



**Gonçalo Silva
Laranjeira**

Fototransístores de cristal único em substrato flexível



**Gonçalo Silva
Laranjeira**

Fototransístores de cristal único em substrato flexível

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Helena Alves, Investigadora Coordenadora do Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT, no âmbito do projeto FCT PTCD/CTM-NAN/4737/201, “Fotosensor Cristalino Orgânico On-Chip com Captação de Luz Integrada”

O júri

Presidente

Prof. Doutora Margarida Facão

Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutora Susana Cardoso de Freitas

Professor associado do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Orientador

Prof. Doutora Helena Alves

Investigadora coordenadora do Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Helena Alves por todo o seu apoio e orientação durante a realização deste trabalho. Gostaria também de agradecer à Daniela Rodrigues pela ajuda na parte experimental desta dissertação. Um agradecimento em especial à minha família e a todos os meus amigos por serem quem são.

palavras-chave

Fototransistor, Cristais Orgânicos, Rubreno

resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos fototransistores em substrato flexível baseados numa estrutura de dupla camada cristal único/filme fino entre o 5,6,11,12-tetrafenilnaftaleno (rubreno) e o [6,6]-fenil-C61-ácido butilato metil ester (PCBM). Foi efetuada uma caracterização optoelectrónica destes. Estes revelam baixas mobilidades $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e uma responsividade na ordem dos $0,1 \text{ mA W}^{-1}$ a 1000 W m^{-2} . Os substratos foram investigados com recurso à microscopia eletrónica de varrimento, microscopia térmica de varrimento e a um perfilómetro ótico. Esta análise revelou várias irregularidades nos filmes de PCBM e que podem ser estendidas aos filmes inferiores. As irregularidades encontradas explicam a baixa mobilidade e as correntes de fuga, estas surgiram devido a vários problemas existentes no substrato e no sistema de medição.

keywords

Phototransistor, Organic Crystal, Rubrene

abstract

Phototransistors on flexible substrates were developed based on single-crystal/thin-film bilayer junctions between 5,6,11,12-tetraphenyletracene (Rubrene) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM). The electro optical characterization revealed low mobility $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and a responsivity on the order of $0,1 \text{ mA W}^{-1}$ at 1000 W m^{-2} . The substrates were investigated using scanning electron microscopy, scanning thermal microscopy and 3D optical profilometer. This analysis revealed several irregularities in the PCBM film that can be extended to the lower films. The irregularities explain the low mobility and the leakage currents, these arose from various problems in the substrate and in the measurement system.

Índice

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Semicondutores Orgânicos | 3 |
| 2.1. Sistemas Conjugados | 3 |
| 2.2. Fotogeração de excitações | 4 |
| 2.3. Transporte de carga | 6 |
| 2.3.1. Rubreno..... | 6 |
| 2.3.2. PCBM..... | 7 |
| 2.3.3. Interface rubreno-PCBM..... | 8 |
| 3. Fototransistores orgânicos de efeito de campo | 9 |
| 3.1. Dispositivo metal-isolador-semicondutor..... | 9 |
| 3.2. Transistor de efeito de campo..... | 11 |
| 3.3. Interface metal/semicondutor | 15 |
| 3.3.1. Contactos de Schottky..... | 15 |
| 3.3.2. Contactos óhmicos | 16 |
| 3.4. Características de operação dos fototransistores | 17 |
| 3.4.1. Efeito fotovoltaico..... | 18 |
| 3.4.2. Efeito fotocondutor | 18 |
| 4. Trabalho experimental..... | 19 |
| 4.1. Estrutura do dispositivo..... | 19 |
| 4.2. Preparação dos dispositivos SCFT | 20 |
| 4.2.1. Crescimento de cristais únicos | 21 |
| 4.2.2. Montagem dos cristais de rubreno nos substratos | 22 |
| 4.3. Técnicas de deposição e caracterização dos dispositivos | 24 |
| 4.3.1. <i>Sputtering</i> | 24 |
| 4.3.2. Spin Coating | 24 |
| 4.3.3. Caracterização elétrica | 25 |
| 4.3.4. SThM (Scanning Thermal Microscopy) | 27 |
| 4.3.5. SEM (Scanning Electron Microscopy)..... | 27 |
| 4.3.6. Perfilómetro ótico 3D | 27 |
| 5. Resultados e discussão..... | 28 |
| 6. Conclusão e trabalho futuro..... | 40 |
| Referências Bibliográficas..... | 41 |

1. Introdução

Os materiais orgânicos, polímeros e materiais moleculares, geralmente designados por plásticos, desempenham um importante papel na sociedade atual, e a sua utilização é superior a qualquer outra classe de material. Os primeiros estudos de condutividade, fotocondutividade e efeito fotoelétrico e fluorescência em sólidos orgânicos datam o início do século 20. Originalmente eram considerados isoladores, e é apenas no final dos anos 70 que Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa descobrem polímeros com propriedades condutoras, trabalho pelo qual recebem o prémio Nobel da Química em 2000. Foi também este trabalho que impulsionou uma nova área de investigação, a eletrónica orgânica [1].

O estudo nesta área é de enorme interesse, os polímeros condutores são uma classe de materiais que combinam as vantagens eletrónicas dos materiais semicondutores com as vantagens químicas e mecânicas dos compostos orgânicos. Combinam a capacidade de absorver luz, conduzir eletricidade e emitir luz dos semicondutores inorgânicos com a versatilidade estrutural, biocompatibilidade, estabilidade térmica, facilidade de síntese e baixo custo de produção dos compostos orgânicos. O objetivo da eletrónica orgânica não é o de substituir a eletrónica convencional baseada em silício, mas sim de a complementar e introduzir novas funcionalidades. A eletrónica orgânica é uma tecnologia em desenvolvimento já com algumas aplicações em produção comercial como é o caso dos ecrãs baseados em díodos orgânico emissores de luz, denominados OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Os transístores de efeito de campo orgânicos também conhecidos por OFETs (Organic Field Effect Transistors) e os fotovoltaicos orgânicos (OPV) são outras aplicações procedentes da eletrónica orgânica [2]. Dada a facilidade em dissolver polímeros em solução, a impressão de circuitos elétricos orgânicos em papel, plásticos ou mesmo em têxteis é uma das áreas de grande interesse da eletrónica orgânica.

Embora muito promissora, a eletrónica orgânica e o uso de semicondutores orgânicos ainda não revolucionou a indústria eletrónica. Algumas limitações como a estabilidade, o tempo de vida e o desempenho são obstáculos. Para ultrapassá-los, o conhecimento das propriedades eletrónicas (transporte de carga, injeção de carga etc.) dos semicondutores orgânicos e dos seus fenómenos eletrónicos é fundamental para que a eletrónica orgânica revolucione o mercado. Para além disso, é essencial que os semicondutores orgânicos sejam compatíveis com os métodos de processamento já existentes, que se consiga desenvolver métodos e técnicas de síntese, geometrias de dispositivos aplicáveis à indústria. A resolução destes problemas é a chave para o desenvolvimento da eletrónica orgânica e revolução do mercado [3]. No entanto dada a complexidade e a enorme variedade de moléculas semicondutoras orgânicas bem como os inúmeros fatores que definem as suas propriedades eletrónicas tornam esta tarefa num enorme desafio [4]. A compreensão do transporte de carga e relação entre as propriedades e a estrutura dos semicondutores orgânicos são uns dos principais desafios na eletrónica orgânica. O estudo das propriedades eletrónicas dos semicondutores pode ser feito utilizando várias técnicas experimentais, uma delas baseia-se no transístor de efeito de campo (FET). O FET é um método que permite determinar a mobilidade dos portadores de carga do semicondutor numa região de acumulação de carga (superfície do semicondutor) [5], [6].

A eletrónica flexível que possa ser fabricada em grandes áreas tem sido alvo de elevado interesse. A integração da eletrónica flexível permite a aplicação em formatos não usuais como equipamentos biomédicos integrados em têxteis, células fotovoltaicas que possam ser aplicadas em qualquer material e superfície etc.

Na indústria semicondutora, os transístores são o bloco elementar na construção de microprocessadores, DRAMs etc. Os transístores de efeito de campo orgânicos (OFETs) são dispositivos análogos aos transístores convencionais (FETs) em que o semicondutor inorgânico (silício e/ou germânio) é substituído por um semicondutor orgânico.

Existem vários designs de OFETs dos quais noto os transístores orgânicos de filme fino (OTFT) e os transístores de efeito de campo de cristais únicos (SCFET) [7]. Embora os OTFT sejam atrativos do ponto de vista tecnológico, a baixa mobilidade observada ($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) é um entrave à sua disseminação. As características destes dispositivos são fortemente influenciadas por defeitos na estrutura do filme e pela presença de impurezas [5], [6].

Por outro lado, o uso de cristais orgânicos únicos, apesar das elevadas mobilidades¹ observadas em transístores de efeito de campo de cristais únicos ($1\text{-}20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), tem estado limitado ao estudo das propriedades de transporte intrínsecas dos semicondutores orgânicos porque o fabrico de SCFET é ainda um desafio tecnológico. A fragilidade dos cristais únicos restringe o seu uso a simples dispositivos e o seu uso nas diversas aplicações da eletrónica flexível ainda não tem sido possível. Existe a necessidade do desenvolvimento de dispositivos flexíveis (práticos) que consigam aproveitar as propriedades e as características dos cristais únicos orgânicos [6], [8]. Vários cristais moleculares orgânicos têm sido estudados em SCFET, a maior mobilidade é observada em SCFET de rubreno ($20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que qualquer outro cristal molecular orgânico estudado em SCFET [6]. Juntamente com a elevada mobilidade, a estabilidade e a facilidade de crescimento de cristais únicos de rubreno fazem com que o rubreno seja uma das escolhas para o estudo e desenvolvimento de novos dispositivos orgânicos de elevado desempenho.

A capacidade de absorção de radiação eletromagnética dos semicondutores orgânicos desde o ultravioleta até ao infravermelho próximo faz com que possam ser utilizados em dispositivos fotónicos como os fotodíodos e os fototransístores (OFT). Em 2005, Someya et al. [9] construiu um sensor de imagem em substrato flexível baseado em fotodíodos orgânicos. No entanto o processo de fabrico e o desempenho dos sensores de imagem pode ser simplificado e melhorado caso os fotodíodos sejam substituídos por fototransístores, pois os fototransístores exibem maior responsividade [10]. Os fototransístores podem ainda ser utilizados como células fotovoltaicas de elevada eficiência, podendo atingir eficiências de 54,7 % [11]. Um limite de eficiência bastante superior ao encontrado nas células solares de junção pn (silício) (33 % - limite de eficiência de Shockley-Queisser) [12].

Este trabalho experimental teve como objetivo o desenvolvimento de fototransístores orgânicos de cristal único (SCFT) em substrato flexível. Dos resultados obtidos foi possível obter alguns dispositivos funcionais cujas mobilidades se encontram aquém das esperadas. Foram também adquiridas competências que para além do desenvolvimento dos dispositivos permitem a interpretação do comportamento dos mesmos, servindo assim como uma plataforma para desenvolvimentos futuros deste tipo de dispositivos.

¹ A estrutura fortemente ordenada promove uma melhor sobreposição das orbitais que melhora o transporte de carga.

2. Semicondutores Orgânicos

2.1. Sistemas Conjugados

Os semicondutores orgânicos são materiais baseados em carbono, podendo incluir grupos funcionais que alteram as suas propriedades físicas ou adicionar novas propriedades físicas e/ou químicas. As propriedades semicondutoras dos materiais orgânicos devem-se fundamentalmente às ligações de carbono e à sobreposição das suas orbitais atômicas entre moléculas vizinhas. O processo de sobreposição das orbitais atômicas que gera novas orbitais com propriedades mistas (ex: energia e forma) designa-se por hibridização. A hibridização confere uma maior estabilidade à estrutura molecular do material orgânico. A sobreposição orbital entre moléculas vizinhas permite a partilha de eletrões e potencia a transferência de energia.

Para o carbono, a sobreposição das orbitais s e p dá origem às orbitais híbridas sp , sp^2 , sp^3 . No caso dos semicondutores orgânicos a hibridização de maior importância é a sp^2 . A sobreposição entre uma orbital 2s e duas orbitais 2p dá origem a três orbitais híbridas sp^2 , coplanares separadas entre si por um ângulo de 120° , onde cada uma forma uma ligação σ com os átomos vizinhos. Estas ligações σ estão extremamente localizadas e asseguram a rigidez estrutural do semicondutor orgânico. Dos quatro eletrões de valência do carbono sobra um sem hibridização, cuja orbital não hibridizada 2p está situada perpendicularmente ao plano formado pelas orbitais sp^2 (plano molecular). A sobreposição de duas orbitais 2p não hibridizadas de átomos vizinhos dá origem a uma ligação π . A ligação π está localizada num plano paralelo superior e inferior ao da molécula [13]. Na Figura 1, está representada a molécula eteno (C_2H_4) que é geralmente usada para ilustrar a hibridização sp^2 .

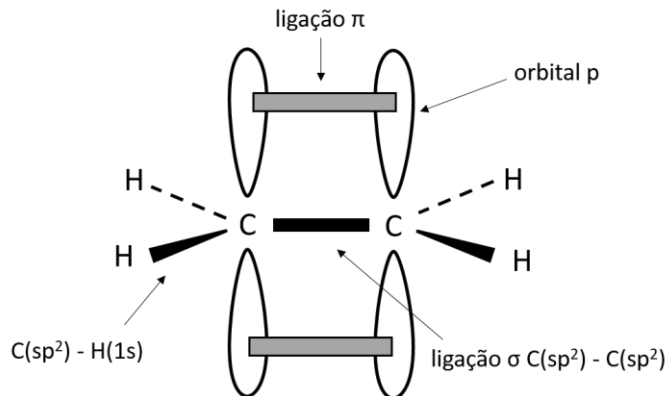


Figura 1: Representação esquemática da ligação σ e π no eteno $CH_2=CH_2$. Adaptado de [14].

Com o aumento do número de átomos de carbono e, conseqüentemente, do número de orbitais híbridas, é formado um sistema conjugado, um sistema onde as ligações entre carbono alternam entre ligações simples e ligações duplas². As ligações π ficam deslocalizadas e os eletrões que as formam serão partilhados por todos os átomos de carbono da molécula (deslocalização das ligações π), criando uma nuvem de eletrões deslocalizados que se pode mover livremente pela molécula. A Figura 2 representa a deslocalização das ligações π na molécula de benzeno (C_6H_6).

² As ligações simples no carbono são formadas através da ligação σ : sp^2-sp^2 ou sp^2-s . As ligações duplas são formadas através da conjugação da ligação σ : sp^2-sp^2 e da ligação π : $2p-2p$.

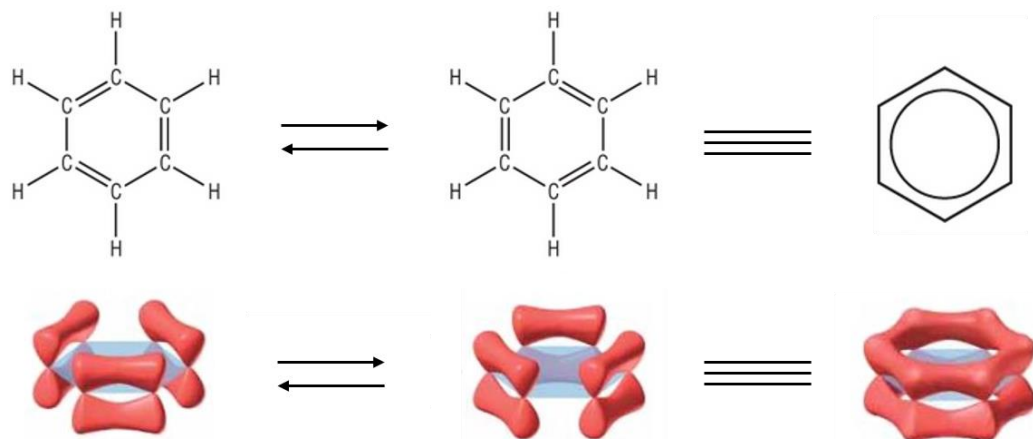


Figura 2: Representação da deslocalização das ligações π na molécula benzeno. Adaptado de [13].

A combinação entre as orbitais 2p dá origem a novos tipos de orbitais com diferentes energias nomeadamente às orbitais moleculares ligantes π e antiligantes π^* . Estas orbitais π e π^* são respetivamente de menor e maior energia, comparativamente às orbitais que lhe deram origem. No estado fundamental da molécula, apenas a orbital molecular ligante π está ocupada, estando a orbital molecular antiligante π^* desocupada. O aumento do número de átomos de carbono permite o aparecimento de mais orbitais moleculares ligantes e antiligantes. A orbital π ligante de maior energia designa-se por HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e a orbital π^* antiligante de menor energia designa-se por LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [15].

Quando várias moléculas são colocadas próximas, por exemplo para formar um cristal, as ligações estabelecidas entre as moléculas (ligações intermoleculares) são do tipo Van der Waals, que comparadas com as ligações intramoleculares (ligações covalentes) responsáveis pela estrutura de cada molécula são várias ordens de grandeza inferior. Em semelhança ao desdobramento nas bandas dos semicondutores inorgânicos, as interações intermoleculares nos sólidos moleculares com sistema π -conjugados, levam também a desdobramento nos níveis HOMO e LUMO e à formação de bandas estreitas (intervalos energéticos). A largura das bandas influencia fortemente o transporte de carga em semicondutores orgânicos, impedindo que os portadores de carga não se movam livremente como nos semicondutores inorgânicos (maior largura de banda). A existência de interações entre os portadores de carga e defeitos na estrutura cristalina é outro dos fatores que contribui para redução da mobilidade dos portadores de carga em semicondutores orgânicos.

2.2. Fotogeração de excitões

Após absorção de um fóton, um eletrão num semiconductor orgânico é excitado da HOMO para a LUMO. Este processo é análogo à excitação de um eletrão da banda de valência para a banda de condução em semicondutores inorgânicos. No entanto, ao contrário do que acontece nos semicondutores inorgânicos em que se geram portadores de carga livres, nos semicondutores orgânicos a absorção de um fóton leva à formação de um par eletrão-lacuna ligado (excitão). O excitão tem uma energia de ligação inferior ao hiato energético entre os níveis HOMO e LUMO [16]. O processo de conversão de luz em cargas elétricas em semicondutores orgânicos pode ser dividido em quatro passos: geração de excitões, difusão de excitões, dissociação de excitões em cargas livres, e o transporte das cargas para os elétrodos. Para facilitar a dissociação do excitão em portadores de

carga livres, é necessário aplicar um campo elétrico externo, ou usar uma interface doador-aceitador de elétrons onde existem campos elétricos locais. A esta junção entre dois materiais com diferentes afinidades eletrônicas e potenciais de ionização dá-se o nome de heterojunção. As moléculas doadoras de elétrons (D) apresentam baixos potenciais de ionização (alta energia HOMO), enquanto as moléculas aceitadoras de elétrons (A) apresentam grande afinidade eletrônica (baixa energia LUMO) [17].

