

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Departamento de Engenharia Elétrica
Gabriel Volkweis Leite

Medidas de Van der Pauw para Semicondutores Orgânicos

Porto Alegre - RS
2024

Gabriel Volkweis Leite

Medidas de Van der Pauw para Semicondutores Orgânicos

Trabalho de Conclusão de Curso como pré-requisito para a Obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Elétrica, submetido ao Departamento de Engenharia - UFRGS, na área de Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Porto Alegre - RS

2024

Gabriel Volkweis Leite
Medidas de Van der Pauw para Semicondutores Orgânicos
Trabalho de Conclusão de Curso como pré-requisito para a Obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Elétrica, submetido ao Departamento de Engenharia - UFRGS,
na área de Microeletrônica

Aprovado em ____/____/____.

Prof. Dr. Gilson Inácio Wirth
Departamento de Engenharia Elétrica
UFRGS

Prof. Dr. Jonder Moraes
Instituto de Física
UFRGS

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov
Instituto de Física
UFRGS

Resumo

Neste trabalho, foi desenvolvido um dispositivo Van der Pauw, usando a técnica de fotolitografia, para medida da mobilidade de semicondutor orgânico. Tal dispositivo realiza medidas de quatro pontas que independem da resistência de contato entre o semicondutor orgânico e o metal dos contatos. Foram utilizados contatos de Ni e dielétrico de porta SiO_2 . O dispositivo foi fabricado sobre uma lâmina de Si, que serve como porta do dispositivo. Antes de depositar o semicondutor orgânico sobre o Si, foi criada uma fina camada de SiO_2 , que tem o papel de dielétrico de porta. O semicondutor utilizado foi o Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), depositado pela técnica de spin coating.

Os cálculos teóricos para a modelagem do sistema foram realizados, partindo-se da teoria de Van der Pauw e de modelos DC para transistores orgânicos. A partir de aproximações de primeira ordem, mostrou-se que, variando-se a tensão na porta, a condutância de folha possuía uma dependência linear com a diferença entre a tensão na porta e o valor médio das tensões nos eletrodos de medida de tensão elétrica.

As medidas foram realizadas com o analisador de parâmetros. Diferentes tensões na porta e injeções de corrente foram realizados, com os respectivos valores de tensão elétrica medidos. Usando os dados das medidas, foram extraídos os valores de condutância de folha e de mobilidade.

Os valores de mobilidade encontrados foram entre 0,1 e 0,5 cm^2/Vs , que são da mesma ordem de grandeza dos valores já obtidos na literatura por outros métodos. Porém, os resultados deste trabalho indicam que, possivelmente, os valores de mobilidade encontrados pelos demais métodos estejam subestimados, devido à influência da resistência de contato.

Palavras-chaves: Van der Pauw, P3HT, Fotolitografia, Mobilidade, Condutância de Folha

Abstract

In this work, a Van der Pauw device was developed, using the photolithography technique, to measure the mobility of organic semiconductors. This device performs four-point measurements that are independent of the contact resistance between the organic semiconductor and the metal of the contacts. Ni contacts and SiO₂ gate dielectric were used. The device was manufactured on a Si wafer, which serves as the device's port. Before depositing the organic semiconductor on the Si, a thin layer of SiO₂ was created, which serves as a gate dielectric. The semiconductor used was Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), deposited using the spin coating technique.

Theoretical calculations for modeling the system were carried out, based on Van der Pauw theory and DC models for organic transistors. Using first-order approximations, it was shown that, by varying the voltage at the gate, the sheet conductance had a linear dependence on the difference between the voltage at the gate and the average value of the voltages at the electrical voltage measurement electrodes.

The measurements were carried out with the parameter analyzer. Different gate voltages and current injections were performed, with the respective electrical voltage values measured. Using the measurement data, sheet conductance and mobility values were extracted.

The mobility values found were between 0.1 and 0.5 cm²/Vs, which are of the same order of magnitude as the values already obtained in the literature using other methods. However, the results of this work indicate that the mobility values found by other methods are possibly underestimated, due to the influence of contact resistance.

Keywords: Van der Pauw, P3HT, Photolithography, Mobility, Sheet Conductance.

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Dados de mobilidade e tensão de limiar obtidos pelo método de Van der Pauw com tensão na porta. | 27 |
|--|----|

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – À esquerda, as ligações σ e π do eteno. À direita, os níveis de energia ligante e antiligante desta molécula, bem como a sua transição energética eletrônica de mais baixa energia. | 3 |
| Figura 2 – Em a), a representação química do monômero de P3HT. Em b), o ordenamento do tipo H, com as diferentes direções de condução de portadores no P3HT. | 5 |
| Figura 3 – Situação genérica de uma Medida de Van der Pauw, com contatos A , B , C e D | 7 |
| Figura 4 – Função f em função de $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ | 7 |
| Figura 5 – Formato quadrado das amostras para o presente trabalho. | 8 |
| Figura 6 – Fluxograma do processo experimental de desenvolvimento da tecnologia de Van der Pauw para semicondutores orgânicos. | 14 |
| Figura 7 – Crescimento do óxido de Si em fornos com a presença de oxigênio e H_2O | 15 |
| Figura 8 – Deposição do filme fino de Ni pela técnica de sputtering. Em a), um esquemático desta técnica de deposição. Em b), a amostra, logo após a deposição de Ni. | 15 |
| Figura 9 – Processo de fotolitografia dos contatos de Van der Pauw. Em a), deposição de fotorresiste. Em b), aquecimento do fotorresiste a $95\text{ }^\circ\text{C}$. Em c), sensibilização do fotorresiste com luz ultravioleta e máscara. Em d), aquecimento do fotorresiste a $105\text{ }^\circ\text{C}$. Em e), remoção úmida das partes indesejadas de Ni. Finalmente, em f), os contatos de Van der Pauw desejados. | 16 |
| Figura 10 – Máscaras de Fotolitografia utilizadas. Em a), máscara referente aos contatos de Van der Pauw. Em b), máscara para a padronização dos materiais orgânicos. Em c), composição das duas máscaras para a formação do dispositivo. | 18 |
| Figura 11 – Em a), deposição de P3HT por "spin coating". Em b), aquecimento em prato quente para a evaporação do solvente. | 19 |

| | |
|---|----|
| Figura 12 – Fotolitografia da parte ativa. Em a), deposição de fotorresiste por spin coating, em b), aquecimento do fotorresiste a 95 °C, em c), sensibilização do fotorresiste com a utilização de máscara, em d), endurecimento do fotorresiste para o plasma etching de oxigênio, em e) plasma etching de oxigênio e, finalmente, em f), a estrutura final do dispositivo de Van der Pauw. | 20 |
| Figura 13 – Em a), está o esquema elétrico para a realização das medidas de Van der Pauw. Em b), uma visão do posicionamento da fonte de tensão na porta. | 24 |
| Figura 14 – Corrente de fuga em função da tensão na porta do dispositivo. | 25 |
| Figura 15 – Condutâncias de folha em função de $V_G - V_0$ para diferentes injeções de correntes no dispositivo. | 25 |
| Figura 16 – Os pontos no interior dos círculos são os valores de condutância para $V_G = 0$ V. | 26 |
| Figura 17 – Ajustes lineares para 4 conjuntos de dados. | 27 |
| Figura 18 – Mobilidade em função da corrente injetada no dispositivo. | 28 |

Sumário

| | |
|--|-----|
| Lista de tabelas | v |
| Lista de ilustrações | v |
| Sumário | vii |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OS SEMICONDUTORES ORGÂNICOS E AS MEDIDAS DE VAN DER PAUW | 3 |
| 2.1 A Física dos Semicondutores Orgânicos | 3 |
| 2.2 Medidas de Quatro Pontas de Van der Pauw | 6 |
| 2.3 Modelo Compacto DC para Transistores Orgânicos | 8 |
| 3 TECNOLOGIA DESENVOLVIDA PARA AS MEDIDAS DE VAN DER PAUW | 13 |
| 4 RESULTADOS | 23 |
| 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 31 |
| REFERÊNCIAS | 33 |

1 Introdução

Em aplicações onde se necessita a implementação de circuitos em superfícies flexíveis, como o papel ou o plástico, e visando à redução dos custos de produção, a eletrônica orgânica é a mais adequada (MARIEN; STEYAERT; HEREMANS, 2013). Neste campo, a integração não é o enfoque principal, mas, sim, as suas características, que não estão presentes na eletrônica inorgânica.

Ela possibilita a impressão de circuitos e a possibilidade de processá-los a temperaturas muito mais baixas do que aquelas necessárias na microeletrônica convencional (LUDWIGS, 2014). Tais temperaturas de processamento na eletrônica orgânica são da ordem de 150 °C, muito mais baixas do que as necessárias para processar circuitos inorgânicos, sendo estas últimas da ordem de 1000 °C. Isto possibilita a fabricação de circuitos sobre superfícies plásticas, de madeira ou de papel.

As aplicações práticas para este nicho da microeletrônica são, por exemplo (MARIEN; STEYAERT; HEREMANS, 2013): a fabricação de papéis inteligentes, que mostrariam o texto impresso apenas quando uma senha ou uma assinatura fosse registrada sobre o mesmo, o controle do estoque de alimentos em uma geladeira, a certificação do condicionamento de alimentos, entre outros.

Para tanto, estudos sobre a fabricação de tais circuitos, bem como de seus componentes associados, principalmente o transistor orgânico, é de fundamental importância. Também é fundamental estudar a Física dos semicondutores orgânicos com maior profundidade (BRÜTTING, 2005). Visando a estes objetivos, foi proposta a realização da construção de um dispositivo para a medida de quatro pontas de Van der Pauw para se estudar, com maior precisão, a resistência de folha e a mobilidade dos portadores nestes materiais.

