UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DOUGLAS JOSÉ CORREIA GOMES

**Estudo de transistores orgânicos por espectroscopia vibracional não linear e
microscopia por modulação de carga**

São Carlos
2018

DOUGLAS JOSÉ CORREIA GOMES

**Estudo de transistores orgânicos por espectroscopia vibracional não linear e
microscopia por modulação de carga**

Versão Original

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Paulo Barbeitas Miranda

**São Carlos
2018**

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.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C734e Correia Gomes, Douglas José
Estudo de transistores orgânicos por espectroscopia vibracional não linear e microscopia por modulação de carga / Douglas José Correia Gomes; orientador Paulo Barbeitas Miranda. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Transistores por efeito de campo. 2. Eletrônica orgânica. 3. Óptica não linear. 4. Geração de soma de frequências. 5. Polarização de dielétricos. 6. Microscopia de modulação de carga. 7. Capacitor metal-isolante-semicondutor. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **DOUGLAS JOSÉ CORREIA GOMES.**

Título da tese: "Estudo de transistores orgânicos por espectroscopia vibracional não linear e microscopia por modulação de carga".

Data da defesa: 13/04/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Paulo Barbeitas Miranda**
(Orientadora)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Prof. Dr. **Luiz Alberto Cury**
(Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)

APROVADO

Profa. Dra. **Yara Galvão Gobato**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **Lino Misoguti**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Associado **Fernando Josepetti Fonseca**
(Escola Politécnica/EP-USP)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico esta Tese a minha esposa Regiane, aos meus filhos, Nayara e Cristian, a minha mãe Maria Sueli e a minha irmã Helen Cristina, em forma de gratidão pelo apoio ao longo da elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sempre a Deus por tudo em minha vida.

A minha esposa Regiane, por estar sempre ao meu lado. Aos meus filhos, Nayara e Cristian por fazerem parte da minha vida.

A minha mãe Sueli e minha irmã Helen, por sempre me apoiarem.

Ao Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda, pela ótima orientação nesse doutorado, pela ajuda durante o meu estágio BEPE, pela sua amizade e pela ótima convivência nesse período que passei aqui.

Ao Prof. Dr. Mario Caironi e ao Prof. Dr. Guglielmo Lanzani, pela orientação durante o estágio na Itália e a Dr^a Giusepina Pace pela ajuda no desenvolvimento do trabalho durante o período que estive na Itália.

Aos técnicos e as secretárias do Grupo de Polímeros Bernhard Gross: Níbio, Ademir, Bertho, Bruno, Débora, Marcos, Rosângela e Simone.

Aos amigos, do Grupo de Polímeros, a Giovana Rosso e o Leonardo Cagnani, Jorge Delezuk, Diogo Volpati, Adriano Lopes, Caio Rimoli, Silvia Motti, Jaciara Santos, Joaquim Brasil, Daniel Roger, Livia Sousa, Lílian cardoso, Francineide Araujo, entre tantos outros pelas discussões científicas e pelas reuniões de descontração.

E todas as pessoas importantes que participaram da minha vida nos últimos anos e contribuíram de alguma forma para o meu crescimento e aprendizado.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de doutoramento (processo nº 2013/07328-1), da bolsa BEPE (processo nº 2015/21872-1) e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos e ao CNST-IIT de Milão, por colocar à disposição a área experimental e os laboratórios.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos

Enquanto houver vontade de lutar haverá esperança de vencer.

Santo Agostinho

RESUMO

GOMES, D. J. C. **Estudo de transistores orgânicos por espectroscopia vibracional não linear e microscopia por modulação de carga.** 109 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Esta Tese aborda o estudo de transistores por efeito de campo orgânicos (OFETs do inglês, *Organic Field-Effect Transistors*). Entender o comportamento da carga acumulada no canal do OFET, a qual é responsável pelo processo de condução elétrica no dispositivo, é de grande importância para ajudar a melhorar sua eficiência ou a propor um modelo teórico que descreva o comportamento do transistor em todos os seus regimes de operação. Vários trabalhos na literatura investigam o campo elétrico na camada semicondutora do transistor (ao longo do canal) gerado pela acumulação de cargas, porém nenhum investiga o campo na camada dielétrica de OFETs, que é diretamente proporcional à carga acumulada no canal. Investigou-se inicialmente o campo elétrico na camada dielétrica do dispositivo por meio da espectroscopia vibracional por Geração de Soma de Frequências (espectroscopia SFG do inglês, *Sum-Frequency Generation*). Espectros SFG obtidos nos dispositivos polarizados exibiram uma banda em $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, devido ao grupo carbonila da camada dielétrica orgânica (PMMA – poli(metil metacrilato)), cuja amplitude foi proporcional à voltagem de porta aplicada, indicando que esses grupos polares foram orientados sob ação do intenso campo elétrico no dispositivo. Esse sinal SFG induzido pelo campo pode ser devido a duas contribuições, um termo não linear de segunda ordem (devido à reorientação molecular) e outro de terceira ordem (interação entre os campos ópticos e o campo estático no volume do material). Observamos uma redução quase completa do sinal SFG em altas temperaturas (próximas da T_g do polímero dielétrico), indicando que o mecanismo de reorientação molecular é o responsável pelo sinal SFG gerado. Foram realizadas então medidas preliminares de microscopia SFG para mapear esse sinal SFG ao longo do canal de OFETs a base dos polímeros N2200 (semicondutor) e PMMA (dielétrico). Os resultados conseguem demonstrar a variação da densidade de carga acumulada no canal quando o dispositivo está polarizado e próximo à saturação. Usando Microscopia por Modulação de Carga (microscopia CMM do inglês, *Charge Modulation Microscopy*), que é outro método não invasivo para investigar a acumulação de cargas em um dispositivo operando, mapeamos a distribuição de carga no canal desses OFETs com alta resolução espacial (sub-micrométrica). Além disso, uma simulação da densidade de carga esperada e dos perfis de CMM foi realizada usando um

modelo ambipolar para OFETs. Com base nessas simulações, propusemos uma modulação de onda quadrada do OFET, que permite uma comparação mais direta dos perfis de CMM com o perfil de densidade de carga ao longo do canal do transistor. Usando o esquema proposto, esses perfis foram medidos e comparados com o esperado com base no modelo ambipolar. Em geral os perfis de densidade de carga obtidos concordam bem com o modelo, usando apenas um único parâmetro global ajustável, exceto muito próximo do eletrodo de dreno e no regime de saturação profunda, quando os experimentos apresentam um artefato devido à eletro-absorção e não permitem uma comparação precisa com o modelo. Portanto, espera-se que esta Tese tenha contribuído para o avanço de técnicas de caracterização da distribuição de carga em OFETs, e assim melhorar o entendimento de seus mecanismos de funcionamento.

Palavras-chave: Transistores por efeito de campo. Eletrônica orgânica. Óptica não linear. Geração de soma de frequências, Polarização de dielétricos, Microscopia de modulação de carga, Capacitor metal-isolante-semicondutor.

ABSTRACT

GOMES, D. J. C. **Study of organic transistors by nonlinear vibrational spectroscopy and charge modulation microscopy.** 109 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

This Thesis deals with the study of Organic Field Effect Transistors (OFETs). Understanding the behavior of the accumulated charge along the OFET channel, which is responsible for the electrical conduction process in the device, is of great importance for improving its efficiency or proposing a theoretical model that describes the behavior of the transistor in all its operating regimes. Several studies in the literature investigate the electric field in the semiconductor layer of the transistor (along the channel) generated by the charge accumulation, but none investigates the field in the OFET dielectric layer, which is directly proportional to the charge accumulated in the channel. The electric field in the dielectric layer of the device was initially investigated by Sum-Frequency Generation (SFG) vibrational spectroscopy. SFG spectra obtained in the polarized devices exhibited a band at $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, due to the carbonyl group of the organic dielectric layer (PMMA - poly (methyl methacrylate)), whose amplitude was proportional to the applied gate voltage, indicating that these polar groups were oriented by the intense electric field in the device. This field-induced SFG signal may be due to two contributions, a second order non-linear term (due to molecular reorientation) and a third order term (interaction between the optical fields and the static field in the material volume). We observed an almost complete reduction of the SFG signal at high temperatures (close to the T_g of the dielectric polymer), indicating that the molecular reorientation mechanism is responsible for the generated SFG signal. Preliminary SFG microscopy measurements were performed to map this SFG signal along the channel of OFET fabricated with N2200 (semiconductor) and PMMA (dielectric) polymers. The results demonstrate the variation of the accumulated charge density along the channel when the device is polarized and close to saturation. Using Charge Modulation Microscopy (CMM), which is another noninvasive method to investigate the accumulation of charges in an operating device, we mapped the charge distribution in the channel of these OFETs with high spatial resolution (sub-micrometer). In addition, a simulation of the expected charge density and CMM profiles was performed using an ambipolar model for OFETs. Based on these simulations, we proposed a square-wave modulation of the OFET, which allows a more direct comparison of the CMM profiles with the charge density profile. Using the proposed scheme, these profiles along the transistor channel were measured and compared with those expected

from the ambipolar model. In general, the obtained charge density profiles agree well with the model, using only a single global adjustable parameter, except very close to the drain electrode and in the deep saturation regime, when the experiments have an artifact due to the electro-absorption and do not allow a precise comparison with the model. Therefore, it is expected that this Thesis has contributed to the advancement of techniques to characterize the charge distribution in OFETs, and thus improve the understanding of its operating mechanisms.

Keywords: Field-effect transistors. Organic electronics. Nonlinear optics. Sum-frequency generation. Polarization of dielectrics. Charge modulation microscopy. Metal-insulator-semiconductor capacitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) painel solar flexível (fonte – Konarka technologies®), b) display OLED para smartphone e tablete (fonte – LG Display Co Ltd) e c) transistor orgânico fabricado no grupo de polímeros Bernard Gross / IFSC ⁵⁶ .	1
Figura 2 – Esquema de um transistor OFET do tipo-p, com os três terminais (porta G, dreno D, e fonte S) e suas respectivas tensões (V_g , V_d e V_s). Em geral considera-se $V_s = 0$, e em um transistor tipo p as tensões V_g e V_d são negativas.	5
Figura 3 – Esquemas de diferentes estruturas para Transistores por efeito de campo.	7
Figura 4 – Medidas elétricas padrões em OFETs. (a) Curvas de saída e (b) curvas de transferência em transistores. ^{27,31}	8
Figura 5 – Curva de transferência em escala logarítmica, $\log(I_d)$ vs. V_g . I_{dON} indica dispositivo ligado e I_{dOff} indica dispositivo desligado.	8
Figura 6 – Ilustração do regime linear e do ponto <i>pinch-off</i> .	9
Figura 7 – Esquema de circuito equivalente resistor-capacitor para o canal de um OFET.	11
Figura 8 – Esquema do acúmulo de portadores no regime ambipolar (com ambos V_d e V_g positivo), mostrando o ponto de intersecção (x_0) no canal do transistor. R_1 e R_2 (μ_1 e μ_2) representam as resistências (mobilidades) para cada zona ao longo do canal com um dado tipo de portadores.	13
Figura 9 – a) Simulação da distribuição potencial ao longo do canal para um FET ambipolar com $\mu_1 = \mu_2$, $V_g = 5 V$ e vários valores para V_d . b) Distribuições de carga simuladas ao longo do canal para um FET ambipolar com diferentes razões de mobilidade e $V_g = -5 V$, $V_d = -10 V$.	15
Figura 10 – Geometria dos feixes incidentes (visível e infravermelho) e do sinal gerado (sinal SFG) com as polarizações s e p do campo E . ϵ' , ϵ_1 e ϵ_2 são as constantes dielétricas da interface, do ar e do volume do material respectivamente.	17
Figura 11 – Formas de linha do espectro SFG. O sinal é proporcional a $\left \chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR}) \right ^2$. Neste caso, $\chi_{NR}^{(2)}$ é complexo e A é real. a) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real com mesmo sinal de A . b) $\chi_{NR}^{(2)}$ é	

desprezível comparado com A/Γ . c) $\chi_{NR}^{(2)}$ é real com sinal contrário a A . d) $\chi_{NR}^{(2)}$ é imaginário com sinal contrário à $A/i\Gamma$, onde $|\chi_{NR}^{(2)}| > A/\Gamma$ 19

Figura 12 – Mapa ΔT com resolução de 500 nm em ambos X e Y gravado com $V_g = 20 + 15 * \sin 2\pi f t$ V, $f = 320$ Hz, e V_d variando de 0 to 30 V em correspondência com cada linha sólida (Figura extraída de Sciascia *et al*)⁵³. 26

Figura 24 – Esquema da configuração: a luz monocromática, fornecida pelo laser supercontinuum, é colimada e expandida para se ajustar à entrada do objetivo. A parte de coleta é composta por uma segunda objetiva com um sistema de focalização. A entrada de fibra multimodo atua como abertura confocal. b) Sob o esquema do dispositivo FET *top-gate* é apresentado um mapa de transmissão 2D. (Imagem da ref. 53) 25

Figura 13 – Estrutura química do a) monômero do P3HT e do b) rr-P3HT. R é a cadeia lateral hexil mostrada em (a). 27

Figura 14 – Estrutura química do semiconductor N2200. 28

Figura 15 – Estrutura química do polímero PMMA. 28

Figura 16 – Organização de grupos laterais **R** (taticidade) de um polímero. a) polímero isotático, b) sindiotático e c) atático. (Figura extraída de 68) 29

Figura 17 – Estruturas de OFETs *bottom-gate / top-contacts* com diferentes materiais condutores utilizados como eletrodo porta. 30

Figura 18 – Estruturas do capacitor MIS com diferentes materiais condutores utilizados na parte inferior do dispositivo. 32

Figura 19 – Estrutura do OFET *bottom-gate / top-contacts* usando a) ITO como eletrodo gate e b) usando Au como eletrodo gate. 32

Figura 20 – a) Máscara (eletrodo porta) usada para deposição do Au por evaporação térmica, b) máscara para deposição dos eletrodos dreno e fonte. c) Máscara (eletrodo porta) para fotolitografia do ITO e d) ilustração do transistor pronto (arquitetura I e II). 33

Figura 21 – a) Geometria dos eletrodos interdigitados dreno e fonte do transistor. b) Estrutura esquemática do transistor. 35

Figura 22 – Aparato experimental para espectroscopia SFG. 37

Figura 23 – Aparato experimental para microscopia SFG (imagem de ref. 73). 38

Figura 25 – Espectros SFG em polarização ppp obtidos do canal do OFET <i>Si/SiO₂/PMMA/P3HT</i> (Figura da ref. 26).....	42
Figura 26 – Estrutura do dispositivo do tipo capacitor MIS mostrando os feixes incidentes e sinal SFG e as linhas de campo na camada dielétrica com o dispositivo polarizado.	43
Figura 27 – Sinal SFG em OFET usando Al como porta e PMMA como dielétrico. Surgimento do estiramento C=O com tensão aplicada.....	44
Figura 28 – Sinal SFG em OFET usando Au como eletrodo porta. Foi aplicada uma diferença de potencial de +60 V e -60 V, da porta em relação a fonte.....	46
Figura 29 – Sinal SFG em capacitor MIS usando ITO como eletrodo porta e PMMA como dielétrico.	47
Figura 30 – a) Espectro SFG da banda do estiramento C=O em 1720 cm ⁻¹ no capacitor MIS <i>ITO/PMMA/P3HT/Au</i> conforme aplicação de V_g . As linhas sólidas são ajustes conforme a Equação 50. b) Amplitude do pico nos espectros SFG em função da tensão.....	48
Figura 31 – Espectro SFG em função da temperatura, com tensão aplicada de 60 V. a) Aquecimento de 20 a 120 °C. b) Resfriamento de 90 a 20 °C, com tensão aplicada de 60 V. As linhas sólidas são ajustes conforme a Equação 50.	50
Figura 32 – Amplitudes dos espectros SFG da Figura 31. a) amplitudes dos dois picos separados (1720 e 1740 cm ⁻¹) e b) soma das amplitudes dos dois picos.....	51
Figura 33 – Rampa de temperatura no sinal SFG para o dispositivo fabricado com ITO.	52
Figura 34 – Espectro SFG em função da temperatura com PMMA de baixa massa molar, com tensão aplicada de 60 V. a) Aquecimento de 20 a 120 °C. b) Resfriamento de 110 a 27 °C, com tensão aplicada de 60 V. As linhas sólidas são ajustes conforme a Equação 50.....	53
Figura 35 – Soma das amplitudes dos dois picos (1720 e 1740 cm ⁻¹) dos espectros SFG da Figura 33.....	53
Figura 36 – a) Curva característica de transferência e b) curva característica de saída para o Transistor <i>top-contact / bottom-gate</i> (<i>Vidro/Au/PMMA/N2200/Au</i>).	55
Figura 37 – Curva característica a) de transferência e b) de saída para o Transistor <i>top-contacts / bottom-gate</i> (<i>ITO/PMMA/N2200/Au</i>).	56
Figura 38 – Espectro SFG do dispositivo (capacitor MIS) T9 com e sem tensão aplicada.	57

Figura 39 – Mapeamento SFG a) da referência ZnS, b) do dispositivo T8 com $V_g = 0$ V, c) do OFET com $V_g = 60$ V e d) do OFET com $V_g = 50$ V e $V_d = 50$ V. A frequência do IR utilizado foi 1720 cm^{-1} , na ressonância do grupo C=O do PMMA.	58
Figura 40 – Mapeamento SFG do dispositivo T9 a) com $V_g = 0$ V, b) com $V_g = 60$ V e c) com $V_g = 50$ V e $V_d = 50$ V.	59
Figura 41 – Perfil do sinal SFG extraído das regiões selecionadas das imagens a) da Figura 39 e b) da Figura 40 com diferentes tensões aplicadas.	59
Figura 42 – Curva característica de transferência para os transistores T1 e T2. a) e b) Curva de transferência com V_g positivo. c) e d) Curva de transferência com V_g negativo.	61
Figura 43 – Curvas características de saída nos transistores T1 e T2.	62
Figura 44 – Sinal CMS e absorção do polímero N2200.	63
Figura 45 – a) Espectro de absorção normalizado do N2200 e suas 1ª e 2ª derivadas. b) Espectroscopia de modulação de carga para transistor T2 sob diferentes condições de polarização e sondagem no centro do dispositivo e $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ a partir da borda do dreno.	64
Figura 46 – Simulação do perfil de potencial no canal do transistor na transição do regime linear para saturação. $\mu_2\mu_1$ é a razão de mobilidade para buracos e elétrons para N2200.	65
Figura 47 – O perfil esperado dos portadores de carga no canal do transistor, supondo que uma experiência hipotética detecta a) elétrons e buracos e é sensível ao sinal da carga, b) o experimento detecta somente elétrons, e c) o experimento detecta elétrons e buracos, mas é sensível apenas à magnitude da carga (não seu sinal). S é fonte e D é dreno.	66
Figura 48 – Simulação da carga acumulada $Q^*(t)$ em diferentes pontos do canal, assumindo que CMM detecta apenas elétrons. $V_g = 20 + 15 \cdot \sin 2\pi ft$; $V_d = 30$ V; $f = 320$ Hz. O último painel mostra o primeiro harmônico da carga acumulada $Q^*(t)$ como uma função da posição ao longo do canal.	67
Figura 49 – Simulação da carga acumulada $Q^*(t)$ em diferentes pontos do canal, assumindo que CMM detecta igualmente elétrons e buracos. $V_g = 20 + 15 \cdot \sin 2\pi ft$; $V_d = 30$ V; $f = 320$ Hz. O último painel mostra o primeiro harmônico da carga acumulada $Q^*(t)$ como uma função da posição ao longo do canal.	68
Figura 50 – Comparação das simulações para o sinal CMM,. Assumindo que ele detecta somente elétrons (linha azul) ou elétrons e buracos (linha preta).	68

Figura 51 – Proposta de modulação de onda quadrada de V_g e V_d em conjunto. a) Ilustração da curva de saída do FET com modulação CMM de apenas V_g , com $V_d = 50V$. b) Com a modulação simultânea de V_d e V_g o valor medido de V_g e V_d é constante em cada ponto de operação escolhido. c) O transistor liga e desliga V_g e V_d em conjunto. A linha azul tracejada é uma representação esquemática do transiente de carga, cuja amplitude é medida por CMM com o amplificador <i>lockin</i>	69
Figura 52 – Comparação entre as medidas de CMM senoidal e modulação simultânea no regime de saturação.	70
Figura 53 – Perfis CMM para transistor $T2$ Com modulação quadrática simultânea de V_d e V_g . a) Variando V_d com $V_g = 40v$, e b) variando V_g com $V_d = 40v$. As linhas tracejadas são os perfis de densidade de carga calculado usando uma combinação das Equações 21 e 28.	71
Figura 54 – Perfis CMM para transistor $T2$ Com modulação quadrada simultânea de V_d e V_g . a) Variando V_d com $V_g = 10 V$. b) Detalhe da região próxima ao eletrodo dreno. As linhas tracejadas coloridas são os perfis de densidade de carga calculado em cada polarização usando as Equações 21 e 28, e as linhas tracejadas verticais indicam o ponto do canal onde ocorre o <i>pinch-off</i> para cada polarização no modelo ambipolar para o N2200.	71
Figura 55 – Perfil de CMM medido em $\lambda = 1000 nm$ com modulação simultânea de V_g e V_d para $T2$. As condições de polarização são indicadas na figura.	72
Figura 56 – Perfis CMM para transistor $T2$ Com modulação quadrática simultânea. As linhas tracejadas são os perfis de densidade de carga calculado QxC . As linhas tracejadas em verdes a são o perfil da densidade de cargas calculadas pelo método Schmechel <i>et al.</i> ³³ . As linhas tracejadas em azul são o perfil da densidade de cargas calculadas pelo método Weis (Equação 53) e linhas tracejadas roxas são o perfil da densidade de cargas calculadas pelo método linear.	73
Figure 57 – CMM profiles for transistor $T2$ and calculated profile with different mobility ratio. Blue line is with $\mu_h/\mu_e = 0.0021$ and red line is with $\mu_h/\mu_e = 0.02$	75

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Eletrônica orgânica	1
1.2. Mapeamento do campo elétrico e da densidade de cargas em transistores orgânicos.....	2
1.3. Objetivos do trabalho.....	4
2. Fundamentação teórica.....	5
2.1. Transistores por efeito de campo orgânicos - OFETs.....	5
2.1.1. Caracterizações elétricas em transistores	7
2.1.2. Simulação dos perfis de carga e potencial em OFETs	10
2.1.3. OFETs em regime unipolar	12
2.1.4. OFETs em regime ambipolar	13
2.2. Espectroscopia SFG.....	16
2.3. Espectroscopia por modulação de carga – CMS	22
2.3.1. Efeitos de eletro-absorção em CMS	23
2.4. Microscopia por modulação de carga – CMM	24
3. Materiais e metodologia.....	27
3.1. Semicondutores e dielétrico orgânicos.....	27
3.1.1. Semicondutor P3HT	27
3.1.2. Semicondutor N2200.....	28
3.1.3. Dielétrico PMMA	28
3.2. Fabricação de dispositivos poliméricos.....	30
3.2.1. OFETs e capacitor MIS	30
3.2.2. OFETs para MSFG.....	32
3.2.3. OFETs com eletrodos interdigitados	34

3.3.	Espectroscopia SFG	35
3.4.	Microscopia SFG (MSFG).....	37
3.5.	Espectroscopia e microscopia por modulação de carga	39
4.	Resultados e discussão.....	41
4.1.	Espectroscopia SFG na camada dielétrica.....	41
4.1.1.	Possibilidade de sondar a camada dielétrica do transistor	41
4.1.2.	Campo elétrico no PMMA	43
4.1.3.	Dependência do sinal SFG com a tensão aplicada.....	47
4.1.4.	Dependência do Sinal SFG com a temperatura	49
4.2.	Medidas elétricas nos OFETs para Microscopia SFG.....	54
4.3.	Microscopia SFG na camada dielétrica	56
4.4.	Medidas elétricas nos OFETs para CMM	60
4.5.	Espectroscopia por modulação de carga CMS.....	62
4.6.	Simulação dos perfis de CMM.....	64
4.7.	Microscopia de modulação de carga	70
5.	Conclusões e perspectivas.....	77
6.	Referências.....	79

1. Introdução

1.1. Eletrônica orgânica

Nos últimos anos, observamos um crescente aumento de produtos eletrônicos no mercado. A indústria eletrônica é responsável por grande parte do comércio internacional, e atualmente é baseada principalmente em dispositivos semicondutores com materiais inorgânicos (por exemplo, o silício). Entretanto, materiais semicondutores orgânicos têm se mostrado muito promissores em aplicações tecnológicas. Com os materiais orgânicos, surgiu a eletrônica orgânica, que explora polímeros e moléculas pequenas baseadas no carbono. Esses materiais combinam características elétricas dos semicondutores inorgânicos com a processabilidade e flexibilidade de materiais orgânicos, como plásticos e material biológico. Dispositivos eletrônicos baseados em materiais semicondutores orgânicos têm se tornado cada vez mais utilizados na indústria eletrônica. Dispositivos fabricados com materiais semicondutores orgânicos possuem grande potencial em aplicações, tais como a fabricação de sistemas de iluminação ou telas com espessura muito fina, flexíveis e transparentes, além de apresentarem facilidade de processamento. Usando materiais semicondutores orgânicos, dispositivos como células fotovoltaicas (OPVs do inglês, *Organic Photovoltaics*), diodos emissores de luz (OLEDs do inglês, *Organic Light Emitting Diodes*) e transistores por efeito de campo (OFETs do inglês, *Organic Field-Effect Transistors*) orgânicos (Figura 1) foram construídos e formam a base da eletrônica orgânica moderna.

