



Harold Jose Camargo Avila

**Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes
de poli(3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente,
utilizando diferentes técnicas experimentais**

Tese de Doutorado

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

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro
Julho de 2016



Harold Jose Camargo Avila

**Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes
de poli(3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente,
utilizando diferentes técnicas experimentais**

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

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Profa. Lucimara Stolz Roman

UFPR

Prof. Marcelo Huguenin Maia da Costa

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Fernando Loureiro Stavale Júnior

CBPF

Profa. Deyse Gomes da Costa

UFV

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de julho de 2016

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

Harold Jose Camargo Avila

Possui graduação em Física pela Universidad del Atlántico (Barranquilla, Colombia – 2009) e mestrado em Física pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro Puc-Rio (2012).

Ficha Catalográfica

Avila, Harold Jose Camargo

Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes de poli(3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente, utilizando diferentes técnicas experimentais / Harold Jose Camargo Avila; orientador: Marco Cremona. – 2016.
160 f.: il. color. ; 30 cm

Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2016.
Inclui referências bibliográficas.

1. Física – Tese. 2. Dispositivos Orgânicos. 3.P3HT. 4.CELIV. 5. OFET. 6. Mobilidade. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

A minha Esposa Loren e Família por seu apoio incondicional ao longo destes anos.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo o que ele me deu, por todos que ele pôs em minha vida, por as emoções que vivi, por cada dia da minha vida, por cada momento feliz e por cada segundo inesquecível.

A minha esposa Lorenleyn de la Hoz Alford que sempre esteve a meu lado nos momentos mais difíceis. Agradeço aos meus pais Ermides e Francisca pelo apoio e incentivo constante, a meus irmãos Robert e Natalia pelo seu amor, e sobrinhas Maria Alejandra, Franchesca Martin e Laura Sofia por chegar a minha vida e encher ela de muita felicidade, a meus sogros e cunhado Fabio Rafael, Lucinda e Fabio Jose por me aceitar em sua família.

Aos meus familiares por toda ajuda durante este período.

Ao meu orientador, Prof. Marco Cremona, pelas oportunidades concedidas, pela confiança em mim depositada, pelas orientações e discussões científicas, pela sua amizade, e excelente convivência no grupo laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM).

Aos meus amigos e ex-colegas Kelly, Vanessa, Yolanda, Juan, Gustavo, Rafael, Cristol, Rian, Arthur, Pablo, Luisa, Ananda e Pedro pelas inúmeras discussões e sugestões que fortaleceram a minha formação.

Aos professores, funcionários e técnicos do departamento de física que de forma direta o indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos meus amigos (as) e colegas muito obrigado.

Ao prof. Fernando Stavale, profa. Lucimara Stolz, Dr Sonia Letichevsky e profa. Deyse Costa e Dr. Rogerio Valaski pelas colaborações e discussões científicas.

A Pontifícia Universidade católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio) por proporcionar as condições necessárias para o bom andamento do trabalho.

À CAPES, CNPq, RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces) e FAPERJ pelo apoio financeiro, e à PUC-Rio, pela utilização das instalações e laboratórios.

Resumo

Avila, Harold Jose Camargo; Cremona, Marco (orientador). **Estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes de poli(3-hexiltiofeno) modificados física e quimicamente, utilizando diferentes técnicas experimentais.** Rio de Janeiro, 2016. 160p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho apresenta o estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes finos de poli(3-hexiltiofeno) rrP3HT modificados: (a) fisicamente, através da mistura do rrP3HT com o polimetilmetacrilato, PMMA, com diferentes solventes e concentrações; e (b) quimicamente, através da síntese de novos polímeros baseados de politiofenos com poliselenofeno rrP3HTCoSe com 5 e 10% de Se. Todos os filmes fabricados foram caracterizados através de medidas de absorção UV-Vis, fotoluminescência e absorção no infravermelho. Para as blendas rrP3HT:PMMA, a partir destes espectros e usando o modelo de Spano, foram determinados os valores de acoplamento excitônico W e as semilarguras da distribuição gaussiana de estados σ mostrando que o comprimento de conjugação, a ordem e a cristalinidade foram aprimoradas nas blendas rrP3HT:PMMA. Medidas J-V e CELIV mostraram que simples diodos baseados nas blendas rrP3HT:PMMA 70:30 exibem valores de mobilidade de portadores maiores (1.0×10^{-4} até $5.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), com um aumento de até 450% quando comparados com o valor da mobilidade do rrP3HT puro. Células fotovoltaicas foram fabricadas para avaliar o desempenho da blenda 70:30 apresentando um valor de eficiência 6 vezes maior em relação aos dispositivos baseados em rrP3HT puro. Por outro lado, o estudo da modificação química mostrou altos valores de acoplamento excitônico para os polímeros rrP3HTCoSe de 5 e 10%, o que significa menores comprimentos de conjugação, ordem e cristalinidade. Os valores de mobilidade encontrados nos polímeros rrP3HTCoSe 5 e 10% foram inferiores com relação ao rrP3HT puro, encontrando uma relação direta entre a energia do gap, o comprimento de conjugação e mobilidade de portadores de carga.

Palavras-chave

Dispositivos orgânicos; P3HT; CELIV; OFET; mobilidade e filmes finos.

Abstract

Avila, Harold Jose Camargo; Cremona, Marco (Advisor). **Investigation of the charge carriers mobility in poly(3-hexylthiophene) thin films physically and chemically modified using different experimental techniques.** Rio de Janeiro, 2016. 160p. PhD. Thesis – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work presents the study of charge carrier mobility in thin films of poly(3-hexylthiophene) rrP3HT modified: (a) physically, through the mixing the rrP3HT with polymethylmethacrylate PMMA with different solvents and concentrations and (b) chemically, through the syntheses of new polymers based on polythiophene and polyselenophene rrP3HTCoSe 5 and 10% of Se. All the films produced were characterized by UV-Vis absorption, photoluminescence and infrared absorption measurements. For the rrP3HT:PMMA blends, from these spectra and using the Spano model were determined excitonic bandwidth values $W(\text{eV})$ and half width of the Gaussian distribution of site-energy disorder $\sigma(\text{eV})$ showing that the conjugation length, order and crystallinity were improved in rrP3HT:PMMA blends. J-V and CELIV measurements showed that the simple diodes based in rrP3HT:PMMA 70:30 with different solvents showed the highest mobility (1.00×10^{-4} to $5.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), with an increase of up to 450% compared with the value of mobility of rrP3HT pure. Photovoltaic cells were fabricated to evaluate the performance of the blend 70:30 presenting a value conversion efficiency 6 times higher compared to devices based rrP3HT pure. On the other hand, the study of chemical modification showed high values of excitonic bandwidth for the rrP3HTCoSe polymers 5 and 10%, which means smaller conjugation lengths, order and crystallinity. The mobility values found in rrP3HTCoSe polymers 5 and 10% were lower with respect to rrP3HT pure, finding a direct relationship between E_g , the conjugation length and mobility of charge carriers.

Keywords

Organic Devices; P3HT; CELIV; OFET; mobility; thin films.

Sumário

1. Introdução	22
1.1. Justificativa	26
1.2. Objetivo	27
1.3. Descrição do trabalho	28
2 . Fundamentos Teóricos	30
2.1. Polimeros conjugados	30
2.2. Transporte de carga em semicondutores orgânicos	35
2.3. Dispositivos baseados em semicondutores orgânicos	39
2.3.1. OLEDs	39
2.3.1.1. Mecanismos de injeção de carga	42
2.3.1.2. Mecanismos de transporte de carga J-V	43
2.3.2. Transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs)	45
2.3.3. Células fotovoltaicas (OPVs)	49
2.3.3.1. Eficiência quântica externa (IPCE)	50
2.3.3.2. Densidade de corrente vs tensão em OPVs	50
2.4. Medidas de mobilidade em semicondutores orgânicos	53
2.4.1. Medidas J-V	53
2.4.2. Medidas CELIV	54
2.4.3. Medidas em OFETs	56
3 . Materiais e Método Experimental	58
3.1. Materiais utilizados	58
3.1.1. Politiófenos	59
3.1.2. Polifluorenos	60
3.1.3. Polifenilenovinileno	60
3.1.4. Psif-DBT	61
3.1.5 PMMA	61
3.2. Métodos Experimentais	62

3.2.1. Preparação e limpeza dos substratos	62
3.2.2. Deposição dos filmes finos	63
3.2.2.1. Evaporação térmica resistiva	63
3.2.2.2. Deposição por feixe de elétrons	65
3.2.2.3. Deposição de filmes finos por <i>Spin Coating</i>	66
3.2.3. Fabricação dos dispositivos	68
3.2.3.1 Diodos	68
3.2.3.2. Dispositivo OFET	68
3.2.4. Caracterização dos dispositivos	69
3.2.4.1. Setup experimental para a medida J-V	69
3.2.4.2. Setup experimental para a medida CELIV	70
3.2.4.3. Setup experimental para a medida dos OFETs	73
 4. Resultados e Discussão: rrP3HT e blendas	 75
4.1. Medidas ópticas dos filmes finos	75
4.1.1. Absorção UV-Vis	78
4.1.2. Fotoluminescência (FL)	85
4.1.3. Absorção no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	88
4.2. Medidas elétricas	91
4.2.1. Medidas J-V	91
4.2.2. Medidas CELIV	96
4.2.2.1. Análise da mobilidade obtida por CELIV em função do campo elétrico	105
4.2.3. Medidas dos OFETs	110
4.3. Dispositivo fotovoltaico baseado na blenda rrP3HT:PMMA 70:30	124
 5. Resultados e Discussão: rrP3HTCoSe	 127
5.1. Absorção UV-Vis	127
5.2. Medidas elétricas	132
5.2.1. Medidas J-V	132
5.2.2. Medidas CELIV e photo-CELIV	133
5.2.3. Medidas dos OFETs	136

6. Conclusões	138
7. Referências bibliográficas	144
8. Apêndice	153

Lista de Figuras

Figura 1-1 – Dispositivo fotovoltaico fabricado pela equipe Heliatek P&D.....	23
Figura 1-2 – Estrutura química de algumas moléculas orgânicas (a) poliacetileno, (b) pentaceno, (c) politiofeno, (d) poli-p-fenilenovinileno e (e) polianilina.	24
Figura 1-3 - Mobilidade de elétrons e buracos de alguns polímeros em comparação com a mobilidade de silício amorfo (AIST, 2004).	26
Figura 2-1 – (a) composto orgânico etileno, (b) poliacetileno, (c) pentaceno e (d) politiofeno. Pode-se observar a alternância entre ligações simples e duplas.	31
Figura 2-2- Níveis HOMO e LUMO na distribuição gaussiana dos níveis de energia, mostrando a região de banda proibida (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997).....	32
Figura 2-3 – Energia do estado fundamental para as geometrias do poliacetileno (BREDAS; STREET, 1985).	33
Figura 2-4 – Diagramas de bandas de energia no trans-poliacetileno, sólitons eletricamente neutros (esquerda), carregado positivamente (central) e carregado negativamente (direita) (BREDAS; STREET, 1985).	34
Figura 2-5 – Níveis de energia dos pólarons (a. positivos e c. negativos) e bipólarons (b. positivos e d. negativos) (BREDAS; STREET, 1985).	35
Figura 2-6 – Ilustração do transporte no modelo polarônico.	36
Figura 2-7 – Ilustração do transporte de carga por saltos em uma distribuição gaussiana.	37
Figura 2-8 - Estruturas básicas de OLEDs a. Bicamada e b. Multicamada.	40
Figura 2-9 - Processo de eletroluminescência nos OLEDs.	41
Figura 2-10 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e a injeção termiônica, em uma estrutura	

metal/semicondutor-intrínseco/metal, onde φ corresponde à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.	42
Figura 2-11 - Densidade de corrente de um diodo orgânico em função do campo elétrico aplicado (BURROWS et al., 1996).	44
Figura 2-12 – Esquema das partes fundamentais de um OFETs.....	45
Figura 2-13 - Secção transversal das quatro possíveis arquiteturas de OFET. Porta (G) de PMMA, semicondutor orgânico e eletrodos de cromo/ouro e alumínio como fonte (S) e dreno (D).	46
Figura 2-14 - Esquema da medida elétrica de um OFET.	47
Figura 2-15 - (a) Curva I vs V característica de um transistor orgânico típico para diferentes tensões na porta; (b) Curva de transferência de um transistor orgânico para diferentes tensões do dreno. Neste gráfico a corrente I refere-se a corrente I_{DS}	48
Figura retirada da referência (NEWMAN et al., 2004).	48
Figura 2-16 - Diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico dois eletrodos no escuro com o alinhamento dos E_F (a) a tensão de circuito aberto. ϕ : função trabalho dos eletrodos; V : tensão aplicada; V_{OC} : tensão de circuito aberto, (b) condição de circuito aberto, (c) $V < 0V$ e (d) $V > 0V$ (COUTINHO, 2015).	51
Figura 2-17 - Curva característica $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico.	52
Figura 2-18- Ilustração da técnica Photo-CELIV, a. Relação temporal entre o pulso laser e a rampa de tensão. No gráfico encontra-se inserido a arquitetura do dispositivo e b. Esquema da resposta da corrente do dispositivo após da aplicação do pulso laser e da rampa de tensão.	55
Figura 2-19 - Medidas de (a) <i>CELIV</i> e (b) <i>Photo-CELIV</i> de um dispositivo baseado em rrP3HT.	56
Figura 3-1 – Estrutura química a. rrP3HT e b. rrP3HTCoSe.	59
Figura 3-2 – Estruturas químicas (a) F8T2, (b) F8BT, (c) Fluoreno e (d) Benzotiadiazol.	60
Figura 3-3 – Estrutura química do MEH-PPV.	61

Figura 3-4 – Estrutura química do PSiF-DBT.....	61
Figura 3-5 - Estrutura química do PMMA.	62
Figura 3-6 - Foto do equipamento de deposição <i>Univex 300</i>	63
Figura 3-7 - Diagrama esquemático das partes da câmara de alto vácuo, nas posições 1 até 5 encontram-se os cadinhos de deposição, 6 e 7 cristais de quartzo, 8 a 10 peças para fixação dos substratos.	64
Figura 3-8 - Foto do equipamento de deposição <i>Univex 450</i>	66
Figura 3-9 - Etapas que ilustram a preparação de amostras de filmes finos.	67
Figura 3-10 - Estrutura de um diodo orgânico usado nas diversas medidas de mobilidade	68
Figura 3-11- a. Máscaras utilizadas para a deposição dos contatos (Fonte e Dreno). Inserido b. Estrutura de um OFET (<i>Bottom Gate e Top Contact</i>).....	69
Figura 3-12 - Diagrama utilizado para a realização das medidas J-V.	70
Figura 3-13 - Montagem experimental da técnica CELIV.....	71
Figura 3-14 - Montagem sistemática da técnica photo-CELIV.	72
Figura 3-15 - Diagrama utilizado para a realização das medidas OFET.....	73
Figura 3-16 - Curvas características de um OFET baseado de rrP3HT com $W/L = 23$, (a) Curvas de saída com diferentes tensões aplicadas na porta V_G e (b) Curva de transferência com tensão $V_{DS} = -60V$	74
Figura 4-1 – rrP3HT e rrP3HT:PMMA (70:30) com PMMAs de diferentes pesos moleculares.....	76
Figura 4-2 - Espectros de absorbância normalizados UV-Vis do filme fino de rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA utilizando como solvente o clorobenzeno.....	79
Figura 4-3 - Comparação de espectros de absorção UV-Vis para o (a) rrP3HT, (b) rrP3HT:PMMA (70:30), (c) rrP3HT:PMMA (50:50) e (d) rrP3HT:PMMA (30:70).	80
Figura 4-4 - Ajuste do espectro absorção UV-Vis do filme fino rrP3HT no solvente clorofórmio. No espectro são mostradas as transições	

de agregados e a região amorfa.	81
Figura 4-5 - Comportamento da porcentagem de rrP3HT em função de W e razão A_{0-0}/A_{0-1}	83
Figura 4-6 - Comportamento do E_g (eV) em função da porcentagem de rrP3HT.	84
Figura 4-7 - Cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação e os valores de E_g associados a cada segmento. Adaptada da referência (CANESTRARO, 2010).	84
Figura 4-8 – Espectros de FL do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA usando como solvente (a) Clorobenzeno e (b) Clorofórmio.	85
Figura 4-9 - Comportamento de σ e da razão das intensidades E_{0-0}/E_{0-1} em função da porcentagem de rrP3HT.	87
Figura 4-10 – Espectros FTIR do rrP3HT e PMMA. Nas figuras são indicadas as principais transições.	88
Figura 4-11 – a) Espectros FTIR do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA utilizando como solvente o clorobenzeno e b) Relação entre as intensidades de $I_{C=C}$ do rrP3HT e $I_{C=O}$ do PMMA em função das porcentagens da blenda PMMA e rrP3HT.	89
Figura 4-12 – Arquiteturas e diagrama rígido de energia dos dispositivos fabricados.	92
Figura 4-13 - Curva $\log(J) - \log(V)$ para o dispositivo baseado em rrP3HT com espessura de 130nm. As linhas tracejadas apontam os regimes: ôhmico ($m = 1$) e SCLC ($m = 2$). O gráfico inserido apresenta a curva $\log(J) - \log(d)$ para uma tensão fixa de 3.5V.	92
Figura 4-14 – Curvas $\log(J) - \log(V)$ para os dispositivos baseados em rrP3HT e blendas com espessura de 100 até 200 ± 5 nm (a) rrP3HT, (b) rrP3HT:PMMA (70:30), (c) rrP3HT:PMMA (50:50), (d) rrP3HT:PMMA (30:70). As linhas tracejadas apontam os regimes: ôhmico ($m = 1$) e SCLC ($m = 2$).	93
Figura 4-15 – Transiente de corrente CELIV variando: (a) tempo de rampa t_{rampa} , (b) tensão V_{pp} e (c) tensão offset.	96
Figura 4-16 - Tempo máximo de extração $t_{m\acute{a}x}$ vs $1/A^{1/2}$ em função	

da variação de a) tempo da rampa t_{rampa} b) tensão V_{pp}	97
Figura 4-17 - Comportamento do tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ e da mobilidade em função da tensão de offset (V).	98
Figura 4-18 - Tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ vs $1/A^{1/2}$ para diferentes solventes utilizados.....	99
Figura 4-19 - Tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ vs $1/A^{1/2}$ para diferentes espessuras do filme de rrP3HT.	100
Figura 4-20 - Regioregularidade do polímero conjugado rrP3HT.....	101
Figura 4-21 - Direção de empilhamento das cadeias poliméricas do rrP3HT.....	101
Figura 4-22 – (a) Tempo máximo de extração em função da tensão offset e (b) mobilidade em função da tensão offset.....	102
Figura 4-23 - Mobilidade em função da porcentagem de rrP3HT nas diversas blendas.....	103
Figura 4-24 – Rugosidade e mobilidade dos filmes finos com diferentes solventes em função da porcentagem de rrP3HT presente na blenda com PMMA.	104
Figura 4-25 – Mobilidade em função do campo elétrico para o rrP3HT e as blendas rrP3HT:PMMA utilizando diferentes solventes. ...	105
Figura 4-26 - O efeito da desordem posicional no movimento de um transportador de carga sob um campo elétrico externo (MOZER, 2004).	106
Figura 4-27 - Ilustração da distribuição gaussiana dos estados localizados (a) quando as cadeias de conjugação estão orientadas aleatoriamente e (b) quando as cadeias possuem um ordenamento local.....	108
Figura 4-28 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado em rrP3HT dissolvido em clorofórmio, com diferentes larguras L de canal.....	111
Figura 4-29 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado em rrP3HT:PMMA 70:30 dissolvido em clorofórmio, com diferentes larguras L de canal.	112
Figura 4-30 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado	

em rrP3HT dissolvido em clorobenzeno, com diferentes larguras L de canal.....	113
Figura 4-31 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado em rrP3HT:PMMA 70:30 dissolvido em clorobenzeno, com diferentes larguras L de canal.	114
Figura 4-32 – Comportamento da tensão limiar V_{TH} em função da largura L do canal.....	115
Figura 4-33 - Comportamento da mobilidade das cargas em função da largura L do canal.....	116
Figura 4-34 – Comportamento da razão I_{ON}/I_{OFF} em função da largura L do canal.....	117
Figura 4-35 – Difração de raios-x ângulo rasante para os filmes de rrP3HT e rrP3HT:PMMA (70:30) utilizando como solvente o clorofórmio.....	119
Figura 4-36 – Espectros de XPS em filmes finos de rrP3HT.....	120
Figura 4-37 – Espectros XPS em filmes finos da blenda rrP3HT:PMMA (70:30).....	121
Figura 4-38 – (a) Deconvolução do oxigênio O1s no pico centrado em 534eV e (b) imagem MEV por dispersão de energia EDS do elemento de enxofre S.	122
Figura 4-39 – (a) Regioregularidade do rrP3HT cabeça – cauda, (b) diferentes configurações do PMMA (isotático, sindiotático e atático), (c) Estrutura otimizada de um possível modelo e (d) diferenças da densidade de carga no rrP3HT:PMMA.	123
Figura 4-40 - Curvas características ($J-V$) sob iluminação AM 1.5 (100 mW/cm^2) para os dispositivos (1) e (2).	125
Figura 4-41 - Curvas características ($J-V$) sob iluminação de 100 mW/cm^2 para os dispositivos de (3) e (4).....	126
Figura 5-1 - Ilustração do (1) politiofeno e (2) poliselenofeno.	127
Figura 5-2- Espectros de absorção UV-Vis (esquerda) e fotos dos filmes (direita) dos polímeros conjugados rrP3HT, rrP3HTCoSe 5 e 10%.	128
Figura 5-3 – Ajuste para o cálculo de E_g para os polímeros	

conjugados de poliselenofeno.	129
Figura 5-4 – Porcentagem de rrP3HT em função de W e razão $A_{0-0}/A_{0-1}(\%)$	130
Figura 5-5 – Porcentagem de poliselenofeno em função de E_g (eV).....	131
Figura 5-6 – Curvas características J-V dos dispositivos baseados de poliselenofeno.	132
Figura 5-7 - Curvas (a) CELIV para o rrP3HT e (b) photo-CELIV para o P3HTCoSe 10% com diferentes valores de tensão V_{pp}	134
Figura 5-8 – Tempo máximo de extração $t_{m\acute{a}x}$ em função $1/A^{1/2}$	135
Figura 5-9 – curvas características (a) saída e (b) transferência de OFET baseado de rrP3HT puro.	136
Figura 5-10 – curvas características (a) saída e (b) transferência de OFET baseado de rrP3HTCoSe 10%.	136

Lista de Tabelas

Tabela 4-1 - Porcentagem em volume utilizada para preparar as blendas.....	75
Tabela 4-2 - Valores de $W(\text{meV})$ e razão de $A_{0-0}/A_{0-1}(\%)$	82
Tabela 4-3 - Valores de σ e razão de E_{0-0}/E_{0-1}	87
Tabela 4-4 – Principais transições do rrP3HT no espectro FTIR	90
Tabela 4-5 – Principais transições do PMMA no espectro FTIR	90
Tabela 4-6 - Comparação dos valores de mobilidade do rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA obtidos por as curvas J-V.	94
Tabela 4-7 – Ponto de ebulição, espessura e mobilidade.....	100
Tabela 4-8 - Parâmetros de ajuste da equação 2-3.	107
Tabela 4-9 - Comparação dos valores de mobilidade do rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA obtidos por diferentes técnicas.	118
Tabela 4-10 – Comparação dos valores de mobilidade dos polímeros conjugados comerciais obtidos por diferentes técnicas.	119
Tabela 5-1- Valores de W e razão de $A_{0-0}/A_{0-1}(\%)$	130
Tabela 5-2 – Característica elétrica dos dispositivos	133
Tabela 5-3 – Valores de mobilidade dos polímeros baseados de poliselenofeno a partir da técnica CELIV e photo-CELIV.	135
Tabela 5-4 – Valores da mobilidade dos OFETs baseados de novos polímeros.....	137

Lista de Equações

Equação 2-1	36
Equação 2-2	37
Equação 2-3	38
Equação 2-4	38
Equação 2-5	38
Equação 2-6	42
Equação 2-7	43
Equação 2-8	43
Equação 2-9	44
Equação 2-10	45
Equação 2-11	48
Equação 2-12	49
Equação 2-13	55
Equação 2-14	57
Equação 2-15	57
Equação 4-1	81
Equação 4-2	86
Equação 4-3	98
Equação 4-4	115

Lista de Símbolos

A	Rampa de tensão	E_F	Energia de Fermi
Al	Alumínio	E_g	Gap de energia
AFM	Microscopia de força atômica	E_p	Energia vibracional intermolecular
Ag	Prata	Φ e φ	Função trabalho dos eletrodos
a-si:H	Silício amorfo	FF	Fator de preenchimento
Au	Ouro	FL	Fotoluminescência
BGBC	Bottom Gate – Bottom Contact	FTIR	Absorção no infravermelho por transformada de Fourier
BGTC	Bottom Gate – Top Contact	F8BT	Poli[9,9dioctil-2,7-diil-co-benzotiadiazol]
CE	Camada emissora	F8T2	Poli[9,9'dioctilfluoreno-cotiofeno]
CELIV	Extração de corrente por incremento linear da voltagem	GDM	Modelo de desordem gaussiano
CBB	Camada bloqueadora de buracos	GIXRD	Difração de raios x com angula rasante
CBE	Camada bloqueadora de elétrons	g_m	Transconductância
C_7H_8	Tolueno	h	Constante de planck
C_6H_5Cl	Clorobenzeno	HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
$CHCl_3$	Clorofórmio	I_{ds}	Corrente dreno fonte
CIB	Camada injetora de buracos	INED	Instituto Francês de estudos demograficos
CIE	Camada injetora de elétrons	IPCE	Eficiência quântica externa
Cr	Cromo	ITO	Oxido de estanho dopado com índio
CTB	Camada transportadora de buracos	J_{sc}	Corrente de curto circuito
CTE	Camada transportadora de elétrons	J-V	Densidade de corrente – tensão
C_{ox}	Capacitância do Isolante	k	Constante de boltzman
d	espessura	KWh	Kilowatt hora
D(E)	Densidade de estados	L	largura
DOS	Distribuição gaussiana de estados	LOEM	Laboratório de Optoeletrônica Molecular

Dimat	Divisão de metrologia de materiais	LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
E	Campo elétrico	m^*	Massa efetiva de elétrons ou buracos
EDS	Dispersão de energia	SO	Semicondutor Orgânico
MEHPPV	Poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexoxi)-p-fenileno]	$\sigma(\text{eV})$	Semilargura da distribuição gaussiana
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	T	Temperatura
μ_{FET}	Mobilidade de efeito de campo	TCL	Corrente limitada por carga aprisionada
μ	Mobilidade de portadores de carga	TGBC	Top Gate – Bottom Contact
η	Eficiência de conversão de potência	TGTC	Top Gate – Top Contact
OFET	Transistor orgânico de efeito de campo	TiO ₂	Oxido de titânio
OLED	Dispositivo orgânico emissor de luz	TOF	Time of flight
ONU	Organização das nações unidas	τ_{σ}	Tempo relaxação dielétrico
OPV	Célula fotovoltaica	t_{tr}	Tempo de transito
PIB	Poliisobutileno	$t_{\text{máx}}$	Tempo máximo de extração de carga
PM	Peso Molecular	UV-Vis	Ultravioleta – Visível
PMMA	Polimetilmetacrilato	v	Velocidade de portadores
PPV	Polifenilenvinileno	V_{Ds}	Tensão dreno fonte
PS	Poliestireno	V_{G}	Tensão Gate
PSiFDB		V_{T}	Tensão Limiar
T		Voc	Tensão de circuito aberto
PTI	Photon technology Internacional	W	Comprimento
PVD	Evaporação térmica resistiva	W(eV)	Acoplamento excitônico
rrP3HT	Poli(3-hexiltiofeno)	χ	Flory Huggins
rrP3HT	Poli(3-hexiltiofeno) de cobalto e selenofeno	XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
CoSe	Corrente limitada por carga espacial		
SCLC			
Si	Silício		

1. INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica compreende os dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em semicondutores orgânicos (*SO*), dentre eles se destacam: os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs *organic light emitting diodes*), dispositivos fotovoltaicos (OPVs *organic photovoltaics*), e transistores de efeito de campo (OFETs *organic field effect transistor*) (LOGOTHETIDIS, 2008). Nos últimos anos, esta tecnologia vem mostrando um notável desenvolvimento, pois tem aberto novas aplicações e novos mercados na área da eletrônica. Pesquisas de mercado apontam uma previsão de mais de \$79 bilhões em movimentações financeiras ligadas à produção de dispositivos orgânicos até 2020 (ALLIED M., 2013). A maior parte desta comercialização está ligada com a fabricação de *displays* ou telas flexíveis a base de OLEDs, seguidos pela produção de células fotovoltaicas (CRAWFORD, 2005).

Atualmente, as células fotovoltaicas comerciais tem como material ativo o silício amorfo ou cristalino, cujas eficiências de conversão está entre 13 e 25%, respectivamente (BATTAGLIA; CUEVAS; DE WOLF, 2016). Para aumentar ainda mais estas eficiências as células baseadas de silício estão sendo substituídas por uma junção única de arsenieto de gálio (GaAs) obtendo eficiências de conversão cerca do 29% (GREEN et al., 2016). Ainda assim, esta tecnologia não é economicamente viável por seu elevado custo de produção, além do grande prejuízo a nível mundial devido à poluição causada pelos materiais inorgânicos. Sendo que o arsênio é um material prejudicial para os seres humanos, que pode ocasionar a morte ou deformações para quem esteve em contato direto com ele (KING et al., 2007). A busca de tecnologias que sejam baratas e não poluentes abriu-se o caminho para os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) (SAITO et al., 2015), (JANNAT; RAHMAN; HOSSAIN, 2013) e (SEKINE et al., 2014).

Os OPVs baseados de materiais orgânicos possuem características ideais para serem utilizados no campo da geração de energia renovável. Além disso, eles apresentam uma solução ecologicamente viável, já que, sendo mais eficientes, podem competir com combustíveis não renováveis por serem parcialmente

recicláveis, e ainda, por serem mais finos, podem diminuir o volume de lixo produzido.

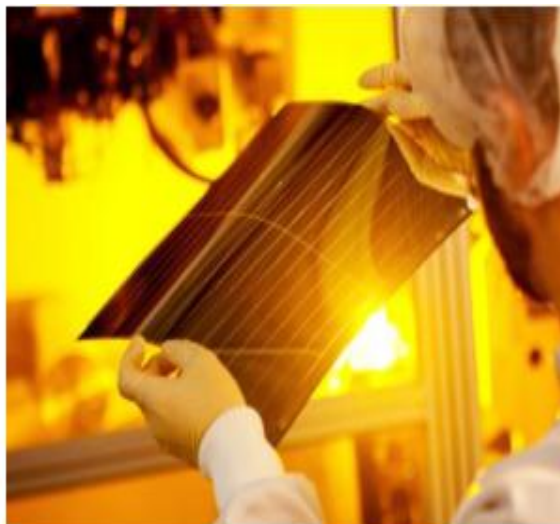


Figura 1-1 – Dispositivo fotovoltaico fabricado pela equipe Heliatek P&D.

Apesar das vantagens que as OPVs oferecem em relação aos dispositivos baseados em materiais inorgânicos, sua utilização ainda é limitada pelos baixos valores de eficiência de conversão de energia. Recentemente, a equipe *Heliatek P & D* atingiu uma eficiência de conversão recorde de 13,2 % para uma célula OPV (Figura 1-1), estabelecendo um novo recorde mundial para a conversão direta da luz solar em eletricidade, e ainda, uma eficiência de 16 a 17% quando o dispositivo era submetido tanto a luz solar como a altas temperaturas (HELIA TEK, 2016). Estas eficiências estão relacionadas diretamente com a dissociação de éxcitons e com a mobilidade μ de portadores de carga (JANSSEN; NELSON, 2013), sendo esta última um assunto de intensa pesquisa nos últimos anos para se compreender os processos físicos envolvidos no funcionamento dos dispositivos baseados em polímeros conjugados.

Em geral, semicondutores orgânicos são formados pela alternância de ligações simples e duplas ao longo de sua cadeia, sendo que a deslocalização dos elétrons ao longo de π é responsável pelo transporte de carga. Contudo, devido à natureza anisotrópica destes no momento da deposição de filmes finos, as propriedades ópticas e de transporte de carga são fortemente dependentes: da força de interação intercadeia, da presença de defeitos intracadeias, da cristalinidade, do comprimento de conjugação, do peso molecular (PM) e da

interação entre o semicondutor e o solvente no caso dos filmes obtidos a partir de solução (WANG et al., 2003).

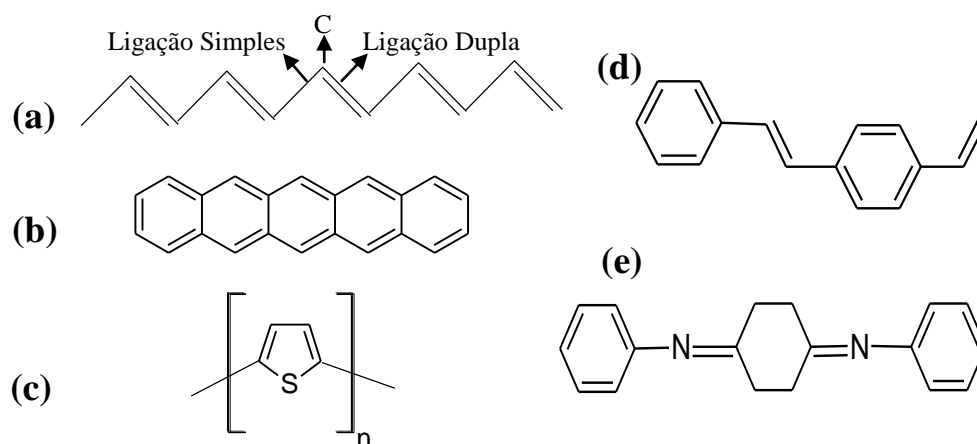


Figura 1-2 – Estrutura química de algumas moléculas orgânicas (a) poliacetileno, (b) pentaceno, (c) politiofeno, (d) poli-p-fenilenovinileno e (e) polianilina.

McGehee e Neher investigaram a dependência proporcional entre o peso molecular (PM) e a mobilidade μ de portadores de carga. Duas possíveis razões foram expostas: McGehee atribuiu o aumento da mobilidade para o polímero com o alto valor de PM à existência de uma melhor interconectividade da cadeia polimérica. Entretanto, Neher, sugeriu que a ligação entre mobilidade e PM está relacionada com a conformação estrutural. Neher mostrou evidências que para baixos valores de PM no polímero P3HT as cadeias se torcem, reduzindo o comprimento de conjugação, fazendo com que aumente o processo de transporte por *hopping* (KLINE et al., 2003) e (ZEN et al., 2004).

Neste mesmo sentido, Ming-Chung Wu e colaboradores fabricaram dispositivos OPVs baseados em blendas nano-estruturadas de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) / polimetilmetacrilato (PMMA) com nano-bastões de óxido de titânio TiO_2 . Foi observado que incorporando PMMA no polímero conjugado os valores de densidade de curto circuito, voltagem de circuito aberto, fill factor e a eficiência aumentavam em determinada concentração PMMA. Como conclusão, a inclusão de PMMA ajudou a suavizar a superfície do filme fino (WU et al., 2013).

Trabalho similar foi desenvolvido por Dalsu Choi e colaboradores que conseguiram controlar o grau de desordem do P3HT criando estruturas cristalinas

no polímero, além de aumentar de maneira sistemática o comprimento de conjugação de nano a microescala. Isto permitiu um aumento na mobilidade, chegando a $0.103 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (CHOI; CHANG; REICHMANIS, 2015). Mincheol Chang estudou ensambles anisotrópicos fotoinduzidos em blendas de polímeros conjugados e polímeros isolantes. Baixas doses de radiação ultravioleta em soluções de blendas (P3HT) - poliestireno (PS) ou poliisobutileno (PIB) permitem a formação de nanofibras altamente ordenada em filmes finos de P3HT, o que possibilitou aprimorar suas características de transporte de carga (CHANG et al., 2015).

De fato, o entendimento dos mecanismos de transporte exerce um papel fundamental na fabricação de dispositivos com alto desempenho, necessitando portanto, de uma investigação sistemática com o objetivo de fomentar a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico em torno da eletrônica orgânica, principalmente de sistemas micro e nano estruturados.

No caso do transporte de carga, a mobilidade μ é um parâmetro de extrema importância a ser determinado. Este pode ser definido como a facilidade com que elétrons e buracos movimentam-se através do material sob a ação do campo externo. Nos polímeros conjugados, geralmente μ possui valores baixos, entre 1 a $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, sendo que os semicondutores inorgânicos utilizados na indústria apresentam valores de μ entre 1 a $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Existem compostos orgânicos como pentaceno (semicondutor tipo-p) e fulereno (semicondutor tipo-n) com μ em torno de $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, valor comparável ao do silício amorfo (*a-Si:H*) usado na eletrônica convencional. Na Figura 1-3, é apresentado um resumo dos valores de mobilidade obtidos em semicondutores orgânicos.

Esta tese possui como objetivo fundamental o estudo da mobilidade de portadores de carga no polímero conjugado rrP3HT modificado física e quimicamente, visando a obtenção do valor de μ e permitindo melhorar as propriedades, como a diminuição da rugosidade e da densidade de defeitos, o aumento do comprimento de conjugação, da ordem e da cristalinidade obtendo assim, uma melhora da conectividade das cadeias do polímero que facilitem o mecanismo de *hopping* dos portadores de carga entre estados localizados.

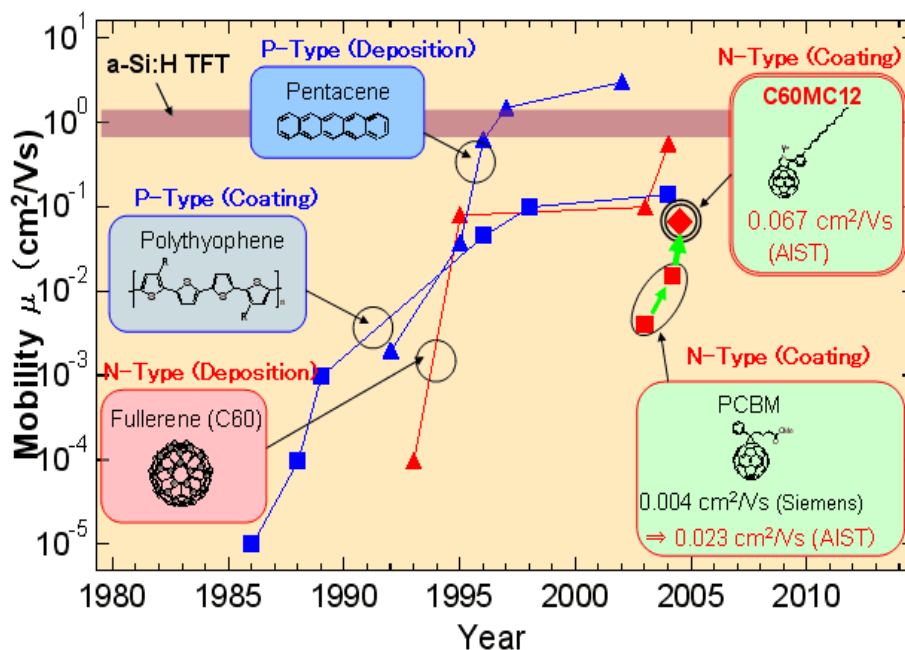


Figura 1-3 - Mobilidade de elétrons e buracos de alguns polímeros em comparação com a mobilidade de silício amorfo (AIST, 2004).

1.1 Justificativa

Os semicondutores orgânicos tem ganhado muito destaque nas últimas décadas por serem os primeiros candidatos para substituir a eletrônica convencional, a base de silício. Estes sistemas eletrônicos orgânicos oferecem as vantagens de serem leves e flexíveis, além de cobrirem grandes superfícies com um custo reduzido (CRAWFORD, 2005). Contudo, os semicondutores orgânicos apresentam diversos problemas, como a degradação quando são expostos ao oxigênio e sua baixa mobilidade μ , que afetam diretamente o desempenho dos dispositivos eletrônicos.

Existem diferentes abordagens centralizadas na melhoria das propriedades de transporte de carga; das quais se destacam a sínteses de novas estruturas e o controle dos processamentos da solução na deposição dos filmes (CHOI; CHANG; REICHMANIS, 2015) e (CHANG et al., 2015). Estes esforços estão focalizados no aumento da ordem das cadeias, no incremento do comprimento de conjugação e na cristalização dos materiais orgânicos de forma a permitir o aumento do valor da mobilidade μ (CHOI; CHANG; REICHMANIS, 2015).

Portanto, no intuito de dar continuidade ao desenvolvimento da eletrônica orgânica, serão controlados os parâmetros anteriormente citados em poli(3-

hexiltiofeno) rrP3HT através da sínteses de novas estruturas baseados de poliselenofeno e o controle da solução antes da deposição que consiste na mistura do rrP3HT com um material isolante com o objetivo entender e aprimorar a mobilidade μ .

1.2 OBJETIVO

O principal objetivo desta tese é o estudo da mobilidade de portadores de carga em poli(3-hexiltiofeno) (rrP3HT) a partir de diferentes técnicas experimentais como densidade de corrente – tensão (J-V), extração de carga por incremento linear da tensão (CELIV) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFET). O material será modificado: **a)** fisicamente, através da mistura de um polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno) rrP3HT com polímero isolante como polimetilmetacrilato (PMMA) e **b)** quimicamente, novos polímeros conjugados serão sintetizados baseados de poli(3-hexiltiofeno) cobalto poliselenofeno (rrP3HTCoSe) com diferentes dopagem 5 e 10%.

Objetivos Específicos

rrP3HT e Blendas rrP3HT:PMMA

- Preparação das blendas rrP3HT:PMMA com diferentes concentrações e diferentes solventes.
- Deposição dos filmes finos do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA sobre diferentes substratos de quartzo, vidro e silício utilizando a técnica de *spin coating*.
- Caracterização dos filmes finos do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA por meio de absorção UV-Vis, fotoluminescência (FL), espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de Raios X rasante (GIXRD), espectroscopia XPS, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria.
- Fabricação dos dispositivos, tais como, diodos e transistores orgânicos (OFET), para a determinação da mobilidade de portadores de carga em rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA.
- Estudar a mobilidade de portadores de carga de rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA a partir das seguintes técnicas: medida J-V, transistor

orgânico de efeito de campo (OFET) e extração de carga por incremento linear de voltagem (CELIV).

- Fabricação e caracterização de dispositivos de células fotovoltaicas orgânicas OPVs, baseados de rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA.

rrP3HT e rrP3HTCoSe 5 e 10%

- Deposição dos filmes finos do polímero rrP3HT e rrP3HTCoSe 5 e 10% sobre diferentes substratos de quartzo, vidro e silício utilizando a técnica de *spin coating*.
- Caracterização dos filmes finos dos polímeros de poliselenofeno por meio de absorção UV-Vis.
- Fabricação dos dispositivos, tais como diodos e transistores orgânicos (OFET), para a determinação da mobilidade de portadores de carga em polímeros baseados de polímero de poliselenofeno.
- Estudar a mobilidade de portadores de carga de polímeros de poliselenofeno a partir das seguintes técnicas: medida J-V, transistor orgânico de efeito de campo (OFET) e extração de carga por incremento linear de voltagem (CELIV).

1.3 Descrição do trabalho

Esta tese tem como finalidade estudar os polímeros conjugados rrP3HT modificados física e quimicamente com o objetivo de obter a mobilidade de portadores de carga μ . Para cumprir tal propósito esta tese foi dividida em 6 capítulos:

O **Capítulo 1** apresenta a introdução, justificativa, objetivos gerais e objetivos específicos.

No **Capítulo 2** passaremos a abordar os fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento da tese. Primeiramente é apresentada uma discussão detalhada sobre os polímeros conjugados, assim como o transporte de carga. Também são apresentados conceitos importantes como fabricação e

funcionamento dos OLEDs, OFETs e OPVs. Finalizando com as medidas de mobilidade em semicondutores orgânicos J-V, CELIV e OFETs.

O **Capítulo 3** contém os materiais e equipamentos utilizados para a deposição de filmes finos orgânicos e fabricação de diodos e transistores. Além disso, as técnicas de caracterização de filmes finos utilizadas são apresentadas de forma sucinta, bem como as técnicas para a medida da mobilidade em polímeros e blends.

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados e discussão dos polímeros modificados fisicamente, rrP3HT e blends.

No **Capítulo 5** são apresentados os resultados e discussão dos polímeros modificados quimicamente, polímeros novos baseados de politiofenos com selenofeno.

Por fim, o **Capítulo 6** mostra as conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos referentes aos polímeros conjugados, ao transporte de carga em semicondutores orgânicos e ao funcionamento dos dispositivos orgânicos como OLED, OFET e OPV. Também se discutem as técnicas utilizadas para a determinação da mobilidade em semicondutores orgânicos (J-V, CELIV e OFET).

2.1. Polímeros Conjugados

Os materiais orgânicos podem ser classificados em duas categorias: (a) oligômeros e (b) polímeros. Os primeiros consistem em cadeias curtas de monômeros, que em geral são cadeias conjugadas com ligações do tipo π e os segundos consistem de cadeias longas formadas pela repetição de uma unidade fundamental, denominado “mero”, com uma alternância de ligações simples e duplas entre átomos consecutivos de carbono ao longo de toda a cadeia (Figura 2-1b). Desde o começo, estes materiais eram considerados isolantes, até meados dos anos 70 quando Shirakawa, Heeger e Mac Diarmind (SHIRAKAWA et al., 1977) descobriram que o poliacetileno dopado com iodo, passa a conduzir eletricidade em condições similares as dos semicondutores inorgânicos. O estudo mostrou o aumento da magnitude da condutividade elétrica que resultou com a premiação do Nobel de Química no ano 2000.

A estrutura molecular dos polímeros é composta de um elemento fundamental, como o carbono. Este elemento possui 6 elétrons com a seguinte distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, ou seja, apresenta quatro elétrons em sua última camada. Os orbitais da última camada hibridizam como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons 2s com o orbital 2p levando a três diferentes estados de hibridização sp , sp^2 ou sp^3 , resultando em elétrons desemparelhados e deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Este fato dá origem a uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos que constituem bandas de energia.

Em polímeros conjugados a configuração eletrônica de menor energia é aquela onde os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 e um orbital

p_z perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 (Figura 2-1a). Estas cadeias de carbonos sp^2 são construídas por dois dos três sp^2 orbitais formando ligação do tipo “sigma” (σ) com os carbonos vizinhos enquanto a terceira ligação é feita com o hidrogênio ou radical. O orbital p_z pode se superpor aos outros orbitais p_z da vizinhança ao longo da cadeia por meio de ligação π (Figura 2-1a). O elétron presente no orbital p_z está delocalizado ao longo de toda a extensão da molécula por meio da ligação π e esta deslocalização que dá origem às propriedades de condução aos semicondutores orgânicos.

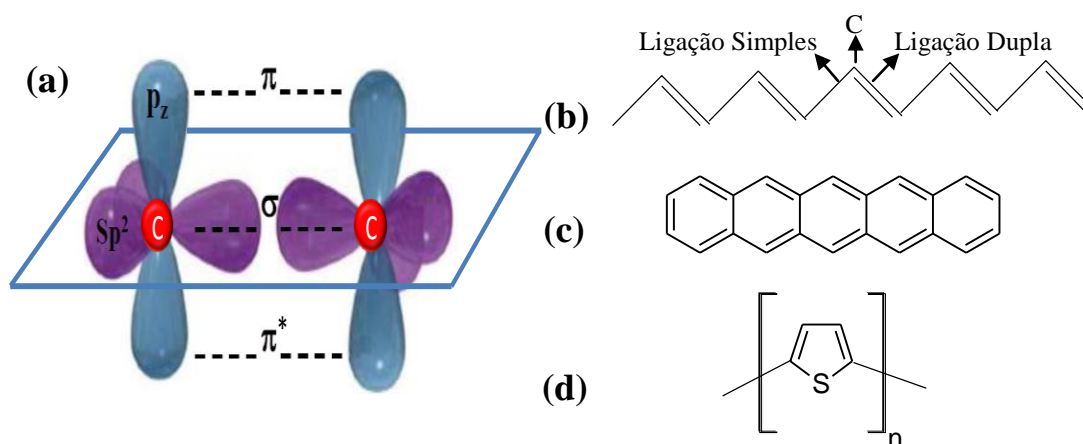


Figura 2-1 – (a) composto orgânico etileno, (b) poliacetileno, (c) pentaceno e (d) politiofeno. Pode-se observar a alternância entre ligações simples e duplas.

As propriedades ópticas e elétricas dos polímeros conjugados são provenientes principalmente das ligações simples da cadeia principal. Devido à estrutura que apresentam, estes polímeros não são mais isolantes, mas sim semicondutores, podendo alguns dos elétrons das ligações π , serem excitados originando uma pequena condutividade. A descoberta de que o poliacetileno poderia aumentar drasticamente a sua condutividade, passando de isolante para condutor mediante um processo de oxidação-redução de elétrons despertou muita atenção nos pesquisadores neste campo. Pesquisas posteriores mostraram que outros polímeros conjugados, além do poliacetileno, apresentavam comportamento semelhante (CHIANG et al., 1977).

Em uma cadeia polimérica infinita, a interação entre os orbitais p_z faz com que o elétron fique totalmente deslocalizado, ou seja, ele pode estar em qualquer

ponto da cadeia. A interação entre os orbitais ligantes π (ocupados) produzirá o orbital molecular de maior energia ocupado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e a interação entre os orbitais antiligantes π^* (desocupados) produzirá o orbital molecular de menor energia desocupado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre HOMO e LUMO é o valor da banda de energia proibida do material, também chamada de energia de *gap* (E_g).

Os níveis HOMO e LUMO nos polímeros condutores se revelam como duas regiões distintas na distribuição de energia, sendo mais conveniente representá-los por uma distribuição gaussiana em torno dos níveis de energia do semiconductor orgânico. Conforme o proposto por Campbell (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997) o HOMO e LUMO formam duas distribuições gaussianas ao lado da energia E_g (Figura 2-2).