A condutância de folha ou o seu inverso, a resistência de folha, são medidas essenciais para o estudo das propriedades de transporte eletrônico dos materiais. Com a condutância, e com a mobilidade dos portadores, pode-se determinar o comportamento dos fenômenos de transporte nos filmes. Entendendo os mecanismos físicos de transporte, pode-se propor procedimentos tecnológicos para melhorar o desempenho de dispositivos eletrônicos orgânicos ou tentar refinar as propriedades químicas dos semicondutores orgânicos. Estas medidas são, portanto, fundamentais para o progresso da eletrônica orgânica no momento. Desta forma, o presente trabalho foi proposto para a realização de medidas de condutância de folha e de mobilidade para possibilitar o estudo dos semicondutores orgânicos e a melhora do desempenho de dispositivos semicondutores orgânicos.

O trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo 2, foi realizada uma revisão bibliográfica da Física dos dispositivos semicondutores, bem como dos cálculos teóricos de Van der Pauw e de transistores orgânicos aplicados à estrutura estudada no presente trabalho; no Capítulo 3, está mostrado o desenvolvimento da tecnologia de fabricação das

estruturas de Van der Pauw; no Capítulo 4, estão apresentados os resultados obtidos pelas medidas, bem como as suas discussões; e, no Capítulo 5, estão mostradas as considerações finais.

2 Os Semicondutores Orgânicos e as Medidas de Van der Pauw

2.1 A Física dos Semicondutores Orgânicos

Os semicondutores orgânicos são materiais a base de carbono que, quando dopados adequadamente, podem tornar-se materiais condutores. Devido às suas ligações químicas, as propriedades de transporte em tais materiais são muito diferentes das dos materiais inorgânicos. Uma das mais notáveis é o transporte se dar por saltos, ao contrário do que ocorre nos semicondutores inorgânicos, onde estes se dão por bandas de condução, para os elétrons, e de valência, para as lacunas (BRÜTTING, 2005).

As moléculas destes materiais formam um sistema de ligação π conjugado, que facilita a deslocalização das cargas e aumenta a condutividade. Entre moléculas vizinhas, as ligações químicas são do tipo de Van der Waals. Isto gera a propriedade de flexibilidade mecânica observada nestes materiais. Nos semicondutores inorgânicos, as ligações entre átomos vizinhos é do tipo covalente. Como esta ligação é muito mais forte do que a ligação de Van der Waals, os semicondutores inorgânicos são materiais rígidos. Desta forma, consegue-se combinar propriedades semicondutoras e flexibilidade mecânica aos semicondutores orgânicos, tornando-os materiais mais úteis para aplicações onde a maleabilidade mecânica é essencial. Pode-se ver, na Figura 1, um exemplo simples de molécula semicondutora orgânica, com os seus respectivos níveis de energia.

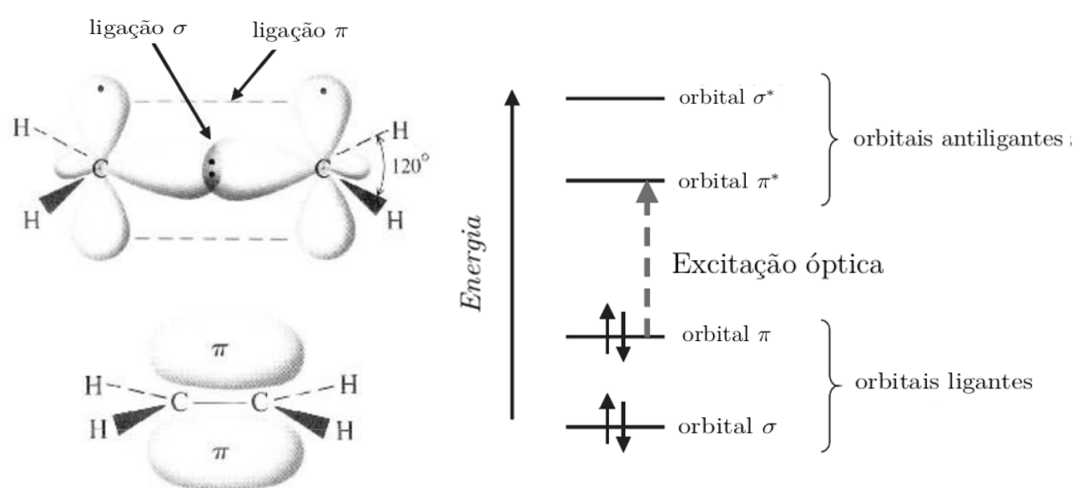


Figura 1 – À esquerda, as ligações σ e π do eteno. À direita, os níveis de energia ligante e antiligante desta molécula, bem como a sua transição energética eletrônica de mais baixa energia.

O principal limitante na condutividade nestes materiais encontra-se no transporte intermolecular, ou seja, através das ligações de Van der Waals. Desta forma, o modo como as moléculas se agrupam para formar a rede cristalina (redes de Bravais), no caso de moléculas pequenas, ou agrupamentos moleculares bem ordenados, para o caso dos polímeros, é de fundamental importância na formação destes sólidos e, conseqüentemente, no desempenho dos dispositivos semicondutores orgânicos. Portanto, estudar o controle da morfologia destes sólidos através de diferentes métodos experimentais, com vistas à melhora da mobilidade dos portadores nestes materiais e à melhora dos parâmetros de desempenho dos dispositivos, é de fundamental importância.

Uma característica que difere os semicondutores orgânicos dos inorgânicos é o fato de não haver a possibilidade do fenômeno de inversão. Se o semicondutor for do tipo P, ele transportará apenas lacunas. Analogamente, se for do tipo N, transportará apenas elétrons. Desta forma, os transistores funcionam não por inversão, mas, sim, por acumulação. Outra diferença ocorre no tipo de partícula que é transportada nestes materiais. As lacunas ou elétrons interagem fortemente com as núvens eletrônicas dos átomos que compoem as moléculas, formando estruturas de cargas elétricas circundadas por elétrons atraídos ou repelidos por estas cargas, gerando uma polarização elétrica local na molécula. Estas cargas elétricas vestidas de elétrons interagentes geram uma quase-partícula chamada polaron. Mais precisamente, o polaron é a quase-partícula responsável pelo transporte eletrônico nos semicondutores orgânicos. Pode existir, dependendo da configuração da rede, a possibilidade de haver dois polarons em estado ligado, formando um bipolaron. A resistividade e a mobilidade dos portadores estão diretamente ligadas às características físicas do sistema polarônico que está presente na amostra. Observa-se que, para amostras com maior mobilidade, não ocorre a formação de bipolarons, e o sistema de polarons pode se tornar mais fraco para amostras mais condutivas. Desta forma, o estudo dos polarons nestes materiais está diretamente relacionado aos valores de resistência de folha e mobilidade dos portadores.

O semicondutor orgânico estudado neste trabalho é o Poli(3-Hexiltiofeno) (P3HT), um polímero do tipo P, cujo monômero está mostrado na Figura 2 a). As hexilas, nestes materiais, são as cadeias laterais de carbono e hidrogênio C_6H_{13} . Desta forma, deseja-se que o mesmo se ordene, quando na forma de filme fino, em uma estrutura que maximize a sua condutividade. Sabe-se que este ordenamento ideal é o que está mostrado na Figura 2, chamado de agregado H. Neste, as moléculas estão organizadas de tal forma que os planos moleculares estão orientados face a face. As direções preferenciais de condutividade das lacunas são como as mostradas na Figura 2 b). Neste trabalho, será enfatizada a técnica de Van der Pawn desenvolvida para semicondutores orgânicos. Mais informações a respeito da Física dos semicondutores orgânicos e das propriedades do P3HT podem ser encontradas em (LUDWIGS, 2014; LEITE, 2019).

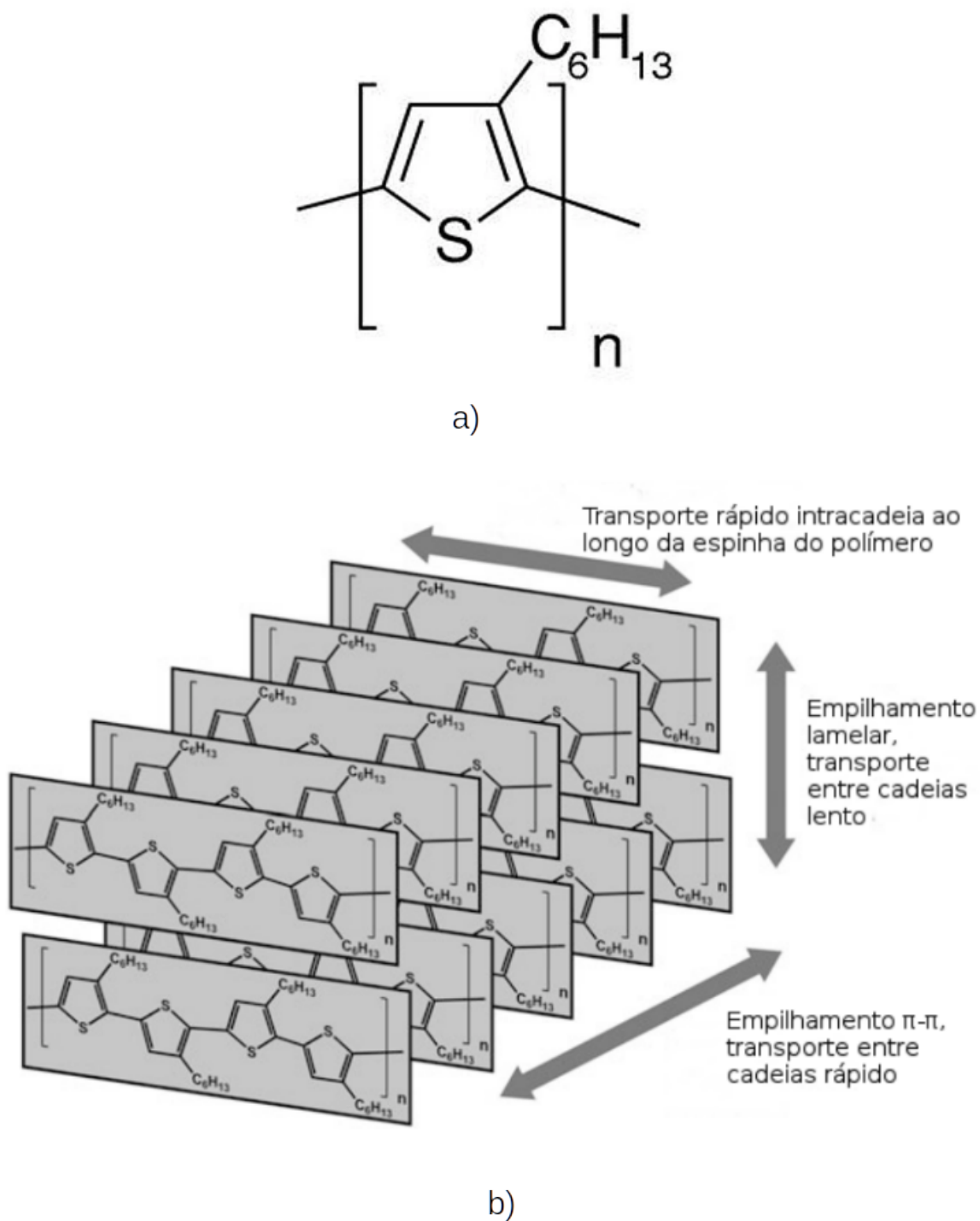


Figura 2 – Em a), a representação química do monômero de P3HT. Em b), o ordenamento do tipo H, com as diferentes direções de condução de portadores no P3HT.

