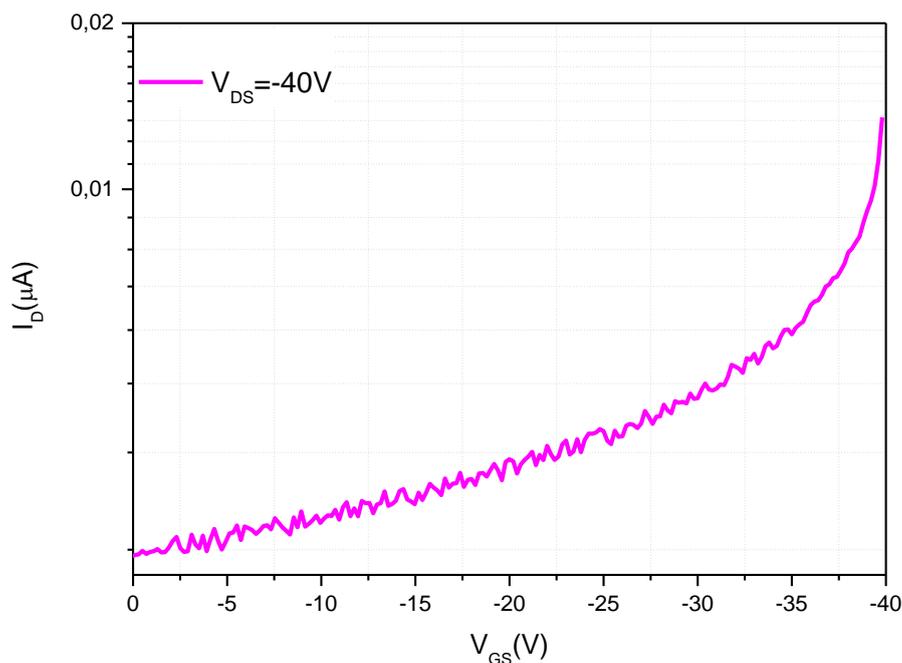
10mg/ml, não exibiram resultados analisáveis. Então, aumentou-se a concentração para 30mg/ml, no entanto com o método de deposição por *spin coater* ainda não houve progresso, devido à fina espessura resultante. Por fim, as soluções de 30mg/ml passaram a ser depositadas por *drop cating* permitindo a obtenção das curvas.

Crocin

Os dispositivos contendo Crocin exibiram respostas elétricas mostradas nas Figuras 4.20.



(a)



(b)

Figura 4.20: Curvas características do OFETs à base de Crocin: Curva de saída (a) Curva de transferência (b)

Por meios dos gráficos da Figura 4.20 fica evidente a ação do campo elétrico sobre a camada ativa de crocin. Trata-se de um resultado muito significativo tendo em vista que, um filme obtido a partir de solução de um corante idêntico ao natural, produzido em condições ambientes de processamento apresentou dependência do efeito do campo com transporte de carga ao longo da estrutura molecular e não apenas produzindo cargas como se dá em CSSCs. Salientando que, os corantes por serem cromóforos possuem a propriedade de gerar cargas sob efeito da luz, propriedade essa explorada nas CSSCs, na qual tais cargas geradas são extraídas pela atração dos eletrodos metálicos. Porém, o transporte dessas cargas geradas através das próprias moléculas é pouco explorada e foi o foco desse trabalho.

A curva de saída da Figura 4.20 (a) aponta um aumento na corrente I_D à medida que a tensão aplicada à porta também aumenta. O gráfico da Figura 4.21 mostra a queda da resistência com o aumento de V_{GS} , indicando que o Crocin age no dispositivo como um semiconductor, embora, assim como ocorreu com o P3HT, a região de saturação não tenha sido alcançada.

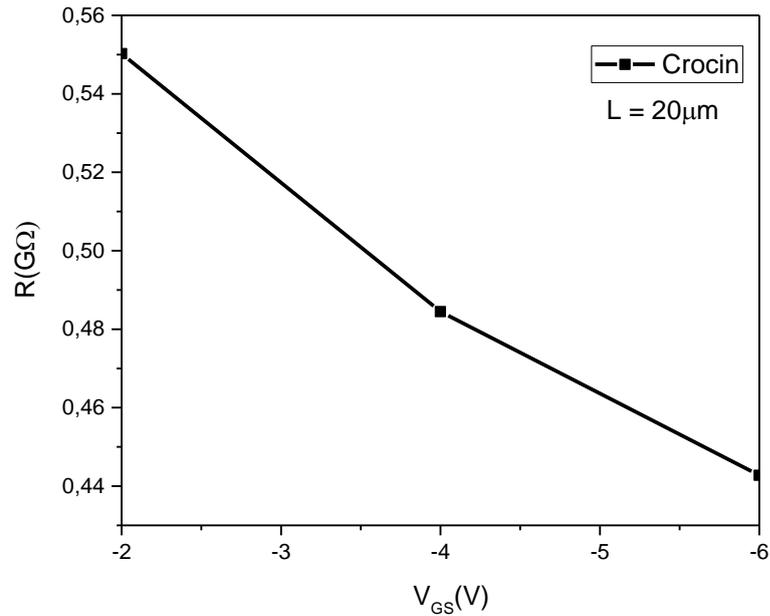


Figura 4.21: Resistência do canal no dispositivo em função da tensão aplicada à porta.

Em algumas amostras analisadas observou-se picos relacionado a fenômenos transientes (Figura 4.22 (a) e (b)).

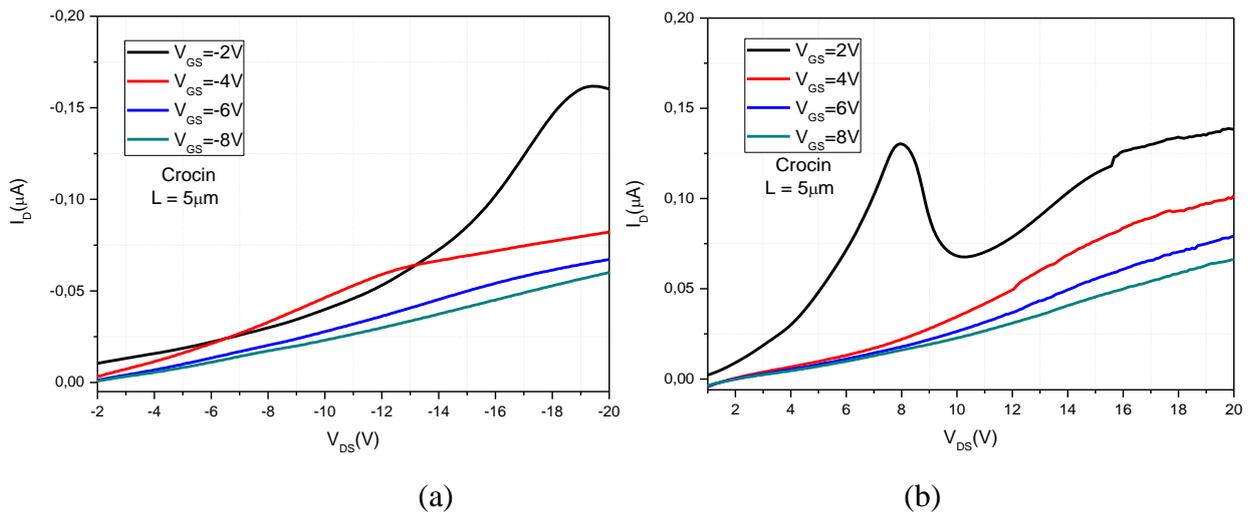


Figura 4.22: Curvas de saída de OFETs à base de Crocin: Tensões positivas (a) Tensões negativas (b). A aplicação das tensões foram realizadas via software não havendo alteração nos cabos de fonte e dreno.