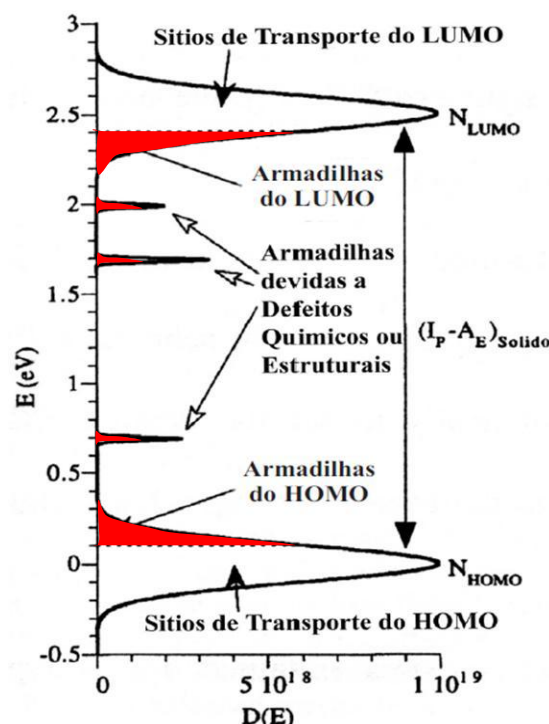


Figura 2-2- Níveis HOMO e LUMO na distribuição gaussiana dos níveis de energia, mostrando a região de banda proibida (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997).

A Figura 2-2 mostra o modelo para uma distribuição gaussiana de níveis de energia, onde $D(E)$ representa a densidade de estados (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997). Os sítios em vermelho da figura acima agem como armadilhas dentro da banda proibida assumindo valores contínuos numa distribuição

pseudoexponencial. Outros tipos de armadilhas com valores discretos também são considerados neste modelo, representando as armadilhas devidas a defeitos químicos ou estruturais.

Os defeitos em polímeros conjugados são um fator chave nas propriedades de transporte de carga. Eles formam níveis de energia entre o HOMO e LUMO do material, podendo atuar como armadilhas de carga. Estes defeitos podem derivar de inúmeros fatores, como a inserção de impurezas durante a síntese do polímero ou por processo de oxidação-redução que levam à interrupção das ligações conjugadas (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997) e (FÁTIMA JULIANA, 2014).

Uma maneira de ilustrar a presença de armadilhas devido a defeitos estruturais é, por exemplo, utilizar a cadeia do poliacetileno. Esta cadeia está composta pela alternância entre ligações simples e duplas de carbono (Figura 2-1b). Neste polímero existem duas geometrias conformacionais: (a) *trans* e (b) *cis*. No *trans*-poliacetileno a geometria é degenerada e aparecem duas distintas regiões, identificadas como A e B, com a mesma energia fundamental. O *cis*-poliacetileno possui também duas regiões, chamadas: quinóide e aromática, estas não são degeneradas, onde a conformação aromática tem energia do estado fundamental menor comparada à conformação quinóide. A maioria dos polímeros conjugados apresenta geometria *cis*. A Figura 2-3 mostra as estruturas para o *trans*-poliacetileno e *cis*-poliacetileno (CHIANG et al., 1977).

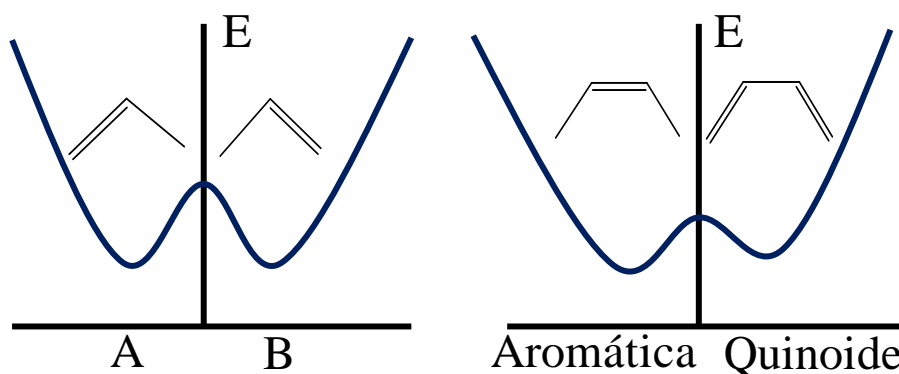


Figura 2-3 – Energia do estado fundamental para as geometrias do poliacetileno (BREDAS; STREET, 1985).

Quando duas cadeias de transpoliacetileno, com regiões (A e B), são colocadas em contato, ocorre uma alteração no padrão de conjugação da cadeia polimérica, caracterizado pelo defeito introduzido nas ligações alternadas. Este defeito da origem a uma quase partícula chamada de sóliton neutro, que pode se mover ao longo da cadeia em ambas as direções. Os sólitons criam um estado localizado de energia no meio da banda proibida E_g que pode ser ocupado por zero (sóliton neutro), um (sóliton positivo) ou dois elétrons (sóliton negativo). A Figura 2-4 mostra os diferentes tipos de sólitons em função do número de elétrons localizados, mostrando os valores de carga (q) e spin (S) para cada configuração (FÁTIMA JULIANA, 2014).

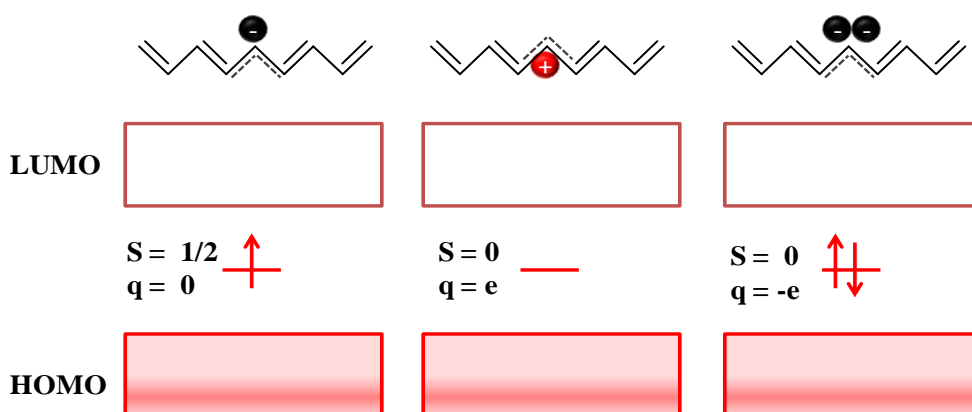


Figura 2-4 – Diagramas de bandas de energia no trans-poliacetileno, sólitons eletricamente neutros (esquerda), carregado positivamente (central) e carregado negativamente (direita) (BREDAS; STREET, 1985).

Para que os defeitos estruturais sejam estáveis, faz-se necessário à criação de um duplo defeito de ligação, denominado de pólarons. Um pólaron é uma quase partícula formada pela união de um sóliton carregado e um sóliton neutro, que formam estados localizados dentro da banda proibida E_g . Isso acontece, por exemplo, quando um processo de oxidação ocorre no polímero conjugado, onde um elétron é removido da cadeia polimérica e ao redor desta carga removida se formará uma distorção local ou, pólaron. Esses defeitos possuem carga e spin $1/2$ associado com a distorção estrutural da cadeia polimérica (ROTH; CARROLL, 2005).

Quando um segundo elétron for removido da cadeia polimérica, será criado um bipólaron, definido como dois elétrons acoplados mediante as vibrações da cadeia (fônons). Para que se crie um bipólaron, requer-se que a energia de interação com a cadeia seja maior que a repulsão *coulombiana* entre duas cargas do mesmo sinal, confinadas no mesmo local. Na Figura 2-5 são mostrados os níveis de energia de uma cadeia polimérica contendo os diferentes tipos de pólarons e bipólarons (BREDAS, et al., 1985).

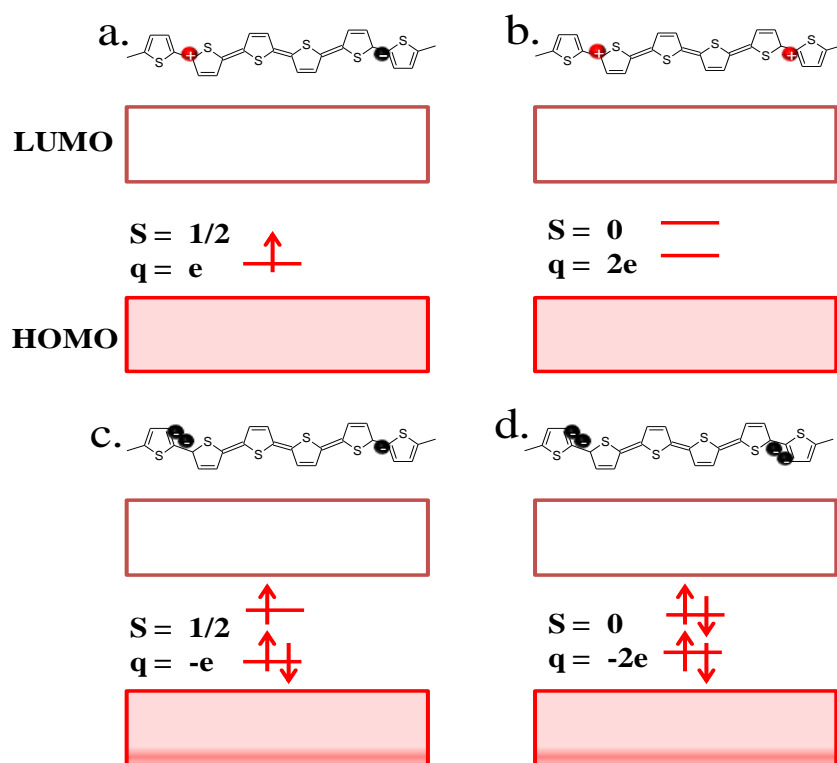


Figura 2-5 – Níveis de energia dos pólarons (a. positivos e c. negativos) e bipólarons (b. positivos e d. negativos) (BREDAS; STREET, 1985).

2.2. Transporte de carga em semicondutores orgânicos

Todos os dispositivos optoeletrônicos requerem um adequado controle do transporte de cargas para que o dispositivo possua um bom desempenho. O conhecimento dos processos que determinam o transporte de cargas em semicondutores orgânicos é de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades elétricas melhoradas. Uma das propriedades que merecem destaque é a mobilidade (μ), definida como a razão entre a velocidade (v) dos portadores de carga e o campo elétrico (E).

$$\mu = \frac{v}{E}$$

Equação 2-1

A mobilidade μ nos semicondutores orgânicos é muito inferior quando comparada aos semicondutores inorgânicos. Isso se deve à própria natureza desordenada desses materiais, constituída de regiões amorfas e cristalinas, empacotamento molecular, desordem energética, morfologia, temperatura, campo elétrico, densidade de carga e também à presença de defeitos ou impurezas que atuam como “armadilhas” (*traps*) de elétrons (COROPCEANU et al., 2007). Atualmente, existem muitos modelos que tentam descrever μ em semicondutores orgânicos. Nesta tese serão discutidos dois modelos principais: o modelo polarônico e o modelo de desordem.

Modelo polarônico

No modelo baseado na formação de pólarons, os portadores de carga interagem fortemente com a vibração da cadeia molecular dos sítios vizinhos da molécula, o que significa que a relaxação da estrutura molecular ocorre ao redor da carga. Então, o transporte dos pólarons envolve o movimento em estados deslocalizados dentro de um segmento conjugado, seguido pelo *hopping* intra ou intercadeias, em que a carga propaga-se através de reações oxidação–redução lado a lado.

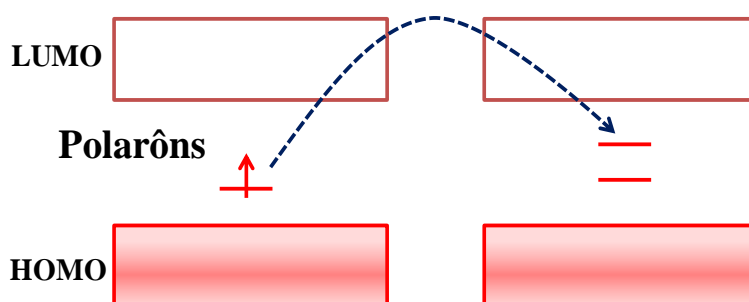


Figura 2-6 – Ilustração do transporte no modelo polarônico.

Para um pólaron pular para outro estado localizado, a quantidade de energia de ativação requerida deve superar a energia relacionada à distorção da cadeia. Este modelo prediz que a mobilidade μ é produto da probabilidade de Boltzmann e da probabilidade que um portador de carga pule entre sítios adjacentes por

ativação térmica, uma vez que ocorre a degenerescência da energia (SHINAR, 2004).

$$\mu \propto \sinh\left(\frac{E/E_0}{E/E_0}\right) \quad \text{Equação 2-2}$$

Modelo de desordem

A Figura 2-7 mostra como as cargas se movimentam em sistemas desordenados. Este transporte de carga é caracterizado por estados eletrônicos localizado nas moléculas individuais e pela desordem na posição de seus níveis de energia. Estes estados podem ser descritos por meio de uma distribuição gaussiana de densidade de estados (DOS) (*Density of States*), onde a carga pode se mover. Como resultado, o transporte de cargas em sistemas desordenados se dá por meio de ‘saltos’, conhecido como *hopping*, de um estado eletrônico para outro, desta forma, as cargas propagam-se na estrutura através de reações de oxidação-redução “lado a lado” e pela combinação de tunelamento por ativação térmica.

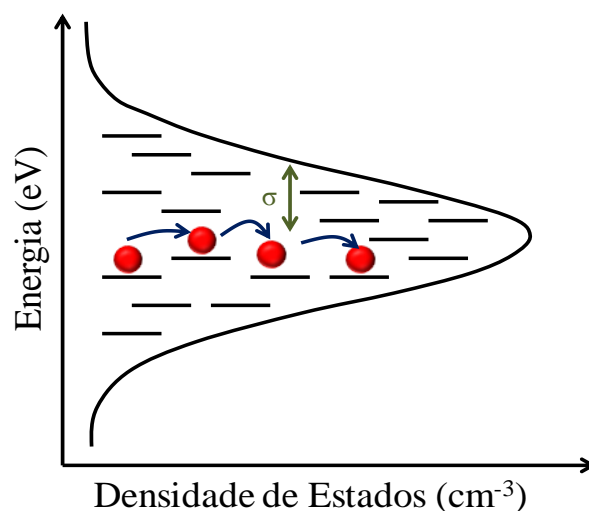


Figura 2-7 – Ilustração do transporte de carga por saltos em uma distribuição gaussiana.

Os modelos de Rudolph Marcus e Miller & Abrahams, descrevem a razão de saltos entre estados localizados assistidos pela ação de um campo elétrico (MARCUS, 1956) e (MILLER; ABRAHAMS, 1960). Neste contexto, a transferência de um portador de carga de uma molécula *i* para uma molécula *j* é descrita como:

$$\vartheta_{ij} = \vartheta_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{kT}\right) & \varepsilon_j > \varepsilon_i \\ 1 & \varepsilon_j < \varepsilon_i \end{cases}, \quad \text{Equação 2-3}$$

onde ϑ_{ij} é a razão de saltos entre os sítios i e j com energia ε_i e ε_j , ϑ_0 é a taxa máxima de saltos, γ é o inverso do raio de localização, R_{ij} é a distancia entre os sítios i e j , k é a constante de Boltzman e T é a temperatura. A Equação 2-3 descreve o salto de portadores de cargas ativados termicamente para quando $\varepsilon_j > \varepsilon_i$. Quando $\varepsilon_j < \varepsilon_i$, ocorre apenas tunelamento para níveis de menor energia. A primeira exponencial da Equação 2-3 descreve a contribuição de tunelamento pela sobreposição das funções de onda eletrônica, e a segunda exponencial corresponde à dependência da temperatura na densidade de fônons.

A dependência da temperatura e do campo elétrico da mobilidade μ em polímeros conjugados tem sido analisada através do modelo de Gill (GILL, 1972) de acordo com a expressão:

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{\Delta - \beta_{PF} E^{1/2}}{kT_{eff}} \right) \right], \quad \text{Equação 2-4}$$

onde $T_{eff} = T - T_0$, $T[K]$ é a temperatura, T_0 é a temperatura de Arrhenius, Δ [eV] é a energia de ativação a campo zero, β_{PF} [eV(Vcm⁻¹)^{-1/2}] é o coeficiente de Poole-Frenkel e μ_0 é a mobilidade a T_0 . O modelo prediz a dependência da raiz quadrada da mobilidade com campo elétrico, atribuído à redução da barreira de energia de ativação para que o portador de carga salte $\beta_{PF} E^{1/2}$. Este modelo não leva em conta várias propriedades de polímeros conjugados, como a desordem energética dos sítios de transporte de carga ou a relaxação estrutural de portadores de carga (efeito pólaron) (GILL, 1972).

Heinz Bässler e colaboradores propuseram uma equação da mobilidade de carga para sistemas desordenados. Foi assumido inicialmente que a densidade de carga era do tipo gaussiana, normalmente chamado de desordem gaussiana (GDM). Na Equação 2-5 se vê a dependência da temperatura e do campo elétrico com a mobilidade em materiais orgânicos desordenados:

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp \left[- \frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 \right] \exp \left\{ C \left[\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right] E^{1/2} \right\}, \quad \text{Equação 2-5}$$

onde σ é a largura da distribuição de gaussiana de estados, Σ é um parâmetro que caracteriza a desordem posicional, μ_0 é mobilidade em um sistema livre de desordem, E é o campo elétrico e C é um parâmetro de ajuste. Este modelo postula que a principal contribuição à energia de ativação em semicondutores orgânicos desordenados é devido às flutuações dos sítios energéticos e aos efeitos polarônicos. Simulações de Monte Carlo foram realizadas mostrando que a geração de portadores de carga com energia aleatória tende a relaxar nos estados de base da DOS (B. MOVAGHAR, M. GRÜNEWALD, B. RIES, 1986), (HARTENSTEIN; BÄSSLER, 1995) e (IM et al., 2000).

Na Equação 2-5 à medida que aumenta o campo elétrico a mobilidade também aumenta, a tendência torna-se negativa quando $\sigma/kT < \delta$. Neste último caso, a dependência negativa do campo com a mobilidade é devido à grande desordem posicional equivalente a grandes flutuações do acoplamento excitônico entre os sítios do transporte de carga. Grandes desordens posicionais criam rotas mais rápidas, bem como becos sem saída para os portadores de carga. Quando altos valores de campo elétrico são aplicados, desvios de rotas ao redor dos becos sem saídas são gradualmente diminuídos resultando em uma dependência negativa do campo elétrico com a mobilidade.

Em medidas de mobilidade de cargas no poli(fenilenovinileno) (PPV), utilizando a técnica TOF (*Time of Flight*), se observou que a velocidade do *hopping* decresce com o tempo, uma vez que as cargas formadas relaxam termicamente, indicando a presença de desordem no sistema. Essas medidas de TOF corroboram a proposta do mecanismo de desordem. A natureza dispersiva do transporte no PPV foi atribuída ao aprisionamento (*trapping*) de cargas em defeitos, impurezas e contorno de grãos (ANTONIADIS; ABKOWITZ; HSIEH, 1994) e (MEYER et al., 1995).

2.3. Dispositivos baseados em semicondutores orgânicos

2.3.1. OLEDs

Os OLEDs são dispositivos orgânicos emissores de luz compostos por camadas semicondutoras orgânicas entre dois eletrodos. Em função do número de

camadas depositadas entre os eletrodos, podem ser denominadas diferentes arquiteturas para o dispositivo: monocamada, bicamadas, tricamadas e multicamadas.

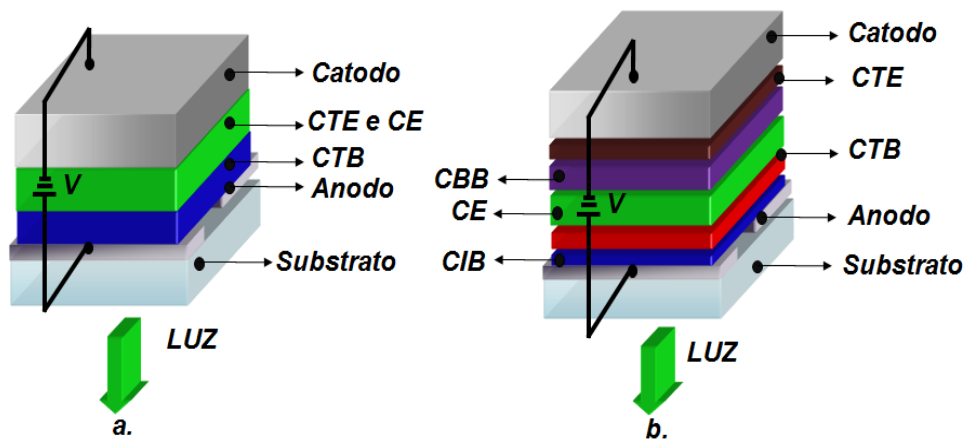


Figura 2-8 - Estruturas básicas de OLEDs a. Bicamada e b. Multicamada.

A Figura 2-8a apresenta uma estrutura básica de um OLED bicamada: um anodo injetor buracos (óxido de índio dopado com estanho ITO), uma camada transportadora de buracos (CTB), uma camada de material emissor (CE) que possui também propriedades de condução eletrônica, e por fim, a camada metálica do catodo injetor de elétrons, por exemplo, o alumínio (Al).

A Figura 2-8b mostra um OLED multicamada no qual foram inseridas as camadas injetoras de cargas (CIE camada injetora de elétrons, ou CIB camada injetora de buracos), usadas para aumentar a injeção de portadores no dispositivo. Outras camadas podem ser inseridas com a função de bloquear portadores, isto é, evitar que certo tipo de cargas seja transportada através dela. Estas camadas são conhecidas como Camadas Bloqueadoras de Elétrons (CBE) ou de Buracos (CBB).

Nos OLEDs a emissão de luz é obtida por excitação elétrica dos portadores injetados pelos eletrodos. Para entender esse processo faz-se um resumo esquemático das principais etapas, enumerando-as de 1-4 e acompanhando-as através da (Figura 2-9):

(1') e (1) Injeção de elétrons e de buracos: quando uma diferença de potencial se aplica entre os eletrodos (anodo e catodo), os elétrons são injetados através do catodo e os buracos são injetados através do anodo.

(2') e (2) Transporte de elétrons e de buracos: os elétrons são transportados através da camada CTE e os buracos são transportados através da camada CTB. Para os buracos o transporte se dá através dos orbitais de maior energia ocupados HOMO e para os elétrons o transporte se dá através dos orbitais desocupados de menor energia LUMO. À medida que se movimentam através das camadas CTE e CTB formam-se estados excitados chamados pólarons. Estes pólarons são transportados pelo mecanismo de *hopping* nos níveis HOMO e LUMO.

(3) Recombinação de carga: os portadores de cargas (elétrons e buracos) movem-se através das camadas chegando a uma região de recombinação de carga CE (camada emissora), onde se origina uma quase partícula, chamada de éxciton.

(4) e (4') Emissão: a energia de excitação proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados moleculares excitados de singlete e de tripleto do composto molecular. Estes éxcitons são denominados éxcitons de singlete e éxcitons de tripleto, respectivamente. A luz é produzida na maioria dos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados de singlete do composto, e a cor emitida depende da diferença de energia entre estes estados e o estado fundamental do composto.

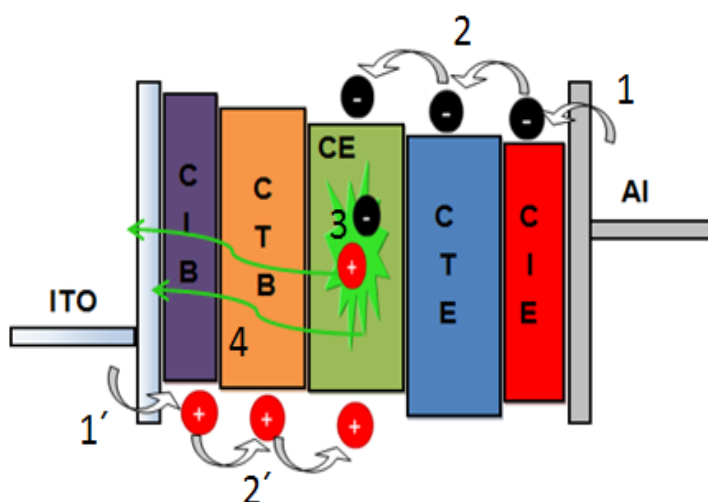


Figura 2-9 - Processo de eletroluminescência nos OLEDs.

2.3.1.1. Mecanismos de injeção de carga

Quando um metal é colocado em contato direto com um semiconductor ocorre uma passagem de cargas de um filme para o outro, criando-se uma barreira de potencial chamada barreira de Schottky. A Figura 2-10 mostra dois processos de injeção: tipo Fowler-Nordheim (F-N) (tunelamento) e a do tipo Richardson-Schottky (termiônica), normalmente utilizados em semicondutores inorgânicos. Estes processos são dominados por uma barreira formada na interface entre as camadas orgânica e o metal, definida como a separação de energia do nível de Fermi E_F do eletrodo e do HOMO, ou do LUMO, da camada orgânica.

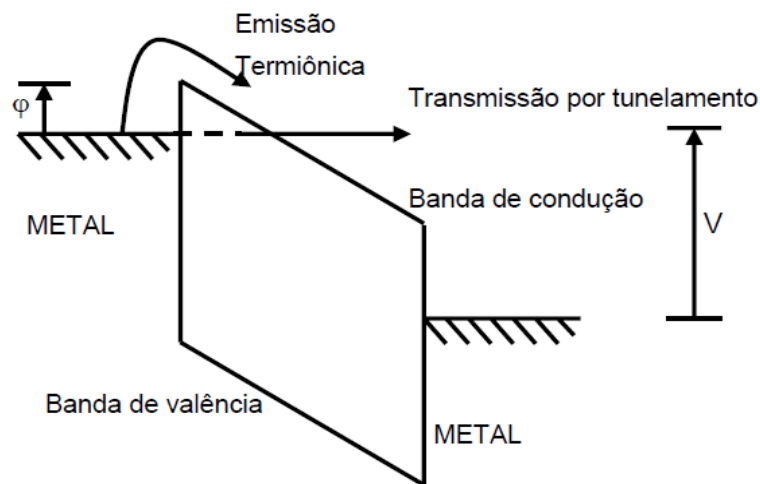


Figura 2-10 - Representação da injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e a injeção termiônica, em uma estrutura metal/semicondutor-intrínseco/metal, onde ϕ corresponde à altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V ao potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

No modelo de Fowler e Nordheim (F-N) os elétrons em um metal obedecem à estatística de Fermi-Dirac, através da qual a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico dos elétrons decorre de um potencial triangular, derivado da existência do campo elétrico na superfície do metal (ARKHIPOV et al., 1998). O mecanismo de injeção Fowler-Nordheim, é descrito por:

$$J = \left(\frac{q^3 V^2 m_0}{8\pi h \phi m^*} \right) \exp \left(- \frac{4(2m^*)^{0.5} \phi^{1.5}}{3\hbar q V} \right), \quad \text{Equação 2-6}$$

onde m_0 é a massa do elétron livre, m^* é a massa efetiva, h é a constante de Planck, V é a intensidade do campo elétrico e ϕ a altura da barreira de potencial na interface. Na Equação 2-6 pode-se observar que a densidade de corrente no caso da emissão de campo não depende da temperatura e sim do campo elétrico aplicado.

Diferentemente do processo de F-N, o processo de injeção termiônica ocorre quando elétrons do eletrodo possuem energia térmica suficiente para superar a barreira do potencial estabelecida na interface metal/semicondutor (SO, 2009), como é ilustrado na Figura 2-10. Neste caso, a densidade de corrente é descrita por:

$$J = \frac{4\pi qmk}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right], \quad \text{Equação 2-7}$$

onde m é massa efetiva de elétrons (buracos), k é constante Boltzman e T é a temperatura. Da Equação 2-7 é possível obter a dependência da corrente com a temperatura e o campo elétrico aplicado.

2.3.1.2. Mecanismos de transporte de carga J-V

Na Figura 2-11, é possível observar o comportamento elétrico de um dispositivo eletrodo/material orgânico/eletrodo, onde se apresentam três regimes diferentes de transporte de carga.

O primeiro regime, ôhmico, acontece para baixos valores de campos em dispositivos que satisfazem as seguintes condições: i) os eletrodos sejam iguais, ii) o material semicondutor seja intrínseco (sem impurezas) e iii) ausência de armadilhas de portadores de carga (traps). Neste regime, o transporte é realizado pelos portadores de carga intrínsecos do material e espera-se que a densidade de corrente varie linearmente com a tensão aplicada Equação 2-8.

$$j = q\mu n_0 \frac{V}{d}, \quad \text{Equação 2-8}$$

onde q é a carga do portador, μ é a mobilidade, d é a espessura do material orgânico, n_0 é a carga livre gerada termicamente e V é a voltagem aplicada ao dispositivo.

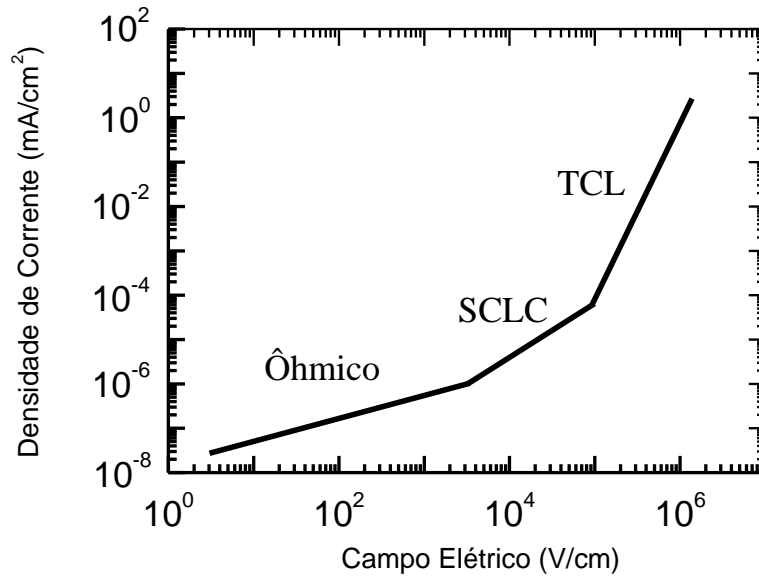


Figura 2-11 - Densidade de corrente de um diodo orgânico em função do campo elétrico aplicado (BURROWS et al., 1996).

No segundo regime, corrente limitada por carga espacial (*space charge limited current* SCLC), quando a tensão aplicada é suficientemente alta, que implica em elevada injeção de portadores, carga em excesso se acumulará nas proximidades do eletrodo injetor. Como a densidade de portadores se torna alta nessa região, sua carga diminui o campo elétrico local. Considerando-se que a velocidade dos portadores é proporcional ao campo elétrico, eles tendem a movimentar-se mais lentamente nas proximidades do eletrodo injetor. Diz-se então que existe uma carga espacial próxima ao eletrodo injetor cujo campo elétrico limita o transporte dos portadores naquele local e com isso limita também a corrente elétrica do dispositivo. Neste caso, a expressão para a densidade de corrente é dada pela Equação 2-9.

$$j = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{d^3} \quad \text{Equação 2-9}$$

Na equação anterior, ϵ é a permissividade da camada orgânica, os outros termos foram descritos na Equação 2-8. Esta expressão é geralmente usada para calcular o valor de mobilidade, como será discutido mais adiante.

No terceiro regime, corrente limitada por cargas aprisionadas (*traps charge limited* TCL), com o incremento da tensão aplicada no dispositivo o E_F do

semicondutor orgânico move-se em direção ao orbital molecular mais baixo desocupado LUMO. Graças ao aumento da densidade de portadores injetados as armadilhas que estão abaixo da E_F são preenchidas, reduzindo a quantidade de armadilhas vazias e aumentando a mobilidade dos portadores de carga. Neste regime, a densidade de corrente é regida por uma lei de potência, como pode ser visto na Equação 2-10:

$$j = N_{LUMO} \mu q^{1-m} \left(\frac{\varepsilon}{N_{m+1}} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}, \quad \text{Equação 2-10}$$

onde N_{LUMO} é a densidade de estados no LUMO, E_t é a energia características das armadilhas e $m = T_t/T$, T_t é a temperatura característica da distribuição exponencial de armadilhas, dada por $T_t = E_t/k$.

2.3.2. Transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs)

Um transistor é um dispositivo de três eletrodos amplamente utilizado na eletrônica para amplificação e chaveamento (REZENDE, 2004). Desde a sua descoberta, o transistor foi definido como um elemento de transcondutância variável: transformação de tensão em corrente (Figura 2-12).

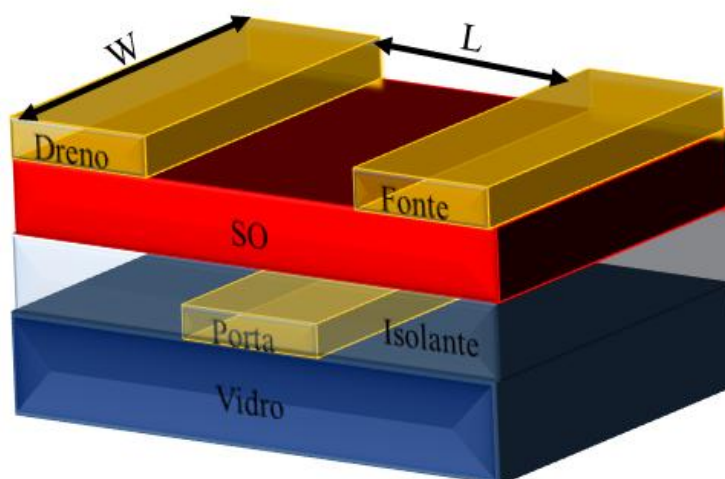


Figura 2-12 – Esquema das partes fundamentais de um OFETs

Existem duas classes de transistores: o controlado por uma corrente (transistores bipolares) e o controlado por uma tensão (transistores de efeito de campo *FET*). Os *FETs* baseados em semicondutores orgânicos são denominados

de transistores orgânicos de efeito de campo, OFETs e são frequentemente utilizados como elementos ativos em circuitos eletrônicos orgânicos.

O princípio de funcionamento dos OFETs é o controle da corrente que passa através do semicondutor orgânico no canal do transistor. O canal é a região entre os contatos metálicos dreno (D) e fonte (S), separados por uma largura L e tendo um comprimento W (Figura 2-12).

Existem várias geometrias que são possíveis para construção de um OFET. Elas são caracterizadas pela posição do contato da porta (G) em relação ao substrato. No primeiro tipo, denominado de *Top-Gate Bottom Contact (TGBC)*, os contatos dreno (D) e fonte (S) são depositados sobre o substrato (Figura 2-13a). No segundo tipo, *Top-Gate Top Contact (TGTC)*, os contatos dreno (D) e fonte (S) são depositados sobre a camada de SO (Figura 2-13b). Nestes dois tipos o contato porta (G) é depositado sobre a camada isolante e, tanto o isolante quanto o eletrodo de porta, oferecem proteção parcial como se encapsulassem o semicondutor orgânico.

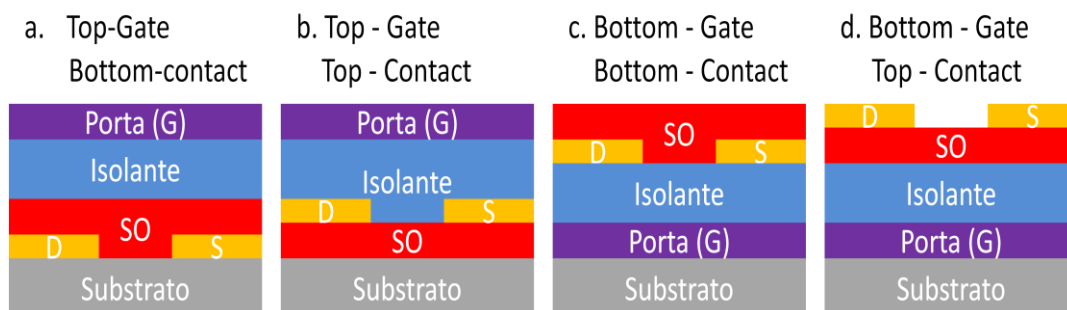


Figura 2-13 - Seção transversal das quatro possíveis arquiteturas de OFET. Porta (G) de PMMA, semicondutor orgânico e eletrodos de cromo/ouro e alumínio como fonte (S) e dreno (D).

No terceiro tipo, *Bottom-Gate Bottom Contact (BGBC)*, os contatos dreno (D) e fonte (S) são depositados sobre a camada isolante (Figura 2-13c). No quarto e último tipo, *Bottom-Gate Top-Contact (BGTC)*, os contatos dreno (D) e fonte (S) são depositados sobre a camada de SO (Figura 2-13d.). Nestes dois últimos tipos de arquitetura de transistores o contato porta (G) é depositado sobre o substrato. A vantagem é não ser necessária a deposição do material isolante sobre a camada semicondutora, normalmente mais sensível à degradação.

Nesta tese a estrutura escolhida para a fabricação de OFETs foi *Top-Gate Bottom-Contact* (Figura 2-13a), os semicondutores utilizados foram rrP3HT, as blendas rrP3HT:PMMA e o rrP3HTCoSe 5 e 10% e por fim, o isolante utilizado foi o PMMA. Esta estrutura é a que menos danifica as camadas semicondutoras orgânicas, já que os contatos cromo/ouro são depositados diretamente sobre os substratos de vidro, e, com relação à deposição da camada isolante sobre o semicondutor, o PMMA é dissolvido em metil-etila-cetona (MEK) para não afetar o semicondutor orgânico.

A caracterização elétrica dos OFETs é realizada através do controle da corrente I_{DS} entre os contatos dreno (D) e fonte (S), que estão sob um potencial V_{DS} diferente de zero. A corrente I_{DS} , medida no contato dreno (D), depende do campo elétrico no canal, produzido pelo potencial da porta (G) V_G , e será, portanto, função de V_{DS} e V_G (Figura 2-14).

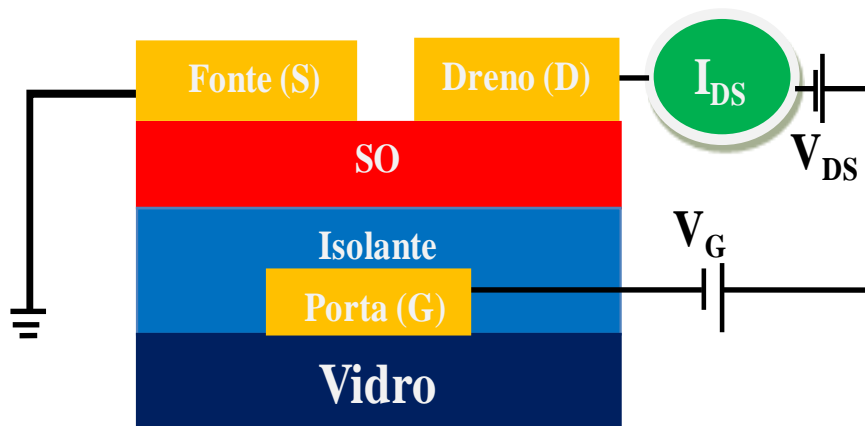


Figura 2-14 - Esquema da medida elétrica de um OFET.

Os OFETs operam em regime de acumulação, ou seja, ao aplicar uma tensão entre fonte e porta, o campo elétrico induz o acúmulo de portadores majoritários do semicondutor orgânico na interface semicondutor-isolante, formando um canal de condução entre a fonte e o dreno. Portanto, a porta é o eletrodo responsável por controlar a densidade de portadores de cargas no canal e a tensão aplicada entre fonte e dreno é responsável por drenar esses portadores de cargas do canal condutor.

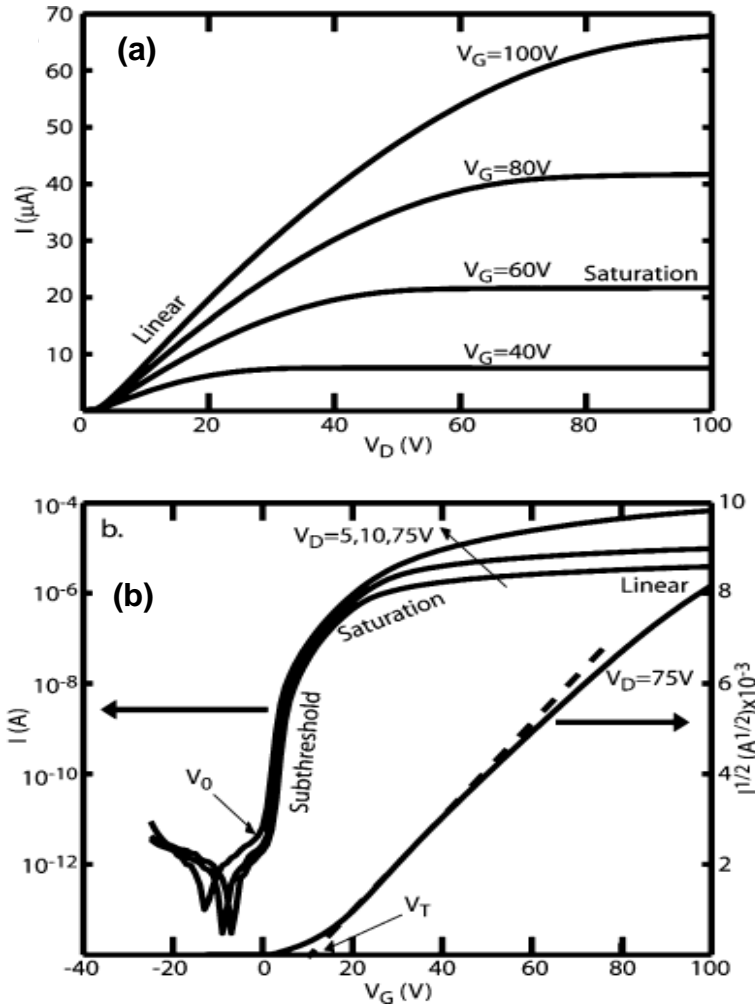


Figura 2-15 - (a) Curva I vs V característica de um transistor orgânico típico para diferentes tensões na porta; (b) Curva de transferência de um transistor orgânico para diferentes tensões do dreno. Neste gráfico a corrente I refere-se a corrente I_{DS} . Figura retirada da referência (NEWMAN et al., 2004).

Com isso, é possível caracterizar eletricamente o OFET por duas medidas: a) curvas de saída e b) curvas de transferência (Figura 2-15a e b). As curvas de saída são obtidas através da medida $I_{DS} - V_{DS}$ para diferentes valores de tensões aplicadas na porta V_G . As curvas de saída possuem duas regiões: a) linear e b) saturação. A região onde $V_{DS} < (V_G - V_T)$, pode ser considerada linear e é descrita por:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} C_{OX} \mu_{FET} (V_G - V_T) V_{DS}, \quad \text{Equação 2-11}$$

onde W é a largura do canal, L o comprimento do canal, C_{ox} a capacitância do isolante, μ_{FET} é a mobilidade e V_T é o potencial limiar (do inglês *threshold voltage*) definido como a tensão mínima que deve ser aplicada ao sistema para que comece a haver acúmulo de carga no canal (Figura 2-15b.).

O regime linear ocorre quando $V_{DS} < (V_G - V_T)$, sendo que a densidade de portadores livres induzidos no semicondutor é proporcional a $(V_G - V_T)$, quando uma variação ΔV_{DS} é aplicada no dispositivo, a corrente apresentará uma variação linear proporcional a esta tensão aplicada Equação 2-11.

No regime de saturação, onde $V_{DS} \geq (V_G - V_T)$, quando uma variação ΔV_{DS} é aplicada na amostra, esta não conseguirá drenar mais portadores de cargas do que estão sendo injetados, gerando assim uma saturação na corrente. Desta forma, nesta região, a corrente I_{DS} fica independente de V_{DS} como mostra a Equação 2-12 e a Figura 2-15a.

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu_{FET} (V_G - V_T)^2 \quad \text{Equação 2-12}$$

As curvas de transferência são obtidas através das medidas de $I_{DS} - V_G$ para diferentes valores de V_{DS} (Figura 2-15b.). Da figura observa-se a dependência da corrente I_{DS} com o aumento da tensão V_G , sendo este comportamento uma manifestação da dependência da mobilidade de efeito de campo com o potencial da porta V_G .

2.3.3. Células Fotovoltaicas (OPVs)

Um dispositivo orgânico fotovoltaico consiste em uma ou várias camadas orgânicas colocadas entre dois eletrodos, que gera corrente elétrica sob iluminação. Para converter a energia solar em energia elétrica o dispositivo fotovoltaico deve gerar cargas negativas e positivas e possuir uma diferença de potencial para direcionar as cargas a um circuito elétrico externo. O processo de geração de foto-corrente pode ser resumido em 6 passos: 1) absorção de luz; 2) criação do éxciton; 3) difusão do éxciton; 4) separação das cargas; 5) transporte de cargas; e 6) coleta nos eletrodos.

O processo de geração de cargas em materiais orgânicos é mais complexo que em células solares inorgânicas (como uma junção p-n de silício), pois a absorção de um fóton cria um estado excitado (o éxciton, como já vimos anteriormente) ao invés de cargas livres, como é no caso de células inorgânicas. Para que a geração de foto-corrente seja eficiente os éxcitons devem ser dissociados antes que processos de recombinação de cargas ocorram. A recombinação das cargas foto-geradas pode ocorrer devido ao aparecimento de estados de menor energia, dentro do *gap* de energia E_g , causados por defeitos ou outros fenômenos que ocorrem na estrutura do semiconductor orgânico. Além disso, a recombinação pode ocorrer de maneira radiativa, ou seja, através de processos de fotoluminescência. Em geral, a dissociação dos éxcitons ocorre na interface entre o polímero e o metal.

A determinação da eficiência de um dispositivo fotovoltaico depende de algumas características importantes como eficiência quântica externa (IPCE), tensão de circuito aberto (V_{OC}), corrente de curto circuito (J_{SC}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de potência (η) (STEIM; KOGLER; BRABEC, 2010).

2.3.3.1. Eficiência quântica externa (IPCE)

A resposta espectral, ou espectro dinâmico, é a medida da densidade de foto-corrente de curto circuito (J_{SC}) em função do comprimento de onda incidente e é obtido pela medida da resposta elétrica do dispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, sem tensão aplicada. A eficiência quântica externa (IPCE) pode ser definida pela razão entre a foto-corrente medida e a intensidade de luz monocromática incidente, sem considerar os fótons refletidos pelo substrato. O IPCE é, portanto, uma medida percentual de eficiência (SCHARBER; SARICIFTCI, 2013).

2.3.3.2. Densidade de corrente vs tensão em OPVs

Ao colocar os eletrodos em contato com o semiconductor orgânico ocorre um balanceamento de cargas até atingir o equilíbrio devido à diferença entre suas funções trabalho, Figura 2-16a. Desta forma, há a criação de um campo elétrico intrínseco gerado pelo nivelamento do E_F . Quando sob iluminação, após a

dissociação dos éxcitons, as cargas são transportadas aos eletrodos seguindo o campo elétrico intrínseco criando uma diferença de potencial, definida como a tensão de circuito aberto (V_{OC}), Figura 2-16b. A densidade de corrente de curto circuito, J_{SC} , resulta do campo interno criado pelos eletrodos e das propriedades de transporte do material. Ela pode ser calculada através do máximo valor de corrente elétrica que atravessa o dispositivo sob iluminação quando nenhuma tensão externa é aplicada, dividido pela área do dispositivo.

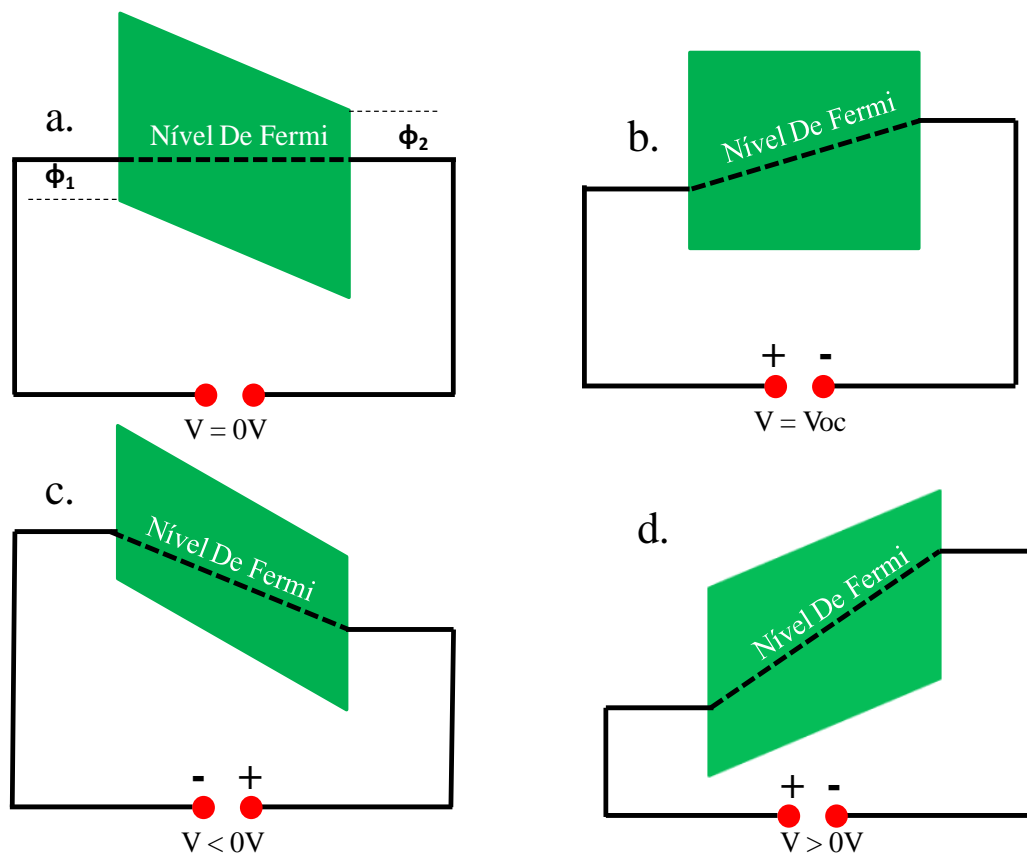


Figura 2-16 - Diagrama esquemático de um dispositivo fotovoltaico dois eletrodos no escuro com o alinhamento dos E_F (a) a tensão de circuito aberto. ϕ : função trabalho dos eletrodos; V : tensão aplicada; V_{OC} : tensão de circuito aberto, (b) condição de circuito aberto, (c) $V < 0V$ e (d) $V > 0V$ (COUTINHO, 2015).

No modo reverso, a barreira de injeção dos elétrons a partir do ITO (óxido de estanho dopado com índio) é da ordem da E_g do semiconductor, por tanto, a probabilidade de injeção é muito pequena. O mesmo acontece para a injeção de buracos através do Al. No modo direto, a barreira de injeção de buracos pelo ITO

é pequena, injetando carga no interior do semicondutor, de maneira análoga os elétrons são injetados no semicondutor através do Al (COUTINHO, 2015).