2.2 Medidas de Quatro Pontas de Van der Pauw

Duas das grandezas elétricas que devem ser determinadas na caracterização de semicondutores são a resistência de folha e a mobilidade. Uma técnica muito difundida para a caracterização da resistência de folha é a medida de quatro pontas de Van der Pauw (PAUW, 1958). Ela é muito vantajosa, em comparação com outras técnicas, como as de quatro pontas com agulhas em contato, pois independe do formato da amostra. No entanto, para que a técnica possa ser usada, quatro hipóteses devem ser satisfeitas pela amostra:

- Os contatos devem estar localizados na fronteira da amostra;
- Os contatos devem ser suficientemente pequenos;
- A amostra é homogênea na espessura e
- As amostras são simplesmente conexas, ou seja, não existem buracos no interior da amostra.

Para a realização da medida, uma corrente elétrica é injetada em dois contatos vizinhos da amostra, e a diferença de potencial elétrica é medida entre os demais dois contatos. A partir daí, a seguinte expressão é válida:

$$\exp(-\pi R_{AB,CD}/R_s) + \exp(-\pi R_{BC,DA}/R_s) = 1, \quad (2.1)$$

sendo R_s a resistência de folha, $R_{AB,CD} = (V_D - V_C)/I_{AB}$ a resistência calculada como a diferença de potencial entre os contatos D e C dividida pela corrente injetada no contato A e extraída no contato B . De maneira análoga, $R_{BC,DA} = (V_A - V_D)/I_{BC}$. Portanto, injetam-se as correntes, medem-se as diferenças de potencial entre os demais terminais e calculam-se as resistências elétricas. A Figura 3 mostra uma situação genérica para uma medida de Van der Pauw.

Para aplicar o método, isola-se, da equação 2.1, o valor da resistência de folha R_s , o que resulta em

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right), \quad (2.2)$$

onde f é uma função de $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$, satisfazendo à equação

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2/f)}{2} \right\} \quad (2.3)$$

Na equação 2.3, dadas as medidas de resistência elétrica, a função f pode ser determinada implicitamente, ou utilizando-se do gráfico mostrado na Figura 4. Esta função f

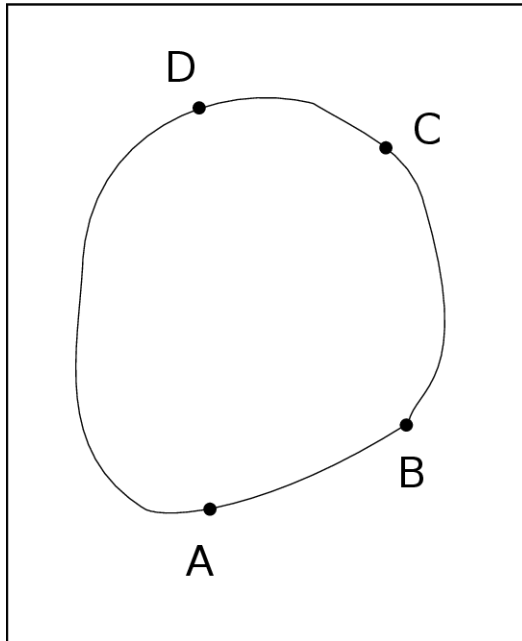


Figura 3 – Situação genérica de uma Medida de Van der Pauw, com contatos A , B , C e D .

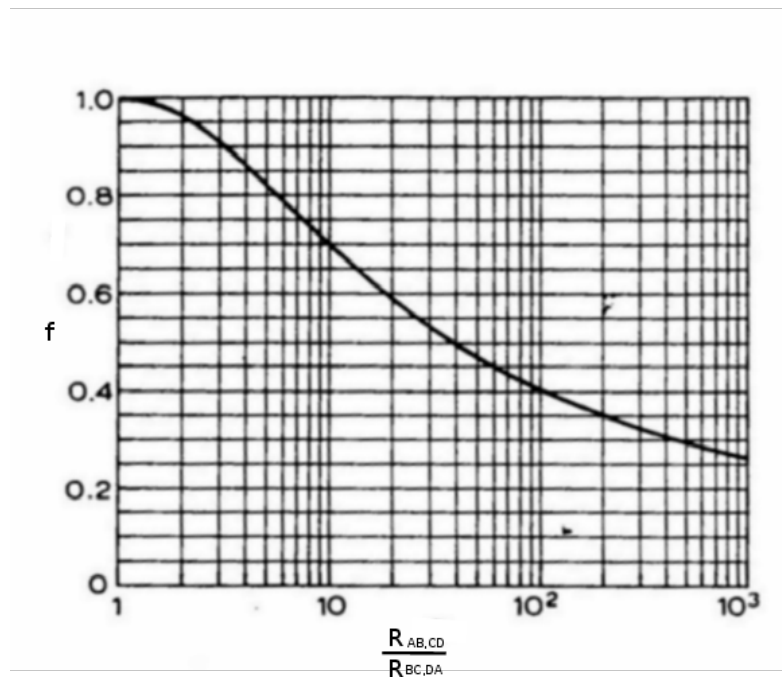


Figura 4 – Função f em função de $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$.

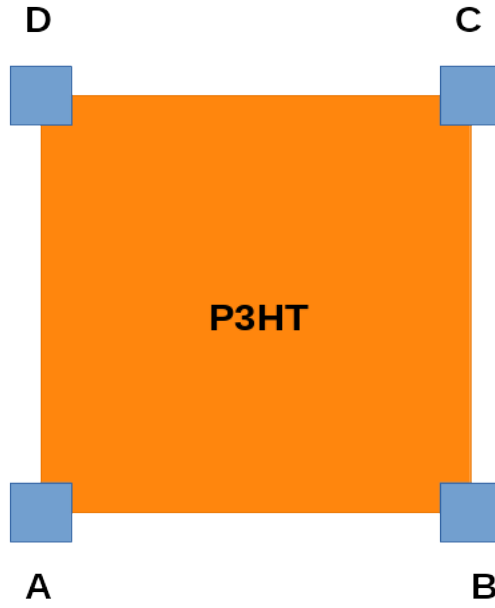


Figura 5 – Formato quadrado das amostras para o presente trabalho.

fornece o fator referente à geometria específica da amostra, incorporando as suas simetrias. No entanto, foi utilizada uma amostra com um formato quadrado, com os contatos fixados nos vértices da mesma, conforme está mostrado na Figura 5. Assim, por simetria, os valores das resistências $R_{AB,CD}$ e $R_{BC,DA}$ são iguais, sendo a sua razão igual a 1. Desta forma, a partir da Figura 4, pode-se perceber que $f = 1$ e, da equação 2.2,

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} R_{AB,CD} \quad (2.4)$$

Tomando o inverso da resistência de folha, tem-se a condutância de folha, dada por,

$$\sigma_s = \frac{1}{R_s} = \frac{\ln(2)}{\pi R_{AB,CD}} \quad (2.5)$$

2.3 Modelo Compacto DC para Transistores Orgânicos

Uma das grandezas que caracteriza o transporte eletrônico é a mobilidade. Valores de mobilidade nestes materiais são, geralmente, encontrados através da análise das curvas de transferência em transistores (LEITE, 2019). No entanto, como, em sua essência, estas medidas são de duas pontas, fenômenos associados às resistências de contato na fonte e no dreno destes dispositivos podem afetar a precisão destas medidas de resistência de folha e de mobilidade (LEITE; BOUDINOV, 2019).

Pensando nisso, foi planejado realizar medidas de Van der Pauw (LEITE, 2015), que independem do formato da amostra e são medidas de 4 pontas. Muito poucas medidas

de Van der Pauw foram realizadas em semicondutores orgânicos. Especificamente, esta técnica nunca foi aplicada a polímeros orgânicos (ROLIN et al., 2017).

Para se determinar a mobilidade, é necessário a utilização de modelos compactos de corrente contínua para transistores orgânicos. Estes modelos sintetizam a operação dos transistores em termos de relações entre tensões e correntes, que permitem a aplicação dos mesmos em circuitos eletrônicos. No presente trabalho, foi utilizado um modelo de Transistores de Filmes Finos (TFT - Thin Film Transistor), que é adequado para OFETs.

De acordo com (SHUR; HACK, 1984; MELLER; GRASSER, 2010), devido a densidades de estados de aprisionamento nos materiais orgânicos, observa-se que a mobilidade deva obedecer a uma lei de potência, dada por

$$\mu = A(V_G - V_{Th})^\gamma, \quad (2.6)$$

onde o expoente $\gamma > 0$ define uma dependência da mobilidade com a tensão na porta e A é uma constante. O valor de mobilidade aumenta com o aumento do valor de V_G . $\gamma = \frac{2T_0}{T} - 2$ depende da temperatura absoluta T e da temperatura específica T_0 , que representa a temperatura equivalente, derivada da energia efetiva $E_0 = kT_0$ da cauda da densidade de estados, sendo k a constante de Boltzmann. Na equação 2.6, V_{Th} é a tensão de limiar do transistor.