Figura 1 – a) painel solar flexível (fonte – Konarka technologies[®]), b) display OLED para smartphone e tablete (fonte – LG Display Co Ltd) e c) transistor orgânico fabricado no grupo de polímeros Bernard Gross / IFSC ⁶⁷.

O transistor é um dos principais componentes da eletrônica (inorgânica ou orgânica) e compõe praticamente todo tipo de circuito, desde os mais simples até os mais complexos, como por exemplo um circuito integrado. Transistores orgânicos têm atraído grande interesse de pesquisa devido ao seu grande potencial para aplicações no campo de eletrônicos flexíveis, dispositivos biomédicos e sensores distribuídos.^{1,2,3} Portanto, existe um grande interesse tecnológico no aprimoramento dos transistores. O transistor por efeito de campo orgânico (OFET) funciona como um canal semicondutor com dois contatos ôhmicos (dreno e fonte), onde um terceiro contato (porta), isolado do semicondutor por uma camada dielétrica, controla o número de portadores de carga no canal. A operação desses transistores depende da modulação do acúmulo de carga na interface entre um semicondutor orgânico e um material dielétrico, induzida pela tensão aplicada ao eletrodo de porta.⁴ A distribuição do campo elétrico nos OFETs depende do seu estado de operação (regime linear ou saturação).^{5,6,7} Esta dependência está relacionada com a injeção de portadores pelos eletrodos dreno e fonte e sua acumulação no canal. Apesar da importância e potencial tecnológico dos OFETs, os seus mecanismos de operação ainda não são completamente entendidos,^{7,8,9} especialmente na região de transição entre o regime linear e o de saturação.^{41,70} Este fato é uma clara evidência da necessidade de estudar e entender a distribuição espacial do campo elétrico e o comportamento das cargas espaciais no canal de transistores OFETs.

1.2. Mapeamento do campo elétrico e da densidade de cargas em transistores orgânicos

Embora a física básica dos OFETs seja bem conhecida, vários grupos de pesquisadores tem se dedicado a compreender melhor o comportamento dos OFETs e em alguns casos, propor modelos que possam explicar o seu funcionamento tanto no regime linear quanto na saturação, após o *pinch-off* do canal de condução.^{5,6,7,8,9,10,41,70,97} Portanto, as medidas diretas da distribuição de campo elétrico em um dispositivo operacional são úteis para propor e validar modelos teóricos.

Vários métodos tem sido usados para sondar a potencial, campo ou distribuição de carga em um OFET operacional, incluindo microscopia de sonda Kelvin,¹¹ microscopia de condutividade de micro-ondas,¹² espectroscopia por modulação de carga,⁶⁴ microscopia de modulação de fotoluminescência,¹³ microscopia Raman.¹⁴ Em contraste com os métodos por varredura de ponta, os métodos ópticos têm a vantagem de não serem invasivos, ou seja, não afetam a distribuição de carga sondada. A microscopia infravermelha tem sido usada para

mapear a distribuição de carga no canal de OFETs polarizados através dos espectros vibracionais de semicondutores orgânicos, porém esse método apresenta uma resolução espacial pobre.^{15,16,17} Microscopia por modulação de carga (CMM) tem sido usada para sondar a distribuição de cargas em transistores.^{64,97,98} Esta técnica permite realizar um mapeamento eletro-óptico da densidade de carga no canal do transistor com resolução submicrométrica. Assim é possível extrair o perfil da densidade de cargas no canal do transistor e observar o seu comportamento com o dispositivo funcionando. Entretanto, pode haver contribuições de efeitos espúrios ao sinal, como por exemplo, efeitos de eletro-absorção.

Processos ópticos não lineares de segunda ordem, como a geração de segundo harmônico (SHG)^{18,19,49} e a espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências (SFG),^{20,21, 22,25} são muito versáteis, já que permitem pesquisar a distribuição do campo^{25,49} e sua dinâmica⁵⁰ dentro do semicondutor orgânico. A microscopia por geração de segundo harmônico (microscopia SHG) e microscopia por geração de soma de frequências (microscopia SFG) são técnicas que possuem uma boa resolução espacial^{23,24} e permitem realizar o mapeamento do campo elétrico no semicondutor quando uma diferença de potencial for aplicada na porta.^{25,49,50} Medidas de SHG na presença de campo elétrico (*Electric Field Induced Second Harmonic Generation* – EFISHG) permitem observar o comportamento de portadores injetados e acumulados na interface semicondutor/dielétrico em OFETs, pela detecção do campo elétrico no semicondutor orgânico, paralelo ao canal do dispositivo.^{26,27,28} A microscopia SHG não apresenta informação sobre a estrutura vibracional do material, enquanto que a microscopia SFG é sensível a mudanças vibracionais e orientacionais tanto no semicondutor quanto no dielétrico, o que possibilita sondar o comportamento do campo na camada dielétrica. Flörsheimer *et al.*²⁹ mostraram pela primeira vez que era possível combinar espectroscopia SFG com microscopia, obtendo imagens de filmes Langmuir-Blodgett. Nakai *et al.* mostraram a distribuição espacial do campo elétrico (dentro do semicondutor) na região do canal do transistor usando microscopia SFG.²⁵ Nos últimos anos vários pesquisadores tem usado a espectroscopia SFG^{30,31,32,33} e SHG^{34,49,50,35} para sondar o comportamento das cargas em dispositivos. Finalmente, Motti *et al.*³⁶ mostraram recentemente que com espectroscopia SFG é possível sondar o campo elétrico na camada dielétrica de um transistor orgânico, que está diretamente relacionado à densidade de carga no canal do transistor.

No atual trabalho, focalizamos em entender o comportamento do transistor em funcionamento. Primeiro fizemos um estudo do campo elétrico na camada dielétrica de

transistores por efeito de campo orgânicos (OFETs), que é diretamente proporcional à densidade de carga acumulada na interface semiconductor / dielétrico, usando a espectroscopia SFG. Nosso estudo investigou a dependência do sinal SFG com aplicação de tensão nos dispositivos. Observamos ainda a variação desse sinal em função da temperatura, a fim de compreender a origem dessa resposta óptica não linear. Continuando o trabalho, iniciamos um mapeamento do campo elétrico na camada dielétrica do transistor usando microscopia SFG, mas devido a um problema com a câmera ICCD do sistema de imageamento, não foi possível completar essa etapa. Então investigamos o comportamento do perfil da densidade de carga no canal de transistores orgânicos utilizando a técnica de microscopia de modulação de carga. Esta técnica permite mapear a carga acumulada no canal com o dispositivo funcionando. O perfil da densidade de carga foi comparado com um modelo teórico que considera o acúmulo de cargas positivas e negativas.

1.3. Objetivos do trabalho

Essa Tese tem como objetivo estudar o comportamento de transistores por efeito de campo orgânicos, utilizando a espectroscopia SFG para a investigação do campo elétrico na camada dielétrica de OFETs. Além disso, os dispositivos foram analisados com a espectroscopia e microscopia por modulação de carga para investigar a distribuição de cargas no canal do transistor operando. A seguir listamos brevemente os principais objetivos do trabalho:

1. Estudar o funcionamento de dispositivos transistores e aprender a fabricar OFETs.
2. Investigar o espectro SFG na camada dielétrica de transistores, em função do campo elétrico e da temperatura, a fim de entender o mecanismo de aumento do sinal SFG na presença de campo elétrico.
3. Observar as mudanças no espectro SFG da camada dielétrica, quando o dispositivo estiver em funcionamento, e relacioná-las ao acúmulo e transporte de portadores de carga no canal dos OFETs.
4. Investigar o acúmulo de carga em FETs de polímero usando CMM.
5. Comparar os resultados obtidos por CMM com modelos teóricos.

2. Fundamentação Teórica

Na fundamentação teórica abordamos o que são e como funcionam os transistores de efeito de campo orgânicos, discutimos os princípios da espectroscopia e microscopia óptica não linear e da microscopia de modulação de carga.

2.1. Transistores por efeito de campo orgânicos - OFETs

Transistores de efeito de campo são dispositivos que atuam como elementos ativos em circuitos eletrônicos. A região entre os eletrodos dreno e fonte é chamada de canal do transistor (Figura 2), que tem um comprimento L e largura W . O princípio de operação desse dispositivo é a modulação da condutividade do canal através do acúmulo de carga na interface entre o material semiconductor e o dielétrico. Um campo elétrico é gerado na camada dielétrica devido à diferença de potencial aplicado entre os eletrodos porta e fonte (V_g), e esse processo induz a dopagem do semiconductor e o acúmulo de portadores de carga na interface semiconductor / dielétrico (modo de acumulação). A intensidade de corrente no canal depende do acúmulo de portadores gerado pelo potencial aplicado ao terminal porta^{37,42}.

Figura 2 – Esquema de um transistor OFET do tipo-p, com os três terminais (porta G, dreno D, e fonte S) e suas respectivas tensões (V_g , V_d e V_s). Em geral considera-se $V_s = 0$, e em um transistor tipo p as tensões V_g e V_d são negativas.

Existem quatro tipos de estruturas diferentes de OFETs que são caracterizadas de acordo com a posição dos eletrodos dreno e fonte em relação à camada semicondutora e com a posição do eletrodo porta (inferior ou superior) (Figura 3).^{37,42} Na primeira estrutura, o eletrodo porta é o primeiro a ser depositado e os eletrodos fonte e dreno são os últimos. Devido à posição dos contatos elétricos, essa arquitetura é chamada de *top-contact / bottom-*

gate (Figura 3a). Nessa estrutura a camada dielétrica é depositada sobre a porta seguida da camada semicondutora. Na segunda estrutura (*top-gate / top-contact* - Figura 3b), tanto a porta, quanto o dreno e fonte ficam em posições superiores no FET separados pela camada dielétrica. O semicondutor é a primeira camada depositada. Na terceira estrutura, os eletrodos dreno e fonte são os primeiros depositados seguido do semicondutor. A porta é a parte superior no dispositivo que recebe o nome de *top-gate / bottom-contact* (Figura 3c). Essa arquitetura permite uma padronização da fotolitografia dos eletrodos dreno e fonte sem causar danos nos materiais poliméricos (semicondutor e dielétrico) e sua resistência de contato é relativamente baixa.³⁸

A última estrutura, assim como na primeira, a porta fica na parte inferior, sendo que na parte superior ficam o dreno e fonte, seguidos do semicondutor (*bottom-gate / bottom-contact* - Figura 3d). Nas arquiteturas *top-gate / bottom-contact* e *top-contact / bottom-gate* os portadores de carga percorrem o semicondutor até alcançar a interface semicondutor/isolante para formar o canal condutor, produzindo a chamada resistência de acesso, que pode ser reduzida diminuindo a espessura da camada semicondutora.⁴² Esse processo não ocorre nas outras arquiteturas devido às posições dos eletrodos dreno e fonte. Um problema comum em todas as arquiteturas é a dissolução da camada inferior pelo solvente da solução superior, ou seja, a ortogonalidade de solventes é de extrema importância na fabricação de dispositivos orgânicos.³⁹

Nessa Tese foram utilizadas duas estruturas para fabricação de transistores, a *top-contact / bottom-gate*, e a *top-gate / bottom-contact*. Cada arquitetura foi feita para um experimento diferente, sendo que a primeira foi para a espectroscopia e microscopia SFG, e a segunda para a microscopia CMM.

Figura 3 – Esquemas de diferentes estruturas para Transistores por efeito de campo.

2.1.1. Caracterizações elétricas de transistores

As caracterizações elétricas básicas em OFETs podem ser feitas através de duas medidas padrões: pelas curvas de saída e pelas curvas de transferência. Medidas de $I_d \times V_d$ variando os valores de V_g fornecem curvas de saída (Figura 4a) e fazendo $I_d \times V_g$ para diferentes valores de V_d , teremos as curvas de transferência (Figura 4b). Na Figura 4 os valores de corrente e tensão estão em módulo. No caso de dispositivos do tipo-p, os valores de I_d , V_d e V_g possuem sinal negativo. A linha tracejada na curva de transferência (Figura 4b) indica a extrapolação utilizada para obter o potencial de limiar V_t .

Figura 4 – Medidas elétricas padrões em OFETs. (a) Curvas de saída e (b) curvas de transferência em transistores.^{37,41}

Figura 5 – Curva de transferência em escala logarítmica, $\log(I_D)$ vs. V_G . I_D^{ON} indica dispositivo ligado e I_D^{OFF} indica dispositivo desligado.

Da curva de transferência em escala log (Figura Figura 5), é possível extrair um importante parâmetro, a razão I_D^{ON}/I_D^{OFF} . Esta é a razão da corrente de dreno no estado ligado pela corrente de dreno no estado desligado. Quanto maior o valor dessa razão, melhor será o comportamento elétrico do transistor.⁴⁰

As curvas de saída apresentam dois regimes de operação, linear e de saturação. Para pequenos valores de $|V_d|$ o canal apresenta comportamento igual ao resistor, sendo esse o regime linear. O regime de saturação ocorre quando a corrente no canal não depende de $|V_d|$. Um efeito chamado *pinch-off* (estrangulamento do canal) ocorre quando $V_d \cong V_g$, fazendo com que o canal afunile e a corrente no canal comece a saturar devido ao aumento da resistência (Figura 6). O potencial de limiar V_t obtido a partir do gráfico de curvas de transferência é o potencial necessário para igualar a densidade de carga na interface semicondutor/dielétrico à do volume.^{41,42}

Figura 6 – Ilustração do regime linear e do ponto *pinch-off*.

Características elétricas de um OFET podem ser descritas pelo modelo de aproximação de canal gradual. Nesse modelo quatro considerações ou simplificações devem ser feitas:⁴⁰

- i – a mobilidade de efeito de campo dos portadores de carga é constante.
- ii – o campo elétrico gerado entre os eletrodos dreno e fonte é paralelo à interface semicondutor / isolante, e o campo perpendicular à interface semicondutor / isolante é maior que o campo entre os contatos dreno e fonte.
- iii – as influências das resistências dos contatos e da corrente de fuga são desconsideradas.

iv – a densidade de carga induzida na interface semicondutor/ dielétrico $p(x)$ depende da tensão de porta aplicada, da capacitância por unidade de área do material dielétrico C_i e do potencial da interface $V(x)$ em relação ao eletrodo fonte como segue:

$$p(x) = C_i(V_g - V_t - V(x)), \quad 1$$

onde x é a coordenada ao longo do canal e V_t é a tensão de porta de limiar do dispositivo. Além disso, assumindo valores pequenos para V_d , a corrente que atravessa o canal pode ser aproximada pela lei de Ohm, usando o campo elétrico $E(x) = dV/dx$ local em cada ponto do canal.^{41,42,48} Assim temos que:

$$I_d = W\mu_{FET}p(x)E(x), \quad 2$$

Sendo que W é a largura do canal, μ_{FET} é a mobilidade de efeito de campo, $p(x)$ é a carga por unidade de área na interface semicondutor/isolante. Substituindo a equação 1 em 2, temos que:

$$I_d dx = W\mu_{FET}C_i(V_g - V_t - V(x))dV \quad 3$$

Como a corrente de dreno no regime estacionário é a mesma ao longo do canal, pode-se integrar a equação 3 e então expressá-la como:

$$I_d = \mu_{FET} \frac{C_i W}{L} \left\{ (V_g - V_t)V_D - \frac{V_D^2}{2} \right\}$$

Considerando a operação do transistor no regime linear, a tensão de dreno é muito menor que $(V_g - V_t)$, dessa forma a Equação 4 se torna linear em V_d e a corrente de dreno fica:

$$I_{dlin} = \mu_{FET} \frac{C_i W}{L} \{(V_g - V_t)V_d\} \quad 5$$

Para o regime de saturação, a tensão de dreno na qual ocorre estrangulamento do canal (Figura 6) é $V_d = (V_g - V_t)$, e a corrente de dreno I_d atinge seu máximo no regime de saturação, onde permanece constante. Observando a curva de saída de um transistor na região de saturação, nota-se que a corrente nessa região independe de V_d :

$$I_{dsat} = \mu_{FET} \frac{C_i W}{2L} (V_g - V_t)^2 \quad 6$$

Podemos calcular a mobilidade de efeito de campo pela análise do regime linear (μ_{lin}) e do regime de saturação (μ_{sat}). Para o regime linear vamos definir dois parâmetros, a condutância (g_d) e a transcondutância (g_m) no canal conforme segue:

$$g_d = \frac{\partial I_d}{\partial V_d} \quad 7$$

$$g_m = \frac{\partial I_d}{\partial V_g} \quad 8$$

Tanto g_d quanto g_m são valores obtidos experimentalmente a partir das curvas características de transistores. Logo, a mobilidade no regime linear pode ser escrita em função de g_d e g_m :

$$\mu_{lin} = \frac{L g_d}{W C_i (V_g - V_t)}, \quad 9$$

$$\mu_{lin} = \frac{L g_m}{W C_i V_d}. \quad 10$$

Para calcular a mobilidade no regime de saturação, vamos usar a inclinação da curva $\sqrt{I_d} \times V_g$:

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_i W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_d}}{\partial V_g} \right)^2 \quad 11$$

2.1.2. Simulação dos perfis de carga e potencial em OFETs

Com o objetivo de compreender a distribuição da densidade de carga no canal OFET e simular o que deve ser esperado na medição de CMM, utilizamos um modelo teórico para um OFET (ambipolar) para simular os perfis de carga e potencial no canal do transistor. Schmechel *et al.*⁴³ derivaram expressões analíticas para o potencial e distribuição de portadores de carga no canal que são aplicáveis a todos os regimes de funcionamento (linear, não linear e saturação). Este modelo é uma generalização do modelo de aproximação de canal gradual⁴⁰ para o caso de transistores ambipolares, e incluindo o regime de saturação.

Figura 7 – Esquema de circuito equivalente resistor-capacitor para o canal de um OFET.

Usando um circuito equivalente resistor-capacitor (Figura 7) para transistores, é possível mostrar que a resistência em um ponto x ao longo do canal (próximo ao eletrodo fonte – veja Figura 8) é dado como segue:

$$R(x) = \int_0^x \frac{dx}{We[\mu_n n(x) + \mu_p p(x)]} \quad (12)$$

$n(x)$ e $p(x)$ são os números de elétrons e buracos por unidade de área na posição x , μ_n e μ_p define suas respectivas mobilidades. e é a carga elementar e W é a largura do canal. A carga de superfície líquida $Q(x)$ por unidade de área é:

$$Q(x) = e[p(x) - n(x)], \quad (13)$$

ou

$$Q(x) = C[V_{ch}(x) - V_g], \quad (14)$$

onde C é a capacitância por unidade de área. A voltagem $V_{ch}(x)$ ao longo do canal do transistor é dada por:

$$V_{ch}(x) = V_d \frac{R(x)}{R_t}, \quad 15$$

com $R_t = R(L)$. Portanto a variação local da carga líquida no canal pode ser obtida derivando a expressão obtida da substituição da Equação 15 na Equação 14:

$$\frac{dQ(x)}{dx} = \frac{CV_d}{R_t} \frac{1}{We[\mu_n n(x) + \mu_p p(x)]}. \quad 16$$

E podemos reescrever como:

$$dQ(x) = \frac{CV_d}{R_t} \frac{dx}{We[\mu_n n(x) + \mu_p p(x)]}. \quad 17$$

Se a concentração do par elétron–buraco é baixa devido à alta probabilidade de recombinação, a carga líquida pode ser aproximada pela concentração de elétrons ou buracos dependendo do sinal da carga líquida, de modo que podemos resolver $Q(x)$ usando somente cargas positivas ou cargas negativas.