O fator de preenchimento (FF) é uma medida da qualidade dos dispositivos fotovoltaicos e nos informa a quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica. Ele pode ser obtido a partir da resposta elétrica de cada dispositivo, através de sua curva característica de densidade de corrente versus tensão aplicada ($J \times V$). A Figura 2-17 apresenta uma curva característica hipotética para um dispositivo no escuro e sob iluminação, em que a V_{OC} e a J_{SC} estão identificadas na curva sob iluminação.

Um dispositivo fotovoltaico no escuro possui a resposta de um diodo retificador, ou seja, possui corrente elétrica apenas para tensão direta. Quando sob iluminação, a curva é deslocada para baixo pela corrente de curto circuito. Define-se o FF como a razão entre a potência máxima fornecida pelo dispositivo, $(J \times V)_{\text{máx}}$, e sua potência nominal, $J_{SC} \times V_{OC}$. Já a eficiência de conversão de potência (η) relaciona a potência elétrica máxima gerada pela célula, $(J \times V)_{\text{máx}}$, com a potência de luz incidente.

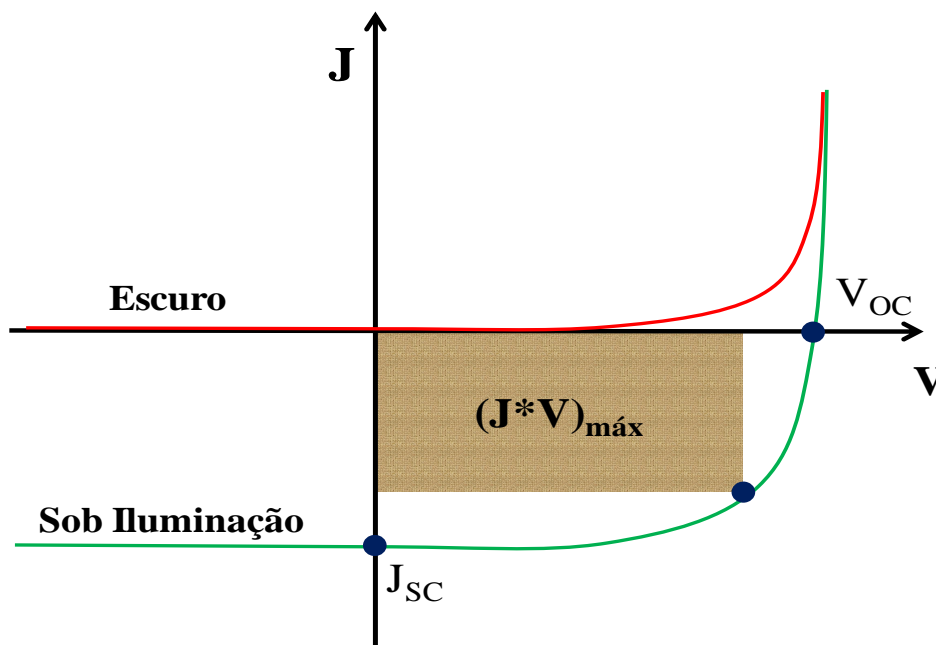


Figura 2-17 - Curva característica $J \times V$ para um dispositivo fotovoltaico.

Em um dispositivo ideal, ou seja, sem perdas por recombinação e dissipação de energia por efeito *Joule* nos contatos e/ou no interior da camada ativa, a

potência máxima extraída do dispositivo coincide com o produto de J_{SC} por V_{OC} , e desta forma o FF iguala-se a unidade, ou 100%. Já num dispositivo real, o aumento das resistências de contato e da resistência interna (aumento da espessura da camada ativa) levam a um aumento da resistência em série do dispositivo, reduzindo o valor de FF e de sua eficiência de conversão de potência (CALIL, 2014).

2.4. Medidas de mobilidade em semicondutores orgânicos

Na literatura existem diversas técnicas e metodologias para medir a mobilidade de portadores em SO, cada uma com suas vantagens e desvantagens (KOKIL; YANG; KUMAR, 2012). Entre estas temos: a) medida da densidade de corrente em função da tensão (J-V) (CAMPBELL; BRADLEY; LIDZEY, 1997), b) medidas utilizando transistor de efeito de campo (FET) (REZENDE, 2004), c) extração de carga por incremento linear de voltagem (CELIV) (JUSKA et al., 2000), d) tempo de voo (TOF) (KEPLER, 1960), e) efeito Hall (SENANAYAK et al., 2015), f) espectroscopia de impedância (ZHANG; NAKANOTANI; ADACHI, 2013).

No caso desta tese, as técnicas selecionadas para o estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes finos de semicondutores orgânicos foram: a) J-V, b) CELIV e c) OFET. As medidas J-V fornecem valores de mobilidade de forma indireta através da identificação do regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC). A técnica CELIV fornece medidas diretas de mobilidade que serão comparadas com as técnicas anteriores. Finalmente, o transistor OFET é usado para determinar a mobilidade de portadores de carga a partir da corrente linear e saturação na interface entre o material isolante e o SO. Em seguida analisaremos de maneira sucinta todas as técnicas propostas.

2.4.1. Medidas J-V

Quando os contatos elétricos entre os eletrodos e o semicondutor orgânico forem ôhmicos, mesmos para altos campos e altas densidades de corrente, o único limitante da corrente é a carga espacial formada dentro do semicondutor por causa da mobilidade de portadores. Neste caso estaremos no regime chamado de

corrente limitada por carga espacial SCLC. O eletrodo de injeção dos portadores majoritários deve ser considerado uma fonte infinita de carga, ou seja, não pode haver barreira de potencial entre o eletrodo e a banda do portador majoritário. Nestas condições, para estimar o valor da mobilidade, constrói-se um gráfico da medida de $J \times V^2$ ou $\log(J) \times \log(V)$. Se a dependência for quadrática a mobilidade pode ser calculada utilizando a $j = (9/8)\epsilon\mu V^2/d^3$, uma vez que os outros parâmetros são conhecidos.

2.4.2. Medidas CELIV

A técnica CELIV consiste na extração de portadores de cargas por uma tensão que cresce linearmente, é uma poderosa ferramenta que nos permite determinar a mobilidade de portadores de carga de uma amostra semicondutora. A técnica CELIV é uma variante da técnica TOF (KEPLER, 1960) e diferencia-se dela pelo fato de que o TOF não se aplica a amostras condutoras ou muito finas (MOZER et al., 2005). Esta técnica foi inicialmente desenvolvida por Juska et.al. para medir a mobilidade de carga do silício microcristalino (JUSKA et al., 2000). Logo no ano 2002, Genevičius, K. et al. aplicaram a técnica CELIV em polímeros conjugados como o poli(3-octiltiofeno) (GENEVIČIUS et al., 2002). E no ano 2003, o mesmo Genevičius, K. et al. desenvolveram a técnica photo-CELIV, onde além da aplicação de uma tensão, utiliza uma excitação óptica por laser (GENEVIČIUS et al., 2003). Nesta tese a técnica CELIV foi utilizada para o estudo da mobilidade em blendas rrP3HT:PMMA, apresentado no capítulo 4 e a técnica photo-CELIV para a medida de mobilidade de carga em rrP3HTCoSe 5 e 10% de selenofeno, apresentada no capítulo 5.

Na medida CELIV, uma rampa de tensão é aplicada ao dispositivo, a taxa de aumento da tensão A (V_{pp}/t_{rampa}) é dada pela razão entre a tensão máxima aplicada V_{pp} e o tempo de duração da rampa t_{rampa} , o qual é o responsável por extrair os portadores de carga do dispositivo.

Na Figura 2-18 é ilustrado o princípio de funcionamento da técnica photo-CELIV, neste caso, o uso de um pulso laser aumenta o número de portadores de carga, facilitando sua extração pela voltagem que cresce linearmente. Para que seja possível realizar a medida de mobilidade com esta técnica é necessário que o

material em exame possua um tempo de relaxação do dielétrico¹ τ_σ , maior que o tempo de transito t_{tr} , definido como aquele necessário para um portador gerado próximo à interface iluminada ser extraído pelo eletrodo da interface oposta. Esta condição limita o número de semicondutores orgânicos cuja mobilidade pode ser medida com esta técnica.

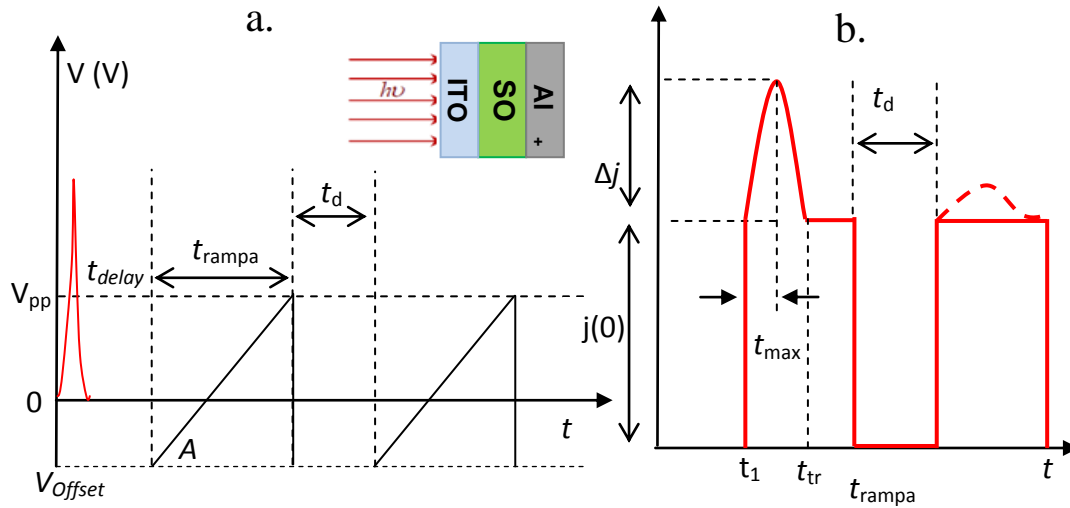


Figura 2-18- Ilustração da técnica Photo-CELIV, a. Relação temporal entre o pulso laser e a rampa de tensão. No gráfico encontra-se inserido a arquitetura do dispositivo e b. Esquema da resposta da corrente do dispositivo após da aplicação do pulso laser e da rampa de tensão.

O valor Δj da Figura 2-18, corresponde à extração dos portadores fotogerados pelo bombardeamento do laser e $j(0)$ corresponde à resposta capacitiva do dispositivo, dada como $j(0) = C(V_{pp} - V_{offset})/t_{rampa}$, onde C é a capacitância. Durante a extração dos portadores de carga, o campo elétrico não é constante, o que afeta a estimativa do mesmo. No entanto, a principal extração ocorre no intervalo $t_1 \leq t \leq t_{m\acute{a}x}$ quando o campo elétrico é mais intenso. Os valores de mobilidade μ são determinados pela seguinte equação:

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{m\acute{a}x}^2(1+0.36\Delta j/j(0))}, \quad \text{Equação 2-13}$$

¹ Define-se tempo de relaxação dielétrico como a resposta dielétrica de um meio a um campo elétrico externo.

onde d é a espessura do dispositivo, A é rampa de tensão [V/s], $t_{\text{máx}}$ é o tempo máximo de extração de portadores de carga (Figura 2-18) e μ é a mobilidade.

As Figura 2-19a. e b. apresentam duas medidas realizadas em nosso laboratório usando as técnicas CELIV e Photo-CELIV. O polímero utilizado foi o Poli(3-hexil-tiofeno) P3HT, e o dispositivo fabricado tem a seguinte estrutura: ITO/ rrP3HT/ Al.

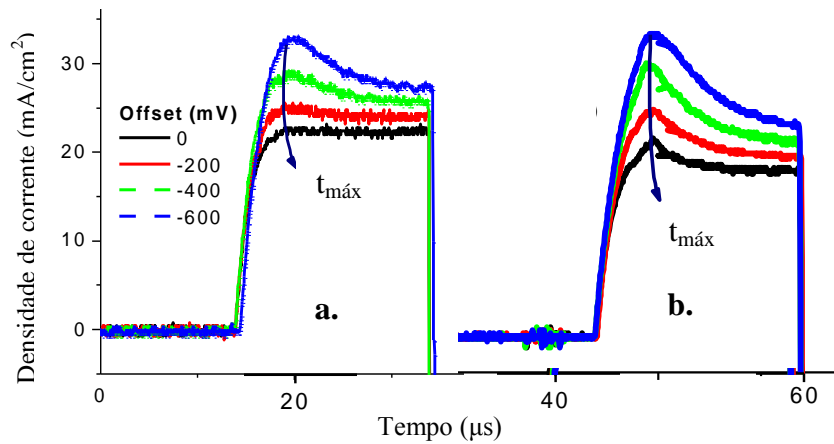


Figura 2-19 - Medidas de (a) CELIV e (b) Photo-CELIV de um dispositivo baseado em rrP3HT.

No caso da medida de *Photo-CELIV* (Figura 2-19b) o sinal de corrente aumenta quando comparado com o do *CELIV* (Figura 2-19a) devido à aplicação do pulso laser, que aumenta o número de portadores de carga a serem extraídos do dispositivo.

2.4.3. Medidas em OFETs

Conforme visto na secção 2.3.2 utilizando as equações (2-11) e (2-12), conhecendo os diversos parâmetros estruturais C_{ox} , W e L , e obtendo o valor de V_T através do gráfico (Figura 2-15b) é possível determinar os valores de mobilidade de efeito de campo μ_{FET} para o semiconductor orgânico nas regiões linear e de saturação.

No regime linear, a μ_{FET} é calculada através da transconductância do canal dada pela seguinte expressão $g_m = \partial I_{\text{DS}} / \partial V_G$.

$$\mu_{lin} = \left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \right) \frac{L}{WC_{ox} V_{DS}} \quad \text{Equação 2-14}$$

No regime de saturação, a μ_{FET} é calculada usando a inclinação da curva de $\sqrt{I_{DS}}$ x V_G , como pode ser visto na seguinte expressão.

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_G} \right)^2 \frac{2L}{WC_{ox}} \quad \text{Equação 2-15}$$

Nesta tese, foi escolhido o valor de mobilidade no regime linear, já que no regime de saturação, os altos valores campo elétrico no canal condutivo do OFET geram uma distribuição heterogênea de portadores de carga afetando a mobilidade dos portadores (HELMUT SITTER, CLAUDIA DRAXL, 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados nesta tese, além da preparação e limpeza dos substratos, dos equipamentos de deposição usados para a fabricação dos dispositivos e das técnicas utilizadas para a caracterização tanto dos diferentes filmes finos como dos dispositivos.

3.1. Materiais utilizados

Nesta tese foram usadas três famílias distintas de polímeros conjugados a saber: politiofenos, polifluorenos e polifenilenovinilenos. Além disso, foram usados outros semicondutores orgânicos e isolantes, como o PSiF-DBT e polimetilmetacrilato (PMMA). Os politiofenos são uma das famílias mais estudadas de polímeros conjugados, devido a suas propriedades elétricas e ópticas. No caso das propriedades elétricas a alta condutividade é resultado da deslocalização de elétrons ao longo da cadeia polimérica, daí vem sua classificação de metais sintéticos. Embora, não seja a única propriedade interessante devido à deslocalização dos elétrons. As propriedades ópticas como, por exemplo, as mudanças da cor dependem fortemente do tipo de solvente, temperatura, uniões com outras moléculas, entre outras. Estas mudanças da cor e condutividade são induzidas pelos mecanismos de torção do anel e rompimento das ligações simples e duplas, fazendo-os receptores químicos e originando uma ampla gama de respostas elétricas e ópticas (TREMEL; LUDWIGS, 2014).

Outra família de polímeros conjugados utilizados em diversas aplicações, como OFETs, OLEDs e OPVs, são os polifluorenos, nomeados assim por sua alta fluorescência na região do visível. Este tipo de polímero possui alta estabilidade térmica, fotofísica, apresentam um grande espectro de cores desde a região do azul até o verde e alto rendimento quântico (LÉVESQUE et al., 2001). Finalmente, os polifenilenovinilenos, cuja emissão é verde amarelada possui baixa solubilidade devido a sua estrutura linear. Para resolver este último problema o polifenilenovinileno foi modificado com ramificações alcóxi que permitiu a síntese dos polímeros MEH-PPV e MDMO-PPV (SUZUKI; HASHIMOTO; TAJIMA, 2007).

Para a realização desta tese uma parte dos polímeros foi comprado da Sigma Aldrich e Lumtec e outra parte foi fornecida pela prof. Lucimara Stolz Roman do Departamento de Física da Universidade de Paraná e pelo Prof. Fernando Henrique Cristovan do Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP).

3.1.1. Politiofenos

Os politiofenos utilizados nesta tese foram: os polímeros rrP3HT poli(3-hexiltiofeno-2-5-diil) regioregular e P3HTCoSe poli(3-hexiltiofeno) de cobalto e selenofeno. O rrP3HT está baseado em uma unidade fundamental, que é o tiofeno. Este é constituído por quatro átomos de hidrogênio e um de enxofre ligado a quatro átomos de carbono formando um pentágono regular. Este polímero é considerado um composto heterocíclico devido a sua estrutura anelar e devido ao fato de possuir no anel um elemento diferente do carbono, o enxofre. O polímero utilizado nesta tese foi comprado na *Lumtec* com peso molecular de $M_w = 45\text{--}80\text{KDa}$ e 95% de regioregularidade (TREMEL; LUDWIGS, 2014).

Foi sintetizado um novo polímero rrP3HTCoSe com diferentes porcentagens de poliselenofeno 0, 5 e 10%. O anel de poliselenofeno tem uma estrutura similar ao tiofeno, mas no lugar de um átomo de enxofre, é colocado um átomo de selênio Figura 3-1b. Nesta tese será analisado um copolímero de tiofeno e selenofeno, que será comparado com seu derivado análogo rrP3HT. Os materiais estudados foram sintetizados na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), sob a coordenação do Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan.

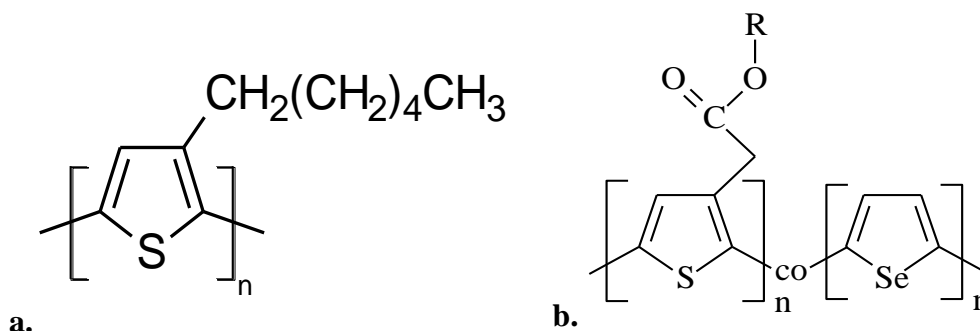


Figura 3-1 – Estrutura química a. rrP3HT e b. rrP3HTCoSe.

3.1.2. Polifluorenos

Os polifluorenos utilizados nesta tese foram o F8T2 (poli[9,9-dioctilfluoreno-cotiofeno]) e o F8BT poli (9,9-dioctilfluoreno-2,7-diil-co-benzotiadiazol), cuja estrutura molecular é composta por unidades fundamentais de fluoreno ligadas a duas unidades de tiofeno ou a benzotiadiazol. Os polifluorenos apresentam estabilidade química e térmica, são solúveis em vários solventes orgânicos e são materiais transportadores de cargas positivas. O polímero F8T2 foi fornecido pela prof. Dr. Lucimara Stolz Roman e comprado na Sigma Aldrich com PM = 20KDa. O F8BT foi comprado na Lumtec com PM = 20KDa (CHUA et al., 2005).

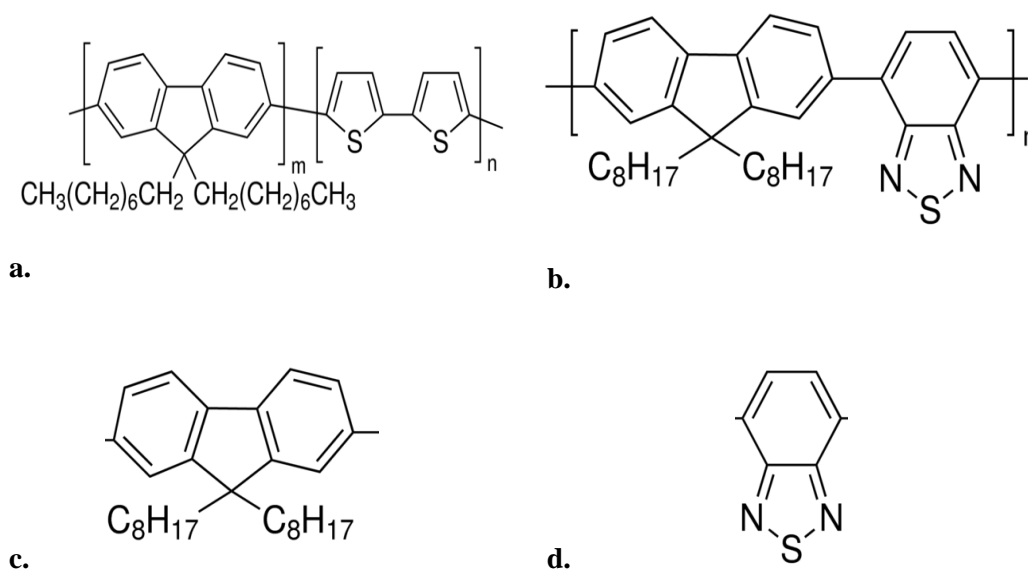


Figura 3-2 – Estruturas químicas (a) F8T2, (b) F8BT, (c) Fluoreno e (d) Benzotiadiazol.

3.1.3. Polifenilenovinileno

O PPV nomeado de (poli – fenileno vinileno) é um polímero semicondutor luminescente de grande interesse na eletrônica orgânica por possuir alta absorvidade no espectro visível e transportar cargas positivas (BLUM; VISSENBERG, 2000). O PPV consiste de uma estrutura de cadeias de anéis benzênicos e grupos vinis repetidas alternadamente, no que se têm oito elétrons em cada unidade de repetição e a banda π se desdobra em oito sub-bandas

separadas por um intervalo de energia proibida. Um derivado do PPV e o poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexoxi)- p-fenileno vinileno] (MEH-PPV), um grupo alcóxico (OC₆H₃) é introduzido lateralmente fazendo com que o “gap” diminua, levando a emissões na região do laranja ao vermelho. Este polímero foi adquirido na Lumtec com PM = 100KDa (BLOM; VISSENBERG, 2000).

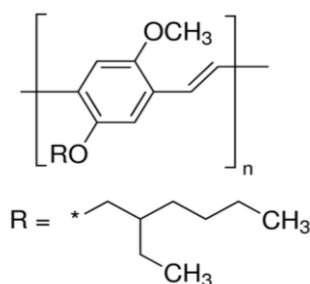


Figura 3-3 – Estrutura química do MEH-PPV.

3.1.4. PSiF-DBT

O polímero conjugado poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] tem como base o silafluoreno com silício (Si) unido a dois anéis de tiofenos e um benzotiadiazol. É normalmente utilizado na fabricação de células fotovoltaicas com alto desempenho e transistores com alto valor de mobilidade. Este polímero foi fornecido pela prof. Lucimara e comprado na Sigma Aldrich com valor de PM = 10-80KDa (WANG et al., 2008).

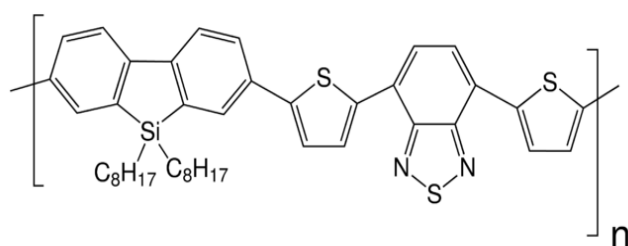


Figura 3-4 – Estrutura química do PSiF-DBT.

3.1.5. PMMA

O polimetilmetacrilato é um polímero isolante e um termoplástico transparente utilizado na fabricação de OFETs. Este é um polímero de adição formado pela união sucessiva de muitas unidades de moléculas de metacrilato de metila. Além disso, possui constante dielétrica de ~3.0 a 1.0MHz e resistividade

de $\sim 1.0 \times 10^{13} \Omega \text{m}$. Nesta tese o PMMA foi comprado da Sigma Aldrich com pesos moleculares de $PM = 2, 300$ e 1000KDa (GUHA; KNOTTS; UKAH, 2014).

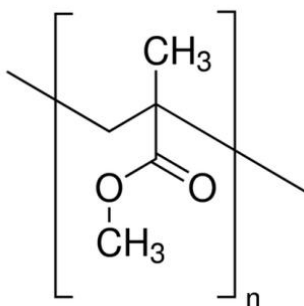


Figura 3-5 - Estrutura química do PMMA.

3.2. Métodos experimentais

3.2.1. Preparação e limpeza de substratos

Inicialmente, realizou-se um processo de limpeza nos substratos para ter um maior controle da reprodutividade nas medidas tanto ópticas, morfológicas e elétricas, e assim evitar possíveis impurezas e curtos circuitos entre os dois eletrodos. Para a caracterização dos filmes finos foram utilizados vidros comprados na *sigma aldrich* (BK7) e para a fabricação dos dispositivos foram utilizados substratos de vidro/ITO comerciais da marca *Luminescence Technology Corp.* (*Lumtec*).

Todos os substratos são esfregados com lenços de papel e éter de petróleo com a finalidade de remover materiais gordurosos da superfície deles. Logo depois, os substratos são colocados em um béquer com solução de 9:1 (v/v) de água destilada e detergente detertec de faixa neutra com pH de 6.5 a 7.5. Essa solução é aquecida até ebulição e os substratos mantidos nesta condição por 10 minutos. Em seguida, os substratos são transferidos para outro béquer com água destilada e são novamente aquecidos até a ebulição, em um processo de enxague que se repete duas vezes, para garantir que não haja resquícios de detergente. No último enxague, os substratos são levados ao ultrassom por 10 minutos. Terminada essa etapa, os substratos são transferidos para um béquer com acetona, onde são submetidos ao ultrassom por 15 minutos, então são colocados em outro béquer com álcool isopropílico e levados ao ultra-som por mais 15 minutos. Depois de todo esse processo, os substratos permanecem imersos no álcool até o

momento de serem utilizados, quando são retirados do solvente e secados com jatos de nitrogênio (QUIRINO, 2007).

3.2.2. Deposição dos filmes finos

O Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) tem em suas instalações diferentes técnicas de deposição de filmes finos: i) evaporação térmica resistiva PVD, ii) feixe de elétrons (Eléctron Beam) e iii) *spin coating*. A seguir, apresentam-se de maneira sucinta as técnicas utilizadas neste trabalho.

3.2.2.1. Evaporação térmica resistiva

Um dos métodos mais usados para depositar filmes finos é a técnica de evaporação térmica resistiva (OHRING M., 2002), onde se controla a transferência dos átomos da fonte até o substrato. Estes átomos são removidos da fonte através do aquecimento por efeito Joule, sob alto vácuo. Para a deposição dos filmes finos o laboratório conta com uma câmara de alto vácuo da marca *LEYBOLD*, modelo *Univex 300*, inserido em uma *Glove Box* marca *MBraun* que controla o nível de oxigênio O_2 e Água H_2O menores que 0.1ppm (partículas por milhão).

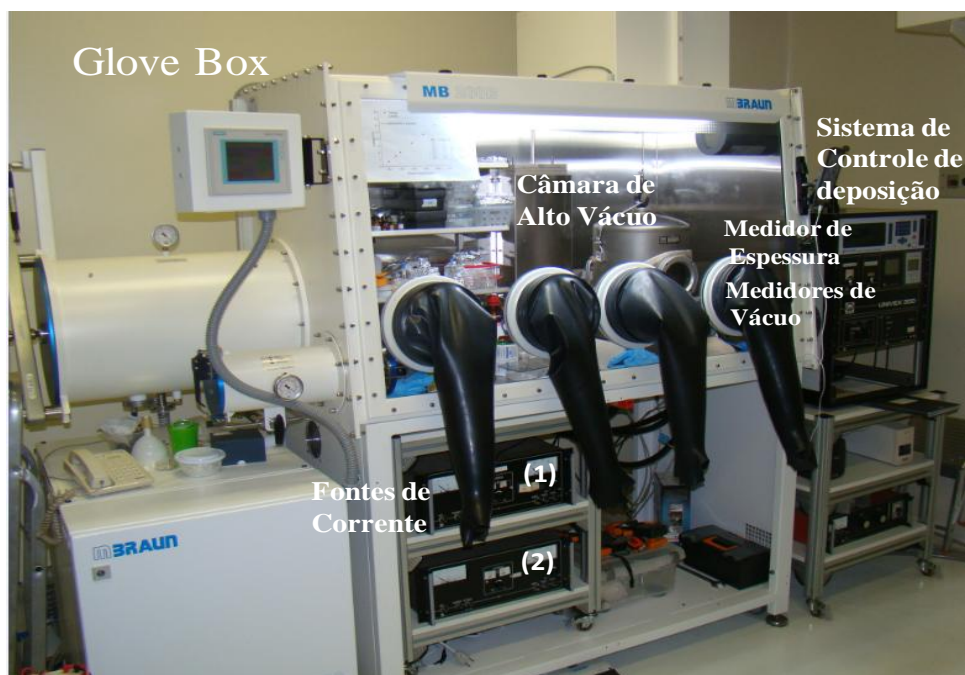


Figura 3-6 - Foto do equipamento de deposição *Univex 300*.

O sistema consta dos seguintes aparelhos: i) câmara de alto vácuo, ii) sistema de vácuo (Bomba mecânica e turbo molecular), iii) medidor de pressão *Inficon Cygnus*, iv) duas fontes de corrente 1 e 2, v) multímetro e um vi) medidor de espessura *in situ* (Figura 3-6).

No equipamento de deposição o sistema de vácuo conta com dois tipos de bombas. A primeira corresponde a uma bomba mecânica rotativa à palheta (FRANK C. SPANO AND CARLOS SILVA, 2014), que permite a realização de um pré-vácuo de 10^{-3} torr na câmara de deposição. A segunda bomba, que entra em funcionamento depois de atingir o pré-vácuo, é do tipo turbo molecular (LEYBOLD) e chega a um vácuo final da ordem 10^{-6} torr. Dentro da câmara existem dois sensores de vácuo, um do tipo *Pirani* (vácuo até 10^{-3} mbar) e outro do tipo *Penning* (alto vácuo), que permitem o controle das condições internas. A determinação da espessura *in situ* foi realizada através de um sensor ligado a um modelo *Inficon Cygnus*, com resolução de $0,001\text{\AA}/\text{s}$. O sistema também possui duas fontes de tensão estabilizadas *Modelo-300Tr-1A*, as quais fornecem a corrente aos cadinhos para que o material evapore.

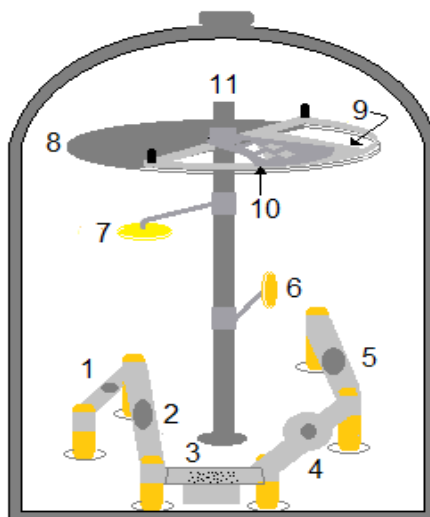


Figura 3-7 - Diagrama esquemático das partes da câmara de alto vácuo, nas posições 1 até 5 encontram-se os cadinhos de deposição, 6 e 7 cristais de quartzo, 8 a 10 peças para fixação dos substratos.

A Figura 3-7 mostra o esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo de filmes finos, onde as posições 1 até 5 localizam-se os cadinhos que contém o material a ser depositado (fonte), nas posições 6 e 7 encontram-se dois

cristais de quartzo do controlador *Inficon*, e nas posições 8 a 10 encontra-se o sistema constituído de três peças para fixação dos substratos. O sistema também conta com um obturador na posição 8, um porta máscaras na posição 9 os suportes para substratos nas posições 10 e 11. Finalmente, o sistema possui um eixo central para a rotação da porta-amostra controlado eletronicamente.

3.2.2.2. Deposição por feixe de elétrons

Os filmes finos de ouro (Au), cromo (Cr) e prata (Ag) foram depositados no sistema de alto vácuo da *LEYBOLD*, modelo *UNIVEX 450* mostrado na Figura 3-8. Este sistema consta basicamente de:

- I. Uma câmara de alto vácuo.
- II. Um sistema de bombeio: bomba mecânica e turbo molecular.
- III. Um alvo, onde são colocadas as amostras.
- IV. Um sistema de produção e focalização de feixe de elétrons para o aquecimento do material e filamento de tungstênio.
- V. Um medidor de espessura para o controle de diversos parâmetros.
- VI. Uma fonte de excitação.

O sistema de vácuo é formado por dois tipos de bombas de vácuo: uma bomba mecânica, que permite chegar a um vácuo primário da ordem de 10^{-2} torr na câmara de deposição e uma bomba turbo molecular, ligada apenas quando já há um vácuo primário na câmara, chegando a uma pressão final de 10^{-6} torr. Dentro da câmara há dois medidores de pressão, um do tipo *Pirani* (que mede a pressão até o limite mínimo de 10^{-3} torr) e outro do tipo *Penning*, os quais permitem o controle das condições internas. A taxa de deposição dos filmes é monitorada através de um sensor de quartzo da *LEYBOLD*, modelo *XTC-Inficom*, sendo totalmente automatizado. De fato, ocorre um controle automatizado por este dispositivo uma vez inserido os parâmetros físicos relativos ao material que se deseja depositar, tais como: taxa de deposição, potência do feixe de elétrons que incide sobre o material a ser evaporado e densidade, entre outros. Na Figura 3-8 é apresentada uma foto do equipamento utilizado.



Figura 3-8 - Foto do equipamento de deposição *Univex 450*.

3.2.2.3. Deposição de filmes finos por *spin coating*

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

Na Figura 3-9 são apresentadas as etapas para a deposição de filmes finos por *spin coating*. Inicialmente, é preparada uma solução do material (a) e o substrato é fixado sobre uma plataforma giratória (b). Ele está preso a um *o-ring* pela sucção de uma bomba mecânica ligada ao eixo central sobre a plataforma giratória (c). A dita plataforma é controlada através de um dispositivo eletrônico que permite variar a sua aceleração, velocidade angular e o tempo de rotação.

Uma vez depositada a solução sobre toda a superfície do substrato (d), a aceleração da plataforma é incrementada com uma velocidade angular e intervalo de tempo determinado. A força de adesão da interface substrato/solução, assim como a força centrípeta atuando sobre a solução que está sendo rodado resultam em um fluxo radial, por meio do qual a maioria da solução é rapidamente ejetada do substrato. Este processo, combinado com a evaporação do solvente, faz com que filme fino se torne homogêneo (e). Em alguns casos é necessário o tratamento térmico posterior para eliminar os resíduos de solvente da solução. No gráfico (f) ilustra-se o sistema *spin-coating* utilizado nesta tese da marca *Headway Research Inc.*

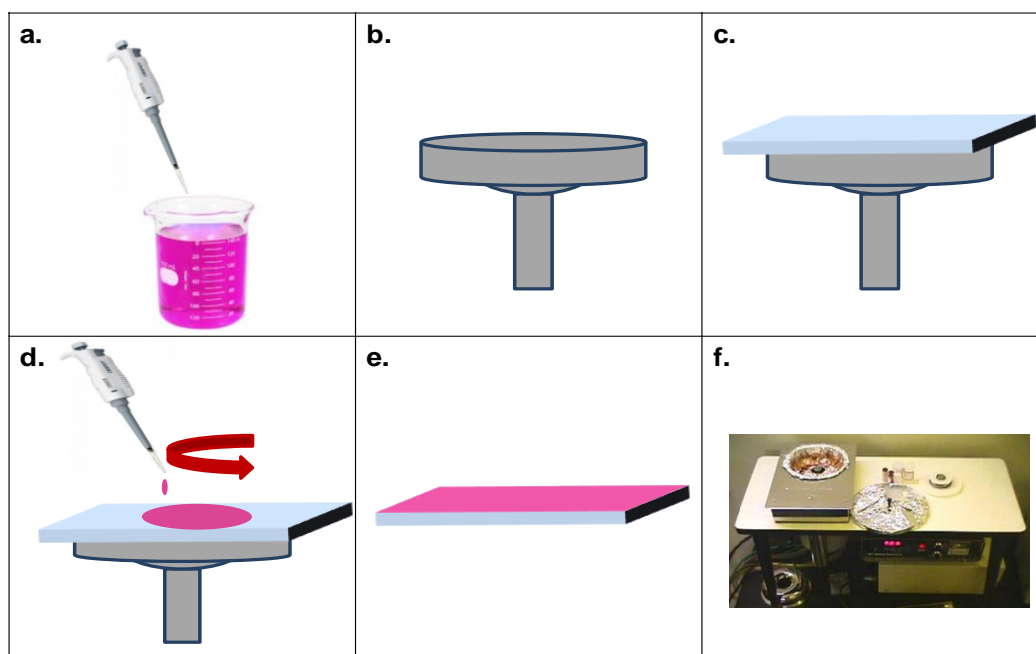


Figura 3-9 - Etapas que ilustram a preparação de amostras de filmes finos.

Com esta técnica foram preparadas as soluções de rrP3HT e PMMA com concentração de 20mg/mL utilizando diferentes solventes como clorobenzeno (C_6H_5Cl), tolueno (C_7H_8) e clorofórmio ($CHCl_3$). A amostra de PMMA foi preparada com um dia de antecedência para assegurar que o polímero estivesse dissolvido totalmente. Entretanto, a amostra de rrP3HT foi preparada no mesmo dia de sua utilização e aquecida por 10 minutos a 90°C. Em seguida foi deixada esfriar por 15 minutos e finalmente as duas soluções rrP3HT e PMMA foram misturadas. Foram fabricados filmes finos de 100 até 200nm de espessura com velocidade de rotação de 1000rpm a 60s.

3.2.3. Fabricação dos dispositivos

3.2.3.1. Diodos

Para realizar medições da mobilidade com o método J-V e a técnica CELIV é necessário fabricar dispositivos orgânicos tipo diodos, que consistem basicamente de uma camada orgânica disposta entre dois eletrodos (Figura 3-10). As deposições dos filmes finos orgânicos e dos eletrodos metálicos foram realizadas pela técnica de *spin coating* e evaporação térmica resistiva, respectivamente. Para a obtenção dos filmes finos dos polímeros conjugados: rrP3HT, blends rrP3HT:PMMA e rrP3HTCoSe utilizou-se uma velocidade de rotação de 1000rpm durante 60s. As espessuras medidas no perfilômetro foram aproximadamente de 100 ± 5 até 200 ± 5 nm. A deposição do metal (alumínio Al) é realizada com a técnica de evaporação térmica resistiva com uma taxa de 1\AA/s e espessura final de 100 ± 5 nm.

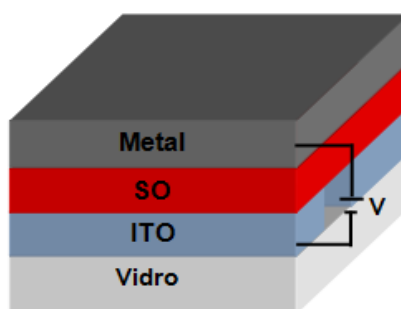


Figura 3-10 - Estrutura de um diodo orgânico usado nas diversas medidas de mobilidade

3.2.3.2. Dispositivo OFET

Nesta tese foram fabricados dispositivos OFET do tipo (*Bottom Contact – Top Gate*) como na Fig. 2.6 a. Inicialmente, são depositados os eletrodos (fonte e dreno) com ajuda de uma máscara metálica, Figura 3-11a. A principal característica que possui a máscara é que no mesmo substrato podem ser fabricados cinco dispositivos com diferentes comprimentos de canal (30, 40, 50 e 60um). Em seguida, foram depositadas por *spin coating* as camadas orgânicas de rrP3HT, blends rrP3HT:PMMA e rrP3HTCoSe 5 e 10% com velocidade de rotação de 1000rpm em 60s e com concentração de 20mg/mL, obtendo espessuras

de 100 ± 5 até 200 ± 5 nm. Para a camada isolante a velocidade e o tempo foram iguais à deposição da camada orgânica, e a concentração foi de 64mg/mL para se obter espessuras de 700 ± 5 nm. Para finalizar o dispositivo foi depositado o alumínio que atua como eletrodo de porta (G) utilizando uma máscara da marca *Ossila* (OSSILA, 2016).

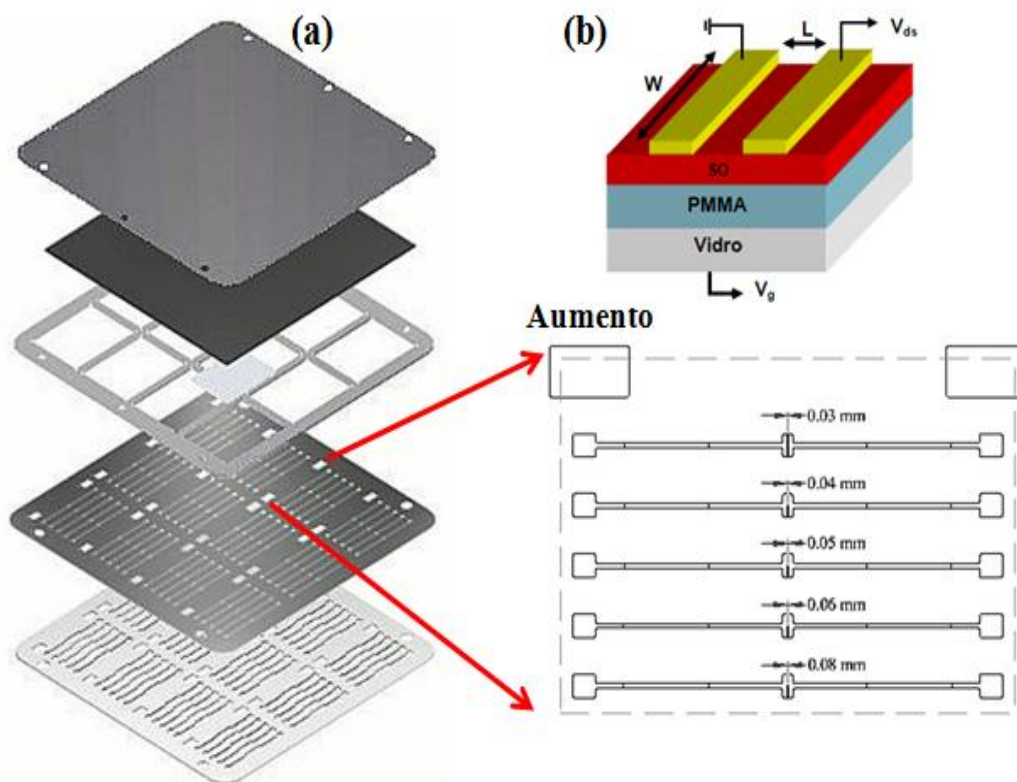


Figura 3-11- a. Máscaras utilizadas para a deposição dos contatos (Fonte e Dreno). Inserido b. Estrutura de um OFET (*Bottom Gate e Top Contact*).

3.2.4. Caracterização dos dispositivos

3.2.4.1. Setup experimental para a medida J-V

Para a obtenção das curvas J-V dos dispositivos fabricados foi utilizada uma fonte de tensão programável da marca *Keithley*, modelo 2240 e um software desenvolvido no nosso grupo, sob a plataforma *Labview*, que permite a aquisição de dados. O software controla a varredura de tensão de forma simultânea à leitura da corrente do dispositivo e ao armazenamento de dados (Figura 3-12).

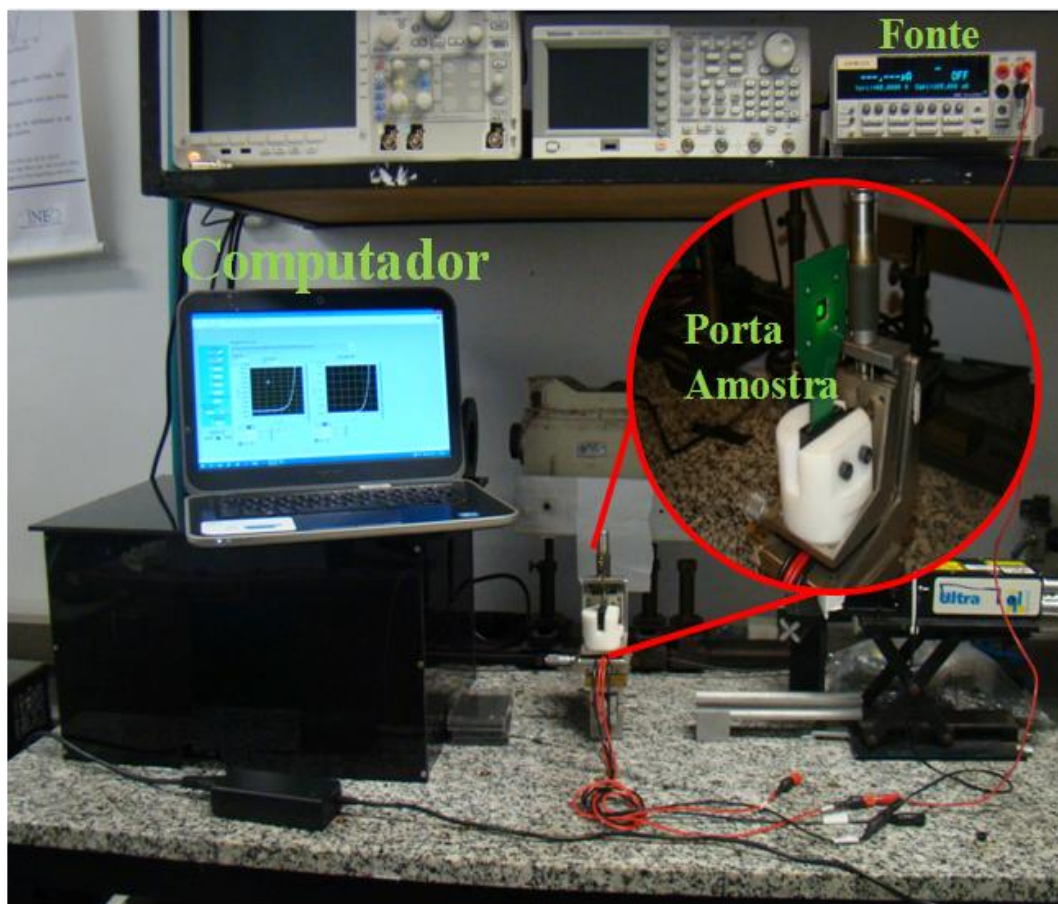


Figura 3-12 - Diagrama utilizado para a realização das medidas J-V.

3.2.4.2. Setup experimental para a medida CELIV

Para a técnica CELIV, o sistema utilizado consiste de dois equipamentos: um gerador de funções arbitrárias *Tektronix – AFG3102C* de 100MHz com dois canais e um osciloscópio *Tektronix DPO 4102B* de 1GHz. A Figura 3-13 apresenta a montagem experimental da técnica CELIV. Para realizar estas medidas o dispositivo orgânico (Figura 3-10) é colocado num porta amostra especial (2). Em seguida, um sinal de onda quadrado de 20Hz e 4Vpp do canal 2 sai do gerador de funções (1) para ativar o *trigger* do gerador de funções arbitrárias (1) com uma rampa de tensão que é aplicada ao dispositivo (2). Finalmente, o sinal de saída do dispositivo é capturado no osciloscópio (3) e os dados são coletados no computador (4) (MOZER et al., 2005). Nesta tese a técnica CELIV foi utilizada para medir a mobilidade μ em rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA.

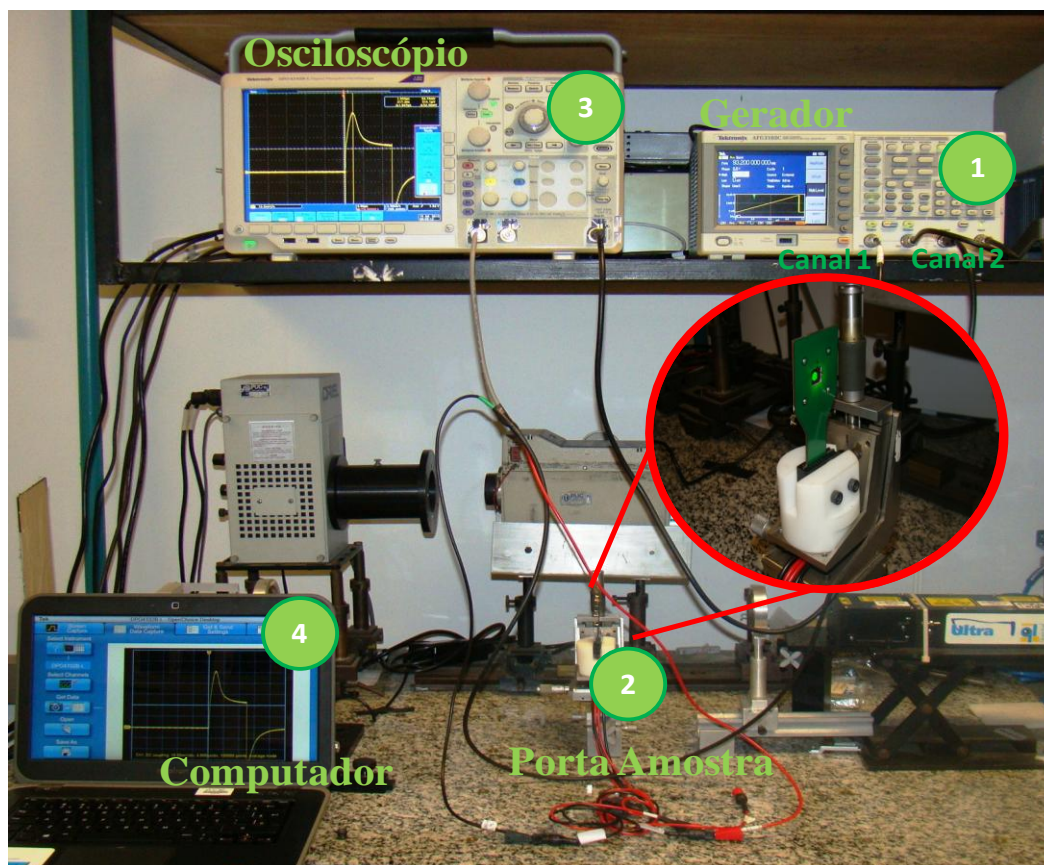


Figura 3-13 - Montagem experimental da técnica CELIV.

