

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

LUIZA BATISTA CAPUZZO

Efeitos de interface em transistores orgânicos

São Carlos  
2024

LUIZA BATISTA CAPUZZO

Efeitos de interface em transistores orgânicos

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda – Universidade de São Paulo.

São Carlos  
2024

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

## RESUMO

Transistores por efeito de campo orgânicos (OFETs) são dispositivos de extrema pertinência visto a importância dos transistores para toda a eletrônica. Eles possuem como vantagens a utilização de um semicondutor orgânico, permitindo que o processo de fabricação seja fácil e de baixo custo, além de terem um papel relevante na eletrônica flexível. Os transistores por efeito de campo são compostos por três terminais: dreno, fonte e porta, com os dois primeiros separados do último por um dielétrico, de forma que, ao aplicar uma tensão na porta, cargas são acumuladas na interface dielétrico-semicondutor. Assim, se for aplicada também uma tensão entre dreno e fonte, surge uma corrente entre eles, que pode ser modulada pela tensão na porta. A interface dielétrico-semicondutor é extremamente importante nesse processo, já que sua composição química influencia a estrutura do semicondutor orgânico na interface, e, portanto, a mobilidade dos portadores de carga. Tendo isso em mente, este trabalho apresenta uma introdução ao funcionamento e fabricação de OFETs, e investiga efeitos de interface em dispositivos a base do polímero semicondutor P3AT, através da funcionalização do dielétrico com monocamadas automontadas e relacionando-as à performance dos OFETs. As monocamadas automontadas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional não linear, e seus efeitos nos OFETs foram determinados pelas alterações nas suas características elétricas. Mostrou-se com isso que é possível aumentar a performance de OFETs de mais de 100 vezes através de modificações interfaciais nos dispositivos. Isto abre espaço para um desenho racional da química interfacial e dos semicondutores orgânicos para otimizar as características elétricas de OFETs.

Palavras-chave: Transistores orgânicos por efeito de campo, monocamadas automontadas, espectroscopia vibracional de interfaces

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família, em particular a minha mãe, Patrícia, e o meu pai, Luciano, e também a todos os meus amigos pelo apoio ao longo desses anos. Agradeço também ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross pela oportunidade de desenvolver o trabalho, em especial ao doutorando Marcos da Silva Sousa pela colaboração teórica e experimental e ao professor doutor Paulo Barbeitas Miranda pela orientação. Por fim, agradeço às agências de fomento CNPq (2023-1703, 442239/2017-3, 315772/2020-4), Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) e (FAPESP 2014/50869-6) pelo apoio financeiro.

## 1 INTRODUÇÃO

Transistores orgânicos por efeito de campo (OFETs, do inglês, *Organic Field-Effect Transistors*) são peças fundamentais da eletrônica orgânica e têm aplicações na eletrônica flexível (1) e no armazenamento de informações (2). Além disso, são de fácil processamento, baixo custo de fabricação (3) e passíveis de fabricar por solução (4)

Por outro lado, os OFETs ainda não oferecem altas velocidades de chaveamento, portanto é muito importante investigar seu funcionamento e estudar diferentes plataformas de transistores para melhorar sua performance. Uma das maneiras mais eficazes de fazer isso é funcionalizar a interface dielétrico-semicondutor, já que é ela que dita o funcionamento do dispositivo. A química da interface é fortemente responsável pela mobilidade de portadores carga (4,5,6) de forma que, modificando-a, é possível melhorar o desempenho do OFET.

Nesse sentido, torna-se interessante a utilização de monocamadas automontadas (SAMs, do inglês *Self-Assembled Monolayers*), que são camadas de moléculas que se organizam naturalmente em interfaces. As moléculas que formam as SAMs possuem um grupo funcional que se liga a um substrato, expondo outra parte capaz de mudar a química da superfície em que se encontra, inclusive, a interface dielétrico-semicondutor já citada. Estudos comprovam que a utilização de SAMs em transistores orgânicos pode aprimorar significativamente o seu desempenho (2,4,5)

Uma maneira poderosa de caracterizar as monocamadas é utilizando a espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências, (SFG, do inglês *Sum-Frequency Generation*), um processo óptico não linear. A espectroscopia SFG é amplamente utilizada para o estudo de interfaces (7), e é capaz de inferir informações sobre a configuração de cadeias longas de hidrocarbonetos.

Dessa forma, o objetivo do projeto era desenvolver um processo de fabricação de OFETs que operem em baixas tensões ( $< 10$  V) e sejam adequados para a funcionalização com SAMs, de maneira que fosse possível correlacionar o desempenho dos dispositivos com a conformação molecular das monocamadas na interface dielétrico/semicondutor. O resultado pode abrir portas para um estudo mais aprofundado da interação entre o polímero semicondutor e as SAMs, com impacto no desenvolvimento de novos materiais para funcionalização de OFETs.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 TRANSISTORES ORGÂNICOS

Transistores por efeito de campo possuem três terminais: dreno (ou *drain*), fonte (ou *source*) e porta (ou *gate*), de forma que esta última está separada dos outros terminais por um dielétrico, conforme ilustra a Figura 1(a). Ao aplicar uma tensão  $V_G$  na porta em relação aos eletrodos dreno e fonte, forma-se um campo elétrico que induz cargas no semicondutor, sendo possível então controlar a quantidade de portadores de carga nele. Isso permite a passagem de corrente entre dreno e fonte, desde que haja diferença de potencial entre eles. Tipicamente, considera-se que a tensão  $V_S$  na fonte é nula, e as tensões  $V_G$  na porta e  $V_D$  no dreno são negativas em um semicondutor tipo p (em que buracos se movimentam). Os parâmetros  $L$  e  $W$  são o comprimento e a largura do canal, respectivamente.

A utilização de um material orgânico como semicondutor é o que faz desse tipo de transistor um OFET. O comportamento semicondutor de compostos orgânicos provém das ligações C-C e C=C a ternadas, uma vez que elas resultam em orbitais conjugados do tipo  $\pi$ . Em moléculas longas, como polímeros, isso permite que os elétrons fiquem deslocalizados, de forma que o *gap* entre a banda de valência e de condução seja pequeno (1,8).

O comportamento elétrico dos transistores é caracterizado pelas curvas de saída (Fig. 1(b)) e de transferência (Fig. 1(c)). A primeira é uma medida da corrente entre dreno e fonte ( $I_D$ ) como função da variação da tensão  $V_D$ , feita para diferentes tensões  $V_G$  aplicadas no *gate*. Já a segunda é uma medida da corrente  $I_D$  como função da variação  $V_G$  para diferentes tensões  $V_D$ . Assim, são geradas famílias de curvas de saída e de transferência que revelam se o transistor está funcionando como o esperado.

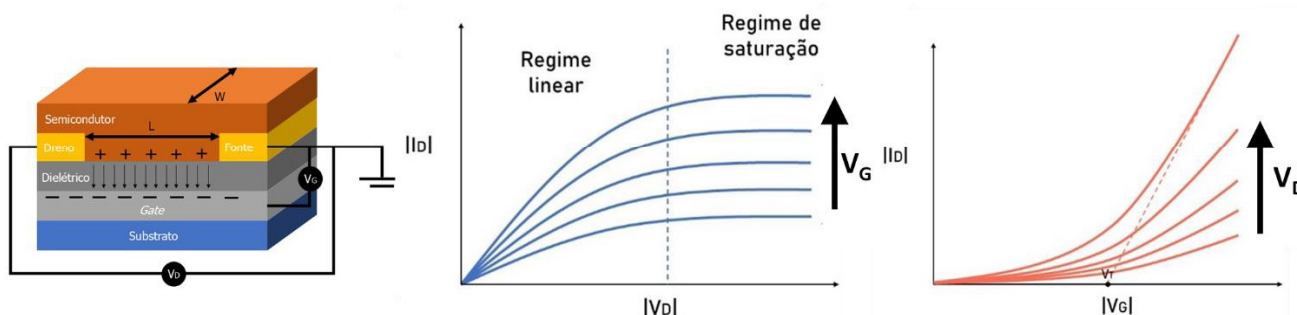


Figura 1: a) Esquema de um OFET com a arquitetura *bottom-gate bottom-contacts*.  $L$  é o comprimento do canal e  $W$  a largura do canal.  $V_D$  e  $V_G$  são as tensões aplicadas entre dreno e fonte e entre *gate* e fonte, respectivamente; b) Curva de saída, em que se mede a corrente  $I_D$  como função de  $V_D$ ; c) Curva de transferência, em que se mede a corrente  $I_D$  como função da tensão  $V_G$ .