2.1.3. OFETs em regime unipolar

Vamos agora considerar diferentes regimes de operação para o OFET e aplicar as condições de contorno apropriadas. Assim nós temos que para $|V_d| \leq |V_g|$ existe acumulação de somente um tipo de portador de carga, então a Equação 17 se torna:

$$|Q(x)|dQ = \frac{CV_d}{\mu W R_t} dx. \quad 18$$

Integrando a Equação 18 obtemos a distribuição de portadores de carga ao longo do canal do transistor. Usando a condição de contorno $Q(0) = C(0 - V_g)$ da Equação 14, então a Equação 18 se torna:

$$|Q(x)| = \sqrt{(CV_g)^2 \pm 2 \frac{C}{\mu W} \frac{V_d}{R_t} x}, \quad 19$$

O sinal $\pm$ na Equação 19 (e nas seguintes para densidade de carga e potencial) são escolhidos de acordo com o acúmulo de cargas positivo ou negativo. Para o material semiconductor do tipo n (por exemplo o N2200), nós usamos o sinal inferior ($-$) e ambos (V_d, V_g) > 0 , e para o material semiconductor do tipo p (por exemplo o P3HT), nós usamos o sinal

superior (+) e ambos $(V_d, V_g) < 0$. Substituindo na Equação 19 a condição de contorno $Q(L) = C[V_d - V_g]$ no eletrodo dreno, para $|V_d| \leq |V_g|$,

$$R_t = \frac{L}{\mu W C \left(\frac{V_d}{2} - V_g \right)}. \quad (20)$$

Substituindo a resistência total R_t em $|Q(x)|$, então a distribuição de portadores de carga ao longo do canal do transistor para $|V_d| \leq |V_g|$ pode ser descrita como:

$$Q(x) = \pm \sqrt{(C V_g)^2 + C^2 (V_d^2 - 2 V_g V_d)} \frac{x}{L}, \quad (21)$$

e usando a Equação 14, a seguinte equação para o potencial no canal do transistor pode ser deduzida na faixa de operação unipolar $|V_d| \leq |V_g|$:⁴³

$$V_{ch}(x) = V_g \pm \sqrt{V_g^2 + (V_d^2 - 2 V_g V_d)} \frac{x}{L}. \quad (22)$$

Para $|V_d| > |V_g|$, com V_d e V_g de mesmo sinal, a condição de contorno da Equação 14 mostra que existe uma inversão de carga líquida do eletrodo fonte para o eletrodo dreno, ou seja, o transistor vai operar no regime ambipolar.

2.1.4. OFETs em regime ambipolar

Com a hipótese de uma alta probabilidade de recombinação entre elétrons e buracos, o canal é separado por uma seção de transporte de carga puramente negativa e uma carga puramente positiva. Um ponto de intersecção (x_0) é definido como a posição onde a recombinação de portadores de carga ocorre (Figura 8). No ponto de intersecção, o acúmulo de carga líquida é zero e a voltagem é $V_{ch}(x_0) = V_g$.

Figura 8 – Esquema do acúmulo de portadores no regime ambipolar (com ambos V_d e V_g positivo), mostrando o ponto de intersecção (x_0) no canal do transistor. R_1 e R_2 (μ_1 e μ_2)

representam as resistências (mobilidades) para cada zona ao longo do canal com um dado tipo de portadores.

Na Figura 8, R_1 é a resistência formada pelo estenção do canal da fonte até a zona de recombinação para portadores de carga do tipo I e R_2 é a resistência do canal da zona de recombinação até o eletrodo dreno para portadores do tipo II. As resistências R_1 e R_2 dependem principalmente no ponto de intersecção x_0 e das modilidades (μ_1 ; μ_2) de cada tipo de portador de carga. As resistências R_1 e R_2 podem se deduzidas integrando a Equação 18 e aplicando as condições de contorno ao longo do eixo x (para $x = 0 \rightarrow Q(0) = CV_g$; para $x = x_0 \rightarrow Q(x_0) = 0$; para $x = L \rightarrow Q(L) = C[V_d - V_g]$) para as regiões correspondentes a R_1 e R_2 separadamente.

$$R_1 = \frac{2x_0}{\mu_1 WC |V_g|}, \quad 23$$

$$R_2 = \frac{2(L - x_0)}{\mu_2 WC |V_d - V_g|}. \quad 24$$

Pela lei da conservação da corrente $I_1 = I_2$, onde I_1 é a corrente no canal formado do eletrodo fonte até x_0 e I_2 é a corrente de x_0 até o eletrodo dreno, assim:

$$\frac{|V_g|}{R_1} = \frac{|V_d - V_g|}{R_2}. \quad 25$$

A posição da zona de recombinação pode ser deduzida substituindo R_1 e R_2 na equação acima:

$$x_0 = \frac{L(V_g)^2}{(V_g)^2 + \frac{\mu_2}{\mu_1}(V_d - V_g)^2}. \quad 26$$

A Equação 26 demonstra que a posição da zona de recombinação depende unicamente da razão das mobilidades $\left(\frac{\mu_h}{\mu_e}\right)$, e da voltagem aplicada na porta e no dreno. Substituindo R_1 e R_2 na Equação 19 (com as modificações apropriadas dos parâmetros R_t , V_d e μ) e usando Equação 14, a distribuição do potencial e da densidade de carga ao longo do canal do transistor para $|V_d| > |V_g|$ é dada por:

$$V_{ch}(x) = \begin{cases} V_g \pm \sqrt{(V_g)^2 - (V_g)^2 \frac{x}{x_0}}, & \text{para } x \leq x_0 \\ V_g \mp \sqrt{(V_d - V_g)^2 - \frac{(L - x)}{(L - x_0)} (V_d - V_g)^2}, & \text{para } x \geq x_0 \end{cases}, \quad 27$$

$$Q(x) = C \begin{cases} \pm \sqrt{(V_g)^2 - (V_g)^2 \frac{x}{x_0}}, & \text{para } x \leq x_0 \\ \mp \sqrt{(c - V_g)^2 - \frac{(L - x)}{(L - x_0)} (V_d - V_g)^2}, & \text{para } x \geq x_0 \end{cases}. \quad 28$$

O sinal $\pm$ para $x \leq x_0$ e o sinal $\mp$ para $x \geq x_0$ segue a mesma explicação para o potencial com $|V_d| \leq |V_g|$. Para o semiconductor do tipo n – N2200, nós usaremos o sinal inferior, ou seja, $-$ para $x \leq x_0$ e o sinal $+$ para $x \geq x_0$.

As Equações 22 e 27 juntas descrevem a distribuição de potencial variando não linearmente entre os eletrodos fonte e dreno (Figura 9a). Esta variação não linear também é válida para a distribuição de portadores de carga (Figura 9b), das Equações 21 e 28. Para $V_d > V_g$, a região de *pinch-off* é caracterizada por um rápido aumento de $V(x)$ e uma inversão da carga $Q(x)$, que acontece muito perto do eletrodo dreno para $\mu_2 \ll \mu_1$.

Figura 9 – a) Simulação da distribuição potencial ao longo do canal para um FET ambipolar com $\mu_1 = \mu_2$, $V_g = 5V$ e vários valores para V_d . b) Distribuições de carga simuladas ao longo do canal para um FET ambipolar com diferentes razões de mobilidade e $V_g = -5V$, $V_d = -10V$.

Nesse modelo a corrente de dreno pode ser calculada pela equação:

$$I_d = \frac{V_d}{R_t}. \quad 29$$

Substituindo o R_t na equação acima temos que:

$$|I_d| = \begin{cases} \frac{WC}{L} \mu_1 \left(V_g - \frac{V_d}{2} \right) V_d, \text{ para } |V_d| \leq |V_g| \\ \frac{WC}{2L} [\mu_1 V_g^2 + \mu_2 (V_d - V_g)^2], \text{ para } |V_d| \geq |V_g| \end{cases}. \quad 30$$

Se considerarmos apenas um tipo de portador de carga no canal, ou seja, $\mu_2 = 0$, a Equação 30 se torna a mesma do modelo de aproximação do canal gradual.⁴⁴

2.2. Espectroscopia SFG

Nesta seção, introduziremos os conceitos de Óptica Não Linear (focando em espectroscopia SFG) relevantes para o entendimento e interpretação dos resultados deste trabalho.

Óptica não linear se refere ao estudo de mudanças das propriedades ópticas devido à interação de uma radiação de alta intensidade com a matéria. Isso gera uma resposta não linear da polarização do sistema. Em geral a polarização no meio é dada por^{23,45,46}:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad 31$$

onde $\chi^{(n)}$ é a susceptibilidade elétrica de ordem n e E é o campo elétrica das ondas incidentes incidente.

O termo de 1ª ordem é a polarização linear no meio e os termos de 2ª e 3ª ordens acima são polarizações não lineares. A polarização de 2ª ordem é responsável pelos processos de geração de segundo harmônico (*Second Harmonic Generation – SHG*) e geração de soma de frequências (*Sum Frequency Generation – SFG*), entre outros. O termo de 3ª ordem é responsável pelo efeito Kerr⁴⁶ e está também relacionado ao efeito de SHG induzido por um campo DC aplicado (conhecido como *Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation – EFISHG*).^{47,48} As técnicas de óptica não linear referente aos processos de 2ª ordem são seletivas a interfaces devido à quebra de simetria de inversão.^{25,49,50}

$$\overset{\leftrightarrow(2)}{\chi}_{ijk} = \overset{\leftrightarrow(2)}{\chi}_{-i-j-k} = -\overset{\leftrightarrow(2)}{\chi}_{ijk} \rightarrow \overset{\leftrightarrow(2)}{\chi}_{ijk} = 0, \quad 32$$

A mudança de sinal dos índices na equação acima indica uma inversão do sistema de eixos, assim, $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_{ijk}^{(2)}$ deve mudar de sinal. A susceptibilidade de 2ª ordem $\chi^{(2)}$ é nula em um meio com simetria de inversão (Equação 32), de modo que a contribuição do volume se anula e o processo de SFG somente ocorre nas interfaces, onde há quebra da simetria de inversão perpendicular à interface.

Figura 10 – Geometria dos feixes incidentes (visível e infravermelho) e do sinal gerado (sinal SFG) com as polarizações s e p do campo $\vec{E}$. ϵ' , ϵ_1 e ϵ_2 são as constantes dielétricas da interface, do ar (meio 1) e do volume do material (meio 2), respectivamente.

Basicamente a espectroscopia SFG é obtida quando ocorre a sobreposição espacial e temporal de dois feixes (visível ω_{vis} e infravermelho ω_{IR}) em um meio não centrossimétrico ou interface entre meios centrossimétricos. O sinal SFG apresenta uma frequência que é a soma das frequências incidentes $\omega_{SFG} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$. A Figura 10 mostra o processo SFG em uma interface com os dois feixes incidentes de frequências ω_1 e ω_2 e suas respectivas polarizações que podem ser perpendicular (S) ou paralela (P) ao plano de incidência. Os feixes incidentes polarizam a matéria não linearmente, gerando um sinal com soma de frequências (sinal SFG). Quando a frequência do feixe IR incidente é a mesma da frequência de vibração de um grupo

molecular na interface da amostra, a excitação desses modos vibracionais fornece uma contribuição ressonante no sinal SFG^{23,46}. O espectro SFG pode dar informações sobre os modos vibracionais e sobre a orientação das moléculas na interface, usando-se diferentes polarizações para os feixes incidentes e para o sinal gerado. Um diferencial dessa técnica é que as regras de seleção SFG são diferentes das técnicas usais em óptica linear. Os modos vibracionais SFG devem ser ativos tanto no espectro infravermelho quanto no Ramam. A intensidade do sinal SFG é dada por:

$$I_{SFG}(\omega_{SFG}) \propto |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_{vis}(\omega_{vis}) I_{IR}(\omega_{IR}), \quad 33$$

onde $\chi_{eff}^{(2)}$ é susceptibilidade de 2ª ordem efetiva e é uma propriedade específica da interface.

Essa susceptibilidade $\chi_{eff}^{(2)}$ pode ser descrita em termos de duas contribuições, uma contribuição não-ressonante e uma ressonante. Na contribuição ressonante, o feixe IR é sintonizado em uma ressonância vibracional da amostra no infravermelho médio, o que aumenta a contribuição molecular nessa faixa específica de frequências. Dessa forma, podemos rescrever a susceptibilidade de 2ª ordem efetiva como sendo:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)}, \quad 34$$

sendo que, $\chi_{NR}^{(2)}$ é a contribuição não ressonante (todas as contribuições independentes de ω_{IR}) e $\chi_R^{(2)}$ é a contribuição ressonante (devido à molécula e sua interação com o substrato). A contribuição ressonante varia com ω_{IR} de acordo com os modos vibracionais moleculares na interface sendo investigada.

Agora vamos discutir a susceptibilidade não ressonante, usualmente relacionada ao comportamento do substrato. Em materiais dielétricos essa contribuição é muito pequena e pode até mesmo ser desprezada em alguns casos. Contudo, em materiais metálicos essa contribuição não ressonante é geralmente significativa e deve ser somada ao $\chi_{eff}^{(2)}$. Além disso, $\chi_{NR}^{(2)}$ do substrato metálico é em geral constante em função de ω_{IR} .

Conforme descrito na Equação 33, O espectro SFG é proporcional a $|\chi_{eff}^{(2)}(\omega_{IR})|^2$ dado pela Equação 35. Esta equação é utilizada para ajustar os espectros e encontrar os parâmetros da ressonância molecular e $\chi_{NR}^{(2)}$.

$$\left| \chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{IR}}) \right|^2 = \left| \chi_R^{(2)} + \chi_{\text{NR}}^{(2)} \right|^2 = \left| \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} + \chi_{\text{NR}}^{(2)} \right|^2. \quad 35$$

As ressonâncias nos espectros de SFG possuem três características notáveis: i- a posição do pico (ω_q); ii- a largura do pico (Γ_q); iii- a amplitude (A_q), que juntamente com o módulo e a fase da contribuição de $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ determinam a forma de linha dos espectros SFG. Uma análise quantitativa do espectro SFG em função da frequência IR incidente pode ser complicada pelas diferentes formas de linha que as ressonâncias podem assumir. Essas variações na forma de linha se devem à interferência entre picos próximos e entre ressonâncias e a resposta não ressonante. A Figura 11 mostra alguns padrões dessa variação.

Figura 11 – Formas de linha do espectro SFG. O sinal é proporcional a $\left| \chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{IR}}) \right|^2$. Neste caso, $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ é complexo e A é real. a) $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ é real com mesmo sinal de A . b) $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ é desprezível comparado com A/Γ . c) $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ é real com sinal contrário a A . d) $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ é imaginário com sinal contrário à $A/i\Gamma$, onde $\left| \chi_{\text{NR}}^{(2)} \right| > A/\Gamma$ ⁵¹.

O tensor susceptibilidade de 2ª ordem ($\chi^{(2)}$) é de posto 3, com 27 elementos. Porém, em uma superfície isotrópica ao longo do plano xy, com z perpendicular à interface, esse número é reduzido para 7 termos:

$$\chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{zyy}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}, \chi_{yzy}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}, \chi_{yyz}^{(2)}, \chi_{zzz}^{(2)}. \quad 36$$

Estes 7 elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$ se reduzem para 4 elementos independentes devido a isotropia do plano xy, que implica na equivalência dos eixos x e y:

$$\begin{aligned} \chi_{zxx}^{(2)} &= \chi_{zyy}^{(2)}; \\ \chi_{xzx}^{(2)} &= \chi_{yzy}^{(2)}; \\ \chi_{xxz}^{(2)} &= \chi_{yyz}^{(2)}; \\ \chi_{zzz}^{(2)}. \end{aligned} \quad 37$$

Usando uma combinação de polarização dos feixes incidentes e detectado, pode-se selecionar diferentes elementos da susceptibilidade. A combinação das três polarizações, considerando a ordem de leitura da esquerda para a direita, referem-se às polarizações dos campos $\vec{E}_3$ (sinal SFG com soma de frequência), $\vec{E}_1$ (feixe incidente visível com frequência fixa) e $\vec{E}_2$ (feixe incidente infravermelho médio com frequência sintonizável), respectivamente (veja Figura 10). Considerando uma superfície isotrópica, as possíveis combinações de polarizações com sinal SFG não nulo são mostradas na Tabela 1. No atual trabalho foi utilizada apenas a combinação de polarizações *ppp*, que tem contribuição de $\chi_{zzz}^{(2)}$, mais sensível ao ordenamento molecular perpendicular à interface.

Combinação de polarização	Elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$
<i>pss</i>	$\chi_{zyy}^{(2)}$
<i>sps</i>	$\chi_{yzy}^{(2)}$
<i>ssp</i>	$\chi_{yyz}^{(2)}$
<i>ppp</i>	$\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)}$

Tabela 1 – Tabela das possíveis combinações de polarizações para os elementos de $\chi_{ijk}^{(2)}$.

Como vimos, em um meio com simetria de inversão a susceptibilidade de 2ª ordem é nula e a contribuição do volume é zero. Contudo, sob condições específicas, SHG e SFG permitem sondar a distribuição do campo elétrico e sua dinâmica dentro do semicondutor orgânico.^{25,49,50} Quando um forte campo elétrico DC (E_0) está presente no volume de um material centrossimétrico, ele quebra a simetria de inversão e leva a um aumento significativo de $\chi_{eff}^{(2)}$, que em geral pode ter duas contribuições. Uma é a orientação induzida por E_0 dos dipolos no volume do material, que faz com que $\chi^{(2)}(E_0) \neq 0$. Essa contribuição é análoga ao que ocorre nos experimentos de EFISHG para determinação da polarizabilidade não linear de segunda ordem de moléculas polares em solução.^{48,52} A outra possível contribuição para a resposta não linear observada assume que não há $\chi^{(2)}$ no volume, pois ele é centrossimétrico, mas existe uma contribuição da susceptibilidade não linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, que se acopla ao campo elétrico DC no material, produzindo uma não linearidade efetiva de segunda ordem. Em ambos os casos, o sinal pode ser gerado no volume do material. Se imaginarmos que os dois mecanismos podem estar contribuindo para o sinal SFG observado, então a intensidade do sinal tem contribuições de $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$:

$$I_{SFG} \propto |\chi^{(2)}(E_0) + \chi^{(3)}E_0|^2 I_{vis} I_{IR}, \quad 38$$

A origem do sinal $\chi^{(2)}$ vem das moléculas dipolares assimetricamente orientadas no material, enquanto a contribuição de $\chi^{(3)}$ fornece a interação entre os campos ópticos e o campo estático no volume do material, mesmo com ele continuando isotrópico. Separar as contribuições de $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ para resposta espectroscópica em um material com campo aplicado não é trivial,²⁴ uma vez que a dependência do sinal com o campo aplicado é semelhante para as duas contribuições (se o campo E_0 for fraco o suficiente para não causar saturação do dielétrico). Nos experimentos de SHG e SFG para investigar o campo DC em dispositivos orgânicos normalmente assume-se que a contribuição dominante é de $\chi^{(3)}$,^{26,25,49,50,92,93} mas como $\chi^{(2)}$ é uma contribuição de ordem mais baixa, deveria ser dominante. Ong S. et al.⁵³ afirmou que o sinal SHG em uma interface de sílica/água (assumindo o modelo de dupla camada elétrica), é proveniente da polarização induzida pelo campo elétrico e orientação de moléculas de água na região de dupla camada elétrica da interface. Além disso, experimentos de SHG para investigar o potencial de superfície de uma interface carregada, onde um dos meios é a água, assumem que a contribuição dominante do sinal SHG vêm da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$.^{54,55,56} O objetivo principal da parte que envolve espectroscopia SFG nessa Tese é de investigar a natureza do sinal SFG induzido pelo campo DC, ou seja, qual a contribuição dominante ao sinal, devido a $\chi^{(2)}$ ou $\chi^{(3)}$.

Como mencionado acima, a contribuição de $\chi^{(2)}$ vem das moléculas dipolares assimetricamente orientadas pelo campo DC, sendo nula para uma orientação isotrópica. Já a contribuição de $\chi^{(3)}$ depende muito menos da orientação média das moléculas.⁵⁷ Uma forma de alterar a orientação média das moléculas no material é variar a temperatura. Portanto, uma medida do sinal SFG proveniente do dielétrico no dispositivo polarizado em função da temperatura pode elucidar a natureza da contribuição dominante ao sinal SFG induzido por E_0 , já que a dependência com a temperatura deve ser bem menor para a contribuição de $\chi^{(3)}$ em relação à de $\chi^{(2)}$. Essa elucidação pode ter desdobramentos importantes para a análise e interpretação dos estudos de dispositivos orgânicos usando SHG e SFG e para o estudo de campos elétrico interfaciais em físico-química.

2.3. Espectroscopia por modulação de carga – CMS

Espectroscopia por modulação de carga (CMS – *Charge Modulation Spectroscopy*) é uma técnica que permite sondar diretamente e seletivamente portadores de carga presentes em uma camada condutora de FETs devido à injeção de carga.^{58,59,69} O princípio de operação do CMS em FETs é a modulação da densidade de carga na interface semiconductor/dielétrico aplicando uma tensão oscilante no eletrodo porta semitransparente. Medindo as mudanças no espectro de transmissão do semiconductor orgânico na frequência de modulação, as assinaturas espectroscópicas da carga induzida no canal podem ser detectadas. Portanto, esta técnica mede a absorção de carga em polímeros conjugados em estruturas de transistores.

Usando um modelo de interface de um capacitor, a tensão aplicada no dispositivo controla a densidade superficial de cargas acumuladas na interface semiconductor/dielétrico como:

$$n_s = -\frac{C_i V_g}{eA}, \quad 39$$

onde C_i é a capacitância do dielétrico, e é a carga elementar e A é a área da interface. A absorção de carga induzida total pode ser aproximada como:

$$\alpha_C = n_s \sigma = \frac{C_i V_g}{eA} \sigma. \quad 40$$

Assim, a intensidade da luz da lei de Beer-Lambert pode ser descrita como:^{61,60}

$$I_T = I_0 e^{-(\alpha_C + \alpha_N)}, \quad 41$$

onde α_N é a absorção de moléculas neutras. Em CMS, o campo elétrico é modulado e a variação da luz transmitida (ΔI_T) na região de acúmulo de cargas é sondado. A derivada da

intensidade da luz que atravessa o dispositivo para uma tensão de porta aplicada (V_g) pode ser descrita como:⁶¹

$$\frac{\partial I_T}{\partial V_G} = \frac{\partial I_T}{\partial \alpha_C} \frac{\partial \alpha_C}{\partial V_G} = -I_0 e^{-(\alpha_C + \alpha_N)} \frac{C_i \sigma}{eA} = -I_T \frac{C_i \sigma}{eA}. \quad 42$$

A expressão da transmitância pode ser aproximada como:

$$\frac{\Delta I_T}{I_T} = -\frac{C_i \sigma}{eA} \Delta V_g \rightarrow \frac{\Delta T}{T} = -\frac{C_i \sigma}{eA} \Delta V_g, \quad 43$$

Onde indicaremos por $\frac{\Delta T}{T}$ a variação da transmitância normalizada $\frac{\Delta I_T}{I_T}$. Na equação 43, observamos que a variação da transmitância é proporcional a amplitude da tensão aplicada ao eletrodo porta. A tensão aplicada no eletrodo porta é modulada em torno do ponto de trabalho V_g com uma frequência específica f e uma amplitude de modulação ΔV_g (em geral usa-se uma onda senoidal). Considerando um semiconductor do tipo p (por exemplo o P3HT, ver Seção 3.1), ao aplicar uma tensão negativa no eletrodo porta do OFET, um acúmulo de cargas positivas é formado na interface semiconductor-isolante. A modulação de cargas produz uma modulação na transmissão diferencial, $\frac{\Delta I_T}{I_T}$, que é então medida por um amplificador *lock-in*. As cargas que estão presas na interface não contribuem para as características nos espectros de absorção (CMS).