Uma variante da técnica CELIV é photo-CELIV utilizada em amostras com baixa condutividade elétrica (GENEVIČIUS et al., 2003), nesta tese a técnica photo-CELIV foi empregada em rrP3HTCoSe 5 e 10%. A Figura 3-14 apresenta detalhadamente a montagem da técnica photo-CELIV. Inicialmente, o gerador de funções arbitrárias *tektronix* (4) ativa o laser (1) usado como fonte de excitação do semiconductor orgânico com comprimento de onda 532nm. O sinal de *trigger* de saída do laser é utilizado para iniciar a rampa de tensão, que por sua vez, é desenhada num gerador de funções de ondas arbitrárias (4) (Figura 3-14). O gerador possibilita construir as duas rampas necessárias para a técnica e pode ser programado para gerar uma rampa de tensão de até 0 a 10Vpp com uma duração variável entre 1μs e 100s.

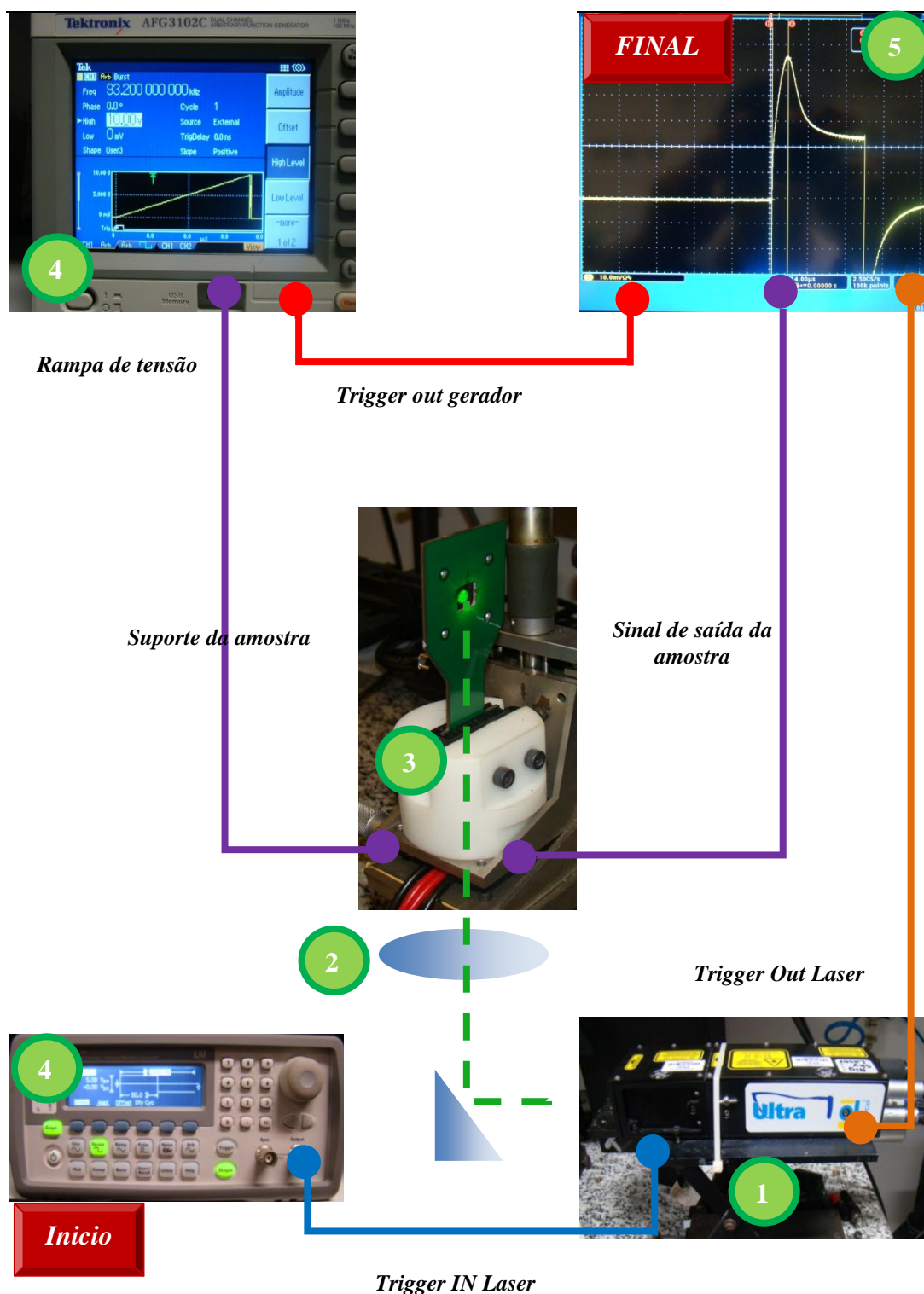


Figura 3-14 - Montagem sistemática da técnica photo-CELIV.

O gerador de onda arbitrária é programado no modo “burst”, ou seja, uma vez recebido o “trigger” de saída do laser, apenas um pulso contendo a rampa será enviado à amostra (3). No momento em que essas duas rampas de tensão começam a ser aplicadas na amostra um pulso quadrado de sincronismo com

duração igual à das duas rampas é gerado pela fonte e utilizado de referência para a entrada do “*trigger*” do osciloscópio (5). Desta forma o osciloscópio faz a aquisição do sinal vindo da amostra somente enquanto a rampa de tensão está sendo aplicada. O osciloscópio é utilizado para registrar o transiente de corrente gerado e todo o sistema é controlado por um computador.

3.2.4.3. Setup experimental para a medida dos OFETs

Para a obtenção das curvas de saída e de transferência dos OFETs são utilizadas duas fontes *Keithley* (Fonte 1 e Fonte 2) e um software desenvolvido pelo nosso grupo, sob a plataforma *Labview*, que permite a aquisição de dados. A fonte 1 é usada para aplicar a tensão no eletrodo fonte e dreno (V_{DS}) e medir simultaneamente a corrente entre eles (I_{DS}). A fonte 2 é utilizada para aplicar um potencial na porta (V_G). O software controla os potenciais V_{DS} e V_G , medindo simultaneamente a corrente do dispositivo I_{DS} (NEWMAN et al., 2004).

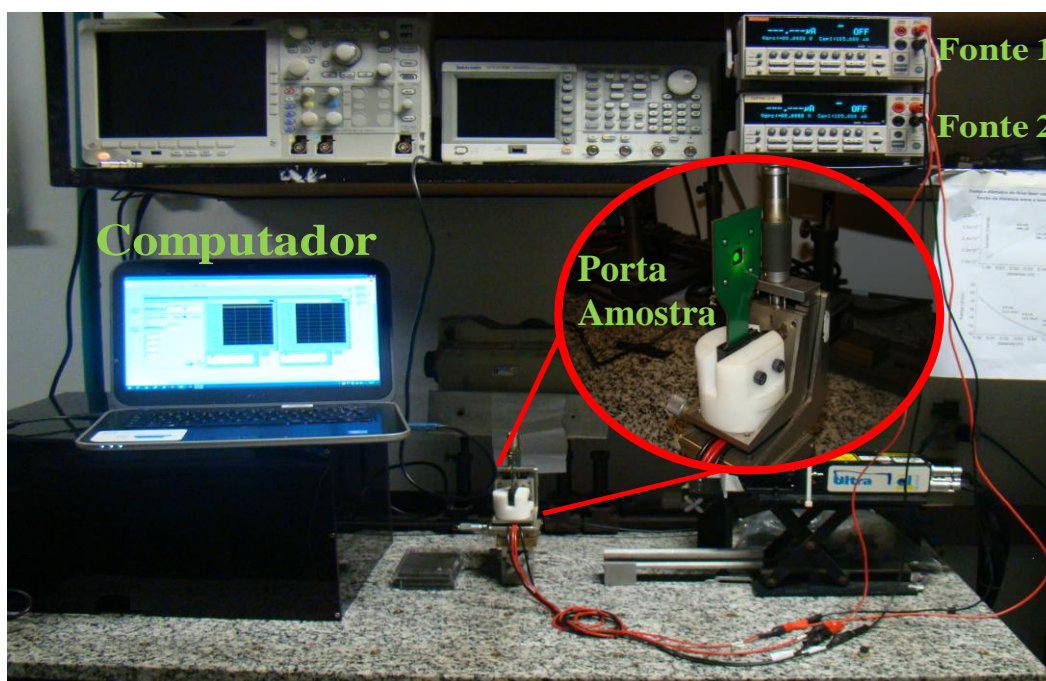


Figura 3-15 - Diagrama utilizado para a realização das medidas OFET.

Na Figura 3-16a se observam as curvas de saída para dispositivos *OFETs* fabricados com 60nm de rrP3HT e 700nm de PMMA utilizado como dielétrico de porta (G). A Figura 3-16b mostra a curva de transferência (curva em preto) com tensão de $V_{DS} = -60V$. A partir destes dados, podemos concluir que o dispositivo

só transporta majoritariamente buracos, já que para tensões positivas na porta (G) não há corrente no canal $I_{DS} = 0$ e, para o caso de tensões negativas aplicadas na porta (G), cargas positivas são criadas na interface isolante semiconductor criando uma corrente $I_{DS} \neq 0$. Este gráfico semi-log (curva em preto) permite calcular a razão $I_{ON}/I_{OFF} = 123$ para os *OFETs* com $W/L = 23$.

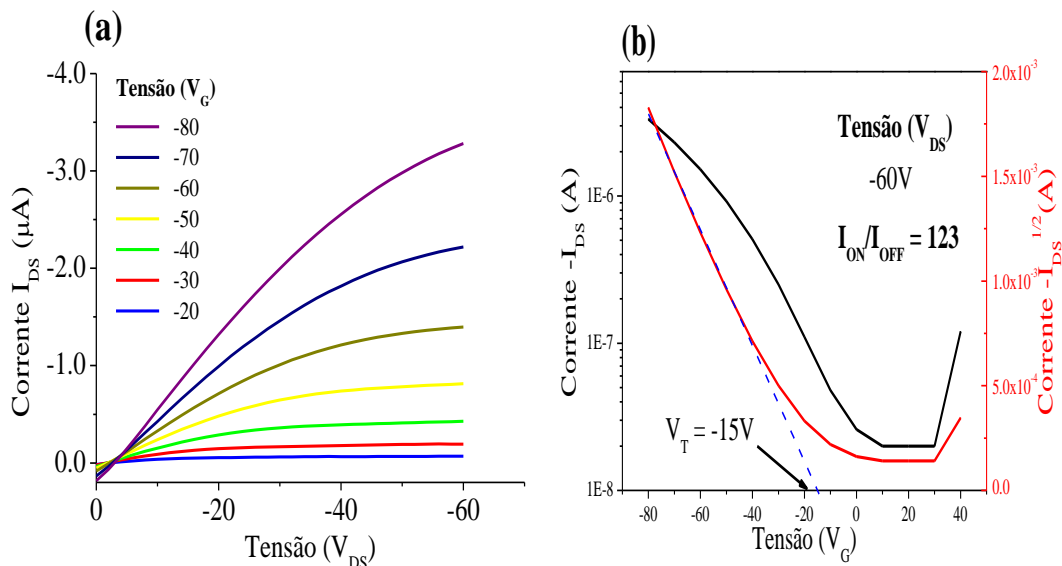


Figura 3-16 - Curvas características de um OFET baseado de rrP3HT com $W/L = 23$, (a) Curvas de saída com diferentes tensões aplicadas na porta V_G e (b) Curva de transferência com tensão $V_{DS} = -60V$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: rrP3HT e Blendas

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados para o polímero conjugado (rrP3HT) e para as blendas de polímero conjugado/isolante (rrP3HT:PMMA) com diferentes concentrações de PMMA. Todos estes sistemas foram caracterizados através de medidas ópticas, morfológicas e elétricas, dentre as quais temos: espectroscopia de absorção UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência (FL), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de corrente vs. tensão (JxV), extração de corrente por incremento linear da tensão (CELIV) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). No transcorrer das seções veremos como as propriedades morfológicas e elétricas foram aprimoradas com a utilização das blendas.

4.1. Medidas ópticas dos filmes finos

As medidas de absorção UV-Vis e fotoluminescência (FL) foram realizadas em filmes finos dos sistemas poliméricos rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA com diferentes dopagem do material isolante (30, 50 e 70% em volume). Inicialmente, foram preparadas as soluções de rrP3HT e PMMA com concentração de 20mg/mL utilizando diferentes solventes como clorobenzeno (C_6H_5Cl), tolueno (C_7H_8) e clorofórmio ($CHCl_3$). A amostra de PMMA foi preparada com um dia de antecedência para assegurar que o polímero estivesse dissolvido totalmente. Entretanto, a amostra de rrP3HT foi preparada no mesmo dia de sua utilização e aquecida por 10 minutos a 90°C. Em seguida foi deixada esfriar por 15 minutos e finalmente as duas soluções rrP3HT e PMMA foram misturadas.

Tabela 4-1 - Porcentagem em volume utilizada para preparar as blendas

Dispositivo	rrP3HT ($\pm 2\mu L$)	PMMA ($\pm 2\mu L$)	Blendas (%)
1	120	0	100:0
2	84	36	70:30
3	60	60	50:50
4	36	84	30:70

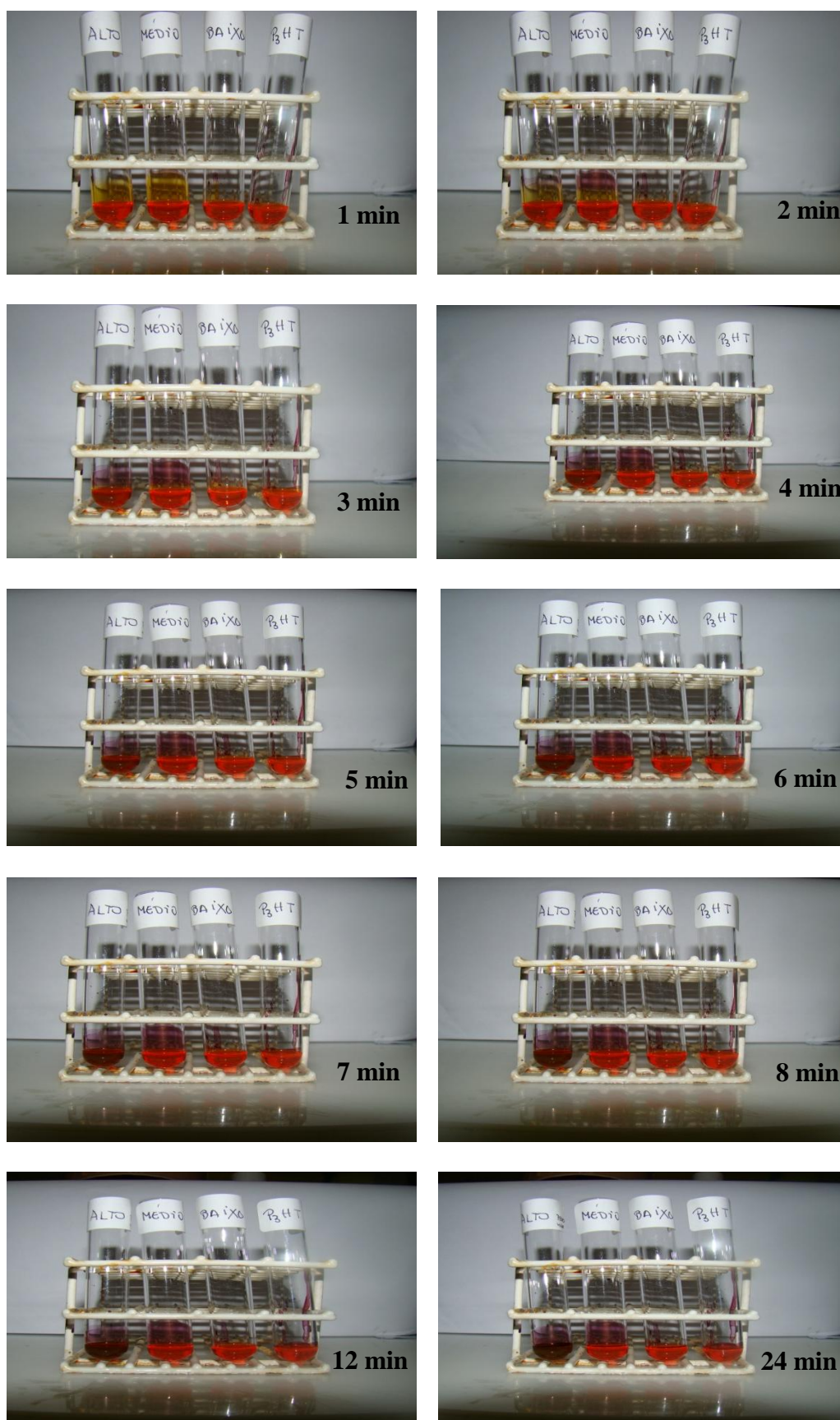


Figura 4-1 – rrP3HT e rrP3HT:PMMA (70:30) com PMMAs de diferentes pesos moleculares.

Na Tabela 4-1, são apresentadas as porcentagem utilizadas para preparar as amostras. As soluções foram depositadas pela técnica de *spin coating* com velocidade de rotação constante 1000rpm e tempo de 60s. Finalmente, todos os filmes finos foram tratados termicamente no ambiente a 90°C à 5 minutos.

Um aspecto fundamental que se deve ter em conta na mistura de dois ou mais polímeros em solução é a fase de separação quando estes se solidificam. Este é um fenômeno complexo que depende de alguns parâmetros como miscibilidade (capacidade de uma mistura formar uma única fase), concentração da solução e solvente utilizado na mistura (LEE; PARK, 2014). Quando o solvente evapora neste tipo de mistura podem acontecer duas coisas: a formação de uma única fase ou podem-se formar duas fases separadas.

A miscibilidade, é uma propriedade importante do polímero, normalmente é determinada considerando-se o parâmetro de interação *Flory- Huggins* (χ). Um valor alto de χ significa uma alta força motriz que permite a separação de fases. Além disso, outras propriedades também merecem destaque, como a composição, o peso molecular, a evaporação do solvente e a solubilidade (quantidade máxima que uma substância pode dissolver-se em um líquido).

Se as solubilidades de dois polímeros são diferentes, o polímero com a menor solubilidade solidifica primeiro. Assim, a solubilidade é um parâmetro importante que determina a estrutura de separação de fase vertical (LEE; PARK, 2014).

Nesta tese, foram preparadas blendas de polímero conjugado/isolante (rrP3HT:PMMA) com diferentes concentrações e solventes, com o objetivo de obter uma única fase na preparação do filme fino.

Inicialmente, foram compradas da *Sigma Aldrich* três tipos diferentes de PMMA com pesos moleculares de 2, 300 e 1000 KDa. Nas fotos da Figura 4-1, foram denominados de “alto” à solução corresponde ao PMMA de 1000KDa, “médio” 300KDa e “baixo” de 2KDa. O objetivo principal de realizar este estudo era observar qual seria o melhor PMMA para produzir um filme fino homogêneo e de uma única fase.

Para cumprir esse objetivo quatro soluções rrP3HT:PMMA (70:30) (Alto, Médio e Baixo) e rrP3HT puro foram preparadas como citado na seção anterior. Para $t = 1$ minuto todas as soluções de rrP3HT:PMMA (70:30) e rrP3HT são similares. Já, no caso de $t = 3$ minutos, a solução rrP3HT:PMMA (70:30) (Alto)

começa a escurecer indicando uma formação de aglomerados na solução. Isto é consequência da solubilidade do PMMA, que começa a absorver o solvente da solução (TREMEL; LUDWIGS, 2014). Com o passar do tempo à formação de agregados aumenta.

Tal fato sugere que o tempo necessário para formar um filme fino com soluções de alto peso molecular de PMMA, sem que aconteça a formação de aglomerados, é inferior aos 3 minutos. Tornando que o uso do PMMA com alto peso molecular inviável devido ao pouco tempo em que fica estável em solução. No caso das soluções realizadas com peso molecular médio e baixo, onde a miscibilidade e solubilidade é similar para o rrP3HT, a formação de aglomerados durou aproximadamente 24 horas, dando tempo suficiente para a realização dos filmes finos com uma única fase.

Nesta tese foi utilizado o PMMA de médio peso molecular, devido à suas propriedades (miscibilidade, solubilidade e peso molecular) serem similares ao rrP3HT. Outra razão que motivou a utilização de este polímero foi à formação de uma única fase no filme fino. O apêndice II mostra as imagens de MEV transversalmente nas blendas onde é possível observar a formação de uma única fase no filme.

4.1.1. Absorção UV-Vis

Para as medidas de absorção (UV-Vis) foram depositados filmes finos sobre substratos de vidro. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro HP 8452A.

A Figura 4-2 apresenta os espectros de absorção UV-Vis na região de 300 a 800nm do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA, utilizando como solvente o clorobenzeno. Para o caso do rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA se observam os picos característicos correspondentes às transições $\pi-\pi^*$, centrada em 520nm, e picos vibracionais que estão em 550 e 600nm. Cabe resaltar que, para o caso das blendas rrP3HT:PMMA, os picos são mais pronunciados e intensos (em torno de 550nm e 600nm), notando-se uma dependência da quantidade de PMMA no rrP3HT. Uma consequência disso é na cristalinidade do filme e, por tanto, uma maior organização das cadeias do rrP3HT (BAEK et al., 2010) e (BROWN et al., 2003).

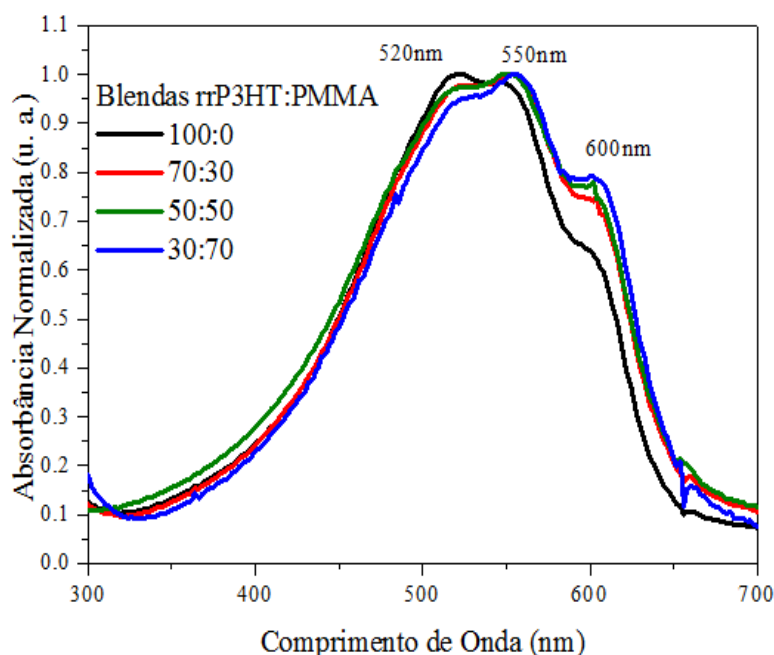


Figura 4-2 - Espectros de absorvância normalizados UV-Vis do filme fino de rrP3HT e blends rrP3HT:PMMA utilizando como solvente o clorobenzeno.

Tem-se comprovado que esta reordenação das cadeias das blends aumenta significativamente a absorção de fótons incidentes (GUO et al., 2008), aumentando a geração de éxcitons e melhorando a mobilidade de buracos no rrP3HT, diminuindo assim recombinações não desejadas (VANLAEKE et al., 2006) e (POZO et al., 2012), permitindo que dispositivos OPV, por exemplo, tenham melhores eficiências na geração de eletricidade.

Para observar a influência do solvente nos polímero rrP3HT e blends rrP3HT:PMMA foram repetidas as medidas de absorção UV-Vis utilizando como solvente o tolueno e o clorofórmio. Todos os espectros de absorção UV-Vis normalizados são apresentados na Figura 4-3. É possível observar que para o caso do clorobenzeno e tolueno praticamente não existe mudança no espectro de absorção UV-Vis, quando são comparados individualmente. Este fato é devido a que tanto o clorobenzeno como o tolueno possuem uma estrutura isomérica plana e um alto ponto de ebulição fazendo com que o filme fino se organize de forma perpendicular à superfície do substrato (BRINKMANN, 2011) e (TREMEL; LUDWIGS, 2014). Enquanto que o clorofórmio, por possuir uma estrutura isomérica triangular e baixo ponto de ebulição, faz com que o filme fino se organize de maneira paralela a superfície do substrato (BRINKMANN, 2011).

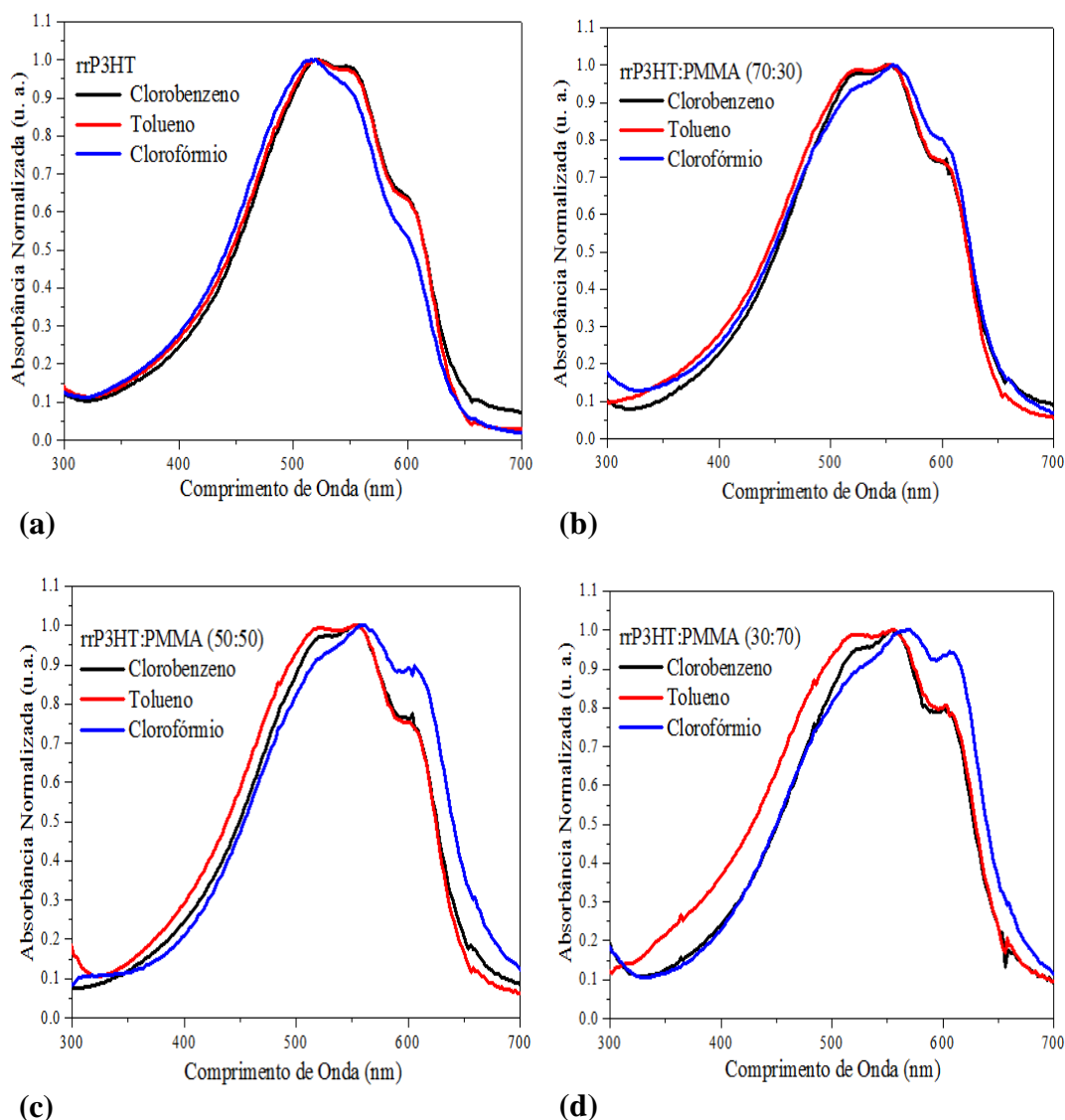


Figura 4-3 - Comparação de espectros de absorção UV-Vis para o (a) rrP3HT, (b) rrP3HT:PMMA (70:30), (c) rrP3HT:PMMA (50:50) e (d) rrP3HT:PMMA (30:70).

Utilizando o modelo proposto por Spano (CLARK et al., 2007) foram determinados os valores de acoplamento excitônico W (*excitonic coupling*) em eV, e semilargura da distribuição gaussiana dos sítios energeticamente desordenados σ (eV) nos filmes finos destes materiais. Estes valores estão relacionados com o comprimento de conjugação e grau de desordem do filme. O acoplamento excitônico W define-se como a interação eletrônica ressonante entre as cadeias do polímero durante a excitação eletrônica (ROEHLING; ARSLAN; MOULÉ, 2012). Se o valor de W é positivo teremos agregados denominados H (entre cadeias), o que corresponde no espectro de absorção UV-Vis a uma mudança para o azul. Se ao contrário, o valor de W é negativo teremos agregados do tipo J (na mesma cadeia), correspondente a um desvio do espectro para o

vermelho. No nosso caso, o rrP3HT e blends rrP3HT:PMMA apresentam agregados, tipo H (TREMEL; LUDWIGS, 2014) e (FRANK C. SPANO AND CARLOS SILVA, 2014).

O valor do parâmetro W diminui à medida que as cadeias do polímero tornam-se mais conjugadas (por conseguinte, mais planas) e o grau de ordem intracadeia aumenta. Quando as cadeias tornam-se mais planas o éxciton (par elétron – buraco) pode-se deslocalizar mais facilmente através de uma única cadeia (CHANG et al., 2006) e isso deveria ter consequências na mobilidade μ .

Usando o modelo de Spano, o grau de acoplamento excitônico W , pode ser calculado quantitativamente a partir da razão dos picos de transição A_{0-0} (~ 2.07 eV) e a A_{0-1} (~ 2.25 eV) do espectro de absorção do polímero. O W pode então ser estimado a partir da seguinte expressão:

$$W = \frac{E_p(1 - \sqrt{A_{0-0}/A_{0-1}})}{0.24 + 0.073\sqrt{A_{0-0}/A_{0-1}}}, \quad \text{Equação 4-1}$$

onde A_{0-0} e A_{0-1} representam as intensidades das transições do rrP3HT e E_p é a energia vibracional intermolecular da cadeia polimérica. Para o rrP3HT o valor de E_p é 0.18eV.

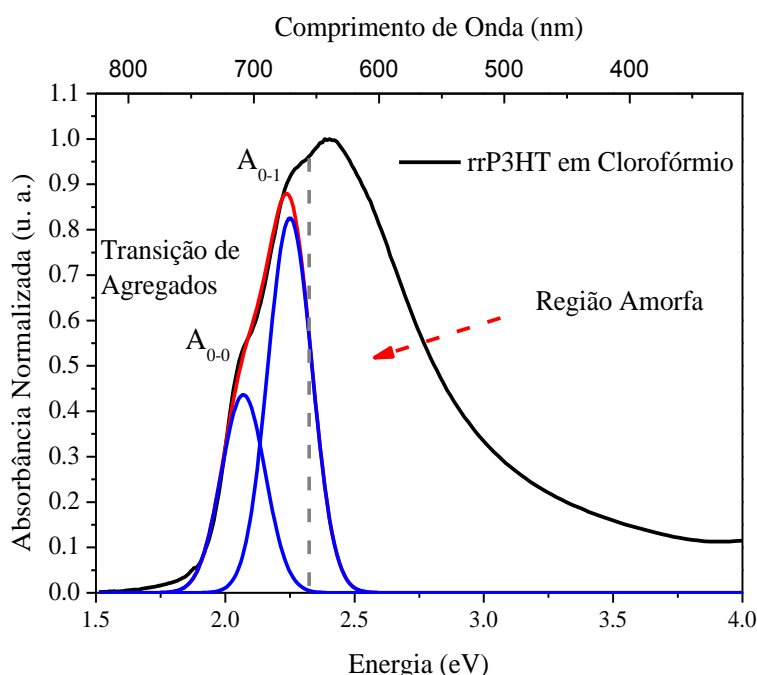


Figura 4-4 - Ajuste do espectro absorção UV-Vis do filme fino rrP3HT no solvente clorofórmio. No espectro são mostradas as transições de agregados e a região amorfa.

Na Figura 4-4 foi realizada uma deconvolução no espectro de absorção do filme fino de rrP3HT usando como solvente o clorofórmio. O espectro foi

ajustado através de duas gaussianas para determinar os valores das intensidades A_{0-0} e A_{0-1} e da energia E_p . O valor de W , no caso do solvente clorofórmio, foi de $\sim 0.17\text{eV}$. Em todos os espectros de absorção UV-Vis do rrP3HT e blendas rrP3HT:PMMA foram realizados seus respectivos ajustes determinando os valores de W .

A Tabela 4-2 mostra o comportamento do W e da razão A_{0-0}/A_{0-1} em função da porcentagem de rrP3HT (%). Como é possível ver, as blendas rrP3HT:PMMA apresentaram o maior valor do comprimento de conjugação e consequentemente uma redução de W .

Tabela 4-2 - Valores de $W(\text{meV})$ e razão de $A_{0-0}/A_{0-1}(\%)$.

Blendas	Clorobenzeno		Tolueno		Clorofórmio	
	$W(\text{meV})$	$A_{0-0}/A_{0-1}(\%)$	$W(\text{meV})$	$A_{0-0}/A_{0-1}(\%)$	$W(\text{meV})$	$A_{0-0}/A_{0-1}(\%)$
100:0	154	55	134	60	166	52
70:30	107	67	107	67	88	72
50:50	97	71	97	71	42	85
30:70	78	75	78	75	20	92

O diagrama de bandas contínuas para polímeros conjugados somente ocorre no caso de uma cadeia unidimensional, infinita e isolada. Na prática não existem tais cadeias. Materiais poliméricos apresentam uma distribuição de cadeias com diferentes tamanhos, diferentes comprimentos de conjugação, além de uma morfologia bastante desorganizada. O agrupamento de segmentos conjugados pode levar a uma interação dos elétrons do orbital π ligante em diferentes regiões da cadeia causando uma alteração dos níveis de energia. Quanto maior o comprimento de conjugação, menor é a energia do gap (E_g), devido à maior proximidade dos níveis (CANESTRARO, 2010). Por outro lado, quanto menor o comprimento de conjugação, maior será o valor de E_g , devido à maior localização dos níveis (HARWOOD; CLARIDGE, 1997).

Um aumento no comprimento de conjugação e na ordem produzirá um aumento da razão A_{0-0}/A_{0-1} e uma redução de W . No gráfico abaixo (Figura 4-5)

apresenta-se os valores de W e A_{0-0}/A_{0-1} em função da porcentagem de rrP3HT e PMMA. Através desta informação é possível afirmar que todas as blendas apresentaram um aumento do comprimento de conjugação na cadeia (MERLO; FRISBIE, 2004) e (KLINE et al., 2003).

Na Figura 4-5 foram desenhadas duas linhas tracejadas perpendicularmente a seus eixos que se interceptam próximo a proporção 80:20 da blenda rrP3HT:PMMA, indicando que é possível obter as mesmas propriedades em todas as blendas utilizando diferentes solventes para sua preparação.

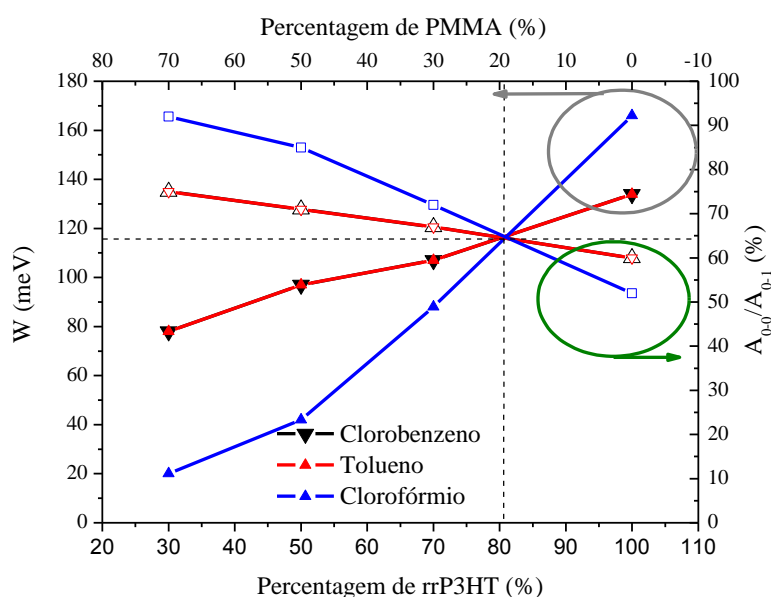


Figura 4-5 - Comportamento da porcentagem de rrP3HT em função de W e razão A_{0-0}/A_{0-1} .

Com a utilização dos espectros de absorção UV-Vis foi possível determinar o valor de E_g para cada amostra. Na Figura 4-6 são apresentados estes valores em função da porcentagem de rrP3HT para os diferentes solventes usados. Pode-se observar que para os casos do clorobenzeno e do tolueno o comportamento de E_g é o mesmo. Entretanto, para o clorofórmio existe uma mudança significativa de E_g . Isto pode ser explicado através da estrutura lamelar das cadeias poliméricas do rrP3HT, que estão sendo orientadas de maneira diferentes com relação ao clorobenzeno e o tolueno (BRINKMANN, 2011) e (NORIEGA et al., 2013).

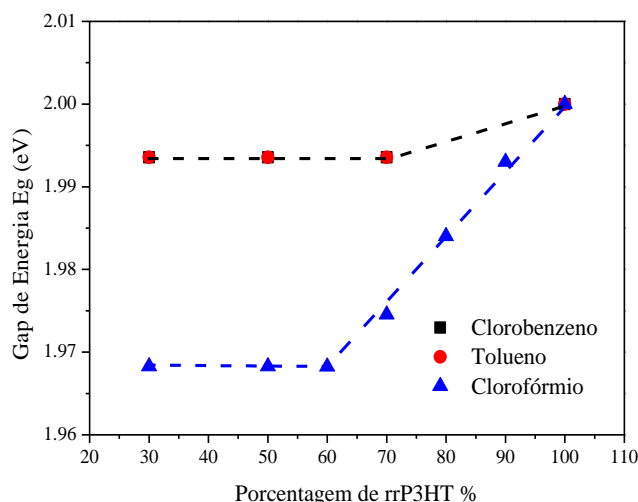


Figura 4-6 - Comportamento do E_g (eV) em função da porcentagem de rrP3HT.

Para os filmes de rrP3HT o E_g foi de ~ 2 eV utilizando diferentes solventes. Já no caso das blendas utilizando diferentes solventes E_g permaneceu constante a partir da porcentagem de 60% de rrP3HT (Figura 4-6). Nos dois primeiros casos (clorobenzeno e tolueno) o valor E_g mudou $\sim 0.5\%$ do valor do rrP3HT. Entretanto, para as blendas com clorofórmio o valor mudou cerca de $\sim 2\%$. A Figura 4-7 mostra a relação entre diferentes comprimentos de conjugação e a distribuição dos níveis de energia, que caracterizam os valores de E_g . Quanto maiores forem os comprimentos de conjugação, menores serão os valores de W , pois isto permite que as cadeias estejam mais próximas umas com outras, diminuindo o E_g . Enquanto que, para comprimentos de conjugação menores, os valores de W são maiores, permitindo que o E_g seja alto.

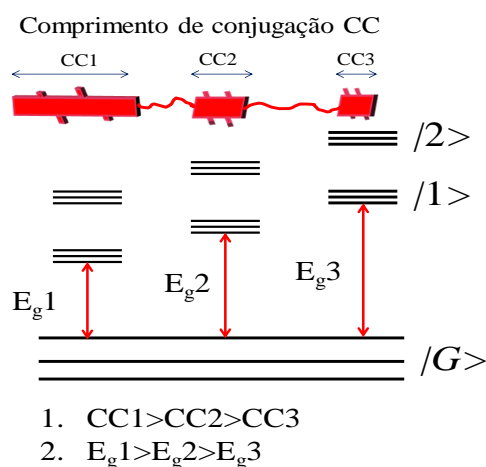


Figura 4-7 - Cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação e os valores de E_g associados a cada segmento. Adaptada da referência (CANESTRARO, 2010).

Em resumo, as medidas de absorção UV-Vis mostraram que as blendas rrP3HT:PMMA possuem um maior comprimento de conjugação das cadeias e uma ordem maior. Além disso, os valores de W obtidos nas blendas foram todos positivos, o que nos levou a concluir, com base no modelo de Spano, que os agregados são do tipo H. Similarmente, análises dos valores de E_g foram realizadas nos polímeros rrP3HT e nas rrP3HT:PMMA com diferentes solventes e concentrações, encontrando-se uma relação entre o E_g e a porcentagem de rrP3HT na blenda.

4.1.2. Fotoluminescência (FL)

Os espectros de fotoluminescência (FL) das diversas amostras foram registrados no espectrofluorímetro PTI modelo *Quanta Master*. Na Figura 4-8 são apresentados os espectros de FL normalizados do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA em clorobenzeno e clorofórmio. Para o caso do tolueno os espectros não foram apresentados já que este solvente tem o mesmo comportamento do clorobenzeno.

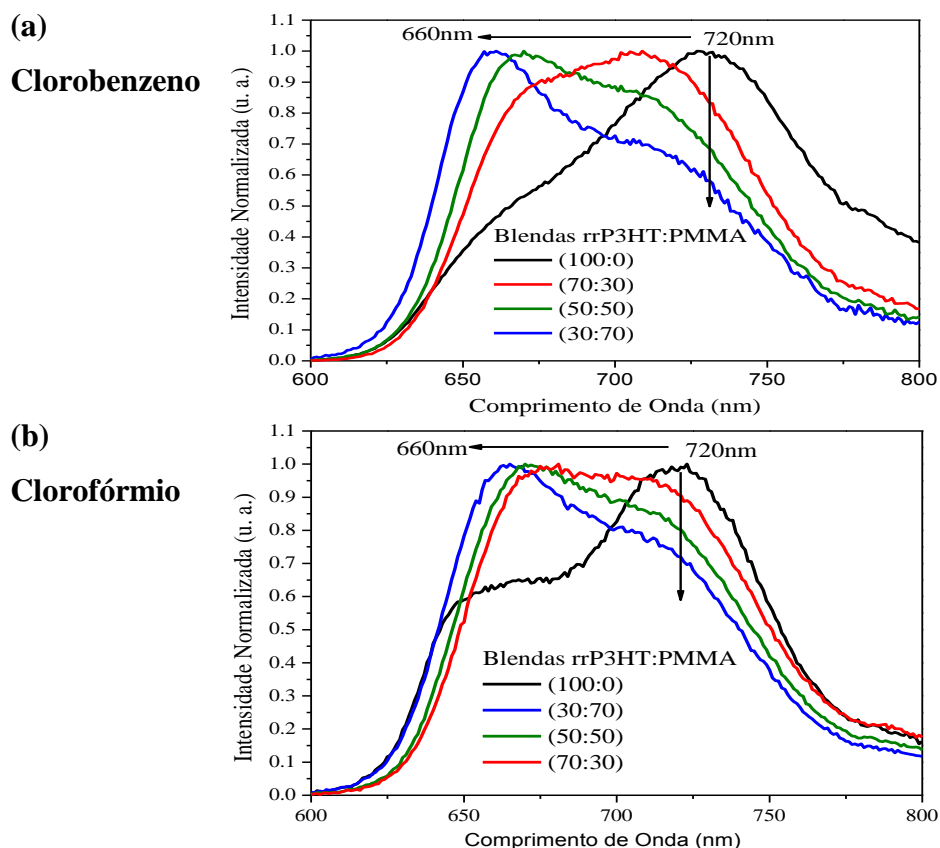


Figura 4-8 – Espectros de FL do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA usando como solvente (a) Clorobenzeno e (b) Clorofórmio.

As intensidades dos espectros de FL dos filmes finos das blendas rrP3HT:PMMA diminuíram com relação ao rrP3HT puro, por exemplo, no caso da blenda rrP3HT:PMMA (30:70) a intensidade do espectro de FL diminuiu um pouco mais da metade com relação ao rrP3HT.

Os espectros de FL foram registrados à temperatura ambiente, no intervalo 600 a 800nm e comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 532\text{nm}$, correspondente ao pico máximo do pico de absorção, e apresentaram dois picos de emissão, em $E_{0-0} = 660\text{nm} = 1.87\text{eV}$ e $E_{0-1} = 720\text{nm} = 1.72\text{eV}$. O primeiro pico 660nm corresponde a uma transição eletrônica pura $\pi-\pi^*$, e o segundo pico 720nm corresponde à vibração do anel do tiofeno (PARK; HUH; KIM, 2010).

Nas Figuras são observados dois comportamentos: (a) os espectros de FL das blendas apresentaram um deslocamento para o azul com relação ao espectro do rrP3HT. Uma possível explicação deste comportamento é a presença de PMMA no rrP3HT, que gera uma maior cristalinidade no filme permitindo novos canais transportadores de carga, resultando em um rearranjo estrutural entre os dois componentes (rrP3HT e PMMA) aumentando assim a densidade local no rrP3HT (KIM et al., 2006); e (b) a supressão do pico de vibração centrado em 720nm é causado pela presença de oxigênio no grupo da carboxila do PMMA no anel de tiofeno, provocando uma supressão na intensidade originada pela diminuição da vibração do anel (BANERJI et al., 2011).

Utilizando o modelo proposto por Spano (CHANG et al., 2006) e (SPANNO, 2005) foi possível determinar os valores de σ dos diversos filmes. Spano propôs uma simples expressão para calcular σ através do espectro de FL:

$$\sigma^2 = \frac{2e^{-2}W^2\left(1 - \frac{0.39W}{E_p}\right)^2 (E_{0-0}/E_{0-1})}{\left(1 - 0.24\frac{W}{E_p}\right)^2}, \quad \text{Equação 4-2}$$

onde W é o acoplamento excitônico, E_p é a energia vibracional intermolecular, E_{0-0} é a intensidade do pico de transição eletrônica $\pi-\pi^*$ e E_{0-1} é a intensidade do pico correspondente à vibração do anel. A partir da Eq. (4.2) evidencia-se o seguinte: para obter um aumento de desordem, o acoplamento excitônico W deve aumentar e a intensidade de emissão E_{0-0} deve ser maior com relação à intensidade de emissão E_{0-1} (CHANG et al., 2006). Os valores de σ foram calculados com ajuda dos valores de W determinados na seção anterior e as intensidade de emissão E_{0-0} e E_{0-1} (Tabela 4-3).

Na Figura 4-9 observa-se o comportamento de σ e da razão E_{0-0}/E_{0-1} em função da porcentagem de rrP3HT e PMMA. Pode-se concluir que todas as blendas (70:30, 50:50 e 30:70) possuem valores menores de σ em relação do valor encontrado para o rrP3HT. Outra característica observada foi que as curvas se interceptam na blenda rrP3HT:PMMA $\sim(80:20)$, este valor é calculado através da intercepção entre as duas linhas tracejadas da Figura 4-9.

Tabela 4-3 - Valores de σ e razão de E_{0-0}/E_{0-1} .

Blendas	Clorobenzeno		Tolueno		Clorofórmio	
	$\sigma(\text{meV})$	E_{0-0}/E_{0-1}	$\sigma(\text{meV})$	E_{0-0}/E_{0-1}	$\sigma(\text{meV})$	E_{0-0}/E_{0-1}
100:0	49.4	54.2	49.4	54.2	57.6	65.4
70:30	47.2	90.4	47.2	90.4	43.1	105.0
50:50	46.9	116.2	46.9	116.2	23.1	115.0
30:70	44.6	141.1	44.6	141.1	11.5	128.0

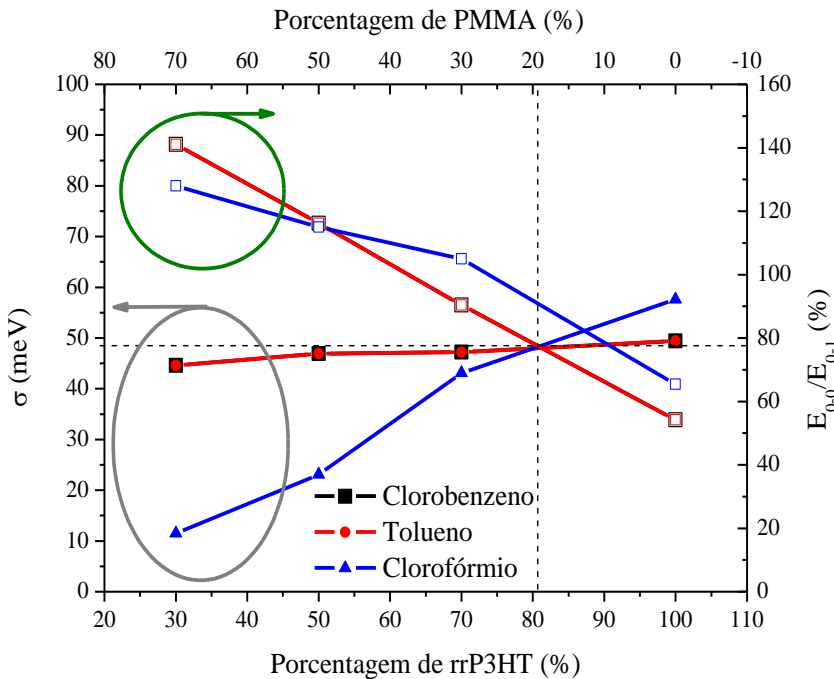


Figura 4-9 - Comportamento de σ e da razão das intensidades E_{0-0}/E_{0-1} em função da porcentagem de rrP3HT.

Os estudos espectroscópicos do sistema rrP3HT:PMMA mostraram algumas mudanças no comprimentos de conjugação, ordem e distribuição gaussiana dos sítios energeticamente desordenados σ , que evidencia uma distribuição mais

ordenada dos sítios de energia com relação ao polímero rrP3HT. Este efeito demonstra que blendas do tipo rrP3HT:PMMA, em uma concentração adequada, podem ser utilizadas para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos com características aprimoradas e eficientes.