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se nas curvas de saída a presença de um regime linear, para  $V_{D_s}$  baixos, e de um regime de saturação, que surge quando  $V_D$  se aproxima de  $V_G$ . Isso ocorre porque, à medida que a tensão  $V_D$  aumenta em módulo, a densidade dos portadores de carga diminui no dreno, gerando um estreitamento do canal (*pinch-off*) e impedindo que a corrente aumente.

Um conceito importante para os transistores é a tensão de limiar  $V_T$ , que define a tensão mínima  $|V_G|$  que deve ser aplicada para que o dispositivo comece a funcionar. Esse limiar existe devido à presença de armadilhas de carga na superfície do semicondutor, isto é, estados eletrônicos localizados que capturam os portadores de carga e não permitem efetivamente sua movimentação ao longo do canal de condução. Assim, é necessário aplicar uma tensão igual a  $V_T$  entre dreno e fonte para preencher as armadilhas e finalmente possibilitar a passagem de corrente no canal.

Para descrever o comportamento elétrico dos OFETs, utiliza-se o modelo da aproximação de canal gradual. Nele, são feitas as seguintes considerações (8,1):

- 1) O campo elétrico aplicado entre dreno e *gate* é muito maior que o campo entre dreno e fonte;
- 2) A densidade de cargas no canal depende da tensão local entre o ponto do canal e o *gate*;
- 3) A mobilidade dos portadores de carga não varia com o potencial aplicado;
- 4) O dispositivo é ideal: não são consideradas resistência de contato ou corrente de fuga.

Assim, é possível estimar a densidade de carga  $Q$  acumulada no canal em função da direção  $x$  (ao longo do comprimento do canal) para um semicondutor tipo p:

$$Q = -C V_{ef} \quad (1)$$

em que  $C$  é a capacitância do dielétrico por unidade de área e  $V_{ef}$  é a tensão efetiva no canal:

$$V_{ef} = V_G - V_T - V(x). \quad (2)$$

Da relação microscópica da lei de Ohm, tem-se

$$J_D = \sigma E_x = \frac{I_D}{W} \quad (3)$$

em que  $J_D$  é a densidade de corrente,  $\sigma$  a condutividade no canal, e  $E_x$  o campo elétrico na direção  $x$ , tais que

$$E_x = -\frac{dV}{dx} \quad e \quad \sigma = Q\mu \quad (4)$$

Assim, é possível obter que

$$I_D = WQ\mu E_x \quad (5)$$

Substituindo a relação (5) em (3):

$$I_D dx = W \mu C [V_G - V_T - V(x)] dV \quad (6)$$

Integrando o lado esquerdo da equação até  $x = L$  e o lado direito até  $V(x) = V_D$ , chegamos em:

$$I_{D,lin}(V_D) = \frac{W}{L} \mu C \left[ (V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad (7)$$

Para  $V_{D_s}$  pequenos, o termo quadrático pode ser desconsiderado, surgindo a relação linear observada no regime linear da curva de saída (

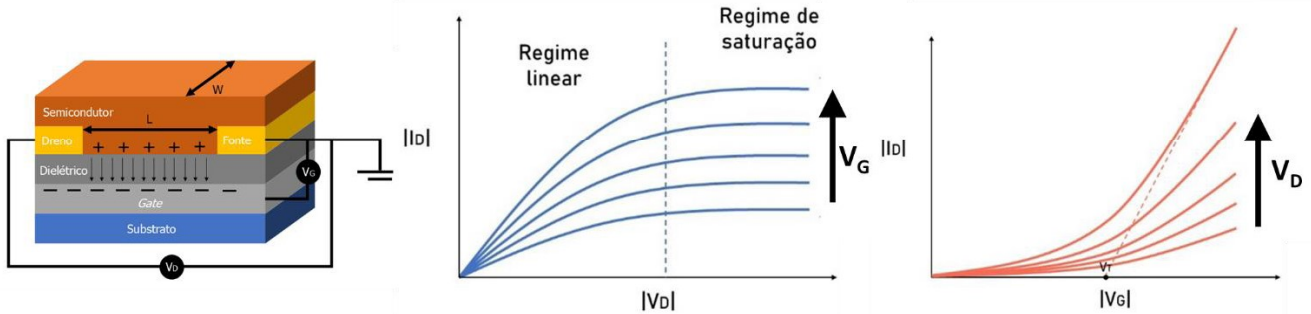


Figura ). Já para obter a corrente no regime de saturação, é necessário impor que  $V_D = V_G - V_T$ , uma vez que essa condição leva ao estreitamento do canal ( $Q = 0$ ) e limita a corrente do dreno em seu valor máximo. Isso resulta na relação

$$I_{D,sat} = \frac{W}{L} \mu C \frac{(V_G - V_T)^2}{2}. \quad (8)$$

Ao derivar as relações (7) e (8), é possível encontrar uma igualdade que nos permite determinar a mobilidade dos portadores de carga em cada um dos regimes, que é um parâmetro intrínseco do material e depende também da organização molecular do semicondutor na interface com o dielétrico:

$$\frac{\partial I_{D,lin}}{\partial V_G} = \frac{W}{L} \mu C V_D \Rightarrow \mu_{lin} = \frac{L}{W C V_D} \frac{\partial I_{D,lin}}{\partial V_G} \quad (9)$$

$$\frac{\partial \sqrt{I_{D,sat}}}{\partial V_G} = \sqrt{\frac{W}{2L}} \mu C \Rightarrow \mu_{sat} = \frac{2L}{WC} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{D,sat}}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (10)$$

A vantagem de a mobilidade ser expressa em função dessas derivadas é que elas podem ser facilmente obtidas através da inclinação dos gráficos e  $I_D \times V_G$  e  $\sqrt{I_D} \times V_G$  (curva de transferência).

## 2.2 MONOCAMADAS AUTOMONTADAS

Monocamadas automontadas, ou SAMs, são filmes formados por uma única camada de moléculas que se organizam espontaneamente em determinadas superfícies. As moléculas da monoca-

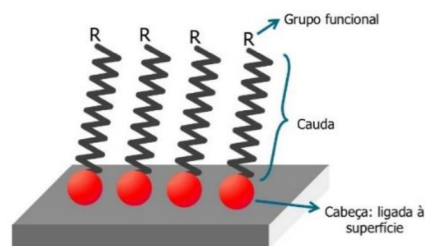
mada (Fig. 2) são divididas em cabeça, cauda e grupo terminal, sendo este último responsável por alterar as propriedades químicas da superfície (5).

Além disso, as cadeias longas de alquila são essenciais para a organização das moléculas, já que elas interagem através de forças de van der Waals que surgem entre as cadeias. Ademais, associa-se a compactação das moléculas na superfície à sua organização (5), isto é, quanto mais compactada estiver a monocamada (maior densidade superficial de moléculas), mais organizada (estirada) a cadeia da molécula e mais próxima ela vai estar da normal à superfície, com o grupo terminal exposto.