Esse efeito ocorre devido à presença de armadilhas, as quais podem ter origem de impurezas do processamento, estruturas amorfas do próprio filme, fenômenos interfaciais nos contatos ou entre região cristalina e amorfa. As armadilhas capturam cargas que permanecem aprisionadas por um período de tempo, podendo ser liberadas por tunelamento. Se o tempo de aplicação da rampa de tensão for mais rápida que o período de armadilhamento, as cargas não conseguem se libertar refletindo em picos de resistência diferencial negativa nas curvas.

O melhor resultado observado para o Crocin em detrimento dos demais corantes pode ser explicado pela maior afinidade do material com os eletrodos de fonte e dreno de ouro, promovendo redução na resistência de contato entre estes dois materiais. Ainda pode ser pela presença do grupo lateral gentiobiose, um dissacarídeo composto por duas unidades de D-glicose unidas por uma ligação β que tem alta solubilidade em água.

Indigo, Bixin, Curcumin, Quercitron e Catechin

Os demais corantes Indigo, Bixin, Curcumin, Quercitron e Catechin apresentaram apenas ruídos, não sendo possível analisá-los. Uma grande variedade de corantes pertencentes ao grupo dos carotenóides pode ser transformada em solução para dispositivos de filmes finos, incluindo o bixin, cuja mobilidade de efeito de campo já foi relatada na ordem de 10^{-6} cm²/Vs [147,148]. Porém, na presente pesquisa houve uma dificuldade em se obter no mercado a molécula isolada do bixin em grande quantidade, então foram compradas ampolas de apenas 1mg, o que dificultou a obtenção de filmes espessos e mais concentrados.

Como relatado na seção 2.4, o Indigo é um dos corantes naturais mais utilizados na eletrônica orgânica, cuja mobilidade de campo varia de 10^{-2} a $0,4$ cm² / V.s [17, 18]. No entanto, geralmente utiliza-se um derivado dele, o Isoindigo, por possuir maior solubilidade e estabilidade estrutural que o Indigo. Como foi utilizado o próprio Indigo nesse trabalho, não foi possível obter filmes concentrados devido a sua baixa solubilidade. Quanto ao Curcumin, Quercitron e Catechin provavelmente necessitam de otimizações no processamento como tempo e temperatura de dissolução, solvente utilizado, etc.

Apesar do grande avanço na caracterização elétrica do Crocin, otimizações precisam ser feitas em busca do aprimoramento dos resultados deste e da caracterização satisfatória dos demais corantes. A morfologia dos filmes é influenciada pelos parâmetros

da cinética de formação, portanto depende do método de deposição adotado, do tipo de solvente ou da taxa de evaporação, e da realização de tratamentos térmicos [90, 92]. A seguir são listadas algumas aspectos a serem considerados para o melhoramento das propriedades elétricas em corantes.

4.4.3. Protótipo III

Transistor de Efeito de Campo: Bottom-gate/Top-contact

Transistores com contatos no topo geralmente apresentam melhores performances em termos de mobilidade e tensão de limiar com relação a dispositivos com contatos abaixo. Isto porque a superfície altamente energética do metal se acomoda melhor sobre o semicondutor [35], melhorando a interação com o filme e conseqüentemente reduzindo a resistência de contato. Além disso, as arquiteturas *Bottom-gate/Top-contact* injetam cargas na parte inferior do contato, enquanto que em *Bottom-gate/Bottom-contact* a injeção se dá apenas na borda do contato metálico. Assim, um BG/TC pode compensar as limitações de injeção por meio de uma área maior disponível para injeção de carga.

Em virtude das vantagens estruturais fornecidas pela arquitetura BG/TC e pelo avanço em direção à um dispositivo cada vez mais orgânico, foram fabricados OFETs com tal configuração. Os dispositivos contendo corantes forneceram apenas ruídos elétricos. Alguns fatores podem ter provocado isso: o filme de corante pode ter difundido quimicamente na interação com o dielétrico de PMMA, a espessura dos filmes foi muito fina e com a deposição dos contatos de ouro pode ter havido o colapso deles, a evaporação térmica do contato metálico pode ter danificado os filmes, etc. A Figura 4.23 mostra a curva de saída para um transistor contendo P3HT na configuração BG/TC e a título de comparação a mesma curva para a configuração BG/BC.

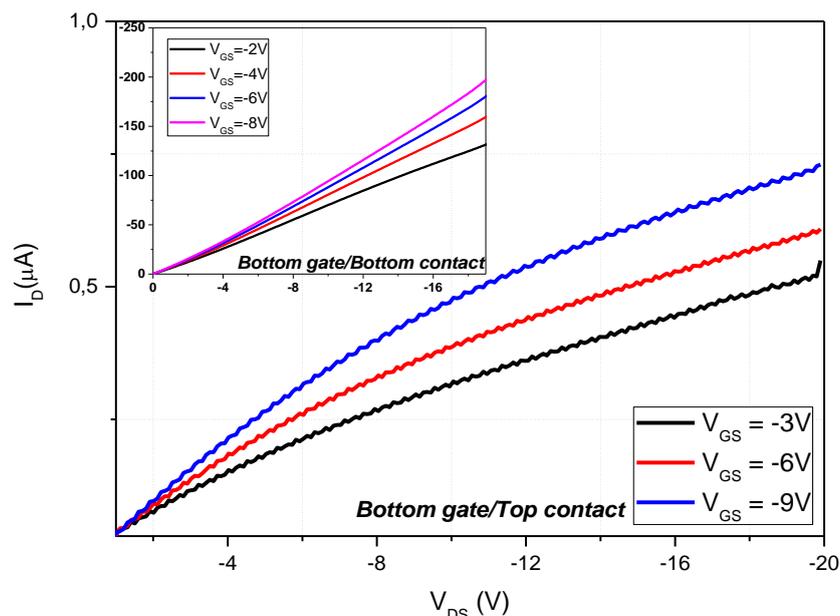


Figura 4.23: Curva de saída para um OFET contendo P3HT com configuração BG/TC. A título de comparação uma curva $I_D \times V_{DS}$ para um OFET na configuração BG/BC é mostrada na área interna.