4.1.3. Absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos polímeros foram realizados no espectrômetro Spectrum 1000 da Perkin Elmer. Os filmes finos foram depositados sobre substratos de silício (Si) com espessuras de 100 ± 5 até 200 ± 5 nm. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

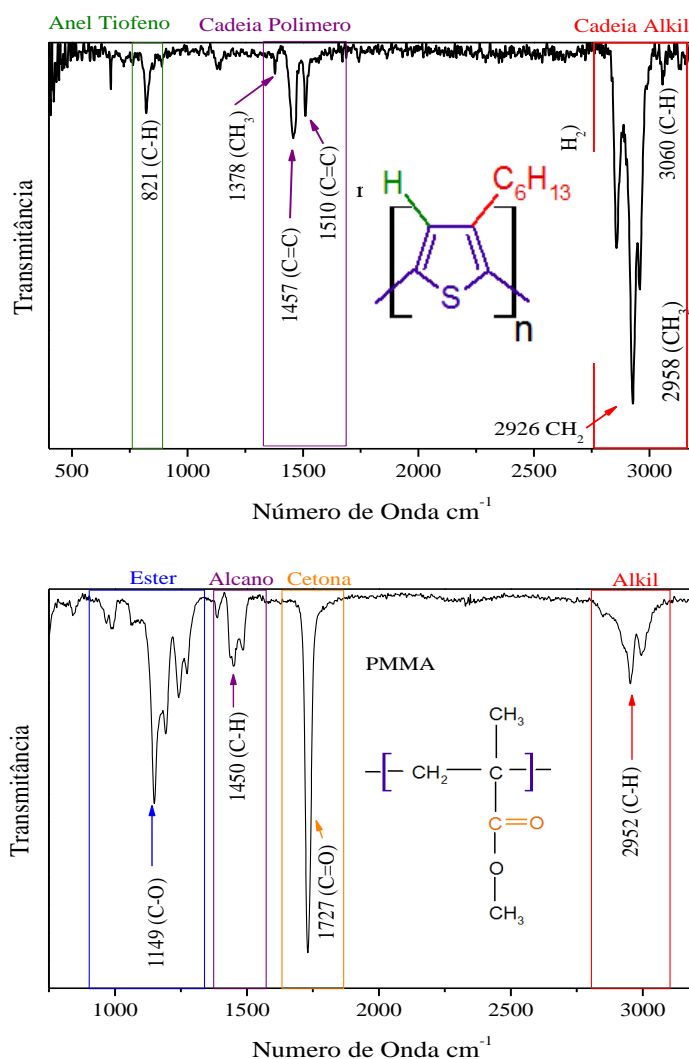


Figura 4-10 – Espectros FTIR do rrP3HT e PMMA. Nas figuras são indicadas as principais transições.

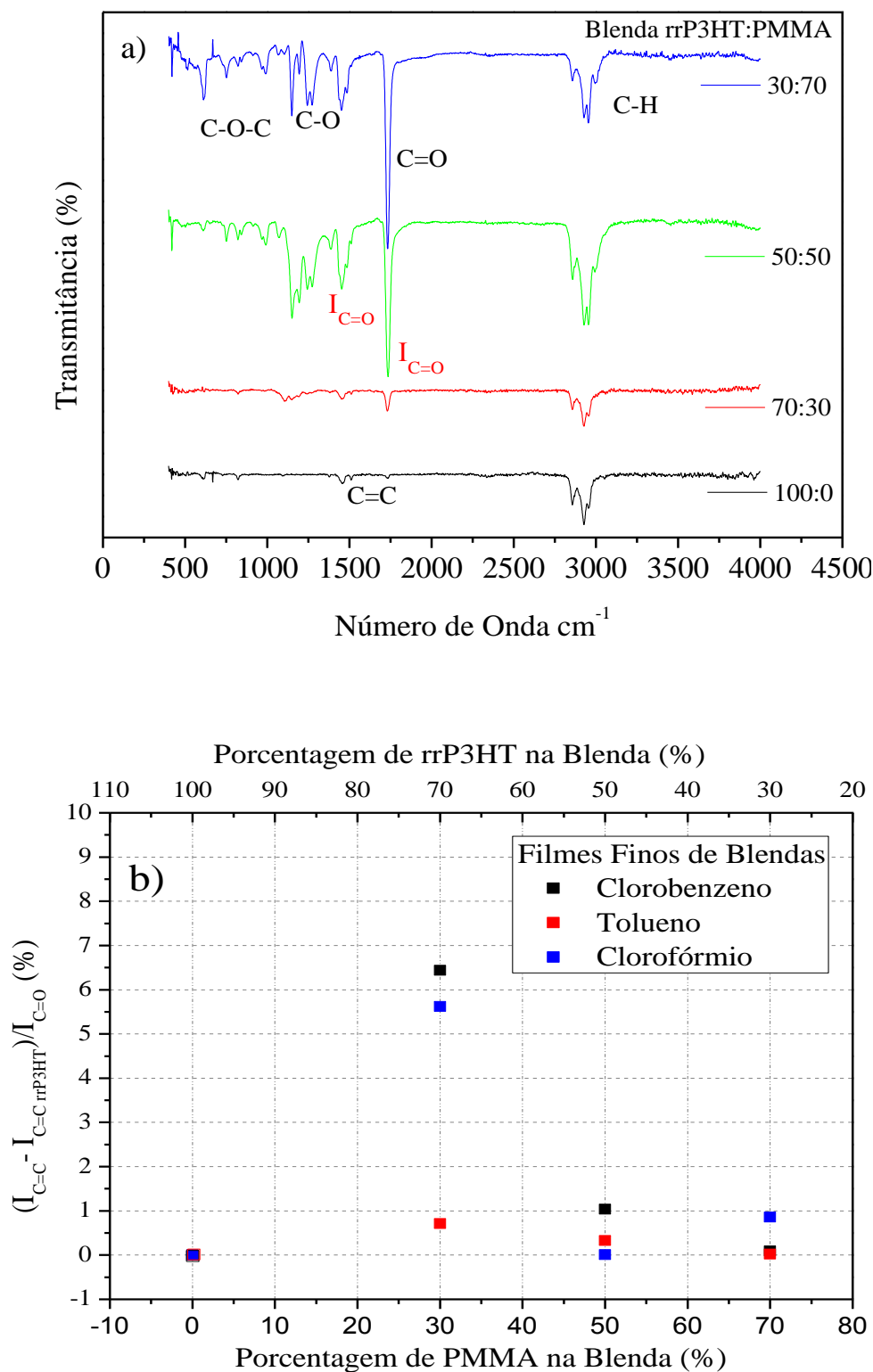


Figura 4-11 – a) Espectros FTIR do rrP3HT e das blends rrP3HT:PMMA utilizando como solvente o clorobenzeno e **b)** Relação entre as intensidades de $I_{\text{C=C}}$ do rrP3HT e $I_{\text{C=O}}$ do PMMA em função das porcentagens da blenda PMMA e rrP3HT.

Nos gráficos da Figura 4-10 são apresentados os espectros FTIR dos filmes finos de rrP3HT ($112\pm 2\text{nm}$) e PMMA ($150\pm 2\text{nm}$), utilizando como solvente o clorobenzeno. A Tabela 4-4 mostra as principais transições dos modos de vibração do rrP3HT, onde é possível ver picos provenientes dos alongamentos vibracionais dos grupos de tiofeno C-H e dos alongamentos vibracionais assimétrico e simétrico, que são observados na região entre 2850 e 3000cm^{-1} , respectivamente. Na região 1378 até 1510cm^{-1} são observados o estiramento C=C do tiofeno, deformação angular do CH_2 , deformação angular assimétrica e simétrica do CH_3 e, finalmente, para 821cm^{-1} a formação no plano =C-H (LEE et al., 2010). Similarmente foram identificadas as principais transições para o PMMA. A Tabela 4-5 mostra de maneira resumida os modos de vibração: um pico centrado em 2952cm^{-1} causado pelo estiramento C-H, um pico em 1729cm^{-1} correspondente ao grupo carboxila C=O e o intervalo 1149 até 1450cm^{-1} corresponde a dubleto média intensidade e esqueleto da cadeia.

Tabela 4-4 – Principais transições do rrP3HT no espectro FTIR

$\Upsilon (\text{cm}^{-1})$	Atribuições
3060	=C-H estiramento
2958	CH_3 estiramento assimétrico
2926	CH_3 estiramento assimétrico
2856	CH_3 e CH_2 estiramento simétrico
1510	C=C estiramento
1457	CH_2 deformação angular (tesoura) e CH_3 deformação angular assimétrica
1378	CH_3 deformação angular simétrica
821	=C-H de formação no plano

Tabela 4-5 – Principais transições do PMMA no espectro FTIR

$\Upsilon (\text{cm}^{-1})$	Atribuições
2952	C-H estiramento
1727	C=O estiramento
1450	Dubleto média intensidade
1149	Esqueleto cadeia

Na Figura 4-11a são apresentados os espectros FTIR do rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA em clorobenzeno. Para o caso do tolueno e clorofórmio os espectros de FTIR não são apresentados já que estes solventes tem o mesmo comportamento do clorobenzeno. A partir destes espectros foram relacionados, na

Figura 4-11b, as intensidades causadas pelas ligações C=C (estiramento do anel de tiofeno) e C=O (grupo carboxila do PMMA).

No caso das blendas rrP3HT:PMMA para diferentes concentrações, os espectros no FTIR apresentaram claramente um aumento na intensidade causado pelo aumento na quantidade de PMMA na blenda. Também se observa um aumento na intensidade dos modos de vibração característicos C=C em 1510cm^{-1} e, para o caso das blendas rrP3HT:PMMA (50:50 e 30:70), o pico C=C é em mascarado pelo pico em 1456cm^{-1} , correspondente à deformação vibracional assimétrica e simétrica da banda C-H. O pico 823cm^{-1} é atribuído à vibração no plano do anel de tiofeno. Por último, o pico em 725cm^{-1} é a característica do átomo de enxofre S no anel de tiofeno (WU et al., 2013).

Na Figura 4-11b é mostrado o gráfico de $I_{C=C} - I_{C=C \text{ rrP3HT}}/I_{C=O}$ em função da porcentagem de rrP3HT na blenda. Observa-se, para o caso de 70% de rrP3HT, um incremento do valor de intensidade comparado com as concentrações de 50 e 30%. Isto indica que o comprimento de conjugação para a blenda com 70% de rrP3HT aumentou significativamente, provavelmente devido à adição de PMMA. Esta evidência experimental foi também corroborada com as medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis e FL, onde foi concluído que, no caso das blendas, o comprimento de conjugação e a cristalinidade aumentavam e o grau de desordem diminuía (TREMEL; LUDWIGS, 2014).

4.2. Medidas elétricas

4.2.1. Medidas J-V

Inicialmente, a mobilidade μ no polímero e nas blendas foi avaliada usando as curvas características da densidade de corrente – tensão (J-V). O rrP3HT, é um polímero conjugado cujos portadores majoritários são cargas positivas e apresentam uma mobilidade μ entre $\sim 1.6 \times 10^{-6}$ a $8.5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ medidas através das características J-V (CHIRVASE et al., 2003). Para a determinação da mobilidade das cargas, foram realizadas medidas elétricas de densidade de corrente - tensão (J-V) para três dispositivos, com a seguinte estrutura Figura 4-12.

- 1) ITO/P3HT (130nm) /Au (100nm)
- 2) ITO/P3HT (207nm) /Au (100nm)
- 3) ITO/P3HT (300nm) /Au (100nm)

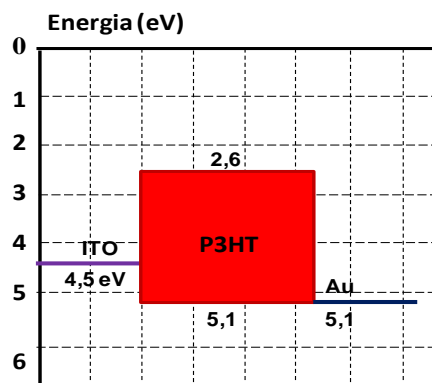


Figura 4-12 – Arquiteturas e diagrama rígido de energia dos dispositivos fabricados.

As medidas da densidade de corrente estavam no intervalo de 0 – 140mA/cm² para tensões aplicadas de 0 a 5V. Os três dispositivos apresentaram os regimes de transporte ôhmico e de corrente limitada por carga espacial (SCLC).

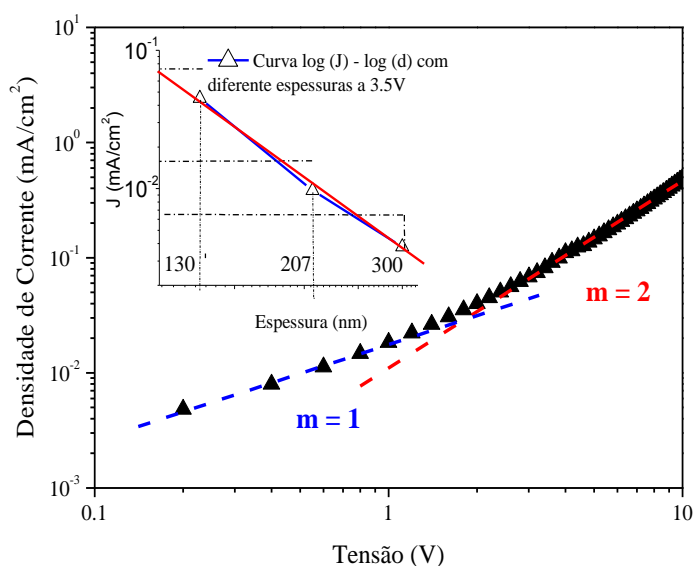


Figura 4-13 - Curva log (J) - log (V) para o dispositivo baseado em rrP3HT com espessura de 130nm. As linhas tracejadas apontam os regimes: ôhmico ($m=1$) e SCLC ($m=2$). O gráfico inserido apresenta a curva log (J) – log (d) para uma tensão fixa de 3,5V.

Na Figura 4-13 é apresentada a curva log (J) – log (V) para o dispositivo 1, com espessura de 130nm. A partir deste gráfico é possível evidenciar os regimes de transporte ôhmico para $m=1$ e SCLC para $m=2$. O gráfico inserido na Figura 4-13 apresenta o comportamento da densidade de corrente em função da espessura do filme fino de rrP3HT, para uma tensão constante de 3,5V. Nesta curva é realizado um ajuste de $\partial \log J / \partial \log d = -2,96$ que está de acordo com o valor teórico de 3, correspondente ao expoente do parâmetro d na equação 2-6. A partir

desta equação, e com os valores de densidade de corrente J , tensão V , espessura d e permissividade ϵ é possível determinar um valor de mobilidade $\mu = 3,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, que está de acordo com os valores de mobilidade μ para este polímero reportados na literatura (CHIRVASE et al., 2003).

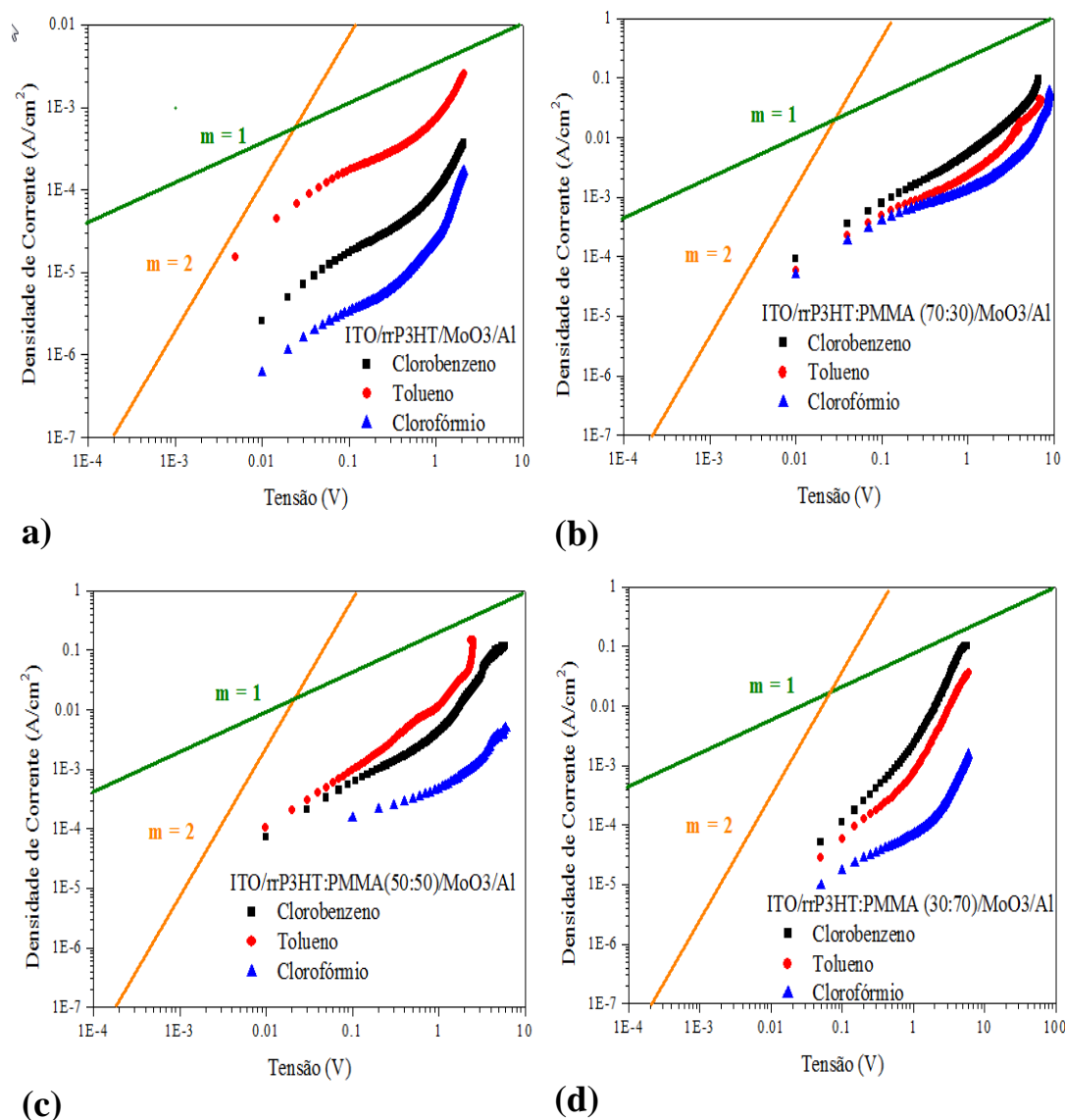


Figura 4-14 – Curvas $\log(J) - \log(V)$ para os dispositivos baseados em *rrP3HT* e blends com espessura de 100 até $200 \pm 5 \text{ nm}$ (a) *rrP3HT*, (b) *rrP3HT*:PMMA (70:30), (c) *rrP3HT*:PMMA (50:50), (d) *rrP3HT*:PMMA (30:70). As linhas tracejadas apontam os regimes: ôhmico ($m=1$) e SCLC ($m=2$).

A Figura 4-14, mostram os resultados obtidos pela curva característica J-V para o dispositivos construído com filme fino de *rrP3HT*, *rrP3HT*:PMMA (70:30), *rrP3HT*:PMMA (50:50) e *rrP3HT*:PMMA (30:70). Os filmes foram tratados

termicamente a 90°C por 5 minutos. Os coeficientes angulares das curvas estão na Figura 4-14 todos os sistemas apresentaram valores relacionados com o regime ôhmico para $m = 1$ e SCLC para $m = 2$. Na Tabela 4-6 são colocados de maneira resumida os valores de mobilidade μ calculados através das curvas características J-V.

Tabela 4-6 - Comparação dos valores de mobilidade do *rrP3HT* e blends *rrP3HT:PMMA* obtidos por as curvas J-V.

Técnicas	Dispositivo	Mobilidade (cm^2/Vs)			
		Clorobenzeno	Tolueno	Clorofórmio	Literatura
<i>J - V</i>	rrP3HT	1.9×10^{-7}	2.2×10^{-6}	2.9×10^{-7}	1.6×10^{-6} a 8.5×10^{-5} *
	P3HT:PMM A (70:30)	2.2×10^{-6}	4.8×10^{-6}	5.2×10^{-6}	
	P3HT:PMM A (50:50)	1.0×10^{-6}	3.6×10^{-6}	2.1×10^{-6}	
	P3HT:PMM A (30:70)	5.3×10^{-7}	3.3×10^{-6}	6.5×10^{-7}	

Todos os dispositivos, tanto do polímero rrP3HT puro como as blends rrP3HT:PMMA com diferentes solventes mostraram comportamento de corrente limitada por carga espacial SCLC. As inclinações das curvas obtidas estavam em torno de 1.0 para o caso do regime ôhmico e 2.0 para o regime corrente limitado por carga espacial (SCLC).

Com a citada evidência experimental foi possível determinar a mobilidade de portadores de carga utilizando a equação 2-6. Os valores de mobilidade dos dispositivos estiveram na faixa de 1.89×10^{-7} até $5.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para campo na faixa de 10 ate 30 MV/m. Por não ter o mesmo valor de campo elétrico não foi possível comparar os valores de mobilidade dos dispositivos, contudo, o dispositivo que apresentou maior mobilidade foi a blenda rrP3HT:PMMA (70:30) com clorofórmio, de $5.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 28MV/m e o que apresentou menor mobilidade foi o rrP3HT com clorobenzeno de $1.89 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 14MV/m.

O método SCLC requer que só um tipo de portador se movimente no dispositivo, assim, a seleção cuidadosa dos eletrodos é necessária e se adicionada aos parâmetros de ajuste para cada material. Além disso, por se tratar de um

* (CHIRVASE et al., 2003)

método muito simples, onde não se tem em conta a distribuição de armadilhas dentro do polímero, o resultado anterior abre o caminho para utilizar outra técnica muito mais confiáveis chamada de CELIV, no qual, permitirá determinar a mobilidade de maneira mais precisa (KOKIL; YANG; KUMAR, 2012).

4.2.2. Medidas CELIV

As curvas da Figura 4-15 apresentam as medidas realizadas com a técnica *CELIV* em dispositivos com a estrutura: *ITO/rrP3HT/Al*. As medidas foram realizadas em condições de temperatura e pressão ambiente.

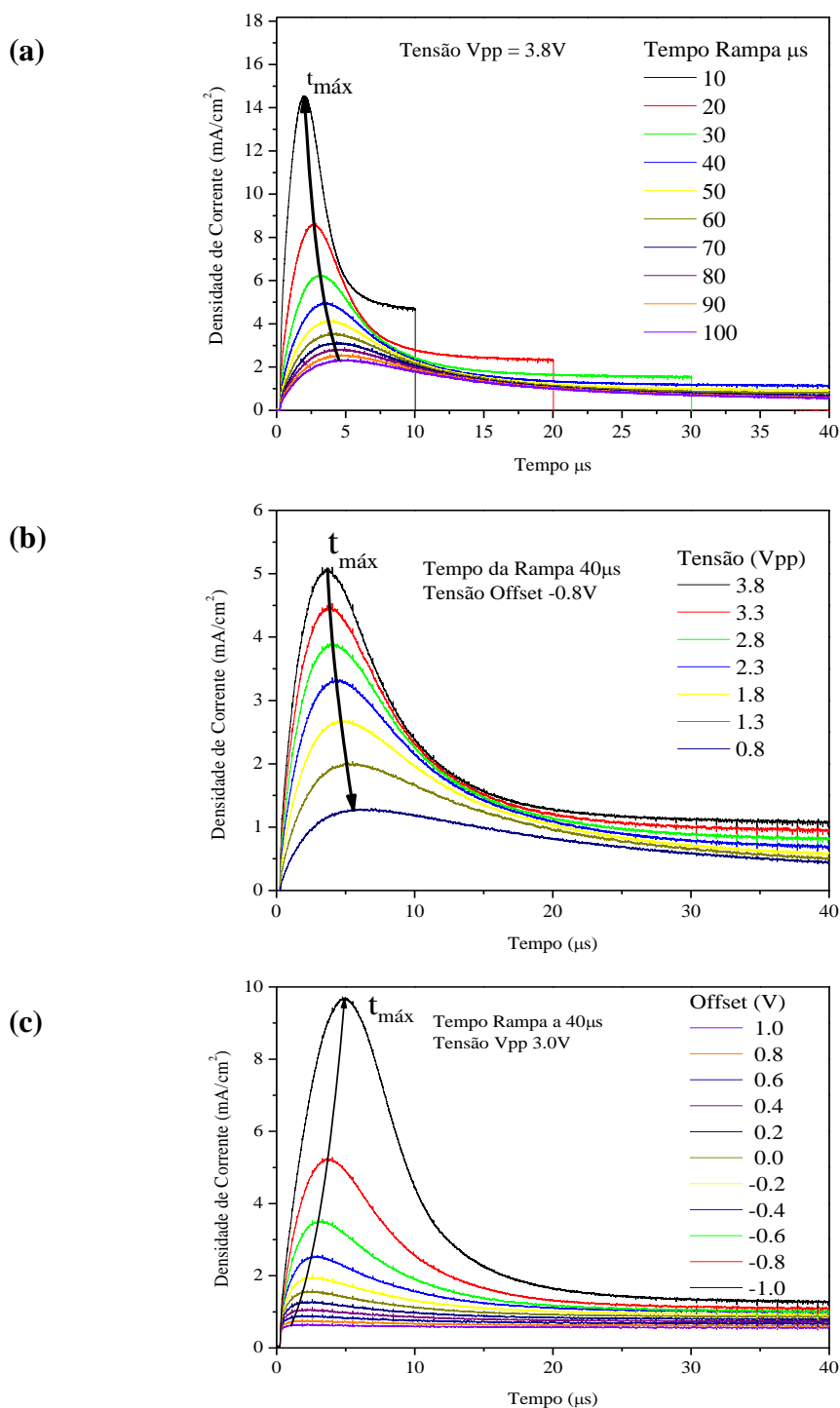


Figura 4-15 – Transiente de corrente CELIV variando: (a) tempo de rampa t_{rampa} , (b) tensão V_{pp} e (c) tensão offset.

As medidas de CELIV mostradas nas figuras anteriores foram realizadas variando o tempo da rampa de tensão t_{rampa} , a tensão V_{pp} e a tensão offset, com o objetivo de avaliar e comparar os valores de mobilidade. O filme do dispositivo de rrP3HT tinha uma espessura de $\sim 126\text{nm}$, o solvente utilizado para depositar a camada orgânica foi o tolueno. O filme foi tratado termicamente a 90°C por 5 minutos.

A Figura 4-15 (a) mostra as curvas de CELIV variando o tempo da rampa de tensão, de 10 até $100\mu\text{s}$, com valor V_{pp} da tensão da rampa fixo em 3.8V e um valor de offset de -0.8V . Observa-se que o pico máximo de extração aumenta com o aumento do tempo da rampa de tensão. Já a Figura 4-15 (b) apresenta as curvas de CELIV em função da tensão V_{pp} da rampa que variou de 3.8 a 0.8V , com um tempo de rampa constante de $40\mu\text{s}$ e tensão de offset -0.8V . A medida que o valor da tensão V_{pp} aumenta, observa-se que o pico máximo de extração também aumenta, além de deslocar-se para valores menores. Os comportamentos das Figura 4-15 (a) e (b) são normais, devido ao aumento do campo elétrico no dispositivo, que aumenta a mobilidade (MOZER, 2004).

Através das curvas da Figura 4-15 (a) e (b) foi possível determinar os valores de $t_{\text{máx}}$ para diferentes valores de tempo da rampa e de tensão V_{pp} . A Figura 4-16 mostra o gráfico de $t_{\text{máx}}$ vs $(1/A)^{1/2}$, onde A é a inclinação da rampa de tensão. Nesta figura apresentam-se as duas maneiras de determinar a mobilidade, a primeira variando da rampa de tensão e a segunda variando da tensão V_{pp} .

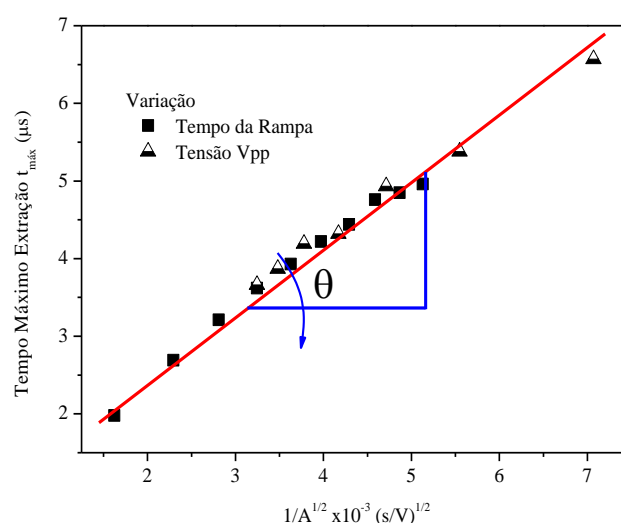


Figura 4-16 - Tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ vs $1/A^{1/2}$ em função da variação de a) tempo da rampa t_{rampa} b) tensão V_{pp} .

Através da Figura 4-16 o valor da mobilidade é encontrado determinando o coeficiente angular θ das curvas e utilizando a equação derivada da $\mu = \frac{2d^2}{3At_{\text{máx}}^2(1 + \Delta j/j)}$, onde o fator $(1 + \frac{\Delta j}{j})$ foi mantido na medida como aproximadamente 1:

$$t_{\text{máx}} = \theta \left(\frac{1}{A}\right)^{1/2} \quad \text{com } \theta = \sqrt{\frac{2}{3\mu}} d, \quad \text{Equação 4-3}$$

onde d é a espessura do polímero. A mobilidade calculada possui valores que variam de 1.25 até $1.35 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Estes valores estão de acordo com os reportados na literatura obtidos com a mesma técnica (MOZER et al., 2005a).

Através da Figura 4-15c) é possível estudar o comportamento do tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ em função da tensão de offset variando de 1.0 até -1.0V , aplicada no dispositivo com um tempo da rampa ajustado em $40\mu\text{s}$ e uma amplitude V_{pp} de tensão de 3.0V . A Figura 4-17 mostra mais claramente o comportamento de $t_{\text{máx}}$ e da mobilidade μ em função tensão de offset.

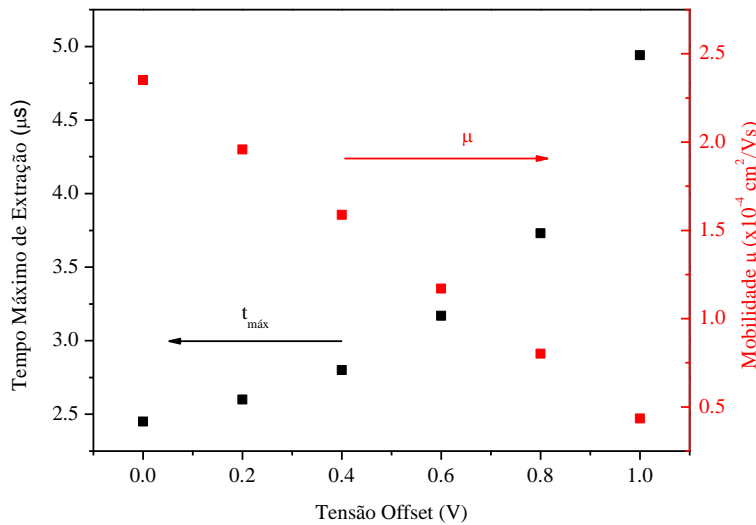


Figura 4-17 - Comportamento do tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ e da mobilidade em função da tensão de offset (V).

Quando se incrementa a tensão de offset o $t_{\text{máx}}$ aumenta de forma exponencial enquanto que a mobilidade diminui linearmente. Este comportamento é uma indicação do fato de que a mobilidade depende tanto da concentração de portadores de carga extraídas como do campo elétrico (SANDÉN et al., 2014). Os valores de mobilidade encontrados variaram no intervalo de 2.35 a $0.43 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Para dar continuidade a este estudo, foram fabricados dispositivos com a estrutura ITO/rrP3HT/Al, onde o rrP3HT foi dissolvido em clorobenzeno, tolueno e clorofórmio, com igual concentração para todas as amostras: 20mg/mL . As condições de deposição do polímero no *spin coating* foram as mesmas para todos os dispositivos: 1000rpm a 60s e tratamento térmico de 90°C por 5 minutos.

No gráfico seguinte apresentam-se as medidas do tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ vs $1/A^{1/2}$ para o rrP3HT em função dos diferentes solventes usados.

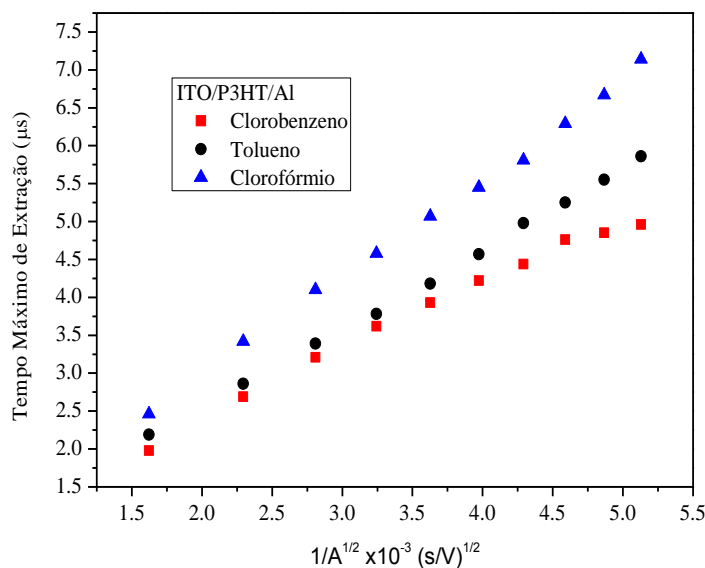


Figura 4-18 - Tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ vs $1/A^{1/2}$ para diferentes solventes utilizados

Realizando os mesmos ajustes apresentados anteriormente (Figura 4-16) e encontramos valores de mobilidade que dependem do tipo de solvente utilizado e da espessura do filme do polímero.

Para conhecer a influência da espessura do filme no valor de mobilidade foram fabricados três diferentes dispositivos com espessuras do rrP3HT de 64, 160 e 187nm, utilizando como solvente o clorofórmio. Os valores de mobilidade encontrados estiveram no intervalo entre 9.88×10^{-5} e $2.30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

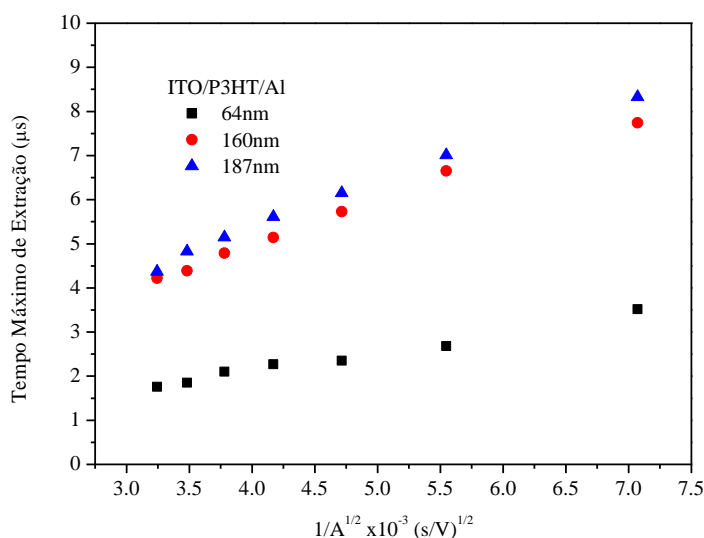


Figura 4-19 - Tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ vs $1/A^{1/2}$ para diferentes espessuras do filme de rrP3HT.

A seguir mostram-se de maneira sucinta os valores de mobilidade obtidos pela técnica CELIV.

Tabela 4-7 – Ponto de ebulição, espessura e mobilidade.

Solventes	Ponto de Ebulição °C	Espessura rrP3HT (nm)	Mobilidade (cm ² /Vs)
Clorobenzeno	131	112±5	9.8±0.1X10 ⁻⁵
Tolueno	111	126±5	1.2±0.1X10 ⁻⁴
Clorofórmio	61	187±5	2.3±0.1X10 ⁻⁴

A influência do solvente na mobilidade de portadores pode ser explicada da seguinte maneira: a regularidade na disposição dos radicais na molécula no rrP3HT pode afetar a morfologia, que está diretamente relacionada com o transporte de carga. Os radicais podem ser incorporados à cadeia polimérica em três regioregularidades diferentes: cabeça – cauda, cabeça – cabeça e cauda- cauda (Figura 4-20).

Normalmente, o P3HT pode ser regiorandômico ou regioregular. No primeiro caso ele exibe as três estruturas em uma mesma cadeia, enquanto, o regioregular apresenta só uma estrutura em sua cadeia. O rrP3HT estudado nesta tese foi regioregular com peso molecular de 45KDa.

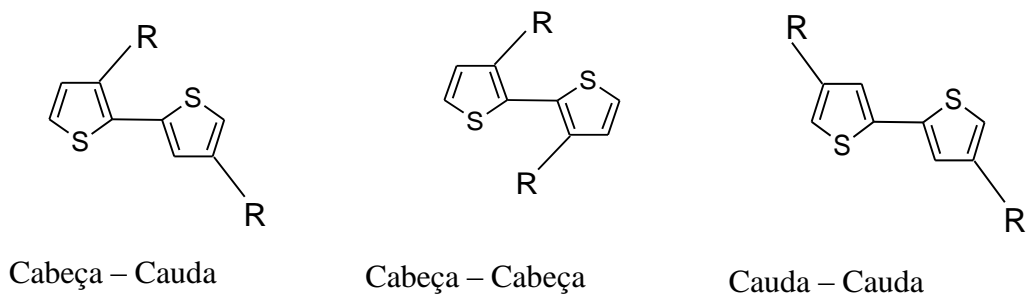


Figura 4-20 - Regioregularidade do polímero conjugado rrP3HT.

Os filmes finos depositados por via úmida dependem do ponto de ebulição do solvente: quanto maior for o ponto de ebulição mais tempo as moléculas tem para se organizar no filme (Figura 4-21a) (TREMEL; LUDWIGS, 2014). Enquanto que, para baixos valores do ponto de ebulição, como é o caso do clorofórmio, as cadeias poliméricas não tem muito tempo de organizar-se, orientando-se de maneiras distintas (Figura 4-21 b. e c.).

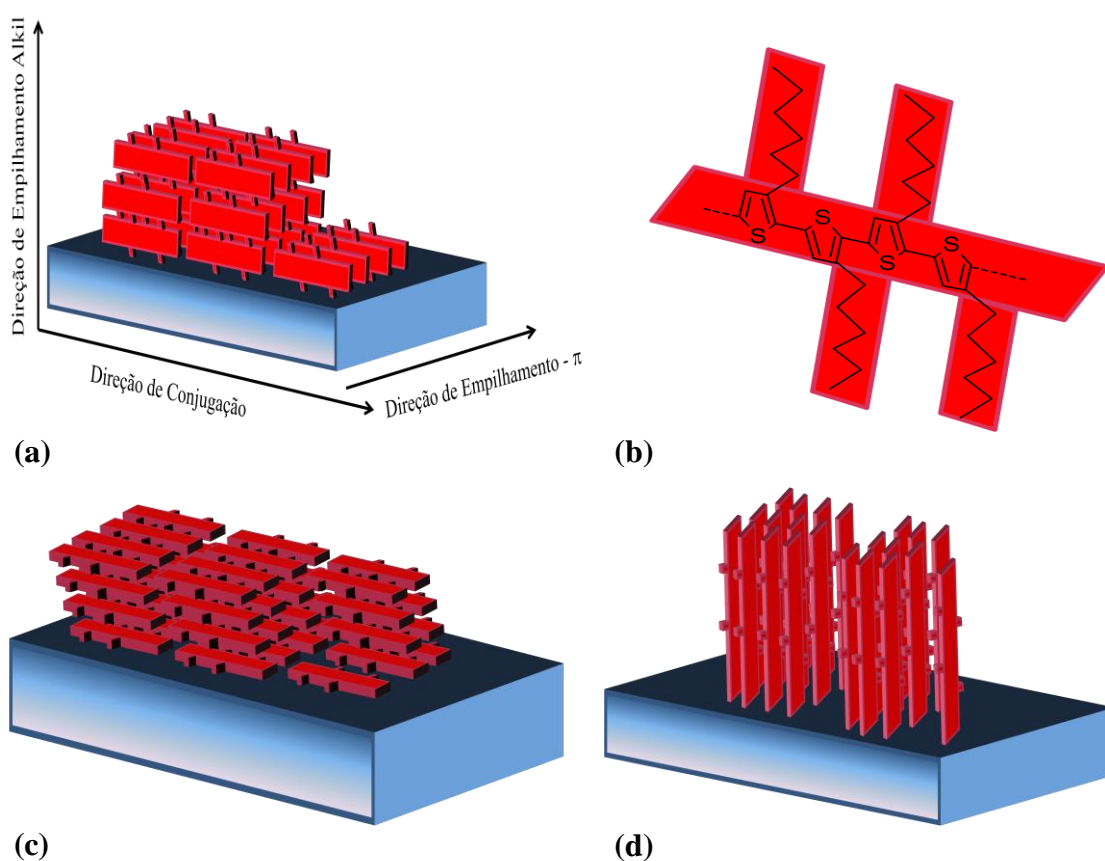


Figura 4-21 - Direção de empilhamento das cadeias poliméricas do rrP3HT.

A Figura 4-22 mostra o comportamento do tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ e da mobilidade em função da variação da tensão de offset. O deslocamento do tempo máximo de extração $t_{\text{máx}}$ é causado pela combinação da voltagem offset e da grande quantidade de portadores criados na interface ITO/Polímero ou blenda (SANDÉN et al., 2014).

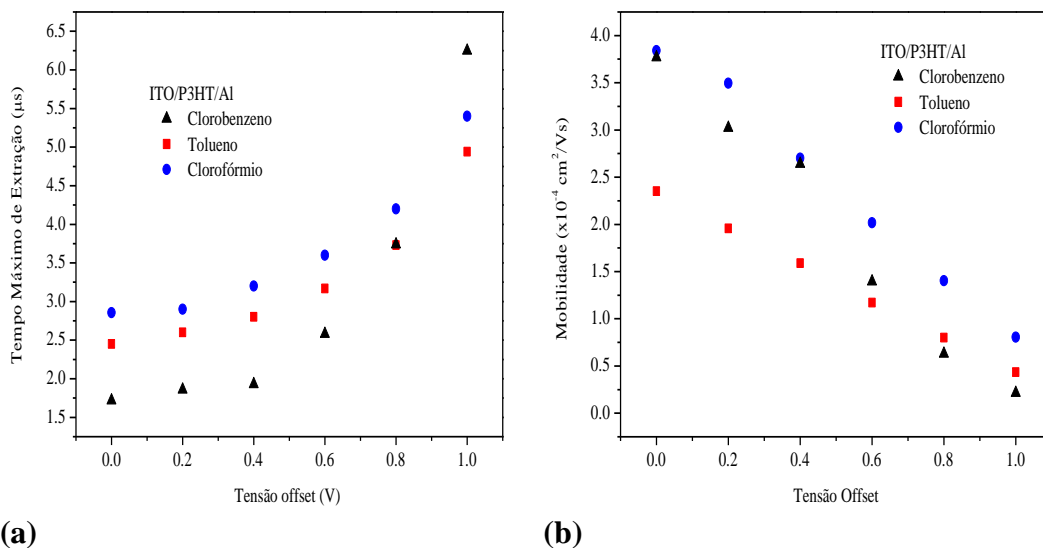


Figura 4-22 – (a) Tempo máximo de extração em função da tensão offset e (b) mobilidade em função da tensão offset.

As medidas de mobilidade usando a técnica de CELIV nas blendas rrP3HT:PMMA com diferentes concentrações e solventes foram analisadas da mesma maneira que na seção 4.2.2. Os resultados destas medidas são resumidos no gráfico da Figura 4-23, onde é mostrada a mobilidade dos portadores de carga em função da porcentagem de rrP3HT nas blendas utilizando diversos solventes.

Os dispositivos que apresentaram maior mobilidade foram os baseados em clorofórmio, isto devido principalmente à orientação das cadeias paralelas a superfície do substrato, que permite um maior transporte de portadores intercadeia (TREMEL; LUDWIGS, 2014). Por outro lado, os dispositivos que apresentaram menor mobilidade foram os dispositivos com clorobenzeno, isto se deve a orientação das cadeias que ficaram perpendiculares ao substrato, o que permitiu um melhor transporte intracadeia (TREMEL; LUDWIGS, 2014).

Um ponto importante a ser observado nos dispositivos fabricados foi o alto valor de mobilidade apresentado no caso da blenda rrP3HT:PMMA (70:30), com valores de até $5.5 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Figura 4-23). Comparando com o valor

obtido para o rrP3HT puro em clorofórmio a mobilidade teve um aumento do 450%.

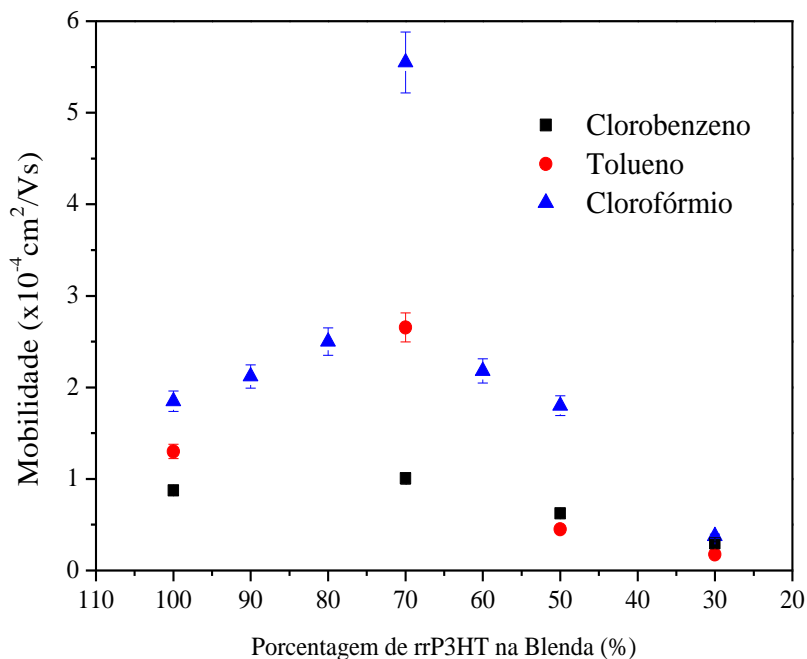


Figura 4-23 - Mobilidade em função da porcentagem de rrP3HT nas diversas blendas.

Com o intuito de entender o resultado anterior foram inicialmente realizadas medidas de rugosidade nos dispositivos utilizando as técnicas de perfilometria e de AFM. Para os três solventes usados (clorobenzeno, tolueno e clorofórmio) realizou-se um estudo de rugosidade e de mobilidade em função da porcentagem de rrP3HT na blenda (Figura 4-24).

Foi encontrado que à medida que a quantidade de rrP3HT nas blendas diminui, a rugosidade aumenta e a mobilidade diminui. Dentre todos os dispositivos fabricados aquele que apresentaram maiores valores de mobilidade em conjunto com os menores valores de rugosidade foram as blendas rrP3HT:PMMA (70:30) e os dispositivos que apresentaram menores valores de mobilidade em conjunto com os maiores valores de rugosidade foram as blendas rrP3HT:PMMA (30:70) (Figura 4-24). Imagens de AFM, de MEV e microscopia óptica foram realizadas nos filmes de rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA com diferentes solventes. As diferenças na topografia são apresentadas no apêndice III.

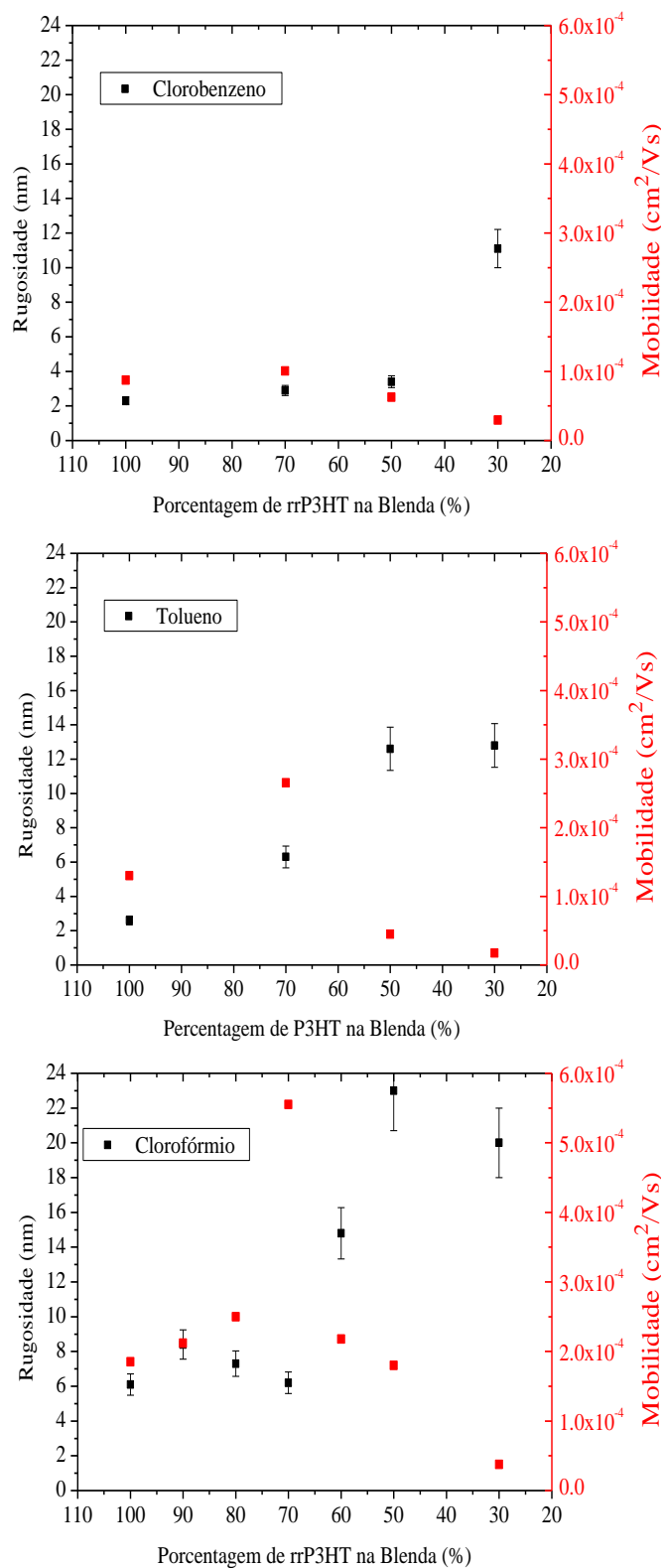


Figura 4-24 – Rugosidade e mobilidade dos filmes finos com diferentes solventes em função da porcentagem de rrP3HT presente na blenda com PMMA.