Pela equação 2.6, a mobilidade nestes materiais apresenta uma relação de proporcionalidade dada por $\mu \sim (V_G - V_{Th})^\gamma$, com $\gamma > 0$. Esta relação será utilizada na dedução das equações para o modelo compacto, por ser observada uma dependência da mobilidade com a tensão na porta em transistores. Desta forma, esta relação é essencial para a dedução do modelo compacto para transistores. V_{Th} e γ são parâmetros, para uma dada temperatura.

Utilizando o conceito de cargas em deriva, para o qual a corrente elétrica entre fonte e dreno no transistor por unidade de largura do canal I_{DS}/W é dada por (MARINOV et al., 2009)

$$\frac{I_{DS}}{W} = \mu_x Q_x |E_x|, \quad (2.7)$$

onde I_{DS} é a corrente entre fonte e dreno, W é a largura do canal do transistor, μ_x é a mobilidade dos portadores, Q_x é a densidade de cargas em relação a área e E_x é o campo elétrico, todos na posição x do canal, sendo $0 < x < L$. A densidade de cargas elétricas em relação à área do transistor é dada por

$$Q_x = C_I(V_G - V_{Th} - V_x), \quad (2.8)$$

de tal forma que a lei de Gauss é satisfeita em um intervalo dx ao longo do canal do transistor, para uma sobretensão $V_G - V_{Th}$. Nesta equação, C_I é a capacitância por unidade de área. O campo elétrico é dado por $E_x = \partial V_x / \partial x$, sendo V_x o valor do potencial elétrico na posição x do canal.

Substituindo 2.8 e 2.6 em 2.7, segue que

$$\begin{aligned}\frac{I_{DS}}{W} &= A(V_G - V_{Th} - V_x)^\gamma \times C_I(V_G - V_{Th} - V_x) \times \frac{\partial V_x}{\partial x} \\ &= AC_I(V_G - V_{Th} - V_x)^{(\gamma+1)} \frac{\partial V_x}{\partial x}\end{aligned}\quad (2.9)$$

A corrente entre fonte e dreno é constante ao longo do comprimento do canal. Também, tem-se que $dV_x = (\partial V_x / \partial x) dx$. Desta forma, integrando a equação 2.9 em relação a x , tem-se que

$$\begin{aligned}\frac{1}{W} \int_0^L I_{DS} dx &= AC_I \int_0^L (\dots) \frac{\partial V_x}{\partial x} dx = AC_I (\dots) dV_x \Leftrightarrow \\ I_{DS} \frac{L}{W} &= -AC_I \frac{1}{\gamma + 2} (V_G - V_{Th} - V_x)^{\gamma+2} \Big|_{V_x=V_S}^{V_D}.\end{aligned}\quad (2.10)$$

V_S é o potencial no contato da fonte e V_D é o potencial no contato do dreno. Por hipótese, o transistor está operando na região de triodo. A partir a equação 2.10, obtêm-se o modelo de cargas em deriva em OFETs.

$$I_{DS} \frac{L}{W} = AC_I \frac{(V_G - V_{Th} - V_S)^{(\gamma+2)} - (V_G - V_{Th} - V_D)^{(\gamma+2)}}{\gamma + 2}\quad (2.11)$$

Genericamente, como a corrente é diretamente proporcional à largura do transistor W , e inversamente proporcional ao comprimento do canal transistor L , multiplicar I_{DS} por L e dividi-lo por W implica em eliminar o fator geométrico da resistência do canal. Assim, tem-se que a diferença de potencial entre a fonte e o dreno é dada em termos da resistência de folha $I_{DS} \frac{L}{W} R_s = V_D - V_S$. Ou, escrito em termos da condutância de folha:

$$I_{DS} \frac{L}{W} = \sigma_s (V_D - V_S)\quad (2.12)$$

L/W na equação 2.12 são a dimensões geométricas para o semiconductor na configuração de transistor. Para a configuração de Van der Pauw, com forma quadrada, as dimensões geométricas são dadas por $\ln(2)/\pi$, de acordo com a equação 2.5. Assim, para as medidas de Van der Pauw, temos que

$$I_{AB} \frac{\ln(2)}{\pi} = \sigma_s |V_D - V_C|\quad (2.13)$$

Considerando que o dispositivo de Van der Pauw funcione da mesma forma que um transistor, adequando-se o seu fator geométrico, e tomando a tensão no dreno igual a tensão em D , a tensão na fonte igual a tensão em C e a corrente entre fonte e dreno igual a corrente I_{AB} injetada na amostra. Substituindo estes valores nas equações 2.11 e 2.13, tem-se

$$I_{AB} \frac{\ln(2)}{\pi} = \sigma_s |V_D - V_C| =$$

$$= \mu_{sc} C_I \frac{(V_G - V_{Th} - V_C)^{(\gamma+2)} - (V_G - V_{Th} - V_D)^{(\gamma+2)}}{\gamma + 2}, \quad (2.14)$$

onde $\mu_{sc} = A$ é a mobilidade do material semiconductor, que será obtida de maneira mais precisa pelo método.

Como uma primeira aproximação, que será aprimorada em trabalhos subsequentes, toma-se $\gamma = 0$. Desta forma, tem-se que a mobilidade é constante em relação a variações da tensão na porta.

$$\begin{aligned} I_{AB} \frac{\ln(2)}{\pi} &= \sigma_s |V_D - V_C| = \\ &= \frac{\mu_{sc} C_I}{2} [(V_G - V_{Th} - V_C)^2 - (V_G - V_{Th} - V_D)^2] \end{aligned} \quad (2.15)$$

e, após uma simplificação algébrica,

$$\sigma_s = \mu_{sc} C_I |V_G - V_{Th} - V_0|, \quad (2.16)$$

onde $V_0 = \frac{V_D + V_C}{2}$. Esta equação será utilizada para a extração dos valores de mobilidades, dados os valores de condutância de folha obtidos, conforme a equação 2.5, para cada valor de V_G e de corrente injetada.

3 Tecnologia Desenvolvida para as Medidas de Van der Pauw

O procedimento experimental consistiu no seguimento do seguinte fluxograma, mostrado na Figura 6. Inicia-se com uma lâmina de Si, passando-se ao crescimento do óxido de Si em um forno a alta temperatura. Em seguida, deposita-se o Ni para formar um filme fino de metal. Aplica-se, então, a técnica de fotolitografia ao filme de Ni para se definir os contatos de Van der Pauw. Realizado isso, deposita-se um filme fino de semiconductor orgânico, sendo, neste caso, utilizado o P3HT. Define-se, então, a parte ativa do dispositivo pelas aplicações das técnicas de fotolitografia e plasma etching de oxigênio. A partir daí, realizam-se as medidas elétricas com o analisador de parâmetros, realizando-se os cálculos necessários para as extrações das condutâncias de folha e das mobilidades. Se os resultados não fossem satisfatórios, com os dispositivos não sendo funcionais, realizava-se todo o ciclo novamente, realizando as alterações necessárias na tecnologia até se obter dispositivos operantes.

Como resultado final das tentativas, o procedimento inicia-se em realizar o crescimento do óxido sobre lâminas de Si altamente dopadas, através do aquecimento em fornos a altas temperaturas, da ordem de 1000 °C, em ambiente rico em oxigênio. A espessura do óxido obtida foi de 120 nm. Desta forma, pôde-se calcular a capacitância por unidade de área pela seguinte expressão: $C_I = (3,9 \times 8,85 \times 10^{-14})/t$, onde t é a referida espessura, 3,9 é a constante dielétrica do dióxido do Si e $8,85 \times 10^{-14}$ F/cm é a permissividade elétrica do vácuo. O valor encontrado para a capacitância por unidade de área foi de $C_I = 2,88 \times 10^{-8}$ F/cm². Um esquema do processo de crescimento do óxido de Si está mostrado na Figura 7. Esta Figura, assim como as demais deste capítulo, são ilustrativas e não estão em escala real.

Em seguida, sobre o óxido, realizou-se a deposição de Ni através da técnica de sputtering, ajustada para a deposição deste filme, com uma espessura de 150 nm, com o equipamento AJA Orion-8 UHV. Os parâmetros de deposição deste filme foram: temperatura de 20 °C, pressão de base de 7×10^{-8} Torr, fluxo de Ar de 20 cm³/min, potência RF de 300 W, diâmetro do alvo de 2 pol, diferença de potencial de 450 V e taxa de deposição de 2,9 Å/s. Na Figura 8, está mostrado um esquema do processo de deposição de Ni por sputtering em a), e o resultado da deposição na amostra em b).

O passo seguinte da tecnologia consiste em aplicar a técnica de fotolitografia para a formação dos quatro contatos de Van der Pauw. Esta parte está esquematizada na Figura 9.