Nota-se que o OFET BG/TC mostrou-se mais eficiente, visto que as curvas seguem uma tendência semi-parabólica o que indica a modulação do canal pelo gate já em baixas tensões V_{GS} . Ao passo que, na configuração BG/BC até $-20 V_{DS}$ o dispositivo encontra-se na região de triodo, devido às resistências discutidas na seção anterior. Tal discrepância se deve ao fato de que os OFETs BG/TC foram fabricados em atmosfera inerte, ou seja, com ausência de doping não intencional, vantagens da própria estrutura, etc. Embora se tenha obtido poucos resultados com essa arquitetura de transistor, considera-se já um avanço rumo a dispositivos completamente orgânicos, pois além do semicondutor, o dielétrico também é polimérico.

4.4.4. Estratégias de otimizações

Como os resultados para os OFETs fabricados demonstraram, a camada ativa pode ser otimizada individualmente para cada corante para obter características elétricas aprimoradas. Esta seção oferece uma visão geral sobre algumas estratégias de melhoria.

- **Aspectos morfológicos**

Tomando o P3HT como parâmetro, a cristalinidade e ordem dos filmes são afetados pela técnica de deposição. Filmes depositados pela técnica de spin-coating tendem a apresentar performance superior a de drop-casting. Além disso, a velocidade de rotação nas deposições por spin coating afeta a orientação das cadeias de P3HT e, portanto, na mobilidade dos OFETs, pois muda o tempo de secagem.

Com relação ao tipo de solvente, aqueles com alto ponto de ebulição, apresentam maior cristalinidade e, conseqüentemente, um aumento da mobilidade por um fator de 10 de 0, 012 para 0, 12 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [6]. Por outro lado, solventes com baixo ponto de ebulição geram transistores com alta dependência da mobilidade com a tensão na porta. No âmbito do tratamento térmico pós-deposição, o aquecimento dos filmes de P3HT a temperaturas acima de 150 graus não levam a melhorias significativas na morfologia e na mobilidade das lacunas [113].

Os filmes de corantes depositados por spin coating nesse trabalho não exibiram bons resultados, no entanto, a investigação de diferentes velocidades de rotação pode trazer otimizações. O estudo de diferentes solventes também se mostra uma saída interessante para promover melhorias morfológica quando na deposição dos filmes.

- **Modificações na estrutura química**

Como já discutido nesse trabalho, a delocalização elevada permite que um portador de carga possa se deslocar facilmente pela estrutura da molécula, no entanto o transporte de carga no material também depende da facilidade com que um portador pode saltar entre uma molécula e outra. O acoplamento entre estas pode ser aumentado com o uso de moléculas planares ou que tenham conformação favorável com as vizinhas, produzindo um material semicristalino. Quando o acoplamento é muito elevado, mesmo moléculas pequenas com sistemas conjugados de dimensões menores podem ser usadas como materiais condutores ou semicondutores [149]. Sendo assim, outra alternativa para melhorar a cristalinidade de filmes de corantes, é por meio de alterações na sua estrutura química. O objetivo é diminuir a densidade de defeitos, aumentar o comprimento de conjugação e a ordenação, obtendo, assim, uma melhora da conectividade intra e intercadeia que facilitem o mecanismo de hopping dos portadores de carga entre estados localizados [26]. O comprimento efetivo da conjugação é dependente do ângulo de torção entre as unidades repetidas ao longo da cadeia principal do polímero. As torções podem ser

controladas por meio de unidades com impedimento estérico ou cadeias laterais volumosas [52]. Pequenas moléculas como o TIPS-pentacene (6,13-bis[triisopropylsilylethynyl]), podem ser processadas em solução pela adição de ramificações ou radicais que, não só as torna solúveis, como reagem com moléculas adjacentes do mesmo semiconductor formando um monocristal [35].

- **Redução da banda proibida**

As propriedades ópticas e elétricas de um dado polímero são fortemente dependentes do valor energético do gap e as posições dos níveis energéticos HOMO e LUMO. A manipulação de alguns parâmetros [150, 151] podem alterar o valor energético do gap entre eles: massa molar [152], substituintes na cadeia principal, interações inter e intramolecular, comprimento da conjugação efetiva [153], alternância do comprimento de ligação, o ângulo de torção (desvio da planaridade) e energia de ressonância (forma aromática e quinóide).

Os orbitais moleculares da cadeia principal sofrem perturbação pela incorporação de substituintes doadores ou aceitadores de elétrons diretamente na unidade aromática, por meio de efeitos indutivos ou mesoméricos. Os grupos doadores de elétrons elevam a energia do HOMO, enquanto que os grupos retiradores diminuem a energia do LUMO, resultando na diminuição do gap.

Uma estratégia interessante para se obter polímeros conjugados de baixo gap é a alternância de uma unidade rica em elétrons (doador - D) com outra deficiente de elétron (acceptor - A) ao longo da cadeia principal, (estruturas D-A). Esse sistema —push-pull, permite uma maior delocalização dos elétrons sobre a cadeia principal do polímero, ocasionado aumento no comprimento da conjugação alternada. Uma consequência das estruturas D-A é o aumento da transferência de carga intramolecular que também pode contribuir para a redução do gap. Após a redistribuição dos elétrons surgem novos orbitais hibridizados para o polímero: maior HOMO e menor LUMO são formados gerando menor gap. O grau de redução do gap é fortemente dependente da capacidade dos grupamentos em doar ou receber elétrons no polímero conjugado [154-156].

Esse artifício já é aplicado atualmente ao corante Indigo, no qual são feitos arranjos de monômeros de um polímero doador (D) de elétron e o ísoindigo que atua como aceitador (A) [44, 94, 112-114]. A estrutura gerada pode efetivamente reduzir os níveis de energia do LUMO, promovendo a injeção de elétrons e assim melhorando a mobilidade

[109]. OFETs fabricados apartir de um polímero de baixo bandgap baseado em isoindigo e tiofeno, como porção doadora possuem mobilidades de $0.0019 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$. Portanto, a mesma técnica pode ser ampliada para outros corantes, como os utilizados nesse trabalho.

De maneira geral, o band gap diminui com o acréscimo da deslocalização. São o sistema de orbitais deslocalizados que concede as moléculas orgânicas propriedades eletrônicas essenciais, como a absorção e emissão de luz, geração e transporte de cargas [5].

Capítulo 5

CONCLUSÕES

5- CONCLUSÕES

Por meio do presente trabalho, foi desenvolvido o primeiro OFET com camada ativa do corante Crocin, fabricado em atmosfera ambiente e depositado à partir de solução (que se tenha notícia). Trata-se de um resultado promissor e animador que abre portas para futuras investigações de transporte de cargas em corantes vegetais.

Os gaps eletrônicos e ópticos dos corantes foram medidos experimentalmente e estimados teoricamente. Curcumin e Indigo exibiram valores aproximados entre os dois tipo de gaps indicando baixa energia de ligação de dissociação do exciton. Os valores para Bixin mostraram discrepantes devido a provável degradação durante a evaporação. Os gaps teóricos mostraram concordância com os valores da literatura.

Com os resultados obtidos através do XDR, inferiu-se as menores distâncias interplanares da estrutura cristalina para os corantes indigo, bixin e curcumin. O índigo apresentou a menor distancia interplanar o que indica melhor empacotamento na direção do π -stacking possibilitando maior transporte de carga nessa direção.