Apesar de monocamadas serem extremamente finas, elas afetam notavelmente a superfície em que se encontram (5). Nesse sentido, SAMs são amplamente utilizadas para funcionalizar interfaces de dispositivos elétricos com o objetivo de modificar suas propriedades e potencialmente melhorar seu desempenho.

Figura 2: Representação de moléculas de uma monocamada automontada, exibindo a cabeça, cauda e grupo funcional, responsável por mudar as propriedades da superfície.

Fonte: Elaborada pela autora.



Uma aplicação das SAMs é para funcionalizar a interface dielétrico/semicondutor de transistores orgânicos. Nesse caso, sabe-se que a presença da monocamada pode influenciar a organização do filme semicondutor, transporte por consequência, a mobilidade dos portadores de carga no canal.

Um dos desafios quando se trata de monocamadas é a sua caracterização, dado que é uma estrutura de dimensões da ordem de nanômetros. Algumas técnicas, como elipsometria espectroscópica, difração/refletividade de raios X e microscopia de tunelamento (STM), podem fornecer a espessura ou estrutura das monocamadas (5). Em particular, a espectroscopia SFG é uma técnica específica de superfície altamente sensível à conformação de longas cadeias de hidrocarbonetos, e, portanto, pode proporcionar informações valiosas para caracterizar a organização das monocamadas.

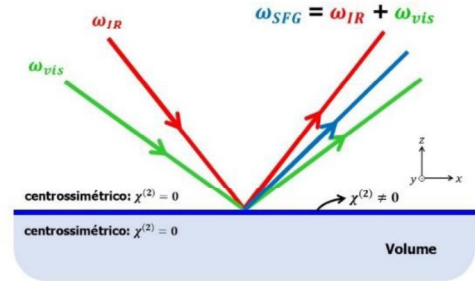
### 2.3 ESPECTROSCOPIA SFG

A Geração de Soma de Frequências é um processo óptico não-linear em que dois feixes de radiação com frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$  geram um terceiro feixe de frequência  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . (Fig. 3).

No nosso caso de interesse para espectroscopia vibracional,  $\omega_2$  é sintonizável no infravermelho médio (ressonante com as vibrações moleculares),  $\omega_1$  é uma frequência fixa no visível, e portanto o sinal gerado com frequência  $\omega_3$  (que varia pouco), também está na região do visível.

Figura 3: Representação do plano de incidência dos dois feixes com frequências  $\omega_1 = \omega_{vis}$  e  $\omega_2 = \omega_{IR}$ , gerando um feixe por SFG com frequência  $\omega_3 = \omega_{SFG}$ .

Fonte: Elaborada pela autora



Processos ópticos não lineares ocorrem quando radiação muito intensa, com campo elétrico da ordem de campos elétricos interatômicos, interage com a matéria, gerando novos fenômenos ópticos. De maneira geral, a polarização elétrica induzida em um material é dada por

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) \quad (11)$$

em que  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $\vec{E}$  o campo elétrico, e os termos  $\chi^{(n)}$  são a susceptibilidade elétrica de n-ésima ordem. A SFG é um processo não-linear de segunda ordem, portanto descrito por  $\chi^{(2)}$ :

$$\vec{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2. \quad (12)$$

Por simplicidade, o índice *SFG* do vetor polarização será omitido, dado que  $\vec{P}^{(2)}$  total apresenta contribuição de outros processos de segunda ordem. A susceptibilidade de segunda ordem relaciona, então, dois campos elétricos ao vetor polarização elétrica. Cada uma das três componentes espaciais pode atuar sobre as três direções, de forma que  $\chi^{(2)}$  é um tensor de posto 3 com 27 componentes que corresponde às possíveis combinações das componentes dos vetores. Assim, a polarização resultante da SFG é (7)

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j \vec{E}_k \quad (13)$$

em que i, j e k são dimensões espaciais e podem ter componentes x, y e z.

No entanto, das 27 componentes do tensor, várias são nulas devido a restrições de simetria (7,1). Em um material centrossimétrico, todas as propriedades permanecem iguais após a inversão de direção, portanto há a condição

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{-i-j-k}^{(2)} \quad (14)$$

Além disso, a inversão do sinal dos três índices corresponde a uma inversão do sistema de

coordenadas, de maneira que a componente do tensor também deve mudar de sinal:

$$\chi_{-i-j-k}^{(2)} = (-1)^3 \chi_{ijk}^{(2)} \quad (15)$$

Assim, a única maneira de satisfazer ambas as equações acima é se  $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$ , de forma que o processo SFG não ocorre em um meio centrossimétrico.

Por outro lado, em superfícies ou interfaces, há uma quebra da simetria de inversão na direção z, fazendo com que a equação 15 não seja válida para todas as componentes de  $\chi^{(2)}$ . Portanto, poderemos ter 7 componentes não nulas dos tipos  $\chi_{iiz}^{(2)}$ ,  $\chi_{izi}^{(2)}$  e  $\chi_{zii}^{(2)}$ . Dessa maneira, nota-se que a SFG é um processo essencialmente específico a superfícies (entre dois meios centrossimétricos).

Outro fator importante a se considerar é a polarização dos feixes de radiação incidente e do feixe SFG, que pode ser perpendicular (S) ou paralelo (P) ao plano de incidência, representado na Figura 3. Ao utilizar diferentes combinações de polarização, é possível obter componentes específicos da susceptibilidade, já que se especificam as direções dos vetores. Por exemplo, ao utilizar a combinação de polarização SSP (feixe SFG polarizado em S, primeiro feixe incidente em S e segundo feixe em P), pode-se encontrar a componente  $\chi_{yyz}^{(2)}$ , e ao utilizar a combinação PPP (todos polarizados em P), detecta-se as componentes  $\chi_{zzz}^{(2)}$ ,  $\chi_{zxx}^{(2)}$ ,  $\chi_{xzx}^{(2)}$ , e  $\chi_{xxz}^{(2)}$ .

A princípio, o  $\chi^{(2)}$  efetivo em uma medida pode ser dividido em dois termos: um ressonante, que depende também da frequência da radiação  $\omega_2 = \omega_{IR}$  incidente no infravermelho médio, e um termo não-ressonante, que independe da frequência  $\omega_2$ .

$$\chi_{ef}^{(2)} = \chi_R^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)} \quad (16)$$

No termo ressonante, se a frequência da radiação incidente  $\omega_{IR}$  for igual à frequência  $\omega_q$  de algum modo vibracional das moléculas da interface, acontece uma ressonância:

$$\chi_R^{(2)} = \sum_q \frac{A_q}{\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (17)$$

em que  $\Gamma_q$  é a largura do pico e  $A_q$  a amplitude. Assim, na espectroscopia SFG é possível averiguar a presença de moléculas e ligações químicas ao notar um pico de intensidade do sinal SFG para uma dada frequência IR incidente, uma vez que a intensidade é dada por

$$I_{SFG} \propto \left| \chi_{ef}^{(2)} \right|^2 I_1 I_2 \quad (18)$$

em que  $I_1$  e  $I_2$  são as intensidades das duas radiações incidentes.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

O processo de fabricação dos transistores inclui seis etapas: limpeza dos substratos, deposição do *gate*, formação do dielétrico, deposição da monocamada, deposição do dreno e fonte, e deposição do polímero semicondutor, esclarecidas a seguir.

A limpeza dos substratos de vidro ( $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ ) foi feita através de um processo de ultrassom, durante o qual os substratos eram submersos em diferentes materiais continuamente: água ultrapura (resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) por 5 minutos, detergente Extran por 15 minutos, água ultrapura novamente por 5 minutos, e por fim álcool isopropílico por 10 minutos. Posteriormente, o *gate* de alumínio (espessura de 50 nm) foi depositado sobre o substrato a partir de evaporação à vácuo utilizando uma máscara de sombra para determinação da geometria do eletrodo (Fig. 4 (a)).