2.3.1. Efeitos de eletro-absorção em CMS

Espectroscopia de eletro-absorção (EA – do inglês *Electro-absorption*) é basicamente uma mudança das propriedades de absorção de um meio devido a um campo elétrico externo modulado. Em um semiconductor, a borda de absorção é deslocada para comprimentos de onda mais altos, ou energias mais baixas.⁶²

Usando a mesma configuração de um experimento de CMS é possível medir também a eletro-absorção. Considerando um dispositivo que esteja totalmente em depleção, os sinais espectrais são dominados pela eletro-absorção. Nessa região de depleção a concentração de cargas é baixa e, conseqüentemente, a penetração do campo elétrico aplicado no semiconductor é profunda.

A variação da transmitância $\frac{\Delta T}{T}$ é diretamente proporcional a variação do coeficiente de absorção $\Delta \alpha$ pela relação:

$$\frac{\Delta T}{T} \sim -d\Delta \alpha, \quad 44$$

Onde d é a espessura da amostra. A variação do coeficiente de absorção é devido a presença de um campo elétrico e é um efeito não linear. Uma proporcionalidade do sinal de eletro-absorção pode ser descrita como:⁶¹

$$\frac{\Delta T}{T} \propto \Delta\alpha, \quad 45$$

Para obter sinais mensuráveis, é necessário um campo da ordem de $\sim 10^5 \text{ V/cm}$, entretanto, o sinal $\frac{\Delta T}{T}$ é da ordem de $10^{-7} - 10^{-5}$ e por isso, é necessário usar uma técnica de detecção *lock-in*. Desta forma, o campo modulado é descrito como:

$$E = E_{DC} + E_{AC} \cos(\omega t). \quad 46$$

E_{DC} é o offset do campo e E_{AC} é amplitude de modulação. A resposta da eletro-absorção desse campo é:

$$\frac{\Delta T}{T} \propto \chi(h\nu) \left[E_{AC}^2 \frac{1}{2} (1 - \cos(2\omega t)) + 2E_{DC}E_{AC} \cos(\omega t) + E_{DC}^2 \right]. \quad 47$$

Usando a técnica *lock-in* sensível a fase, podemos medir separadamente o termo dependente do primeiro harmônico (ω) e o termo dependente do segundo harmônico (2ω).

$$\frac{\Delta T}{T}(\omega) \propto \chi(h\nu) [2E_{DC}E_{AC} \cos(\omega t)], \quad 48$$

$$\frac{\Delta T}{T}(2\omega) \propto \chi(h\nu) \left[E_{AC}^2 \frac{1}{2} (1 - \cos(2\omega t)) \right]. \quad 49$$

Assim como o CMS, o sinal do primeiro harmônico é linear com E_{AC} , além de apresentar uma dependência linear com E_{DC} . Já o sinal CMS aumenta com o offset apenas quando V_{DC} tem valores maiores que a tensão de threshold (V_T).^{61,63}

2.4. Microscopia por modulação de carga – CMM

O CMS pode ser acoplado a um microscópio confocal para obter dados CMS locais com uma resolução espacial submícron, permitindo a microscopia de modulação de carga (CMM – *Charge Modulation Microscopy*), ou seja, o mapeamento 2D de características induzidas por carga ao longo do canal acumulado em um transistor.

A configuração CMM consiste basicamente em um microscópio confocal na configuração de transmissão acoplado a um laser de diodo. Para as medições de microscopia CMM o comprimento de onda é escolhido em uma característica espectral principal induzida por carga. O feixe é focalizado no canal do FET através de uma objetiva. Uma segunda

objetiva coleta a luz transmitida, que é encaminhada para o detector por uma fibra óptica. O FET é mantido em um ambiente de nitrogênio.

Figura 12 – Esquema da configuração: a luz monocromática, fornecida pelo laser supercontinuum, é colimada e expandida para se ajustar à entrada do objetivo. A parte de coleta é composta por uma segunda objetiva com um sistema de focalização. A entrada de fibra multimodo atua como abertura confocal. b) Sob o esquema do dispositivo FET *top-gate* é apresentado um mapa de transmissão 2D. (Imagem da ref. 64)

No experimento CMM, a variação na transmissão da luz é medida em relação à transmissão total ($\Delta T/T$) induzida pela variação no número de cargas no canal do transistor devido a uma modulação da tensão na porta (ΔV_g). As mudanças da concentração de portadores de carga na interface devido à tensão AC aplicada são detectadas por um fotodiodo e processada por um amplificador *lock-in*. As imagens são obtidas por uma varredura da amostra em relação ao feixe através de um estágio piezoelétrico em 3D. As imagens de

transmissão (T) são adquiridas pelo sinal DC do fotodiodo, enquanto que ΔT é obtido do sinal de fotodiodo processado pelo amplificador *lock-in*.

Usando CMM é possível mapear o canal do OFET observando a distribuição de portadores de carga. Sciascia *et al.*⁶⁴ mostrou que é possível mapear a densidade de carga com resolução submícron em um transistor orgânico em funcionamento pela técnica microscopia de modulação de carga. A Figura 13 mostra o mapeamento do canal do transistor por CMM variando a tensão de dreno do regime linear para a saturação.

Figura 13 – Mapa ΔT com resolução de 500 nm em ambos X e Y gravado com $V_{GS} = (20 + 15 * \sin(2f\pi t)) V$, $f = 320 Hz$, e V_{DS} variando de 0 to 30 V em correspondência com cada linha sólida (Figura extraída de Sciascia *et al.*)⁶⁴.

3. Materiais e metodologia

3.1. Semicondutores e dielétrico orgânicos

Nesta seção apresentamos uma breve introdução sobre os materiais poliméricos conjugados utilizados neste trabalho para a fabricação dos OFETs e dos capacitores MIS.

3.1.1. Semicondutor P3HT

Um dos semicondutores utilizado é um derivado de politiofeno, o poli-3-hexiltiofeno (P3HT) que é um semicondutor do tipo-p. Os polímeros conjugados derivados do politiofeno estão entre os materiais mais estudados, por apresentarem uma boa estabilidade térmica e química.⁶⁵ O P3HT (Figura 14a) é um material orgânico que se destaca devido a suas propriedades elétricas e seu fácil processamento. Além disso, o P3HT apresenta um largo espectro de absorção da luz visível. Devido a essas características o P3HT vem sendo muito empregado na produção de OFETs e dispositivos fotovoltaicos.⁶⁶⁻⁷⁰ Dispositivos fabricados com P3HT apresenta alta mobilidade devido a suas cadeias laterais, que formam estruturas lamelares que se organizam e formam domínios semicristalinos que são cercados pela matriz amorfa do polímero^{71,72}.

O P3HT pode ser sintetizado na forma régio-regular (rr-P3HT). Nessa forma as cadeias laterais de hexil do P3HT estão alinhadas de forma alternada entre os anéis tiofenos (Figura 14b). Existem vários graus de régio-regularidade, sendo que este grau de régio-regularidade do P3HT influencia a sua mobilidade. A forma régio-regular apresenta uma melhor mobilidade do P3HT^{73,74,75}. Neste trabalho, vários dispositivos foram construídos usando o semicondutor poli-3-hexiltiofeno - P3HT adquirido na Sigma-Aldrich, com pureza 99,99%, 95% regiorregular e massa molecular média Mn entre 15 e 45 kDa.

Figura 14 – Estrutura química do a) monômero do P3HT e do b) rr-P3HT. R é a cadeia lateral hexil mostrada em (a).

3.1.2. Semicondutor N2200

O semicondutor polimérico poli{[N,N'-bis(2-octildodecil)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,5'-(2,2'-bitiofeno)}, (P(NDI2OD-T2)) (Figura 15) com nome comercial N2200, é um semicondutor do tipo n comprado da Polyera Corporation, baseado em naftaleno diimida (NDI) e tiofeno e utilizado sem purificação. Este semicondutor é amplamente utilizado na preparação de transistores por apresentar alta estabilidade de desempenho do dispositivo mesmo sob condições ambientais e exibir alta mobilidade de elétrons, que excede $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^{76,77}.

Figura 15 – Estrutura química do semicondutor N2200.

3.1.3. Dielétrico PMMA

Como material dielétrico orgânico foi utilizado o poli-metil-metacrilato (PMMA) adquirido na Sigma-Aldrich com configuração atática. O PMMA (Figura 16) é um termoplástico transparente solúvel em vários solventes orgânicos e muito utilizado na fabricação de dispositivos transistores (OFETs).

Figura 16 – Estrutura química do polímero PMMA.

O PMMA é conhecido por ser um polímero amorfo que apresenta diferentes configurações de taticidade (pode ser isotático, sindiotático e atático). A taticidade está relacionada à forma como os grupos laterais estão organizados na cadeia polimérica.⁷⁸ Um polímero isotático tem todos os grupos laterais localizados no mesmo lado do plano da cadeia

principal, enquanto que um polímero sindiotático tem todos os grupos laterais ordenados de maneira alternada em relação ao plano definido pela cadeia principal. Em polímeros atáticos, os grupos laterais estão posicionados de forma randômica em relação ao plano da cadeia principal. A Figura 17 ilustra a geometria estrutural em três dimensões dessas três possíveis taticidades de um polímero, onde os átomos de carbono da cadeia principal estão representados no plano do papel e os grupos laterais (com ligações representadas na forma de cunha) podem ser dispostos para fora do plano da página (cunha sólida) ou para dentro da página (cunha tracejada) em relação à cadeia principal^{78,79}.

Figura 17 – Organização de grupos laterais **R** (taticidade) de um polímero. a) polímero isotático, b) sindiotático e c) atático. (Figura extraída de 79)

O PMMA na forma isotáctica pode ser cristalizado com facilidade, o que não ocorre nas formas atáctica e sindiotática⁸⁰. Hussain R. *et al.*⁸¹ mostrou que o grau de ordenamento ou tamanho médio cristalino do PMMA (atático) pode variar com a temperatura. O grau de ordenamento do PMMA aumenta até uma temperatura de 120 °C, sendo que, a partir deste valor o grau de ordenamento do PMMA começa a diminuir com o aumento da temperatura. Podemos então dizer que o PMMA possui duas fases (nanocristalina/amorfa).⁸²

A escolha do material dielétrico (orgânico) é essencial para garantir o bom desempenho do dispositivo. O PMMA é um ótimo candidato a material dielétrico em OFETs, onde sua constante dielétrica varia de 2,8 a 4, comparável à de materiais inorgânicos. A sua resistividade elétrica é $\sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ e a temperatura de transição vítrea do PMMA é ~ 105 °C.

Além disso, Huang *et al.*⁸³ mostraram que OFETs com PMMA (dielétrico orgânico) podem apresentar melhor desempenho que OFETs com óxido de silício SiO₂ (dielétrico inorgânico).

3.2. Fabricação de dispositivos poliméricos

Vários dispositivos foram fabricados de acordo com o experimento. Os OFETs foram construídos usando duas arquiteturas diferentes, a *bottom contacts / top gate* e *bottom-gate / top contacts*. Além disso, foram fabricados dispositivos do tipo capacitor MIS (*Metal-Isolante-Semicondutor*).

3.2.1. OFETs e capacitor MIS para espectroscopia SFG

Os OFETs construídos com a estrutura *bottom gate / top contacts* (Figura 3) são basicamente formados por três eletrodos, dreno, fonte e porta, um material dielétrico e um semicondutor. O eletrodo porta se encontra na parte inferior do dispositivo (depositado sobre o substrato de vidro), sobre ele é depositado o dielétrico, em seguida o semicondutor e por fim, na parte superior são depositados os eletrodos dreno e fonte. Um material condutor (neste caso foram utilizados três diferentes) sobre o substrato desenvolve a função da porta, o material isolante foi o PMMA, o P3HT como semicondutor, e para o dreno e fonte foi utilizado o ouro. Além do ouro (Au) como contato de porta no OFET foram feitas outras amostras utilizando como porta o óxido de índio-estanho (ITO) e alumínio (Al), como ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Estruturas de OFETs *bottom-gate / top-contacts* com diferentes materiais condutores utilizados como eletrodo porta.

Utilizamos substratos de vidro recobertos com o condutor como porta (Au, Al e ITO). Os substratos com Au ou Al foram depositados por evaporação a vácuo (espessura de 50 nm a uma taxa de 0,5 Å/s). Os substratos com ITO apresentam ~100 nm de espessura do óxido condutor transparente, e resistividade de $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. O processo de limpeza dos substratos segue os passos: foi feita uma limpeza com detergente de forma mecânica e em

seguida os substratos foram colocados em banho ultrassônico com detergente Merck Extran® com temperatura de 65 °C por 15 min e posteriormente as lâminas foram enxaguadas em água Milli-Q. Em seguida os substratos foram limpos com acetona e álcool isopropílico, ambos colocados no banho ultrassônico com mesma temperatura e tempo do processo inicial. Todas as lâminas apresentam dimensão 15x20 mm

Para a camada dielétrica, foi utilizado o PMMA de baixa massa molar (120,000 KDa) ou o PMMA de alta massa molar (990,000 KDa) adquirido na Sigma-Aldrich. Uma solução de PMMA de alta massa molar (30 mg/ml) em xileno foi depositada por *spin – casting* (1:00 min – 800 rpm) sobre o eletrodo e posteriormente foi feito um tratamento térmico de 120 °C por 15min (espessura ~ 600 nm). Uma solução de P3HT em tetralina (8 mg/ml) foi agitada por 12 horas a temperatura de 60 °C. Essa solução foi depositada sobre o PMMA via *spin – casting*, onde três passos foram realizados nessa deposição com velocidade gradualmente acelerada (1° – 60 s / 500 rpm; 2° – 250 s / 2000 rpm; 3° – 20 s / 7000 rpm), em seguida foi realizado um tratamento térmico a 100 °C por 15 min, resultando em uma espessura de ~ 40 nm. Os eletrodos fonte e dreno foram depositados por evaporação térmica (espessura ~ 60 nm) a uma taxa de 0,5 Å/s.

Uma solução de PMMA de baixa massa molar (70 mg/ml) em acetato de butila normal (nBA) foi depositada por *spin – casting* (1:00 min – 800 rpm) sobre o eletrodo e posteriormente foi feito um tratamento térmico de 100 °C por 15 min (espessura ~ 600 nm). A deposição dos outros materiais segue o mesmo procedimento descrito acima.

Usando o mesmo procedimento de fabricação descrito acima para o transistor, foram fabricados dispositivos do tipo capacitor MIS. Esses dispositivos foram feitos com uma arquitetura específica (eletrodos superior e inferior deslocados entre si) para evitar curto circuito entre os eletrodos nos dispositivos (Figura 19). Os substratos utilizados na fabricação desses dispositivos eram grandes (15x20 mm), o que aumentava a chance de dar curto do capacitor, por isso optamos em usar essa arquitetura.

Figura 19 – Estruturas do capacitor MIS com diferentes materiais condutores utilizados na parte inferior do dispositivo.

3.2.2. OFETs para MSFG

Para o experimento MSFG, os OFETs foram construídos usando uma arquitetura *bottom-contacts / top-gate*. No transistor com esta arquitetura o eletrodo porta se encontra na parte inferior do FET (Figura 20a). O dielétrico foi depositado sobre o eletrodo porta, em seguida o semicondutor foi depositado sobre dielétrico e por fim, na parte superior são depositados os eletrodos dreno e fonte. O material utilizado como eletrodo porta foi o ouro ou óxido de índio-estanho - ITO. O material isolante foi o PMMA (990,000 KDa), o N2200 como semicondutor e para o dreno e fonte foi utilizado o ouro (Au) (Figura 20a). O comprimento do canal $L = 200 \mu m$ e largura do canal $W = 4000 \mu m$.

Figura 20 – Estrutura do OFET *bottom-gate / top-contacts* usando a) ITO como eletrodo gate e b) usando Au como eletrodo gate.

Utilizamos substratos de vidro recobertos com o condutor como porta (ITO). Os substratos com ITO apresentam ~ 100 nm de espessura do óxido condutor transparente, e resistividade de $\sim 10^{-4} \Omega \cdot cm$. O processo de limpeza dos substratos segue os passos: foi feita uma limpeza com detergente de forma mecânica e em seguida os substratos foram colocados em banho ultrassônico com detergente Merck Extran® com temperatura de $65^\circ C$ por 15 min

e posteriormente as lâminas foram enxaguadas em água Milli-Q. Em seguida os substratos foram limpos com acetona e álcool isopropílico, ambos colocados no banho ultrassônico com mesma temperatura e tempo do processo inicial. Todas as lâminas apresentam dimensão 15x20 mm.

Optamos por usar o N2200 como material semiconductor após o retorno do estágio BEPE para comparação com os dispositivos fabricados durante o estágio. Inicialmente usamos duas máscaras para formação do eletrodo porta para fabricação dos OFETs, a primeira (Figura 21a) foi utilizada para evaporação térmica de ouro em transistores, e a segunda (Figura 21c) foi utilizada para fotolitografia do ITO (eletrodo porta) para OFETs. A máscara para deposição dos eletrodos dreno e fonte (Au) (Figura 21b) foi a mesma para os dois casos. Esse conjunto de máscaras permite fabricar 9 transistores com diferentes comprimentos do canal (Tabela 2) e uma razão $W/L=13$ (Figura 21d).

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

Tabela 2 – Dimensões dos OFETs (razão $\frac{w}{L} = 20$).

Figura 21 – a) Máscara (eletrodo porta) usada para deposição do Au por evaporação térmica, b) máscara para deposição dos eletrodos dreno e fonte. c) Máscara (eletrodo porta) para fotolitografia do ITO e d) ilustração do transistor pronto (arquitetura I e II).

Para a fabricação dos transistores, o eletrodo porta (Au) foi depositado por evaporação térmica (espessura ~ 30 nm) a uma taxa de $1 \text{ \AA/s}$ usando a máscara Figura 21a. Uma solução de PMMA (60 mg/ml) em xileno foi depositada por *spin – casting* (60 s – 600 rpm) sobre o ITO e posteriormente foi feito um tratamento térmico de 100°C por 15 min (espessura ~ 600 nm). Uma solução de N2200 em tetralina (8 mg/ml) foi filtrada com filtro PVDF de $0,45 \mu\text{m}$. Essa solução foi depositada sobre o PMMA via *spin – casting*, onde três passos foram realizados nessa deposição com velocidade gradualmente acelerada ($1^\circ - 60 \text{ s} / 500 \text{ rpm}$; $2^\circ - 250 \text{ s} / 2000 \text{ rpm}$; $3^\circ - 20 \text{ s} / 7000 \text{ rpm}$), em seguida foi realizado um tratamento térmico a 120°C por 15 min., resultando em uma espessura de ~ 40 nm. Para os eletrodos fonte e dreno, seguimos os mesmos procedimentos do FET anterior. Nos dispositivos usando o ITO como eletrodo porta, foi realizada uma fotolitografia do ITO usando a máscara da Figura 21c. No processo de fotolitografia, inicialmente é feita uma limpeza dos substratos usando detergente, acetona e álcool isopropílico. Todo o processo seguinte é feito com iluminação de laboratório controlada, para que não tenha componentes do espectro azul e o ultravioleta. Um fotoresiste (AZ 1512 – AZ *eletronic materials*) foi depositado no substrato com ITO por *spin – casting* (20 s – 3000 rpm). Posteriormente, usamos uma máscara de sombra (Figura 21c) para bloquear a luz ultravioleta que é incidida por ~ 2 minutos. Para melhorar a adesão do fotoresiste no ITO, um tratamento térmico é feito a 110°C por 3 min. Isto facilita a remoção do fotoresiste que é feita mergulhando as amostras no revelador (AZ 300MIF– AZ *eletronic materials*). Finalmente o ITO é removido com a ajuda de um ácido clorídrico concentrado (HCl) e enxaguado com água milli-Q. Então, uma nova limpeza é refeita antes de depositar as próximas camadas do transistor. A deposição dos outros materiais foi a mesma.

3.2.3. OFETs com eletrodos interdigitados para CMM

OFETs *Top-gate / bottom-contact* foram fabricados, onde a fonte e o dreno são contatos de ouro interdigitados. (Figura 22a) depositado sobre substrato de vidro 1737F por fotolitografia (comprimento do canal $L = 40 \mu\text{m}$ e largura do canal $W = 2000 \mu\text{m}$), por evaporação térmica com uma espessura de 4 nm de Au sobre uma camada de aderência de 6,5 nm de espessura de Al. Esta espessura foi escolhida de modo que os eletrodos são semitransparentes e não apresentam contribuição nos resultados experimentais de CMS e CMM.

O semiconductor N2200 foi dissolvido em 1,2-Diclorobenzeno a uma concentração de 9 mg/mL. A solução foi aquecida a 120°C por 40 minutos e filtrada com filtros PTFE para remover o material não dissolvido. Em seguida, a solução do semiconductor N2200 foi depositado por *spin-coating* sobre o substrato a 1000 rpm por 90 s com uma rampa de aceleração inicial de 250 rpm/s. As amostras foram aquecidas por 14 horas no hotplate a 120°C sob atmosfera de nitrogênio.