Os espectros de Uv-Vis permitiram ainda estudar os mecanismos de mobilidade em pequenas moléculas. Tendo o estudo sobre P3HT como padrão, este comporta-se como H agregado fracamente acoplado. Uma baixa correlação entre os picos observáveis no gráfico indica fraco acoplamento na direção do π -stacking, longo comprimento de conjugação do polímero e, portanto, boa mobilidade intracadeia. Aplicando-se essa teoria aos espectros dos corantes, a correlação entre os picos do bixin assemelha-se ao P3HT o que indica acoplamento mais fraco se comparado aos demais corantes, uma vez que, os corantes não possuem longas cadeias, a mobilidade intracadeia não tem contribuição considerável e o perfil do espectro indica menor agregação das moléculas em solução. Sendo assim, os corantes curcumin, crocin e índigo devem possuir maior mobilidade intercadeia visto que apresentam acoplamento na direção do π -stacking mais forte.

Com relação à fabricação de dispositivos eletrônicos, aqueles no formato MIM apresentaram problemas estruturais introduzidos pelas técnicas de montagem que resultou em não homogeneidade do filme de PEDOT:PSS. A engenharia de contato com o objetivo de melhorar a injeção de carga pode levar a complicações inesperadas em condições ambientais de processamento. Em decorrência desse efeito, criou-se dois caminhos de condução distintos de acordo com o campo elétrico aplicado. As mobilidades e dopagem não intencional foram calculados teoricamente para tais amostras.

No caso dos OFETs, na arquitetura BG/BC obteve-se a fotocorrente dos corantes, indicando que todos eles sofrem geram cargas sob efeito da luz, o que indica característica de semiconductor. Além disso, como mencionado anteriormente, foi possível obter as curvas características para um OFET contendo o corante Crocin como camada ativa, preparado em atmosfera ambiente e depositado a partir de solução por drop casting, resultado inédito até então. Já com a arquitetura BG/TC não foi possível extrair resultados analisáveis para os corantes apenas para o P3HT, provavelmente devido ao colapso entre as camadas, ou pela fina espessura do filme, dentre outras possibilidades.

Os resultados obtidos nesse trabalho, mostraram perspectivas animadoras para o uso de corantes naturais em dispositivos eletrônicos na função de semiconductor, apesar da ação do efeito de campo só ter sido observada para o crocin. Esperava-se bons resultados para bixin e indigo, pois são muito relatados na literatura, no entanto, no caso do Bixin, em virtude de ter sido adquirido em pouca quantidade seu uso ficou limitado. Já o Indigo utilizado não veio na sua forma isomérica e por isso diluiu pouco nos solventes disponíveis. Os flavonoides Quercitron e Catechin, por estarem no estado natural talvez precisassem de uma purificação para retirada de impurezas.

Por fim, o quadro abaixo resume os resultados obtidos para os métodos de análise utilizados juntamente com o diagrama de bandas dos respectivos corantes:

	Bixin	Curcumin	Crocin	Amarelo	Marrom	Indigo
XDR	3°	2°	*	*	*	1°
Agregados	4°	2°	3°	*	*	1°
Fotocorrente	15%	8%	16%	16%	17%	14%
Efeito do Campo	-	-	+	-	-	-

*Não analisado

No quadro resumo estão dispostos em ordem crescente, os corantes que apresentaram menor distância interplanar de acordo com o XDR. A formação de agregados em solução, por outro lado, estão ordenados em ordem decrescente partindo do mais agregado. Na geração de fotocorrente, a porcentagem de cargas geradas com relação ao estado não iluminado é exibido. O OFETs que mostraram efeito de campo estão em verde.

Desafios encontrados

A fabricação de OFETs em atmosfera ambiente utilizando métodos simples de processamento introduziu alguns efeitos adversas aos resultados, a saber:

- Dopagem não intencional em reações com o oxigênio, com a umidade, etc;
- Presença de resistências parasitas;
- Elevada resistência de contato;
- Presença de impurezas que podem gerar resistência diferencial negativa.
- Degradabilidade;
- Reprodutibilidade.

Sugestões Futuras

- Otimização das interfaces corantes - eletrodo e corantes - dielétrico;
- Investigar a ação de diferentes solventes sobre a formação de agregados;
- Investigar a ação de diferentes tratamentos térmicos sobre a cristalinidade;
- Analisar o experimento de fotocorrente à luz de mecanismos transientes para obtenção de parâmetros importantes, como densidade de armadilhas;
- Fabricar OFETs com maiores espessuras da camada de corantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Brito, A. C. F. Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de um novo análogo de isoxazol com potencial de aplicação em dispositivos orgânicos optoeletrônicos. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais) - Instituto de ciências exatas e biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto , São Paulo, 2017.
- [2] Barreto, A. R. J. Desenvolvimento e caracterização de Transistores Orgânicos Emissores de Luz (OLETs) baseados em moléculas pequenas conjugadas. Tese (Doutorado em Física) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2018.
- [3] Leite, G. V. Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Transistores Orgânicos de Efeito de Campo. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- [4] Vilela, G. D. Síntese de intermediários avançados para a obtenção de materiais orgânicos eletrônicos. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [5] Candido, K. F. Caracterização de sistemas orgânicos candidatos a fontes de energia renovável. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos sustentáveis) - Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia de Goiás, Goiânia, 2014.
- [6] Hug, H., Bader, M., Mair, P., & Glatzel, T. Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115, 216–225, 2014.
- [7] Moraes, F. L.. Carotenóides: Características Biológicas E Químicas. Curso de especialização de qualidade em alimentos – Universidade de Brasília, 2006.
- [8] Olson, J. A. Absorption, transport and metabolismo of carotenoids in humans. *Pure and Applied Chemistry*, vol 66, n5, p. 1011-1016, 1995.
- [9] Taham, T.; Cabral, F. A.; Barrozo, M. A. S. Extraction of bixin from annatto seeds using combined technologies. *The Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier B.V., v. 100, p. 175– 183, 2015.

- [10] Etten, E. A. M. A. V. Fabricação de transistor orgânico de efeito de campo sobre substrato plástico flexível. Tese de Doutorado -Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- [11] Susanti, D., Nafi, M., Purwaningsih, H., Fajarin, R., & Kusuma, G. E. The Preparation of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) from TiO₂ and Tamarillo Extract. *Procedia Chemistry*, 9, 3–10, 2014.
- [12] Subodro, R., Kristiawan, B., Ramelan, A. H., Wahyuningsih, S., Munawaroh, H., Hanif, Q. A., & Saputri, L. N. M. Z. Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) reengineering using TiO₂ with natural dye (anthocyanin). *AIP Conference Proceedings*, 1788, 2014.
- [13] Selvaraj, P., Baig, H., Mallick, T. K., Siviter, J., Montecucco, A., Li, W., ... Sundaram, S. Enhancing the efficiency of transparent dye-sensitized solar cells using concentrated light. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 175(July 2017), 29–34, 2018.
- [14] Mahavidyalaya, R. R., Lavate, R., Kumbhar, D., Ramrao, R., & Jath, M. Study of working principle used in natural dye sensitized solar study of working principle used in natural dye. (April), 2–6, 2018.
- [15] Hug, H., Bader, M., Mair, P., & Glatzel, T. Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115, 216–225, 2014.
- [16] Kushwaha, R., Srivastava, P., & Bahadur, L. Natural Pigments from Plants Used as Sensitizers for TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells . *Journal of Energy*, 2013(Ii), 1–8, 2013.
- [17] Głowacki, E. D., Voss, G., & Sariciftci, N. S. 25th anniversary article: Progress in chemistry and applications of functional indigos for organic electronics. *Advanced Materials*, 25(47), 6783–6800, 2013.
- [18] Głowacki, E. D., Voss, G., Leonat, L., Irimia-Vladu, M., Bauer, S., & Sariciftci, N. S. Indigo and Tyrian purple - From ancient natural dyes to modern organic semiconductors. *Israel Journal of Chemistry*, 52(6), 540–551, 2012.