Quando, por exemplo, no doador é formado um excitão, este difunde-se até à interface doador-aceitador onde o elétron pode transferir-se para a LUMO do aceitador, facilitando a separação do excitão em cargas. A distância que os excitões conseguem percorrer antes de se recombinarem chama-se comprimento de difusão do excitão (L_D). Excitões gerados a uma distância da interface doador-aceitador maior do que o comprimento de difusão irão recombinar-se, resultando em perda de energia. A transferência de carga pode ser descrita como um complexo composto por portadores de carga que interagem segundo a força de Coulomb através da interface doador/aceitador. Este complexo de transferência de carga está fortemente dependente da interação das forças de Coulomb entre os portadores de carga, ou seja, a distância entre estes. Quando a distância entre o elétron e a lacuna for maior que o raio de captura de Coulomb, estes podem transformar-se em portadores de carga livres. Caso o complexo de transferência de carga não consiga escapar ao raio de captura de Coulomb, recombinar-se-á, constituindo um mecanismo de perda [17].

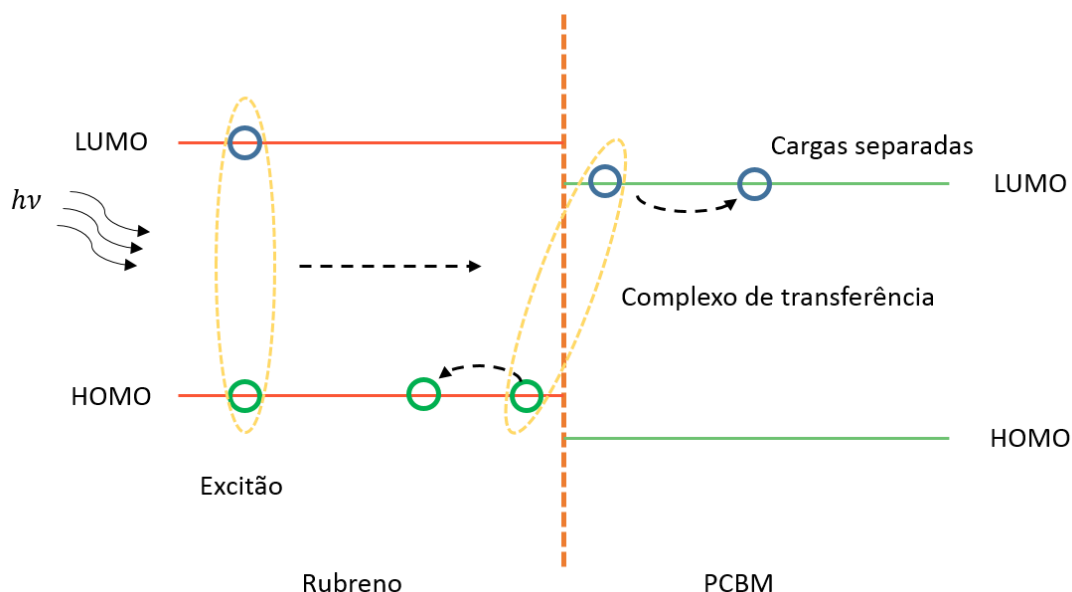


Figura 3: Esquema representativo do mecanismo de geração de carga em materiais orgânicos numa estrutura de heterojunção. Adaptado de [18].

Após a dissociação das cargas, é necessário o transporte destas para os eléctrodos, antes que decaiam ou se recombinem, para que se obtenham elevadas eficiências. Neste processo, a mobilidade dos portadores de carga nos materiais doadores e aceitadores é fundamental no transporte de carga. Após o transporte de cargas até à interface orgânico/eléctrodo é necessário a sua extração para os eléctrodos sendo importante que a barreira de potencial de contacto entre o orgânico e o eléctrodo seja minimizada [16][17].

2.3. Transporte de carga

O mecanismo de transporte de carga em polímeros condutores é complexo e gera alguma controvérsia. Essencialmente pode ser feita a distinção entre dois regimes: o regime de bandas e o regime em *hopping* [19].

O regime em bandas, típico dos semicondutores inorgânicos, é observado em cristais orgânicos e sistemas ordenados. O regime de *hopping* é observado em sistemas desordenados como os filmes finos orgânicos e os polímeros. No regime de bandas, os portadores de carga encontram-se deslocalizados ao longo de todo o sistema. Esta deslocalização leva a uma equiprobabilidade de encontrar um transportador de carga em qualquer localização do semicondutor orgânico, pelo que o transporte de carga num regime de bandas é considerado coerente. Este regime é favorecido a baixas temperaturas, nestas condições as vibrações das moléculas são menores proporcionando melhor acoplamento eletrónico. Em sistemas ordenados a mobilidade de carga aumenta com a diminuição de temperatura. A temperatura elevada, as moléculas apresentam elevados graus de vibração diminuindo o acoplamento eletrónico e por sua vez o transporte de carga[20].

No regime de *hopping* observado em sistemas desordenados, os portadores de carga encontram-se fortemente localizados numa molécula única. A geometria e orientação das moléculas condiciona o mecanismo de transferência de carga, gerando diferentes mobilidades e direções. O transporte de carga é considerado incoerente, a transferência de cargas entre moléculas adjacentes (*hopping*) é independente de hoppings anteriores. O regime de *hopping* é favorecido a temperaturas elevadas, este recorre à excitação térmica (fonões) para ultrapassar as barreiras energéticas criadas pela desordem [21], [22].

2.3.1. Rubreno

O estudo de transístores orgânicos de efeito de campo orgânicos foi inicialmente desenvolvido em moléculas aromáticas simples como o pentaceno, tetraceno e o rubreno [23]. Neste trabalho o composto aromático estudado é o rubreno. O rubreno (5,6,11,12-tetrafenilnaftaleno) é um derivado do tetraceno em que 4 grupos fenil substituem 4 átomos de hidrogénio. A sua fórmula química é $C_{42}H_{28}$ e a sua estrutura molecular é representada na figura seguinte.

A elevada mobilidade³, estabilidade e facilidade de crescimento fazem do rubreno um material fundamental no estudo de transporte de carga em semicondutores orgânicos [24]. A elevada mobilidade de carga quando comparada com os outros cristais orgânicos semicondutores deve-se à sua estrutura molecular, cujos grupos fenil facilitam a sobreposição das orbitais π , proporcionando um canal de condução maior para os portadores de carga.

³ $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ observada em SCFET

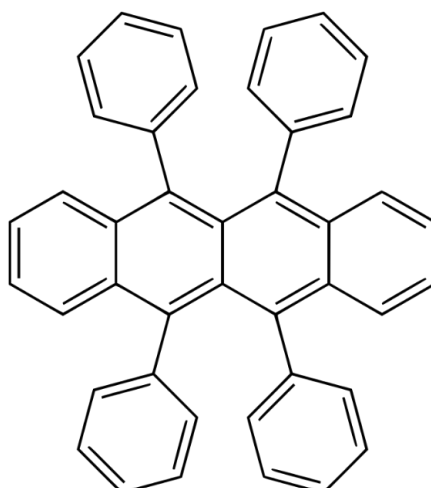


Figura 4: Estrutura molecular do semicondutor orgânico rubreno

Na tabela seguinte são apresentados os valores de mobilidade observados em SCFET para vários semicondutores orgânicos.

Tabela 1: Mobilidades observadas em SCFET para vários semicondutores orgânicos. Adaptado de [6], [24].

| Método de Crescimento | Material | Tipo | Mobilidade ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) | Estrutura | Dielétrico |
|-----------------------|-----------|------|--|-----------|------------------|
| Vapor | Rubreno | p | 20 | BC,BG | Ar |
| | Pentaceno | p | 2,2 | TC,TG | Parileno |
| | Tetraceno | p | 2,4 | BC,BG | PDMS |
| | Antraceno | p | 0,02 | BC,BG | SiO ₂ |
| | TCNQ | n | 1,6 | BC,BG | Ar |
| Solução | DT-TTF | p | 1,4 | BC,BG | SiO ₂ |
| | TTF | p | 1,2 | BC,BG | SiO ₂ |
| | PCBM | N | 10 ⁻³ | TC,BG | SiO ₂ |

Abreviações: BC,BG - bottom contact/bottom gate; TC/TG - top contact/top gate; TC/BG - top contact/bottom gate;

Na heterojunção rubreno/PCBM o rubreno desempenha o papel de aceitador de elétrons. O seu potencial de ionização é na ordem dos 4,85 eV e a afinidade eletrónica na ordem dos 2,05 eV [25]. Na sua forma cristalina o rubreno apresenta comprimentos de difusão do excitão na ordem dos 2-8 μm [26].

2.3.2. PCBM

O PCBM ([6,6]-fenil-C61- ácido butilato metil ester) é um fullereno derivado do C₆₀, solúvel e miscível com a maioria dos polímeros conjugados. É frequentemente usado em células solares orgânicas desempenhando o papel de aceitador de elétrons, é caracterizado por um potencial de ionização na ordem dos 6,1 eV e uma afinidade eletrónica na ordem dos 3,7 eV [27]. Nesta heterojunção, também desempenha o papel de aceitador de elétrons devido à elevada mobilidade de elétrons observada em filmes puros 10⁻³ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [28].

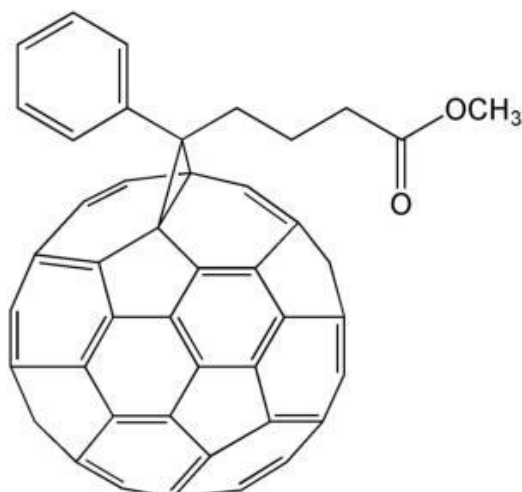


Figura 5: Estrutura molecular do semiconductor orgânico PCBM

2.3.3. Interface Rubreno-PCBM

A interface rubreno cristal único-PCBM filme fino apresenta valores de responsividade⁴ (na zona do visível) 300 vezes maior do que o cristal único rubreno ou do que o sistema BHJ (*bulk heterojunction*) rubreno-PCBM. Este aumento de responsividade deve-se ao aumento do aproveitamento dos excitões gerados no doador e aceitador. O aumento da gama espectral da fotoresposta e da eficiência na separação de cargas é fundamental no desempenho do fototransistor [18], [25], [29]. Na figura seguinte a responsividade espectral da interface rubreno cristal único-PCBM filme fino é comparada com a do rubreno cristal único.

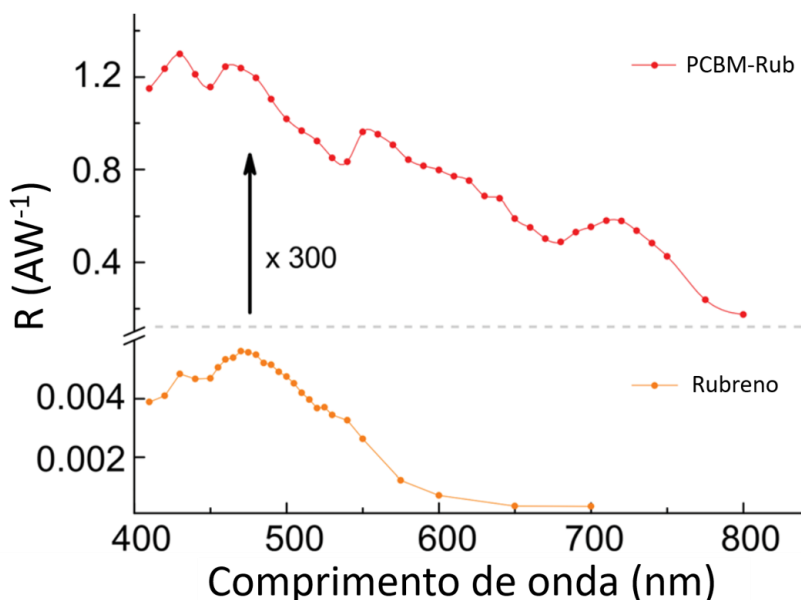


Figura 6: Responsividade espectral do rubreno cristal único e da interface rubreno cristal único-filme fino PCBM. Adaptado de [25].

⁴ ver secção 3.4

3. Fototransístores orgânicos de efeito de campo

A capacidade de absorção de radiação eletromagnética, do ultravioleta até ao infravermelho próximo dos semicondutores orgânicos fazem com que estes sejam bastante atrativos para aplicações de deteção de luz. Dentro das quais se destacam os fotodíodos, os fotocondutores e os fototransístores (OFT). A configuração de três terminais dos transístores oferece vantagens relativamente a uma configuração de dois terminais como os fotodíodos. Algumas destas vantagens são a redução do ruído eletrónico e a amplificação do sinal elétrico. O princípio de operação dos OFETs, a interface metal/semicondutor e as características de operação dos OFTs serão objeto de estudo ao longo desta seção.

Os transístores são um componente fundamental da eletrónica usado em múltiplas aplicações em que se destacam os amplificadores/reguladores da corrente elétrica, os detetores e interruptores. O princípio básico destes dispositivos semicondutores de três terminais consiste na utilização da tensão entre dois terminais para controlar a corrente que flui no terceiro terminal [30]. O conceito de transístor de efeito de campo (FET), introduzido por Lilienfeld nos anos 30, baseia-se num condensador de placas paralelas. Neste conceito, uma das placas funciona como canal condutor entre os contactos fonte e dreno, enquanto a outra placa, designada por porta, controla a carga elétrica que atravessa o canal condutor. O canal condutor é constituído por um material semicondutor inorgânico no caso dos FETs, e orgânico para os OFETs. A geometria dos FETs permite o estudo das propriedades de transporte de carga do semicondutor para vários regimes de densidade de carga.

3.1. Dispositivo metal-isolador-semicondutor

O fenómeno efeito de campo por trás destes dispositivos pode ser entendido considerando os princípios de operação de um dispositivo metal-isolador-semicondutor (MIS). O diagrama de bandas para uma estrutura MIS, baseada num semicondutor tipo p, é representada na Figura 7. A razão para ser considerando um semicondutor tipo p deve-se ao facto da maioria dos semicondutores orgânicos apresentarem um comportamento do tipo p⁵. Isto deve-se a vários motivos como por exemplo à presença de O₂ e H₂O presentes na atmosfera que induzem *traps* que localizam os eletrões [31], [32]. O transporte de eletrões é apenas observado num número limitado de materiais e em atmosferas inertes, o que não é atrativo a nível tecnológico. Nesta estrutura a camada isoladora é considerada perfeita e com espessura suficiente para que não exista transporte de carga entre o metal e o semicondutor.

⁵ a mobilidade das lacunas é bastante superior a mobilidade dos eletrões.

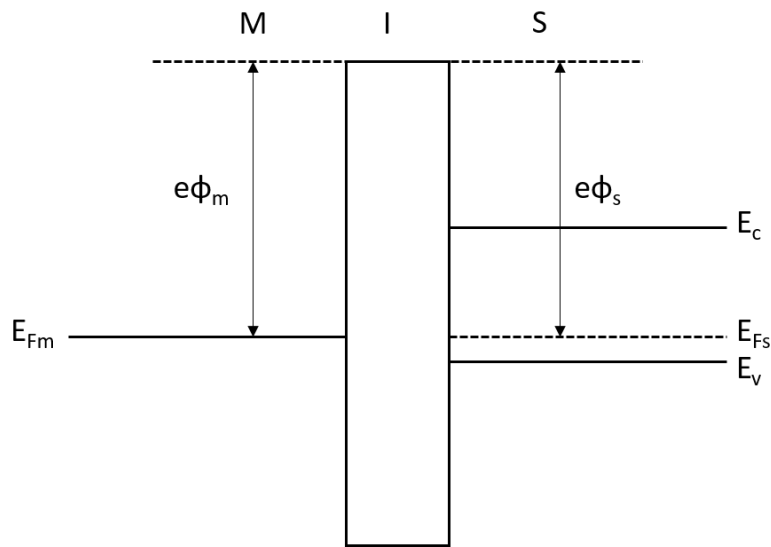


Figura 7: Diagrama de bandas de energia de uma estrutura MIS (Metal-Isolador-Semicondutor) para um semicondutor tipo p no equilíbrio. Adaptado de [33].

Para o caso idealizado (Figura 7) assume-se que a função de trabalho do metal é igual à função de trabalho do semicondutor ($\phi_m = \phi_s$), sem qualquer tensão de polarização aplicada não existe encurvamento das bandas de energia (*flat band condition*). A Figura 8 mostra o efeito da aplicação de uma tensão externa à estrutura MIS. No caso considerado, i.e., um semicondutor tipo p, a aplicação de uma tensão de polarização negativa no metal é acompanhada pela acumulação de lacunas na interface semicondutor isolador e as bandas de condução e de valência ficam encurvadas para cima [ver Figura 8 (a)]. A superfície do semicondutor torna-se mais condutora do que o seu interior (bulk).

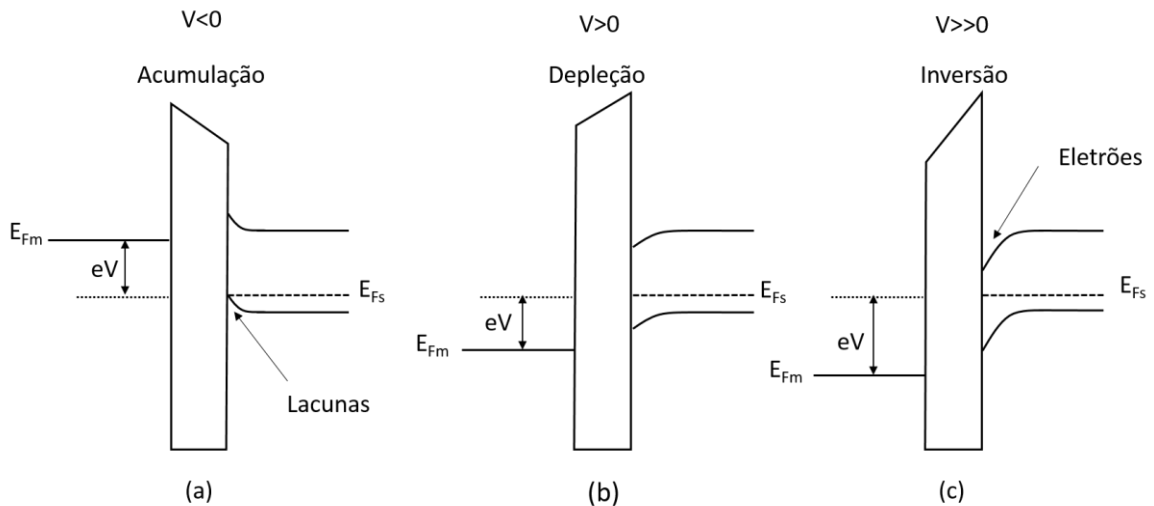


Figura 8: Diagrama de bandas de energia para uma estrutura MIS baseada num semicondutor tipo p com diferentes tensões de polarização aplicadas na porta (metal). (a) Tensão de polarização negativa aplicada na porta, as lacunas acumulam-se na superfície do semicondutor; (b) tensão de polarização positiva aplicada na porta, é formada uma zona de depleção na superfície do semicondutor; (c) elevada tensão de polarização positiva, é formada uma zona de inversão (acumulação de cargas negativas) na superfície do semicondutor. V = tensão aplicada; E_{Fm} = nível de Fermi do metal; E_{Fs} = nível de Fermi do semicondutor. Adaptado de [33].