O dielétrico usado neste trabalho também foi o PMMA, poli(metil metacrilato). O PMMA (peso molecular médio weight $M_w = 120 \text{ kg mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) foi agitado em MEK (metil-etil-cetona) formando uma solução de 80 mg/mL e filtrado com filtro PTFE (0.45 μm). Duas amostras foram preparadas com diferentes condições para deposição da camada do PMMA. Em uma o PMMA foi depositado por spin-coated a 2000 rpm por 90s com rampa de aceleração de 250rpm/s (dispositivo T1), e o segundo o PMMA foi depositado por spin-coated a 1300 rpm por 90s com rampa de aceleração de 250rpm/s (dispositivo T2). Ambos os dispositivos foram aquecidos durante 4 horas a 80 °C sob atmosfera de nitrogênio. O eletrodo de porta de Au (semitransparente) foi termicamente evaporado com 4 nm de espessura. Um esquema da geometria do dispositivo é mostrado na Figura 22.

Figura 22 – a) Geometria dos eletrodos interdigitados dreno e fonte do transistor. b) Estrutura esquemática do transistor.

3.3. Espectroscopia SFG

As medidas de espectroscopia SFG foram realizadas utilizando um espectrômetro EKSPLA no Laboratório de Espectroscopia Não-linear de Interfaces (LENI) do Instituto de Física de São Carlos da USP.

Para a espectroscopia SFG dos dispositivos orgânicos, um laser de Nd⁺³:YAG ($\lambda = 1064$ nm) – laser de bombeio pulsado (~25 ps) e amplificado (~30 mJ/pulso, taxa de repetição 20 Hz) – bombeia uma central geradora de harmônicos (CGH) e um Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico (OPA), e geram-se os feixes visível e infravermelho com energia suficiente para excitar os processos não lineares de interface, mesmo com $\chi^{(2)}$ muito pequeno.

A Figura 23 ilustra esquematicamente todo o aparato, que será descrito mais detalhadamente a seguir. O laser de bombeio passa pela CGH, onde incide em dois cristais não lineares: i) cristal dobrador de frequência que gera o feixe visível ($\lambda = 532$ nm), e ii) cristal triplicador de frequência que gera um feixe ultravioleta ($\lambda = 355$ nm) através da soma do segundo harmônico do laser com seu feixe fundamental remanescente. Parte do feixe visível é redirecionada para a amostra e constitui o feixe ω_{vis} . O feixe ultravioleta e uma parcela do feixe fundamental do laser (1064 nm) propagam-se para o OPA, onde processos não lineares geram e amplificam novas frequências, produzindo pulsos de alta intensidade em um intervalo de comprimentos de onda que vai de desde 420 nm, no visível, a 10 μ m (infravermelho médio – IR) com resolução espectral de 3 cm^{-1} . Para a espectroscopia vibracional SFG aproveitam-se os comprimentos de onda no intervalo de 2,7 a 10 μ m, constituindo o feixe infravermelho médio (ω_{IR}). Os ângulos de incidência do IR e visível foram 55 ° e 65 °, respectivamente.

A superposição dos feixes de incidência (ω_{vis} e ω_{IR}) na amostra gera o feixe SFG. Cada feixe de incidência atravessa um polarizador a fim de estabelecer a polarização *s* ou *p*. A combinação de polarização utilizada em todas as medidas foi a *ppp*, ou seja, *p* para os feixes SFG, visível e infravermelho. Do mesmo modo polariza-se o feixe soma ao passar por um polarizador localizado no caminho entre a amostra e a detecção. A detecção é feita através de filtros espectrais, um monocromador e uma fotomultiplicadora.

Para evitar danos à amostra, as energias de pulso foram atenuadas para 90 μ J para IR (tamanho da região iluminada ~ 0,5 mm de diâmetro) e 45 μ J para o feixe visível (tamanho da região iluminada ~ 1,0 mm de diâmetro). Cada espectro é obtido ponto a ponto traçando a média do sinal gerado por 100 pulsos (100 aquisições por ponto) com variação de 3 cm^{-1} da frequência do IR entre pontos consecutivos. Para investigar as vibrações dos grupos C=O do PMMA, o IR foi varrido de 1620 a 1820 cm^{-1} . As medidas de intensidade do sinal SFG são normalizadas pela energia dos feixes incidentes e por uma medida de referência (nesse trabalho a medida de referência foi em uma amostra de sulfeto de zinco – ZnS) com $\chi^{(2)}$ não

ressonante e elevado. Assim, eliminam-se flutuações devido instabilidade do laser, variações na superposição dos feixes incidentes e eficiência do sistema de detecção.

Figura 23 – Aparato experimental para espectroscopia SFG (adaptado da ref. 36).

3.4. Microscopia SFG (MSFG)

A espectroscopia SFG pode ser combinada com uma microscopia óptica para obter uma imagem do sinal SFG em uma superfície ou interface. A técnica de microscopia por geração de soma de frequências (microscopia SFG) permite obter informação espectral em cada ponto da imagem, ou seja, podemos obter imagens com contraste orientacional e

químico em interfaces. Além disso, a microscopia SFG é uma técnica não destrutiva, desde que as intensidades dos feixes de bombeio sejam ajustadas apropriadamente.

O conjunto descrito acima para a espectroscopia SFG foi combinado com um microscópio de visão oblíqua de campo distante. Usando uma lente objetiva Helios-44 M5 a imagem real (ampliada $\sim 10\times$) e invertida do sinal SFG é obtida e detectada por uma câmera intensificadora (ICCD - Andor Istar modelo DH720-18F-63). A objetiva possui número-f igual a 2,0 e distância focal 58 mm. Um chip CCD e um intensificador de imagem constituem a câmera ICCD. A Figura 24, mostra o esquema da técnica de microscopia SFG.

Figura 24 – Aparato experimental para microscopia SFG (imagem de ref. 84).

Os ajustes de alinhamento e focalização são feitos utilizando uma câmera CCD Watec modelo WAT-920H Ultimate. As imagens são obtidas devido ao feixe visível, que é desviado da câmera ICCD para a câmera CCD Watec. Essa câmera está posicionada à mesma distância da objetiva que a câmera ICCD. Assim, ao focalizar uma imagem na CCD Watec, ela também estará focalizada na câmera ICCD. As imagens da CCD Watec apresentam 384 por 288 pixels e o tamanho efetivo de cada pixel é $\sim 17.6 \times 10 \mu\text{m}$.⁸⁴

Antes das medidas de microscopia SFG, usamos uma amostra (referência) de sulfeto de zinco para ajustar as superposições temporal e espacial dos feixes incidentes (532 nm e infravermelho). A focalização da referência é feita usando as imperfeições que existem no cristal de ZnS. Em seguida, marcamos a posição da referência utilizando a câmera CCD Watec. As amostras (OFETs) devem estar nessa mesma posição para todas as medidas seguintes.

3.5. Espectroscopia e microscopia por modulação de carga

Um espectro de CMS plota uma variação na transmissão óptica devido à modulação do potencial V_g no OFET, em função do comprimento de onda da luz incidente. Os espectros de CMS são obtidos em várias tensões DC do eletrodo porta. A tensão AC aplicada causa mudanças na concentração do portador de carga na interface, que são detectadas usando um foto-diodo e detecção lock-in. Os diferentes comprimentos de onda são selecionados com um monocromador. Além disso, a técnica de lock-in fornece informações sobre o deslocamento de fase. Ao acoplar o CMS a um microscópio confocal, podemos obter dados CMS locais com uma resolução espacial submícron, possibilitando a microscopia de modulação de carga (CMM). A configuração experimental utilizada consiste em um laser de supercontinuum acoplado a um filtro acústico-óptico (NKT Photonics) que fornece um feixe sintonizável entre 475 e 1100 nm. Para as medições de CMS, o comprimento de onda do laser varre através da região espectral de interesse, enquanto que para CMM é ajustado para uma característica espectral principal induzida por carga (em 690 nm, próximo do pico de *bleaching* no caso de N2200 – ver seção 4.3). O feixe é focado no canal ativo do dispositivo através de uma objetiva (S Plan Fluor 60x, Nikon) de abertura numérica (NA) de 0,7 (Figura 12) com uma potência de menos de 1 μW . Uma segunda objetiva (CFI Plan Apochromat VC 20x, Nikon) com NA 0,75 é posicionada após a amostra para coletar a luz transmitida, a qual é posteriormente focalizada numa fibra óptica que a envia para o detector. A entrada da fibra

óptica atua como uma abertura confocal, de modo que as resoluções laterais (e axial) são aumentadas. Tipicamente, a resolução lateral do microscópio de modulação de carga é menos de 500 nm. O dispositivo é mantido em um ambiente de nitrogênio para preservar a estabilidade durante varredura sucessiva e intensiva.

Em medidas de CMM, a voltagem de porta aplicada é modulada em torno de um ponto de trabalho V_g usando uma onda senoidal em uma dada frequência e uma voltagem pico-a-pico (V_{pp}), tal que a amplitude da modulação é $\Delta V_g = V_{pp}/2$. Outra possível forma de medir CMM, proposta neste trabalho, é modular a voltagem de porta e dreno juntas usando uma onda quadrada. O sistema mede simultaneamente a transmitância (T) e sua variação (ΔT), onde T foi detectado por um fotodiodo de silício e ΔT é extraído do sinal de fotodiodo com a ajuda de um amplificador lock-in (SR830 DSP, Stanford), porque a variação relativa induzida na transmissão é muito pequena ($\sim 10^{-5} - 10^{-3}$), enquanto um estágio de translação varre a posição da amostra. As imagens foram obtidas por varredura da amostra em relação ao feixe através de um estágio piezoelétrico 3D (P-517, Physik Instrumente) no plano x-y, com a excursão z usada para o foco de otimização final. O foco da amostra foi ajustado movendo-a ao longo do eixo óptico até que o degrau da transmitância na borda do eletrodo fosse o mais íngreme possível (resolução espacial máxima). Para a representação gráfica dos mapas T , ΔT , and $\Delta T/T$ utilizamos o software OriginPro.

4. Resultados e discussão

4.1. Espectroscopia SFG na camada dielétrica

Medidas de SHG na presença de campo elétrico (*Electric Field Induced Second Harmonic Generation* – EFISHG) permitem observar o comportamento de portadores injetados e acumulados na interface semiconductor/dielétrico em OFETs.²⁶ A distribuição do campo elétrico depende do estado de operação do OFET (regime linear ou de saturação). Esta dependência está relacionada com a injeção de portadores pelos eletrodos dreno e fonte e sua acumulação no canal. Entretanto, apesar da importância e potencial tecnológico dos OFETs, os seus mecanismos de operação não são completamente bem entendidos, especialmente na região de transição entre o regime linear e de saturação.^{4,37,43,85} Este fato é uma clara evidência da necessidade de estudar e entender a distribuição espacial do campo elétrico em transistores OFETs. Nessa seção descreveremos experimentos que mostram que espectroscopia SFG induzida por campo elétrico (EFISFG) é uma nova técnica para sondar o campo elétrico na camada dielétrica orgânica de OFETs em funcionamento.

4.1.1. Possibilidade de sondar a camada dielétrica do transistor

Experimentos de SFG realizados por Motti³⁶ mostram que ao aplicar uma tensão no eletrodo de porta de um OFET surgem novas bandas em 1250 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} referentes à camada dielétrica de PMMA. OFETs utilizando a estrutura *Si/SiO₂/PMMA/P3HT* foram preparados, onde o PMMA contribui para diminuir a corrente de fuga dielétrica do dispositivo. As espessuras de cada camada seguindo a ordem de deposição foram, 90 nm para o SiO₂, 600 nm para o PMMA e 40 nm para o P3HT. Sobre o P3HT foi depositado ouro como eletrodo de dreno e fonte por evaporação a vácuo com espessura de 50 nm a uma taxa de 1 Å/s. Foram feitas medidas de espectroscopia SFG no canal do transistor referente aos modos vibracionais dos estiramentos C–C e C=C do P3HT, no dispositivo desligado e polarizado (Figura 25).

Figura 25 – Espectros SFG em polarização ppp obtidos do canal do OFET $Si/SiO_2/PMMA/P3HT$ (Figura da ref. 36).

Nota-se uma alteração dos picos na região de 1440 cm^{-1} , e um aumento de intensidade para algumas bandas no espectro SFG com a aplicação do potencial de porta. A deformação dos picos na faixa de 1440 cm^{-1} com a aplicação de tensão V_d e V_g está relacionada com mudança da estrutura conjugada das cadeias com a presença de buracos. O seu ligeiro aumento de intensidade se deve ao efeito de geração de soma de frequências na presença de campo elétrico, similar ao conhecido EFISHG (*Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation*),^{47,48,52,86} induzido pelo campo elétrico DC perpendicular ao canal que surge com aplicação de V_g . Entretanto, com o eletrodo porta polarizado surgem novas bandas em 1250 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} referentes à camada dielétrica de PMMA que diminuem novamente com aplicação de V_d (Figura 25). A intensidade das bandas nas faixas de 1250 cm^{-1} (atribuída ao estiramento C–O do ester no PMMA) e 1720 cm^{-1} (referente ao estiramento C=O do grupo carbonila presente no PMMA) aumenta com o valor de V_g para polarização ppp.

Essas novas bandas proporcionam grande possibilidade de estudar o comportamento do campo elétrico na camada isolante de OFETs, em contraste com os experimentos da literatura usando SHG ou SFG, que investigam o campo na camada semicondutora (paralelo ao canal).^{26,25} Nesse trabalho, nós realizamos um estudo focando na camada dielétrica de OFETs, uma vez que é de grande importância entender melhor a distribuição do campo elétrico nos OFETs em operação, inclusive na região dielétrica (PMMA), o qual está diretamente relacionado ao acúmulo de carga no canal do transistor.

4.1.2. Campo elétrico no PMMA

Vários dispositivos foram feitos para encontrar uma estrutura apropriada para o experimento. Vamos considerar as estruturas com diferentes materiais no eletrodo de porta como descrito na seção 3.2. Como nosso interesse inicial foi analisar o sinal da camada dielétrica em função do campo elétrico e da temperatura, optamos por fazer um dispositivo simples com estrutura semelhante aos OFETs (que nesse caso não é um transistor, mas um capacitor MIS – metal-isolante-semicondutor). Assim, o que ocorre na camada isolante usando essa configuração será o mesmo que ocorrerá na configuração do transistor.

Figura 26 – Estrutura do dispositivo do tipo capacitor MIS mostrando os feixes incidentes e sinal SFG e as linhas de campo na camada dielétrica com o dispositivo polarizado.

Usando medidas de espectroscopia SFG na estrutura MIS da Figura 26, foi observada uma variação do sinal com a aplicação de campo elétrico, onde aparece um pico devido ao grupo carbonila (em 1720 cm^{-1}) do PMMA. Os dispositivos com eletrodos porta de Al (Figura 27), apresentaram maior sinal em relação aos outros eletrodos utilizados, quando aplicado a mesma diferença de potencial (Figura 27, linha preta). Contudo, ficou inviável realizar medidas confiáveis com este material devido aos feixes utilizados no experimento SFG queimarem o alumínio. Na tentativa de contornar esse problema, os feixes IR e visível foram atenuados até o limite possível pelo experimento (IR atenuado para $\sim 7\text{ }\mu\text{J}$ e o visível para $\sim 5\text{ }\mu\text{J}$), isso aumentou o ruído no sinal e apesar de não queimar instantaneamente a amostra, ela continua sendo danificada pelos feixes após longas exposições (vários minutos – tempo necessário para aquisição do espectro SFG). A demora de alguns minutos para queimar o alumínio possibilitou realizar medidas de SFG. O *background* não ressonante do alumínio é

praticamente zero, e por isso o sinal SFG é próximo de zero na ausência de campo aplicado. Ao polarizar o eletrodo porta, aparece um forte pico devido ao estiramento C=O do PMMA.

O aumento do sinal SFG com aplicação de V_g é devido ao alinhamento do momento de dipolo do grupo carbonila pelo campo elétrico no interior do PMMA, levando a uma quebra da simetria de inversão no material e induzindo uma susceptibilidade não linear de segunda ordem, $\chi^{(2)}(E^{DC})$, que para campos fracos deve ser proporcional a E^{DC} . Essa interpretação é análoga ao que ocorre nos experimentos de EFISHG para determinação da polarizabilidade não linear de segunda ordem de moléculas em solução.^{47,52}

Figura 27 – Sinal SFG em OFET usando Al como porta e PMMA como dielétrico. Surgimento do estiramento C=O com tensão aplicada.

Os dispositivos fabricados com Au foram mais adequados às condições do experimento em relação aos dispositivos com Al. Contudo, também foi necessário atenuar os feixes utilizados, onde o IR foi atenuado para $\sim 40 \mu J$ e o visível (532nm) para $\sim 5 \mu J$. Com essa atenuação o ouro não sofreu degradação, mesmo para longos tempos de exposição. A Figura 28 ilustra sinal SFG com e sem aplicação de tensão de porta (+60 V). O pico em 1720 cm^{-1} (linha preta) mostra a manifestação da banda referentes aos modos vibracionais do grupo carbonila do PMMA. Além disso, ao inverter o sinal da tensão (-60 V), inverte-se o pico (linha vermelha), devido a inversão de sinal do termo ressonante (A_q) da susceptibilidade não linear de segunda ordem (Equação 50).

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{(\omega_{IR} - \omega_q + i\Gamma_q)} \quad 0$$

Onde A_q , ω_q e Γ_q são a amplitude, frequência e largura dos picos no espectro SFG. O índice q é referente ao q -ésimo modo ressonante, e nessa faixa espectral, aparentemente, temos apenas um modo ressonante. Entretanto, ao observar a Figura 31, é perceptível notar duas contribuições nessa faixa espectral. Portanto, levamos em conta essas duas contribuições ao analisar as formas de linha dos espectros SFG nas seções 4.1.3 e 4.1.4. Além disso, quando a frequência IR (ω_{IR}) está longe da ressonância, a única contribuição no sinal SFG é do termo não ressonante, $\chi_{NR}^{(2)}$. Na Equação 50 a contribuição não-ressonante (em geral devido ao substrato) pode ser escrita na forma polar :

$$\chi_{NR}^{(2)} = |\chi_{NR}^{(2)}| e^{i\delta} \quad 51$$

Onde $|\chi_{NR}^{(2)}|$ e δ são respectivamente o módulo e fase da susceptibilidade não-ressonante. Como $I_{SFG} \propto |\chi_S^{(2)}|^2$, ao modificar a fase de $\chi_{NR}^{(2)}$ (diferentes substratos) ou trocar o sinal do termo ressonante (A_q) modifica-se a forma de linha.⁸⁷ Esse comportamento é visível na inversão do pico referente ao grupo carbonila da camada de PMMA, na presença do forte sinal não ressonante do ouro (Figura 28). Quando a polarização é positiva (+ 60 V), as contribuições ressonante e não ressonante têm o mesmo sinal e interferem construtivamente, aumentando o sinal na ressonância ($\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$). Ao inverter o campo elétrico (polarização negativa, - 60 V), os grupos carbonila invertem de orientação e trocam o sinal da contribuição ressonante, que passa agora a interferir destrutivamente com o sinal não ressonante, levando a um mínimo de intensidade na ressonância vibracional.

Figura 28 – Sinal SFG em OFET usando Au como eletrodo porta. Foi aplicada uma diferença de potencial de +60 V e -60 V, da porta em relação a fonte.

Os dispositivos fabricados com ITO foram os mais adequados às condições do experimento. Embora ainda tenha sido necessário atenuar os feixes IR (90 μJ) e visível (45 μJ) para não queimar a amostra, essa atenuação foi menor do que no caso de metais como Au e Al. O *background* não ressonante do ITO é praticamente zero, e por isso o sinal SFG é próximo de zero na ausência de campo aplicado. Ao polarizar o eletrodo porta, aparece um forte pico devido ao estiramento C=O do PMMA. A Figura 29 mostra sinal SFG com aplicação de tensão e manifestação da banda referente aos modos vibracionais do grupo carbonila do PMMA.

Figura 29 – Sinal SFG em capacitor MIS usando ITO como eletrodo porta e PMMA como dielétrico.

4.1.3. Dependência do sinal SFG com a tensão aplicada

Medidas de espectroscopia SFG variando a tensão foram realizadas. Nos experimentos observamos um aumento do sinal SFG com aplicação de V_g variando de 10 a 80 V e observamos que o pico em 1720 cm^{-1} aumenta com o aumento da tensão (Figura 30). Na Figura 30a os pontos são medidas experimentais e as linhas são ajustes feitos no software Origin usando a Equação 50, e a Figura 30b ilustra a amplitude (A_q) em função da tensão mostrando um crescimento linear como é esperado.

Figura 30 – a) Espectro SFG da banda do estiramento C=O em 1720 cm^{-1} no capacitor MIS ITO/PMMA/P3HT/Au conforme aplicação de V_g . As linhas sólidas são ajustes conforme a Equação 50. b) Amplitude do pico nos espectros SFG em função da tensão.

Ao analisarmos a Figura 30, observamos mais claramente o surgimento de dois picos referentes à carbonila (um em 1720 cm^{-1} e outro em 1740 cm^{-1}). Isso fica evidente se observarmos o que parece ser um ombro (em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$) em todos os picos. Portanto a amplitude plotada na Figura 30b é a soma das duas amplitudes referente aos dois picos.

O aumento do sinal SFG com aplicação de V_g na Figura 30 é devido ao alinhamento do momento de dipolo do grupo carbonila pelo campo elétrico no interior do PMMA, levando a uma quebra da simetria de inversão no material induzindo uma susceptibilidade não linear de segunda ordem, $\chi^{(2)}(E^{DC})$, que para campos fracos deve ser proporcional a E^{DC} . Uma outra possível interpretação para a resposta não linear observada é que não há reorientação dos grupos polares do PMMA e portanto $\chi^{(2)} = 0$ no dielétrico, pois ele é centrossimétrico. O sinal SFG seria proveniente de uma contribuição da susceptibilidade não linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, que se acopla ao campo elétrico DC no dispositivo, produzindo uma não linearidade efetiva de segunda ordem no dielétrico. Logo, o sinal pode ser gerado no volume do material. Se imaginarmos que os dois mecanismos podem estar contribuindo para o sinal SFG observado, então a intensidade do sinal tem contribuições de $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$.

$$I_{SFG} = |\chi^{(2)}(E^{DC}) + \chi^{(3)}E^{DC}|^2 I_{vis} I_{IR} \quad 52$$

A origem do sinal $\chi^{(2)}$ vem das moléculas assimetricamente orientadas no filme, enquanto a contribuição de $\chi^{(3)}$ fornece a interação entre os campos ópticos e o campo estático no volume do material.