- [19] Hossain, M. K., Pervez, M. F., Mia, M. N. H., Mortuza, A. A., Rahaman, M. S., Karim, M. R., ... Khan, M. A. Effect of dye extracting solvents and sensitization time on photovoltaic performance of natural dye sensitized solar cells. *Results in Physics*, 7, 1516–1523, 2017.
- [20] Pirralho, M. D. J. P. Propriedades de fotocondutividade e transporte elétrico em filmes de Pb. Universidade Federal de Itajubá, 2017.
- [21] Albuquerque, M. L. S. et al. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. *Vibrational Spectroscopy*, v. 33, p. 127–131, 2003.
- [22] Burch, R. R. et al. Electrical properties of polyunsaturated natural products : field effect mobility of carotenoid polyenes. *Synthetic Metals*, v. 146, p. 43–46, 2004.
- [23] Baccaro, A., & Gutz, I. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. *Química Nova*, 41(3), 326–339, 2017.
- [24] Lengruher, T. Z. G. Filmes nanoestruturados de óxido de zinco para aplicação em conversão fotovoltaica de energia. Tese de doutorado - Universidade estadual do norte fluminense darcy ribeiro, 2014.
- [25] Lira, P. H. P. Análise de Modelos de Transporte Eletrônico em Transistores Orgânicos de Efeito de Campo. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- [26] Avila, H. J. C. Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes de poli(3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente, utilizando diferentes técnicas experimentais. Tese (Doutorado em Física) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2016.
- [27] Rocha-Filho, R. C. Nobel 2000 Descoberta e Aplicações. *Atualidades em Química*, 2000.
- [28] Roth, S. et al. *One-Dimensional Metals*. [S.l.: s.n.], 2004.
- [29] FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI P.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A. Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola*, nº 11, 2000.

- [30] SOUZA, J. F. P. Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [31] SALVATIERRA, R. V. Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [32] SANTOS, J. C. B. Estudo de camadas transportadoras de cargas em diodos emissores de luz poliméricos. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007.
- [33] PADILLA, R. M. A. Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina. Tese (Dissertação de Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011.
- [34] CANESTRARO, C. D. Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [35] CAVALLARI, M. R. Filmes de P3HT para transistores de filmes finos orgânicos utilizados como sensores. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014.
- [36] SILVA, H. S. Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- [37] QUEIROZ, E. L. Estudos das propriedades elétricas de diodos poliméricos com eletrodo injetor à base de óxido de zinco. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2008.
- [38] PEUMANS, P.; YAKIMOV, A.; FORREST, S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 7, p. 3693–3723, 2003.
- [39] ZHANG, G. et al. Nonfullerene Acceptor Molecules for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. 2018.

- [40] Gsänger, M, Bialas, D., Huang L., Stolte M., and Würthner F. Organic Semiconductors based on Dyes and Color Pigments. *Adv. Mater.* 2016, 28, 3615–3645.
- [41] Oliveira, R. M. Propriedades Elétricas e Ópticas de Junções P-I-N de Materiais Semicondutores. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, 2003
- [42] Cerqueira, A. A. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.
- [43] Tavares, A. C. B. Transistor vertical orgânico análogo a uma estrutura: semicondutor tipo N / metal / semicondutor tipo P. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [44] Yang, J., Jiang, Y., Tu, Z., Zhao, Z., Chen, J., Yi, Z., Liu, Y. High-Performance Ambipolar Polymers Based on Electron-Withdrawing Group Substituted Bay-Annulated Indigo. *Advanced Functional Materials*, 29(7), 1–10, 2019.
- [45] Bathaie, S. Z., Farajzade, A., & Hoshyar, R. A review of the chemistry and uses of crocins and crocetin, the carotenoid natural dyes in saffron, with particular emphasis on applications as colorants including their use as biological stains. *Biotechnic and Histochemistry*, 89(6), 401–411, 2014.
- [46] Pereira, M. V. M. Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [47] SALVATIERRA, R. V. Filmes Finos de Polímeros Conjugados e Nanoestruturas de Carbono obtidos em Interfaces Líquido-Líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [48] NASIRI, M.; ABBASI, F.; MOGHADDAM, M. K. Materials Science in Semiconductor Processing Effects of exciton blocking layer and cathode electrode work function on the performance of polymer solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 40, p. 218– 223, 2015.

- [49] SILVA, R. M. Propriedades de camadas ativas baseadas em perovskita, rubreno e polímero MEH-PPV com aplicação em células solares híbridas. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás - Instituto de química, 2017.
- [50] ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; SILVA, A. B. F. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. *Química Nova*. v. 33, nº 3, p. 649-699, 2010.
- [51] SCALERCIO, S. R. R. A. Estudo teórico do mecanismo redox de derivados quinolínicos na atividade antimalárica. Belém, PA: 2010. Dissertação. Universidade Federal do Pará: Faculdade de Farmácia. Belém, 2010. 68p
- [52] CASSEMIRO, S. M. Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [53] Inamdar, S. N., Ingole, P. P., and Haram, S. K. Determination of Band Structure Parameters and the Quasi-Particle Gap of CdSe Quantum Dots by Cyclic Voltammetry. *ChemPhysChem* 2008, 9, 2574 – 2579.
- [54] Mahavidyalaya, R. R., Lavate, R., Kumbhar, D., Ramrao, R., & Jath, M. Study of working principle used in natural dye sensitized solar study of working principle used in natural dye. (April), 2–6, 2018.
- [55] Barreto, A. R. J. Desenvolvimento e caracterização de Transistores Orgânicos Emissores de Luz (OLETs) baseados em moléculas pequenas conjugadas. Tese (Doutorado em Física), PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2018.
- [56] Salaneck, W.R.; Stafström, S.; Brédas, J.L. Conjugated polymer surfaces and interfaces. Cambridge University Press, Cambridge, 1996. cap 4 e 5, p. 50–71.
- [57] Cavalari, M. R. Filmes de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) para transistores de filmes finos orgânicos utilizados como sensores. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