Se a tensão aplicada for positiva, as lacunas no semiconductor são afastadas da região de interface criando uma região de depleção de lacunas junto da interface semiconductor/isolador e as bandas de condução e valência desviam-se para baixo relativamente à sua posição no interior do semiconductor [Figura 8 (b)]. Neste estado, a condução de corrente no semiconductor é altamente resistiva. Com o aumento da tensão positiva aplicada o encurvamento das bandas (para baixo) aumenta até a um ponto em que o número de eletrões (portadores de carga minoritário) na interface é superior ao número de lacunas. A camada superficial do semiconductor está no regime de inversão [Figura 8 (c)]. O regime de inversão é o princípio por trás do funcionamento de vários transístores MIS. Este regime de inversão normalmente não é observado em transístores de efeito de campo orgânicos dada a não estabilidade deste regime em semicondutores orgânicos.

3.2. Transístor de efeito de campo

O transístor de efeito de campo é uma estrutura de três terminais onde é aplicada uma tensão na porta que afeta o fluxo de corrente entre os elétrodos fonte e dreno. A figura seguinte mostra como um dispositivo FET está relacionado com a estrutura MIS descrita anteriormente.

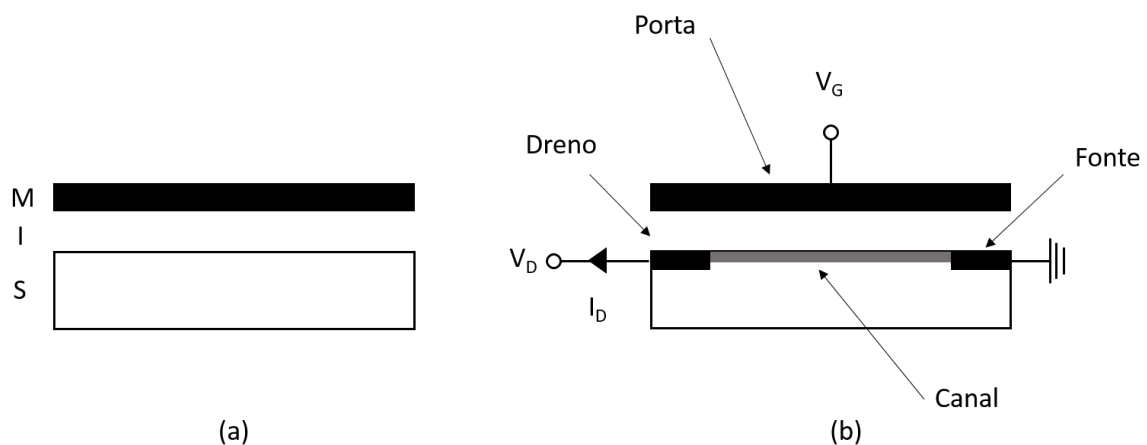


Figura 9: Contraste entre (a) estrutura MIS e (b) um MISFET. Adaptado de [14]

A aplicação de uma tensão ao elétrodo porta V_G altera a densidade de carga na superfície do semiconductor, ou seja, o fluxo de corrente entre os elétrodos fonte e dreno I_D varia com a tensão aplicada na porta. É esta característica de controlo da corrente que permite a amplificação de sinais e a possibilidade de o dispositivo operar como interruptor *on/off*.

A curva característica (I_D em função de V_D) de um MISFET baseado num semiconductor tipo p está representado na Figura 10. As curvas características dos semicondutores orgânicos podem ser devidamente descritas pelos modelos desenvolvidos para os semicondutores inorgânicos [34].

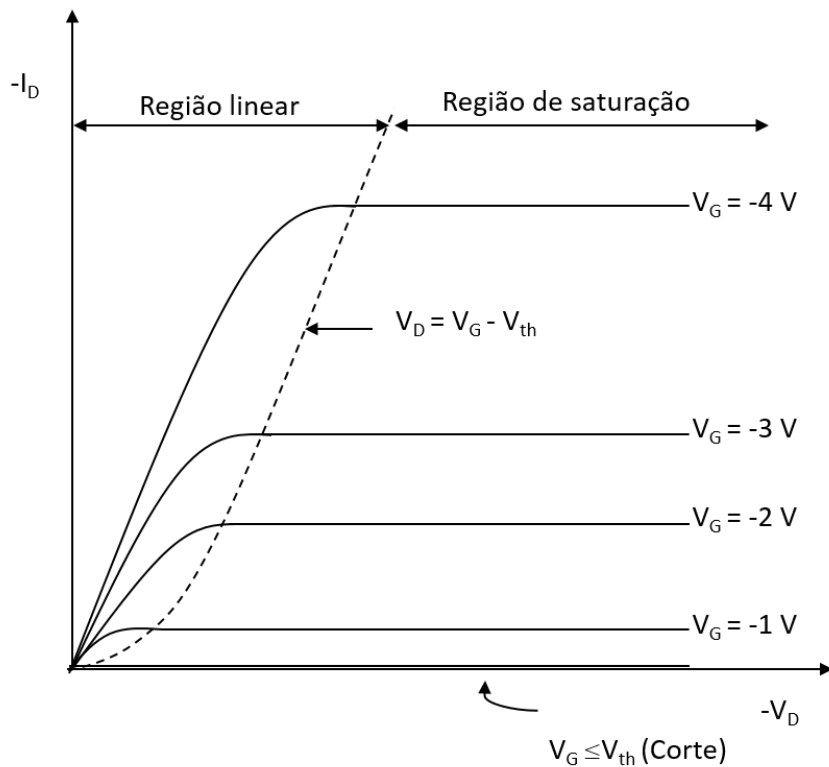


Figura 10: Curva característica (I_D em função de V_D) de um MISFET baseado num semiconductor tipo p com as diferentes regiões de funcionamento: corte, linear e saturação. A curva a tracejado indica para que tensões o canal do FET fica estrangulado (*pinched off*). Adaptado de [29], [30].

Quando a tensão aplicada na porta V_G é polarizada negativamente relativamente ao eléctrodo fonte são acumulados portadores de carga na interface isolador/semiconductor formando um canal de condução. A tensão necessária para formar o canal é chamada tensão limiar (V_{th}). A intensidade da V_{th} depende de vários fatores como a concentração de impurezas no material orgânico e de defeitos presentes na interface semiconductor/dielétrico [29]. Para pequenas tensões de dreno V_D , o canal atua como uma resistência; a corrente de dreno I_D aumenta linearmente com V_D (regime linear). Neste regime, a expressão para a corrente é dada por:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu (V_G - V_{th}) V_D \quad (4)$$

Onde W e L são a largura e o comprimento do canal, respetivamente, C_i a capacitância por unidade de área, μ a mobilidade dos portadores de carga. A mobilidade dos portadores de carga (μ) pode ser extraída na região linear a partir da transcondutância (g_m) dada por:

$$g_m = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right)_{V_D = \text{constante}} = \frac{W}{L} C_i \mu V_D \quad (5)$$

Resolvendo em ordem a μ , na região linear a mobilidade dos portadores de carga é dada por:

$$\mu = \frac{L}{W} \frac{1}{C_i} \frac{1}{V_D} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad (6)$$

Como se pode observar na Figura 10, o aumento de V_D faz com que a corrente I_D sature. Isto é resultado do estrangulamento (*pinch-off*) do canal de condução. Este efeito pode ser visualizado na Figura 11. À medida que V_D aumenta, a tensão $V_{GD} = V_G - V_D$, i.e., a tensão entre a porta e o canal na extremidade do dreno diminui. Quando $V_D = V_G - V_{th}$, a profundidade do canal do lado do dreno diminui para zero e diz-se que o canal está estrangulado [Figura 11 (b)]. O efeito do aumento de V_D sobre a forma do canal para além deste valor é mínimo e a corrente através do canal permanece constante. A corrente do dreno satura, o MISFET entrou na região de saturação do seu funcionamento.

Deve notar-se que, com $V_D > V_G - V_{th}$, o canal condutor termina um pouco aquém da região do dreno, i.e., há uma curta região de depleção entre o extremo do canal e a região do dreno [Figura 11 (b)]. A corrente atravessa esta região porque existe um campo elétrico intenso no sentido longitudinal do canal que produz um fluxo de lacunas da extremidade do canal condutor para o dreno.

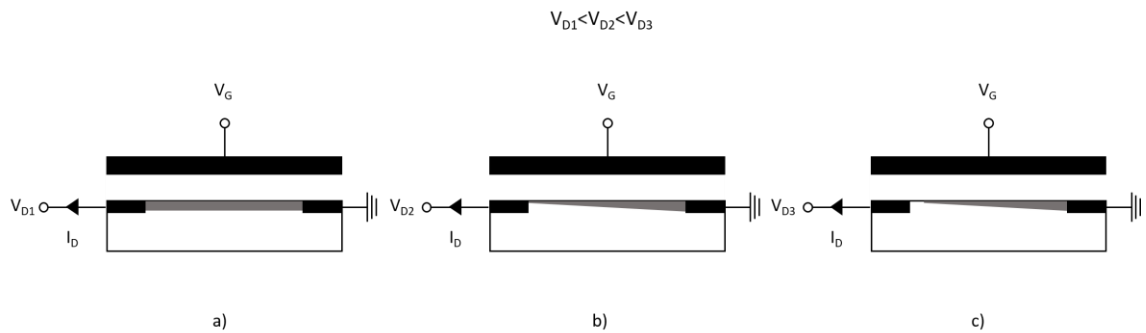


Figura 11: Representação esquemática do efeito do aumento de V_D num MISFET (para V_G constante). (a) regime linear: o canal estende-se entre os eléctrodos fonte e dreno; (b) estrangulado: a profundidade do canal do lado do dreno é zero; (c) região de saturação: os portadores de carga devem atravessar a zona de depleção para atingir o eléctrodo dreno. Adaptado de [30].

Na região de saturação a corrente de dreno é aproximadamente constante e pode ser modelada pela seguinte equação:

$$I_D = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_G - V_{th})^2 \quad (7)$$

Neste regime a mobilidade dos portadores é dada por:

$$\mu = \frac{2L}{W} \frac{1}{C_i} \frac{I_D}{(V_G - V_{th})^2} \quad (8)$$

No estudo de semicondutores orgânicos a mobilidade dos portadores de carga (μ) é um parâmetro essencial, pois determina a facilidade com que os portadores de carga se podem mover. Este parâmetro (μ) é usado para determinar a qualidade de um semicondutor orgânico no transporte de cargas e o tempo de resposta do dispositivo eletrônico. Na prática, a mobilidade medida do semicondutor orgânico usando uma configuração FET é diferente da mobilidade intrínseca dos semicondutores orgânicos. A presença de armadilhas (traps) no material orgânico, na interface orgânico/dielétrico e a resistência de contacto que existe na interface metal/orgânico são fatores que afetam a mobilidade.

A transição entre o regime linear e o regime de saturação aparece aproximadamente quando $V_D = V_G - V_{th}$ como aparece indicado na Figura 10 na curva tracejada.

Para o dispositivo FET descrito em cima, quando o elétrico porta está polarizado positivamente, não existem portadores de carga livres na interface isolador/semicondutor e a corrente entre a fonte e o dreno é quase nula. O razão entre o fluxo de corrente no regime de acumulação e o fluxo de corrente no regime de depleção é designada por I_{on}/I_{off} . Esta razão é um parâmetro de caracterização dos FET que está relacionado com a sua performance. É necessário que esta razão para seja elevada para facilmente diferenciar o estado *on/off* do FET.

Para uma eficiente operação dos FETs é necessário que os portadores de carga sejam facilmente injetados do elétrico fonte para o semicondutor orgânico e que a mobilidade dos portadores de carga no semicondutor seja elevada para permitir que a corrente de dreno seja também elevada. É necessário que o semicondutor orgânico e os outros materiais constituintes do FET resistam às condições de funcionamento sem que haja degradação térmica, eletroquímica ou fotoquímica. Na Figura 12 são presentes várias configurações para a estrutura dos OFETs.

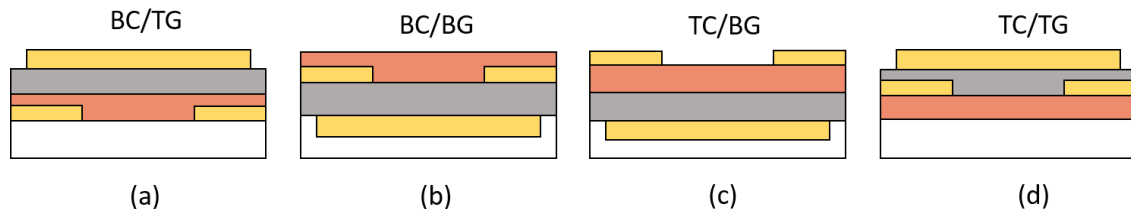


Figura 12: Diferentes configurações dos OFET: (a) *bottom contact/top gate* (BC/TG); (b) *bottom contact/bottom gate* (BC/BG); (c) *top contact/bottom gate* (TC/BG); (d) *top contact/top gate* (TC/TG) (raramente usado). O dielétrico é representado pela cor cinzenta, o semicondutor orgânico pela cor vermelha, os eletrodos pela cor amarela e o substrato pela cor branca. Adaptado de [27].

As diferentes geometrias dos transístores variam a posição de injeção de carga na interface semicondutor/dielétrico e, como o transporte de carga em OFET é feito através dessa interface, as várias geometrias influenciam o comportamento dos transístores. Na geometria BC/BG as cargas são injetadas diretamente do elétrico fonte nessa interface enquanto nas geometrias TC/BG e BC/TG as cargas são injetadas no *bulk* do semicondutor não dopado, tendo que viajar algumas dezenas de nanómetros até atingir a interface semicondutor/dielétrico. A estrutura BC/BG tem também a vantagem da camada semicondutor ser depositada na fase final do processo de fabrico do dispositivo, não sendo exposta a processos químicos ou térmicos posteriores. É importante notar que a natureza da interface metal/semicondutor também varia caso o semicondutor seja depositado no metal ou vice-versa [29]. A estrutura utilizada é um fator fundamental na performance do dispositivo.

3.3. Interface metal/semicondutor

Os contactos metal-semicondutores são fundamentais em dispositivos eletrónicos. A compreensão das propriedades da junção metal-semicondutor é essencial para que os dispositivos semicondutores possam ser utilizados em circuitos elétricos. A natureza do contacto metal-semicondutor constitui o princípio de funcionamento de alguns dispositivos eletrónicos. As junções metais-semicondutores podem formar um contacto com um comportamento ôhmico, caracterizado por baixa resistência elétrica e insensibilidade relativamente ao sentido da corrente que o atravessa, ou formarem um contacto com propriedades retificadoras (contactos de Schottky). O tipo de contacto formado depende das funções de trabalho dos materiais e do tipo de dopantes de semicondutor. O objetivo é que os elétrodos fonte e dreno façam com o semicondutor um contacto ôhmico. No entanto como este tipo de contactos são bastantes difíceis de obter, e os contactos metal semicondutor orgânicos são normalmente contactos de Schottky.

3.3.1. Contactos de Schottky

Uma barreira de Schottky é formada quando um metal e um semicondutor, com funções de trabalho apropriadas, entram em contacto. Considera-se o caso para um semicondutor tipo p⁶, onde a função de trabalho do semicondutor é superior à função de trabalho do metal $\phi_s > \phi_m$. O diagrama das bandas de energia antes e depois do contacto está representado na Figura 13.

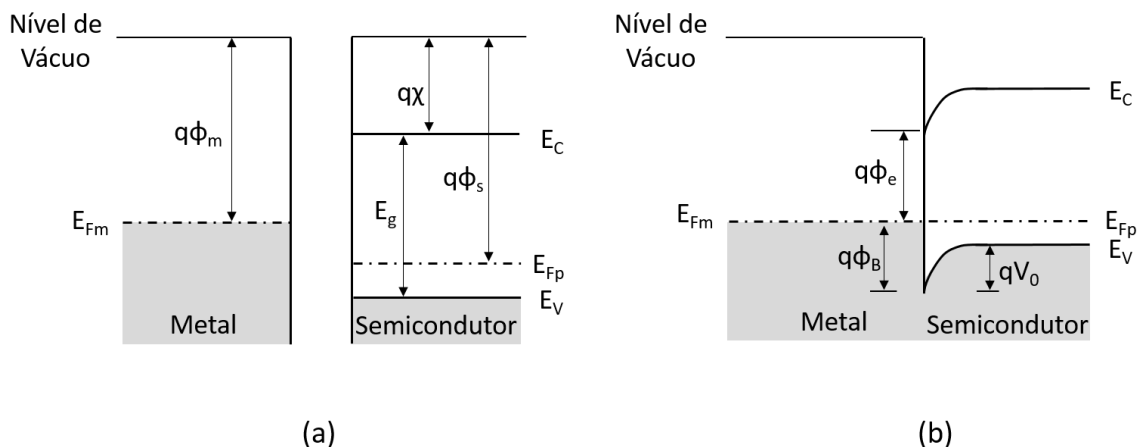


Figura 13: Diagrama de bandas de energia de uma união de Schottky com um semicondutor tipo p. (a) antes do contacto; (b) depois do contacto. Adaptado de [33].

No caso considerado quando o metal é colocado em contacto com o semicondutor, é energeticamente favorável que haja um fluxo de eletrões do metal para o semicondutor. Este fluxo de eletrões do metal para o semicondutor origina duas regiões: uma carregada positivamente na superfície do metal e uma carregada negativamente na superfície do semicondutor. É formada uma região de depleção de lacunas na superfície do semicondutor. Resultando numa barreira de potencial que impede o fluxo de lacunas entre o semicondutor e o metal.

⁶ o transporte de carga na maioria dos semicondutores orgânicos é feito por lacunas

A barreira de potencial que impede o fluxo de lacunas do metal para o semiconductor é designada de barreira de Schottky [29]. A altura desta barreira é determinada pela seguinte equação:

$$q\phi_B = E_g - q(\phi_m - \chi) \quad (9)$$

onde q é a carga elementar, E_g é o hiato energético do semiconductor, ϕ_m a função de trabalho do semiconductor e χ a afinidade eletrónica do semiconductor.

A barreira de potencial que impede o fluxo de lacunas do semiconductor para o metal é designada por potencial de contacto (V_0). A altura do potencial de contacto é determinada por:

$$V_0 = \frac{\phi_s - \phi_m}{q} \quad (10)$$

A altura da barreira para a injeção de eletrões do metal para o semiconductor é dada por:

$$q\phi_e = \phi_m - \chi \quad (11)$$

A altura da barreira para injeção de eletrões do metal no semiconductor orgânico estudado neste trabalho é bastante superior à barreira para a injeção de lacunas (qV_0), sendo uma das razões pela qual as lacunas são o portador de carga maioritário.