4.2.2.1. Análise da mobilidade obtida por CELIV em função do campo elétrico

A Figura 4-25 exibe o comportamento da mobilidade de portadores de carga em função da raiz quadrada do campo elétrico $E^{1/2}$ para o rrP3HT e para as blends rrP3HT:PMMA. Para os quatro casos a mobilidade maior foi obtida para o solvente clorofórmio, como já visto na seção 4.2.2. Por outro lado, o menor valor de mobilidade μ foi obtido para o caso do clorobenzeno.

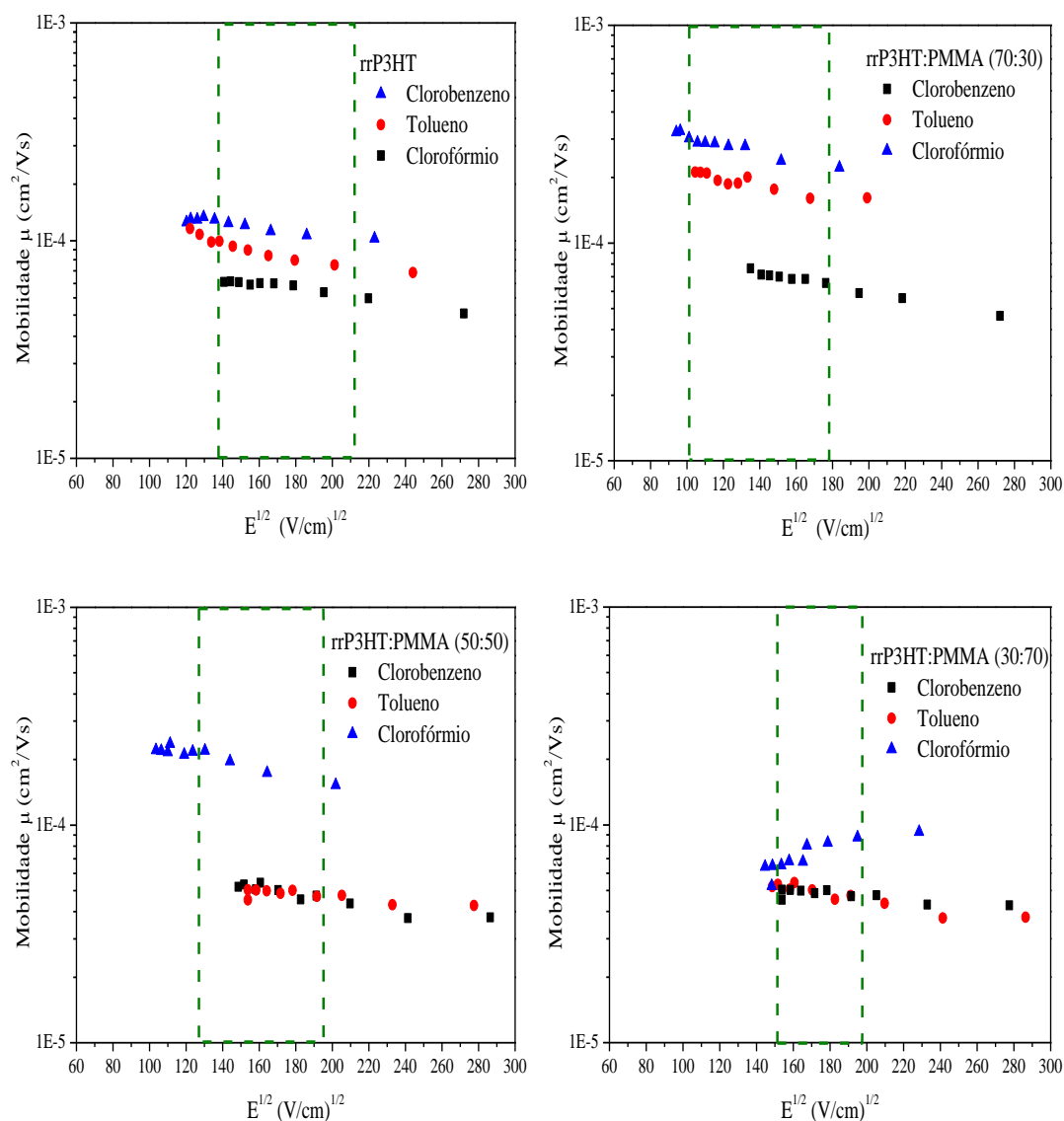


Figura 4-25 – Mobilidade em função do campo elétrico para o rrP3HT e as blends rrP3HT:PMMA utilizando diferentes solventes.

Na maioria dos dispositivos, tanto no rrP3HT como nas blends rrP3HT:PMMA foi observado um comportamento atípico das medidas de

mobilidade em função da raiz quadrada do campo elétrico. À medida que o campo elétrico aplicado no dispositivo aumenta a mobilidade de portadores diminui. Esta evidência experimental foi explicada por Vaidotas e Mozer (MOZER et al., 2005b), (KAŽUKAUSKAS et al., 2006) e (KAŽUKAUSKAS et al., 2009).

A dependência negativa da mobilidade μ com o campo elétrico pode ser entendida através da equação 2-5:

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

onde se relaciona a grande desordem posicional e energética dos sítios de transporte de carga. Matematicamente, a dependência negativa é observada quando o parâmetro de desordem posicional Σ torna-se maior que o parâmetro de desordem energético σ/kT . Enquanto que, fisicamente, pode ser compreendido levando em consideração a natureza aleatória do transporte. Suponha que para baixos valores de campo elétrico o portador de carga pode “pular” para um estado energeticamente desfavorável, onde, a partir deste, pode ser capaz de encontrar outros percursos energeticamente mais favoráveis. Isto acontece quando os portadores não são forçados a seguir em uma direção determinada pelo campo elétrico externo. Em materiais com grande desordem posicional essa possibilidade pode diminuir com o aumento da intensidade do campo elétrico, quando os portadores de carga são obrigados a se movimentar seguindo o campo elétrico.

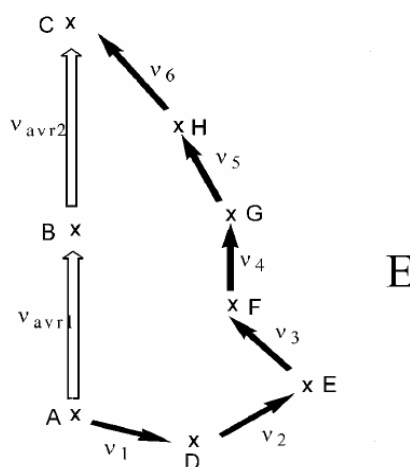


Figura 4-26 - O efeito da desordem posicional no movimento de um transportador de carga sob um campo elétrico externo (MOZER, 2004).

A Figura 4-26 é uma tentativa para explicar como acontece a dependência negativa entre a mobilidade e o campo elétrico. O percurso de A a C através do sítio B é energeticamente desfavorável, devido ao grande defeito no ponto B que produz uma separação dos estados localizados. Por outro lado, o percurso através de DEFGHC se torna mais favorável mesmo sendo mais longo, porque os estados localizados encontram-se mais próximos, tornando possível o movimento contra o campo elétrico (AD) e assim acaba por diminuir a mobilidade.

Tabela 4-8 - Parâmetros de ajuste da equação 2-5.

Dispositivos com Blendas	Unidades	Clorobenzeno	Tolueno	Clorofórmio	Literatura (MOZER et al., 2005a)
100:0	μ_0 (cm ² /Vs)	1.3×10^{-4}	2.2×10^{-4}	2.7×10^{-4}	4×10^{-3}
	σ (eV)	0.046	0.060	0.063	0.063
	C (cm/V ⁻²) ^{1/2}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	3.6×10^{-4}
	Σ	5.0	5.8	5.7	3.0
70:30	μ_0	1.3×10^{-4}	3.4×10^{-4}	5.0×10^{-4}	
	σ	0.0058	0.0061	0.0065	
	C	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	
	Σ	4.5	5.1	5.0	
50:50	μ_0	7.4×10^{-5}	7.0×10^{-5}	3.0×10^{-4}	
	σ	0.070	0.064	0.061	
	C	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	
	Σ	4.0	4.0	5.0	
30:70	μ_0	3.2×10^{-5}	3.8×10^{-5}	7.0×10^{-5}	
	σ	0.21	0.1	0.0065	
	C	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	
	Σ	0.036	0.027	5.0	

Nos gráficos da Figura 4-25, foram realizados ajustes das curvas através do modelo de desordem proposto por Bäessler, quem com simulações de Monte Carlo chegou a uma expressão onde a mobilidade μ é dependente da temperatura e do campo elétrico (equação 2-5). Em nosso caso, todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e com variação do campo elétrico.

Todas as curvas da Figura 4-25 foram ajustadas seguindo a equação 2-5, e foi possível determinar os valores de Σ (desordem posicional) e de σ (semilargura da distribuição gaussiana). Na Tabela 4-8 são resumidos todos os parâmetros dos ajustes da Figura 4-25.

Para os dispositivos de rrP3HT com diferentes solventes é possível observar que os valores de μ_0 , σ , C e Σ estão de acordo com os valores reportados na literatura para este polímero (MOZER et al., 2005a).

Os dispositivos com as blendas rrP3HT:PMMA (70:30) apresentaram os valores de mobilidade mais altos, isto se deve ao fato de que σ foi o mais estreito mantendo os estados localizados bem próximos, facilitando o *hopping* dos portadores de carga. Entretanto, no caso das blendas rrP3HT:PMMA (30:70) os valores de mobilidade são baixos por terem a σ muito larga o que significa que os estados localizados encontram-se muito distantes uns dos outros, dificultado o transporte de carga.

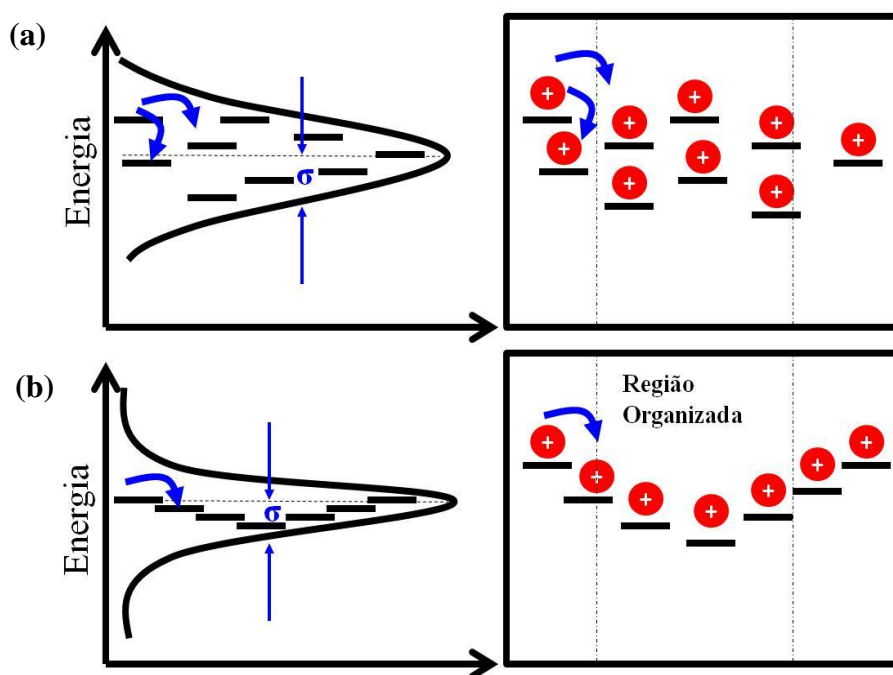


Figura 4-27 - Ilustração da distribuição gaussiana dos estados localizados (a) quando as cadeias de conjugação estão orientadas aleatoriamente e (b) quando as cadeias possuem um ordenamento local.

O modelo acima discutido está ilustrado esquematicamente na Figura 4-27. O gráfico ilustra o movimento das cargas nas regiões amorfas dos filmes, em que a

energia dos estados locais de transporte sofre uma variação estatística, dando origem a uma distribuição gaussiana de densidade de estados. Na mesma figura, é representado também o caso de regiões onde as cadeias conjugadas são parcialmente alinhadas com uma melhor interação intercadeias. Essas regiões são provavelmente responsáveis para criar caminhos preferenciais, tipo "auto-estradas", para os portadores de carga e aumentar assim a mobilidade.

Através das técnicas CELIV foram determinados os valores de mobilidade dos polímeros e das blendas com diferentes solventes e concentrações, encontrando-se, para o caso do clorofórmio, valores altos de mobilidade comparados com os solventes clorobenzeno e tolueno. Existe uma influência causada pelo ponto de ebulição do solvente, quanto maior for este, melhor será a organização do filme fino, aproximando-se a sua forma mais estável, fazendo com que as cadeias fiquem orientadas de forma perpendicular ao substrato e favorecendo o transporte de carga intracadeia (baixos valores de mobilidade) (TREMEL; LUDWIGS, 2014). Enquanto que, para baixos pontos de ebulição (como é o caso do clorofórmio) as cadeias poliméricas não tem tempo suficiente de se arrumar, ficando orientadas de maneira paralela ao substrato, favorecendo o transporte de carga intercadeia (altos valores de mobilidade) (TREMEL; LUDWIGS, 2014).

Os dispositivos baseados nas blendas rrP3HT:PMMA (70:30) com diferentes solventes exibiram a maior mobilidade (1.00 até $5.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), esta melhora é causada pelo aumento do comprimento de conjugação, a ordem e a cristalinidade. Para essa concentração em específico (70:30) tem-se uma menor rugosidade comparada com o rrP3HT puro.

Realizou-se uma análise da mobilidade CELIV em função do campo elétrico utilizando o modelo de Bäessler encontrando-se uma diminuição da semilargura da distribuição gaussiana nas blendas rrP3HT:PMMA (70:30) em clorobenzeno, tolueno e clorofórmio com relação ao rrP3HT, isso permitiu que a distribuição dos sítios localizados se encontrassem próximos uns aos outros, facilitando o transporte de carga. Outra característica observada nos polímeros e nas blendas foi que, à medida que o campo elétrico aumentava, a mobilidade de portadores de carga diminuía, e esta dependência negativa (entre o campo elétrico e a mobilidade), deve-se à grande desordem posicional, equivalente a grande flutuação do acoplamento eletrônico entre os sítios de transporte de carga.

4.2.3. Medidas dos OFETs

Na seção anterior o polímero rrP3HT e as blendas rrP3HT:PMMA foram utilizados para fabricar simples diodos orgânicos para estudar a mobilidade μ nestes sistemas. Os resultados mostraram que as blendas tipo rrP3HT:PMMA 70:30 possuem uma mobilidade maior quando comparadas aos filmes puros de rrP3HT. Nesta seção continuaremos a investigação destes sistemas que serão usados como camadas ativas na fabricação de dispositivos OFETs. A medida da mobilidade e do ganho serão dois dos parâmetros a serem estudados em função da porcentagem de PMMA nas blendas e do solvente utilizado para a formação dos filmes.

Para cumprir este objetivo foram escolhidos os seguintes sistemas: **a)** rrP3HT puro em clorofórmio, **b)** rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio, **c)** rrP3HT em clorobenzeno e **d)** rrP3HT:PMMA (70:30) em clorobenzeno

Para a fabricação dos OFETs a estrutura escolhida foi tipo *Top-Gate Bottom-contact* TGBC (Figura 3-11b). Inicialmente, uma fina camada de cromo (Cr) de espessura 3nm foi depositada sobre o substrato (vidro BK7), seguido de uma camada de ouro (Au) de espessura de 40nm que atua como eletrodo fonte (S) e dreno (D). O Cr e o Au foram depositados pela técnica de feixe de elétrons. Estes contatos foram padronizados com o uso de uma máscara, onde o comprimento (W) e largura (L) do canal foram de $W = 1,0\text{mm}$ e $L = 30, 40, 50 \text{ e } 60\mu\text{m}$.

Já com os contatos fonte (S) e dreno (D) fabricados, foram depositados por *spin coating* o polímero rrP3HT e a blenda rrP3HT:PMMA (70:30) dissolvidos em clorobenzeno e clorofórmio, respectivamente, a uma concentração de 20mg/mL. O volume da solução usado para cobrir completamente os substratos de vidro contendo os contatos fonte (S) e dreno (D) foi de 120 μL . A velocidade de rotação para o *spin coating* foi ajustada a 7000 rpm com tempo de 60 s. Em seguida o filme foi submetido a um tratamento térmico de 90 °C por 5 minutos.

Sobre os filmes poliméricos rrP3HT puro e blenda foi depositado um filme de PMMA sempre por *spin coating*. Para isso, foram utilizados 250 μL de uma solução de PMMA em metiletilcetona na concentração de 60 mg/mL. Neste caso, a velocidade de rotação foi de 1000 rpm por 60 s. Os parâmetros foram ajustados para obtenção de filmes de espessura de cerca de ~600 nm. Os filmes de PMMA foram tratados termicamente a 60 °C por 15 minutos. Finalmente foi

depositado por evaporação térmica o eletrodo porta (G) de alumínio com uma espessura de 100 nm. Nesta seção são apresentadas as curvas de saída e de transferência para OFET tipo *TGBC* usando rrP3HT ou a blenda rrP3HT:PMMA 70:30 como semiconductor orgânico e o PMMA como isolante.

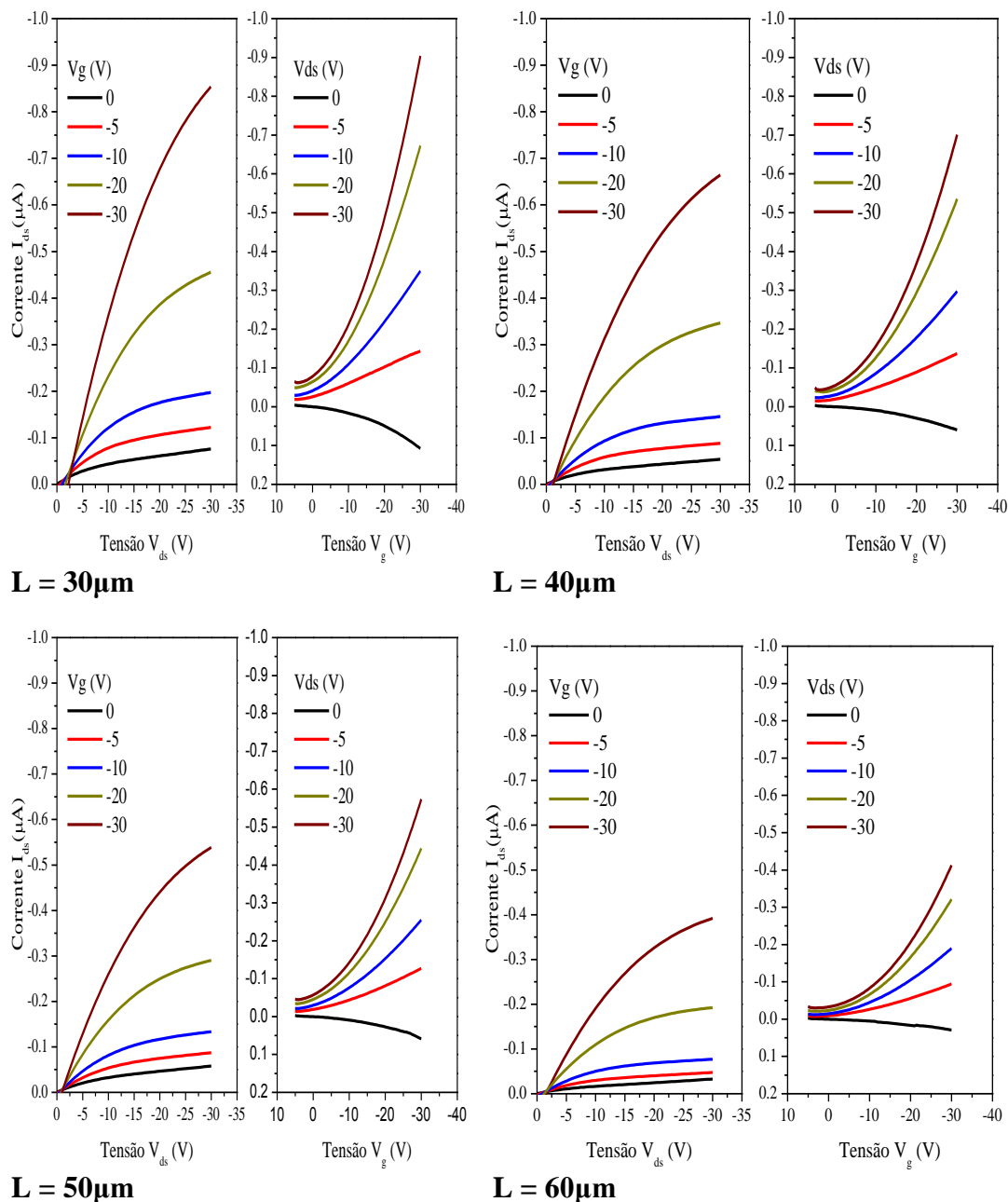


Figura 4-28 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado em rrP3HT dissolvido em clorofórmio, com diferentes larguras L de canal.

Da Figura 4-28 até a 4-31 são mostradas as curvas de saída e transferência para diferentes larguras L do canal dos dispositivos OFETs baseados rrP3HT e blenda rrP3HT:PMMA (70:30) dissolvido em clorofórmio e clorobenzeno,

respectivamente. A partir destes dados, pode-se concluir que os dispositivos só transportam cargas positivas, já que para tensões positivas na porta (V_G) não há corrente no canal ($I_{DS} = 0$), enquanto que, para o caso de tensões negativas aplicadas na porta (V_G), são criadas cargas positivas na interface isolante semiconductor criando uma corrente $I_{DS} \neq 0$.

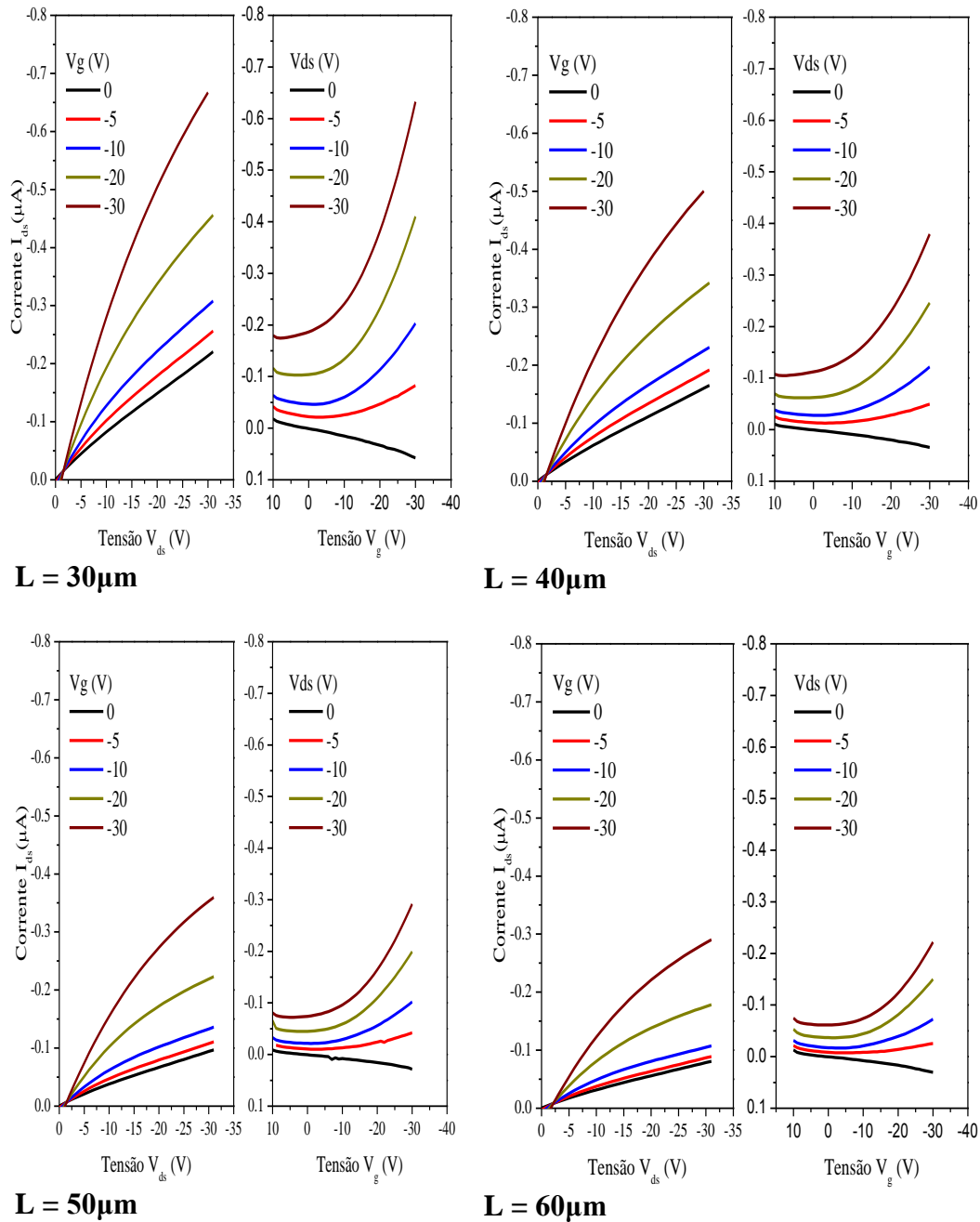


Figura 4-29 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado em rrP3HT:PMMA 70:30 dissolvido em clorofórmio, com diferentes larguras L de canal.

Para o cálculo da mobilidade foi necessário usar as equações (3.5) e (3.6), com os valores de potencial limiar V_T do OFET e da capacitância por área de C_{ox}

$\approx 4 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$ este valor foi medido utilizando um multímetro digital marca *tektronix*. Os valores da mobilidade calculados para o rrP3HT são da mesma ordem de grandeza que os reportados na literatura para dispositivos OFET parecidos (Tabela 4-9). Como visto na seção 3.2.2, o valor da mobilidade normalmente calculado é aquele do regime linear.

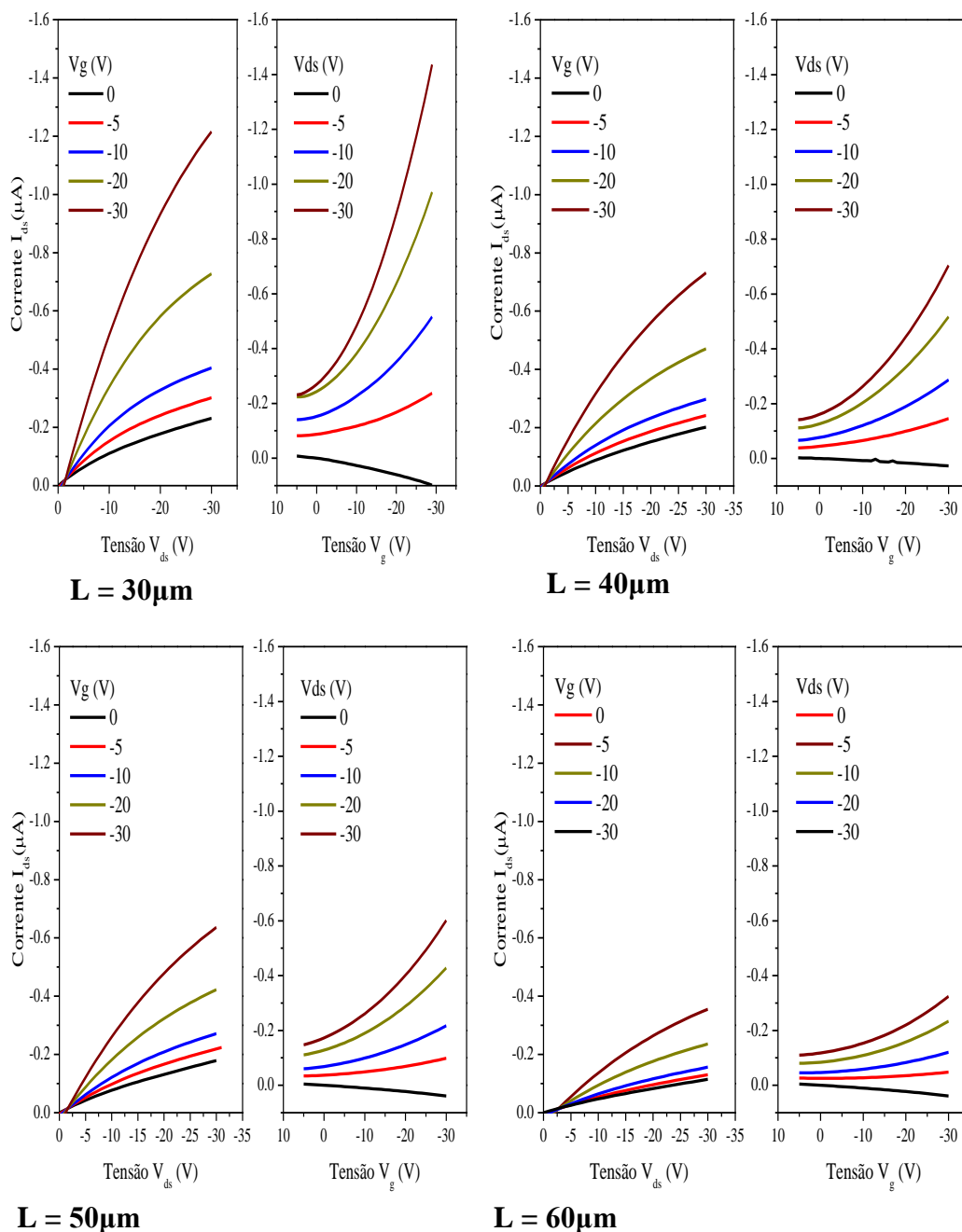


Figura 4-30 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado em rrP3HT dissolvido em clorobenzeno, com diferentes larguras L de canal.

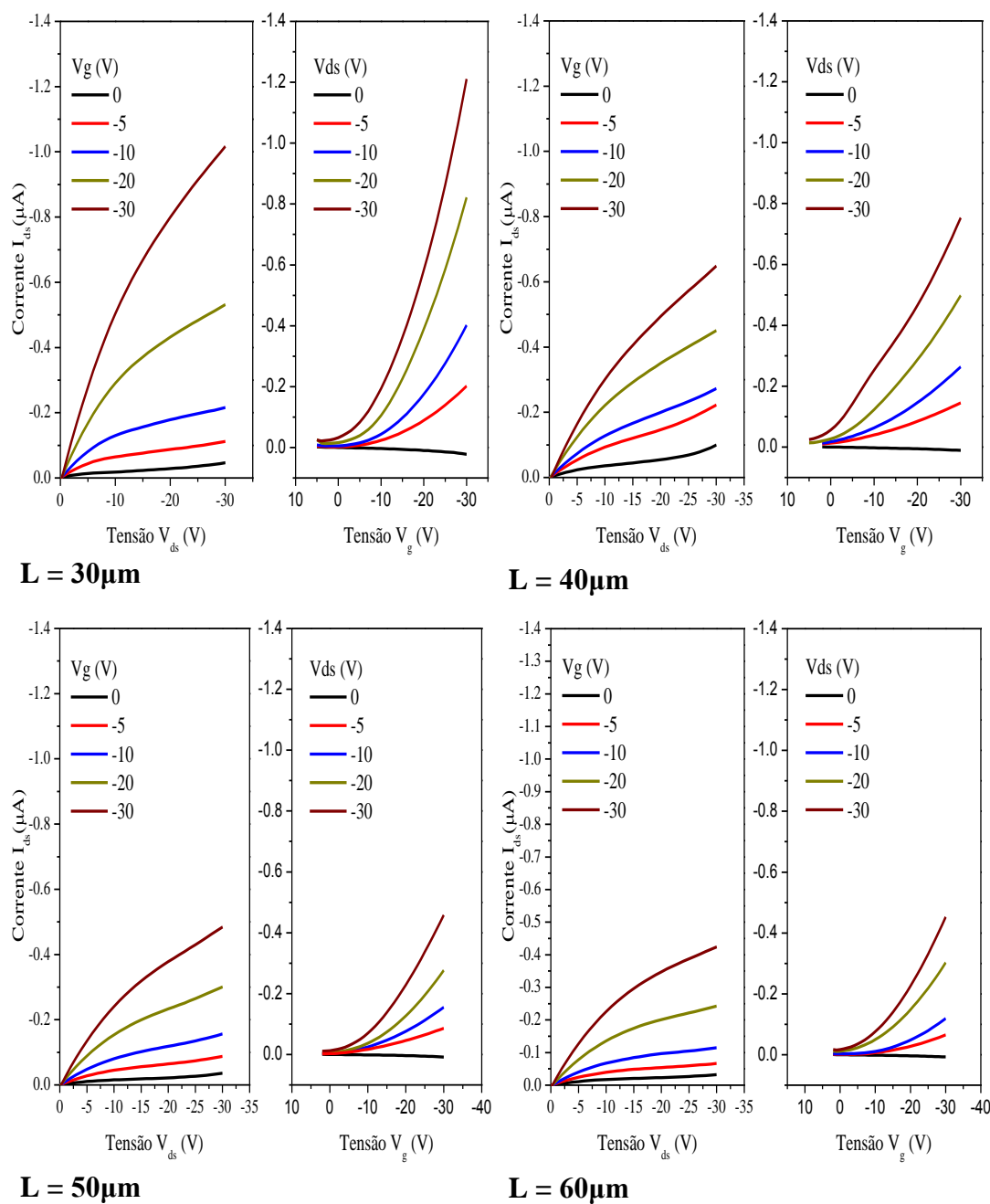


Figura 4-31 - Curvas de saída e de transferência do OFET baseado em rrP3HT:PMMA 70:30 dissolvido em clorobenzeno, com diferentes larguras L de canal.

A Figura 4-32 resume os dados relacionados com o comportamento da tensão limiar V_{TH} em função da largura L do canal. Observa-se uma dependência constante entre estes dois parâmetros. Este foi um resultado esperado, já que a tensão limiar V_{TH} está relacionada com a formação do canal de condução na interface polímero semiconductor/ isolante no OFET, e não depende da geometria do dispositivo (variação da largura 30, 40, 50 e 60μm) (HELMUT SITTE, CLAUDIA DRAXL, 2013) e (SCHRODER, 2006).

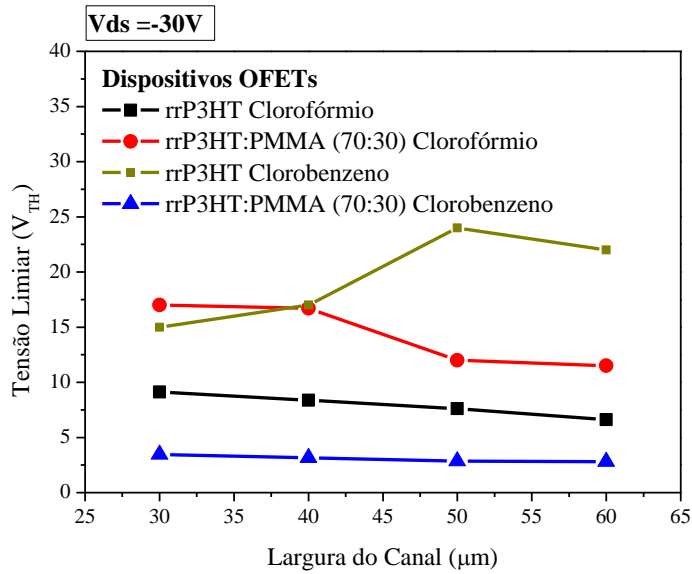


Figura 4-32 – Comportamento da tensão limiar V_{TH} em função da largura L do canal.

Para a determinação da mobilidade das cargas nos dispositivos OFETs, foram utilizadas as curvas de transferências no regime linear $V_{DS} < (V_G - V_{TH})$, quando a densidade de portadores livres induzidos no semicondutor orgânico é proporcional a $(V_G - V_{TH})$. Quando uma variação ΔV_{DS} é aplicada no dispositivo, a corrente apresenta uma variação linear proporcional à tensão aplicada. A equação 2-10 foi ajustada com respeito ao valor V_G .

$$\mu_{FET}(V_G) = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \frac{L}{WC_{OX}V_{DS}} \quad \text{Equação 4-4}$$

Nas curvas de transferência (Figuras 4-28, 4-29, 4-30 e 4-31) para uma tensão de $V_{DS} = -10V$, correspondente ao regime linear nas curvas de saída, a mobilidade μ_{FET} foi calculada para as diferentes larguras L do canal dos OFETs (30,40,50 e 60μm). Similarmente, μ_{FET} pode ser calculada para o regime de saturação ($V_{DS} > V_G$). Contudo, devido à existência de uma zona de depleção (*pinch off*) no canal (SCHRODER, 2006), não é recomendável calcular a mobilidade μ dos portadores de carga neste regime, já que, para altas tensões, existe uma distribuição não homogênea de portadores de carga no canal de condução (HELMUT SITTER, CLAUDIA DRAXL, 2013) e isso vai certamente afetar o resultado da mobilidade.

A Figura 4-33 exibe o comportamento da mobilidade de portadores de carga em função da largura L do canal. Para todos os dispositivos OFETs a mobilidade

se mantém praticamente constante, indicando que a mobilidade não depende muito da largura L do canal.

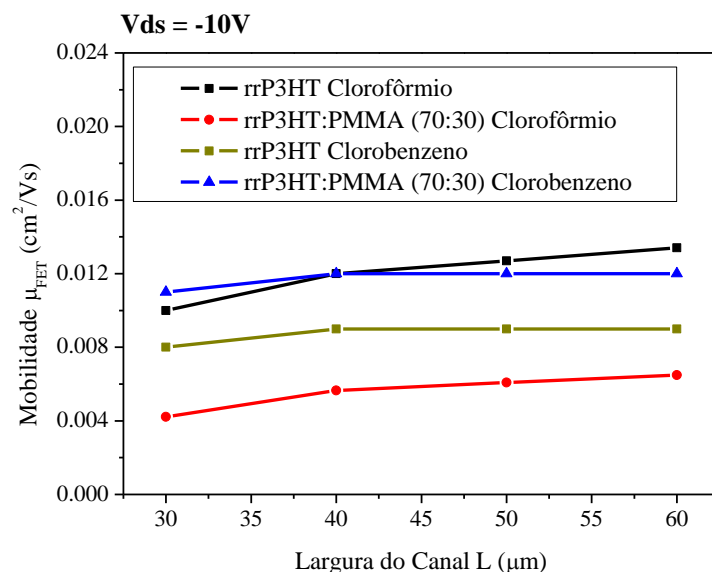


Figura 4-33 - Comportamento da mobilidade das cargas em função da largura L do canal.

Ao contrário do que encontrado com as medidas J-V e CELIV, no caso dos OFETs, para os dispositivos baseado na blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio, o valor de mobilidade encontrado foi o menor entre os dispositivos analisados $5,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Este resultado é devido, provavelmente a geometria dos OFETs. De fato, neste caso o transporte de carga se dá de maneira perpendicular ao campo elétrico e não mais de maneira paralela como no caso dos diodos analisados com as curvas características J-V e o transiente de corrente CELIV. Pensando nisso, nos OFETs baseados na blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio, as cadeias poliméricas estão orientadas paralelamente ao eletrodo porta G, neste caso o transporte se dá majoritariamente intracadeia (FISCHER et al., 2012).

Por outro lado, a maior mobilidade foi encontrada para as blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorobenzeno de $\sim 1,12 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, este incremento da mobilidade foi devido as cadeias poliméricas estarem orientadas perpendicular ao eletrodo da porta (G) (FISCHER et al., 2012), permitindo um transporte intercadeias. O incremento da mobilidade foi cerca de 207%.

O ganho dos dispositivos OFETs foram determinados e os resultados estão apresentados resumidamente na Figura 4-34. O dispositivo com o maior ganho foi o baseado na blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorobenzeno com um valor de

40 e o que teve menor ganho foi o dispositivo com a blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio com ganho de 4.

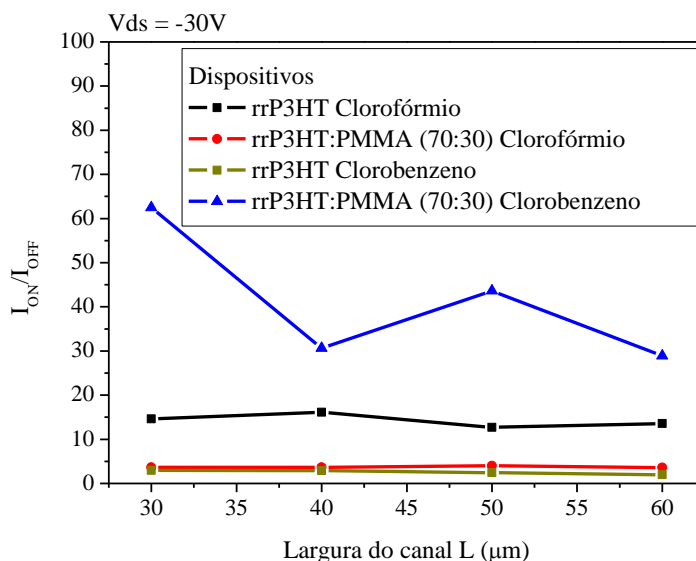


Figura 4-34 – Comportamento da razão I_{ON}/I_{OFF} em função da largura L do canal.

A Tabela 4-9 apresenta os valores da mobilidade dos portadores de carga determinados experimentalmente utilizando as diferentes técnicas. Pode-se concluir que todos os valores obtidos possuem a mesma ordem de grandeza dos valores reportados na literatura (CHIRVASE et al., 2003), (KAŽUKAUSKAS et al., 2009) e (GBUREK; WAGNER, 2010).

A análise da Tabela 4-9 mostra duas características importantes: (a) o valor da mobilidade depende da técnica utilizada e (b) as medidas J-V e CELIV mostraram que a blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio possui a maior mobilidade entre os filmes. Já as medidas de OFET para esta blenda apresentaram menores valores de mobilidade μ .

Na primeira característica (a), uma das diferenças mais importantes entre os diferentes métodos de medição da mobilidade é a geometria do dispositivo. Nas medidas J-V e CELIV o filme fino está entre dois eletrodos e a condução de carga é paralela ao campo elétrico. Por outro lado, em um OFET a mobilidade de carga se dá perpendicular ao campo elétrico (MOZER et al., 2005a), (TIWARI; GREENHAM, 2009), (AMORIM et al., 2012), (KOKIL; YANG; KUMAR, 2012). Esta diferença geométrica é irrelevante quando se estuda o transporte de carga em amostras amorfas, mas é de suma importância quando se trata de um arranjo de moléculas como no caso do rrP3HT (TREMEL; LUDWIGS, 2014) e

(FISCHER et al., 2012). A diferença dos valores de mobilidade em sistemas que possuam um determinado arranjo é muito comum, já que depende do tipo de medida utilizado. O erro associado aos valores reportados na tabela é da ordem de ± 0.1 . Contudo, neste caso preferimos indicar os valores somente com um dígito após da vírgula.

Tabela 4-9 - Comparação dos valores de mobilidade do rrP3HT e blends rrP3HT:PMMA obtidos por diferentes técnicas.

Técnica	Dispositivo	Mobilidade (cm ² /Vs)			Literatura
		Clorobenzeno	Tolueno	Clorofórmio	
					1.6x10 ⁻⁶ a 8.5x10 ⁻⁵ †
J – V	rrP3HT	1.9x10 ⁻⁷	2.2x10 ⁻⁶	2.9x10 ⁻⁷	
	P3HT:PMMA (70:30)	2.2x10 ⁻⁶	4.8x10 ⁻⁶	5.2x10 ⁻⁶	
	P3HT:PMMA (50:50)	1.0x10 ⁻⁶	3.6x10 ⁻⁶	2.1x10 ⁻⁶	
	P3HT:PMMA (30:70)	5.3x10 ⁻⁷	3.3x10 ⁻⁶	6.5x10 ⁻⁷	
					1x10 ⁻⁴ ‡
CELIV	rrP3HT	8.7x10 ⁻⁵	1.3x10 ⁻⁴	1.8x10 ⁻⁴	
	P3HT:PMMA (70:30)	1.0x10 ⁻⁴	2.6x10 ⁻⁴	5.5x10 ⁻⁴	
	P3HT:PMMA (50:50)	6.2x10 ⁻⁵	4.5x10 ⁻⁵	2.6x10 ⁻⁴	
	P3HT:PMMA (30:70)	2.9x10 ⁻⁵	1.7x10 ⁻⁵	3.7x10 ⁻⁵	
					5x10 ⁻⁵ a 1x10 ⁻³ §
OFET	rrP3HT	1.2x10 ⁻²	---	1.1x10 ⁻²	
	P3HT:PMMA (70:30)	8.0x10 ⁻³	----	4.0x10 ⁻³	

A Tabela 4-10 resume os valores da mobilidade calculados através das curvas características J-V, do transiente de corrente CELIV e curvas OFET dos diversos

[†] (CHIRVASE et al., 2003)

[‡] (MOZER et al., 2005a)

[§] (GBUREK; WAGNER, 2010)

polímeros estudados. No capítulo 3 foram descritos os polímeros comerciais. Na tabela observam-se diferenças dos valores de mobilidade com o tipo de técnica utilizada. Para explicar esta diferença muitos artigos foram reportados em função da dependência da mobilidade com o campo elétrico, temperatura e armadilhas entre outros parâmetros (COROPCEANU et al., 2007) e (TIWARI; GREENHAM, 2009).

Tabela 4-10 – Comparação dos valores de mobilidade dos polímeros conjugados comerciais obtidos por diferentes técnicas.

Dispositivo	Mobilidade (cm^2/Vs)		
	J-V	CELIV	OFET
F8T2	1.5×10^{-8}	2.0×10^{-7}	5.6×10^{-3}
F8BT	5.0×10^{-8}	4.6×10^{-7}	4.3×10^{-3}
MEH-PPV	7.5×10^{-7}	1.5×10^{-6}	1.5×10^{-4}
PSi-DBT	3.6×10^{-9}	3.3×10^{-8}	1.0×10^{-3}

Para explicar a segunda característica (b) da tabela 4-9, as medidas de difração de raios x com ângulo rasante e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), foram realizadas nos filmes de rrP3HT e da blenda rrP3HT:PMMA (70:30) utilizando como solvente o clorofórmio.

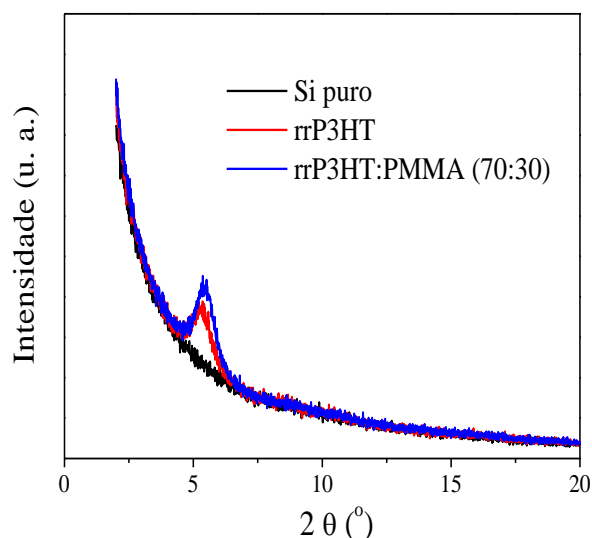


Figura 4-35 – Difração de raios-x ângulo rasante para os filmes de rrP3HT e rrP3HT:PMMA (70:30) utilizando como solvente o clorofórmio.

A Figura 4-35 mostra um pico estreito centrado em 5.4° correspondente a difração (100). Este mostra que a blenda rrP3HT:PMMA (70:30) é mais cristalina quando comparada ao rrP3HT puro.

Os filmes do rrP3HT e da blenda rrP3HT:PMMA foram analisados utilizando a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) para identificar os elementos químicos presentes na superfície e suas respectivas ligações químicas. Para isso, foi utilizado um canhão de raios X com feixe de alumínio ($AlK_{\alpha}=1486,6\text{eV}$) monocromático e a superfície da amostra foi colocada com um ângulo normal em relação ao analisador. As medidas foram realizadas pelo prof. Dr Fernando Stavale no centro brasileiro de pesquisas físicas (CBPF).

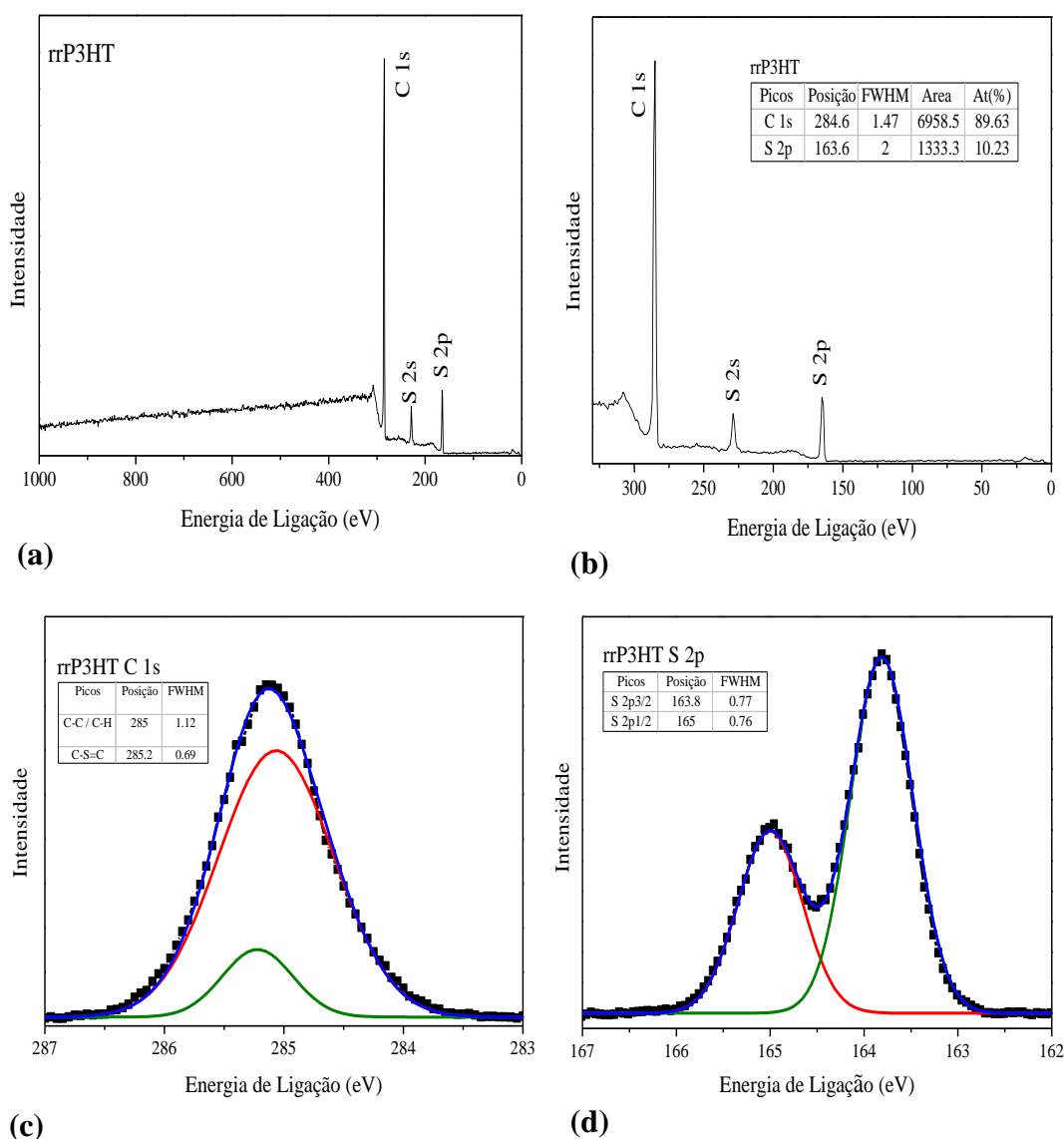


Figura 4-36 – Espectros de XPS em filmes finos de rrP3HT.