A camada de dielétrico de óxido de alumínio ( $\text{AlO}_x$ ) foi formada a partir do método eletrolítico. Para isso, foi preparada uma solução eletrolítica de ácido cítrico em água 0,01 M, na qual o substrato com o *gate* foi submerso, e aplicou-se uma tensão de 5 V até que a corrente aplicada caísse para  $1 \mu\text{A}$ . Assim, espera-se que sejam formados 10,5 nm de óxido de alumínio, como evidenciado em literatura (9).

Foram preparadas soluções de três moléculas diferentes (Fig. 5): ácido octadecilfosfônico (ODPA, do inglês *octadecylphosphonic acid*) em álcool etílico (5 mM), brometo de dioctadecil-dimetilamônio (DOAB, do inglês *dioctadecyldimethylammonium bromide*) em cicloexano (0,21 mM) e brometo de cetiltrimetilamônio. (CTAB, do inglês *cetyltrimethylammonium bromide*) em água (5 mM). Todas as monocamadas foram preparadas imediatamente após tratamento com plasma de oxigênio na superfície do óxido de alumínio para remover eventuais contaminantes orgânicos. A monocamada de ODPA foi produzida por adsorção, submergindo os substratos na solução por 16 horas e enxaguando com o solvente depois. Já a monocamada de DOAB foi produzida por adsorção, submergindo os substratos na solução aquecida a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos, seguido de enxágue em cicloexano (a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por 30 minutos. Por fim, a monocamada de CTAB foi produzida por adsorção, submergindo os substratos na solução por 30 minutos, seguido de enxágue em água. Posteriormente, o filme foi aquecido a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por mais 15 minutos para retirar o resto da água adsorvida.

Posteriormente, os eletrodos dreno e fonte de ouro foram depositados por evaporação à vácuo com espessura de 50 nm. Para isso, foram utilizadas máscaras de sombra para definir a geome-

tria dos eletrodos, assim como seu alinhamento com o *gate* (4 (b)). As máscaras tinham  $L = 125 \mu\text{m}$  e um fator W/L de 13.

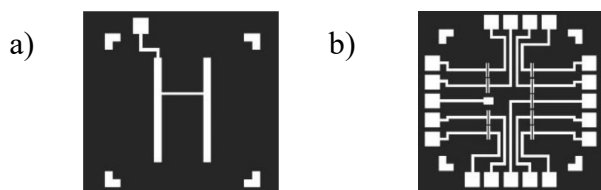


Figura 4: Máscaras de sombra utilizadas para evaporação dos eletrodos: a) Máscara do *gate*; b) Máscara de dreno e fonte, com  $L = 125 \mu\text{m}$  e um fator W/L de 13. Fonte: Elaborada pela autora

Os semicondutores foram preparados por *drop casting* ou *spin coating* a partir de soluções em clorobenzeno a uma concentração de 10 mg/ml, em um ambiente hermético com atmosfera inerte (*glove box*) para evitar oxidação na presença de luz e oxigênio ou água, e aquecido posteriormente a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos. Para os substratos com ODPa, foi utilizado apenas o polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT, Figura 5). Já para os filmes de DOAB e CTAB, foram utilizados também dois polímeros com a cadeia lateral mais longa: poli(3-deciltiofeno) (P3DT) e poli(3-hexadeciltiofeno) (P3HDT), pois espera-se que as cadeias da monocamada interajam fortemente com as cadeias laterais mais longas dos polímeros. A única diferença entre os polímeros utilizados é essencialmente o tamanho da cadeia lateral alquila (6, 10 e 16 carbonos).

O procedimento supracitado corresponde a um dispositivo da arquitetura *bottom-gate, bottom-contacts*, isto é, tanto o *gate* como dreno e fonte estavam abaixo do semicondutor. Além disso, foram fabricados dispositivos na arquitetura *bottom-gate, top-contacts*, com o dreno e fonte depositados sobre o semicondutor.

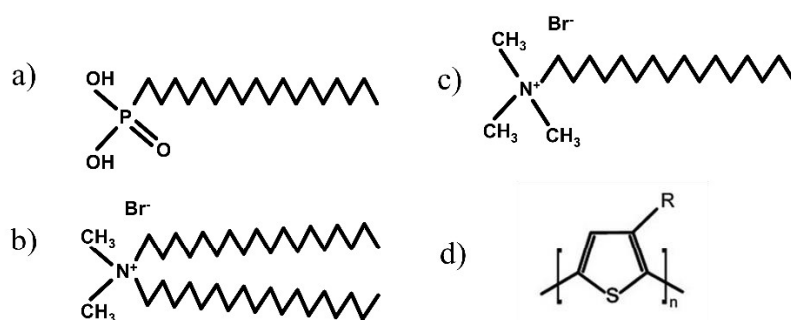


Figura 5: Estrutura molecular das moléculas usadas nas monocamadas e dos semicondutores: a) ODPa; b) DOAB; c) CTAB; d) Estrutura molecular comum aos polímeros utilizados. O radical R dos polímeros P3HT, P3DT e P3HDT é uma cadeia de 6, 10 e 16 carbonos, respectivamente. Fonte: Elaborada pela autora.

É importante lembrar que também foram feitos dispositivos sem a monocamada com o objetivo de comparar o desempenho entre os transistores sem e com funcionalização.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

A caracterização elétrica dos dispositivos fabricados foi feita utilizando um sistema de fonte DC / multímetro Keithley 2636B. Além disso, os OFETs foram colocados numa câmara a vácuo durante a medida para minimizar efeitos de degradação pela atmosfera.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA SFG

Sabendo que as moléculas de ODPA, DOAB e CTAB têm cadeias alquila longas ( $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ), a espectroscopia SFG é uma das melhores técnicas para inferir a qualidade das monocamadas, já que o espectro SFG dos estiramentos CH de SAMs é muito sensível à sua conformação (7,10), e, portanto, ao grau de compactação das cadeias nas monocamadas. Se as cadeias estiverem na conformação trans, que é o caso de surfactantes compactados e organizados (10), os grupos  $\text{CH}_2$  tem simetria de inversão, o que proíbe sua contribuição ao processo SFG. Isso faz com que somente apareçam as vibrações dos grupos terminais  $\text{CH}_3$ . Caso contrário, há quebra de simetria, sendo possível observar no espectro os modos de estiramento dos grupos  $\text{CH}_2$ .

A espectroscopia SFG foi realizada utilizando um espectrômetro EKSPLA, composto por um laser pulsado  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  de alta potência, uma unidade geradora de harmônicos (UGH), um amplificador paramétrico óptico (OPA), um sistema de excitação da amostra e um tubo fotomultiplicador (PMT), responsável por detectar o sinal SFG gerado na amostra. O feixe fundamental do laser, de comprimento de onda 1064 nm e energia em torno de 28 mJ, gera o segundo (532 nm, verde) e terceiro (355 nm, ultravioleta) harmônicos na UGH. No OPA, o feixe fundamental e o terceiro harmônico produzem um feixe sintonizável no infravermelho médio. Então, o feixe sintonizável ( $\omega_2$ ) e o segundo harmônico (frequência fixa  $\omega_1$ ) se sobrepõem em cima da amostra, onde pode surgir o sinal SFG ( $\omega_{\text{SFG}} = \omega_1 + \omega_2$ ).

Foram seguidos todos os procedimentos do espectrômetro, incluindo o alinhamento do sistema para garantir a sobreposição dos feixes na superfície da amostra e otimizar o sinal SFG. Também foi utilizada uma amostra de quartzo para normalizar os dados coletados, isto é, o espectro obtido da amostra a ser analisada foi dividido pelo espectro do quartzo, já que este não é ressonante na faixa estudada. A normalização é realizada para que variações naturais na intensidade do sinal devido às condições experimentais sejam eliminadas no espectro final. A frequência do infravermelho foi variada entre 2800 e 3050  $\text{cm}^{-1}$ , que é a faixa espectral que contém as frequências das ligações CH presentes nas moléculas estudadas.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 MONOCAMADAS DE ODPA

Primeiramente, foram obtidas as curvas elétricas de um dispositivo de referência, sem nenhuma monocamada, na arquitetura *bottom-gate, top-contacts* e com deposição do polímero P3HT por *spin coating* (Fig. 6). Foi obtido o comportamento característico de transistores e a mobilidade de saturação obtida das curvas de transferência foi  $\mu = 0,0013 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , utilizando a estimativa  $C = 540 \text{ nF/cm}^2$ , obtida considerando a espessura do dielétrico e sua constante dielétrica (9).