3.3.2. Contactos Óhmicos

Um contacto óhmico é uma junção metal-semiconductor que não restringe o fluxo de corrente. A curva característica I-V destes contactos apresenta um comportamento linear. A junção metal-semiconductor é óhmica quando o regime da camada superficial do semiconductor (no equilíbrio) for de acumulação, ou seja, a camada superficial do semiconductor é enriquecida com portadores de carga maioritários (lacunas).

A junção metal-semiconductor óhmica requer que a função de trabalho do metal seja aproximada da HOMO ou LUMO do semiconductor orgânico para que a barreira de potencial de contacto seja facilmente ultrapassada pelos portadores de carga. No caso do rubreno, a energia da orbital HOMO é da ordem dos 5,4 eV, a utilização de elétrodos com elevadas funções de trabalho como é o caso do ouro ($\phi_m \approx 5,1$ eV) é uma boa opção. O potencial de contacto é minimizado comparativamente a outros elétrodos com o Al, Cu. No caso de semicondutores do tipo n a utilização de elétrodos com menores funções de trabalho como por exemplo alumínio ($\phi_m \approx 4,3$ eV) é preferível.

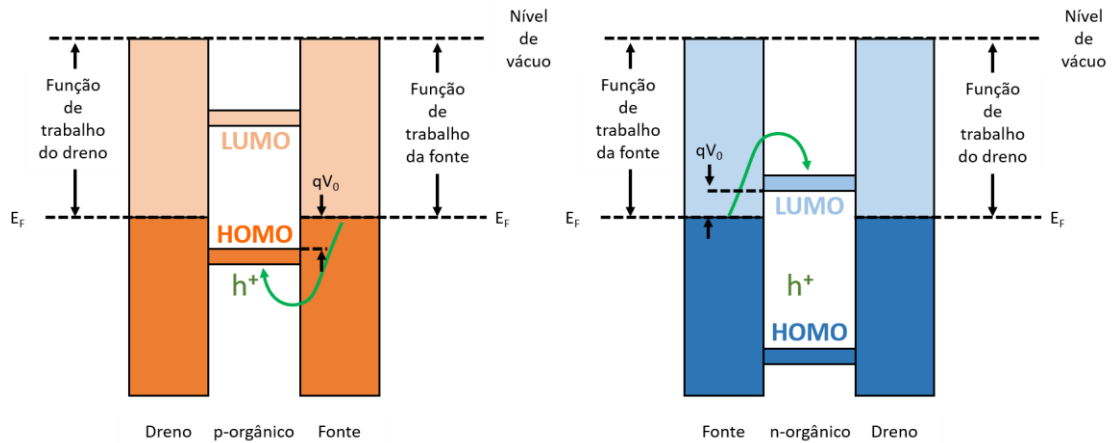


Figura 14: Diagrama dos níveis de energia num OFET tipo p e num OFET tipo n. Num OFET tipo p as lacunas deslocam-se do nível de fermi da fonte para o nível HOMO do semiconductor orgânico. Num OFET tipo n os elétrons deslocam-se do nível de fermi da fonte para o nível LUMO do semiconductor. Adaptado de [35]

3.4. Características de operação dos fototransístores

Desde a introdução em 1951 do primeiro fototransístor por William Shockley, os fototransístores baseado em semicondutores inorgânicos apresentaram grandes desenvolvimentos. Estes associam as características dos FET com as de um fotodetector sendo essencialmente utilizados como interruptores, amplificadores e sensores óticos [7], [36].

A versatilidade estrutural, a facilidade de síntese e o baixo custo de produção de compostos orgânicos fizeram com que o interesse em fototransístores orgânicos crescesse rapidamente nos últimos anos [37]. Os OFTs têm a mesma configuração de três terminais dos OFETs [Figura 9(b)] mas enquanto no regime modo de operação de um OFET a quantidade de fluxo de corrente I_D é somente controlada pela magnitude de V_G ,⁷ num OFT o controlo da condutância do canal pode adicionalmente ser controlado pela absorção de luz. As propriedades fotocondutoras do semiconductor orgânico são fundamentais neste dispositivo [38].

Em adição aos parâmetros dos OFETs, a responsividade e a fotosensibilidade são os dois principais parâmetros que determinam a eficiência dos OFTs. Na literatura existe alguma confusão na denominação destes parâmetros. A definição dos parâmetros seguida neste trabalho é análoga à presente no artigo de Y. Wakayama et al., indicado na referência [7].

A responsividade (fotoresponsividade) corresponde ao rácio entre a corrente fotogerada e a potência de luz incidente:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_i} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P_i} \quad (12)$$

Onde I_{ph} é a corrente fotogerada, P_i a potência de luz incidente, I_{light} e I_{dark} representam a corrente de dreno I_D para uma dada tensão fixa V_D e V_G , com e sem iluminação, respetivamente.

⁷ Para uma dada tensão de polarização V_D

A fotosensibilidade⁸ é dada pelo rácio entre a corrente fotogerada e a corrente sem iluminação:

$$P = \frac{I_{ph}}{I_{dark}} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{I_{dark}} \quad (13)$$

A estrutura destes dispositivos é semelhante às estruturas dos OFETs descritas anteriormente na secção 3.2.

Sob iluminação, são observados diferentes efeitos na camada ativada do transístor: o efeito fotovoltaico e o efeito fotocondutor. Para OFT do tipo p, o efeito fotovoltaico é observado quando $V_G < V_{th}$, ou seja, o transístor encontra-se no regime de acumulação (estado *on*). O efeito fotocondutor, ocorre para tensões $V_G > V_{th}$, nestas condições o transístor encontra-se no regime de depleção (estado *off*). Neste modo o efeito fotocondutor é dominante [36].

3.4.1. Efeito fotovoltaico

A iluminação de um OFT tipo p no regime de acumulação ($V_G < V_{th}$), resulta na deslocação de V_{th} para valores mais positivos. Quando ocorre a absorção de luz, as lacunas fotogeradas facilmente fluem para o eléctrodo dreno enquanto os eletrões se acumulam no eléctrodo fonte. Esta acumulação de eletrões no eléctrodo fonte reduz a barreira para a injeção de lacunas e por consequência a resistência de contacto, resultando num deslocamento positivo de V_{th} , e por consequência num aumento de I_D [29], [36]. Neste modo é observado o aumento da densidade de portadores de carga [38]. A fotocorrente gerada pelo efeito fotovoltaico ($I_{ph,pv}$) pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I_{ph,pv} = \frac{AkT}{q} \ln \left(1 + \frac{B\eta q \lambda P_i}{I_{dark} hc} \right) \quad (14)$$

Onde A e B são parâmetros de ajuste, hc/λ é a energia do fotão, P_i a potência de luz incidente, I_{dark} a corrente de dreno sem iluminação e η a eficiência quântica.

3.4.2. Efeito fotocondutor

Quando o OFT se encontra no regime de depleção (estado *off*⁹) a corrente fotogerada I_{ph} mostra um aumento linear com o aumento da potência ótica incidente. Esta situação é semelhante à dos fotocondutores de apenas dois terminais. No entanto o terceiro terminal nos OFT permite o aumento do número de excitações gerados. Neste modo é observado o aumento da mobilidade dos portadores de carga [36], [38]. A fotocorrente neste regime ($I_{ph,pc}$) pode ser modulada pela seguinte equação:

$$I_{ph,pc} = CP_i \quad (15)$$

Onde C é um parâmetro de *ajuste* e P_i a potência ótica incidente.

⁸ Também designada por rácio on/off da fotocorrente

⁹ $V_G > V_{th}$, para semicondutores tipo p

4. Trabalho experimental

4.1. Estrutura do dispositivo

A geometria dos fototransistores utilizados neste trabalho é a estrutura BC/BG (*bottom contact/ bottom gate*) representada na figura seguinte.

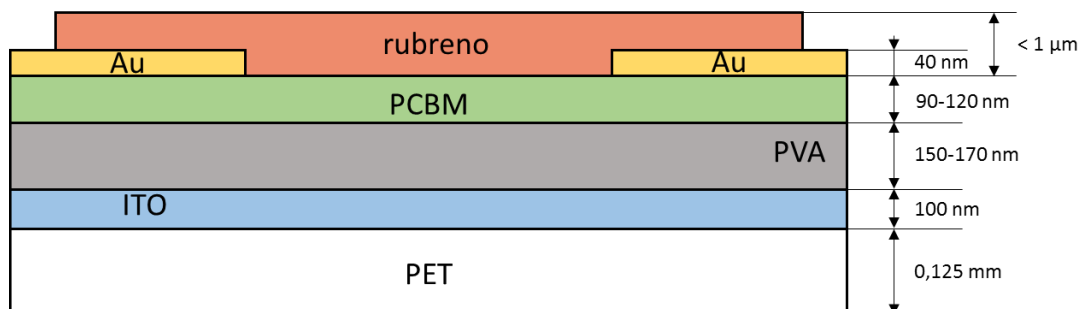


Figura 15: Estrutura *bottom contact/ bottom gate* dos fototransistores utilizados neste trabalho com as espessuras das várias camadas indicadas.

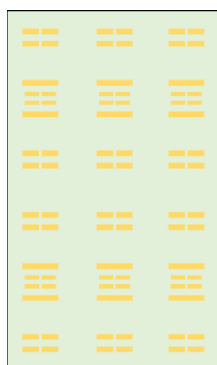
O substrato flexível dos fototransistores estudados neste trabalho é o PET (politereftalato de etileno). O PET é um termoplástico caracterizado por elevada resistência mecânica, rigidez e dureza, excelente resistência ao desgaste e à radiação, é considerado um isolador elétrico. O substrato PET utilizado neste trabalho é o PET ES301425 e tem uma espessura de 0,125 mm.

O eletrodo porta utilizado neste trabalho é o ITO (óxido de índio e estanho). A elevada transmitância na região do visível (85% a 95%), a relativa baixa resistividade ($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) e elevada função de trabalho ($\sim 4,20 \text{ eV}$), fazem com que os óxidos de índio e estanho sejam frequentemente utilizados em dispositivos optoeletrônicos como eletrodos transparentes.

O dielétrico utilizado foi o PVA (álcool polivinílico). O PVA é um polímero sintético de baixo custo, biocompatível, hidrossolúvel, compatível com substratos flexíveis com elevada constante dielétrica (7,2) [39].

Foram preparados sete substratos com sequências de dispositivos, tendo cada substrato a possibilidade de fabrico de cerca de 30 dispositivos. Na figura seguinte mostra-se um esquema representativo da vista de cima dos substratos e fotografia de um dos substratos. Quatro dos sete substratos têm menos uma coluna de dispositivos. A preparação dos vários substratos teve pequenas alterações no processo de limpeza, espessura e preparação da camada dielétrica de modo a melhorar o seu desempenho.

(a)



(b)

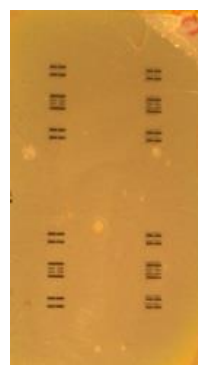


Figura 16: (a) esquema da vista de cima dos substratos utilizados neste trabalho; (b) fotografia vista de cima de um dos substratos utilizados neste trabalho.

4.2. Preparação dos dispositivos SCFT

A preparação base dos substratos, idêntica em todos eles, consiste na limpeza dos substratos PET em banho de ultrassons, durante 2 minutos, utilizando álcool isopropílico (IPA). Após o banho de ultrassons, os substratos são lavados com água destilada e secos com fluxo de ar comprimido. De seguida é depositada por *sputtering* uma camada de 100 nm de ITO (Alcatel). A partir desta base, foram feitas variações no processo de fabricação do substrato, em particular na limpeza do substrato, no tratamento pré e pós deposição da camada do dielétrico, espessura do dielétrico, e no processo de cura.

O pré-tratamento antes da deposição da camada do dielétrico consiste em limpeza ultravioleta-ozono (UVO) durante 20 minutos seguida de um recozimento a 100 °C. Este tratamento pré deposição da camada do dielétrico apenas foi feito nos substratos **III**, **IV**, **V**, **VI** e **VII**. Após este pré-tratamento, foi depositada a camada do dielétrico. A deposição do PVA (2,5 wt%)¹⁰ foi feita por spin coating. As condições de deposição do dielétrico por spin coating para os vários substratos estão representadas na Tabela 2. Depois da deposição do PVA, os substratos foram sujeitos a um pós-tratamento. Este pós-tratamento consiste numa cura numa placa de aquecimento ao ar. As condições de cura foram diferentes para alguns dos substratos. As diferentes condições de cura encontram-se representadas na Tabela 2. Após este pós-tratamento as amostras são deixadas num exsecador durante a noite.

Os filmes de PCBM¹¹ foram depositados pelo método de spin coating a uma velocidade 300 rpm (rotações por minuto) durante 5 s, seguido de 1000 rpm durante 30 s. O filme de PCBM tem uma espessura compreendida entre os 90 e 120 nm.

De seguida foi depositada por *sputtering*, com recurso a uma máscara com o padrão da Figura 16 (a), uma camada de adesão de 50 Å de crómio. Esta camada de adesão de crómio é necessária para que os contactos fonte e dreno (de ouro) adiram ao substrato e não surjam problemas de laminação. De seguida, são depositados os contactos fonte e dreno (de ouro), também por *sputtering*, em cima da camada de crómio, com recurso à mesma máscara padrão, representada na Figura 16 (a). Os contactos de ouro têm uma espessura de 400 Å. A deposição do filme fino de PCBM e a deposição dos contactos de ouro foi idêntica para todos os substratos. Na Tabela seguinte mostra-se as várias diferenças na preparação dos vários substratos.

¹⁰ Solvente H₂O

¹¹ A solução de PCBM foi preparada com 10 mg de PCBM e 1 ml de clorobenzeno sendo depois agitada durante 12 horas em ultrassons

Tabela 2: Parâmetros de processamento.

| Substratos | Pré-Tratamento UVO | Deposição do PVA Spin Coating ¹² rotação (rpm) | Espessura do dielétrico (nm) | Pós-Tratamento (recozimento) |
|------------|--------------------|---|------------------------------|------------------------------|
| I | ✗ | | | ✗ |
| II | ✗ | 1250 | 150 | ✗ |
| III | ✓ | | | 120 minutos a 100 °C |
| IV | ✓ | 1000 | 170 | 120 minutos a 100 °C |
| V | ✓ | | | 6 minutos a 80 °C |
| VI | ✓ | 1250 | 150 | 6 minutos a 80 °C |
| VII | ✓ | | | 120 minutos a 100 °C |

4.2.1. Crescimento de cristais únicos

O crescimento de cristais de rubreno usados neste trabalho é feito utilizando uma técnica designada por transporte físico de vapor (PVT). Esta técnica consiste na sublimação do material que depois, no estado de vapor, é arrastado por um fluxo de um gás inerte para uma região mais fria, solidificando sob a forma cristalina. O sistema utilizado para o crescimento de cristais consiste num forno (tubo horizontal de quartzo com uma resistência de aquecimento) e num fluxo de um gás inerte (azoto) responsável pelo transporte do vapor. O sistema usado encontra-se representado na Figura 17.

Dentro do tubo de quartzo, são inseridas cinco secções de tubos de quartzo de diâmetro inferior que facilmente podem ser removidos, facilitando o processo de limpeza do forno e a recolha dos cristais. É criado um gradiente de temperatura ao longo do tubo usando uma resistência de aquecimento enrolada em forma de espiral. A densidade do enrolamento das espiras determina a temperatura dentro do forno e o gradiente térmico ao longo do sistema.

¹² A duração da deposição foi de 30 s.

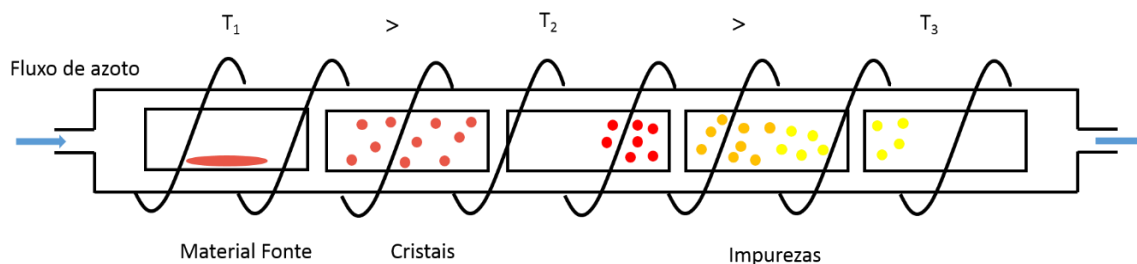


Figura 17: Representação esquemática do sistema de crescimento de cristais

A atmosfera inerte minimiza a presença de oxigénio e o fluxo de azoto é controlado, percorrendo o tubo da zona mais quente para a zona mais fria. Antes de se iniciar o crescimento dos cristais, o forno e os tubos interiores, com exceção do tubo do material, são limpos com acetona e aquecidos durante meia hora a uma temperatura superior à de sublimação do rubreno, para remover impurezas e alguns resíduos orgânicos que possam existir. Após a purga do sistema, a temperatura é reduzida à temperatura de sublimação do rubreno. O tubo do material é introduzido no forno na região de maior temperatura (maior densidade de espiras).

O crescimento é realizado num ambiente sem luz para minimizar reações fotoinduzidas do rubreno com algum O_2 que possa existir. Estas reações fotoinduzidas resultam em impurezas químicas que podem atuar como “armadilhas” (*traps*) para os portadores de carga [40].

Este processo de crescimento por arraste de vapor (PVT) proporciona também a purificação do material fonte. Como as impurezas têm normalmente temperaturas de sublimação diferentes da molécula orgânica ficam depositadas em zonas afastadas da zona de crescimento dos cristais orgânicos [4]. Por esta razão, a obtenção de cristais mais puros é feita usando como fonte cristais purificados em processos anteriores, é feito um recrescimento dos cristais. Há uma correlação entre o aumento do grau de pureza do material e o aumento do desempenho. O aumento do grau de pureza do material pode ainda contribuir para uma maior estabilidade e reprodutibilidade [19].

O período de crescimento dos cristais faz variar o tamanho e espessura dos cristais pretendidos. No caso do Rubreno, o período de crescimento varia entre os 60 minutos e os 90 minutos. Grande parte dos cristais tem a forma de um retângulo ou a forma de uma agulha. Têm espessuras variáveis, normalmente entre 300 nm a 1 μm , a sua largura varia entre os 50 μm e os 350 μm , o seu comprimento pode ser da ordem dos milímetros.

4.2.2. Montagem dos cristais de rubreno nos substratos

Antes da montagem dos cristais de rubreno nos substratos, os cristais são retirados do forno removendo os tubos interiores de quartzo onde estes crescem. São colocados em papel pergaminho, papel ao qual não aderem. Os vários cristais são depois inspecionados com ajuda de um microscópio ótico. É necessário haver uma seleção dos cristais, apenas os cristais com espessura da ordem de 1 μm ou inferior conseguem aderir, por forças electroestáticas, ao substrato. Geralmente os cristais selecionados têm comprimentos superiores a 500 μm com larguras compreendidas entre os 50 μm e 350 μm e não apresentam defeitos estruturais.

Os cristais são seleccionados com a ajuda de uns pequenos paus pontiagudos de madeira devido à interação eletrostática que existe entre estes. Os cristais que não satisfazem as condições são recolhidos para depois serem reutilizados como fonte de material num novo crescimento.