Inicia-se o processo fixando a amostra, por vácuo, em um prato girante ("spinner"). Em seguida, depositou-se fotorresiste AZ1512 da Clariant com espessura $\sim 1,2 \mu\text{m}$ por

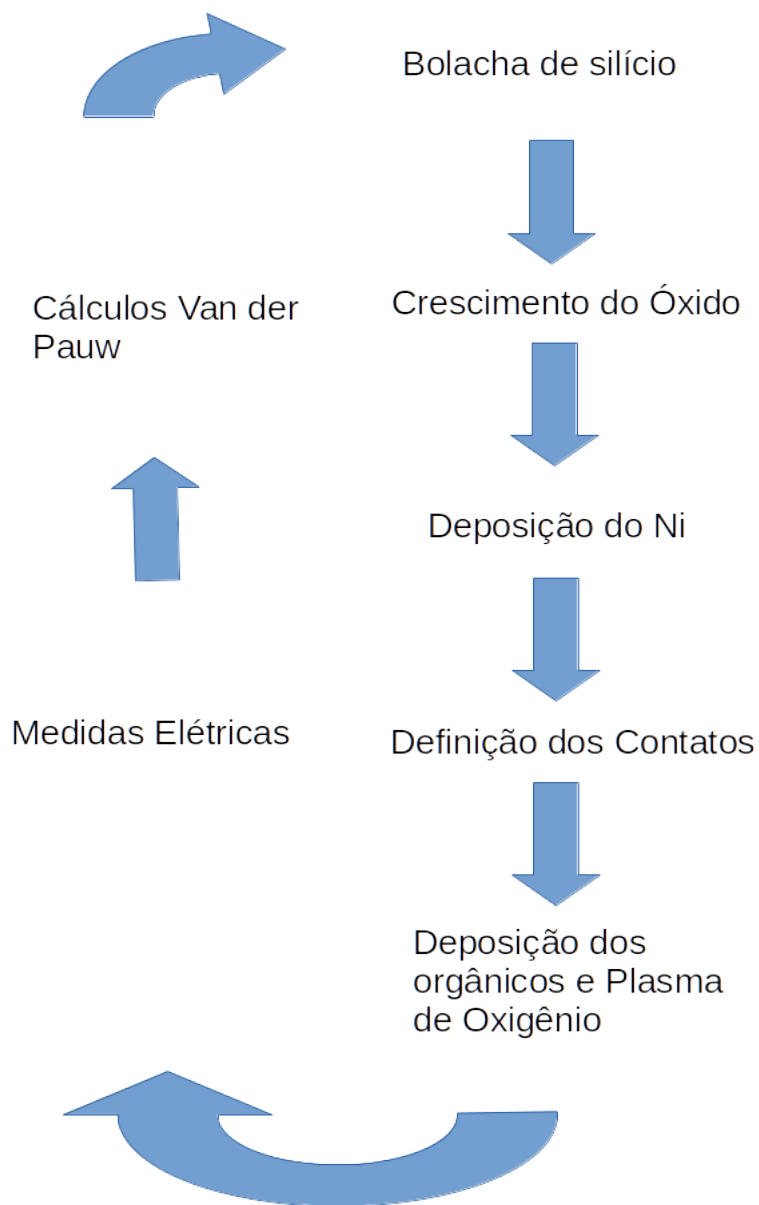


Figura 6 – Fluxograma do processo experimental de desenvolvimento da tecnologia de Van der Pauw para semicondutores orgânicos.



Figura 7 – Crescimento do óxido de Si em fornos com a presença de oxigênio e H_2O .

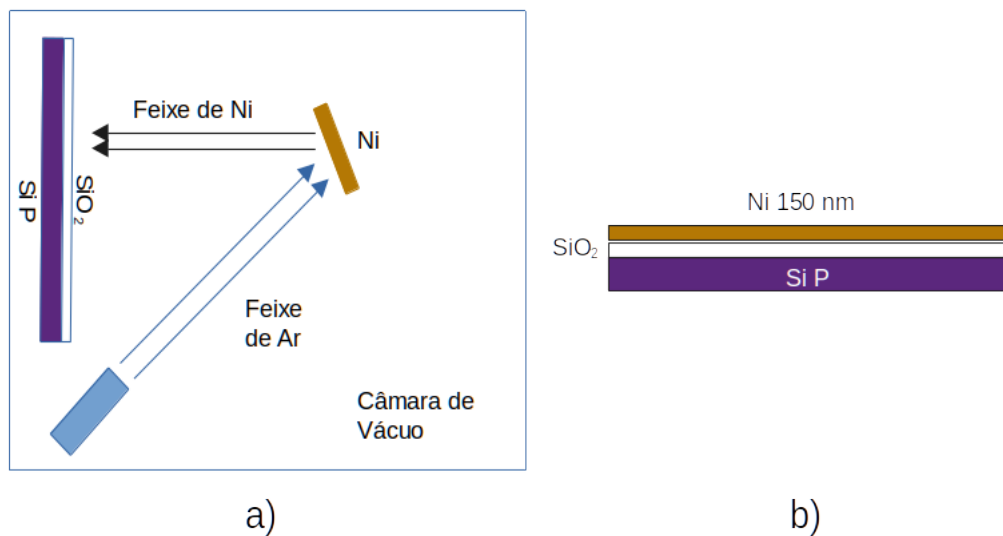


Figura 8 – Deposição do filme fino de Ni pela técnica de sputtering. Em a), um esquemático desta técnica de deposição. Em b), a amostra, logo após a deposição de Ni.

revestimento por rotação ("spin coating") sobre o filme fino de Ni. A velocidade de rotação utilizada foi de 4000 rpm, com duração de 50 s. Este processo está ilustrado na Figura 9 a).

No passo seguinte, aquece-se a amostra em prato quente a uma temperatura de 95°C durante 5 min para a evaporação do solvente que ainda esteja presente no filme de fotorresiste. Este processo está ilustrado na Figura 9 b).

Passa-se, então, à exposição do fotorresiste à luz ultravioleta, sendo algumas áreas protegidas por uma máscara de fotolitografia. Esta última foi projetada de tal forma que a luz ultravioleta não atinja as áreas correspondentes aos contatos de Van der Pauw. Esta parte do processo está ilustrada na Figura 9 c). As regiões sensibilizadas pela luz são facilmente removidas pelo revelador, característica de um fotorresiste positivo. A revelação foi realizada com solução aquosa de revelador 1:5 AZ351: H_2O por 30 s. Após a

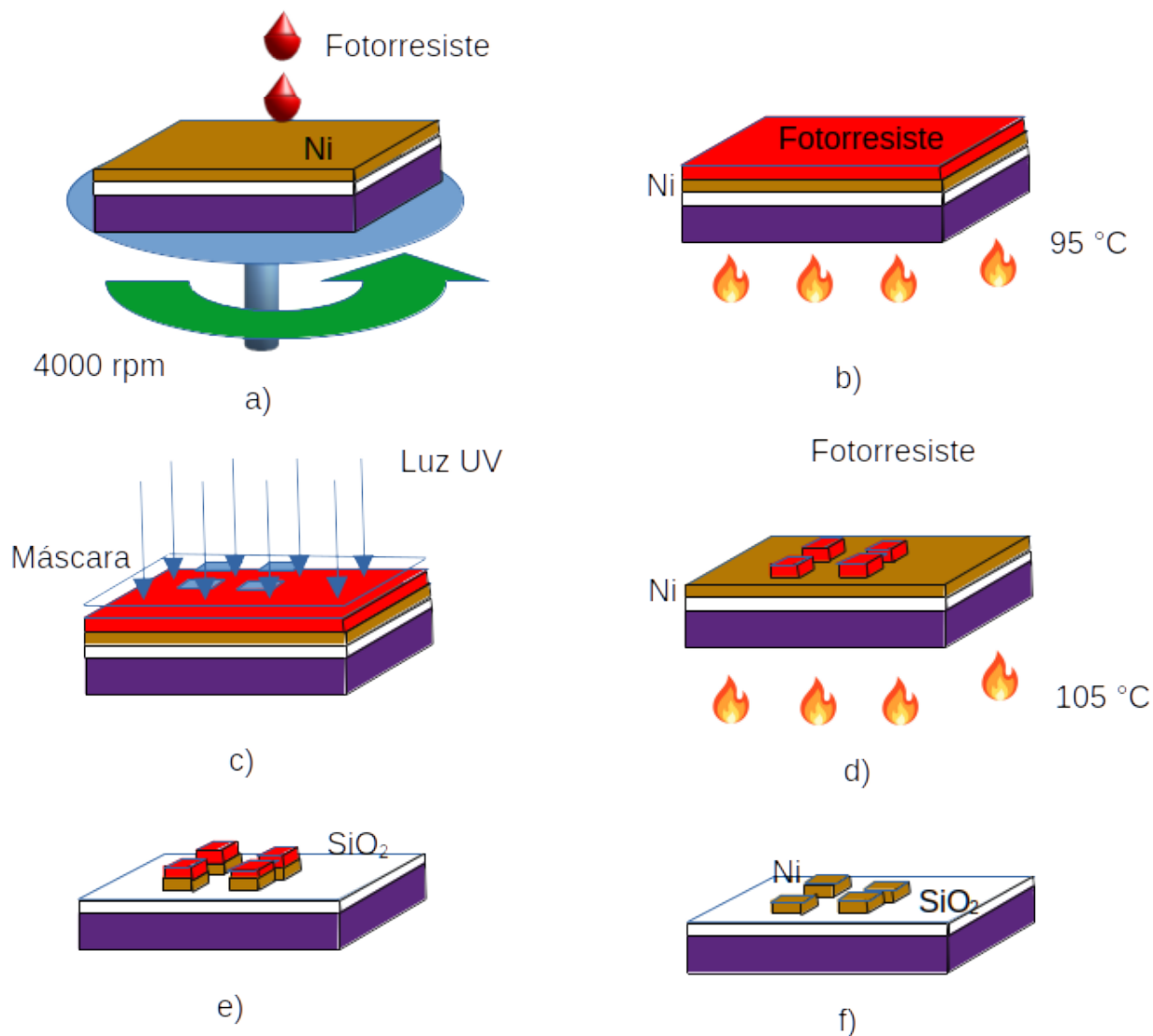


Figura 9 – Processo de fotolitografia dos contatos de Van der Pauw. Em a), deposição de fotorresiste. Em b), aquecimento do fotorresiste a 95 °C. Em c), sensibilização do fotorresiste com luz ultravioleta e máscara. Em d), aquecimento do fotorresiste a 105 °C. Em e), remoção úmida das partes indesejadas de Ni. Finalmente, em f), os contatos de Van der Pauw desejados.

aplicação do revelador, limpou-se a amostra com água deionizada.