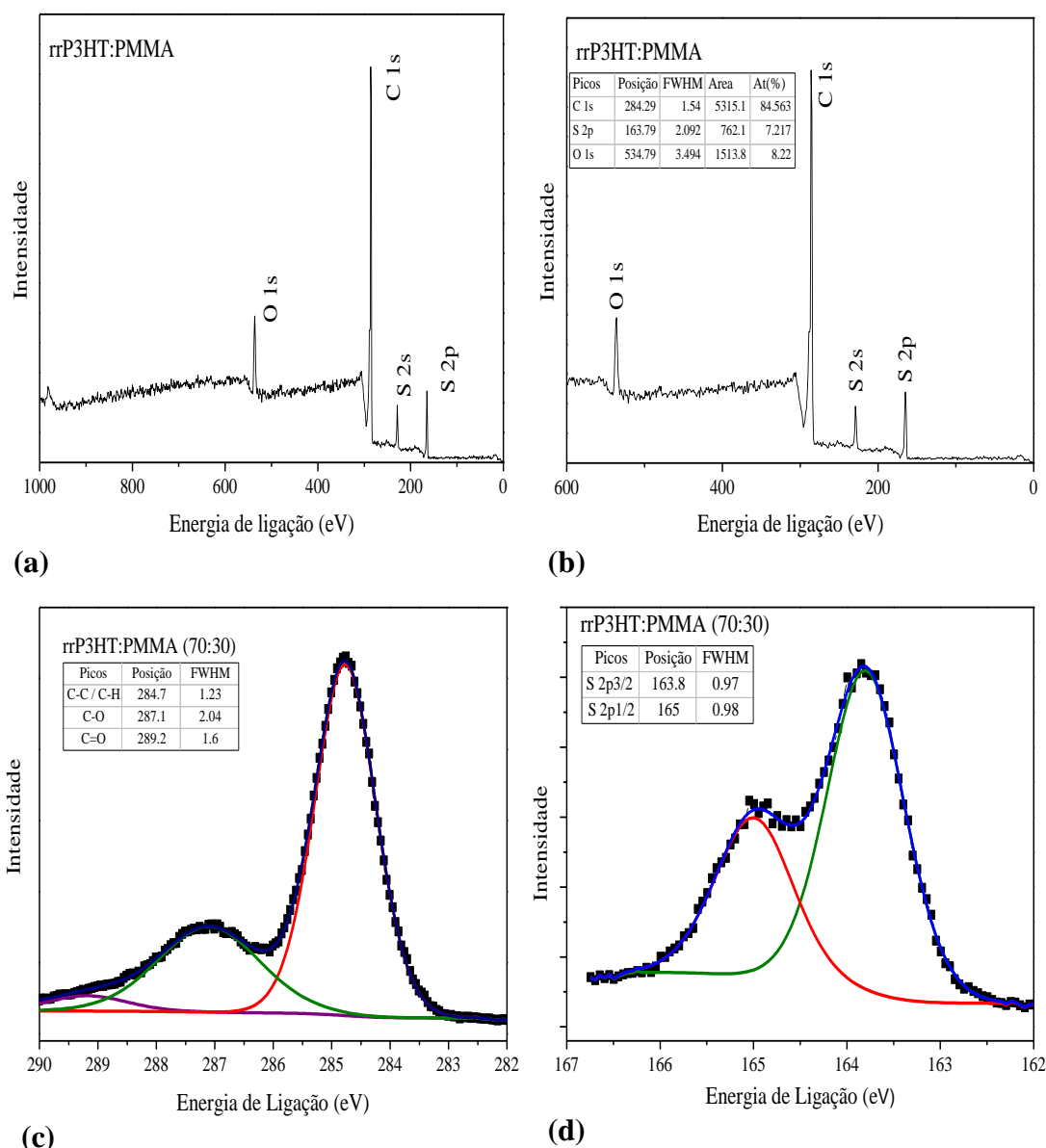


Figura 4-37 – Espectros XPS em filmes finos da blenda rrP3HT:PMMA (70:30).

As Figuras 4-36a e 4-37a mostram os espectros XPS na faixa de 0 a 1100eV. Os espectros realizados nos filmes finos do polímero rrP3HT e da blenda rrP3HT:PMMA 70:30 permitiram identificar os elementos presentes nas amostras. Na Figura 4-36 (a) e (b), para o filme de rrP3HT, foram identificados dois picos correspondentes ao carbono (C1s) e ao enxofre (S2p), nas posições 284eV e 163eV, respectivamente. Realizando uma deconvolução do pico centrado em 284eV correspondente a C1s (Figura 4-36c) podem ser evidenciadas as ligações de C-C / C-H e C=C-S. Na Figura 4-36c está inserida uma tabela onde se apresentam os picos e a largura à meia altura (*FWHM*). O pico centrado em 163eV correspondente a S2p, está composto de dois picos S2p_{3/2} e Sp_{1/2}, nas

posições 164eV e 166eV, respectivamente (Figura 4-36d), com uma relação em área de 2:1 de acordo com o acoplamento spin orbita (NOH et al., 2002).

Na Figura 4-37 (a) e (b) apresenta-se o espectro XPS para o filme fino da blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio. Foram identificados três picos correspondentes ao oxigênio O1s, carbono C1s e enxofre S2p, nas posições 534eV, 284eV e 163eV, respectivamente. No carbono C1s foi realizando uma deconvolução do pico centrado em 284eV (Figura 4-37c) encontrou-se as ligações de C-C / C-H, C-O e C=O (NORRMAN et al., 2010). No enxofre S2p foi notado que as posições dos picos são mantidas com relação ao filme fino de rrP3HT, entretanto, a semilargura FWHM foi incrementada notavelmente. Esta evidência experimental abre a possibilidade da modificação do átomo de enxofre já seja, por exemplo, pela criação de uma nova ligação.

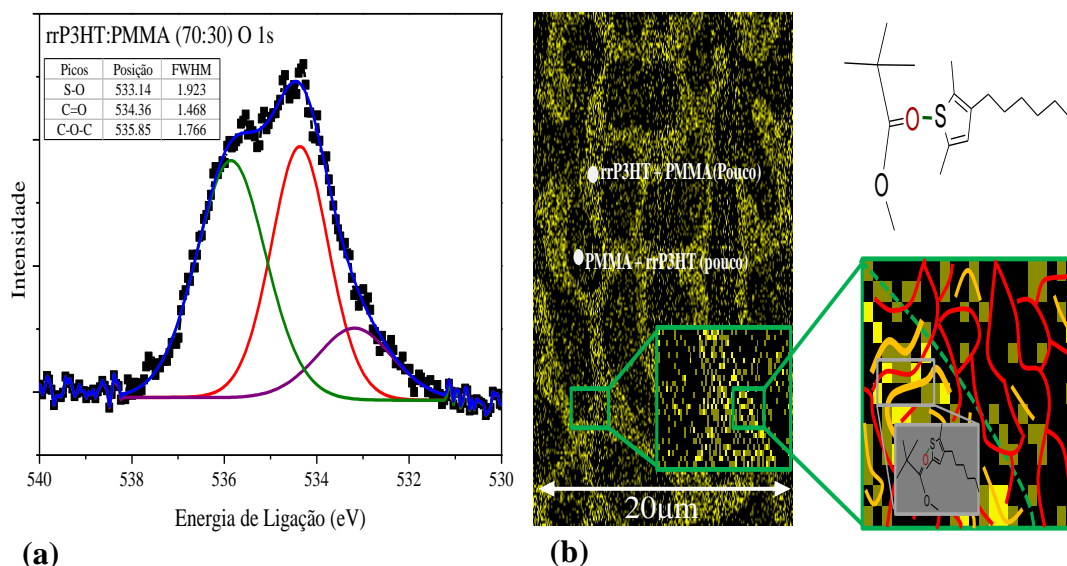


Figura 4-38 – (a) Deconvolução do oxigênio O1s no pico centrado em 534eV e (b) imagem MEV por dispersão de energia EDS do elemento de enxofre S.

Para o oxigênio O1s, com pico centrado em 534eV, foi realizada a deconvolução encontrando as três ligações S-O, C=O e C-O-C (Figura 4-38a), enquanto os picos de carbono e oxigênio estão relacionados com o PMMA. A ligação S-O é possivelmente causada pelo enxofre do tiofeno do rrP3HT com o grupo carboxila (C=O) do PMMA (Figura 4-38b) (GARDETTE; MANCEAU, 2009) e (SAI et al., 2014) e esta afeta os picos de enxofre S2p aumentando a semilargura FMHW. Através de esta evidência permitiu identificar a ligação S-O responsável por melhorar as propriedades do rrP3HT como aumento do

comprimento de conjugação, ordem e cristalinidade. Na Figura 4-38b observar-se o mapa composicional referente ao elemento de enxofre no filme fino, ilustrando de como poderia estar acontecendo a ligação S-O do tiofeno do rrP3HT com a carboxila PMMA.

Contudo, com o objetivo de verificar e entender esta ligação de S-O nas blendas rrP3HT:PMMA, foram realizadas simulações *ab initio* pela prof. Dra Deyse Costa da Universidade Federal de Viçosa (UFV), usando o código *Quantum Espresso* (stands for *opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*) (GIANNOZZI et al., 2009). As posições atômicas foram otimizadas usando uma norma convencional de pseudopotenciais Vanderbilt and GGA-PBE, incluindo a interação fraca de vdW, força dispersiva com funcionalidade no local (vdW-DF) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

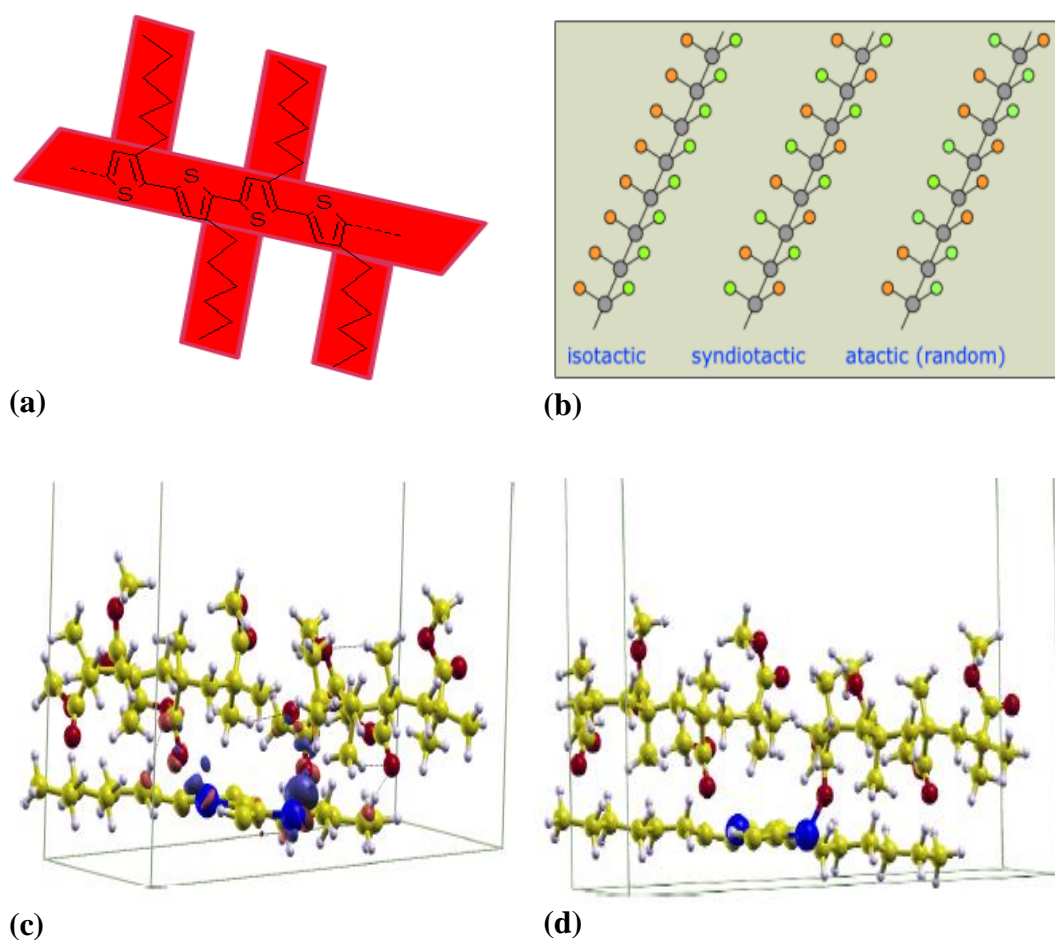


Figura 4-39 – (a) Regioregularidade do rrP3HT cabeça – cauda, (b) diferentes configurações do PMMA (isotático, sindiotático e atático), (c) Estrutura otimizada de um possível modelo e (d) diferenças da densidade de carga no rrP3HT:PMMA.

No modelo, o rrP3HT possuiu uma estrutura planar das cadeias poliméricas e com regioregularidade de cabeça – cauda (Figura 4-29 (a)). Enquanto, o PMMA possui três diferentes configurações: isotático (mesma ordem), sindiotático (ordem alternante) e atático (sem ordem) (Figura 4-29 (b)).

De acordo com as simulações, o PMMA só pode ter uma estrutura linear sindiotático devido a que todos os valores convergem para essa estrutura (Figura 4-39(c)).

A Figura 4-39 (d) mostra claramente as diferenças das densidades de carga transferidas entre os átomos de enxofre e oxigênio. Esta transferência de elétrons verificou-se através de análises de população Löwdin, as quais apresentaram um aumento das cargas parciais no átomo de enxofre depois da adição de PMMA.

Como resumo temos que as medidas de difração de raios X com ângulo rasante mostraram que a blenda rrP3HT:PMMA (70:30) apresentaram maior cristalinidade comparada com o rrP3HT em clorofórmio. Além disso, medidas de espectroscopia XPS e simulações *ab initio* mostraram que os átomos do enxofre do rrP3HT se ligam ao oxigênio do grupo carboxila do PMMA, permitindo assim um incremento do comprimento de conjugação, ordem e cristalinidade. Além disso, com os valores da massa molar de cada polímero foi encontrado que a blenda rrP3HT:PMMA (70:30), corresponde a ter uma razão de 1:1 de átomos de oxigênio e enxofre (Apêndice IV).

4.3. Dispositivo fotovoltaico baseado na blenda rrP3HT:PMMA 70:30

Com o objetivo de testar o desempenho da blenda rrP3HT:PMMA em um dispositivo orgânico, este material foi utilizado no desenvolvimento de uma célula fotovoltaica. Os dispositivos foram fabricados em estrutura vertical, com as camadas orgânicas dispostas entre dois eletrodos. O eletrodo que atua como anodo foi o ITO seguido de uma camada fina de polímero poli(3,4-etileno dioxitiofeno):poli(4-estireno sulfonado) (PEDOT:PSS). O PEDOT:PSS é tipicamente empregado com o propósito de diminuir a altura de barreira de energia entre a camada fotossensível e o ITO, facilitando a extração de buracos. As camadas fotossensíveis rrP3HT e rrP3HT:PMMA (70:30) foram depositadas por *spin coating*. A concentração dessas soluções e parâmetros de deposição como

velocidade e tempo de rotação foram mantidos iguais aos usados na seção 4.1. Sucessivamente, as camadas de fulereno (C₆₀) e 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) TPBI foram depositadas por evaporação térmica resistiva. Finalmente, foi depositado o eletrodo de alumínio (Al) que atua como catodo. A arquitetura dos dispositivos é apresentada a seguir:

1.ITO/PEDOT(30nm)/rrP3HT (200nm)/C₆₀ (50nm)/TPBI(30nm)/Al

2.ITO/PEDOT(30nm)/rrP3HT:PMMA(200nm)/C₆₀(50nm)/TPBI(30nm)/Al

As curvas *J-V* sob iluminação de 100 mW/cm² são apresentadas na Figura 4-40. O dispositivo composto pela camada ativa de rrP3HT:PMMA (70:30) apresentou um ganho maior de 70% quando comparado com o dispositivo baseado no rrP3HT puro. Este valor está de acordo com os maiores valores de mobilidade encontrados para esta blenda.

Contudo, os dispositivos 1 e 2 apresentaram valores baixos de eficiência de conversão IPCE, e para aprimorar estes valores foram fabricados novos dispositivos com as seguintes estruturas:

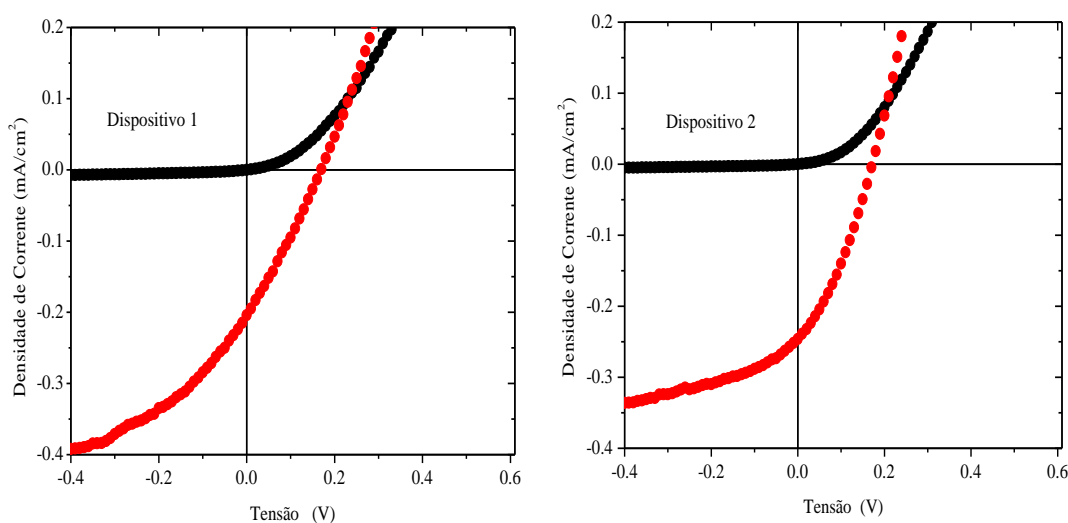


Figura 4-40 - Curvas características (*J-V*) sob iluminação AM 1.5 (100 mW/cm²) para os dispositivos (1) e (2).

3.ITO/PEDOT(40nm)/rrP3HT:PCBM(150nm) /Ca(30nm)/Al

4.ITO/PEDOT(40nm)/rrP3HT:PMMA(70:30):PCBM(150nm)/Ca(30nm)/Al

As curvas *J-V* sob iluminação de 100 mW/cm² são apresentadas na Figura 4-41. O dispositivo composto pela camada ativa de rrP3HT:PMMA (70:30)

apresentou uma eficiência de 0.6%, correspondente a 6 vezes maior quando comparado ao rrP3HT puro de 0.1%. Novamente, que no dispositivo 1 e 2, este valor está de acordo com os maiores valores de mobilidade encontrados para esta blenda.

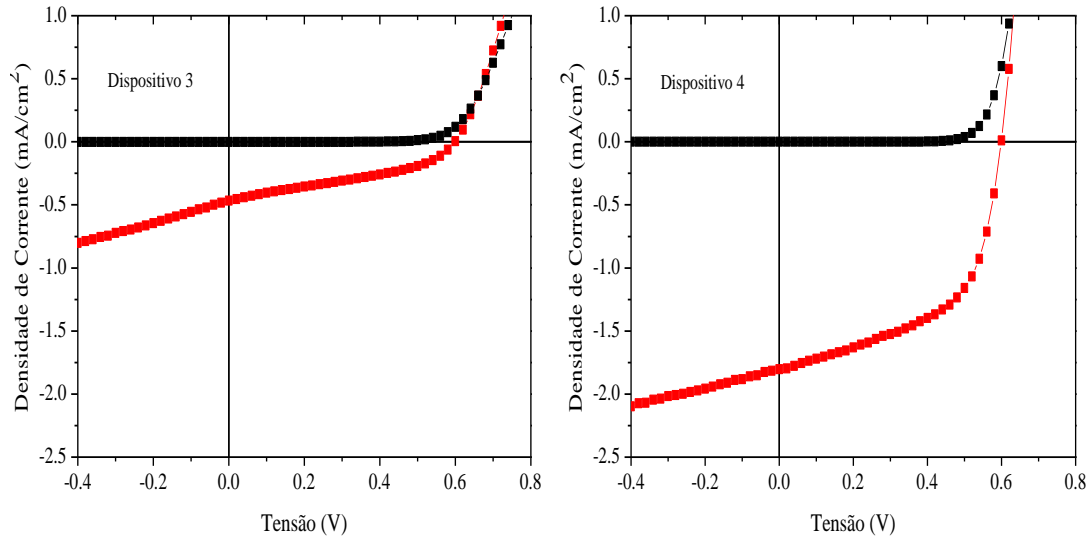


Figura 4-41 - Curvas características (J - V) sob iluminação de 100 mW/cm^2 para os dispositivos de (3) e (4).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: rrP3HTCoSe

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relacionados com os polímeros baseados de politiofeno dopado com poliselenofeno 0, 5 e 10%. Todos estes sistemas foram caracterizados através de medidas ópticas e elétricas, entre as quais temos: espectroscopia de absorção UV-Vis, medidas de corrente vs. tensão (JxV), extração de corrente por incremento linear da tensão (CELIV) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). No transcorrer das seções veremos como a mobilidade μ depende do gap de energia E_g .

5.1. Absorção UV-Vis

A partir da descoberta da alta condutividade do poliacetileno em 1977 (SHIRAKAWA, et al., 1977), novos materiais estão sendo criados com o objetivo de melhorar suas propriedades, por exemplo, a condutividade. Já foram sintetizados materiais baseados da polimerização de 5 membros aromáticos representados por politiofenos (1) e poliselenofenos (2) (Figura 5-1), obtidos a partir da polimerização química (BEZOARI, et al., 1981) ou por polimerização eletroquímica de selenofeno (SUGIMOTO, et al., 1985). Normalmente com condutividade para o politiofeno de (10 até 100Scm^{-1}) e poliselenofeno de (10^{-2} até 10^{-3}Scm^{-1}). Além disso, mantendo o controle das condições de sinterização por eletropolimerização foi lograda uma melhora nas propriedades elétricas do poliselenofeno, conseguindo valores similares ao tiofeno de $>1\text{Scm}^{-1}$ (PU, et al., 2005), (BOURAHILA, et al., 2001) e (SUGIMOTO, et al., 1985).

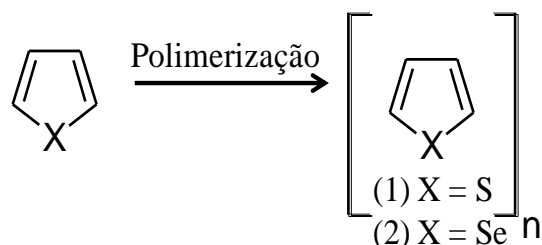


Figura 5-1 - Ilustração do (1) politiofeno e (2) poliselenofeno.

Nesta parte da tese, foram estudados novos polímeros sintetizados através de reações de metátese Grignard. Na seção 3.1.1 foram apresentadas as estruturas dos polímeros modificados quimicamente. No total foram sintetizados três polímeros:

rrP3HT puro, rrP3HT dopado com 5% e 10% de poliselenofeno. Estes últimos polímeros consistem da união de politiofeno e poliselenofeno ligados através do átomo de cobalto (Co).

Para as medidas de absorção UV-Vis foram depositados filmes finos de polímeros rrP3HT, rrP3HTCoSe 5 e 10% sobre substratos de vidro. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. A Figura 5-2 apresenta os espectros de absorção UV-Vis na região de 250nm até 800nm, dos diferentes polímeros conjugados modificados quimicamente. Para o caso do rrP3HT, se observam três picos característicos correspondentes às transições $\pi-\pi^*$ centradas em 520nm, e os picos vibracionais que estão em 550 e 600nm. Entretanto, para o caso do rrP3HT dopado com 5% de poliselenofeno, o espectro de absorção UV-Vis apresenta um deslocamento para o azul com respeito ao rrP3HT puro, e uma diminuição na intensidade dos picos vibracionais em torno de 550 e 600nm. Enquanto que para o rrP3HT dopado com 10% de poliselenofeno o espectro de absorção mostrou um deslocamento ainda maior para o azul com respeito ao rrP3HT puro e rrP3HT dopado 5%, e para os picos vibracionais existe uma supressão total deles.

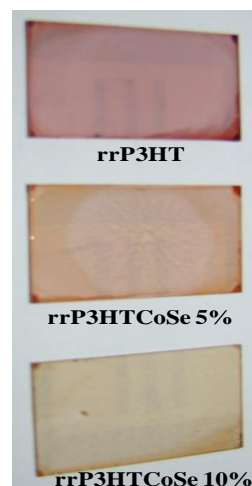
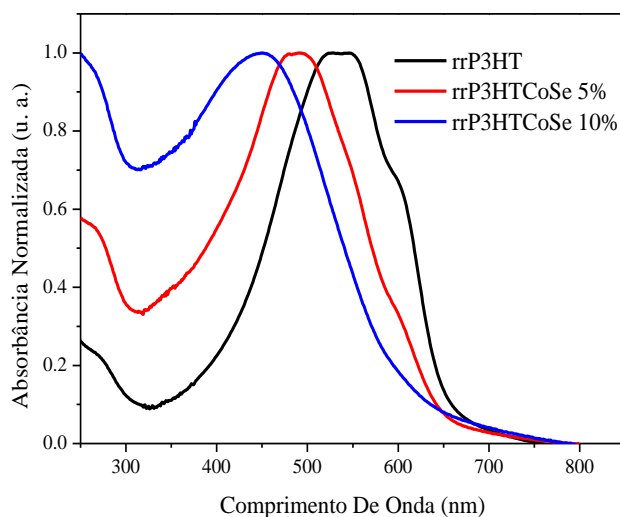


Figura 5-2- Espectros de absorção UV-Vis (esquerda) e fotos dos filmes (direita) dos polímeros conjugados rrP3HT, rrP3HTCoSe 5 e 10%.

A Figura 5-3 mostra como são calculados os valores de gap de energia E_g para os diferentes polímeros de rrP3HT com poliselenofeno. Para todos os polímeros, observam-se mudanças significativas no valor de E_g dependendo da dopagem com poliselenofeno. Todas as curvas apresentaram inclinações diferentes, o que pode indicar que as bandas de energia do HOMO e LUMO sofreram alterações, ou seja, os comprimentos de conjugação foram modificados pela porcentagem de dopagem (BROWN et al., 2003).

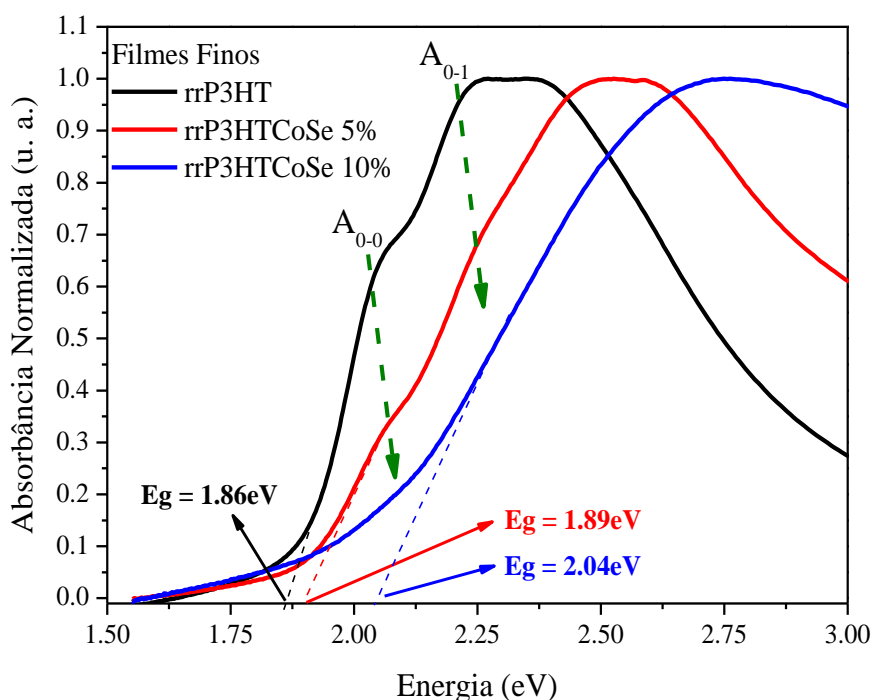


Figura 5-3 – Ajuste para o cálculo de E_g para os polímeros conjugados de poliselenofeno.

Da mesma forma que na seção 4.1.1, foi utilizado o modelo proposto por Spano (CLARK et al., 2007) para determinar os valores de acoplamento excitônico (W) dos polímeros baseados de poliselenofeno. Estes valores estão relacionados com o comprimento de conjugação e grau de desordem do filme. O acoplamento excitônico W pode ser calculado a partir da razão dos picos de transição A_{0-0} (2.07eV) e A_{0-1} (2.25eV) do espectro de absorção dos polímeros (Figura 5-3). W pode então ser estimado a partir da equação 4-1.

A Tabela 5-1 mostra de maneira resumida o comportamento de W e da razão A_{0-0}/A_{0-1} (%) dos polímeros rrP3HT, rrP3HT 5 e 10%. Como é possível observar,

os polímeros rrP3HT 5 e 10% apresentaram o menor valor do comprimento de conjugação e consequentemente um aumento no valor de W.

Tabela 5-1- Valores de W e razão de A_{0-0}/A_{0-1} (%)

Filmes Finos	W(meV)	A_{0-0}/A_{0-1} (%)
rrP3HT	34	67.8
rrP3HTCoSe 5%	44	49.2
rrP3HTCoSe 10%	58	22.3

Na Figura 5-4 apresentam-se os valores de W (meV) e A_{0-0}/A_{0-1} (%) em função da porcentagem de dopagem de poliselenofeno. Através de esta figura é possível afirmar que os polímeros rrP3HTCoSe 5 e 10% de poliselenofeno apresentaram uma diminuição do comprimento de conjugação e da ordem, produzindo uma diminuição da razão A_{0-0}/A_{0-1} e um aumento do acoplamento excitônico W (meV) (BROWN et al., 2003). Uma diminuição do comprimento da cadeia intramolecular e intermolecular afeta significativamente a mobilidade de portadores de carga, devido aos elétrons ou buracos não encontrarem sítios localizados para movimentar-se com facilidade.

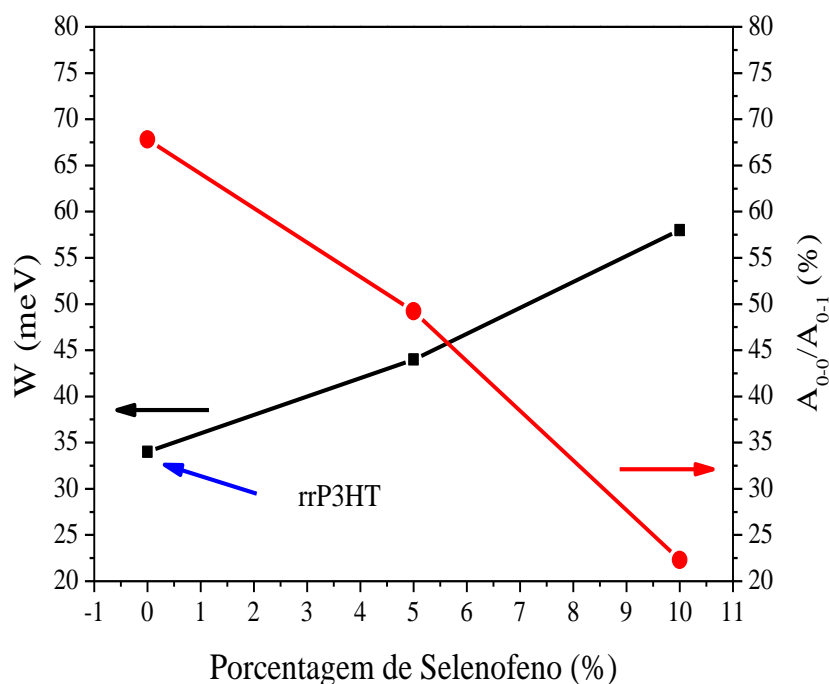


Figura 5-4 – Porcentagem de rrP3HT em função de W e razão A_{0-0}/A_{0-1} (%).

A Figura 5-5 mostra o comportamento de E_g em função da porcentagem de poliselenofeno, observa-se que, à medida que se aumenta a concentração de poliselenofeno também é aumentado o valor de E_g . Na seção 4.1.1 foi descrita a relação entre o comprimento de conjugação e E_g . Com base nesta seção conclui-se que o comprimento de conjugação diminui com o aumento do E_g . Quanto menor é o comprimento de conjugação, maior é a energia E_g , devido à menor proximidade dos níveis (CANESTRARO, 2010), (HARWOOD; CLARIDGE, 1997).

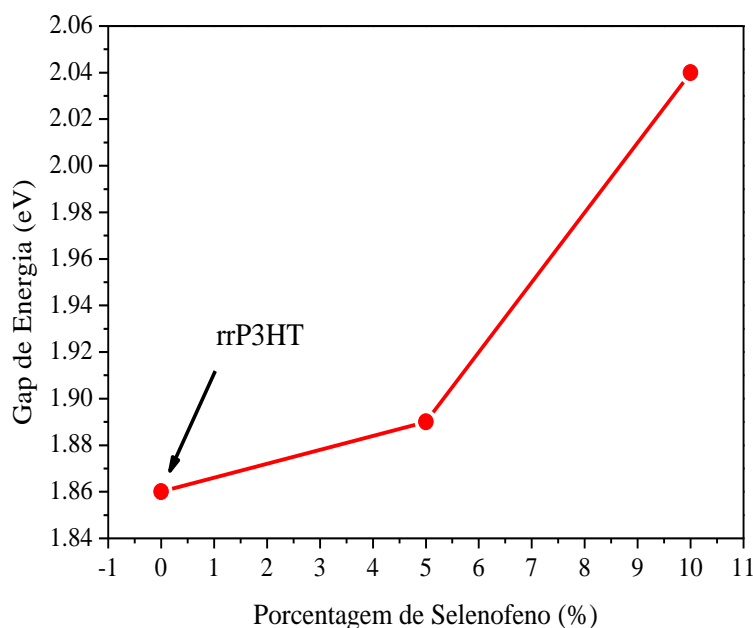


Figura 5-5 – Porcentagem de poliselenofeno em função de E_g (eV).

Em resumo, as medidas de absorção UV-Vis mostraram que os polímeros rrP3HT 5 e 10% de poliselenofeno possuem um menor comprimento de conjugação das cadeias e uma ordem menor. Além disso, os valores de W obtidos nos polímeros com poliselenofeno foram todos positivos, o que nos levou a concluir, com base no modelo de Spano, que os agregados são do tipo H. A análise dos valores de E_g em função da porcentagem de poliselenofeno indicou que o gap de energia aumenta na medida em que a porcentagem de poliselenofeno também aumenta.

5.2. Medidas elétricas

Medidas de mobilidade de portadores de carga nos polímeros com poliselenofeno foram realizadas utilizando as seguintes técnicas experimentais: curvas características J-V, transiente de corrente CELIV e Photo-CELIV e curvas de saída e transferência dos OFETs. A seguir serão descritos os resultados.

5.2.1. Medidas J-V

Para determinar a mobilidade de portadores de cargas positivas, foram realizadas medidas elétricas de densidade de corrente – tensão (J-V) para três dispositivos, com a seguinte estrutura:

1. ITO/rrP3HT/MoO₃/Al
2. ITO/rrP3HTCoSe 5%/MoO₃/Al
3. ITO/rrP3HTCoSe 10%/MoO₃/Al

As espessuras dos dispositivos foram aproximadamente às mesmas de 100nm com uma variação máxima de 20% do seu valor.

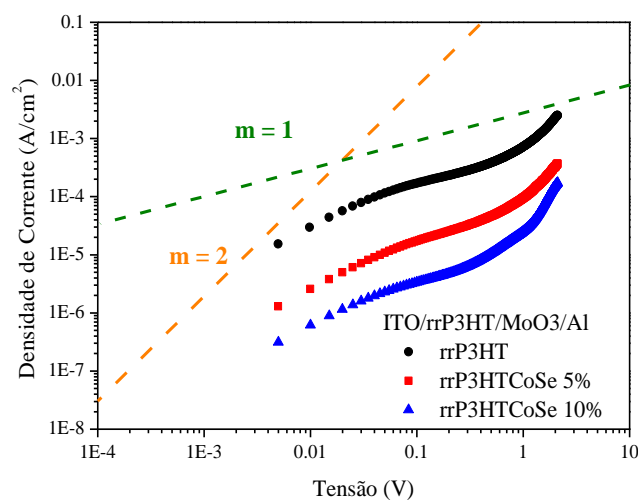


Figura 5-6 – Curvas características J-V dos dispositivos baseados de poliselenofeno.

Na Figura 5-6 são apresentadas as curvas características $\log(J)$ - $\log(V)$ para os dispositivos baseados de rrP3HT e rrP3HTCoSe 5 e 10%. As densidades de corrente medidas nos dispositivos estavam no intervalo de $0 - 1 \times 10^{-3} A/cm^2$ para tensões aplicadas de $0 - 3V$. Os três dispositivos apresentaram os regimes de

transporte ôhmico para $m = 1$ e corrente limitada por carga espacial (SCLC) para $m = 2$.

Por apresentar o regime SCLC, foi possível determinar as mobilidades de portadores de carga para os três polímeros. O procedimento realizado foi descrito a seção 4.2.1. Na tabela 5-2, são colocados os valores de densidade de corrente, tensão, espessura e mobilidade dos dispositivos.

Tabela 5-2 – característica elétrica dos dispositivos

Dispositivos	J (mA/cm ²)	Tensão (V)	Espessura (cm)	μ (cm ² /Vs)
rrP3HT	7.22e-4	1.0	1x10 ⁻⁵	2.40x10 ⁻⁶
rrP3HTCoSe 5%	9.50e-5	1.0	1x10 ⁻⁵	3.18x10 ⁻⁷
rrP3HTCoSe 10%	2.49e-5	1.0	1x10 ⁻⁵	8.33x10 ⁻⁸

O dispositivo rrP3HT apresentou maior mobilidade de 2.40x10⁻⁶cm²/Vs, o que corresponde a um aumento de 7 e 29 vezes o valor com respeito ao rrP3HTCoSe 5 e 10%, respectivamente.

5.2.2. Medidas CELIV e photo-CELIV

Foram realizadas medidas CELIV e photo-CELIV nos dispositivos com a seguinte estrutura: ITO/rrP3HT, rrP3HTCoSe 5% e 10%/Al. Todas as soluções foram preparadas utilizando o tolueno como solvente e os filmes finos foram tratados termicamente a 90°C por 5 minutos.

A Figura 5-7 (a) mostra as curvas de CELIV em função da tensão V_{pp} da rampa que variou de 1.2 a 4.2V, com um tempo de rampa constante de 30 μ s e tensão de offset -1.2V. À medida que o valor da tensão V_{pp} aumenta, observa-se que o pico máximo de extração também aumenta, além de deslocar-se para valores menores do tempo $t_{m\acute{a}x}$. Este é um comportamento normal, devido ao aumento do campo elétrico no dispositivo que aumenta a mobilidade.

Medidas CELIV foram realizadas em polímeros rrP3HTCoSe 5 e 10%, mas não apresentaram extração de corrente e fazendo-se necessária a utilização de uma variante da técnica CELIV, denominada photo-CELIV. A Figura 5-7 (b) apresenta as medidas photo-CELIV para o dispositivo baseado em rrP3HTCoSe 10% em função da tensão V_{pp} da rampa, que variou de 1.0 a 4.0V, com um tempo de rampa constante de 30 μ s e tensão de offset -0.7V. O laser utilizado para gerar os foto-portadores foi um Nd:YAG duplicado, com comprimento de onda de emissão em 532nm e o *delay* foi ajustado em 20 μ s. As medidas de photo-CELIV para o rrP3HTCoSe 5% não são apresentadas já que tem o mesmo comportamento do rrP3HTCoSe10%.

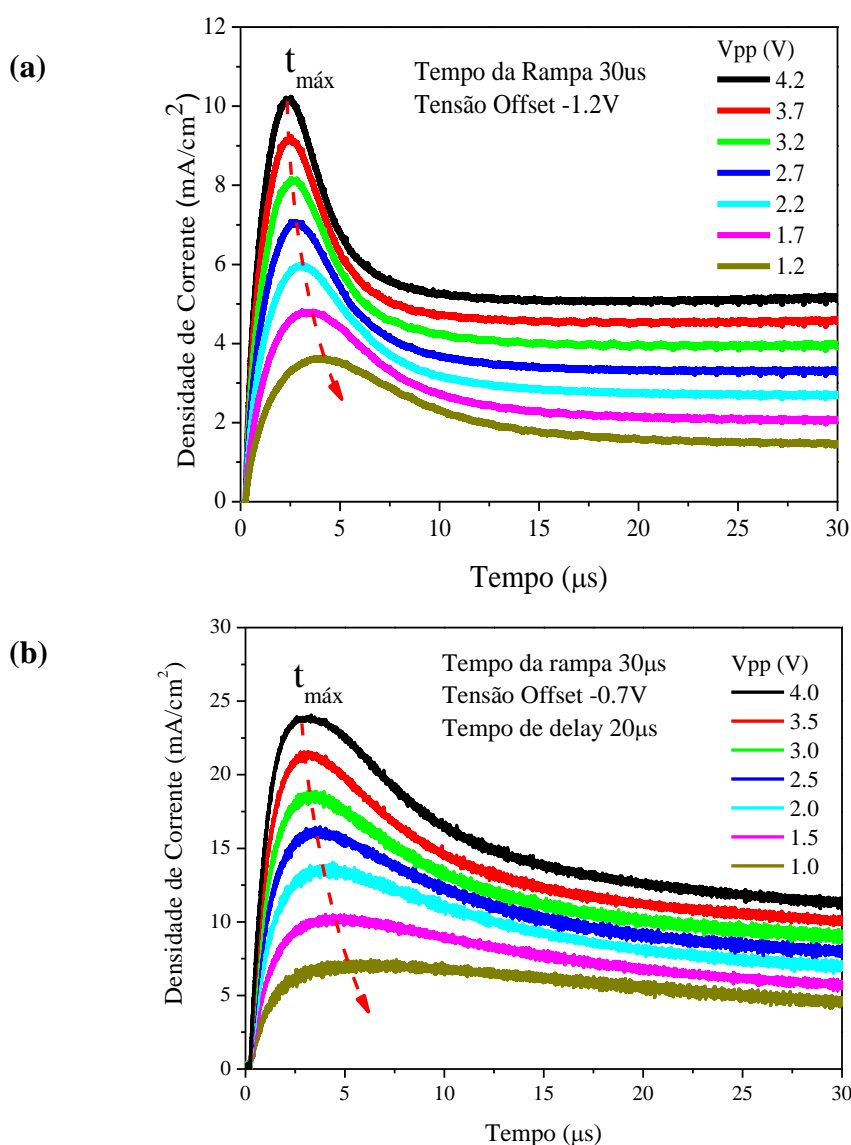


Figura 5-7 - Curvas (a) CELIV para o rrP3HT e (b) photo-CELIV para o P3HTCoSe 10% com diferentes valores de tensão V_{pp} .

Na Figura 5-7 (a) e (b) observa-se que à medida que aumentamos a tensão Vpp o pico máximo de extração aumenta e desloca-se para menores valores de tempo máximo $t_{m\acute{a}x}$. Segundo o modelo de *Drude* (REZENDE, 2004) a mobilidade é diretamente proporcional ao campo aplicado, este comportamento já foi reportado na literatura (MOZER et al., 2005). Através das curvas de Figura 5-7 (a) e (b) foi possível determinar os valores de $t_{m\acute{a}x}$ para diferentes valores de tensão Vpp. Desta forma, graficou-se $t_{m\acute{a}x}$ vs $(1/A^{1/2})$, onde A é a inclinação da rampa de tensão. Com o gráfico descrito foi possível determinar a mobilidade de carga.

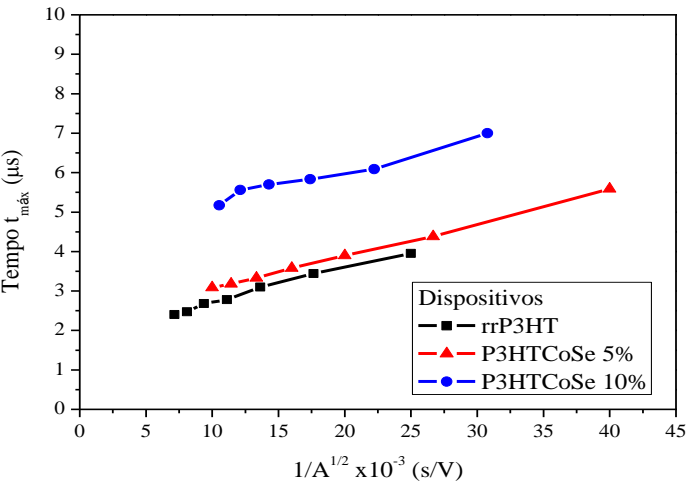


Figura 5-8 – Tempo máximo de extração $t_{m\acute{a}x}$ em função $1/A^{1/2}$.

O dispositivo rrP3HT apresentou menores valores de tempo máximo de extração $t_{m\acute{a}x}$, o que indica maior valor de mobilidade de $2.80 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o que corresponde a aumentar 2 e 5 vezes o valor com respeito ao rrP3HTCoSe 5 e 10%, respectivamente. Na Tabela 5-3 são resumidos todos os parâmetros com tensão Vpp, valor de offset e mobilidade dos dispositivos.

Tabela 5-3 – Valores de mobilidade dos polímeros baseados de poliselenofeno a partir da técnica CELIV e photo-CELIV.

Dispositivos	Tensão Vpp (V)	Offset (V)	μ (cm^2/Vs)
rrP3HT	0 - 4.2	-1.2	$2.82 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
P3HTCoSe 5%	0 - 4.0	-1.0	$1.23 \pm 0.1 \times 10^{-5}$
P3HTCoSe 10%	0 - 4.0	-1.0	$8.55 \pm 0.1 \times 10^{-6}$

5.2.3. Medidas dos OFETs

Na seção anterior o polímero rrP3HT e rrP3HT 5 e 10% foram utilizados para fabricar diodos orgânicos para estudar a mobilidade μ nestes sistemas. Os resultados mostraram que o rrP3HT possui uma mobilidade μ maior quando comparada com os filmes de rrP3HTCoSe 5 e 10%. Nesta seção continuaremos a investigação destes materiais que serão usados como camadas ativas na fabricação de dispositivos OFETs. A medida da mobilidade e do ganho serão dois dos parâmetros a serem estudados em função da porcentagem de poliselenofeno. Na seção 4.2.3 foram explicadas todas as características para a fabricação destes OFETs. A estrutura escolhida foi tipo *Top-Gate Bottom-contact* (Figura 3-14 b). Os polímeros foram depositados por *spin coating* e dissolvidos em tolueno, com concentração de 10mg/mL.

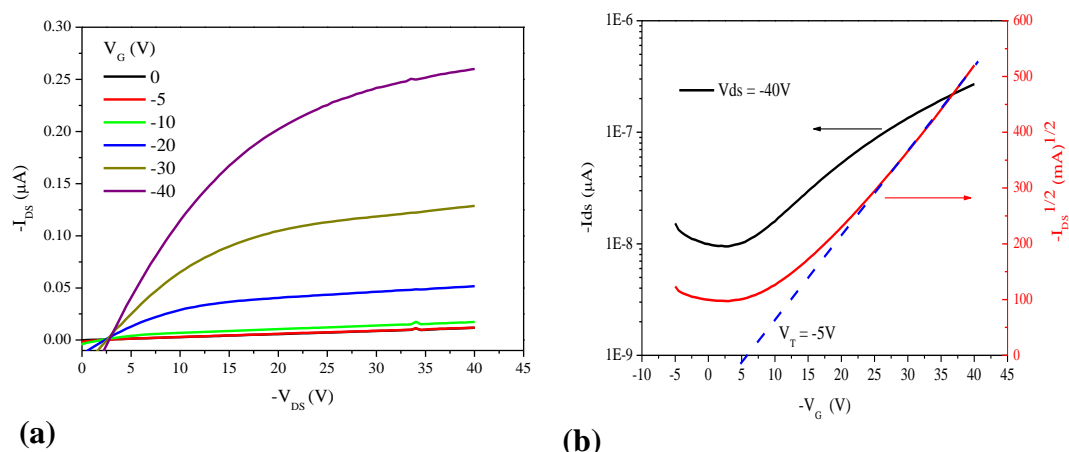


Figura 5-9 – curvas características (a) saída e (b) transferência de OFET baseado de rrP3HT puro.