Depois de seleccionados os cristais, sob o microscópio, é colocado o substrato ao lado dos cristais. O substrato é colocado com os contactos metálicos perpendiculares à dimensão de maior comprimento do cristal para facilitar a montagem. Os cristais são então colocados entre contactos com a ajuda do pequeno pau de madeira. O posicionamento correto dos cristais é fundamental, para que o cristal adira ao substrato posicionado entre os contatos de ouro.

Quando o cristal adere (por interações eletrostáticas) ao substrato, o seu reposicionamento deixa de ser possível. Para uma melhor adesão ao substrato e para eliminar possíveis zonas não laminadas, o cristal é suavemente pressionado com ajuda de um pequeno fio de algodão, apoiado por uma pinça. Quando a adesão do cristal não é feita devidamente, é possível ver uma reflexão do cristal nos sítios onde não existe contacto entre o cristal e o dielétrico e/ou os contactos de ouro (ver Figura 18). Este processo de seleção e montagem dos cristais é um processo bastante delicado que requer alguma perícia e bastante prática. As dificuldades deste processo devem-se à fragilidade dos cristais e às dimensões dos dispositivos.

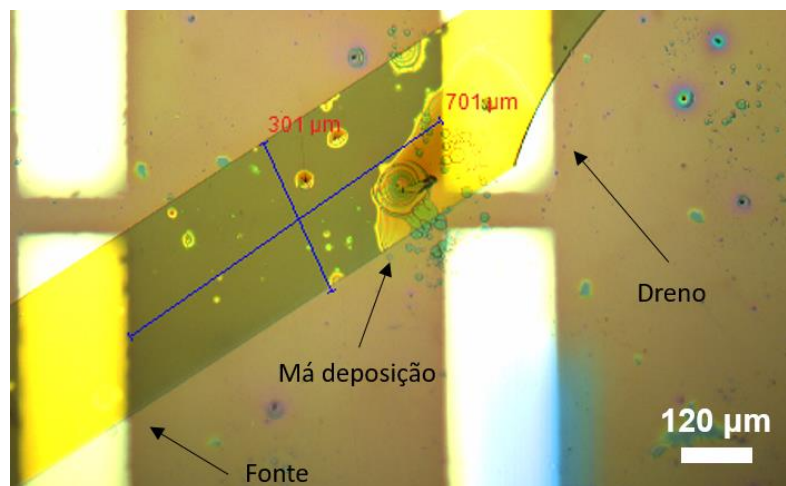


Figura 18: Imagem de microscopia ótica (ampliação 10x) de um cristal de rubreno laminado sobre o substrato I. No lado direito da imagem é possível ver a má adesão do cristal ao substrato/contacto.

Para facilitar a realização das medidas elétricas nos transístores utilizou-se nos substratos I, II e III uma resina condutora¹³, de modo a aumentar a área de contacto entre as pontas de medição e os eléctrodos do transístor e para que as pontas de medição não danifiquem os contactos do transístor. A resina condutora é colocada em contacto com os contactos dreno e fonte do transístor. Devido às dimensões dos dispositivos, o processo de aplicação da resina condutora é também um processo delicado que requer alguma perícia e prática.

¹³ CW2400 da *CircuitWorks*

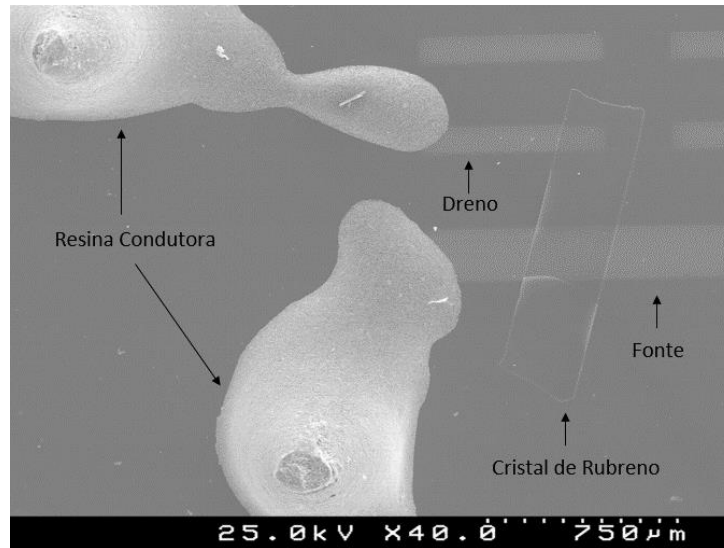


Figura 19: Imagem de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do substrato III onde é possível visualizar os elétrodos fonte e dreno, o cristal de rubreno e a resina condutora que serve de ligação entre os contactos do transistor e as pontas de medição.

4.3. Técnicas de deposição e caracterização dos dispositivos

4.3.1. *Sputtering*

A deposição por *sputtering* (em Português pulverização catódica) é um dos métodos físicos mais utilizados na deposição de filmes finos e revestimento de materiais. Este processo consiste na remoção de átomos ou moléculas de um material alvo através do bombardeado com iões. Os iões são criados por ionização de um gás inerte (árgon) através de um campo elétrico gerado entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato). O campo elétrico para além de provocar a ionização atómica, acelera os iões positivos em direção ao alvo. A colisão dos iões com elevada energia cinética com o alvo faz com as ligações dos átomos da superfície do alvo sejam quebradas conduzindo à erosão da superfície. Devido à energia cinética adquirida no impacto, as partículas pulverizadas atravessam a distância entre os elétrodos e são depositados no substrato. Do impacto dos iões com o alvo são também libertados eletrões que promovem a ionização do gás. A deposição por *sputtering* é uma técnica bastante versátil que proporciona elevadas taxas de deposição, o controlo da espessura dos revestimentos e a produção de filmes homogéneos [41].

4.3.2. *Spin Coating*

Uma das técnicas mais utilizadas na deposição de filmes finos orgânicos e poliméricos por solução é a deposição por rotação de substrato (*Spin Coating*¹⁴). A deposição por *Spin Coating* consiste na deposição de uma solução no centro de um substrato que se encontra na horizontal. O substrato roda a elevadas velocidades dispersando o líquido devido à força centrífuga, resultando numa cobertura uniforme do substrato. Finalmente, o filme solidifica devido à evaporação do solvente. A espessura e a morfologia do filme são fortemente influenciadas por parâmetros como a velocidade de rotação do substrato, o tempo de rotação e a viscosidade do líquido. Este método apresenta como principais vantagens a facilidade de implementação e utilização, o baixo custo e a elevada eficiência [42].

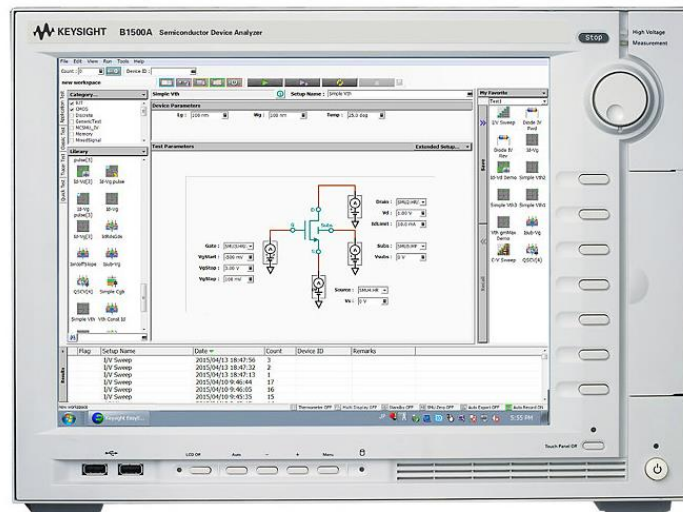
¹⁴ Em Português revestimento por centrifugação

4.3.3. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica de cada transistor foi feita usando o Keysight B1500A, um equipamento de análise de dispositivos semicondutores da Keysight Technologies.

As várias medidas foram efetuadas numa caixa metálica fechada para minimizar o ruído eletrónico exterior. As medições foram feitas usando uma configuração de 3 pontas de medição. As pontas de medição são conectadas à porta, ao dreno e à fonte do transistor. O sistema usado permite a medição da corrente entre duas quaisquer pontas de medição mantendo-as a uma tensão constante fazendo variar a tensão aplicada na terceira ponta. Isto permite que o sistema meça as curvas características I_D-V_G e I_D-V_D dos vários transistores.

(a)



(b)



Figura 20: Sistema de medição utilizado para medir as curvas de transferência e output dos vários fototransistores: (a) Sistema mainframe Keysight B1500A; (b) Caixa de testes Keysight 16442B;

Para a medição das curvas características I_D-V_G , é aplicada uma tensão constante V_D e medida a corrente I_D em função da tensão aplicada na porta. A tensão aplicada V_D é igual a -5 V. A tensão V_G varia entre os 0 e os -15 V com um incremento de -0.1 V.

A medição da família de curvas características I_D-V_D é feita medindo, para diferentes valores de tensão V_G aplicados, a corrente I_D em função da tensão aplicada V_D . Os valores de tensão V_G variam entre os 0 e os -15 V com um incremento de -5 V. A tensão aplicada V_D varia entre os 0 e os -5 V com um incremento de -0.1 V. Na seguinte imagem é possível ver como são feitas as ligações das pontas de medição aos elétrodos do transistor.

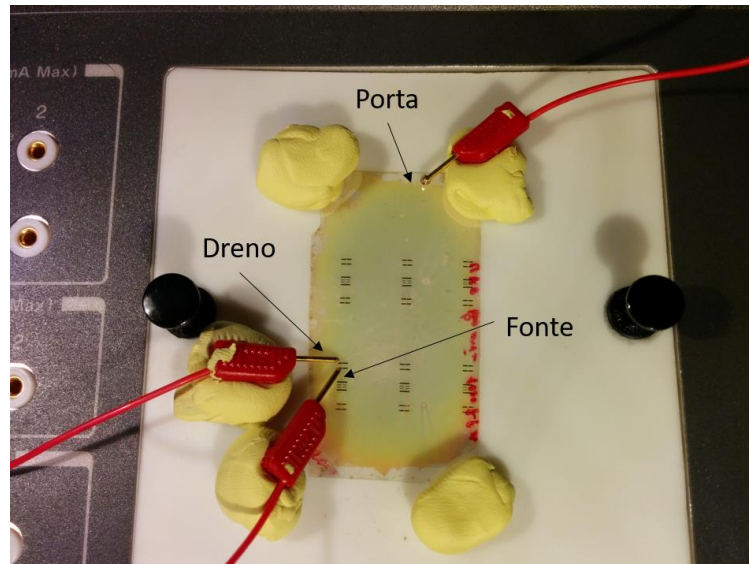


Figura 21: Sistema de medição Keysight B1500A com as pontas de medição conectadas aos vários elétrodos do transistor.

4.3.3.1. Caracterização elétrica sob iluminação

Para além da medição das curvas características I_D-V_G e I_D-V_D sem qualquer iluminação também foram realizadas medidas destas curvas características sob iluminação. As tensões aplicadas nas medições das curvas características sob iluminação foram iguais às aplicadas sem qualquer iluminação.

As medições sob iluminação foram feitas com a caixa metálica aberta como se encontra representado na Figura 20. Os testes realizados sob iluminação foram feitos segundo as condições de teste padronizadas (STC). Estas condições de teste são baseadas numa distribuição espectral, refletindo o espectro de emissão do Sol medido num dia de céu limpo, com uma temperatura de 25 °C com uma intensidade de radiação de 1000 W/m², medida numa superfície plana com um ângulo de incidência de 48,2° relativamente à normal da superfície terrestre. Este espectro é definido como “*Air Mass 1.5 Global*”.

O simulador usado neste trabalho foi o modelo 10500 da *Abet Technologies*. Os parâmetros de caracterização optoelectrónica são normalmente efetuados com intensidades da ordem dos $\mu\text{W}/\text{m}^2$ [29]. Esta caracterização optoelectrónica dos dispositivos teve apenas o intuito de verificar a existência de corrente fotogerada.

4.3.4. SThM (Scanning Thermal Microscopy)

A microscopia térmica de varrimento (SThM) é baseada na microscopia de força atômica (AFM). O princípio de funcionamento da SThM está na ponta que atua simultaneamente como termoresistência e como ponta convencional (AFM). Esta técnica permite fazer uma análise estrutural da superfície e ao mesmo tempo mapear as propriedades térmicas da amostra.

O modo de operação do SThM usado foi o CCM (conductivity contrast mode). Este modo permite a medição simultânea de variações de condutividade térmica e de variações topográficas na superfície da amostra. O SThM usado foi o XE7 Scanning Probe Microscope da Park Systems [43].

4.3.5. SEM (Scanning Electron Microscopy)

Na microscopia eletrônica de varrimento (SEM) a superfície da amostra a analisar é varrida por um feixe de elétrons. Os elétrons quando atingem a superfície interagem com a superfície da amostra, resultando em sinais que contêm informação sobre a topografia e composição da superfície. Os principais tipos de sinal que são usados para a obtenção de informação são os elétrons secundários, os elétrons backscattered e os raios-X.

Os substratos III e VII foram caracterizados utilizando o SEM Hitachi S-4100. Nestes depositou-se uma camada de grafite antes de se observar as amostras. Quando os materiais são pouco condutores pode haver acumulação de elétrons na superfície que desviam o feixe incidente e impossibilitam a obtenção de imagem.

4.3.6. Perfilômetro ótico 3D

O perfilômetro ótico utilizado neste trabalho foi o Sensofar S-neox 3D Optical profiler da Sensofar. Este sistema incorpora três tecnologias (variação de foco, interferometria e laser confocal). A técnica utilizada pelo perfilômetro ótico foi a variação de foco.

Esta técnica usa uma grelha projetada na superfície da amostra através de um micro ecrã. A grelha projetada, ou os pontos que estão no plano de focagem da superfície da amostra, são visualizados/identificados pelo microscópio ótico. Assim, o equipamento consegue "identificar a posição" em z e deste modo constrói a imagem 3D com base em todos os pontos ao longo da vertical que estão bem focados. Este sistema permite uma rápida aquisição de imagem a três dimensões com elevado detalhe [44].

5. Resultados e discussão

Na Figura 22 é apresentada a curva de transferência (I_D - V_G) e a curva de output (I_D - V_D) de um dispositivo pertencente ao substrato I. A curva de transferência (I_D - V_G), obtida aplicando -5 V no elétrodo dreno, [Figura 22 (a)] deste dispositivo revela um comportamento nada semelhante às curvas de transferência de SCFET de rubreno. A curva de transferência é completamente irregular, para um dado V_D o aumento de V_G não se traduz num aumento de I_D . Nesta curva seria de esperar um valor baixo de I_D quando V_G é 0 e um aumento contínuo de I_D com a aplicação de uma tensão cada vez mais negativa no elétrodo porta (V_G), comportamento típico de transístores tipo p.

Na curva de output (I_D - V_D) [Figura 22 (b)] apesar de se observar o aumento da corrente I_D com o aumento da tensão aplicada V_G como seria de esperar, o comportamento apresentado é muito pouco semelhante às curvas de output observadas transístores tipo p (ver Figura 10). Em vez de se observar um aumento rápido com o aumento da tensão aplicada no dreno (V_D), e eventualmente a chegada a uma zona de saturação em que I_D permanece praticamente inalterada, o que se observa é uma corrente não variável com a tensão do dreno (V_D), mas que aumenta com a aplicação da tensão no elétrodo porta. Este comportamento foi observado em três dos seis dispositivos que apresentaram sinal do substrato I. Este tipo de comportamento, é típico em dispositivos em que o isolamento entre os elétrodos fonte, dreno e canal semiconductor e o elétrodo porta não é suficiente, conduzindo a correntes de fuga entre o elétrodo porta e os elétrodos fonte e dreno.

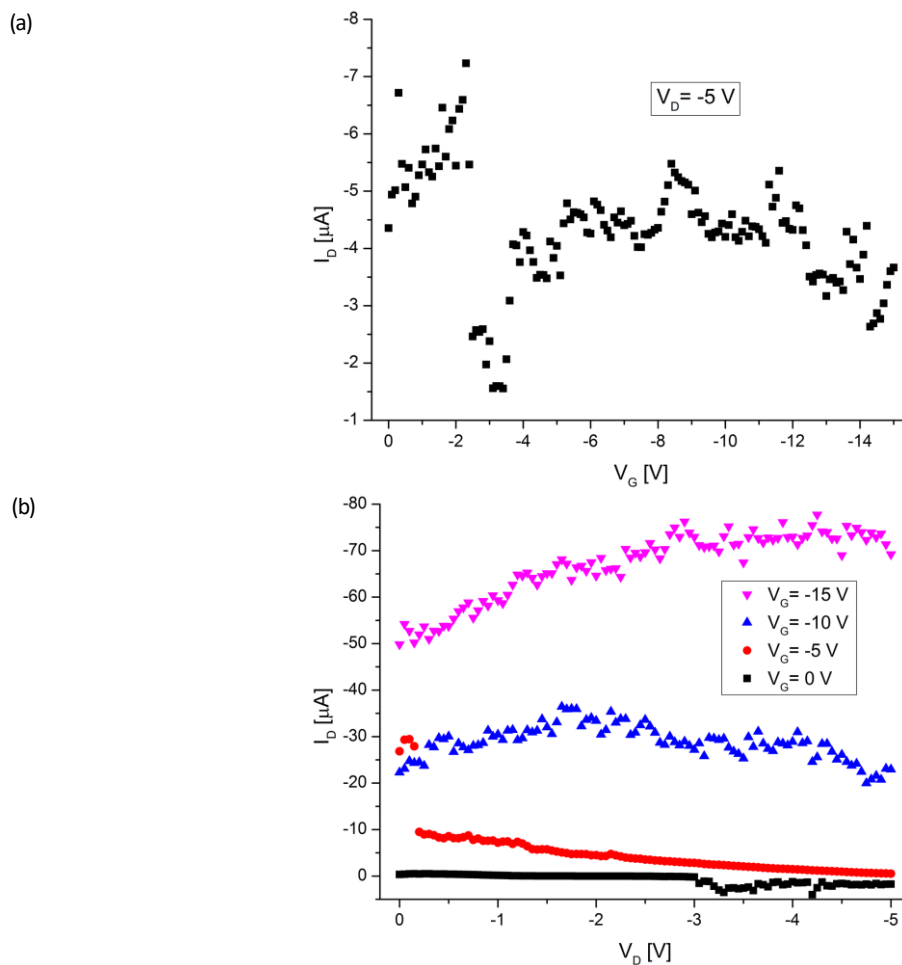


Figura 22: Curvas características de um dispositivo pertencente ao substrato I sem qualquer iluminação: (a) curva de transferência (I_D - V_G) e (b) curva de output (I_D - V_D).

Nos outros três dispositivos em que se conseguiu um sinal deste substrato (II) não foi possível uma caracterização I-V, pois apresentavam uma corrente muito elevada, da ordem dos mA mesmo sem a aplicação de tensão no eletrodo porta, indicando uma ligação direta entre a porta e os eletrodos fonte e dreno, levando a um curto-circuito do dispositivo. Assim, a camada de dielétrico não é isolante, e a passagem de corrente entre fonte e dreno não é feita pelo canal semiconductor, mas através do dielétrico. O dreno/fonte ficam diretamente ligados à porta, e a corrente I_D é uma corrente fictícia.