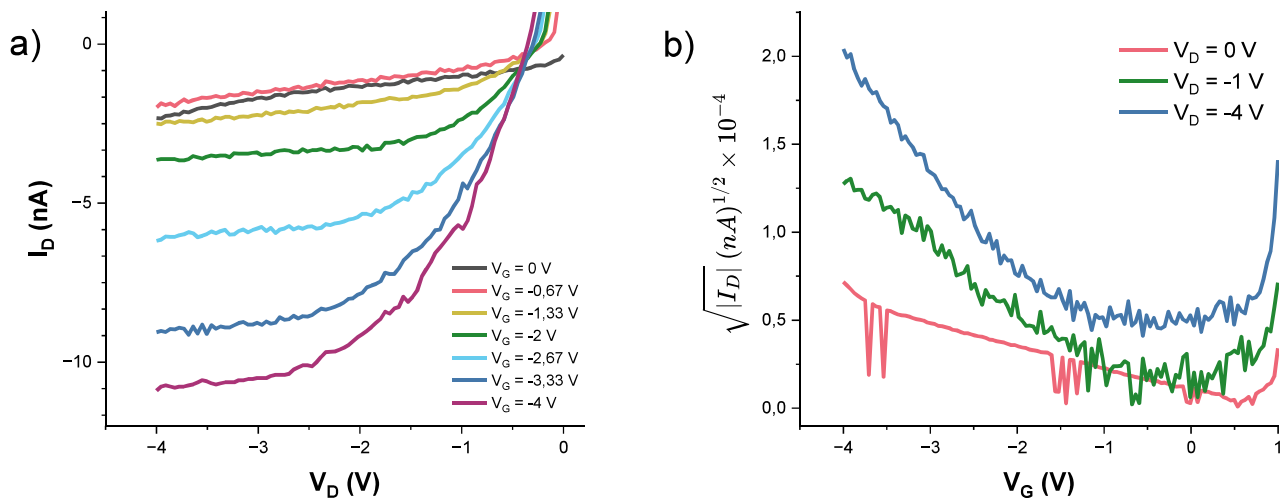


Figura 6: Caracterização elétrica de um OFET na arquitetura *bottom-gate, top-contacts*, com deposição do polímero P3HT por *spin coating* e não funcionalizados: a) Curvas de saída; b) Curvas de transferência para o transistor desligado ( $V_D = 0 \text{ V}$ ), no regime linear ( $V_D = -1 \text{ V}$ ) e no regime de saturação ( $V_D = -4 \text{ V}$ ).

Fonte: Elaborada pela autora.

Vale mencionar que nenhum dos dispositivos não-funcionalizados fabricados na arquitetura *bottom-gate bottom-contacts* com deposição por *drop-casting* apresentou o comportamento característico de transistores, isto é, eles foram essencialmente não-operantes. Por outro lado, os gráficos da Fig. 7 apresentam as curvas elétricas de um dispositivo funcionalizado com ODPA na arquitetura *bottom-gate bottom-contacts* e com deposição por *drop-casting*. É importante também mencionar que, dada a grande hidrofobicidade da monocamada, não foi possível fabricar dispositivos funcionalizados por *spin coating*, uma vez que a solução do polímero não permanecia em cima do substrato.

Nota-se que a corrente entre dreno e fonte no dispositivo com a monocamada chega à ordem de microampères, o que é cerca de cem vezes a corrente do dispositivo sem a monocamada. Das curvas de transferência foi obtida  $\mu = 0,043 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ , havendo um aumento da mobilidade da ordem de 30 vezes em relação ao dispositivo sem monocamada. Essa melhora significativa no desempenho pode ser atribuída à presença da monocamada na interface, com excelente empacotamen-

to e conformação de suas cadeias hidrofóbicas, o que pode ser evidenciado pelas subsequentes medidas de espectroscopia SFG descritas a seguir. Esta superfície altamente hidrofóbica leva a uma alteração no empacotamento e orientação do polímero semiconductor na interface, resultando em um significativo aumento da sua mobilidade de cargas, conforme já descrito na literatura (4).

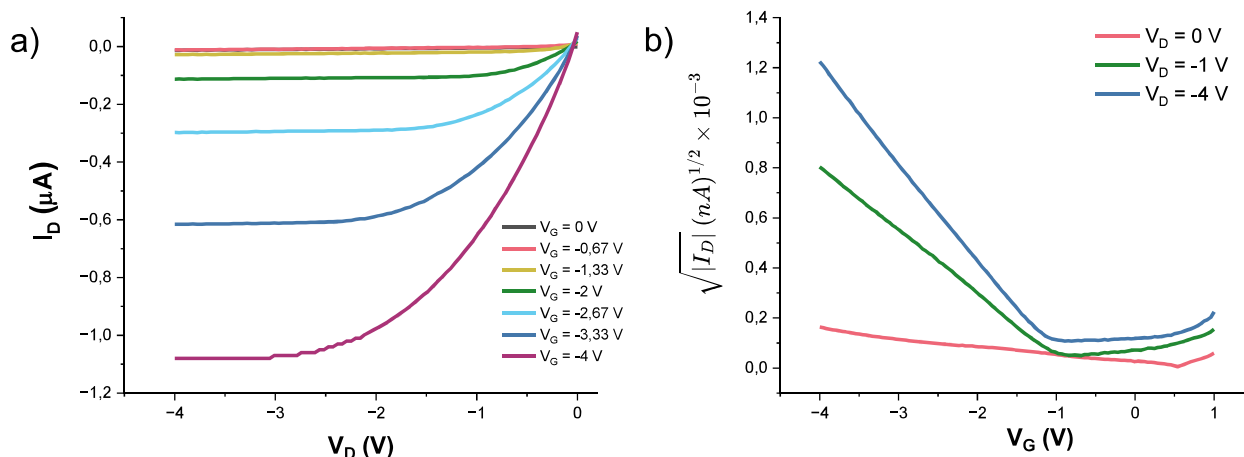


Figura 7: Caracterização elétrica de um OFET funcionalizado com ODPA na arquitetura *bottom-gate bottom-contacts* e com deposição por *drop-casting*: a) Curvas de saída; b) Curvas de transferência para  $V_D = 0$  V (transistor desligado),  $V_D = -1$  V (regime linear) e  $V_D = -4$  V (regime de saturação).

Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, foi medida a histerese do dispositivo, realizando seis ciclos onde a tensão  $V_D$  foi variada entre 0 V e -4 V para a tensão  $V_G$  constante igual a 3 V (resultados não mostrados). Constatou-se que quase não há histerese no dispositivo com monocamada, de maneira que o sistema preserve suas características iniciais mesmo durante funcionamento contínuo. Enquanto isso, o dispositivo sem monocamada apresenta uma histerese considerável, evidenciando que a presença do ODPA melhora também a estabilidade dos transistores. Uma possível explicação para essa melhora na histerese do dispositivo pode ser a redução das armadilhas de cargas na interface semiconductor/dielétrico, que era um dielétrico polar sem a SAM, e tornou-se apolar com a SAM (11,12).

Em seguida, a caracterização por meio da espectroscopia SFG nos permitiu inferir a qualidade das monocamadas pela sua conformação e compactação. Após a caracterização no vidro, elas foram caracterizadas sobre substratos com uma camada de óxido de alumínio, o mesmo material do dielétrico dos dispositivos, Fig. 8.