- [58] 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.
- [59] Horowitz, Gilles et al. Organic field-effect transistors. *Advanced materials*, v. 10, n. 5, p. 365-377, 1998.
- [60] Souza, J. F. P. Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [61] Mark, P.; Helfrich, W. Space-charge-limited currents in organic crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 1, p. 205–215, 1962.
- [62] Gomes, D. J. C. Estudo de transistores orgânicos por espectroscopia vibracional não linear e microscopia por modulação de carga. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- [63] Rossi, L. Transistores Orgânicos de Efeito de Campo em Arquitetura Vertical. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [64] Kisner, A. Preparação de transistores de efeito de campo Nanoestruturados na análise de processos Neuroquímicos. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [65] Stallinga, P. *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-75009-4, 2009.
- [66] Arambulo, P. C. S. Estudo da camada dielétrica para o desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos (OFET) baseados em polímeros conjugados. Dissertação (Mestrado em Física) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2016.
- [67] Vieira, N. C. S. Sensores e biossensores baseados em transistores de efeito de campo utilizando filmes automontados nanoestruturados. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

- [68] Zanchin, V. R. Análise do desempenho elétrico de transistores orgânicos visando a fabricação sobre substratos flexíveis. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [69] Etten, E. A. M. A. V. Fabricação de transistor orgânico de efeito de campo sobre substrato plástico flexível. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- [70] Silva, S. F. C. Aplicação de novos materiais em transistores de efeito de campo ferroelétricos. . Dissertação (Mestrado em física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.
- [71] Albano, L. G. S. Estudo de materiais e dispositivos para eletrônica Orgânica. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2018.
- [72] Baeg, K. J. Khim D., Jung S. W., Koo J. B., You I. K., Nah Y. C, Kim D. Y, and Noh Y. Y. Polymer Dielectrics and Orthogonal Solvent Effects for High-Performance Inkjet-Printed Top-Gated P-Channel Polymer Field-Effect Transistors. ETRI Journal, V 33, n.6, pp. 887 – 896, 2011.
- [73] Maciel, A. C. Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistores de filmes finos orgânicos. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [74] Nogueira, G. L. Preparação e caracterização de um transistor orgânico de efeito de campo com arquitetura vertical. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2012.
- [75] Marque, A. M. P. Desenvolvimento de transistores de efeito de campo baseados em eletrodos de nitreto de tântalo e em canais de grafenos transferidos por dieletroforese (DEF) ou por litografia e corrosão seca. Tese (Doutorado em Engenharia elétrica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- [76] Ferguson, A. J., Kopidakis, N., Shaheen, S. E., & Rumbles, G. Dark carriers, trapping, and activation control of carrier recombination in Neat P3HT and P3HT:PCBM blends, vol. 115, 2011.

- [77] Lee, Y., Hun, S., Jeon, J., Kim, H., & Young, J. Hybrid structures of organic dye and graphene for ultrahigh gain photodetectors. vol 88, 165–172, 2015.
- [78] Bobbio, P. A.; Bobbio, F.A. Introdução à química de alimentos. 2.ed. São Paulo: Varela, 234 p, 1992.
- [79] Muhl, S.; Beyer, B. the Future. Electronics, v. 3, p. 444–461, 2014.
- [80] Głowacki, E. D., Voss, G., Leonat, L., Irimia-Vladu, M., Bauer, S., & Sariciftci, N. S. Indigo and Tyrian purple - From ancient natural dyes to modern organic semiconductors. Israel Journal of Chemistry, 52(6), 540–551, 2013.
- [81] Albuquerque, M. L. S. et al. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. Vibrational Spectroscopy, v. 33, p. 127–131, 2003.
- [82] Muskovich, M.; Bettinger, C. J. Biomaterials Based Electronics: Polymers and Interfaces for Biology and medicine. Adv. Healthc. Mater, v. 1, n. 3, p. 248–266, 2013.
- [83] Burch, R. R. et al. Electrical properties of polyunsaturated natural products : field effect mobility of carotenoid polyenes. Synthetic Metals, v. 146, p. 43–46, 2004.
- [84] Głowacki, E. D., Voss, G., Leonat, L., Irimia-Vladu, M., Bauer, S., & Sariciftci, N. S. Indigo and Tyrian purple - From ancient natural dyes to modern organic semiconductors. Israel Journal of Chemistry, 52(6), 540–551, 2012.
- [85] Ruhane, T. A., Islam, M. T., Rahaman, M. S., Bhuiyan, M. M. H., Islam, J. M. M., Newaz, M. K., Khan, M. A. Photo current enhancement of natural dye sensitized solar cell by optimizing dye extraction and its loading period. Optik, 149, 174–183, 2017.
- [86] Kabir, F., Ullah, S. M., Hossain, M. R., Khan, R. A., Huque, S., Khan, M. A., Bashar, H. Improvement of efficiency of Dye Sensitized Solar Cells by optimizing the combination ratio of Natural Red and Yellow dyes, v. 179, 2018.
- [87] GU, Z. et al. Annealing Effect on Performance and Morphology of Photovoltaic Devices Based on Poly (3-hexylthiophene)-Poly (ethylene oxide). Journal of Polymer Chemistry, v. 49, p. 2645–2652, 2011.gu

- [88] Hao, S., Wu, J., Huang, Y., & Lin, J. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. *Solar energy*, vol. 80, 209–214, 2006.
- [89] Polo, S., Yukie, N., & Iha, M. Blue sensitizers for solar cells : Natural dyes from Calafate and Jaboticaba. *Solar energy materials*, vol. 90, 1936–1944, 2006.
- [90] Calogero, G., Di Marco, G., Caramori, S., Cazzanti, S., Argazzi, R., & Bignozzi, C. A. Natural dye sensitizers for photoelectrochemical cells. *Energy and Environmental Science*, vol. 2(11), 1162–1172, 2009.
- [91] Haryanto, D. A.; Landuma, S.; Purwanto, A. Fabrication of Dye - sensitized Solar Cell (DSSC) Using Annato Seeds (*Bixa orellana* Linn). *AIP Conference Proceedings*, v. 104, n. February 2014, 2016.
- [92] Puglia, C., Cardile, V., Salerno, L., Musumeci, T., Panico, A., Santonocito, D., Graziano, A. Nanotechnological Approach to Increase the Antioxidant and Cytotoxic Efficacy of Crocin and Crocetin, *Planta med.* vol. 85, 2018.
- [93] D. Kull and H. Pfander, in *Carotenoids Vol. 1A*, ed. G. Britton, S. Liaaen-Jensen and H. Pfander, Birkhäuser, Basel, p. 295, 1995.
- [94] Garcia, C. E. R. et al. Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L .) como antioxidantes em produtos cárneos. *Ciência Rural*, v. 42, p. 1510–1517, 2012.
- [95] Moreira, V. S. Atividade antioxidante e caracterização físico - química de variedades de urucueiros in natura e encapsulado. Tese de Doutorado — Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2013.
- [96] Constant, P. B. L., StringhetA, P. C., & Sandi, D. Corantes alimentícios. *Boletim Ceppavol.* 20, 2002.
- [97] Motaghinejad, M., Safari, S., Feizipour, S., & Sadr, Crocin may be useful to prevent or treatment of alcohol induced neurodegeneration and neurobehavioral sequels via modulation of CREB/BDNF and Akt/GSK signaling pathway. *Medical Hypotheses*, 124(October 2018), 21–25, 2019.