Sabendo que a susceptibilidade de segunda e terceira ordem apresentam contribuições no sinal I_{SFG} , como determinar se a contribuição dominante para os picos que aparecem nas medidas SFG com V_G aplicado é de segunda ou terceira ordem? Para investigar se a contribuição de $\chi^{(2)}$ é dominante, foram realizadas medidas de SFG em função da temperatura em dispositivos MIS (ITO/PMMA/P3HT/Au), visto que o aquecimento deve variar o grau de ordenamento molecular induzido pelo campo elétrico. Como $\chi^{(2)}$ é muito sensível ao ordenamento polar médio das moléculas (um meio isotrópico leva a $\chi^{(2)}=0$), essa contribuição deve apresentar uma forte dependência com a temperatura. Ostroverkhova *et al.*^{47,52} mostram que no EFISHG a susceptibilidade $\chi^{(2)}$ é proporcional ao inverso da temperatura, de forma que a intensidade do sinal gerado é proporcional ao inverso do quadrado da temperatura. Já a contribuição de $\chi^{(3)}$ depende muito menos da orientação média das moléculas,⁸⁸ de forma que sua dependência com a temperatura deve ser bem menor. Portanto, uma medida do sinal SFG proveniente do dielétrico no dispositivo polarizado em função da temperatura pode elucidar a natureza da contribuição dominante ao sinal SFG induzido por E^{DC} . Nos experimentos de SHG e SFG para investigar o campo DC em dispositivos orgânicos normalmente assume-se que a contribuição dominante é de $\chi^{(3)}$,^{25,26,49,50} mas como $\chi^{(2)}$ é uma contribuição de ordem mais baixa, deveria ser dominante. Essa elucidação pode ter desdobramentos importantes para a análise e interpretação dos estudos de dispositivos orgânicos usando SHG e SFG.

4.1.4. Dependência do Sinal SFG com a temperatura

O espectro SFG foi obtido em diferentes temperaturas. Aumentamos a temperatura de 20 em 20 °C até 120 °C e em seguida diminuimos essa temperatura até 20 °C (Figura 31b). Nota-se uma pequena redução do espectro SFG até 80 °C, e uma redução abrupta e praticamente completa do sinal SFG entre 80 e 120°C. Durante o resfriamento da amostra, o espectro é praticamente recuperado ao da condição inicial. Além disso, nos espectros durante o resfriamento da amostra (Figura 31b), na curva em 40 °C com tensão desligada (0 V), notamos que apesar do pico em 1720 cm^{-1} ter sumido, um pequeno pico fica evidente em 1740 cm^{-1} , mesma região do que parecia ser um ombro em todos os picos em 1720 cm^{-1} . O fato de que ele se mantém polarizado quando a tensão é removida, e que ele parece ser mais proeminente após o aquecimento/resfriamento, podem indicar que essa seja uma contribuição de regiões mais cristalinas do filme de PMMA. A cristalinidade de um polímero pode ocorrer

devido ao processo de polimerização, durante a formação de um filme fino ou pela orientação molecular induzida. Além disso, o polímero amorfo pode ser parcialmente cristalizado com aquecimento, resultando em regiões nanocristalinas, onde o grau de cristalinidade do polímero depende da taxa de resfriamento durante a solidificação, assim como da configuração (taticidade) das cadeias.^{79,80,89} Assim, podemos atribuir o pico em 1740 cm^{-1} à contribuição dos grupos carbonila do PMMA em regiões nanocristalinas, enquanto que o pico principal em 1720 cm^{-1} é proveniente dos grupos carbonila das regiões amorfas do PMMA. Os espectros SFG da Figura 31 sugerem então que no processo de aquecimento e resfriamento sob intenso campo elétrico, o PMMA tenha adquirido mais regiões nanocristalinas.

Figura 31 – Espectro SFG em função da temperatura, com tensão aplicada de 60 V. a) Aquecimento de 20 a 120 °C. b) Resfriamento de 90 a 20 °C, com tensão aplicada de 60 V. As linhas sólidas são ajustes conforme a Equação 50.

A Figura 32 mostra o comportamento da amplitude (A_q) dos espectros da Figura 31 com o aquecimento e resfriamento do dispositivo. Observamos que a amplitude na região de 1720 cm^{-1} diminui com o aumento da temperatura e esse decaimento é abrupto quando a temperatura atinge a T_g do PMMA ($\sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$).^{90,91} Ao resfriar a amostra, observamos um aumento da amplitude até próximo ao da condição inicial da amostra (antes de aquecer). Na região de 1740 cm^{-1} , também observamos que a amplitude cai quando a temperatura aumenta. Ambas as contribuições parecem apresentar uma ligeira histerese entre aquecimento/resfriamento.

Figura 32 – Amplitudes dos espectros SFG da Figura 31. a) amplitudes dos dois picos separados (1720 e 1740 cm⁻¹) e b) soma das amplitudes dos dois picos.

Para tentar visualizar melhor a dependência do sinal SFG dos grupos carbonila com a temperatura, uma rampa de temperatura foi programada para variá-la continuamente de 20 a 120 °C em 1:40 h, enquanto o sinal SFG para a frequência do IR em 1720 cm⁻¹ era medido continuamente. Durante esse aquecimento contínuo e gradual da amostra, observa-se uma queda abrupta no sinal SFG (Figura 33) quando a temperatura atinge a temperatura de transição vítrea do PMMA ($T_g \sim 105$ °C). Esse resultado é diferente do esperado para uma contribuição de $\chi^{(3)}$ ao EFISFG – SFG induzido por campo elétrico, pois o termo $\chi^{(3)}$ seria praticamente independente da temperatura, já que ele é muito menos sensível à orientação molecular do que o termo $\chi^{(2)}$. Pode-se então concluir que a maior contribuição ao sinal SFG está relacionada ao termo $\chi^{(2)}$. Entretanto, a intensidade do sinal é proporcional ao quadrado da susceptibilidade de segunda ordem, que por sua vez deveria ser proporcional ao inverso da temperatura para o caso de dipolos livres orientados independentemente pelo campo DC. Logo, esperava-se que quanto maior a temperatura, menor seria o sinal SFG, que deveria portanto, decrescer de forma gradual.^{47,48,52} No entanto, pode-se explicar a dependência com a temperatura observada nas Figura 31 e Figura 33 como devido ao alinhamento dos grupos C=O do PMMA pelo campo aplicado. Em temperaturas abaixo da T_g do PMMA, a mobilidade das cadeias é baixa e não permite um desordenamento da orientação dos grupos C=O. Em alta temperatura (acima da T_g), o sinal cai significativamente porque as cadeias poliméricas apresentam maior mobilidade, diminuindo o grau de ordenamento molecular, e consequentemente o termo $\chi_R^{(2)}$ da Equação 50. Como ilustra a Figura 37b, as amplitudes dos

picos são reduzidas de um fator ~ 10 acima da T_g , de modo que qualquer contribuição devido a $\chi^{(3)}$ é no máximo 10% da contribuição devido a $\chi^{(2)}$. Esse experimento mostra, de forma conclusiva, que o efeito EFISFG que observamos aqui no PMMA é devido a uma reorientação das cadeias poliméricas, gerando uma não linearidade $\chi^{(2)}$, e não é devido a um efeito de terceira ordem na presença de campo elétrico – termo $\chi^{(3)}$ na Equação 52. Provavelmente o mesmo é válido para os experimentos de EFISHG nos dispositivos orgânicos, onde normalmente se assume que o fenômeno é devido a $\chi^{(3)}$.^{92,93}

Figura 33 – Rampa de temperatura no sinal SFG para o dispositivo fabricado com ITO.

Novos dispositivos do tipo capacitor MIS foram feitos utilizando diferentes massas molares do PMMA e espectros SFG foram obtidos nesses dispositivos para observar o ordenamento molecular da camada dielétrica em função da polarização do dispositivo. Refizemos outras medidas de espectroscopia SFG nesses dispositivos para analisar o comportamento e a dependência do sinal SFG com a tensão aplicada e com a temperatura. Com essas novas medidas, pretendíamos investigar se há uma diferença no sinal SFG nos dispositivos com baixa e alta massa molar do PMMA. Ao analisarmos os resultados da Figura 34 para dispositivos com PMMA de baixa massa molar, observamos o surgimento de dois picos referentes à carbonila (um em 1720 cm^{-1} e outro em 1740 cm^{-1}), similar ao que observamos com PMMA de alta massa molar (Figura 31). Nota-se que o sinal SFG nesse dispositivo é menor em relação aos dispositivos anteriores, indicando que o sinal SFG depende da massa molar do polímero utilizado. No aquecimento, nota-se novamente uma pequena redução do espectro SFG até $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma redução abrupta do sinal SFG entre 90 e

120°C. Além disso, diferente do esperado, para o PMMA de baixa massa molar, o sinal apresenta um grande *background* não ressonante que diminui com o aumento da temperatura ($\chi_{NR}^{(2)}$ reduziu de 1,09 a 0,69). Durante o resfriamento da amostra, o espectro não recupera a condição inicial.

Figura 34 – Espectro SFG em função da temperatura com PMMA de baixa massa molar, com tensão aplicada de 60 V. a) Aquecimento de 20 a 120 °C. b) Resfriamento de 110 a 27 °C, com tensão aplicada de 60 V. As linhas sólidas são ajustes conforme a Equação 50.

Figura 35 – Soma das amplitudes dos dois picos (1720 e 1740 cm^{-1}) dos espectros SFG da Figura 33.

Ao comparar os espectros de aquecimento e resfriamento do dispositivo da Figura 31 com os da Figura 34, vemos que apesar de apresentar o mesmo pico, os comportamentos com a temperatura são bastante diferentes. Contudo, devido ao deslocamento considerável do *background* no aquecimento para o PMMA de baixa massa molar, fica difícil concluir algo pela análise visual dos espectros. Entretanto, a Figura 35 mostra a soma das amplitudes do aquecimento e resfriamento, o que permite uma melhor análise. As intensidades do sinal SFG nas Figura 31 e Figura 34, são muito diferentes, e vários fatores podem ter influenciado na intensidade do sinal. Apesar dos ajustes dos espectros terem maior incerteza, observamos que o comportamento das amplitudes para os dispositivos de alta e baixa massa molar, são um pouco diferentes. Para o OFET com PMMA de alta massa molar, a amplitude diminui consideravelmente ($\sim 90\%$) no aquecimento, e no resfriamento a amplitude volta praticamente ao seu estado inicial, enquanto que, para o de baixa massa molar, a queda do sinal é pequena ($\sim 50\%$) e após a queda o sinal não é recuperado durante o resfriamento. Já que a única diferença na fabricação dos dispositivos foi a massa molar do PMMA e o solvente utilizado na solução de PMMA (xileno para alta massa molar e acetato de butila normal para baixa massa molar), podemos concluir que a diferença no comportamento dos espectros SFG dos dispositivos com baixa e alta massa molar se deve principalmente à variação da massa molar do PMMA, que afeta como o ordenamento molecular dos grupos polares varia com a temperatura. De fato, se a massa molar fosse muito pequena, seria esperada uma redução gradual e reversível, $\chi^{(2)} \propto 1/T$, como no efeito EFISHG.

4.2. Medidas elétricas nos OFETs para Microscopia SFG

Para o experimento de microscopia SFG, no qual se pretendia mapear o campo elétrico ao longo do canal dos transistores, decidimos utilizar o mesmo polímero N2200 que foi utilizado nos experimentos de CMM (seção 4.7). Assim, poderíamos comparar os resultados de microscopia SFG com CMM. Os transistores foram inicialmente fabricados usando a arquitetura *top-contact / bottom-gate* (Vidro/Au/PMMA/N2200/Au) como ilustrado na Figura 3. As curvas características de transferência e de saída para estes FETs podem ser vistas na Figura 36. Essa arquitetura usando Au como eletrodo porta é relativamente simples (essa é uma arquitetura mais usual para fabricação de transistores, e foi utilizada durante o estágio BEPE, mas na arquitetura *bottom-contacts / top-gate*), portanto foi mais fácil conseguir fazer transistores que funcionem. Os parâmetros calculados do FET no regime de saturação ($V_d = 60$ V) mostram uma boa mobilidade de elétrons ($\mu = 0,05$ cm²/V.s), mostrando

que o dispositivo *top-contact / bottom-gate* usando Au como eletrodo porta também apresenta um bom funcionamento.

Figura 36 – a) Curva característica de transferência e b) curva característica de saída para o Transistor *top-contact / bottom-gate* (Vidro/Au/PMMA/N2200/Au).

Vimos que para realizar medidas de SFG (consequentemente para microscopia SFG também), os transistores mais apropriados são com um eletrodo gate transparente, e portanto usamos ITO como eletrodo porta (Vidro/ITO/PMMA/N2200/Au). Assim, com os parâmetros definidos para o semicondutor, o PMMA e os eletrodos dreno e fonte, fabricamos OFETs com essa arquitetura e o ITO como eletrodo porta como ilustrado na Figura 20a, que são mais adequados ao experimento. As curvas características de transferência e de saída do FET podem ser vistas na Figura 37.

Figura 37 – Curva característica a) de transferência e b) de saída para o Transistor *top-contacts / bottom-gate* (ITO/PMMA/N2200/Au).

A mobilidade de elétrons do FET no regime de saturação ($V_d = 60$ V) é bem menor ($\mu=0,0079$ cm²/V.s) que para o dispositivo com eletrodo de porta de ouro. Embora esse dispositivo não apresente uma boa corrente de dreno e mobilidade, as curvas características do FET mostram que o transistor funciona, e portanto, podemos agora realizar medidas de microscopia SFG.

4.3. Microscopia SFG na camada dielétrica

Usando um dispositivo do tipo capacitor MIS, conseguimos observar a dependência do sinal SFG com a tensão e a temperatura. Além disso, medidas que complementam esse resultado foram feitas no estágio BEPE (microscopia por modulação de carga – CMM em transistores, que mapearam a densidade de carga no canal de transistores a base de N2200) (seção 4.7). A microscopia SFG dos transistores seria um complemento aos resultados anteriores, permitindo comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas (microscopia SFG e CMM) com modelos teóricos para o funcionamento de OFETs. Entretanto, a câmera ICCD do experimento de microscopia SFG apresentou um problema elétrico que impossibilitou continuar tais medidas dentro do prazo. A seguir descreveremos nossas tentativas iniciais de fazer a microscopia SFG nos dispositivos, antes da câmera ICCD apresentar o problema elétrico. A Figura 38 mostra o espectro SFG do capacitor MIS usando N2200 como

semicondutor (medido na mesma amostra do FET T9). O sinal SFG não ressonante devido ao N2200 é maior em relação aos outros dispositivos fabricados com P3HT.

Figura 38 – Espectro SFG do dispositivo (capacitor MIS) T9 com e sem tensão aplicada.

Apesar de não conseguir bons dados, algumas medidas preliminares foram realizadas usando a microscopia SFG. A Figura 39 (Dispositivo T8) e Figura 40 (Dispositivo T9) mostram que, usando nossos dispositivos a base de N2200 (canal da ordem de 200 μm em ambos os dispositivos), é possível observar o perfil do sinal SFG ao longo do canal do FET. A microscopia foi feita com resolução de 16 bits por pixel, imagem de 1024x255 pixels, resolução espacial de $\sim 8 \mu\text{m}$,⁸⁴ com modo de aquisição em acumulativo (20 imagens foram acumuladas com 20 segundos de exposição cada uma para obter uma média) e com ganho da ICCD de 255 (máximo). Antes de fazer as medidas de microscopia SFG é necessário focalizar o microscópio. Imagens feitas na referência (sulfeto de zinco - ZnS) ajudam nessa focalização e servem de referência para focalizar as amostras (OFETs) antes de iniciar as medidas de microscopia SFG. Desde que tenha algum defeito na superfície do sulfeto de zinco, podemos focalizar o microscópio nesse defeito, conforme ilustrado na Figura 39a. A imagem vista para valores de X abaixo de 1000 μm é apenas uma reflexão no substrato e pode ser eliminada diminuindo a abertura da íris próxima à câmera ICCD.

Figura 39 – Mapeamento SFG a) da referência ZnS, b) do dispositivo T8 com $V_g = 0$ V, c) do OFET com $V_g = 60$ V e d) do OFET com $V_g = 50$ V e $V_d = 50$ V. A frequência do IR utilizado foi 1720 cm^{-1} , na ressonância do grupo C=O do PMMA.

Na Figura 39, podemos ver uma clara diferença no sinal SFG do canal do transistor para as três tensões aplicadas. Para $V_g = 0$ V (Figura 39b) estamos medindo apenas o sinal SFG não ressonante devido ao N2200 (que é bem maior que o do P3HT – Figura 38), e observamos que o canal é bem definido do lado do dreno, o que não ocorre do lado da fonte. Percebemos que isto se deve ao fato dos feixes incidentes não estarem centralizados no canal, assim nos perfis com tensão aplicada, espera-se também uma queda mais gradual do sinal SFG próximo à fonte. Ao aplicar $V_g = 60$ V (Figura 39c), o sinal SFG fica mais intenso devido à interferência construtiva do sinal não ressonante do N2200 com o pico devido ao grupo C=O na presença do campo, gerado pela distribuição uniforme de cargas no canal, sendo que a imagem ainda é bem definida próximo ao dreno. Entretanto, para $V_g = 50$ V e $V_d = 50$ V (Figura 39d), o perfil de intensidade muda sua forma e a intensidade próxima ao dreno é reduzida. Este fato é confirmado ao plotar o perfil do sinal SFG ao longo do canal (Figura

41), promediado ao longo da largura indicada na Figura 39 e Figura 40 pela barra próxima ao canal. Na Figura 40, a microscopia SFG foi feita em uma segunda amostra com as mesmas tensões aplicadas da Figura 39 e mostra um comportamento semelhante para os dois casos.

Figura 40 – Mapeamento SFG do dispositivo T9 a) com $V_g = 0$ V, b) com $V_g = 60$ V e c) com $V_g = 50$ V e $V_d = 50$ V.

Figura 41 – Perfil do sinal SFG extraído das regiões selecionadas das imagens a) da Figura 39 e b) da Figura 40 com diferentes tensões aplicadas.

O perfil do mapeamento SFG, como esperado, mostra que a intensidade aumenta com a tensão. Além disso, para as tensões $V_g = 50 \text{ V}$ e $V_d = 50 \text{ V}$ (região de saturação), observamos no perfil uma queda próxima ao dreno. Esse comportamento é esperado para a região de *pinch-off*, pois as cargas no canal são acumuladas próximas à fonte. Na Figura 41 também estão plotados (linhas tracejadas) os perfis normalizados pelo sinal não ressonante com $V_g = 0 \text{ V}$, que deve remover os efeitos da iluminação não uniforme ao longo do canal. Embora bastante ruidosas, nota-se nessas curvas que o perfil normalizado tende a ficar mais ou menos constante para $V_g = 60 \text{ V}$, enquanto que apresenta uma redução pronunciada da fonte para o dreno quando $V_g = V_d = 50 \text{ V}$. Nesse regime de saturação, é perceptível que o sinal SFG próximo ao dreno fica até mesmo menor que o sinal não ressonante do polímero ($V_g = 0$), indicando uma interferência destrutiva entre o sinal do PMMA e o *background* do N2200, e significando uma inversão do sinal da carga acumulada próximo ao dreno (conforme ilustrado nos espectros SFG da Figura 33). Isso seria exatamente o esperado para um transistor ambipolar, com a inversão do sinal da carga acumulada após a zona de recombinação.

Esses resultados preliminares da microscopia SFG seriam dados complementares às medidas de CMM. Entretanto, antes de obtermos bons resultados de microscopia SFG, a câmera ICCD do sistema de detecção apresentou um defeito eletrônico e precisou ser enviada ao fabricante no exterior para reparo, impossibilitando novas medidas dentro do prazo.

4.4. Medidas elétricas nos OFETs para CMM

Para caracterizações elétricas, os transistores (estrutura mostrada na Figura 26) foram mantidos na *glove box* e aquecidos a 80°C por 5 minutos antes de cada medida elétrica. Figura 42 e Figura 43 mostram as características elétricas para os dispositivos T_1 e T_2 , com a camada dielétrica fabricada com condições ligeiramente diferentes (seção 3.2.3).

Figura 42 – Curva característica de transferência para os transistores T_1 e T_2 . a) e b) Curva de transferência com V_g positivo. c) e d) Curva de transferência com V_g negativo.

Na Figura 42a curva de transferência com V_g positivo mostra o comportamento típico de FETs do tipo-n, enquanto que para V_g negativo eles mostram que a corrente I_d devido a buracos é muito menor do que a corrente I_d devido a elétrons. A mobilidade de elétrons dos FETs foi calculada usando a curva de transferência para V_g positivo na região linear e de saturação, mostrando bons valores de $0,39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $0,61 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. A mobilidade de buracos foi calculada usando a curva de transferência para V_g negativo na região de saturação. A mobilidade de buracos para este polímero é pelo menos ~ 100 vezes menor ($\mu_p = 0,0013 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Estes valores são semelhantes aos encontrados na literatura.^{94,95,96} Na Figura 42c e Figura 42d (curva de transferência com V_g negativo) há uma grande mudança no valor de V_t em relação as Figura 42a e Figura 42b (curva de transferência com V_g positivo). A voltagem de limiar (V_T), extraídos da característica de transferência no regime de saturação (T_2), é $V_T = -7,4 \text{ V}$ para elétrons e $V_T = -48,4 \text{ V}$ para buracos. Esta grande mudança indica a presença de uma barreira de injeção maior para carga positiva.⁹⁴

As curvas características de saída foram obtidas para vários valores de V_g (Figura 43). A corrente dos dois dispositivos é semelhante, e eles mostram boa saturação.

Figura 43 – Curvas características de saída nos transistores T_1 e T_2 .

4.5. Espectroscopia por modulação de carga CMS

A Espectroscopia de Modulação de Carga (CMS) é uma técnica que permite observar bandas características de absorção polarônica e de *bleaching* induzidos por acúmulo de portadores de carga.¹⁶ A Figura 44 mostra o espectro de CMS do primeiro dispositivo (T_1) com $V_g = 40\text{V}$ e $V_{pp} = 40\text{V}$ em $f = 993\text{ Hz}$. As bandas caracterizadas por $\Delta T/T < 0$ são absorções características associadas aos portadores de carga na camada de acumulação. A região do espectro com menor comprimento de onda (alta energia) onde $\Delta T/T > 0$ mostra o *bleaching* da absorção da transição $\pi - \pi^*$ devido à injeção de carga no canal. A Figura 44 também exibe o espectro de absorção para o semiconductor N2200, o qual apresenta o pico em $\sim 715\text{ nm}$.

Figura 44 – Sinal CMS e absorção do polímero N2200.