Notam-se picos em torno de  $2880 \text{ cm}^{-1}$ , indicativos do estiramento simétrico do grupo terminal  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3(\text{s})$ , e em  $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ , associado à ressonância de Fermi do estiramento simétrico do  $\text{CH}_3$  com o sobretom do dobramento simétrico,  $\text{CH}_3(\text{SFR})$  (13,14). Além disso, percebe-se que em  $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ , frequência relativa ao estiramento simétrico dos grupos  $\text{CH}_2$  ao longo da cadeia hidrofóbica,  $\text{CH}_2(\text{s})$ , não há nenhum pico para a SAM sobre o óxido de Al, o que indica que as moléculas

estavam com as cadeias estendidas, típicas de SAMs bem ordenadas e compactadas. Em contraste, SAMs sobre o vidro apresentam uma pequena contribuição do estiramento  $\text{CH}_2(\text{s})$ , implicando em uma ligeira desordem dessas SAMs sobre vidro (menor compactação das cadeias).

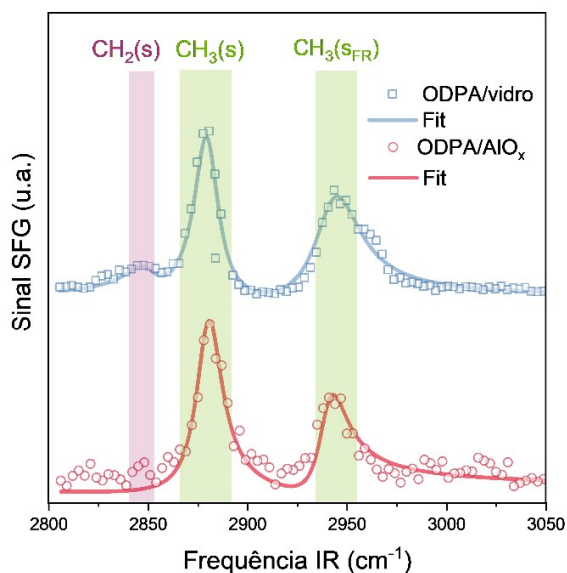


Figura 8: Espectro SFG na polarização SSP da monocamada de ODPA sobre o vidro e sobre o óxido de alumínio (dielétrico). Destacados em roxo e em verde estão as regiões de vibrações dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora

## 4.2 MONOCAMADAS DE DOAB

Foram medidas as curvas elétricas de dispositivos funcionalizados com monocamadas de DOAB para cada um dos três polímeros utilizados: P3HT (Fig. 9), P3DT (Fig. 10) e P3HDT (Fig. 11). Eles foram fabricados na arquitetura *bottom-gate bottom-contacts* por *drop casting*.

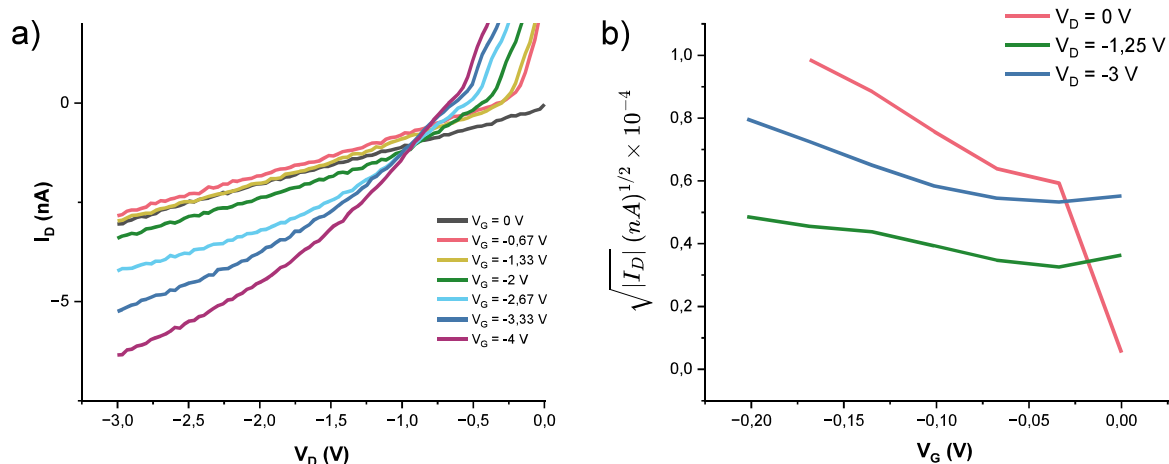


Figura 9: Caracterização elétrica de um OFET funcionalizado com DOAB na arquitetura *bottom-gate, bottom-contacts* e com deposição por *drop-casting* do polímero P3HT: a) Curvas de saída, b) Curvas de transferência para  $V_D = 0$  V (transistor desligado),  $V_D = -1,25$  V (regime linear) e  $V_D = -3$  V (regime de saturação, apesar de ele não existir de fato).

Fonte: Elaborada pela autora.

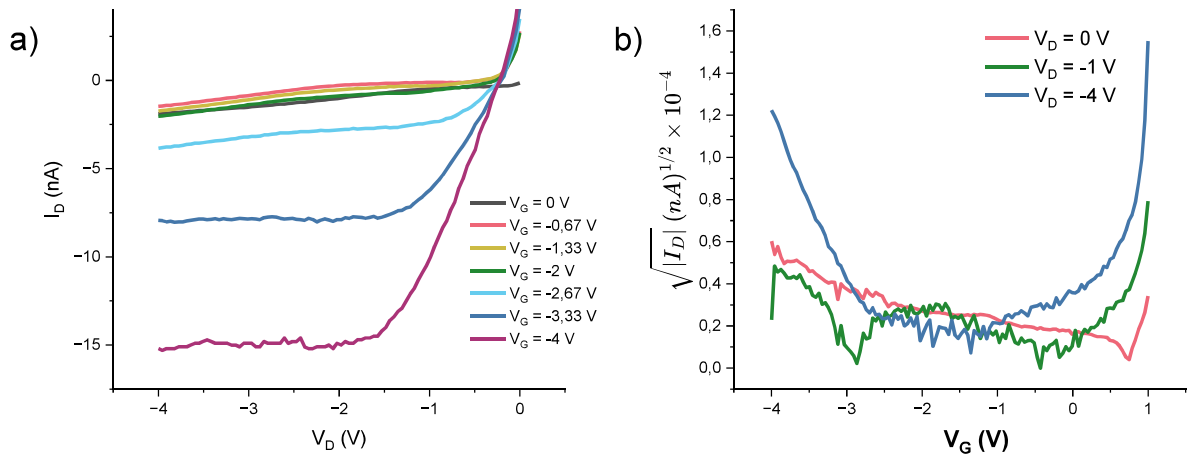


Figura 10: Caracterização elétrica de um OFET funcionalizado com DOAB na arquitetura *bottom-gate*, *bottom-contacts* e com deposição por *drop-casting* do polímero P3DT: a) Curvas de saída; b) Curvas de transferência para  $V_D = 0$  V (transistor desligado),  $V_D = -0,5$  V (regime linear) e  $V_D = -4$  V (regime de saturação).