As máscaras são responsáveis pelas criações dos padrões das estruturas dos dispositivos. A forma como elas foram fabricadas será descrito, como segue. Placas de vidro com cromo previamente depositado foram cobertas com fotorresiste e expostas no gerador de imagens μ PG 101, Heidelberg Instruments. O equipamento faz a exposição do fotorresiste a um laser, desenhando a máscara pré-definida no computador. O fotorresiste exposto foi revelado, deixando áreas de cromo expostas. Através de corrosão úmida, este cromo exposto foi removido. Após esta corrosão, o fotorresiste não revelado foi eliminado com acetona. As máscaras foram, então, limpas e secas. O padrão para a litografia dos contatos de Van der Pauw está mostrado na Figura 10 a). Nesta Figura, pode-se observar que os quatro contatos são quadrados, com lados de 2 mm, distanciados uns dos outros de 1 mm.

Como resultado, tem-se a presença de fotorresiste apenas nas regiões onde se deseja a permanência dos contatos de Van der Pauw. Realizou-se, então, o aquecimento, em prato quente, da amostra, com o fotorresiste revelado, a uma temperatura de 105 °C por um período de 5 min. Este aquecimento é necessário para aumentar a resistência do fotorresiste aos ataques químicos subsequentes. Este procedimento está ilustrado na Figura 9 d).

Realiza-se, então, o ataque químico com uma solução aquosa de ácido nítrico na proporção 3:7 HNO₃:H₂O à temperatura ambiente. Em seguida, limpa-se a amostra com água deionizada e seca-se com jato de N₂. Como resultado, tem-se os contatos de Van der Pauw definidos, mas ainda com o fotorresiste. Esta parte está esquematizada na Figura 9 e).

Em seguida, o fotorresiste foi removido com acetona, sendo, posteriormente, a amostra, limpa com álcool isopropílico e água deionizada. Para terminar o processo, a lâmina foi aquecida em prato quente a 100 °C para secar. Como resultado, tem-se os contatos de Van der Pauw fabricados, conforme mostra a Figura 9 f).

Em seguida, realiza-se a deposição do semiconductor orgânico, o P3HT, pelo método de revestimento por rotação ("spin coating"). A deposição foi realizada fixando-se a amostra no equipamento através de vácuo, e aplicando-se uma rotação de 1000 rpm. Para a deposição, P3HT, com regiorregularidade de 100 % e peso molecular de 56.500 g/mol, foi dissolvido em clorobenzeno. O tempo de duração da deposição foi de 50 s. Este método de deposição é adequado para moléculas poliméricas, como o P3HT. Esta parte do processo está esquematizada na Figura 11 a).

Após a deposição, a amostra foi aquecida em prato quente a 100 °C por 5 min, para a evaporação do solvente e acomodação das cadeias poliméricas do P3HT. Como resultado da deposição, tem-se a formação de um filme fino de 50 nm. Este procedimento está ilustrado na Figura 11 b).

Então, realiza-se a fotolitografia convencional, com posterior aplicação de plasma et-

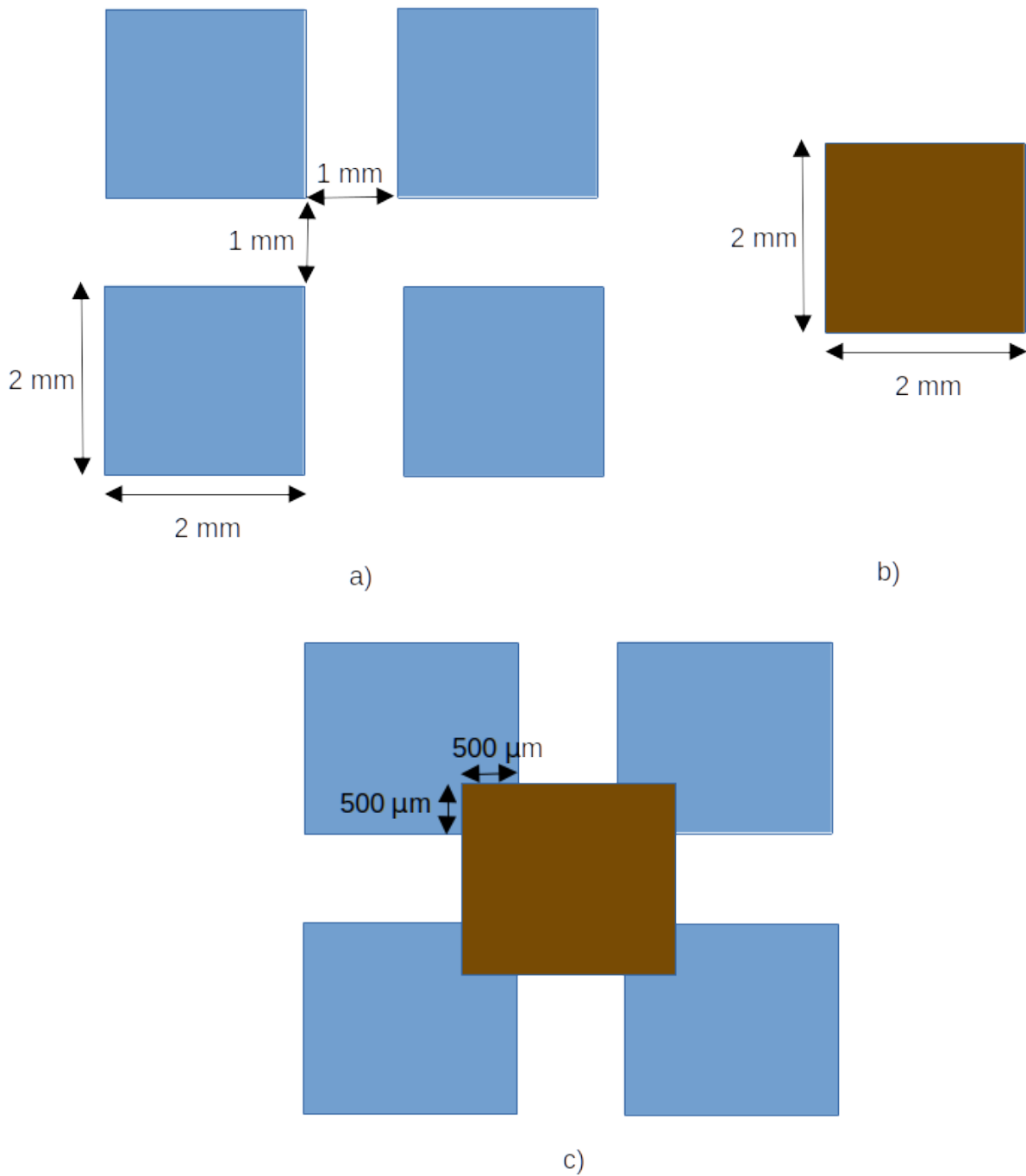


Figura 10 – Máscaras de Fotolitografia utilizadas. Em a), máscara referente aos contatos de Van der Pauw. Em b), máscara para a padronização dos materiais orgânicos. Em c), composição das duas máscaras para a formação do dispositivo.

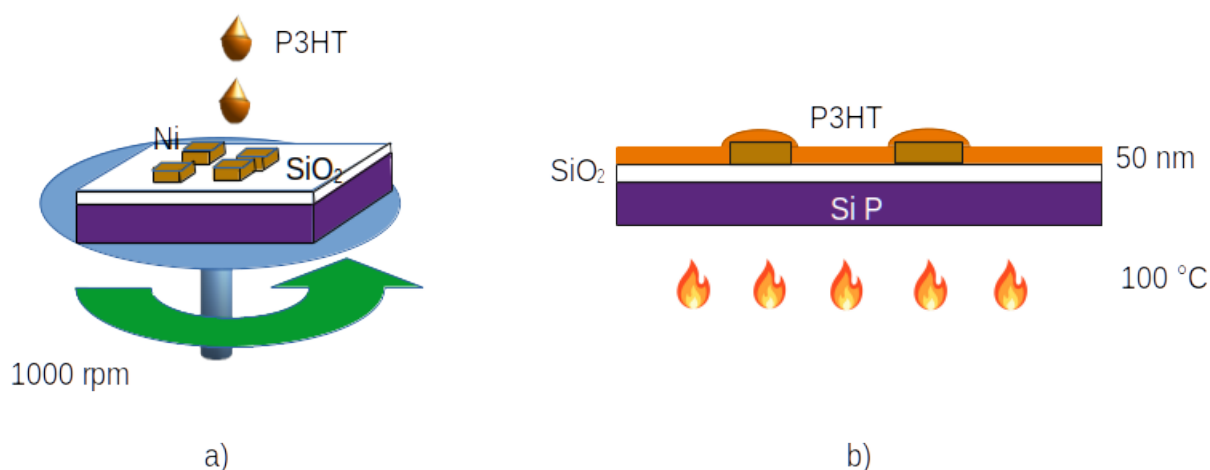


Figura 11 – Em a), deposição de P3HT por "spin coating". Em b), aquecimento em prato quente para a evaporação do solvente.

ching sobre o semiconductor. Com isto, define-se o dispositivo por completo. Seguem, abaixo, os procedimentos, em detalhe, destas etapas finais. Os passos estão mostrados na Figura 12.

Inicia-se por depositar o fotorresiste sobre o filme de P3HT, da mesma forma que antes, conforme a Figura 12 a).

Em seguida, da mesma maneira, aquece-se o fotorresiste, conforme Figura 12 b).

Posicionou-se a máscara, que define a parte ativa, e a amostra no fotoalinhador. Ambas foram alinhadas por cruzes auxiliares, presentes nas duas máscaras. A máscara utilizada para a definição da parte ativa está esquematizada na Figura 10 b). Observa-se que nesta existem as definições de quadrados com comprimentos de lado de 2 mm. Isto implica na formação de partes ativas quadradas de lado 2 mm. A composição final do dispositivo corresponde à superposição das duas litografias, conforme está mostrado na Figura 10 c). O alinhamento da segunda máscara com a primeira é tal que cada aresta de quadrado da parte ativa avança em $500 \mu\text{m}$ sobre os contatos, conforme está esquematizado na Figura 10 c).