Entretanto, Chin et al.⁹⁷ mostraram recentemente que a atribuição das bandas espectrais de CMS não são tão simples como discutido acima, porque poderia haver uma contribuição significativa de eletro-absorção (EA) para os espectros. O espectro de eletro-absorção é proporcional à 1ª ou 2ª derivada do espectro de absorção, dependendo se a amostra é polar ou não. Ele também pode dar uma contribuição para o primeiro e segundo harmônicos da frequência de modulação.⁹⁷ Na Figura 45a apresentamos o espectro de absorção do N2200 e suas 1ª e 2ª derivadas. As duas derivadas ajudam a entender se há contribuição de EA no sinal CMS e CMM dos transistores. No caso da EA contribuindo com o sinal próximo das bordas dos eletrodos, onde esperamos um forte campo elétrico DC que polarize as cadeias poliméricas, deve ser com a forma da 1ª derivada do espectro de absorção, e no 1ª harmônico. Portanto, sua contribuição deve ser zero no pico de absorção e conter uma componente positiva e uma componente negativa como mostra a Figura 45a.

Na Figura 45b, os espectros CMS no centro do canal e na borda do eletrodo dreno são semelhantes, com apenas uma ligeira redução na intensidade perto do eletrodo dreno, já que nas condições de *pinch-off* utilizadas nestas medidas a injeção de elétrons (e o sinal de CMS) devem diminuir próximo do eletrodo dreno. Uma vez que a forma espectral CMS é a mesma no centro do canal e na borda do dreno, podemos concluir que a contribuição da EA para estas medições é desprezível.⁹⁷ Para V_g negativo não observamos nenhum obvio espectro CMS, nem no centro do canal nem na borda do eletrodo dreno (linhas vermelha e verde na Figura 45b), implicando que nossos mapas CMM não estão medindo qualquer acúmulo de buracos neste dispositivo. Isto será importante para a interpretação dos perfis CMM.

Figura 45 – a) Espectro de absorção normalizado do N2200 e suas 1ª e 2ª derivadas. b) Espectroscopia de modulação de carga para transistor T_2 sob diferentes condições de polarização e sondagem no centro do dispositivo e $\sim 1 \mu\text{m}$ a partir da borda do dreno.

4.6. Simulação dos perfis de CMM

Inicialmente observamos que a análise do perfil de densidade de carga (tal como da ref. 97) e comparando-os com modelos DC do OFET não é simples, já que na técnica de modulação de carga, o valor de V_g não é fixo, mas varia significativamente. Assim, não podemos simplesmente relacionar o perfil medido no ponto de operação (V_d, V_g) do dispositivo, uma vez que a medição é realizada com amplas variações do V_g , fazendo com que o perfil de densidade de carga instantânea varie consideravelmente. Portanto, o “perfil médio” medido não é necessariamente o mesmo que o perfil com a média V_g , de modo que antes de

discutirmos nossas medições CMM, precisamos simular o que seria esperado para o perfil CMM (baseado em um modelo para o OFET em funcionamento) e compará-lo com o perfil de densidade de carga esperado.

Usando as Equações 21, 22, 27 e 28 podemos simular o comportamento do potencial e da distribuição de carga no canal do transistor, a fim de comparar os resultados simulados com os resultados experimentais (distribuição de carga ao longo do canal, obtido por CMM). Para uma análise inicial, utilizaremos os parâmetros dos experimentos de Sciascia *et al.*, onde o mapeamento da densidade de carga no canal do transistor foi obtido por CMM para diferentes valores de V_d como mostrado na Figura 13. Usando estes parâmetros e a razão de mobilidade do semiconductor N2200 ($\frac{\mu_h}{\mu_e} = 0,0068$) dado por Wetzelaer *et al.*,⁹⁴ simulamos o perfil do potencial no canal do FET usando os mesmos valores obtidos por Sciascia *et al.*⁶⁴ (Figura 46a).

Figura 46 – Simulação do perfil de potencial no canal do transistor na transição do regime linear para saturação. $\frac{\mu_2}{\mu_1}$ é a razão de mobilidade para buracos e elétrons para N2200.

Na Figura 46a, o *pinch-off* ocorre em uma pequena região ($\sim 1\mu m$) próxima ao eletrodo de dreno para $V_g = 20$ e $V_d = 30$, e seria difícil ver isso no experimento por Sciascia *et al.*⁶⁴ Uma possível solução para visualizar melhor o comportamento do potencial (ou carga) na região *pinch-off* seria operar o dispositivo com $V_d \gg V_g$. Se mudarmos o valor de V_g para um valor muito menor do que V_d (ponto de operação na região de saturação), podemos ver que a região de *pinch-off* (olhando para $V(x_0) = V_g$, próximo ao ponto de inflexão das curvas) é deslocada para o meio do canal, como mostrado pela simulação na Figura 46b.

Com este modelo para a OFET operando, agora podemos simular o que acontece na medição CMM. Como o sinal de CMS é proporcional à densidade de carga acumulada na interface, normalmente é assumido na literatura que o perfil de CMM está medindo o perfil de densidade de carga no canal do OFET.^{98,64,97} Mostraremos a seguir, usando essas simulações, que a interpretação do perfil de CMM não é tão simples assim. Em todas as simulações, assumimos que a resposta do transistor é suficientemente rápida em comparação com a frequência de modulação de V_g , de modo que o perfil de carga instantânea é dado pelo modelo DC com V_g e V_d instantâneo.. Uma simulação da carga acumulada em um dado ponto do canal em função do tempo, $Q^*(x, t) = Q(x, t)/C$, foi realizada utilizando o software Origin Pro 9.0 substituindo um V_g oscilante nas Equações 21 e 28, e usando $Q(x) = C(V_{ch}(x) - V_g)$ para obter $Q^*(x, t)$. Os valores utilizados na simulação foram os mesmos usados por Sciascia *et al.* ($V_g = 20 + 15 * \sin(2\pi ft)$; $V_d = 30$; $f = 320 \text{ Hz}$), com comprimento do canal $L = 40 \mu m$. Para comparar o perfil de carga simulado $Q^*(x, t)$ com os perfis CMM, para cada ponto x_i fizemos o comportamento temporal da transformada de Fourier $Q^*(x, t)$ e extraímos a amplitude de seu primeiro harmônico, o qual o amplificador *lockin* mede. Outro ponto muito importante é se o experimento CMM é sensível à detecção apenas de elétrons ou de elétrons e buracos, uma vez que o perfil de densidade de carga resultante seria diferente, como ilustrado em Figura 47.

Figura 47 – O perfil esperado dos portadores de carga no canal do transistor, supondo que uma experiência hipotética detecta a) elétrons e buracos e é sensível ao sinal da carga, b) o experimento detecta somente elétrons, e c) o experimento detecta elétrons e buracos, mas é sensível apenas à magnitude da carga (não seu sinal). S é fonte e D é dreno.

No caso em que a CMM detecta apenas elétrons (não há injeção de buracos pelos eletrodos dreno e fonte), antes de realizar a transformada de Fourier, substituímos as partes

onde $Q^*(x, t)$ é positivo por zero. Estes resultados para várias posições x ao longo do canal são mostrados na Figura 48. O último painel representa o primeiro harmônico da carga acumulada $Q^*(t)$, que é proporcional ao sinal $\Delta T/T$ medido em CMM, em função da posição ao longo do canal OFET. Para o caso em que o CMM detecta tanto elétrons como buracos, simplesmente assumimos que ele faz isso com a mesma sensibilidade (mesmas seções de choque de absorção das cargas induzidas), de modo que antes de realizar a transformada de Fourier, tomamos $|Q^*(x, t)|$. Estes resultados são mostrados na Figura 49. Se compararmos os dois casos (Figura 50), notamos que para valores pequenos de x a amplitude do sinal $\Delta T/T$ simulado é a mesma, mas diferem consideravelmente perto da região de pinch-off. Esses gráficos devem então ser diretamente comparáveis aos perfis CMM medidos (Seção 4, Figura 13). Observamos que o perfil simulado da Figura 48 está próximo da medida experimental, que não mostra um mínimo e, em seguida, um aumento perto do eletrodo de dreno. Por conseguinte, isto implica que o CMM está medindo apenas elétrons acumulados no dispositivo, consistente com o N2200 ser um material de tipo n e com uma injeção de buracos muito fraca nestes dispositivos,⁴³ e com as nossas medições CMS (Seção 4, Figura 45) que não detecta qualquer sinal CMS sob V_g negativo (acúmulo de buracos).

Figura 48 – Simulação da carga acumulada $Q^*(t)$ em diferentes pontos do canal, assumindo que CMM detecta apenas elétrons. $V_g = 20 + 15 \cdot \sin(2\pi ft)$; $V_d = 30$ V; $f = 320$ Hz. O último painel mostra o primeiro harmônico da carga acumulada $Q^*(t)$ como uma função da posição ao longo do canal.

Figura 49 – Simulação da carga acumulada $Q^*(t)$ em diferentes pontos do canal, assumindo que CMM detecta igualmente elétrons e buracos. $V_g = 20 + 15 * \sin(2\pi ft)$; $V_d = 30 \text{ V}$; $f = 320 \text{ Hz}$. O último painel mostra o primeiro harmônico da carga acumulada $|Q^*(t)|$ como uma função da posição ao longo do canal.

Figura 50 – Comparação das simulações para o sinal CMM,. Assumindo que ele detecta somente elétrons (linha azul) ou elétrons e buracos (linha preta).

Esta simulação da dinâmica de carga acumulada nos mostra como o perfil CMM medido deve ser. Torna-se evidente que a modulação senoidal de V_g em CMM apresenta um perfil complicado para analisar porque V_g não é fixo (Figura 51a), de modo que não

corresponde diretamente a um perfil de densidade de carga no ponto de operação DC (V_g , V_d). De fato, o perfil de CMM simulado na Figura 48 assemelha-se aos resultados experimentais naquela inclinação da Figura 13 naquela polarização, mas são bastante diferentes da simulação DC (Figura 46), onde o sinal deveria desaparecer na região de *pinch-off* de cerca de 2 μm antes do eletrodo dreno (uma vez que deve ter acúmulo de buracos, o que é muito fraco para N2200). Portanto, propomos nesse trabalho uma modulação simultânea de onda quadrada de V_g e V_d juntos (Figura 51b e c). Isto faria com que o sinal CMM fosse proporcional à diferença de densidade de carga entre o ponto de operação DC (V_g , V_d) e o dispositivo completamente OFF. Deve, portanto, ser diretamente comparável aos modelos DC para OFETs. Na modulação simultânea medimos o transistor ligado e desligado, enquanto na modulação senoidal medimos uma variação da densidade de carga, mas com um V_d fixo. Por exemplo, para alguns valores de $V_d < V_{g \text{ max}}$ o transistor poderia ser gradualmente e periodicamente modulado do regime linear para não linear e então para o regime de saturação.

Figura 51 – Proposta de modulação de onda quadrada de V_g e V_d em conjunto. a) Ilustração da curva de saída do FET com modulação CMM de apenas V_g , com $V_d = 50\text{V}$. b) Com a modulação simultânea de V_d e V_g o valor medido de V_g e V_d é constante em cada ponto de operação escolhido. c) O transistor liga e desliga V_g e V_d em conjunto. A linha azul tracejada é uma representação esquemática do transiente de carga, cuja amplitude é medida por CMM com o amplificador *lockin*.

A Figura 52 mostra a comparação entre medições CMM com modulação simultânea e modulação senoidal. Com exceção dos picos próximos ao eletrodo de dreno, que discutiremos na próxima seção, os perfis são semelhantes até perto do eletrodo dreno. Perto do dreno, os perfis com modulação simultânea desaparecem, como esperado do modelo DC, enquanto o sinal de modulação senoidal permanece maior até o eletrodo dreno, como mostrado pelas simulações da Figura 48. Portanto, na seção seguinte, todos os dados experimentais foram feitos utilizando uma modulação simultânea de onda quadrada nos dispositivos.

Figura 52 – Comparação entre as medidas de CMM senoidal e modulação simultânea no regime de saturação.

4.7. Microscopia de modulação de carga

As medições de CMM com modulação quadrada simultânea (modulação de V_g e V_d em conjunto) foram realizadas nos transistores T_1 e T_2 . Na Figura 53a apresentamos os perfis de densidade de carga da região linear até o início do regime de saturação, e na Figura 53b estamos sondando a transição do fim do regime linear para uma alta saturação.

Na Figura 53a, vemos que o sinal $\Delta T/T$ é gradualmente reduzido perto do eletrodo dreno, enquanto que na Figura 53b, o sinal global aumenta com V_g , como esperado, mas a forma do perfil também muda consideravelmente. Além disso, a Figura 53 mostra um pico no eletrodo dreno que aparece quando atingimos o *pinch-off* e aumenta à medida que o ponto de operação é conduzido para a saturação profunda. Além disso, observamos que o perfil do sinal só cai para zero em torno do dreno para $V_d \gg V_g$ (Figura 53b).

Figura 53 – Perfis CMM para transistor T_2 Com modulação quadrática simultânea de V_d e V_g . a) Variando V_d com $V_g = 40$ V, e b) variando V_g com $V_d = 40$ V. As linhas tracejadas são os perfis de densidade de carga calculado usando uma combinação das Equações 21 e 28.

Figura 54 – Perfis CMM para transistor T_2 Com modulação quadrada simultânea de V_d e V_g . a) Variando V_d com $V_g = 10$ V. b) Detalhe da região próxima ao eletrodo dreno. As linhas tracejadas coloridas são os perfis de densidade de carga calculado em cada polarização usando as Equações 21 e 28, e as linhas tracejadas verticais indicam o ponto do canal onde ocorre o *pinch-off* para cada polarização no modelo ambipolar para o N2200.

Antes de comparar os resultados com as simulações dos perfis de densidade de carga, precisamos abordar a natureza desse pico perto do eletrodo dreno, que aparece em e além das condições de *pinch-off* (regime de saturação). Poderia, em princípio, sugerir que perto do eletrodo dreno ocorre uma inversão de carga e que o experimento pode detectar tanto cargas negativas ao longo do canal quanto cargas positivas muito próximas ao eletrodo de dreno. No entanto, como mostramos na seção 4.5, CMS com V_g negativo não pôde detectar o acúmulo de buracos nesses dispositivos. Por conseguinte, o pico observado perto do eletrodo dreno pode ser devido à eletro-absorção, uma vez que o campo elétrico ao longo do plano próximo do eletrodo dreno deve ser muito elevado no regime de saturação. Assim, o aumento no pico com V_d observado nas medidas CMM (Figura 54) sondado em $\lambda = 690 \text{ nm}$ pode ser uma contribuição da eletro-absorção.

As medições de CMM realizadas em um comprimento de onda de prova em 1000 nm não mostram o pico perto do eletrodo dreno (Figura 55). Como a contribuição da eletro-absorção neste comprimento de onda deve ser desprezível, podemos concluir que o pico observado nos perfis de CMM próximo ao dreno, sob saturação profunda e com sonda em 690 nm , é uma contribuição da eletro-absorção.

Figura 55 – Perfil de CMM medido em $\lambda = 1000 \text{ nm}$ com modulação simultânea de V_g e V_d para T_2 . As condições de polarização são indicadas na figura.

Figura 56 – Perfis CMM para transistor T_2 Com modulação quadrática simultânea. As linhas tracejadas são os perfis de densidade de carga calculado $Q(x)C$. As linhas tracejadas em verdes a são o perfil da densidade de cargas calculadas pelo método Schmechel *et al.*⁴³. As linhas tracejadas em azul são o perfil da densidade de cargas calculadas pelo método Weis (Equação 54) e linhas tracejadas roxas são o perfil da densidade de cargas calculadas pelo método linear.

Comparamos agora os perfis CMM medidos com o que seria esperado pelos modelos teóricos. A simulação do perfil de carga foi feita utilizando as mesmas condições de polarização dos dados obtidos pela CMM e assumindo que o experimento detecta apenas elétrons (no caso de N2200). A razão das mobilidades para buracos e elétrons utilizada foi 0,0021 (obtida das nossas medidas elétricas, e valor semelhante ao encontrado na literatura).⁹⁴ As Equações 21 e 28 foram utilizadas para calcular o perfil dos portadores de carga no modelo ambipolar (mas plotando apenas as densidades de carga negativas, já que as medidas de CMM não detectam buracos). O perfil calculado pelo modelo ambipolar é consistente com os dados medidos pelo CMM, apesar de termos ajustado apenas um único parâmetro *global para todas as curvas* (a constante que relaciona a densidade de carga calculada com a amplitude do sinal CMM). O modelo de Weis⁷⁰ é baseado no mesmo princípio que o modelo descrito por Schmechel *et al.*, mas não leva em conta a inversão da carga além do pinch-off, e portanto, nem o ponto de interseção (x_0) e nem a razão das mobilidades de buracos e elétrons que desempenham uma importante função no modelo ambipolar. Assim, o perfil de potencial e a densidade de carga dependem apenas da

polarização aplicada, do comprimento do canal e da posição (x) ao longo do canal. Neste modelo, presume-se que o potencial é uma combinação linear de uma queda linear de potencial ao longo do canal, $V_{lin}(x)$, com a mudança de potencial não linear induzida pela carga espacial perto do eletrodo dreno, $V_{sc}(x)$, dado de:

$$V_{ch}(x) = A_1 V_{lin}(x) + A_2 V_{sc}(x), \quad 53$$

$$V_{ch}(x) = A_1 \left[V_g - V_d \frac{x}{L} \right] + A_2 \left[V_g - V_d \left(1 - \sqrt{1 - \frac{x}{L}} \right) \right], \quad 54$$

Onde A_1 e A_2 são contribuições de $V_{lin}(x)$ e $V_{sc}(x)$, respectivamente, e $A_1 + A_2 = 1$. A densidade de carga pode ser calculada usando $Q(x) = C(V_{ch}(x) - V_g)$. As simulações usando esse modelo de Weis⁷⁰ são boas quando $V_d \leq V_g$, mas quando aumentamos o valor de V_d observamos que este modelo não se encaixa no perfil medido (Figura 56). Também foi traçado um o melhor ajuste para um perfil de densidade de carga linear para os dados no regime linear e de saturação (Figura 56), onde os parâmetros ajustáveis foram a altura e a inclinação da reta.

É importante ressaltar que este ajuste linear não é o modelo de canal gradual descrito pelo primeiro termo da Equação 54, uma vez que o último deve combinar o potencial nos eletrodos e, portanto, não possui parâmetros ajustáveis. Este modelo linear claramente não descreve o perfil de densidade de carga em todas as regiões. Enquanto no início da região linear pode ser usado, como vemos na Figura 53 para $V_d \leq 20 V$, ele claramente se desvia do perfil medido para $V_d \approx V_g$ (Figura 56). Na região de saturação profunda ($V_d \gg V_g$), novamente o ajuste linear também parece adequado, dentro do ruído na medição. Tanto o modelo proposto por Weis quanto o modelo linear falham em descrever o comportamento da densidade de carga no canal do transistor em todos os regimes operacionais. Observe que esses dois modelos possuem um parâmetro ajustável para cada perfil, além de uma constante global que relaciona a densidade de carga calculada com a amplitude do sinal CMM.

Em contraste, o modelo ambipolar de Schmechel *et al.* é consistente com os dados medidos pelo CMM, mesmo com apenas um parâmetro global ajustável para todas as curvas em todos os regimes de operação do dispositivo (embora esse modelo apresente uma pequena diferença em relação aos dados na região próxima ao eletrodo dreno).

Na Figura 53, podemos ver que o perfil calculado pelo modelo ambipolar se encaixa bem com os dados CMM variando V_d , ou variando V_g . Além disso, na Figura 54 observamos que ao aumentar o valor de V_d , a posição em que o perfil deve atingir zero (*pinch-off*) move-se ligeiramente em direção ao centro do canal. O *pinch off* deve ocorrer em uma região de

poucos μm do dreno, e o experimento provavelmente não tem resolução para ver o que acontece nessa região. Além disso, o pico próximo do eletrodo dreno no regime de saturação é provavelmente devido à eletro-absorção, mascarando o perfil de densidade de carga real nessa posição. Portanto, o deslocamento do *pinch-off* para o interior do canal ao aumentar V_d é difícil de ser observado nos experimentos de forma conclusiva, pois os dados são ruidosos e há o artefato devido à eletro-absorção próximo ao eletrodo de dreno (Figura 54b).

Esse modelo depende da razão das mobilidades de buracos e elétrons, e na Figura 57 nós observamos que alterando essa razão, o perfil calculado corresponde melhor aos dados experimentais. Portanto, se usarmos a razão de mobilidade como um parâmetro ajustável para essas curvas, o ajuste deste modelo aos dados se tornaria excelente em todos os regimes operacionais. Na verdade, perto do eletrodo de dreno (além da zona de recombinação, onde o acúmulo de buracos deve ocorrer), o campo elétrico no plano deve ser muito alto, o que pode levar a um aumento da mobilidade de buracos, explicando por que a razão de mobilidade aumentaria na região de saturação profunda.

Figura 57 – Perfil CMM do transistor T_2 e perfil calculado com diferentes razões de mobilidade. Linha azul com $\frac{\mu_h}{\mu_e} = 0.0021$ e linha vermelha com $\frac{\mu_h}{\mu_e} = 0.02$.

5. Conclusões e Perspectivas

Utilizamos a espectroscopia não linear por geração de soma de frequências (espectroscopia SFG) induzida por campo elétrico para investigar o campo no interior da camada dielétrica dos dispositivos (capacitores MIS e transistores).

Um estudo sobre a dependência do sinal SFG com o campo elétrico aplicado e com a temperatura em capacitores MIS foi realizado. Os dispositivos feitos com ITO se mostraram mais apropriados ao experimento. Observamos que a aplicação de campo elétrico no dispositivo pode induzir a orientação dos dipolos no filme dielétrico orgânico, aumentando de forma reversível o sinal SFG. Foram realizadas medidas de SFG em capacitores MIS com campo elétrico aplicado e variando a temperatura, e observamos uma queda abrupta do sinal para temperaturas acima da T_g do PMMA de alta massa molar. Demonstramos assim que, mesmo para amostras sólidas onde os dipolos tem menos mobilidade do que no caso das moléculas orgânicas em solução, a contribuição de $\chi^{(2)}$ devido à reorientação pelo campo DC na camada dielétrica é a contribuição dominante para a não linearidade efetiva de segunda ordem, e qualquer contribuição de $\chi^{(3)}$ parece ser desprezível. Dispositivos do tipo capacitor MIS usando PMMA de baixa massa molar foram fabricados e apresentam uma dependência com a temperatura semelhante à dos dispositivos com PMMA de alta massa molar durante o aquecimento. Os grupos polares perdem o alinhamento acima da T_g e são realinhados durante o resfriamento, no caso de PMMA com alta massa molar, enquanto que para o PMMA de baixa massa molar, o desordenamento dos grupos polares acima da T_g é menor, e esse ligeiro desordenamento não é reversível ao se resfriar a amostra.