Fonte: Elaborada pela autora

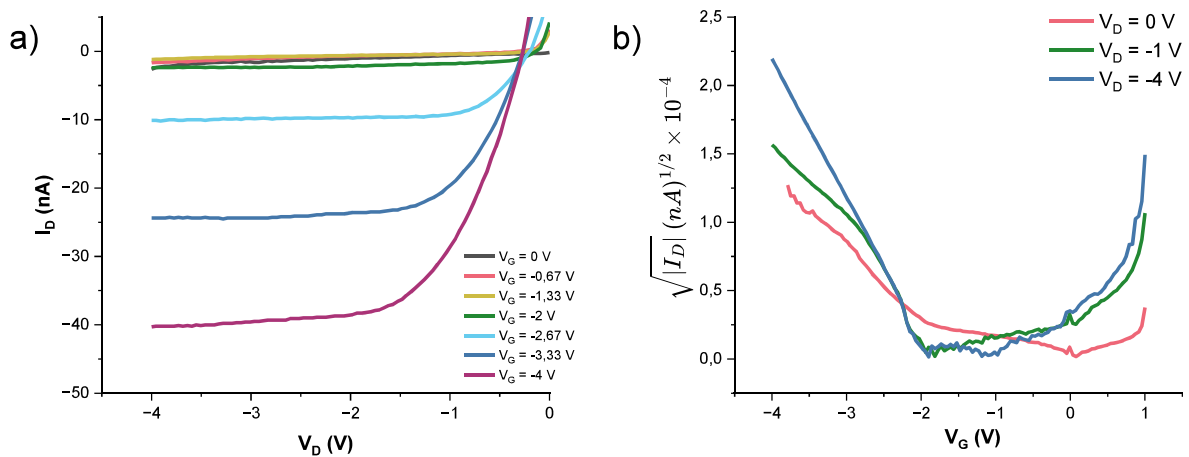


Figura 11: Caracterização elétrica de um OFET funcionalizado com DOAB na arquitetura *bottom-gate*, *bottom-contacts* e com deposição por *drop-casting* do polímero P3HT: a) Curvas de saída; b) Curvas de transferência para  $V_D = 0$  V (transistor desligado),  $V_D = -1$  V (regime linear) e  $V_D = -4$  V (regime de saturação).

Fonte: Elaborada pela autora.

Percebe-se que, à medida que o tamanho da cadeia lateral do polímero aumenta (com todos os outros parâmetros de fabricação idênticos), o desempenho do transistor melhora. No dispositivo com o P3HT, a corrente chega até somente 5 nA e não há sequer saturação da curva de saída. Também não foi possível calcular a mobilidade dos portadores de carga devido à irregularidade da curva de transferência. Já no dispositivo com P3DT, a curva de saída apresenta um comportamento mais característico de transistores, com saturação em torno de  $V_D = -2$  V, a corrente máxima chega a 15 nA (cerca de 3 vezes maior em relação ao dispositivo com P3HT), com mobilidade dos portadores

de carga de  $0,00026 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  no regime de saturação. Por fim, o dispositivo com P3HDT apresenta uma curva muito mais estável, com a corrente tendo duplicado em relação ao dispositivo anterior, além de possuir uma histerese menor e uma mobilidade de  $0,0034 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ .

Essa melhora evidente está provavelmente relacionada à interação entre as cadeias laterais longas no polímero e as cadeias do DOAB, que ficam mais fortes conforme o tamanho da cadeia aumenta (10).

A Fig. 12 mostra os espectros SFG da monocamada de DOAB em vidro nas polarizações SSP e PPP. Na polarização SSP, são evidentes os picos em torno de  $2880 \text{ cm}^{-1}$  e em  $2940 \text{ cm}^{-1}$ , associados aos estiramentos  $\text{CH}_3(\text{s})$  e  $\text{CH}_3(\text{sFR})$  do grupo terminal. Também é possível observar um pico em  $2960 \text{ cm}^{-1}$  na polarização PPP, atribuído ao estiramento assimétrico do grupo terminal,  $\text{CH}_3(\text{as})$ . Por outro lado, nota-se também um pico de menor intensidade em  $2840 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento  $\text{CH}_2(\text{s})$  e indica que a monocamada não está completamente compactada.

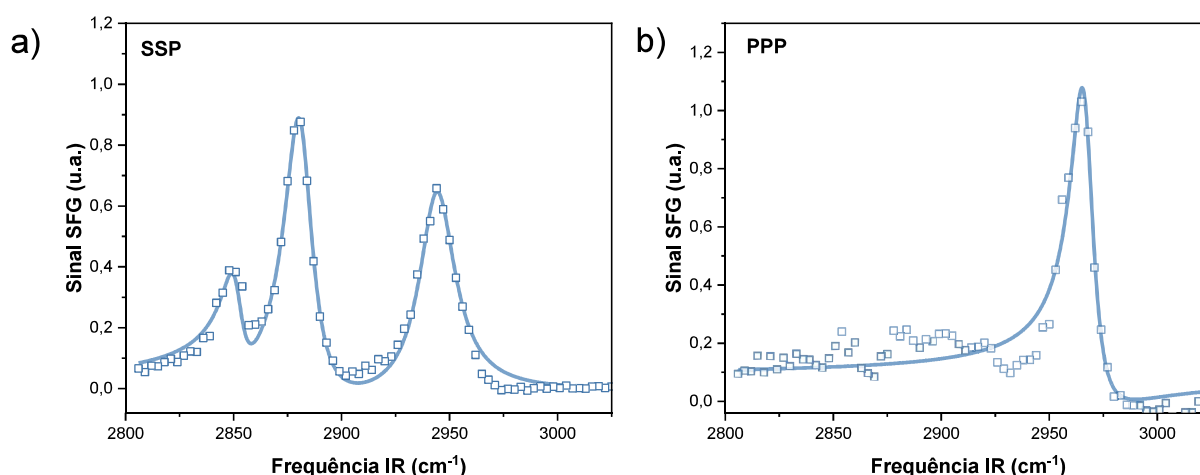


Figura 12: Espectro SFG da monocamada de DOAB sobre o vidro na região CH: a) Na polarização SSP; b) Na polarização PPP.

Fonte: Elaborada pela autora.

Isso pode indicar que uma camada levemente desorganizada propicia as interações entre as cadeias da monocamada e do polímero (10) dado que as cadeias de uma monocamada altamente compactada não estariam expostas na superfície.

### 4.3 MONOCAMADAS DE CTAB

A Figura 13 apresenta as curvas elétricas para os dispositivos funcionalizados com CTAB fabricados por *drop casting* com os três polímeros supracitados, também na arquitetura *bottom-gate bottom-contacts*. Infelizmente, apenas o transistor com o polímero de cadeia curta (P3HT) funcio-

nou, embora não de maneira satisfatória. Não foi possível calcular a mobilidade dos portadores de carga devido à falta de regimes bem distintos.

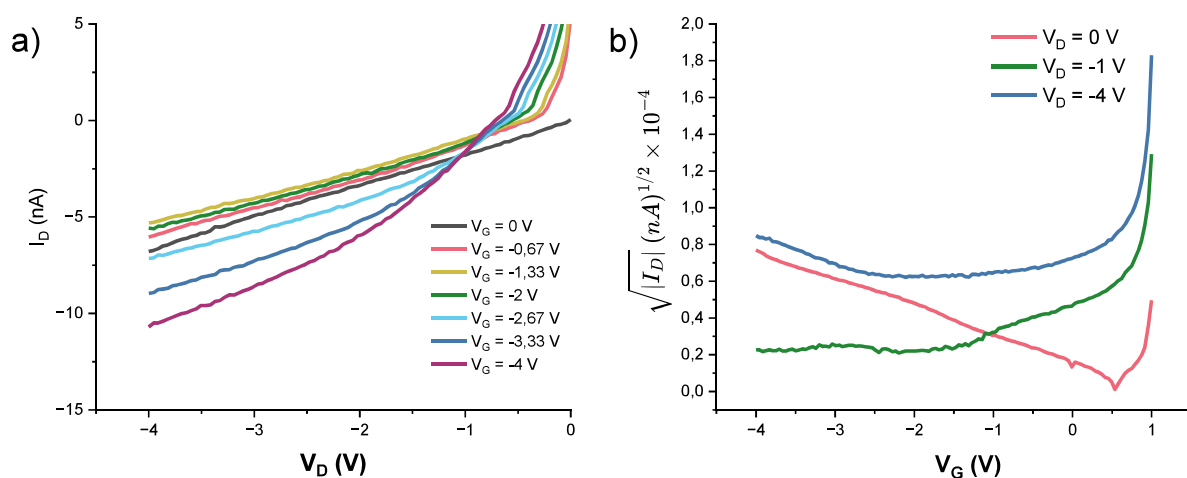


Figura 1: Caracterização elétrica de um OFET funcionalizado com CTAB na arquitetura *bottom-gate*, *bottom-contacts* e com deposição por *drop-casting* do polímero P3HT: a) Curvas de saída; b) Curvas de transferência, para  $V_D = 0$  V,  $V_D = -1$  V e  $V_D = -4$  V.