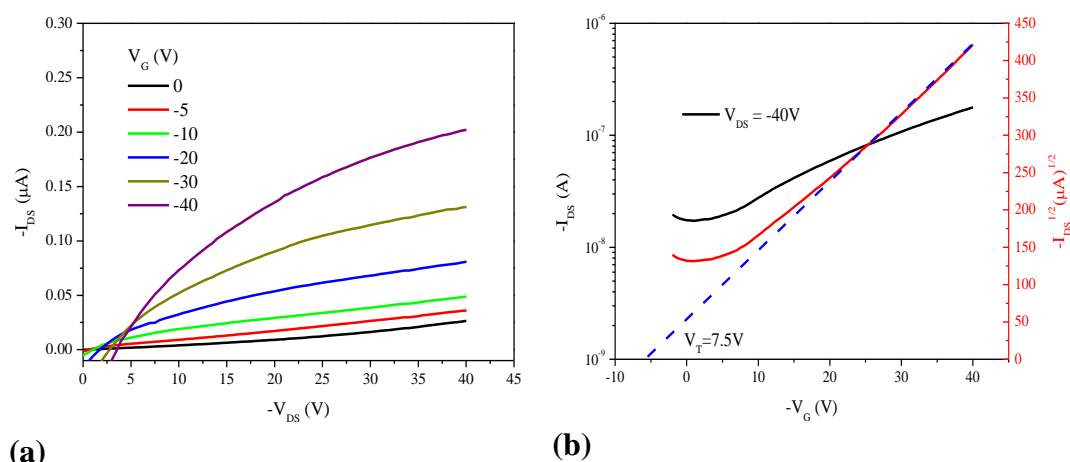


Figura 5-10 – curvas características (a) saída e (b) transferência de OFET baseado de rrP3HTCoSe 10%.

A Figura 5-9 e a Figura 5-10 exibem-se as curvas de saída e transferência para dispositivos OFETs fabricados com 40nm de rrP3HT e rrP3HTCoSe 10% e ~600nm de PMMA utilizado como dielétrico de porta (G). Ao lado esquerdo das figuras apresentam-se as curvas de saída com tensão de $V_G = 0$ a -40V. Do lado direito das figuras mostra-se as curvas de transferência com tensão de $V_{DS} = -40V$. O caso das curvas de saída e transferência do OFET de rrP3HTCoSe 5% não são apresentados, já que tem o mesmo comportamento do rrP3HTCoSe 10%.

A partir destes dados, podemos concluir que os dispositivos baseados de rrP3HT e rrP3HTCoSe 5 e 10% só transportam buracos, já que para tensões positivas na porta (V_G) não há corrente no canal $I_{DS} = 0$ e, para o caso de tensões negativas aplicadas na porta (V_G), cargas positivas são criadas na interface isolante-semicondutor criando uma corrente $I_{DS} \neq 0$. Utilizando as figuras anteriores, foi possível determinar os valores de mobilidade e do ganho para cada polímero. Novamente, o polímero que apresentou maior mobilidade foi o rrP3HT, na Tabela 5-4 são resumidos os valores de tensão V_{DS} , corrente I_{DS} , tensão limiar V_T , razão I_{on}/I_{off} e mobilidade μ para cada polímero.

Tabela 5-4 – Valores da mobilidade dos OFETs baseados de novos polímeros

Dispositivo	$V_{DS}(V)$	$I_{DS}(\mu A)$	$V_T(V)$	I_{on}/I_{off}	$\mu_{linear} (cm^2/Vs)$
rrP3HT	-5	0.040	-5.0	28.4	$2.9 \pm 0.1 \times 10^{-4}$
rrP3HTCoSe 5%	-5	0.027	3.0	18.5	$2.2 \pm 0.1 \times 10^{-4}$
rrP3HTCoSe 10%	-5	0.021	7.5	10.0	$1.1 \pm 0.1 \times 10^{-4}$

Usando os espectros de absorção UV-Vis e com ajuda do modelo de Spano, determinou-se os valores de acoplamento excitônico no rrP3HTCoSe 5 e 10%, encontrando-se que estes possuem maiores valores de acoplamento excitônico, o que significa menores comprimentos de conjugação. Ao determinar os valores de mobilidade através dos três métodos J-V, CELIV ou photo-CELIV e OFETs, encontrou-se que quanto maior é o comprimento de conjugação e ordem maior é a mobilidade.

6. CONCLUSÕES

Esta tese teve como principal objetivo o estudo da mobilidade de portadores de carga em filmes finos utilizando diferentes métodos experimentais. Acreditamos que o desenvolvimento deste trabalho possa ter valor dentro do cenário nacional e internacional de pesquisa em Eletrônica Orgânica, pelo fato de estar explorando métodos para modificar física e quimicamente o poli(hexiltiofeno) (rrP3HT) para aprimorar suas propriedades de mobilidade de portadores de carga, de forma a ser mais competitivo com respeito aos materiais inorgânicos.

No primeiro estudo desta tese foram obtidas informações importantes sobre a dependência que a mobilidade de portadores de carga tem com porcentagem de material isolante. A partir de medidas ópticas e morfológicas foram obtidas informações a respeito do papel dos valores de acoplamento excitônico W , semilarguras da distribuição gaussiana dos estados σ e rugosidade no processo de condução de cargas no polímero rrP3HT e nas blendas rrP3HT:PMMA. Ficou demonstrado experimentalmente que, diminuindo-se os valores de W e de σ , tanto o comprimento de conjugação, quanto a ordem e a cristalinidade são aprimoradas nas blendas. Este estudo mostrou pela primeira vez que tais valores representam uma característica importante no estudo da mobilidade de portadores de carga.

No segundo estudo foi observada experimentalmente a dependência da mobilidade de portadores de carga em função da quantidade de dopagem de poliselenofeno. Foi possível, por meio de medidas de mobilidade nos polímeros poli(3-hexiltiofeno) com poliselenofeno dopado 5 e 10%, observar de forma clara e contundente que o transporte de carga nos dispositivos orgânicos sofre uma influência com o gap de energia e o comprimento de conjugação.

A seguir um resumo dos principais resultados encontrados nesta tese.

Em primeiro lugar, o rrP3HT foi misturado com um polímero isolante PMMA. Inicialmente, foi realizado um estudo utilizando diferentes pesos moleculares de PMMA na mistura. Foi escolhido um valor para o PMMA de 300DaK, nominalmente 3 vezes maior que o valor do rrP3HT e, além disso,

oferecia um tempo maior na hora da deposição, assegurando que o filme fino final não apresentaria duas fase. As blendas rrP3HT:PMMA continham as seguintes concentrações: 100:0, 70:30, 50:50 e 30:70 V/V com diferentes solventes (clorobenzeno, tolueno e clorofórmio). Em segundo lugar, estudou-se a modificação química do rrP3HT através da criação de dois novos polímeros conjugados: rrP3HTCoSe 5 e 10%. Todos eles foram caracterizados à temperatura ambiente por técnicas ópticas, como absorção UV-Vis, FL e FTIR.

As medidas de absorção UV-Vis realizadas nos filmes finos de polímero e de blendas, com diferentes concentrações e solventes, apresentaram picos característicos correspondentes às transições $\pi-\pi^*$ centrada em 520nm e vibracionais que estão em 550 e 600nm. Para as blendas, os picos em torno de 550 e 600nm foram mais intensos e pronunciados com relação ao rrP3HT puro, o que nos levou a usar o modelo de Spano. Este foi usado para determinar os valores de acoplamento excitônico que relaciona o comprimento de conjugação das cadeias do polímero, encontrando que as blendas possuem menores valores de acoplamento excitônico, o que significa um maior comprimento de conjugação, ordem e cristalinidade.

Também, foram realizadas medidas de FL neste polímero e blendas. Estes apresentaram dois picos de emissão, centrados em 660 e 720nm. O primeiro pico correspondeu à transição eletrônica pura $\pi-\pi^*$ e o segundo a vibração do anel. No entanto, nas blendas encontrou-se que o pico correspondente à transição eletrônica pura se deslocava para comprimentos de onda menores e também uma supressão em intensidade do pico em 720nm. Através dos espectros de FL, determinou-se que as blendas apresentaram novos canais de condução e que a supressão foi devida a presença de oxigênio do PMMA. Novamente, com a utilização do modelo de Spano, foram encontrados os valores da semilargura de distribuição gaussiana (σ) dos sítios energeticamente desordenados nos filmes, as blendas possuíram os menores valores da dita distribuição, indicando que estes sítios de distribuição encontram-se muito próximo.

Para realizar as medidas de mobilidade de portadores de carga, os sistemas experimentais (J-V, CELIV ou Photo-CELIV e OFETs) foram montados com sucesso no laboratório de optoeletrônica molecular LOEM, logo, as medidas de

mobilidade foram testadas, conferidas e calibradas utilizando diversos polímeros conjugados comerciais, corroborando assim, os nossos resultados com os reportados na literatura.

Através das técnicas J-V e CELIV foram determinados os valores de mobilidade dos polímeros e blendas com diferentes solventes e concentrações, encontrando-se, para o caso do clorofórmio valores altos de mobilidade, quando comparados com os solventes clorobenzeno e tolueno. Existe uma influência causada pelo ponto de ebulição do solvente, quanto maior este for, mais estável será a organização do filme fazendo com que as cadeias fiquem orientadas de forma perpendicular ao substrato e permitindo um melhor transporte de carga intracadeia (baixos valores de mobilidade). Enquanto que, para baixos pontos de ebulição (como é o caso do clorofórmio) as cadeias poliméricas não tem tempo suficiente para se arrumar, ficando orientadas de maneira paralela ao substrato aprimorando o transporte de carga intercadeia (altos valores de mobilidade).

Os dispositivos baseados nas blendas rrP3HT:PMMA (70:30) com diferentes solventes exibiram a maior mobilidade (1.00 até $5.55 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$), esta melhora é explicada através da melhora de propriedades, como: comprimento de conjugação, ordem e cristalinidade. Para essa concentração em específico (70:30) a rugosidade é comparada com o rrP3HT puro.

Realizou-se uma análise da mobilidade através da técnica CELIV em função do campo elétrico, utilizando também o modelo de Bäessler. Foi encontrada uma diminuição da semilargura da distribuição gaussiana nas blendas rrP3HT:PMMA (70:30) em clorobenzeno, tolueno e clorofórmio com relação ao rrP3HT. Isso permitiu que a distribuição dos sítios localizados se encontrassem próximos uns de outros, facilitando o transporte de carga. Outra característica observada nos polímeros e blendas, foi que, à medida que o campo elétrico aumentava, a mobilidade de portadores de carga diminuía, e esta dependência negativa (entre o campo elétrico e a mobilidade) deve-se à grande desordem posicional equivalente a uma grande flutuação do acoplamento eletrônico entre os sítios de transporte de carga.

Foram fabricados OFETs de rrP3HT e rrP3HT:PMMA (70:30) em clorobenzeno e clorofórmio. As curvas características do transistor de rrP3HT em clorobenzeno apresentaram os melhores valores de mobilidade devido principalmente ao ordenamento da cadeia que permite que os buracos se movimentem mais facilmente através do transporte intermolecular. A blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio apresentou os maiores valores de mobilidade para os métodos J-V e CELIV por possuir uma geometria diferente, mas gerou os piores valores de mobilidade para os dispositivos OFETs.

Foram realizadas medidas de difração de raios X com ângulo rasante no rrP3HT e rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio. A blenda apresentou maior cristalinidade comparada com o rrP3HT em clorofórmio. Além disso, medidas de espectroscopia XPS e simulações *ab initio* mostraram que o átomo do enxofre do rrP3HT se liga ao oxigênio do grupo carboxila do PMMA, permitindo assim um incremento do comprimento de conjugação e cristalinidade.

Dispositivos OPVs tricamadas foram fabricados para avaliar o desempenho da blenda (70:30) em clorofórmio. Estes dispositivos baseados na blenda apresentaram valores de eficiência 6 vezes maior com relação aos dispositivos baseados em rrP3HT puro, estando relacionada a eficiência com o incremento da mobilidade de portadores de carga.

Em segundo lugar, para os polímeros modificados quimicamente, foram realizadas medidas de absorção UV-Vis nos filmes finos de rrP3HT puro e rrP3HTCoSe 5 e 10%. Para os filmes finos de rrP3HT, observou-se os picos característicos correspondentes às transições $\pi-\pi^*$ centrada em 550nm e vibracionais, que estão em 520 e 600nm, no caso do polímero rrP3HTCoSe 5% observou-se os mesmos picos que o rrP3HT, mas o pico centrado em 600nm diminuiu de intensidade e deslocou-se para energias maiores. Enquanto que, para o polímero rrP3HTCoSe 10%, os picos de absorção foram suprimidos e deslocados para energia ainda maiores. Usando os espectros de absorção UV-Vis e com ajuda do modelo de Spano, determinou-se os valores de acoplamento excitônico no rrP3HTCoSe 5 e 10%, encontrando-se que estes possuem maiores valores de acoplamento excitônico, o que significa menores comprimento de conjugação

Finalmente, foram realizadas medidas de mobilidade nos polímeros modificados quimicamente utilizando os três métodos J-V, CELIV e OFETs. Com as três técnicas os valores de mobilidade foram diminuídos para os polímeros rrP3HTCoSe 5 e 10% com relação ao rrP3HT puro. Além disso, foi encontrada uma relação entre o E_g , o comprimento de conjugação e mobilidade de portadores de carga.

Perspectivas

- I) Fabricar dispositivos emissores de luz com diferentes camadas orgânicas de blendas rrP3HT:PMMA, visando aumentar a eficiência dos OLEDs.
- II) Investigar o uso de diferentes eletrodos nos dispositivos, visando aumentar a injeção de elétrons nas camadas orgânicas.
- III) Estudos das propriedades ópticas e elétricas de novas blendas de polímero conjugado/isolante, usando novos polímeros conjugados como F8T2, F8BT, MEHPPV e também novos polímeros isolantes como o formvar e poliacetileno.
- IV) Medir a mobilidade dos portadores de carga nos materiais através do experimento de tempo de voo e CELIV com o objetivo de comparar os resultados obtidos a partir das curvas $I \times V$.

No decorrer do doutorado, foram apresentados trabalhos desta pesquisa em:

I Workshop INEO 2014. Study of charge carrier mobility in conjugated polymers using OFET devices and CELIV technique. Atibainha.

II XI Encontro da SBPMAT 2014. Investigation of charge carrier mobility in conjugated polymers using CELIV technique and OFET devices. João Pessoa, PB.

III XI Encontro da SBPMAT 2014. Electroluminescence and magnetoresistance tuning effect in rare-earth quinolate complexes based devices. João Pessoa, PB.

IV 17th International Conference on Solid Films and Surfaces 2014. Electroluminescence and magnetoresistance tuning effect in rare-earth quinolate complexes based devices., Rio de Janeiro, RJ.

V European-Materials Research Society 2014 Spring Meeting. Investigation of organic magnetoresistance effect dependence on spin-orbit coupling using different rare-earth based organic molecules. Lille, France.

VI Encontro da SBPMAT 2015. Investigation of the mobility of new thiophene and selenophene co-polymers used in organic field effect transistors. Rio de Janeiro, RJ.

VII Encontro da SBPMAT 2015. Study of dielectric layers for the development of Organic Field Effect Transistors based on conjugated polymers. Rio de Janeiro, RJ.

VIII XI Encontro da SBPMAT 2015. Influence of intramolecular spin-orbit coupling on organic magnetoresistance effect. Rio de Janeiro, RJ.

Trabalho Publicados

- 1) H. Camargo, T.B. Paolini, E. Niyama, H.F. Brito and M. Cremona, New rare-earth quinolate complexes for organic light-emitting devices, **Thin Solid Films**, V.528, p. 36-41, 2013.
- 2) R. S. Carvalho, D. G. Costa, H. C. Ávila, T. B. Paolini, H. F. Brito, Rodrigo B. Capaz, M. Cremona. Investigation of organic magnetoresistance dependence on spin-orbit coupling using 8-hydroxyquinolate rare-earth based complexes. **Applied Physics Letters** v.108, p. 203303, 2016.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIST. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.**

Disponível em:

<http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2004/20041118/20041118.html>.

Acesso em: 29 maio. 2016.

ALLIED M. **World Organic Electronics Market - Opportunities and Forecasts, 2013 - 2020.** Disponível em:

<<https://www.alliedmarketresearch.com/printed-organic-and-flexible-electronics-market>>. Acesso em: 29 maio. 2016.

AMORIM, C. A. et al. Determination of carrier mobility in MEH-PPV thin-films by stationary and transient current techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 3, p. 484–491, 2012.

ANTONIADIS, H.; ABKOWITZ, M. A.; HSIEH, B. R. Carrier deep-trapping mobility-lifetime products in poly(p-phenylene vinylene). **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 16, p. 2030–2032, 1994.

ARKHIPOV, V. I. et al. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 2, p. 848, 1998.

B. MOVAGHAR, M. GRÜNEWALD, B RIES, H. B. AND D. W. Diffusion and relaxation of energy in disordered organic and inorganic materials. **Physical Review B**, v. 33, n. 8, p. 5545–5554, 1986.

BAEK, W.-H. et al. Composition-dependent phase separation of P3HT:PCBM composites for high performance organic solar cells. **Organic Electronics**, v. 11, n. 5, p. 933–937, 2010.

BANERJI, N. et al. Ultrafast Relaxation of the Poly (3-hexylthiophene) Emission Spectrum. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 9726–9739, 2011.

BATTAGLIA, C.; CUEVAS, A.; DE WOLF, S. High-efficiency crystalline silicon solar cells: status and perspectives. **Energy Environ. Sci.**, v. 9, n. 5, p. 1552–1576, 2016.

BLOM, P. W. M.; VISSENBERG, M. C. J. M. Charge transport in poly (p-phenylene vinylene) light-emitting diodes. **Materials Science and Engineering**,

v. 27, n. March, p. 53–94, 2000.

BREDAS, J.; STREET, G. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 1305, n. 4, p. 309–315, 1985.

BRINKMANN, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 17, p. 1218–1233, 2011.

BROWN, P. et al. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). **Physical Review B**, v. 67, n. 6, p. 1–16, 2003.

BURROWS, P. E. et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light emitting devices. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7991–8006, 1996.

CALIL, V. L. E. **Desenvolvimento e caracterização de substratos compósitos flexíveis para aplicação em dispositivos orgânicos**. PUC-Rio, 2014.

CAMPBELL, A J.; BRADLEY, D. D. C.; LIDZEY, D. G. Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 1997, p. 6326–6342, 1997.

CANESTRARO, C. D. **Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. Universidade Federal do Paraná, 2010.

CHANG, M. et al. Photoinduced Anisotropic Assembly of Conjugated Polymers in Insulating Polymer Blends. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 25, p. 14095–14103, 2015.

CHANG, J. F. et al. Molecular-weight dependence of interchain polaron delocalization and exciton bandwidth in high-mobility conjugated polymers. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 74, n. 11, p. 1–12, 2006.

CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.

CHIRVASE, D. et al. Temperature dependent characteristics of poly(3 hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 6, p. 3376–3383, 2003.

CHOI, D.; CHANG, M.; REICHMANIS, E. Controlled assembly of poly(3-hexylthiophene): Managing the disorder to order transition on the nano- through meso-scales. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 6, p. 920–927, 2015.

CHUA, L. et al. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. **Nature**, v. 434, n. 7030, p. 194–9, 2005.

CLARK, J. et al. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 20, p. 1–4, 2007.

COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. **Chem. Rev.**, v. 107, p. 926–952, 2007.

COUTINHO, D. J. **Estudos sobre fotogeração , efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas**. Universidade de São Paulo, 2015.

CRAWFORD, G. P. Flexible Flat Panel Display Technology. In: **Flexible Flat Panel Displays**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005. p. 1–9.

FÁTIMA JULIANA. **Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. Universidad Federal do Paraná, 2014.

FISCHER, F. S. U. et al. Directed crystallization of poly(3-hexylthiophene) in micrometre channels under confinement and in electric fields. **Nanoscale**, v. 4, n. 6, p. 2138–44, 2012.

FRANK C. SPANO AND CARLOS SILVA. H- and J-Aggregate Behavior in polymeric Semiconductors. **Annual reviews physical chemistry**, v. 65, p. 477–500, 2014.

GARDETTE, J.; MANCEAU, M. The mechanism of photo- and thermooxidation of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 898–907, 2009.

GBUREK, B.; WAGNER, V. Influence of the semiconductor thickness on the charge carrier mobility in P3HT organic field-effect transistors in top-gate architecture on flexible substrates. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 11, n. 5, p. 814–819, 2010.

GENEVIČIUS, K. et al. Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients. **Thin Solid Films**, v. 403-404, p. 415–418, 2002.

GENEVIČIUS, K. et al. Separation of fast and slow transport in regiorandom poly(3-hexylthiophene). **Synthetic Metals**, v. 137, n. 1-3, p. 1407–1408, 2003.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics. Condensed matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

GILL, W. D. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole. **Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 12, p. 5033–5040, 1972.

GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 47). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 24, n. 1, p. 3–11, jan. 2016.

GUHA, S.; KNOTTS, G.; UKAH, N. B. Enhanced performance of all organic field-effect transistors and capacitors through choice of solvent. v. 3, n. c, p. 45–48, 2014.

GUO, T. F. et al. Effects of film treatment on the performance of poly(3-hexylthiophene)/soluble fullerene-based organic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 10, p. 3138–3142, 2008.

HARTENSTEIN, B.; BÄSSLER, H. Transport energy for hopping in a gaussian density-of-states distribution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 190, p. 112–116, 1995.

HARWOOD, L. M.; CLARIDGE, T. D. W. **Introduction to Organic Spectroscopy**. Primeira ed. Reino Unido: Oxford University, 1997.

HELiatek. Heliatek sets new Organic Photovoltaic world record efficiency of 13.2%. n. February, p. 2–3, 2016.

HELMUT SITTER, CLAUDIA DRAXL, M. R. **Small Organic Molecules on Surfaces**. 173. ed. New York: Springer, 2013. v. 173.

IM, C. et al. Hole transport in polyphenylenevinylene-ether under bulk photoexcitation and sensitized injection. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 9, p. 3802–3807, 2000.

JANNAT, A.; RAHMAN, M. F.; HOSSAIN, M. S. A Review Study of Organic Photovoltaic Cell. v. 4, n. 1, p. 1–6, 2013.

JANSSEN, R. A. J.; NELSON, J. Factors Limiting Device Efficiency in Organic Photovoltaics. **Advanced Materials**, v. 25, n. 13, p. 1847–1858, 4 abr. 2013.

JUSKA, G. et al. Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon. **Physical review letters**, v. 84, n. 21, p. 4946–9, 2000.

KAŽUKAUSKAS, V. et al. Negative Mobility Dependence on Electric Field in Poly (3-alkylthiophene) s. **Materials Science**, v. 12, n. 3, p. 3–7, 2006.

KAŽUKAUSKAS, V. et al. Carrier traps as transport states in bulk-heterojunction P3HT:PCBM structures for solar photovoltaics. **Lithuanian Journal of Physics**, v. 49, n. 3, p. 305–310, 2009.

KEPLER, R. G. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals. **Physical Review**, v. 119, n. 4, p. 1226–1229, 1960.

KIM, H. et al. Effect of Thermal Annealing on the Performance of P3HT/PCBM Polymer Photovoltaic Cells. **Management**, v. 48, n. 3, p. 441–445, 2006.

KING, R. R. et al. 40% efficient metamorphic GaInPGaInAsGe multijunction solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 18, p. 98–100, 2007.

KLINE, R. J. et al. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. **Advanced Materials**, v. 15, n. 18, p. 1519–1522, 2003.

KOKIL, A.; YANG, K.; KUMAR, J. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 50, n. 15, p. 1130–1144, 2012.

LEE, J. U. et al. Synthesis of C60-end capped P3HT and its application for high performance of P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 16, p. 3287, 2010.

LEE, W.; PARK, Y. Organic Semiconductor/Insulator Polymer Blends for High-Performance Organic Transistors. **Polymers**, v. 6, n. 4, p. 1057–1073, 2014.

LÉVESQUE, I. et al. Organic tunable electroluminescent diodes from

polyfluorene derivatives. **Synthetic Metals**, v. 122, n. 1, p. 79–81, 2001.

LOGOTHETIDIS, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 152, n. 1-3, p. 96–104, 2008.

MARCUS, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 5, p. 966, 1956.

MILLER, A.; ABRAHAM, E. Impurity conduction at low concentrations. **Physical Review**, v. 120, n. 3, p. 745–755, 1960.

MEYER, H. et al. Trap distribution for charge carriers in poly (paraphenylene vinylene)(PPV) and its substituted derivative DPOP-PPV. **Physical Review B**, v. 52, n. 4, p. 2587–2598, 1995.

MERLO, J. A.; FRISBIE, C. D. Field effect transport and trapping in regioregular polythiophene nanofibers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19169–19179, 2004.

MOZER, A. J. **Charge Transport and Recombination in Bulk Heterojunction Plastic Solar Cells**. JOHANNES KEPLER UNIVERSITÄT LINZ, 2004.

MOZER, A. J. et al. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 11, p. 1–3, 2005.

MOZER, A. J. et al. Charge carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) probed by transient conductivity techniques: A comparative study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 71, n. 3, p. 1–9, 2005a.

MOZER, A. J. et al. Time-dependent mobility and recombination of the photoinduced charge carriers in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 3, p. 035217–1 – 035217–10, 2005b.

NEWMAN, C. R. et al. Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 4436–4451, 2004.

NOH, J. et al. High-resolution STM and XPS studies of thiophene self-assembled monolayers on Au(111). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 29, p. 7139–7141, 2002.

NORIEGA, R. et al. A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. **Nature materials**, v. 12, n. 11, p. 1038–44, 2013.

NORRMAN, K. et al. Degradation Patterns in Water and Oxygen of an Inverted Polymer Solar Cell. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 17, p. 16883–16892, 2010.

OHRING M. **Materials Science of Thin Films**. Segunda ed. New Jersey: CRC Press, 2002.

OSSILA. <http://www.ossila.com/products/ofet-source-drain-mask-low-density>.

PARK, B.; HUH, Y. H.; KIM, M. Surfactant additives for improved photovoltaic effect of polymer solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 1–27, 2010.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. n. 3, p. 3865–3868, 1996.

POZO, G. DEL et al. Células solares orgánicas basadas en P3HT / PCBM Organic solar cells based on P3HT / PCBM. **Óptica Pura y Aplicada**, v. 92, p. 79–86, 2012.

QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras**. PUC-Rio, 2007.

REZENDE, S. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

ROEHLING, J. D.; ARSLAN, I.; MOULÉ, A. J. Controlling microstructure in poly(3-hexylthiophene) nanofibers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2498, 2012.

ROTH, S.; CARROLL, D. Conducting Polymers: Solitons and Polarons. In: **One-Dimensional Metals**. 2. ed. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

KGaA, 2005. p. 85–112.

SAI, N. et al. First principles study of photo-oxidation degradation mechanisms in P3HT for organic. **phys chem chem phys**, v. 16, p. 8092–8099, 2014.

SAITO, M. et al. Highly Efficient and Stable Solar Cells Based on Thiazolothiazole and Naphthobisthiadiazole Copolymers. **Scientific reports**, v. 5, n. August, p. 14202, 2015.

SANDÉN, S. et al. Influence of equilibrium charge reservoir formation on photo generated charge transport in TiO₂/organic devices. **Organic Electronics**, v. 15, n. 12, p. 3506–3513, dez. 2014.

SEKINE, C. et al. Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 15, n. 3, p. 034203, 2014.

SENANAYAK, S. P. et al. Room-temperature bandlike transport and Hall effect in a high-mobility ambipolar polymer. **Physical Review B**, v. 91, n. 11, p. 115302, 5 mar. 2015.

SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 12, p. 1929–1940, 2013.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and device characterization**. Third Edit ed. Canada: Wiley~Interscience, 2006. v. 44

SHINAR, J. **Organic Light-Emitting Devices**. I. Ames ed. New York, NY: Springer New York, 2004.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 16, p. 578–580, 1977.

SO, F. **ORGANIC ELECTRONIC Materials, Processing, Devices and Applications**. 1. ed. New York: CRC Press, 2009.

SPANO, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 23, p. 23470–1 – 23470–15, 2005.

STEIM, R.; KOGLER, F. R.; BRABEC, C. J. Interface materials for organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 13, p. 2499–2512, 2010.

SUZUKI, Y.; HASHIMOTO, K.; TAJIMA, K. A Novel Synthetic Route to Regioregular Poly (p- phenylenevinylene) s by Horner Reaction and Their Regioregularity Characterization. **Macromolecules**, v. 40, p. 6521–6528, 2007.

TIWARI, S.; GREENHAM, N. C. Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors. **Optical and Quantum Electronics**, v. 41, n. 2, p. 69–89, 2009.

TREMEL, K.; LUDWIGS, S. **P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. v. 265.

VANLAEKE, P. et al. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2150–2158, 2006.

WANG, E. et al. High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 3, 2008.

WANG, G. et al. Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 6137–6141, 2003.

WU, J. et al. An ultraviolet responsive hybrid solar cell based on titania/poly(3-hexylthiophene). **Scientific reports**, v. 3, p. 1283, 2013.

ZEN, A. et al. Effect of molecular weight and annealing of poly(3-hexylthiophene)s on the performance of organic field-effect transistors. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 8, p. 757–764, 2004.

ZHANG, L.; NAKANOTANI, H.; ADACHI, C. Capacitance-voltage characteristics of a 4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl based organic light-emitting diode: Implications for characteristic times and their distribution. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 9, p. 093301, 2013.

7. Apêndice I

Incerteza associada à técnica CELIV

A tabela mostra os valores experimentais utilizados e adquiridos a partir da técnica CELIV para um dispositivo do tipo ITO/P3HT/Al, no qual, de acordo com a expressão 1, resultou em uma mobilidade de $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{d^2}{A t_{max}^2} = \frac{2}{3} \frac{d^2 t_{rampa}}{V t_{max}^2}$$

Tabela 7.1 - Valores experimentais relacionados à medida pela técnica CELIV

Espessura (d)	64.0 nm
Tensão aplicada à rampa (V_{pp})	2.2 V
Duração da rampa de tensão (t_{rampa})	40.0 μs
Momento de máxima extração dos portadores (t_{max})	1.76 μs

Os valores indicados na Tabela 7.1, em conjunto com as resoluções dos equipamentos utilizados nos experimentos de CELIV, poderão nos indicar uma estimativa de incerteza associada às medidas realizadas nesta técnica de caracterização. De acordo com a metodologia descrita pelo "Guia para a Expressão de Incerteza de Medição - GUM" [1], a incerteza combinada σ_μ é a raiz quadrada da variância associada a uma medição σ_μ^2 , a qual pode ser descrita por:

$$\sigma_\mu^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_i} \right)^2 u^2 x_i$$

$$\sigma_\mu^2 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial d} \right)^2 u^2 d + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)^2 u^2 V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial t_{rampa}} \right)^2 u^2 t_{rampa} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial t_{max}} \right)^2 u^2 t_{max}$$

$$\sigma_{\mu}^2 = \left(\frac{4}{3} \frac{dt_{rampa}}{V t_{max}^2} \right)^2 u^2 d + \left(-\frac{2}{3} \frac{d^2 t_{rampa}}{V^2 t_{max}^2} \right)^2 u^2 V + \left(\frac{2}{3} \frac{d^2}{V t_{max}^2} \right)^2 u^2 t_{rampa} \left(-\frac{4}{3} \frac{d^2 t_{rampa}}{V t_{max}^3} \right)^2 u^2 t_{max}$$

Neste caso, o primeiro termo refere-se à incerteza associada à medição da espessura da camada orgânica através de técnica perfilométrica; o segundo termo refere-se à precisão da aplicação da tensão ao dispositivo através do gerador de tensão; o terceiro termo está associado ao atraso temporal do incremento da rampa de tensão através do gerador de tensão e finalmente o último refere-se ao atraso de leitura temporal por parte do osciloscópio.

Nestas considerações, estima-se uma incerteza associada à medição da mobilidade dos portadores de carga é de $\sigma_{\mu} \approx 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Assim sendo, as variações observadas nos resultados apresentados anteriormente estão compatíveis com a incerteza estimada em nossas medições.

[1] Evaluation of measurement data: Guide to the expression of uncertainty in measurement – GUM 2008. 2008. ISBN: 978-85-86920-13-4.

Apêndice II

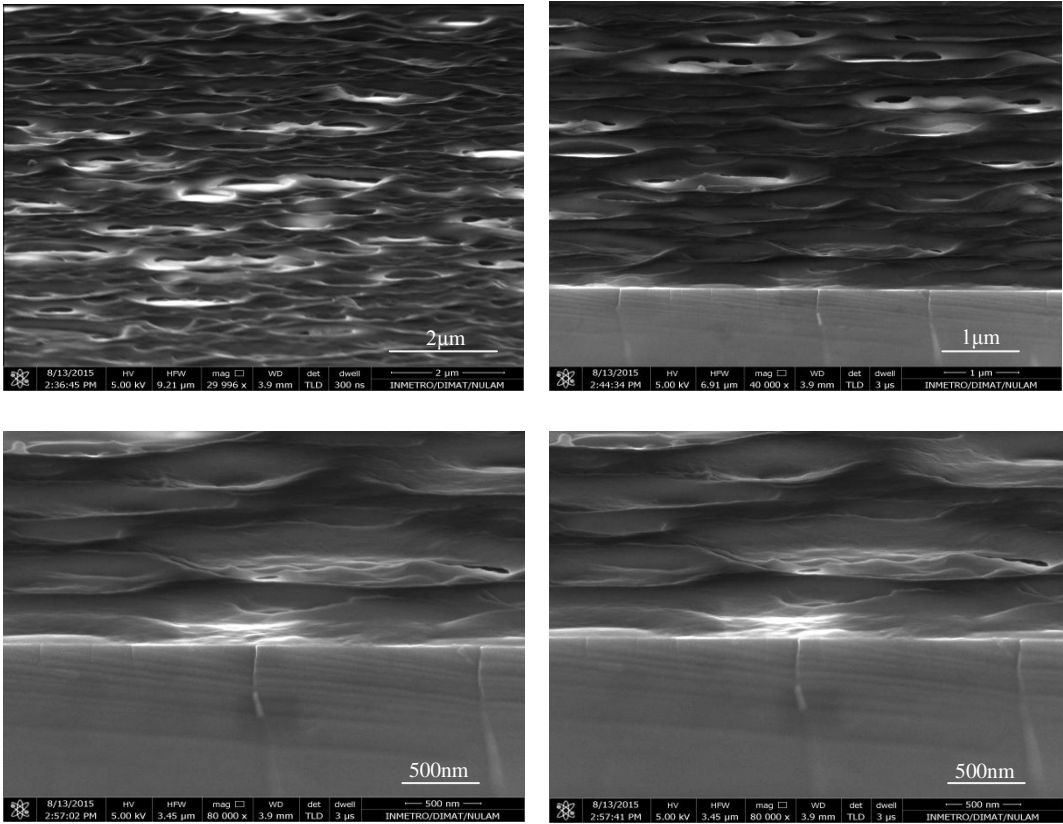


Figura 7.1 – Imagens de MEV transversal dos filmes finos das blendas.

Apêndice III

Análise da morfologia dos filmes de rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA

Com o objetivo de analisar a topografia dos filmes finos, imagens de AFM de MEV e microscopia óptica foram realizadas no polímero conjugado rrP3HT e das blendas rrP3HT:PMMA (70:30, 50:50 e 30:70). Estas foram dissolvidas em clorobenzeno, tolueno e clorofórmio e depositadas por *spin coating* sobre substratos silício nas mesmas condições. A figura 7.2 mostra a topografia das imagens de AFM do filme de rrP3HT com diferentes solventes, é possível observar as diferentes morfologias dos filmes e como estas dependem do solvente utilizado. Com relação às imagens de AFM, de MEV e microscopia óptica para as blendas rrP3HT:PMMA observam-se as diferentes microestruturas e agregados formada pela adição de PMMA no polímero conjugado rrP3HT. As imagens de AFM do rrP3HT e da blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorobenzeno, mostram as diferenças de morfologia do filme fino. Na blenda observa-se que são criadas microestruturas causadas pela presença de PMMA. Já a blenda rrP3HT:PMMA (70:30) em clorofórmio apresenta agregados circulares em sua estrutura, isto provavelmente favorece a criação de caminhos de condução formados pelo polímero isolante PMMA, o que torna possível que cargas positivas realizem seus percursos com maior facilidade aumentando assim mobilidade μ . O dispositivo com a blenda rrP3HT:PMMA (30:70) em clorofórmio mostra a criação de microestruturas bem definidas dos polímeros.

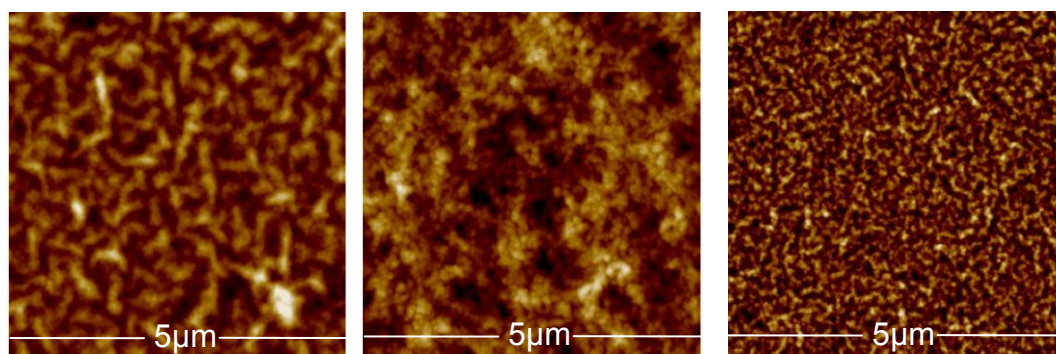


Figura 7.2 – Imagens de AFM dos filmes finos de rrP3HT em clorobenzeno (esquerda), tolueno (centro) e clorofórmio (direita).

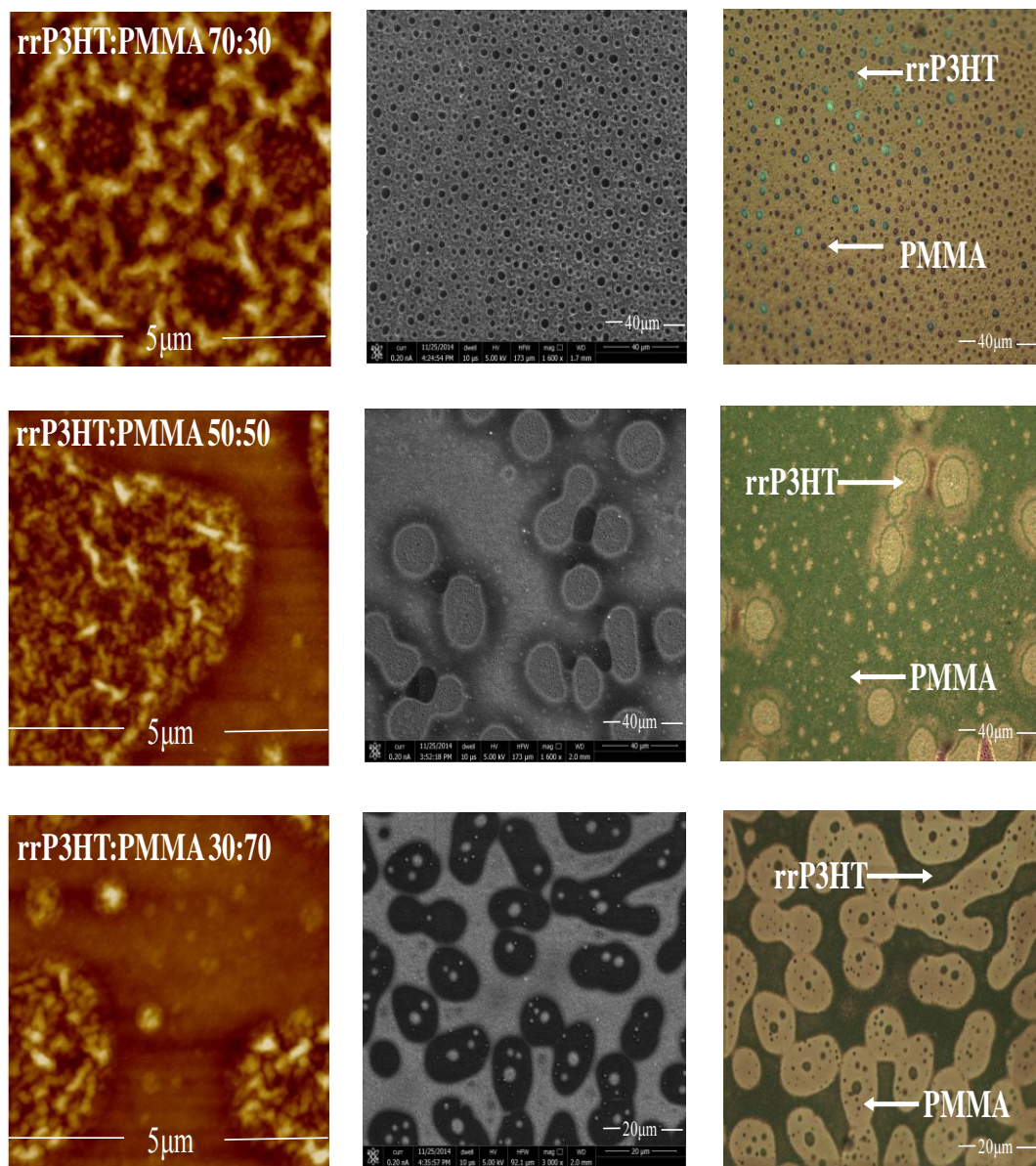


Figura 7.3 - Imagem de AFM (esquerda), MEV (centro) e microscopia óptica (direita) dos filmes finos das blendas rrP3HT:PMMA em clorobenzeno.

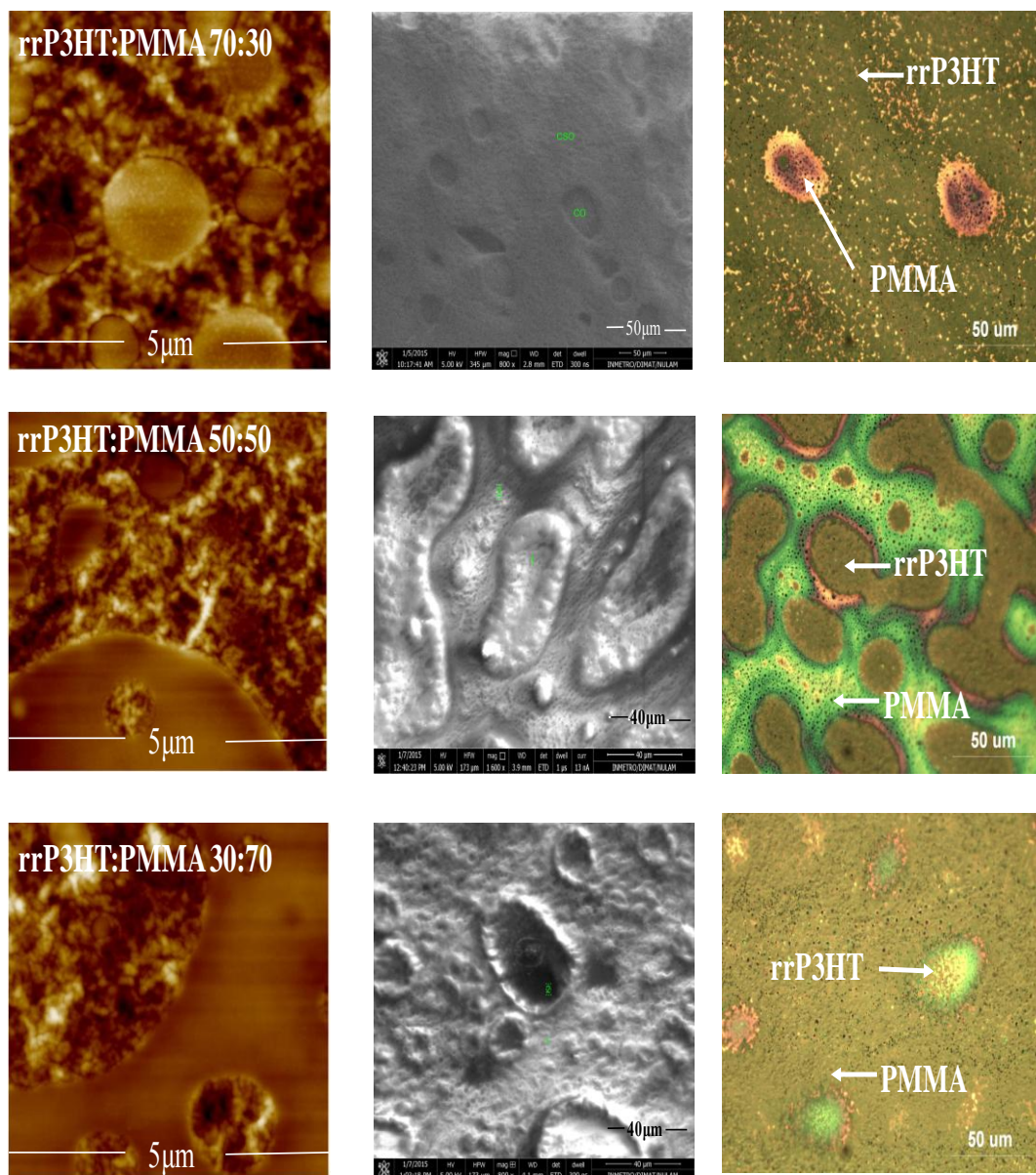


Figura 7.4 - Imagens de AFM (esquerda), MEV (centro) e microscópio óptico (direita) dos filmes finos das blendas rrP3HT:PMMA em tolueno.

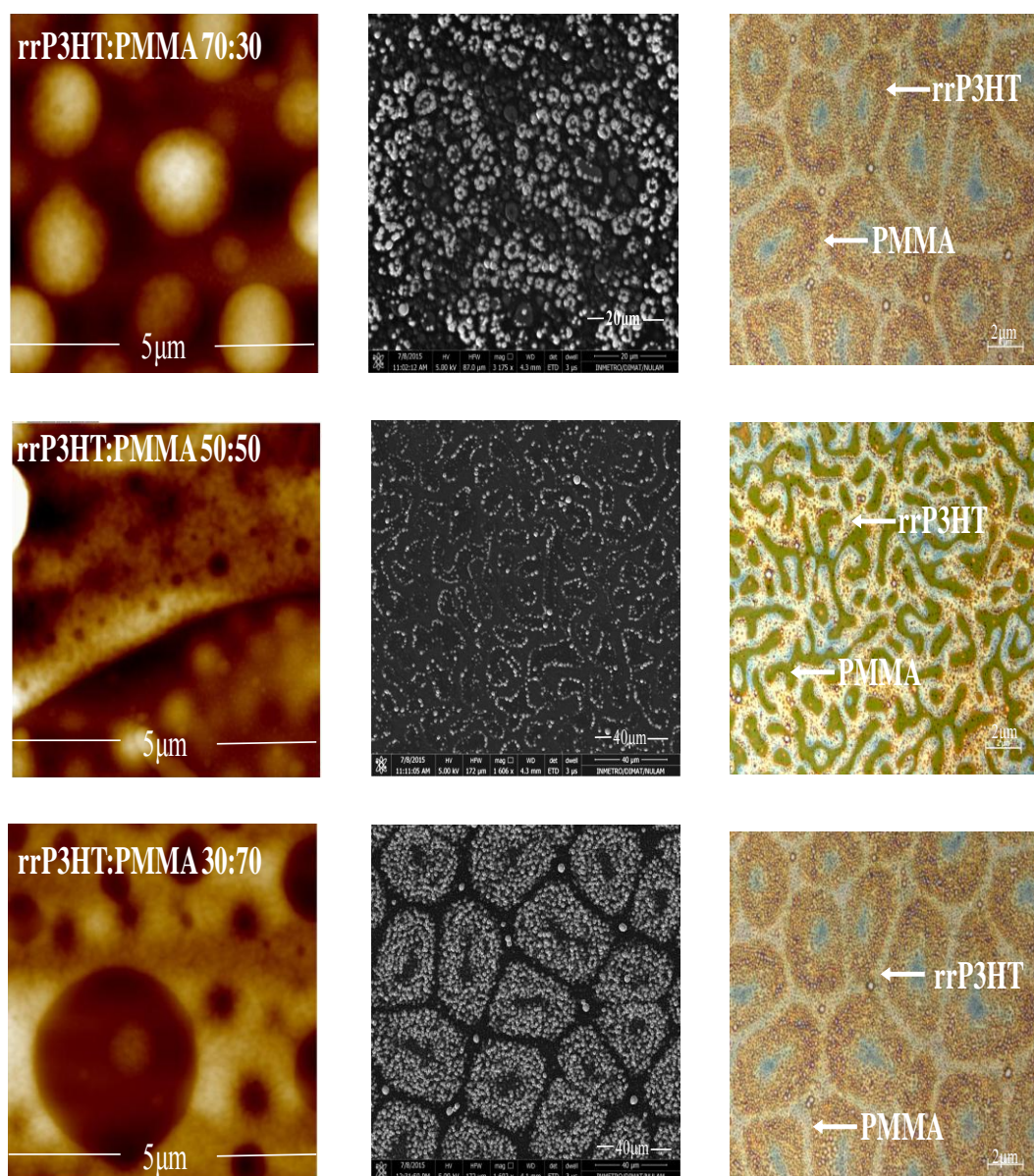


Figura 7.5 - Imagens de AFM (esquerda) e MEV (centro) e microscópio óptico (direita) dos filmes finos de rrP3HT e blends rrP3HT:PMMA em clorofórmio.

Apêndice IV

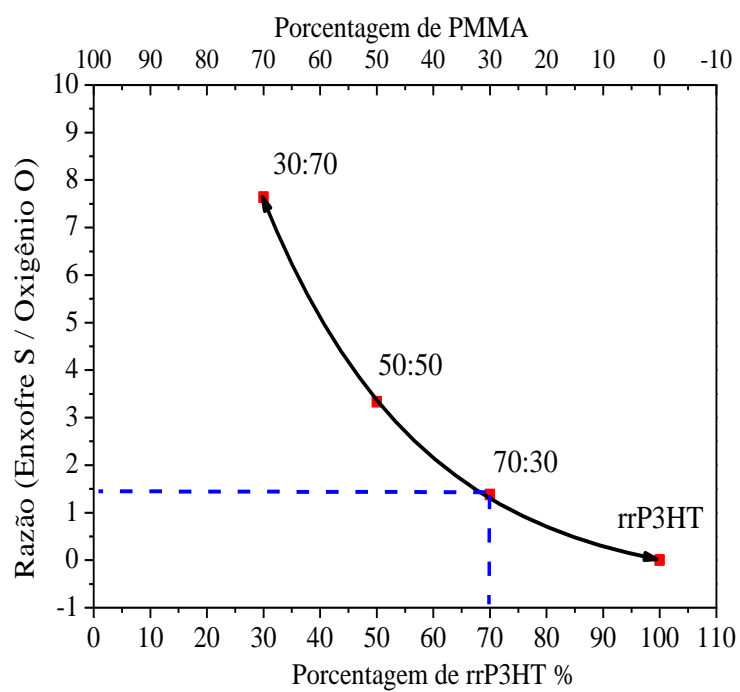


Figura 7.6 – Razão enxofre S/ Oxigênio O em função da porcentagem de rrP3HT %.