Como antes, sensibiliza-se o fotorresiste nas regiões onde se deseja realizar a retirada de P3HT, conforme a Figura 12 c). Em seguida, realiza-se a revelação do fotorresiste com o revelador, com o mesmo procedimento adotado na primeira fotolitografia.

Na Figura 12 d), está indicado o endurecimento do fotorresiste.

Em seguida, fez-se a corrosão por plasma de oxigênio. Os íons de oxigênio reagem, durante a corrosão, com os materiais orgânicos, sendo o produto destas reações voláteis e eliminados pelo sistema de bombeamento. A câmara onde ocorre a reação é mantida evacuada, com pressão controlada. Este tipo de corrosão é chamada de corrosão seca

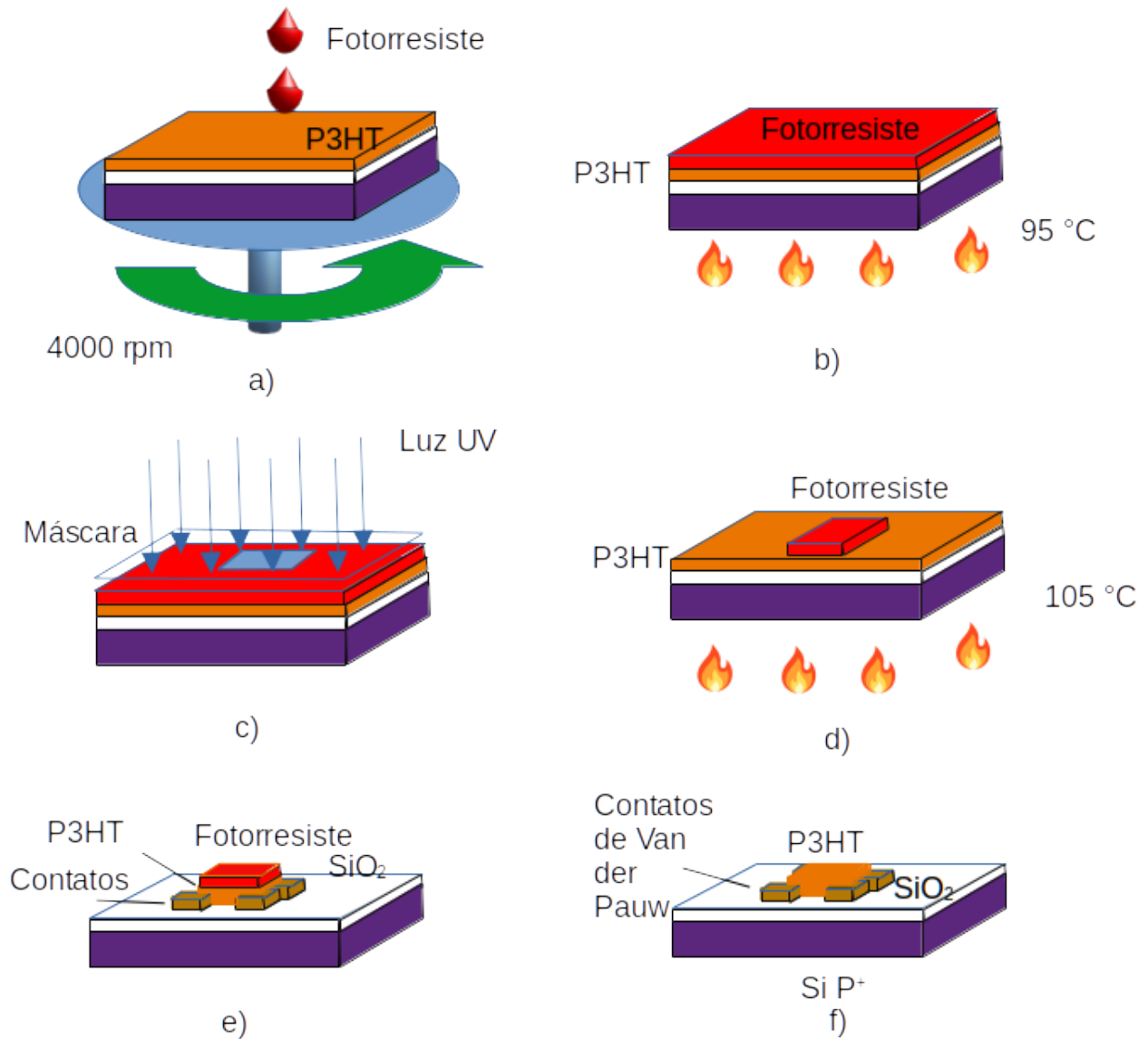


Figura 12 – Fotolitografia da parte ativa. Em a), deposição de fotorresiste por spin coating, em b), aquecimento do fotorresiste a 95 °C, em c), sensibilização do fotorresiste com a utilização de máscara, em d), endurecimento do fotorresiste para o plasma etching de oxigênio, em e) plasma etching de oxigênio e, finalmente, em f), a estrutura final do dispositivo de Van der Pauw.

(dry etching) e apresenta vantagens em relação à corrosão úmida, como o baixo consumo de produtos químicos e a fácil remoção dos produtos da reação. A técnica de corrosão por plasma está consolidada na indústria da microeletrônica, mas é pouco utilizada para semicondutores orgânicos. O uso da fotolitografia, juntamente com o plasma etching para a fabricação de estruturas de Van der Pauw para semicondutores orgânicos é inédita. A vantagem de tal procedimento com relação aos demais encontrados na literatura, diz respeito às maiores precisões dos alinhamentos dos contatos e das partes ativas, podendo gerar amostras com um maior controle com relação à parâmetros geométricos. A eliminação dos materiais orgânicos por plasma de oxigênio das áreas não protegidas pelo fotorresiste foi realizada com o equipamento PE-25, Plasma Etch Inc. As condições durante o processo de plasma foram: tempo de plasma de 3 min e 30 s, potência RF de 120 W e pressão de trabalho de 550 mTorr. Após à aplicação do plasma, a amostra foi limpa com água deionizada corrente. Como resultado, obtém-se a amostra como está mostrada na Figura 12 e).

Finalmente, removeu-se o fotorresiste com acetona e aqueceu-se a amostra em prato quente a uma temperatura de 100 °C por 5 min para a evaporação de qualquer umidade ou resíduo de acetona na amostra. Como resultado, tem-se a estrutura final, esquematizada na Figura 12 f).

Com a estrutura pronta, procede-se com as medidas elétricas com o analisador de parâmetros. Neste, aplica-se uma fonte de corrente com um valor constante sobre dois contatos adjacentes. Sobre os outros dois, mede-se a diferença de potencial elétrico. Com os valores de corrente e diferença de potencial entre os eletrodos, pode-se calcular a condutância de folha. Na outra face da lâmina de Si, pode-se controlar a tensão na porta. Através de diferentes tensões na porta, com as devidas correntes injetadas no semicondutor, pode-se, através de modelos de transistores orgânicos, obter os valores de mobilidade dos portadores.

4 Resultados

Para a realização das medidas de Van der Pauw, o esquema de ligação para as medidas está mostrado na Figura 13. Em a), está mostrada a configuração do analisador de parâmetros utilizado para a injeção de correntes e medições de tensões. A corrente é injetada através dos terminais A e B, e as tensões elétricas em relação à referência são medidas nos terminais C e D. Em b), está mostrada uma vista da ligação da fonte de tensão aplicada à porta, proveniente do analisador de parâmetros. O analisador de parâmetros utilizado nas medições foi o HP4155A.

O procedimento para as análises consiste em injetar diferentes valores de correntes e medir os correspondentes valores de tensão nos contatos C e D, para uma dada tensão na porta. Varia-se, então, o valor da tensão na porta e realiza-se o mesmo procedimento de injeção de correntes e medidas de tensão elétrica.

Com os valores das tensões V_C e V_D medidos, e, sabendo-se o valor da corrente I_{AB} injetada no dispositivo, tem-se a resistência $R_{AB} = (V_D - V_C)/I_{AB}$. Aplicando a equação 2.5, pode-se encontrar o valor da condutância de folha. Desta forma, obtém-se conjuntos de valores de condutância de folha para cada valor de tensão na porta e corrente injetada.

Na Figura 14, tem-se os valores de corrente de fuga do dispositivo pela porta. Observa-se que os valores são muito pequenos, da ordem de décimos de picoampères, se comparados com os valores de correntes efetuados no dispositivo. Isto mostra que o dispositivo está funcionando de maneira adequada com relação ao isolamento da porta.

As medidas foram realizadas com injeções de correntes que variavam de 100 nA a 1 μ A, com incrementos de 100 nA. As tensões na porta variavam de 0 a -10 V, com passos de -2 V. Seguindo o resultado da equação 2.16, tem-se que, para cada medida, calcula-se o valor médio de V_D e V_C por $V_0 = \frac{V_D + V_C}{2}$. Seguindo a teoria do Capítulo 2, para se obter os valores de mobilidade, deve-se analisar os dados da condutância de folha em função de $V_G - V_0$. Desta forma, obteve-se o gráfico mostrado na Figura 15.