- [98] Khalatbari-mohseni, A., Banafshe, H. R., Mirhosseini, N., & Asemi, Z. The effects of crocin on psychological parameters in patients under methadone maintenance treatment : a randomized clinical trial. 1–8, 2019.
- [99] Temba, B. A., Fletcher, M. T., Fox, G. P., Harvey, J., Okoth, S. A., & Sultanbawa, Y. Curcumin-based photosensitization inactivates *Aspergillus flavus* and reduces aflatoxin B1 in maize kernels. *Food Microbiology*, vol.82, 82–88, 2019.
- [100] Camilo, A. C. dos S. Avaliação do Impacto das Vibrações Intra e Intermoleculares no Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos. Dissertação de mestrado - Universidade de Brasília, 2014.
- [101] Gonnet, J.F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1: a colorimetric definition using the CIELAB scale. *Food Chemistry*, v.63, n.3, p.409-415, 1998.
- [102] Junior, G. W., & Bispo, L. M. Corantes Naturais Extraídos de Plantas para Utilização como Indicadores de pH. (47), 1–10, 2010.
- [103] Weiss, D. S., M. Abkowitz , *Chem. Rev.*, 110 , 479 – 526, 2010.
- [104] S. E. Shaheen , C. J. Brabec , N. S. Sariciftci , F. Padinger , T. Fromherz , J. C. Hummelen , *Appl. Phys. Lett.*, 78 , 841, 2001.
- [105] He, B., Neo, W. T., Chen, T. L., Klivansky, L. M., Wang, H., Tan, T., ... Liu, Y. Low Bandgap Conjugated Polymers Based on a Nature-Inspired Bay-Annulated Indigo (BAI) Acceptor as Stable Electrochromic Materials. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(5), 2797–2805, 2016.
- [106] Lin, G., Qin, Y., Zhang, J., Guan, Y. S., Xu, H., Xu, W., & Zhu, D. Ambipolar organic field-effect transistors based on diketopyrrolopyrrole derivatives containing different π -conjugating spacers. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(20), 4470–4477, 2016.
- [107] Kojima, H., & Mori, T. Estimated Mobility of Ambipolar Organic Semiconductors, Indigo and Diketopyrrolopyrrole. *Chemistry Letters*, 42(1), 68–70, 2012.

- [108] Trinh, C. K., Choi, J. W., Lee, H. J., Shaker, M., Kim, W., Lee, C. L., & Lee, J. S. Enhancement of molecular-level ordering of isoindigo based organic materials through deprotecting of cleavable carbamate groups with long alkyl chains. *Synthetic Metals*, 246(October), 172–177, 2018.
- [109] Shaker, M., Park, B., Lee, J. H., Kim, W., Trinh, C. K., Lee, H. J., ... Lee, J. S. Synthesis and organic field effect transistor properties of isoindigo/DPP-based polymers containing a thermolabile group. *RSC Advances*, 7(27), 16302–16310, 2017.
- [110] Leshanskaya, L. I., Klimovich, I. V., Dashitsyrenova, D. D., Frolova, L. A., Ershova, E. S., Sergeeva, V. A., Troshin, P. A. Dibenzoindigo: A Nature-Inspired Biocompatible Semiconductor Material for Sustainable Organic Electronics. *Advanced Optical Materials*, 5(9), 1–7, 2017.
- [111] E. Wang, W. Mammo and M. R. Andersson, *Adv. Mater.* 26, 1801, 2014.
- [112] Guo, C., Quinn, J., Sun, B., & Li, Y. An indigo-based polymer bearing tmcleavable side chains for n-type organic thin film transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(20), 5226–5232, 2015.
- [113] Fallon, K. J., Wijeyasinghe, N., Manley, E. F., Dimitrov, S. D., Yousaf, S. A., Ashraf, R. S., ... Bronstein, H. Indolo-naphthyridine-6,13-dione thiophene building block for conjugated polymer electronics: Molecular origin of ultrahigh n-type mobility. *Chemistry of Materials*, 28(22), 8366–8378, 2016.
- [114] He, B., Pun, A. B., Zherebetsky, D., Liu, Y., Liu, F., Klivansky, L. M., ... Liu, Y. New form of an old natural dye: Bay-annulated indigo (BAI) as an excellent electron accepting unit for high performance organic semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, 136(42), 15093–15101, 2014.
- [115] Ozorio, M. S. Estudo de compósitos de tips-pentaceno para aplicações em transistores. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2016.
- [116] Silva, P. P. B. Estudo e caracterização de células solares de heterojunção livres de fulereno: PBTPD/N2200. Tese (Doutorado em Engenharia de sistemas eletrônicos e automação) – Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

- [117] Teixeira, K. de C. Estudo das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs. Dissertação de Mestrado – PUC-Rio, 2010.
- [118] Avila, H. J. C. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras. Dissertação de Mestrado – PUC-Rio, 2012.
- [119] Filho, L. D. S. G. Caracterização e estudos cinéticos de albumina tratada com espécies reativas derivadas de óxidos de nitrogênio: espectroscopia de absorção e fluorescência. Dissertação de mestrado - PUC-Rio, 2005.
- [120] Richter, A. Natural Dyes as Candidate Materials for Organic Solar Cells. Dissertation of Physics - Norwegian University of Science and technology, 2018.
- [121] Pawley, G.S.. “Unit-cell refinement from powder diffraction scans”. In: Journal of Applied Crystallography 14.6, pp. 357–361, 1981.
- [122] Das, D. and Bhattacharya, S. Chandra. “Dyeing of wool and silk with Bixa orellana”. In: Indian Journal of Fibre and Textile Research 32.3, pp. 366–372, 2007.
- [123] Jasim, K.E., S. Cassidy, F.Z. Henari, and A.A. Dakhel. “Curcumin Dye-Sensitized Solar Cell”. In: Journal of Energy and Power Engineering 11.6, pp. 1–9, 2017.
- [124] Hiendro, A., F. Hadary, W. Rahmalia, and N. Wahyuni. Enhanced performance of bixin sensitized TiO₂ solar cells with activated kaolinite. International Conference on Enabling Science and Nanotechnology (ESciNano). IEEE, 2012, pp. 1–2, 2012.
- [125] Gómez-Ortíz, N.M., I.A. Vázquez-Maldonado, A.R. Pérez-Espadas, G.J. Mena-Rejón, J.A. Azamar-Barrios, and G. Oskam. “Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds”. In: Solar Energy Materials and Solar Cells 94.1, pp. 40–44, 2010.
- [126] Shen, Y. et al. Bulk and contact resistance in P3HT : PCBM heterojunction solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 95, p. 2314–2317, 2011.
- [127] SENTAURUS TCAD manuals. Disponível em: <<http://www.synopsys.com>>.