Fabricamos também OFETs de N2200 com PMMA como camada dielétrica, e resultados preliminares de microscopia SFG foram obtidos nesses transistores em funcionamento, onde o perfil das cargas no canal (via campo elétrico no PMMA) foi extraído. Infelizmente não foi possível continuar com esse experimento devido a um defeito na câmera ICCD. Transistores de alto desempenho foram fabricados com o semicondutor N2200 e usamos microscopia de modulação de carga (CMM) para medir diretamente a densidade de carga acumulada no semicondutor orgânico ao longo do canal, com alta resolução espacial. Propusemos uma modulação quadrada simultânea do potencial de porta e dreno, em vez de senoidal somente no eletrodo de porta, de forma que os dados fossem diretamente proporcionais a densidade de carga no canal do OFET. Além disso, foi feita uma comparação das distribuições de carga determinadas experimentalmente em todos os regimes de operação

(linear, não linear e saturação) com um modelo teórico que leva em consideração o transporte ambipolar de cargas para o funcionamento de OFETs. As simulações sugerem que o perfil de densidade de carga é gradualmente reduzido em direção ao eletrodo de dreno no regime linear, e deve ocorrer uma inversão de carga perto do eletrodo dreno no regime de saturação. Como a espectroscopia de modulação de carga mostrou que só ocorre acúmulo de elétrons nos nossos dispositivos, os dados de CMM deveriam apresentar um mínimo próximo ao eletrodo de dreno. Observamos que os dados experimentais são similares ao modelo, porém, devido a um artefato por causa do efeito de eletro-absorção, não foi possível analisar o comportamento da densidade de carga próximo do eletrodo dreno.

Como perspectiva, a microscopia SFG se mostrou uma técnica muito interessante e deve ser usada para mapear a distribuição espacial do campo elétrico no dielétrico ao longo do canal de OFETs (e portanto da densidade de carga acumulada no canal), em todos os regimes de operação. Além disso, seria bom analisar dispositivos transistores ambipolares (com semicondutor ambipolar) por microscopia SFG e por CMM, já que o *pinch-off* se move para o centro do canal, facilitando sua visualização e a comparação dos resultados com um modelo teórico apropriado.

6. Referências

- ¹ Lin, P. *et al.* (2012). Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing. **Adv. Mater.** Vol. 24, pp. 34 – 51.
- ² Minami, T. *et al.* (2015). A novel OFET-based biosensor for the selective and sensitive detection of lactate levels. **Biosensors and Bioelectronics.** Vol.74, pp. 45 – 48.
- ³ Yagi, I., Hirai, N., Miyamoto, Y., Noda, M., Imaoka, A., Yoneya, N., Nomoto, K., Kasahara, J., Yumoto, A., Urabe, T. A (2008). Flexible Full-Color AMOLED Display Driven by OTFTs. **J. Soc. Inf. Disp.** Vol. 16, (1), pp. 15 – 20.
- ⁴ Sze, S. M., Kwok, K. Ng. (2007). Physics of Semiconductor Devices. **Wiley.** New Jersey.
- ⁵ Smits, E. C. P. *et al.* (2006). Ambipolar charge transport in organic field-effect transistors. **Physical Review B.** Vol. 73, p. 205316.
- ⁶ Liu, F. *et al.* (2011). Modeling carrier transport and electric field evolution in Gaussian disordered organic field-effect transistors. **Journal of Applied Physics.** Vol. 109, p. 104512.
- ⁷ Xu, Y. *et al.* (2011). Modeling of static electrical properties in organic field-effect transistors. **Journal of Applied Physics.** Vol. 110, p. 014510.
- ⁸ Mashiko, Y. *et al.* (2012). The Maxwell-Wagner model for charge transport in ambipolar organic field-effect transistors: The role of zero-potential position. **Applied Physics Letters.** Vol. 101, p. 243302.
- ⁹ Bisri, S. Z. *et al.* (2014). Outlook and Emerging Semiconducting Materials for Ambipolar Transistors. **Adv. Mater.** Vol. 26, pp. 1176–1199.
- ¹⁰ Huang, W. *et al.* (2016). Orthogonal Ambipolar Semiconductor Nanostructures for Complementary Logic Gates. **ACS Nano.** Vol. 10, pp. 8610 – 8619.
- ¹¹ Hallam, T., Lee, M., Zhao, N., Nandhakumar, I., Kemerink, M., Heeney, M., McCulloch, I., Sirringhaus, H. (2009). Local charge trapping in conjugated polymers resolved by scanning Kelvin probe microscopy. **Phys. Rev. Lett.** Vol. 103, p. 256803.

-
- ¹² Babajanyan, A., Melikyan, H., Kim, J., Lee, K., Iwamoto, M., Friedman, B. (2011). Direct imaging of conductivity in pentacene field-effect transistors by a near-field scanning microwave microprobe. **Org. Electron.** Vol. 12, pp. 263 – 268.
- ¹³ Koopman, W. W. A., Toffanin, S., Natali, M., Troisi, S., Capelli, R., Biondo, V., Stefani, A., Muccini, M. (2014). Mapping of Charge Distribution in Organic Field-Effect Transistors by Confocal Photoluminescence Electromodulation Microscopy. **Nano Lett.** Vol. 14 (4), pp. 1695 – 1700.
- ¹⁴ Furukawa, Y., Seto, K., Nakajima, K., Itoh, Y., Eguchi, J., Sugiyama, T., Fujimura, H. (2012). Infrared and Raman spectroscopy of organic thin films used for electronic devices. **Vibr. Spectrosc.** Vol. 60, pp. 5 – 9.
- ¹⁵ Li Z. Q. *et al.* (2006). Infrared Imaging of the Nanometer-Thick Accumulation Layer in Organic Field-Effect Transistors, **Nano Lett.** Vol. 6, n 2, pp. 224 – 228.
- ¹⁶ Meyertholen, A. D. *et al.* (2007). Concentration-dependent mobility in organic field-effect transistors probed by infrared spectromicroscopy of the charge density profile. **Appl. Phys. Lett.** Vol. 90, pp. 222108.
- ¹⁷ Khatib, O., Mueller, A. S., Stinson, H. T., Yuen, J. D., Heeger, A. J., Basov, D. N. (2014). Electron and Hole Polaron Accumulation in Low-Bandgap Ambipolar Donor-Acceptor Polymer Transistors Imaged by Infrared Microscopy. **Physical Review B.** Vol. 90, n. 23, pp. 1 – 8.
- ¹⁸ Shen, Y. R. (1986) Surface Second Harmonic Generation: A New Technique for Surface Studies. **Ann. Rev. Mater. Sci.** Vol. 16. 69 – 86.
- ¹⁹ Zhuang, X. (1999). “Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics”. *Physical Review B.* Vol. 59, n. 12, pp. 632 – 640.
- ²⁰ Shen, Y. R. (2012). Basic Theory of Surface Sum-Frequency Generation. **J. Phys. Chem. C.** Vol. 116, pp. 15505 – 15509.
- ²¹ Shen, Y. R. (2016) Fundamentals of Sum-Frequency Spectroscopy. 1th ed. University of California, Berkeley.

-
- ²² Kundu, A. *et al.* (2016). Bend Vibration of Surface Water Investigated by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation and Theoretical Study: Dominant Role of Quadrupole. **J. Phys. Chem. Lett.** Vol. 7, pp. 2597 – 2601.
- ²³ Shen, Y. R. (2003). *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley, New Jersey.
- ²⁴ Kailash, C. J. *et al.* (2011). The Effect of Salt on the Water Structure at a Charged Solid Surface: Differentiating Second- and Third-order Nonlinear Contributions, **J. Phys. Chem. Lett.** Vol. 2, pp. 1056 – 1061.
- ²⁵ Nakai, I. F. *et al.* (2009). Molecular structure and carrier distributions at semiconductor/dielectric interfaces in organic field-effect transistors studied with sum frequency generation microscopy. **Applied Physics Letters**. Vol. 95, n. 24, p. 243304.
- ²⁶ Taguchi, D. *et al.* (2013). A novel microscope for visualizing electric fields in organic thin film devices using Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation. **Applied Physics**. Vol. 52, p. 04CK04-1.
- ²⁷ Vanbel, M. K. *et al.* (2014). Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation Demonstrates Different Interface Properties of Molecular Beam Epitaxy Grown MgO on Si. **J. Phys. Chem. C**. Vol. 118, pp. 1919 – 1924.
- ²⁸ Chen, X. *et al.* (2015). Direct probing of contact electrification by using optical second harmonic generation technique. **Scientific Reports**. Vol.5, pp. 13019.
- ²⁹ Flörsheimer, M.; Brillert, C., Fuchs, H. (1999). Chemical imaging of interfaces by sum frequency microscopy. **Langmuir**. Vol. 1, n. 5, pp. 5437-5439.
- ³⁰ Ye, H. *et al.* (2007). Correlations between SFG Spectra and Electrical Properties of Organic Field Effect Transistors. **J. Phys. Chem. C**. Vol. 111, pp. 13250 – 13255.
- ³¹ Ye, H. *et al.* (2006). Probing Organic Field Effect Transistors In Situ during Operation Using SFG. **J. Am. Chem. Soc.** Vol. 128, pp. 6528 – 6529.

-
- ³² Ge, A. *et al.* (2015). Molecular orientation of organic thin films on dielectric solid substrates: a phase-sensitive vibrational SFG study. **Phys. Chem. Chem. Phys.** Vol. 17, p. 18072.
- ³³ Li Y. *et al.* (2015). Probing Electronic Structures of Organic Semiconductors at Buried Interfaces by Electronic Sum Frequency Generation Spectroscopy. **J. Phys. Chem. C.** Vol. 119, pp. 28083 – 28089.
- ³⁴ Manaka, T. and Iwamoto, M. (2016). Optical second-harmonic generation measurement for probing organic device operation. **Science & Applications.** Vol. 5, p. e16040.
- ³⁵ Iwamoto, M. and Manaka, T. (2010). Probing and modeling of carrier motion in organic devices by optical second harmonic generation. **Thin Solid Films.** Vol. 519, pp. 961 – 963.
- ³⁶ Motti S. G. (2014). Espectroscopia não linear de interfaces aplicada ao estudo de transistores poliméricos. **Dissertação.** Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, IFSC/ USP.
- ³⁷ Kumar, B. *et al.* (2014). Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications: A Review. **Polymer Reviews.** Vol. 54, pp. 33 – 111.
- ³⁸ Noh Y.-Y. and Sirringhaus, H. (2009). Ultra-thin polymer gate dielectrics for top-gate polymer field-effect transistors. **Organic Electronics.** Vol. 10, pp.174 – 180.
- ³⁹ Baec K.-J. *et al.* (2011). Polymer Dielectrics and Orthogonal Solvent Effects for High-Performance Inkjet-Printed Top-Gated P-Channel Polymer Field-Effect Transistors. **ETRI Journal.** Vol. 33, n. 6, pp. 887 – 896.
- ⁴⁰ Zaumseil, J. and Sirringhaus, H. (2007). Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. **Chemical Reviews.** Vol. 107, pp. 1296 – 1323.
- ⁴¹ Stallinga, P.; Gomes, H. (2006). Modeling electrical characteristics of thin-film field-effect transistors I: trap-free materials. **Synthetic Metals.** Vol. 156, n. 21-24, pp. 1305 – 1315.
- ⁴² Bao, Z. and Locklin, J. (2007). Organic Field-Effect Transistors. Boca Raton: **CRC Press Taylor & Francis Group.**

-
- ⁴³ Schmechel, R.; *et al.* (2005). A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory. **J. Appl. Phys.** Vol. 98, p. 084511.
- ⁴⁴ Shockley, W.; (1952). A unipolar field-effect transistor. **Pro. IER.** Vol. 40, p. 1365.
- ⁴⁵ Boyd, R. W. (1992). Nonlinear Optics. San Diego: **Academic Press Inc.**, p. 439.
- ⁴⁶ Stegeman G. I. and Stegeman R. A. (2012). Nonlinear Optics: Phenomena, Matrials, and Devices. New Jersey: **John Wiley & Sons, Inc.** p. 490.
- ⁴⁷ Ostroverkhova, O. (2002). Electric field-induced second harmonic generation studies of chromophore orientational dynamics in photorefractive polymers. **Journal of Applied Physics.** Vol. 91, n. 12, pp. 9481 – 9486.
- ⁴⁸ Ostroverkhova, O. (2013). Handbook of organic materials for optical and (opto) electronic devices. **Woodhead publishing.** pp. 824.
- ⁴⁹ Manaka, T., Nakao, M., Yamada, D., Lim E., Iwamoto M., (2007). Optical second harmonic generation imaging for visualizing in-plane electric field distribution. **Optics Express.** Vol. 15, pp. 15964 – 15971.
- ⁵⁰ Manaka, T., Lim E., Tamura, R., Iwamoto M., (2007). Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical second harmonic generation. **Nat. Photonics.** Vol. 1, pp. 581-584.
- ⁵¹ E. Hirota, *et al.* (1996). Nonlinear Spectroscopy for Molecular Structure Determination, **Scientific Publishers**, Oxford, UK.
- ⁵² Sutherland R. L. (2003). Handbook of nonlinear optics. **Marcel Dekker, Inc.** pp. 963.
- ⁵³ Ong, S., Zhao, X. and Eisenthal, K. B. (1992). Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface. **Chemical Physics Letters.** Vol. 191, pp. 327 – 335.
- ⁵⁴ Zhao, X., Ong, S. and Eisenthal, K. B. (1993). Polarization of water molecules at a charged interface. Second harmonic studies of charged monolayers at the air/water interface. **Chemical Physics Letters.** Vol. 202, pp. 513 – 520.

-
- ⁵⁵ Zhao, X. *et al.* (1993). New method for determination of surface pK, using second harmonic generation. **Chemical Physics Letters**. Vol. 214, pp. 203 – 207.
- ⁵⁶ Yan, E. C. Y.; Liu, Y.; and Eisenthal, K. B. (1998). New Method for Determination of Surface Potential of Microscopic Particles by Second Harmonic Generation. **J. Phys. Chem. B**. Vol. 102, pp. 6331 – 6336.
- ⁵⁷ Kielich, S. (1969). Optical Second-Harmonic Generation by Electrically Polarized Isotropic Media. **IEEE Journal of Quantum Electronics**. Vol. 5, n. 12, pp. 562 – 568.
- ⁵⁸ Luzio, A.; *et al.* (2013). Control of charge transport in a semiconducting copolymer by solvent-induced long-range order. **Sci. Rep.** Vol. 3, p. 3425.
- ⁵⁹ Brown, P. J. *et al.* (2001). Optical spectroscopy of field-induced charge in self-organized high mobility poly(3-hexylthiophene). **Physical Review B**. Vol. 63, p. 125204.
- ⁶⁰ Swinehart, D. F. (1962). The beer-lambert law. **J. Chem. Educ.** Vol. 39, n. 7, p. 333.
- ⁶¹ D'Innocenzo V. (2012). Charge Modulation Spectroscopy on a high electron mobility polymer Semiconductor. **Tese**. Faculdade de Engenharia de Sistemas Curso de Laurea Magistrale in Ingegneria Fisica.
- ⁶² Saleh, B. E. A. and Teich, M. C. (2007). Fundamentals of photonics. **Wiley – VCH**.
- ⁶³ Kogler, S. (2010). Charge Modulation Spectroscopy. **Diplomarbeit**. Institut für physikalische Chemie.
- ⁶⁴ Sciascia, C. *et al.* (2011). Sub-Micrometer Charge Modulation Microscopy of a High Mobility Polymeric n-Channel Field-Effect Transistor. **Adv. Mater.** Vol. 23, pp. 5086 – 5090.
- ⁶⁵ Manceau, M. *et al.* (2009). The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3hexylthiophene) (P3HT) reconsidered. **Polymer Degradation and Stability**. Vol. 94, n. 6, pp. 898 – 907.
- ⁶⁶ Coutinho D. J. (2011). Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume. **Dissertação**. Pós-Graduação em Física, IFSC/USP.

-
- ⁶⁷ Maciel, A. C. (2012). Fabricação e estudo das propriedades de transporte de transistores de filmes finos orgânicos. **Tese**. Programa de Pós-Graduação em Física, IFSC/ USP.
- ⁶⁸ Stefanelo, J.C. (2014). Fabricação E Caracterização de Transistores Orgânicos Por Impressão de Jato de Tinta. **Dissertação**. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, IFSC/ USP.
- ⁶⁹ Chin, X. Y.; *et al.* (2014). Mapping polarons in polymer FETs by charge modulation microscopy in the mid-infrared. **Sci. Rep.** Vol. 4, p. 3626.
- ⁷⁰ Weis, M. (2012). Gradual channel approximation models for organic field-effect transistors: The space-charge field effect. **Journal of Applied Physics**. Vol. 111, pp. 054506-1.
- ⁷¹ Sirringhaus, H. *et al.* (1999). Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. **Nature**. Vol. 401, n. 6754, p. 685 – 688.
- ⁷² Malik, S., Nandi, A. K. (2002). Crystallization mechanism of regioregular poly(3-alkyl thiophene). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Vol. 40, n. 18, pp. 2073 – 2085.
- ⁷³ Bao, Z., Dodabalapur, A. and Lovinger, A.J. (1996). Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. **Appl. Phys. Lett.** Vol. 69, pp. 4108 – 4110.
- ⁷⁴ Jiang, Y.-D., Jen, T.-H., and Chen, S.-A. (2012). Excellent carrier mobility of 0.24 cm²/V.s in regioregular poly(3-hexylthiophene) based field-effect transistor by employing octadecyltrimethoxysilane treated gate insulator. **Appl. Phys. Lett.** Vol. 100, pp. 023304-1 – 023304-4.
- ⁷⁵ Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. (1998). Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. **Science**. Vol. 280, pp. 1741 – 1744.
- ⁷⁶ A. Luzio, L. Criante, V. D’Innocenzo, M. Caironi, Sci. (2013). Control of charge transport in a semiconducting copolymer by solvent-induced long-range order. **Scientific Reports**. Vol. 3, p. 3425.

-
- ⁷⁷ Yan, H., Chen, Z., Zheng, Y., Newman, C., Quinn, J. R., Dötz, F., Kastler, M., Facchetti, A. (2009). A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. **Nature**. Vol. 457, p. 679.
- ⁷⁸ Canevarolo Jr, S. V. (2006). Ciência dos Polímeros, 2ª Edição. **Editora Artliber**.
- ⁷⁹ Calliter Jr, W. D.; Rethwisch, D. G. (2014). Materials Science and Engineering an Introduction. 9th ed. United States of America. **John Wiley & Sons, Inc.**
- ⁸⁰ Nagai, H. (1963). Infrared Spectra of Stereoregular Polymethyl Methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 7, pp. 1697 – 1714.
- ⁸¹ Rizwan Hussain and Din Mohammad. (2004). X-ray diffraction study of the changes induced during the thermal degradation of poly (methyl methacrylate) and poly (methacryloyl chloride). **Turk J Chem** Vol. 28, pp. 725 – 729.
- ⁸² J. Tripathi *et al.* (2017). Modifications in optical and structural properties of PMMA/PCTFE blend films as a function of PCTFE concentration. **Materials Chemistry and Physics**. Vol. 194, pp. 172 – 181.
- ⁸³ Huang, T. S. (2007). Study of organic thin film transistor with polymethylmethacrylate as a dielectric layer. **Appl. Phys. Lett.** Vol. 91, p. 092116.
- ⁸⁴ Oiticica, P. R. A. (2014). Microscopia por geração e soma de frequências em interfaces líquidas e sólidas. **Dissertação**. Programa de Pós-Graduação em Física, IFSC/ USP.
- ⁸⁵ Braga, D.; Horowitz, G. (2009). High-Performance Organic Field-Effect Transistors. **Adv. Mater.** Vol. 21, pp. 1473 – 1486.
- ⁸⁶ Timothy, C. A. *et al.* (2011). Interfacial Ring Orientation in Polythiophene Field-Effect transistors on Functionalized Dielectrics. *Phys. Chem. Lett.* Vol. 115, pp. 16027-16036.
- ⁸⁷ Silva, H. de S., (2010). Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear, **Tese**, Programa de Pós-Graduação de Física Aplicada, IFSC/ USP.
- ⁸⁸ Yagfarov, M. SH. and Mitrofanova, E. P. (1986). Recrystallization and secondary crystallization in polymers. **Polymer Science**. Vol.28, n. 5, pp. 1011-1017.

-
- ⁸⁹ Yagfarov, M. SH. and Mitrofanova, E. P. (1986). "Recrystallization and secondary crystallization in polymers." *Vysokomol. soyed. A28*: No. 5, 908-913,
- ⁹⁰ Park, J. H. (2007). Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: Influence of polymer tacticity. **Thin Solid Films**. Vol. 515, pp. 4041 – 4044.
- ⁹¹ Tretinnikov, O. N. (2002). Conformation-Sensitive Infrared Bands and Conformational Characteristics of Stereoregular Poly(methyl methacrylate)s by Variable-Temperature FTIR Spectroscopy. **Macromolecules**. Vol. 35, p. 19.
- ⁹² Lim, E. *et al.* (2007). Analysis of carrier injection into a pentacene field effect transistor by optical second harmonic generation measurements. **J. Appl. Phys.** Vol. 101, p. 024515.
- ⁹³ Taguchi, D. *et al.* (2013). A Novel Microscope for Visualizing Electric Fields in Organic Thin Film Devices Using Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation. **Jpn. J. Appl. Phys.** Vol. 52, p. 04CK04.
- ⁹⁴ Wetzelaer, Gert-Jan A. H.; *et al.* (2012). Asymmetric electron and hole transport in a high-mobility n-type conjugated polymer. **Physical Review B**. Vol. 86, p. 165203.
- ⁹⁵ Fazzi, D.; *et al.* (2011). Quantum-Chemical Insights into the Prediction of Charge Transport Parameters for a Naphthalenetetracarboxydiimide-Based Copolymer with Enhanced Electron Mobility. **American Chemical Society**. Vol. 133, pp. 19056 – 19059.
- ⁹⁶ Li, J.; *et al.* (2012). The influence of gate dielectrics on a high-mobility n-type conjugated polymer in organic thin-film transistors. **Applied Physics Letters**. Vol. 100, pp. 033301.
- ⁹⁷ Chin, X. Y.; *et al.*; (2017). Ambipolar charge distribution in donor–acceptor polymer field-effect transistors. **J. Mater. Chem. C**. Vol. 5, pp. 754 – 762.
- ⁹⁸ Martino, N. *et al.* (2014). Mapping Orientational Order of Charge-Probed Domains in a Semiconducting Polymer. **American Chemical Society**. Vol. 8, n. 6, pp. 5968 – 5978.