No substrato II quatro dos seis dispositivos que apresentaram sinal, também apresentavam curvas características com um comportamento semelhante ao observado nos dispositivos no substrato I, representado na Figura 22. Os outros dois dispositivos do substrato II apresentam correntes I_D na ordem dos mA, como em alguns dos dispositivos do substrato I, correntes demasiado elevadas indicando também que o isolamento entre os eletrodos dreno e fonte e o eletrodo porta não é efetivo (ver Figura 23).

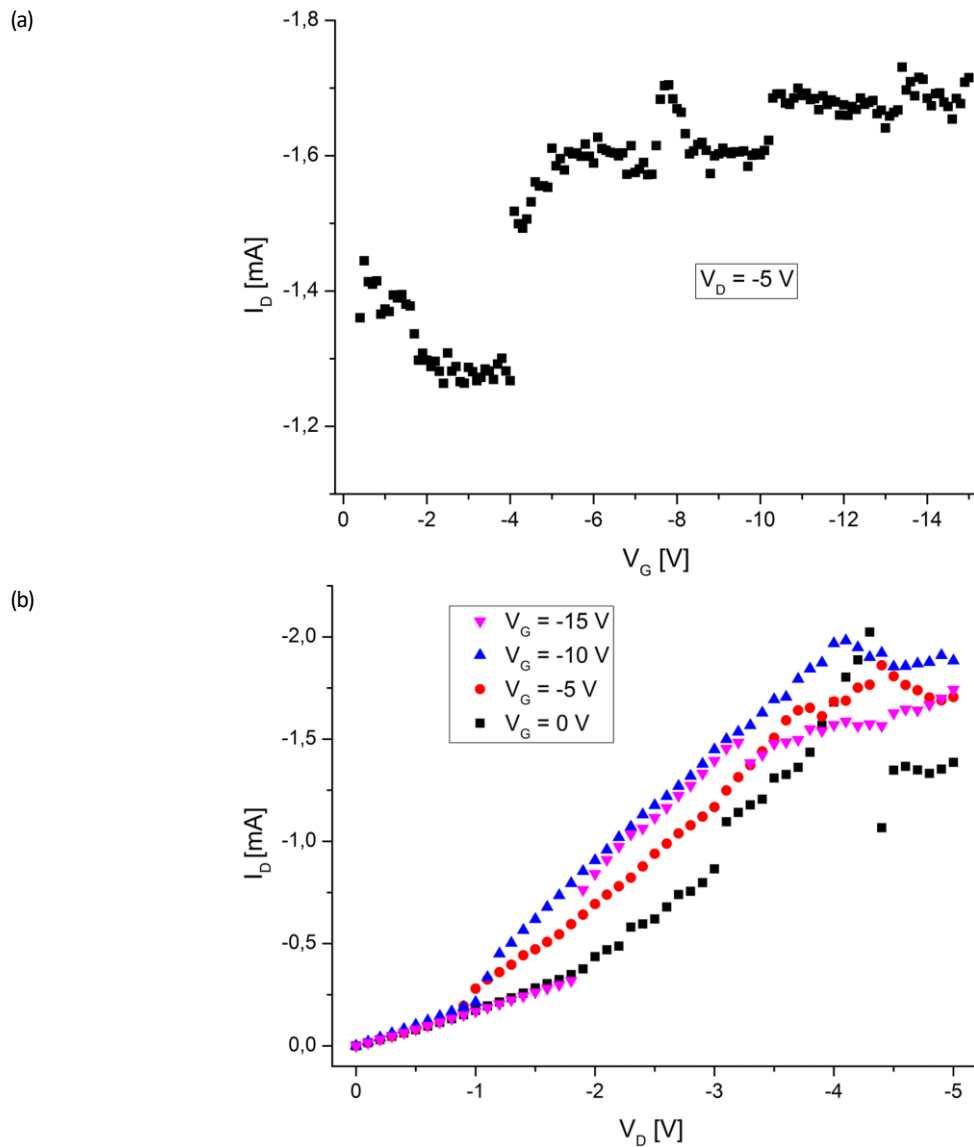


Figura 23: Curva características de fototransistor pertencente ao substrato II medidas sem qualquer iluminação: (a) curva de transferência (I_D - V_G) e (b) curva de output (I_D - V_D). Nestas curvas observa-se valores de corrente I_D demasiado elevados indicando que o isolamento entre os eletrodos dreno e fonte e o eletrodo porta não é efetivo.

Após a observação de comportamento semelhante em quatro dispositivos do substrato III, foi colocada a hipótese de a resina condutora conter solventes que dissolvem o dielétrico, abrindo canais de fuga de corrente. Para comprovar esta teoria, decidiu-se fazer uma curva I-V entre dois contactos de resina sem qualquer canal semiconductor.

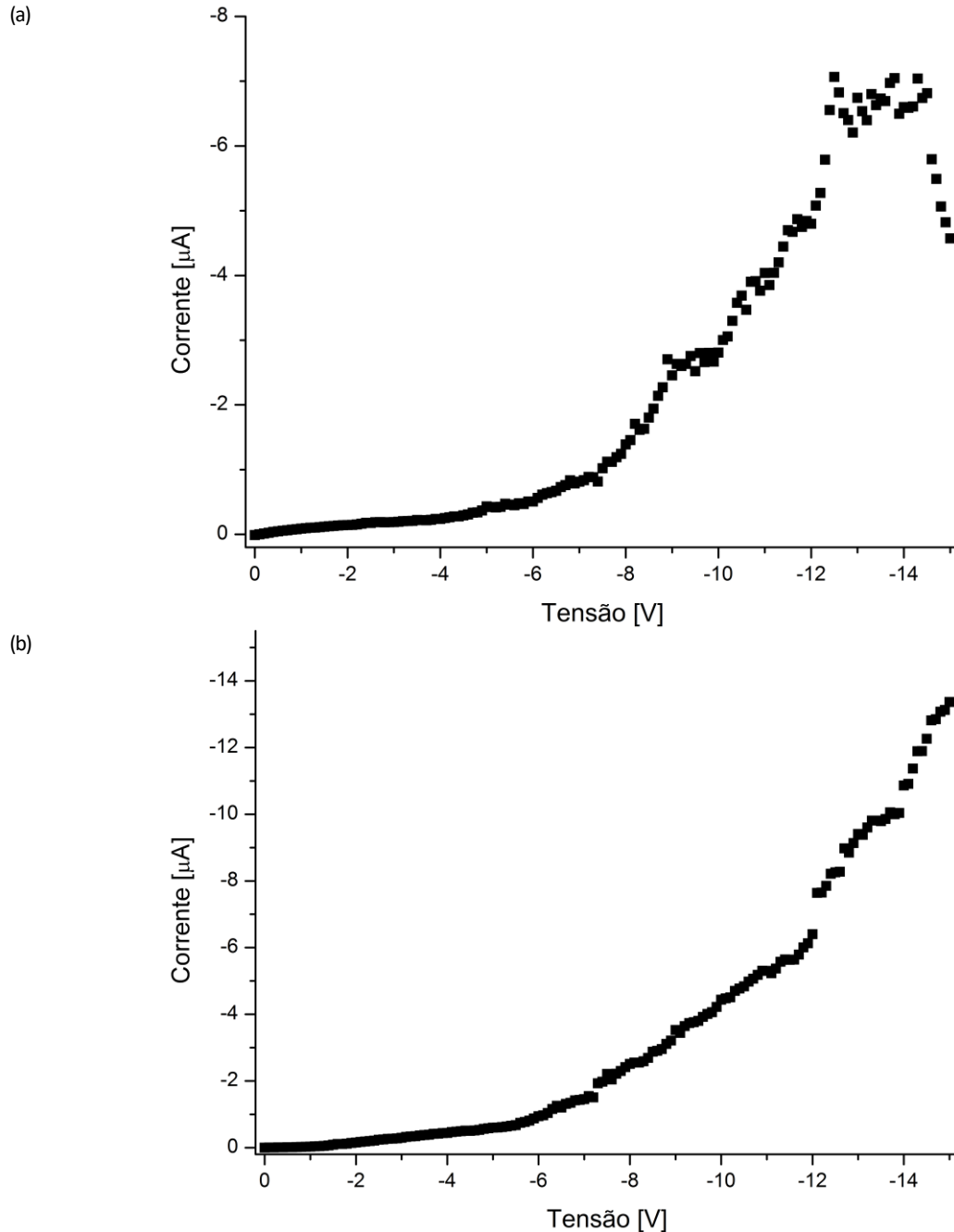


Figura 24: (a) Curva I-V entre dois contactos de resina condutora sem canal semiconductor (substrato III). (b) Curva I-V entre dois contactos de tinta de carbono sem canal semiconductor (substrato III). Ambas as curvas mostram condução de corrente

Verificou-se a existência de passagem de corrente da ordem dos μA , mesmo sem canal condutor [ver Figura 24 (a)]. Este comportamento sugere que os problemas de ruído e de elevadas correntes de fuga no comportamento dos dispositivos pertencentes aos substratos I, II e III, devem-se à resina condutora que dissolve o dielétrico.

Dada a dificuldade em colocar as pontas de medição em contacto direto com os elétrodos, substituiu-se a resina condutora por tinta de carbono para aumentar a área de contacto entre as pontas e os elétrodos dreno e fonte. No entanto, o mesmo teste efetuado com a resina condutora, medição entre dois contatos sem qualquer canal condutor, também apresenta uma corrente de μA [ver Figura 24 (b)]. Na Figura 25 é possível observar que a tinta de carbono (de base aquosa) dissolve a camada de PCBM (cor alaranjada). Esta observação implica que também a tinta de carbono dissolve o dielétrico, demonstrando que a sua utilização deixa de ser possível neste tipo de substrato.

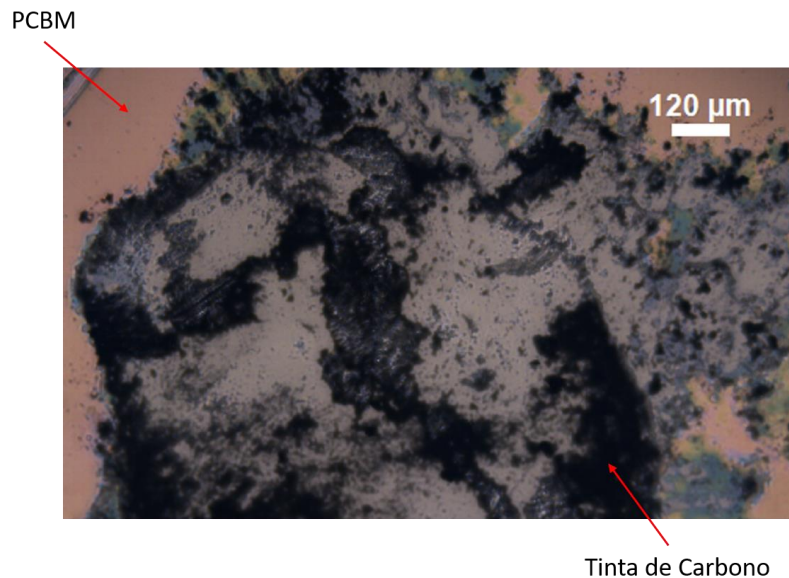


Figura 25: Imagem microscópica (ampliação 10 \times) onde é claramente visível a dissolução da camada de PCBM (substrato III)

Para minimizar este problema, optou-se por efetuar as medições das curvas de transferência e output conectando diretamente as pontas de medição do equipamento aos contactos de ouro. Este processo revelou-se pouco prático pois as pontas de medição desconectavam-se facilmente dos elétrodos (ver Figura 21), dificultando muito o processo. Para além disso, as pontas de medição apresentam um tamanho bastante superior ao dos contactos de ouro, dificultando a sua conexão sem tocar noutros contactos (ver Figura 21).

Mesmo eliminando a presença da resina condutora e da tinta de carbono, modificando o modo de medição, os dispositivos continuam a apresentar correntes de fuga elevadas, semelhantes aos resultados obtidos para os substratos I e II. No entanto, foi possível obter num dos dispositivos do substrato III as curvas características dos transístores, com menores problemas de correntes de fuga e ruído (ver Figura 26). Ao contrário do que acontece nos dispositivos do substrato I e II, neste dispositivo para um dado V_D , o aumento da tensão aplicada V_G é acompanhado pelo aumento da corrente I_D , [Figura 26 (b)], comportamento típico das curvas de transferência (I_D - V_D). Nas curvas de output (I_D - V_D) [Figura 26 (b)] é possível observar um aumento rápido da corrente (I_D) com o aumento da tensão aplicada no dreno (V_D), no entanto este aumento só acontece a partir de tensões V_D superiores a -2 V (em módulo). Na Figura 26 (b) apenas é possível observar a região de funcionamento linear, não foi possível chegar a zona de saturação em que I_D permanece praticamente inalterada com o aumento a tensão do dreno (V_D). Esta zona não foi atingida porque para tensões elevadas existe o risco de destruir o dispositivo. Na Figura 26 (b) apesar de ser pouco acentuado é possível ver o efeito do aumento da tensão V_G , a corrente I_D aumenta com o aumento da tensão V_G .

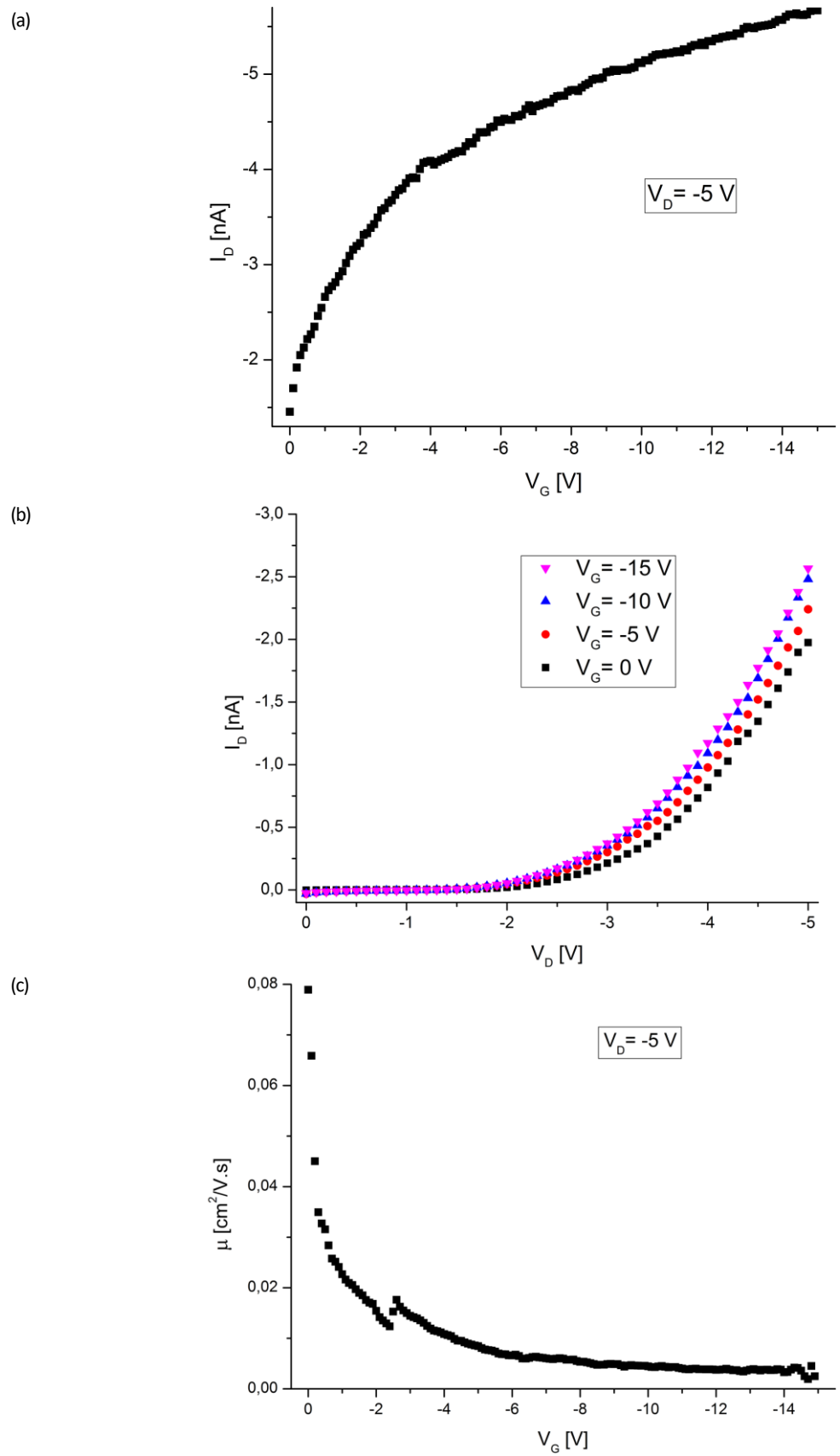


Figura 26: (a) curva de transferência (I_b - V_G) e (b) curva de output (I_b - V_D) de um fototransistor pertencente ao substrato III com canal $L/W=7,7$ (Figura 27) medidas sem qualquer iluminação. (c) Mobilidade do fototransistor medida no regime linear sem qualquer iluminação

A mobilidade das cargas foi extraída na região linear (ver secção 3.2). Fora do regime linear (pequenas tensões V_G) a equação 6 não é aplicável, e a dependência da mobilidade μ com V_G deve ser considerada um artefacto resultante da violação desta condição. O valor da mobilidade obtida na região linear é $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este valor quando comparado com os valores observados em dispositivos baseados na mesma estrutura de dupla camada cristal único/filme fino (rubreno/PCBM) com mobilidades na ordem dos $4\text{-}5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ é considerado bastante baixo [29]. A baixa mobilidade pode ser explicada pela má laminação do cristal como se pode visualizar na figura seguinte. Existem zonas em que não existe contacto entre o cristal e o dielétrico e os contactos de ouro criando problemas de injeção e transporte de carga.

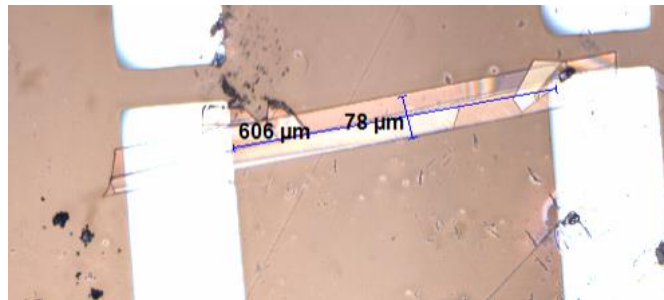


Figura 27: Imagem microscópica (ampliação 10 \times) de um cristal de rubreno laminado sobre o substrato III. As curvas características deste dispositivo e a respetiva mobilidade são apresentadas na Figura 26.