- [128] Kumatani, A. et al. On Practical Charge Injection at the Metal/Organic Semiconductor Interface. *Scientific Reports*, v. 3, 2013.
- [129] Spano, F.C., C. Silva, H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65 (1) 477–500, 2014.
- [130] Breukers S., Christer L, Sliwka H., and Partali V., Hydrophilic Carotenoids: Surface Properties and Aggregation Behavior of the Potassium Salt of the Highly Unsaturated Diacid Norbixin. *Helvetica Chimica Acta – Vol. 92*, 2009.
- [131] Jagannathan R., Abraham P. M., Poddar P., Temperature-Dependent Spectroscopic Evidences of Curcumin in Aqueous Medium: A Mechanistic Study of Its Solubility and Stability. *J. Phys. Chem. B*, vol 116, p. 14533–14540, 2012.
- [132] Naessa S. N., Elgsaetera A., Foss B. J., Li B., Sliwka H., Partali V., Melø T. B., Hydrophilic Carotenoids: Surface Properties and Aggregation of Crocin as a Biosurfactant. *Helvetica. Chimica Acta – Vol. 89*, 2006.
- [133] A. Dutta, B. Boruah, A. K. Manna, B. Gohain, P. M. Saikia, and R. K. Dutta, “Stabilization of diketo tautomer of curcumin by premicellar anionic surfactants: UV-Visible, fluorescence, tensiometric and TD-DFT evidences,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 104, pp. 150–157, Mar. 2013.
- [134] V. M. Dias, V. Pilla, L. P. Alves, H. P. M. Oliveira, and E. Munin, “Optical Characterization in Annatto and Commercial Colorific,” *J Fluoresc*, vol. 21, no. 1, pp. 415–421, Oct. 2010.
- [135] Ju Z., Sun J., Liu Y., Molecular Structures and Spectral Properties of Natural Indigo and Indirubin: Experimental and DFT Studies. *Molecules*, vol.24, p. 3831, 2019.
- [136] A. Amat, F. Rosi, C. Miliani, A. Sgamellotti, and S. Fantacci, “Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye,” presented at the *Journal of Molecular Structure*, 2011, vol. 993, no. 1, pp. 43–51.
- [137] K. Akhtari, K. Hassanzadeh, B. Fakhraei, N. Fakhraei, H. Hassanzadeh, and S. A. Zarei, “A density functional theory study of the reactivity descriptors and antioxidant

- behavior of Crocin,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1013, pp. 123–129, Jun. 2013.
- [138] A. M. Mendoza-Wilson and D. Glossman-Mitnik, “Theoretical study of the molecular properties and chemical reactivity of (+)-catechin and (-)-epicatechin related to their antioxidant ability,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 761, no. 1, pp. 97–106, Mar. 2006.)
- [139] D. Zhao, Q. Lu, R. Su, Y. Li, and M. Zhao, “Light Harvesting and Optical-Electronic Properties of Two Quercetin and Rutin Natural Dyes,” *Applied Sciences*, vol. 9, no. 12, pp. 2567–17, Jun. 2019.
- [140] Junior, G. W., & Bispo, L. M. *Corantes Naturais Extraídos de Plantas para Utilização como Indicadores de pH*. (47), 1–10, 2010.
- [141] Scherwitzl, B., Resel, R., & Winkler, A. Film growth, adsorption and desorption kinetics of indigo on SiO. *The journal of chemical physics*, 140, 184705, 2014.
- [142] Seemann, A., Sauermann, T., Lungenschmied, C., Armbruster, O., Bauer, S., Egelhaaf, H.J., Hauch, J.: Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Sol. Energy* 85(6), 1238, 2011.
- [143] Jain, S.C., Geens, W., Mehra, A., Kumar, V., Aernouts, T., Poortmans, J., Mertens, R., Willander, M.: Injection- and space charge limited-currents in doped conducting organic materials. *J. Appl. Phys.* 89(7), 3804, 2001.
- [144] Liang, Z., Nardes, A., Wang, D., Berry, J.J., Gregg, B.A.: Defect engineering in π -conjugated polymers. *Chem.Mater.* 21(20), 4914, 2009.see
- [145] Nogueira, A. F. et al. Charge recombination in conjugated polymer/fullerene blended films studied by transient absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 7, p. 1567–1573, 2003.
- [146] Avila, H. J. C. Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes de poli(3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente, utilizando diferentes técnicas experimentais. Tese (Doutorado em Física) – PUC-Rio, 2016.

- [147] Muskovich, M.; Bettinger, C. J. Biomaterials Based Electronics: Polymers and Interfaces for Biology and medicine. *Adv. Healthc. Mater*, v. 1, n. 3, p. 248–266, 2013.
- [148] Burch, R. R. et al. Electrical properties of polyunsaturated natural products : field effect mobility of carotenoid polyenes. *Synthetic Metals*, v. 146, p. 43–46, 2004.
- [149] Kvitschal A. Estudo e implementação de transistor orgânico vertical de Efeito de campo com eletrodo intermediário naturalmente Permeável. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- [150] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P.I G. and Holmes, A. B. Synthesis of Light - Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chemical Reviews*, vol. 109, No. 3, 897–1091, 2009.
- [151] Roncali, J., Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear - Conjugated Systems. *Chemical Reviews*, 97, 173 - 205, 1997.
- [152] Kroon, R. Lenes; Hummelen, J.C.; Blom, P. W. M., and Boer, B. *Polymer Reviews*, 48:531–582, 2008.
- [153] Perzon, E.; Wang, X.; Admassie, S.; Inganãs, O.; Mats R. A., An alternating low band-gap polyfluorene for optoelectronic devices. *Polymer* 47, 4261 – 4268, 2006.
- [154] Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Review Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 954 – 985, 2007.
- [155] J. Roncali, Molecular Engineering of the Band Gap of p-Conjugated Systems: Facing Technological Applications, *Macromol. Rapid Commun*, 28, 1761–1775, 2007.
- [156] Cheng, YJ. ; Yang, S.H. and Hsu, C.S., Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Review*, 109, 5868–5923, 2009.
- [157] M. Mas-Torrent and C. Rovira, “Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 8, pp. 4833–4856, Aug. 2011
- [158] Pereira V. S, Leal L. A, Junior L. A. R, Blawid S. Inferring changes in π -stack mobility induced by aging from vibronic transitions in poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

films. *Synthetic Metals*, v. 247, p. 276–284, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.12.017>

[159] Pereira, V. S.; Blawid, S. Drift-diffusion simulation of leakage currents in unintentionally doped organic semiconductors with nonuniform interfaces. *Journal of Computational Electronics*, v.18, p.120 - 129, 2019. DOI 10.1007/s10825-018-1259-9

[160] F.C. Spano, C. Silva, H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65 (1) (2014) 477–500.

[161] R.A. Marcus, Chemical and electrochemical electron-transfer theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 15 (1) (1964) 155–196.

[162] Bettinger, C. J. Bao, Z. Biomaterials-based organic electronic devices. *Polym Int* 2010; 59: 563–567.

[163] Amaral, C. Li, L. D., Pereira, V. S., Blawid, S. Design of a simple electrical characterization platform for semiconducting organic films. *SBMicro*, 2019.