Fonte: Elaborada pela autora.

Ao se analisar os espectros da monocamada de CTAB (Fig. 14), nota-se que o pico  $\text{CH}_2(\text{s})$  em  $2840 \text{ cm}^{-1}$  está com intensidade mais próxima à do pico de  $\text{CH}_3(\text{s})$  do que no caso da monocamada de DOAB. Isso pode ser indicio de que as cadeias de uma monocamada mais desorganizada já não possuem tanto potencial de interação com a cadeia lateral do polímero, mesmo que ambas sejam longas (10)..

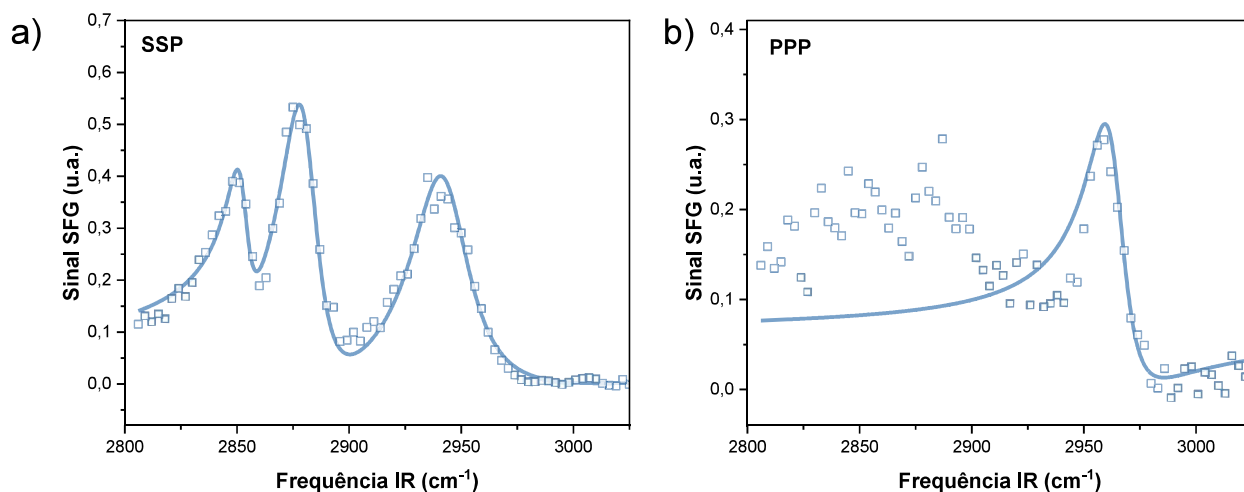


Figura 14: Espectro SFG da monocamada de CTAB sobre o vidro: a) Na polarização SSP; b) Na polarização PPP.

Fonte: Elaborada pela autora.

## 5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho explorou o impacto de diferentes monocamadas automontadas (SAMs) nas características elétricas de transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs). Através da funcionalização da interface dielétrico-semicondutor com SAMs de ODPA, DOAB e CTAB, foi possível observar (em alguns casos) melhorias significativas na mobilidade dos portadores de carga e redução de histerese dos dispositivos. A espectroscopia SFG foi crucial para caracterizar a conformação das cadeias das SAMs, fornecendo indiretamente uma compreensão da compactação e organização molecular na interface, o que se correlacionou com o desempenho elétrico dos transistores. Observou-se que a monocamada de ODPA com estruturas mais organizadas proporcionou maior mobilidade e estabilidade dos dispositivos, conforme já relatado na literatura (9). Por outro lado, foi possível notar, de forma inédita, que no caso de monocamadas de surfactantes menos organizadas, parece existir um ponto otimizado de compactação, não muito alto ou muito baixo, que permite a interação com cadeias laterais longas do polímero e também melhora o desempenho do dispositivo. Esses resultados comprovam que a modificação interfacial com SAMs pode influenciar diretamente a performance de OFETs pela sua influência na organização interfacial do semicondutor orgânico, e que a interação intercadeias da SAM com o polímero semicondutor de cadeia longa é um outro mecanismo relevante para o controle da mobilidade dos OFETs.

Para trabalhos futuros, espera-se conseguir medições de espectroscopia SFG *in situ*, com o filme de polímero sobre a monocamada, para constatar de fato se o mecanismo de interação proposto entre os surfactantes e o semicondutor ocorre. Ademais, a utilização de diferentes monocamadas pode ser uma boa direção para investigar a fundo o papel das SAMs no funcionamento de dispositivos orgânicos.

## REFERÊNCIAS

- [1] GOMES, D. J. C. **Estudo de transistores orgânicos por espectroscopia vibracional não linear e microscopia por modulação de carga**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2018.
- [2] ZHENG, Y. et al. Functionalization of Low-k Polyimide Gate Dielectrics with Self-Assembly Monolayer Toward High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Circuits. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 11, p. 2100217, 1 jun. 2021.
- [3] MACIEL, A. DE C. **Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistores de filmes finos orgânicos**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2012.
- [4] WALTER, S. R. et al. In-situ probe of gate dielectric-semiconductor interfacial order in organic transistors: Origin and control of large performance sensitivities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 28, p. 11726–11733, 18 jul. 2012.
- [5] LIU, D.; MIAO, Q. Recent progress in interface engineering of organic thin film transistors with self-assembled monolayers. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 2, n. 1, p. 11–21, 2018.
- [6] CASALINI, S. et al. Self-assembled monolayers in organic electronics. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 1, p. 40–71, 1 jan. 2017.
- [7] LAMBERT, A. G.; DAVIES, P. B.; NEIVANDT, D. J. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. 2, p. 103–145, 2005.
- [8] LAMPORT, Z. A. et al. Tutorial: Organic field-effect transistors: Materials, structure and operation. **Journal of Applied Physics**, v. 124, n. 7, p. 071101, 21 ago. 2018.
- [9] KATAGIRI, C.; AKAIKE, K.; MIYAMAE, T. Relationship between the surface structure of the gate insulator and the performance of organic thin-film transistors. **Organic Electronics**, v. 86, p. 105928, 1 nov. 2020.
- [10] MIRANDA, P. B. et al. Chain-chain interaction between surfactant monolayers and alkanes or alcohols at solid/liquid interfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 46, p. 12092–12099, 25 nov. 1998.
- [11] BENSON, N. et al. Electronic states at the dielectric/semiconductor interface in organic field effect transistors. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 205, n. 3, p. 475–487, mar. 2008.
- [12] SIOL, C.; MELZER, C.; VON SEGGERN, H. Electron trapping in pentacene based p- and n-type organic field-effect transistors. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, p. 133303, 2008.
- [13] MACPHAIV, R. A. et al. C-H Stretching Modes and the Structure of n-Alkyl Chains. 2. Long, All-Trans Chains. **J. Phys. Chem**, v. 88, p. 334–341, 1984.
- [14] REITBÖCK, C.; GŁOWACKI, E.; STIFTER, D. Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Investigations of Phosphonic Acids on Anodic Aluminum Oxide Films. **Applied Spectroscopy**, v. 72, n. 5, p. 725–730, 1 maio 2018.