Apesar de alguma melhoria nos problemas de correntes de fuga, estas continuaram a ser dominantes na maioria dos dispositivos dos vários substratos. Nos substratos **V**, **VI** e **VII** não foi utilizada nem a resina condutora nem a tinta de carbono. Nestes substratos foi possível obter mais dispositivos funcionais em que, para além das caracterização do funcionamento como transistor, foi possível testar medidas sob iluminação. No entanto, apenas no substrato **VII** e num único dispositivo foi possível observar um aumento da corrente sob iluminação. A mobilidade observada dos dispositivos funcionais continua bastante baixa da ordem dos $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Na Figura 28 (a) é apresentada a curva de transferência (I_D - V_G) medida com e sem iluminação. Nesta curva é possível observar que sob iluminação existe um aumento da corrente (I_D). A razão entre o valor da corrente I_D sob iluminação e o valor da corrente I_D sem iluminação é aproximadamente 3. Este aumento da corrente (I_D) deve-se à geração de fotocorrente na interface rubreno/PCBM. A responsividade e a fotosensibilidade foram calculadas segundo as equações 12 e 13, respetivamente, no entanto a intensidade de radiação da lâmpada (1000 W/m^2) é demasiado elevada e o fototransistor está completamente saturado [29]. Estes parâmetros são normalmente efetuados com intensidades da ordem dos $\mu\text{W/m}^2$. A responsividade e a fotosensibilidade são na ordem dos $0,1 \text{ mA W}^{-1}$ e na ordem dos 2, respetivamente. A responsividade e a fotosensibilidade são calculadas com $V_D = -5$ e $V_G = -15 \text{ V}$.

Na Figura 28 (b) e (c) são apresentadas as curvas (I_D - V_D) com $V_G = 0$ e $V_G = -15$, respetivamente, medidas com e sem iluminação. À semelhança do que acontece na Figura 28 (a) é possível observar que sob iluminação o valor da corrente I_D é cerca de 3 vezes maior do que sem iluminação.

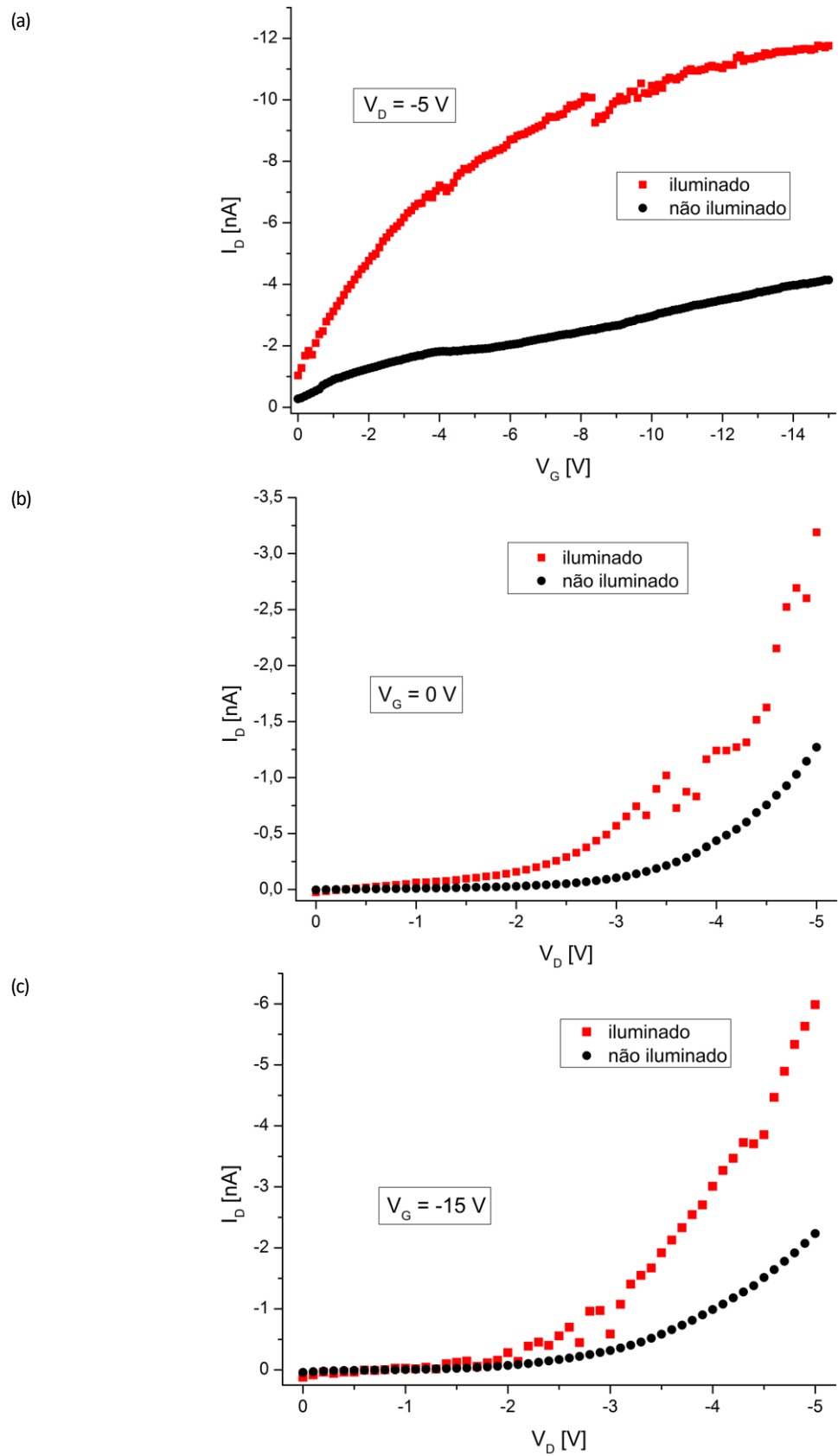


Figura 28: (a) Curva de transferência (I_D - V_G) medida com e sem iluminação. (b) curva (I_D - V_D) com $V_G = 0$ V medida com e sem iluminação. (c) curva (I_D - V_D) com $V_G = -15$ V medida com e sem iluminação. Todas as curvas pertencem a um fototransistor do substrato VII com canal $L/W=4$.

Na Figura 29 são apresentados vários gráficos de barras resumindo a informação sobre o número de dispositivos a funcionar para os vários substratos.

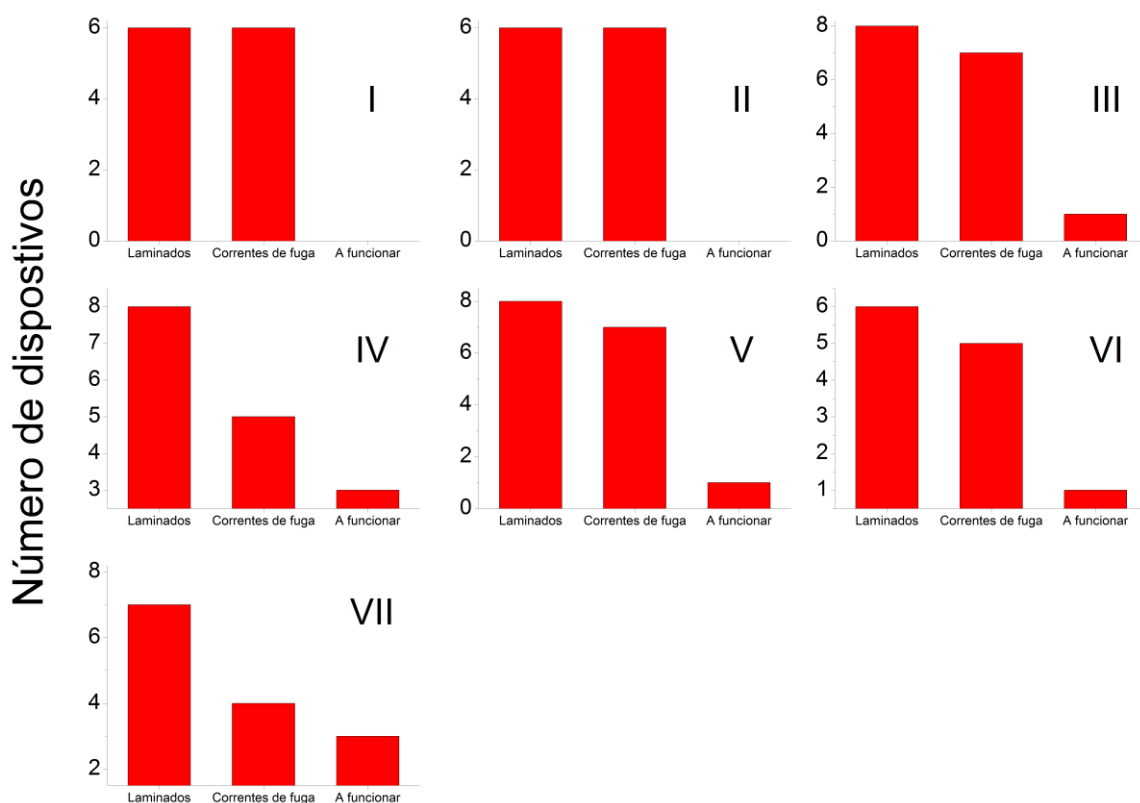


Figura 29: Gráfico de barras resumindo a informação no número de dispositivos a funcionar para os vários substratos.

Nos substratos **I** e **II** não foi possível observar qualquer efeito transistor nos vários dispositivos realizados. Esta situação foi originada pela utilização da resina condutora como explicado anteriormente.

A descoberta do problema criado pela resina condutora foi feita apenas no substrato **III**, tendo quatro dos dispositivos realizados neste substrato utilizado resina condutora. Dos quatro dispositivos em que não foi utilizada resina condutora apenas foi observado o efeito transistor num dispositivo dos vários criados. Resolvido o problema da resina condutora, a observação do efeito transistor nos vários dispositivos aumentou ligeiramente. Apesar desta substituição, a maioria dos dispositivos fabricados continuou a apresentar elevadas corrente de fuga. O substrato que apresentou mais dispositivos a funcionar foi o substrato **VII**, no entanto este número é ainda muito pequeno. As modificações na espessura do dielétrico e nos diversos tratamentos efetuados não apresentaram efeitos significativos nem no desempenho dos dispositivos nem na sua reprodutibilidade.

Para encontrar o motivo da dificuldade em obter dispositivos a funcionar foram explorados vários motivos. A análise da Figura 29, torna evidente que o principal problema são as correntes de fuga. Estas correntes podem surgir de várias fontes: pela conexão das várias pontas de medição aos elétrodos, penetração através do dielétrico, irregularidade das várias camadas. As várias hipóteses foram analisadas recorrendo a medidas de SThM, SEM e de um perfilómetro ótico 3D.

Foi feita uma análise com um perfilómetro ótico 3D da zona de contato entre as pontas de medição e os contatos de ouro de um dispositivo pertencente ao substrato **IV**. A Figura 30 mostra a

imagem microscópica de uma zona de contacto, onde é claro o desgaste e a destruição provocada pelas pontas de medição. A dificuldade em colocar em contacto as pontas de medição com os elétrodos sem sensibilidade ótica e o arraste das pontas acaba por provocar o desgaste e destruição do dielétrico e dos contactos de ouro.

A observação mais detalhada desta zona através do perfilómetro ótico 3D mostra claramente o arraste das várias camadas, criando uma zona com rugosidade de vários micrómetros e com exposição da camada do elétrodo porta (Figura 31 e Figura 32). Este desgaste, torna a repetição das medições no mesmo dispositivo impossível, para além de aumentar a probabilidade de penetrar ou alterar a camada do dielétrico. Esta dificuldade de conexão (ver Figura 21) pode também ser responsável pela baixa mobilidade, uma vez que, para evitar o problema de arraste, a força utilizada para contactar as pontas de medição aos contactos de ouro pode não ser suficiente para uma ligação eficiente. Também é possível que em vez de estarem conectadas aos elétrodos de ouro as pontas estejam conectadas ao filme de PCBM criando problemas de injeção de carga.

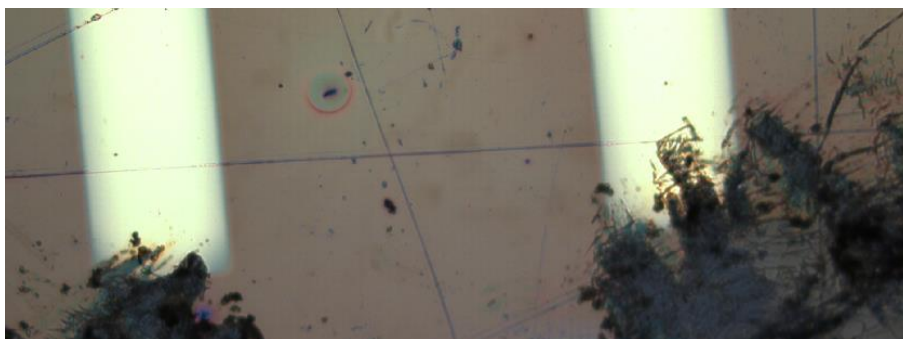


Figura 30: Imagem microscópica (ampliação 10×) revelando o desgaste no substrato **IV** provocado pelas pontas de medição.

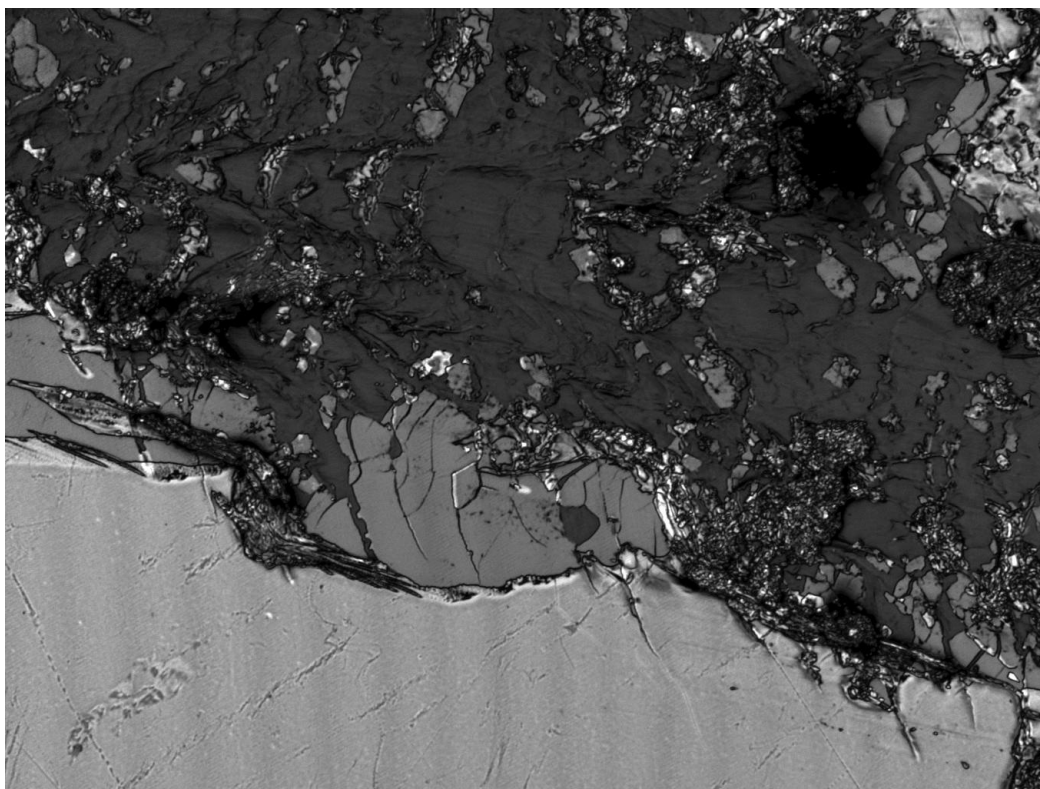


Figura 31: Imagem obtida com um perfilómetro ótico onde é possível ver a completa destruição do substrato **IV** após o uso das conexões.

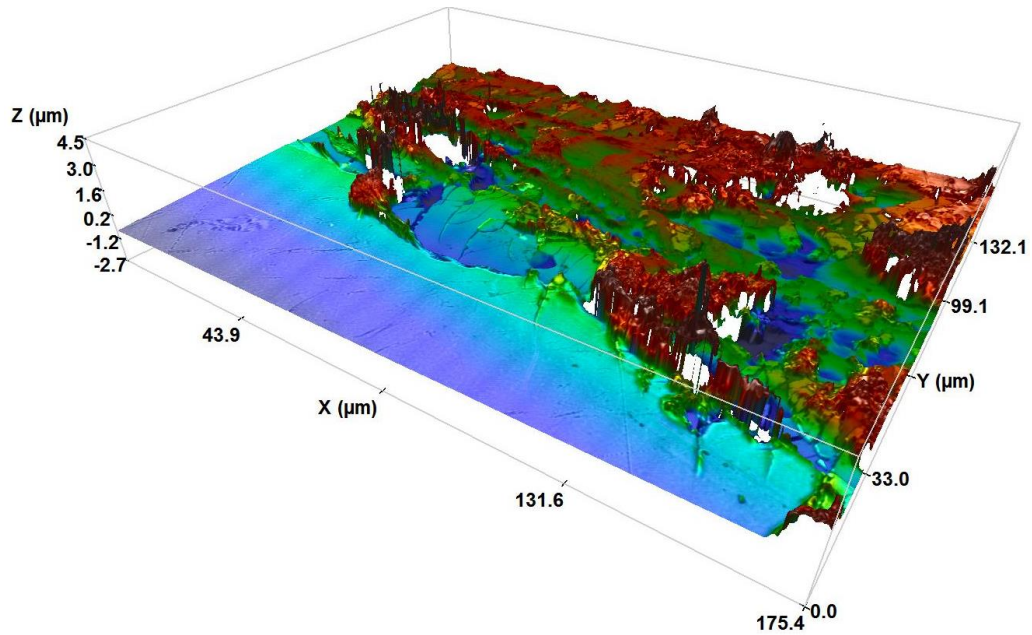


Figura 32: Imagem 3D da área representada na Figura 31 onde é possível visualizar com maior facilidade a completa destruição do substrato IV provocada pela conexão das pontas de medição (ver Figura 21).

Outro dos vários problemas que afetam o desempenho e a reprodutibilidade nestes substratos é os defeitos existentes nos filmes de PET. Um dos exemplos dos defeitos presentes nos vários substratos são os sulcos profundos que apresentam em grande parte da sua extensão. Estes sulcos são claramente observados a olho nu. Os sulcos afetam bastante a já difícil laminação dos cristais, podendo também ser responsáveis pelas correntes de fuga. A análise dos sulcos pelo perfilômetro ótico 3D mostra sulcos com vários micrómetros de espessura, muito superior à espessura total das camadas depositadas de apenas 0,36 μm . A Figura 33 apresenta uma imagem 3D representativa dos vários substratos em que é possível ver a profundidade dos cortes e o colapsar das camadas que não os conseguem cobrir.

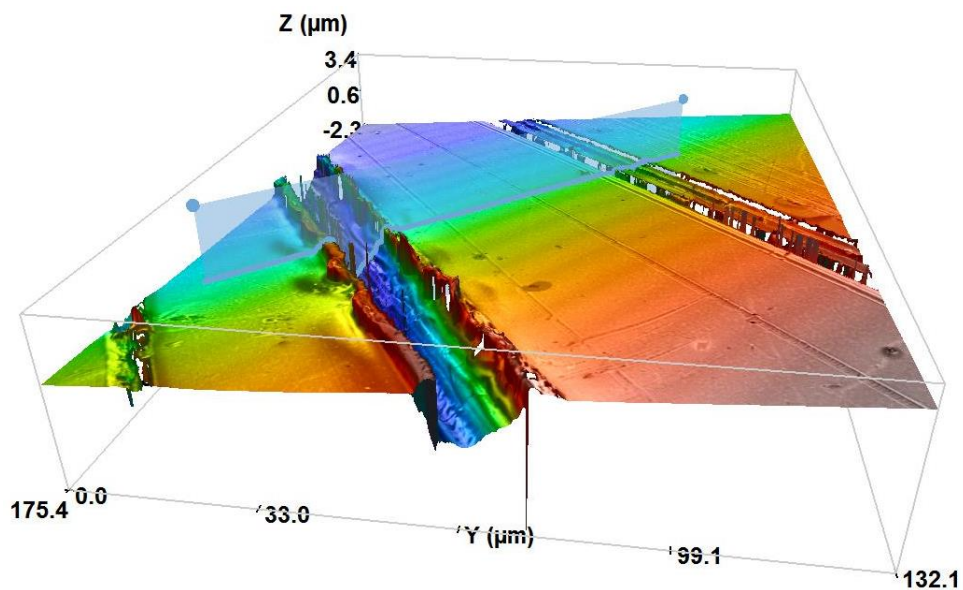


Figura 33: Imagem 3D representativa dos vários sulcos que existem em grande parte da extensão dos vários substratos (substrato V).

Para além da análise com o perfilómetro ótico foi feita uma análise de microscopia térmica de varrimento (S_{Th}M) com o microscópio a operar em CCM (conductivity contrast mode) (ver secção 4.3.4). Esta análise foi feita para verificar problemas na conformidade dos filmes de PCBM. Foram investigados os substratos **III**, **IV** e **VII**. Esta análise revelou que existem alguns problemas na conformidade dos filmes de PCBM no substrato **VII** (ver Figura 34). Quer na imagem topográfica do filme de PCBM (Figura 34 (a)) quer na imagem térmica (Figura 34 (b)) é possível identificar manchas circulares no filme de PCBM. O facto destas manchas circulares se encontrarem nas mesmas posições em ambas as imagens revela que o filme de PCBM é composto por dois materiais diferentes. Um com maior condução térmica que o outro. O filme de PCBM não é uniforme. O tamanho das manchas circulares (raio <2 μm) indica que se podem tratar de grãos de ITO parcialmente descobertos. A Figura 34 é representativa do substrato **VII**.

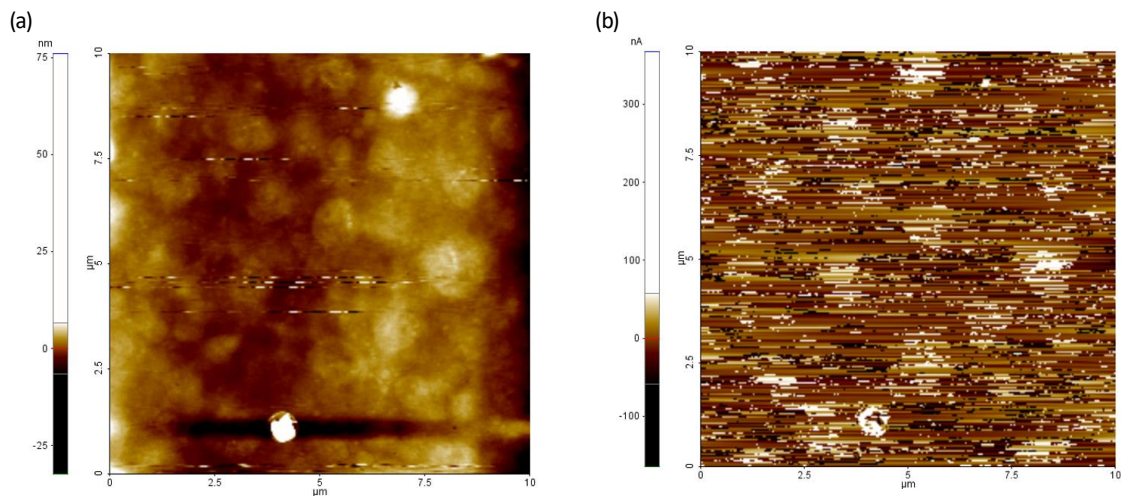


Figura 34 : (a) Imagem topográfica (10x10 μm²) obtida por S_{Th}M representativa do substrato **VII**. (b) Imagem térmica obtida por S_{Th}M da mesma área representada na Figura 34 a) onde é possível ver o contraste (variações) de condução térmica.

No entanto nos substratos **III** e **IV** através da análise S_{Th}M não foram detetados problemas na conformidade do filme de PCBM. Na Figura 35 é apresentada uma imagem topográfica representativa dos substratos **III** e **IV**. As pequenas irregularidades presentes na imagem topográfica devem-se a problemas de calibração do sistema S_{Th}M. Não é apresentada nenhuma imagem térmica porque quando não existe contrastes de condução térmica na superfície analisada a imagem térmica obtida é apenas ruído.

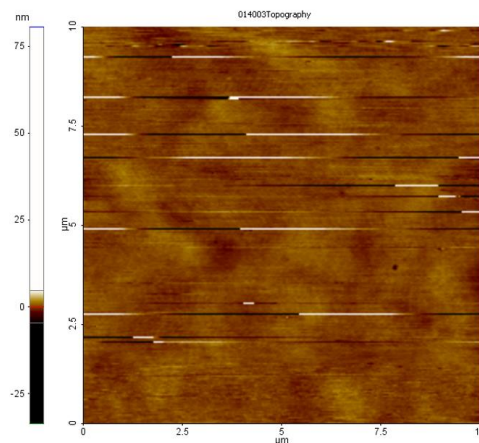


Figura 35 : Imagem topográfica (10x10 μm²) obtida por S_{Th}M representativa dos substrato **III** e **IV**.

Outro grande problema para além das elevadas correntes de fuga é a dificuldade em laminar corretamente os cristais. Esta dificuldade em laminar corretamente os cristais traduz-se em dispositivos em que não é possível efetuar qualquer medição I-V.

Este problema tem vários fatores. O primeiro prende-se com a fragilidade dos cristais. O manuseamento destes dada a sua fragilidade é difícil e requer experiência. Outro problema deve-se aos sulcos presentes (ver Figura 33) e à não conformidade dos filmes de PCBM que pode ser adjacente aos filmes de PVA. É recorrente, ao longo dos vários substratos, a observação de irregularidades como a observada na Figura 36.

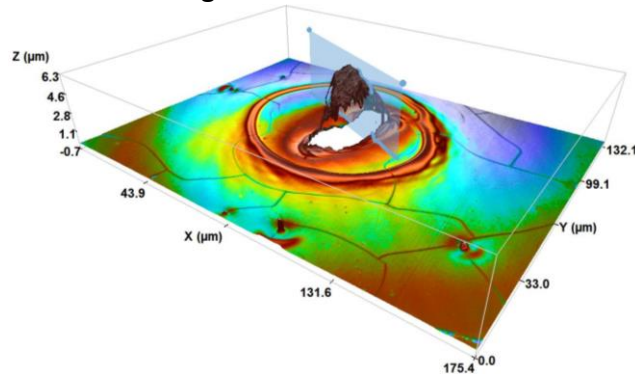


Figura 36: Imagem 3D representativa das várias irregularidades existentes nos vários substratos (substrato V).

Estas irregularidades podem surgir por pequenas impurezas na solução quer do filme de PVA, quer no PCBM. As fendas apresentadas também podem derivar do tratamento de recozimento efetuado. Os sulcos e as irregularidades presentes nos substratos criam zonas que dificultam o contacto do cristal com o substrato. Estas zonas em que o cristal não adere ao substrato são barreiras para a condução de corrente. Quando existem zonas em que o cristal não está completamente laminado, o dispositivo não funciona.

Foi feita também uma análise SEM (Scanning Electron Microscopy) para tentar detetar defeitos adicionais no filme provocado pelos diferentes tratamentos usados na fabricação dos dispositivos. A análise SEM foi feita para os substratos III e VII. Na figura seguinte é possível ver irregularidades no filme de PCBM que podem estar estendidas ao filme de PVA. O filme de PCBM não é uniforme. A Figura 37 é representativa do substratos III e VII, estas manchas mais escuras são encontradas ao longo de todo o filme de PCBM. Estas irregularidades no filme de PCBM podem dificultar a adesão dos cristais e criar problemas de reprodutibilidade dos dispositivos.

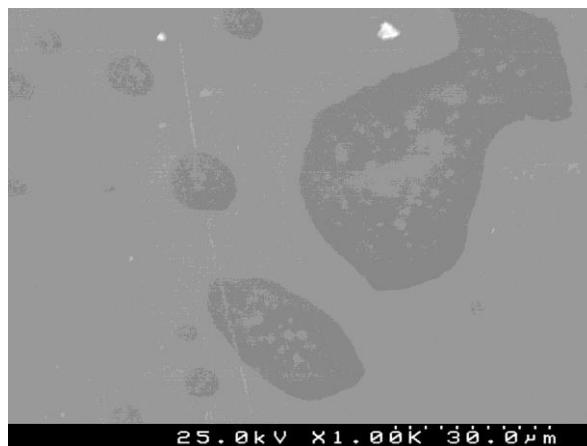


Figura 37: Imagem SEM do substrato III onde é possível observar irregularidades no filme de PCBM.

6. Conclusão e trabalho futuro

Neste trabalho foram desenvolvidos como prova de conceito fototransístores em substrato flexível baseados numa estrutura de dupla camada cristal único/filme fino entre 5,6,11,12-tetrafenilnaftaleno (rubreno) e o [6,6]-fenil-C61-ácido butilato metil ester (PCBM). Para tal foram desenvolvidos 7 substratos com a estrutura pré-fabricada dos FET onde depois são depositados cristais de rubreno (canal semiconductor).

Para o estudo das suas características foram desenvolvidos protocolos de medição. Os melhores dispositivos fabricados apresentam mobilidades da ordem dos $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e responsividades da ordem dos $0,1 \text{ mA W}^{-1}$ a 1000 W m^{-2} . O valor da mobilidade observada quando comparada com os valores observados em dispositivos baseados na mesma estrutura de dupla camada cristal único/filme fino (rubreno/PCBM), com mobilidades da ordem dos $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ é considerado muito baixo [29].

Estes dispositivos além da baixa mobilidade apresentada apresentam elevadas correntes de fuga e problemas de reprodutibilidade. Os problemas criados pelas elevadas correntes de fuga bem como a baixa reprodutibilidade dos dispositivos não permitiram uma análise profunda das características das propriedades dos fototransístores.

A análise morfológica dos filmes, feita com recurso a microscopia térmica de varrimento, à microscopia eletrónica de varrimento e um perfilómetro ótico 3D, permitiu perceber a origem da baixa mobilidade, reprodutibilidade e das elevadas correntes de fuga. Esta análise revela a presença de sulcos e rugosidades nos vários substratos e o desgaste e destruição do dielétrico e dos contactos de ouro provocado pelo contacto das pontas de medição com os elétrodos. Esta análise indica também que a espessura do dielétrico deve ser aumentada e que tanto as soluções de PCBM como de PVA devem ser preparadas de modo a evitar a presença de grão. Para eliminar os sulcos profundos, é necessário o uso de um substrato PET mais adequado para sistemas eletrónicos, sem sulcos e com baixa rugosidade. É também necessário o desenvolvimento de um sistema de medição que não danifique o substrato. Enquanto estes não forem otimizados, qualquer conclusão sobre o funcionamento dos dispositivos é precipitada.

Como trabalho futuro, proponho o desenvolvimento de um sistema de caracterização elétrica adequado, que tenha sensibilidade ótica para detetar o contacto das pontas de medição com os elétrodos e em que as pontas de medição não danifiquem o dispositivo. O aumento da área dos elétrodos fonte e dreno pode ser uma alternativa facilitando o contacto com as pontas de medição. Após o melhoramento do sistema de caracterização elétrica e da otimização dos substratos é necessária uma caracterização mais profunda das características dos fototransístores como a caracterização da resistência de contacto, da tensão limiar, da responsividade e fotosensibilidade com intensidades de radiação adequadas e a realização de testes de flexibilidade.

Com este trabalho foi possível desenvolver conhecimentos numa área de enorme potencial, a eletrónica orgânica. Foram aprendidos vários conceitos fundamentais do funcionamento de diversos dispositivos eletrónicos como o díodo, o transistor e o fototransistor. Foi também possível obter um contacto mais próximo e objetivo com várias técnicas de caracterização como o SEM, o SThM, e o perfilómetro ótico 3D.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Ates, "Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces," *Progress in Organic Coatings*, vol. 71, no. 1, pp. 1–10, 2011.
- [2] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic.," *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–918, 2004.
- [3] J. E. Anthony, "Organic electronics: Addressing challenges.," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 8, pp. 5–6, 2014.
- [4] B. Fraboni, A. Fraleoni-Morgera, Y. Geerts, A. Morpurgo, and V. Podzorov, "Organic single crystals: An essential step to new physics and higher performances of optoelectronic devices," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2229–2232, 2016.
- [5] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, and M. Dudley, "Springer Handbook of Crystal Growth," *Japanese Mag. Mineral. Petrol. Sci.*, vol. 39, no. 5, p. 193a, 2010.
- [6] L. Jiang, H. Dong, and W. Hu, "Organic single crystal field-effect transistors: advances and perspectives," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 24, p. 4994, 2010.
- [7] Y. Wakayama, R. Hayakawa, and H.-S. Seo, "Recent progress in photoactive organic field-effect transistors," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 2, p. 24202, 2014.
- [8] A. L. Briseno, R. J. Tseng, M. M. Ling, E. H. L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao, "High-performance organic single-crystal transistors on flexible substrates," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 2320–2324, 2006.
- [9] T. Someya, Y. Kato, S. Iba, Y. Noguchi, T. Sekitani, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, "Integration of organic FETs with organic photodiodes for a large area, flexible, and lightweight sheet image scanners," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 52, no. 11, pp. 2502–2511, 2005.
- [10] J. Milvich, T. Zaki, M. Aghamohammadi, R. Rödel, U. Kraft, H. Klauk, and J. N. Burghartz, "Flexible low-voltage organic phototransistors based on air-stable dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT)," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 20, pp. 63–68, 2015.
- [11] a. Martí and A. Luque, "Three-terminal heterojunction bipolar transistor solar cell for high-efficiency photovoltaic conversion," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6902, 2015.
- [12] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [13] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic, Molecular and Quantum Physics*. 2010.

- [14] M. C. Petty, *Molecular electronics: from principles to practice*. 2007.
- [15] S. Schols, *Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices*, no. 1. 2011.
- [16] W. C. H. Choy, "Organic solar cells Materials and device physics," *Fung, Dixon D S Choy, Wallace C H*. p. Chapter1, 2013.
- [17] B. Kippelen and J.-L. Brédas, "Organic photovoltaics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 3, p. 251, 2009.
- [18] H. Alves, R. M. Pinto, and E. S. Maçôas, "Photoconductive response in organic charge transfer interfaces with high quantum efficiency.," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, p. 1842, 2013.
- [19] H. Klauk, Ed., *Organic Electronics. Materials, Manufacturing and Applications*. 2007.
- [20] N. Karl, "Charge carrier transport in organic semiconductors," in *Synthetic Metals*, 2003, vol. 133–134, pp. 649–657.
- [21] V. Coropceanu, J. Cornil, D. Silva, D. A. Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas, D. A. da Silva Filho, J.-L. J.-L. Brédas, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. J.-L. Brédas, "Charge transport in organic semiconductors.," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 926–52, 2007.
- [22] W. Hu, Ed., *Organic optoelectronics*. 2003.
- [23] T. Hasegawa and J. Takeya, "Organic field-effect transistors using single crystals," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 10, no. 2, p. 24314, 2009.
- [24] C. Reese and Z. Bao, "Organic single-crystal field-effect transistors," *Mater. Today*, vol. 10, no. 3, pp. 20–27, 2007.
- [25] R. M. Pinto, E. M. S. Maçôas, and H. Alves, "Enhanced conductivity and photoresponse at a rubrene single-crystal–PCBM film interface," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 18, p. 3639, 2014.
- [26] H. Najafov, B. Lee, Q. Zhou, L. C. Feldman, and V. Podzorov, "Observation of long-range exciton diffusion in highly ordered organic semiconductors.," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 938–943, 2010.
- [27] A. Koehler and H. Baessler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. 2015.
- [28] E. Von Hauff, V. Dyakonov, and J. Parisi, "Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends," in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, vol. 87, no. 1–4, pp. 149–156.
- [29] R. M. Pinto, W. Gouveia, A. I. S. Neves, and H. Alves, "Ultrasensitive organic phototransistors with multispectral response based on thin-film/single-crystal bilayer structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 22, 2015.

- [30] A. S. Sedra and K. C. Smith, "Microelectronic Circuits Revised Edition," *Oxford Ser. Electr. Comput. Eng.*, p. 1392, 2007.
- [31] J. Cornil, J. L. Brédas, J. Zaumseil, and H. Sirringhaus, "Ambipolar transport in organic conjugated materials," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 14, pp. 1791–1799, 2007.
- [32] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, "Ambipolar organic field-effect transistors based on rubrene single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 3, pp. 1–3, 2006.
- [33] S. M. Sze and K. K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices," in *Physics of Semiconductor Devices, 3rd Edition.*; John Wiley & Sons, Inc.; NJ, 2007, pp. 164, 682.
- [34] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro, "Organic thin-film transistors: A review of recent advances," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, no. 1, pp. 11–27, 2001.
- [35] M. T. Greiner and Z.-H. Lu, "Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces," *NPG Asia Mater.*, vol. 5, no. 7, p. e55, 2013.
- [36] K. J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, and Y. Y. Noh, "Organic light detectors: Photodiodes and phototransistors," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 31, pp. 4267–4295, 2013.
- [37] Y. Guo, G. Yu, and Y. Liu, "Functional organic field-effect transistors," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 40, pp. 4427–4447, 2010.
- [38] B. Lucas, T. Trigaud, and C. Videlot-Ackermann, "Organic transistors and phototransistors based on small molecules," *Polymer International*, vol. 61, no. 3, pp. 374–389, 2012.
- [39] S. Yoo, Y. H. Kim, J. W. Ka, Y. S. Kim, M. H. Yi, and K. S. Jang, "Polyimide/polyvinyl alcohol bilayer gate insulator for low-voltage organic thin-film transistors," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 23, pp. 213–218, 2015.
- [40] R. W. I. De Boer, M. Jochemsen, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, J. Niemax, A. K. Tripathi, and J. Pflaum, "Space charge limited transport and time of flight measurements in tetracene single crystals: A comparative study," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 3, pp. 1196–1202, 2004.
- [41] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition*. 2012.
- [42] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*. 2010.
- [43] Park Systems Corp., "Scanning Thermal Microscopy (SThM) High Spatial and Thermal Resolution Microscopy by the XE-series Innovations," vol. 1, pp. 127–129, 2010.
- [44] Sensofar Metrology, "Non-contact 3D optical profiler." 2015.