Pode-se observar que o valor da condutância de folha diminui com o aumento da diferença entre a tensão na porta e a tensão média V_0 . Observa-se que esta dependência é aproximadamente linear, em conformidade com a equação 2.16. No entanto, para o primeiro ponto de cada curva, correspondente a $V_G = 0$ V, para os casos de injeções de correntes de 100 nA a 500 nA, esta relação não é satisfeita, conforme está mostrado na Figura 16, que é um olhar mais próximo dos dados da Figura 15. Nestes pontos, não há tensão na porta, apenas a injeção de corrente. Quando se aplica uma tensão de -2 V na porta, a condutância diminui em todos estes casos. Desta forma, a fonte de corrente deve elevar a sua tensão elétrica para injetar a corrente, gerando um aumento da tensão média V_0 , o que desloca os pontos para a direita, no gráfico. Este efeito ocorre em uma região de operação do dispositivo que pode ser chamada de acumulação fraca, sendo o

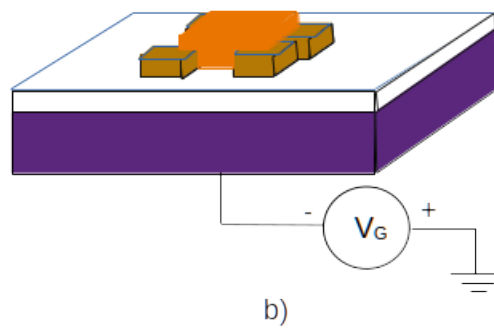
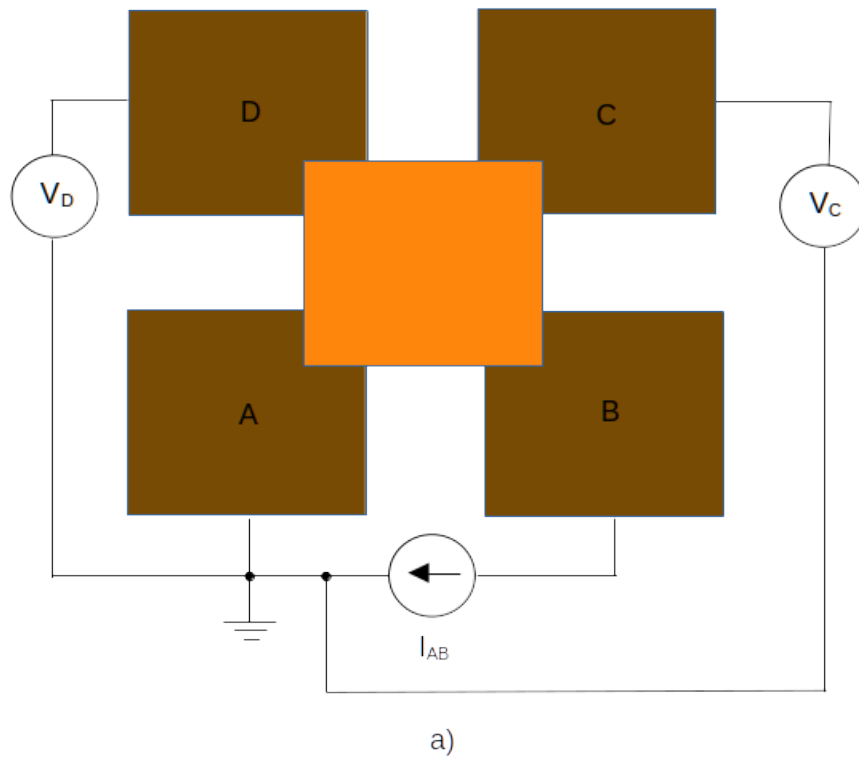


Figura 13 – Em a), está o esquema elétrico para a realização das medidas de Van der Pauw. Em b), uma visão do posicionamento da fonte de tensão na porta.

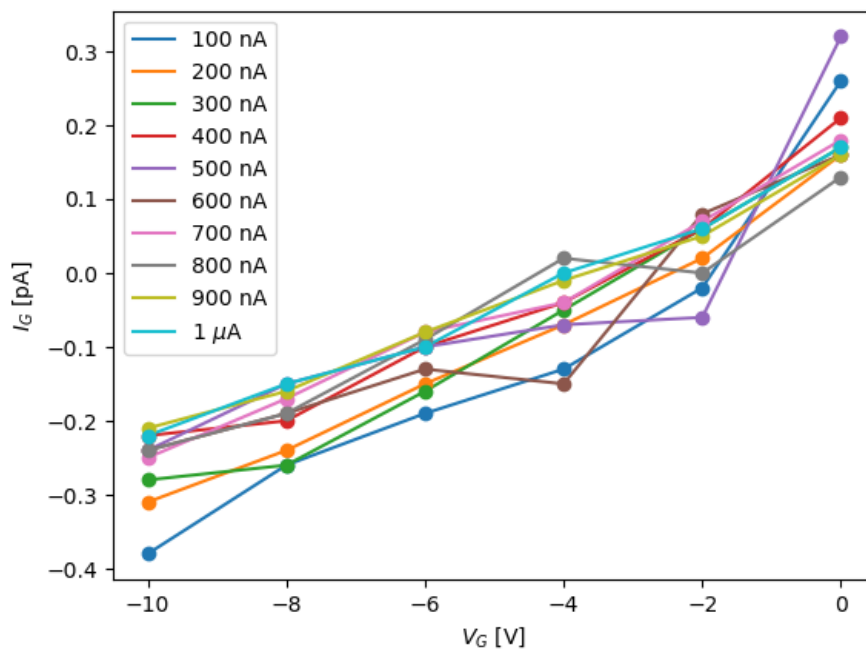


Figura 14 – Corrente de fuga em função da tensão na porta do dispositivo.

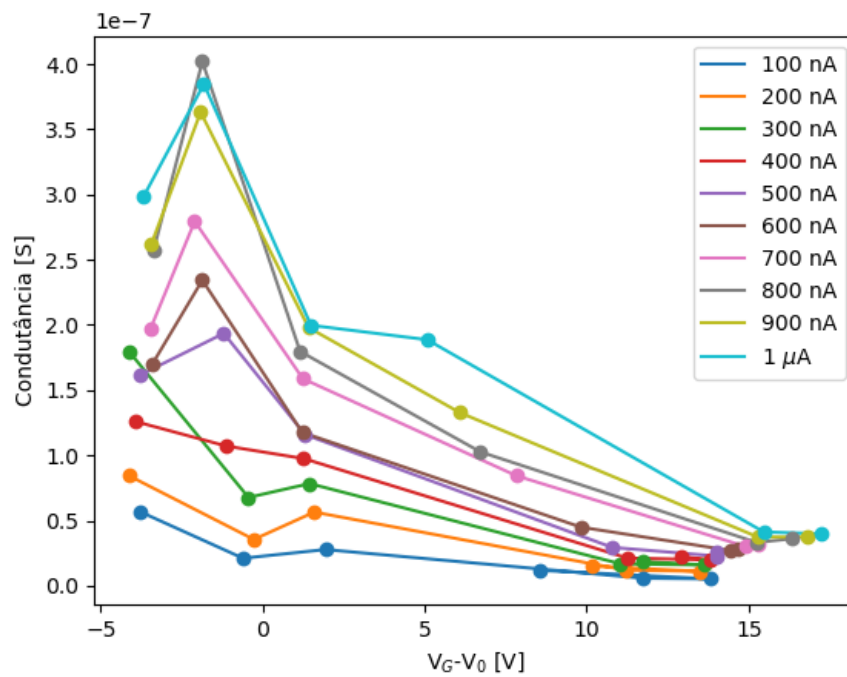


Figura 15 – Condutâncias de folha em função de $V_G - V_0$ para diferentes injeções de correntes no dispositivo.

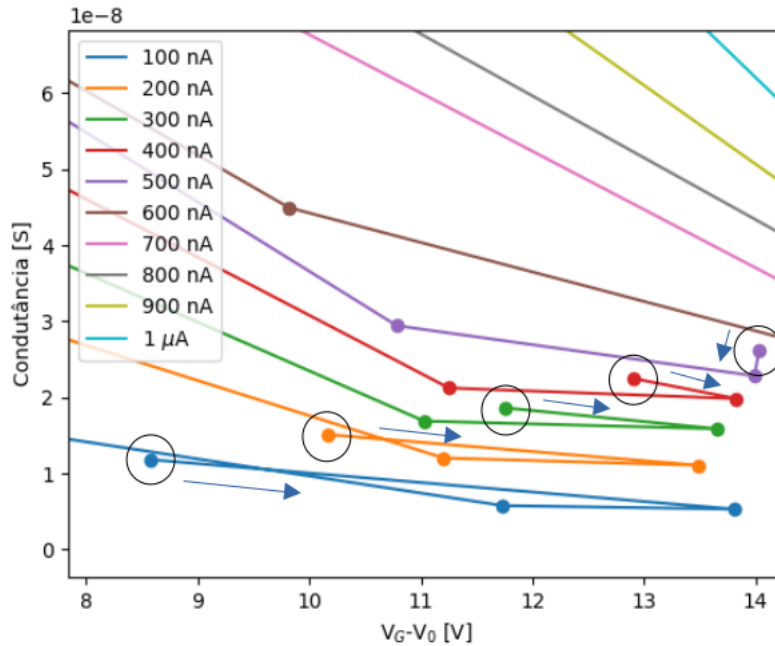


Figura 16 – Os pontos no interior dos círculos são os valores de condutância para $V_G = 0$ V.

comportamento elétrico DC nesta região, para transistores orgânicos, ainda desconhecido. Sabe-se que, para os semicondutores orgânicos, dependendo da estrutura cristalina do filme, ocorre a formação de estados localizados que inicialmente são pouco preenchidos. Conforme a densidade de portadores aumenta, estes estados são ocupados, permitindo a ocupação de estados de mais alta energia deslocalizados, cujo comportamento se aproxima de uma banda de condução. Para injeções de correntes mais baixas, como neste caso, nem todos os estados de mais baixa energia foram ocupados, reduzindo a condutância. Isto explica por que a condutância aumenta com o aumento da corrente injetada, conforme está mostrado nos gráficos. Uma possível explicação para a redução da condutância ao se aplicar uma tensão de -2 V na porta para as menores correntes injetadas seria a criação de distorções nos estados localizados devido à aplicação do campo elétrico. Estas distorções poderiam reduzir a probabilidade de que uma lacuna seja transportada de um anel de tiofeno para outro. Com o aumento das correntes injetadas, conforme foi observado, não existe tal distorção, pois o transporte já está em um regime que se aproxima de uma banda de condução. Os valores iniciais continuam se deslocando para a direita com o aumento da corrente injetada, pois, para se injetar maiores correntes, maiores tensões são necessárias, aumentando o valor de V_0 .

Desta forma, para a realização dos ajustes lineares, todos os pontos com $V_G = 0$ V foram excluídos do ajuste. Exemplos de 4 ajustes lineares estão mostrados na Figura 17.

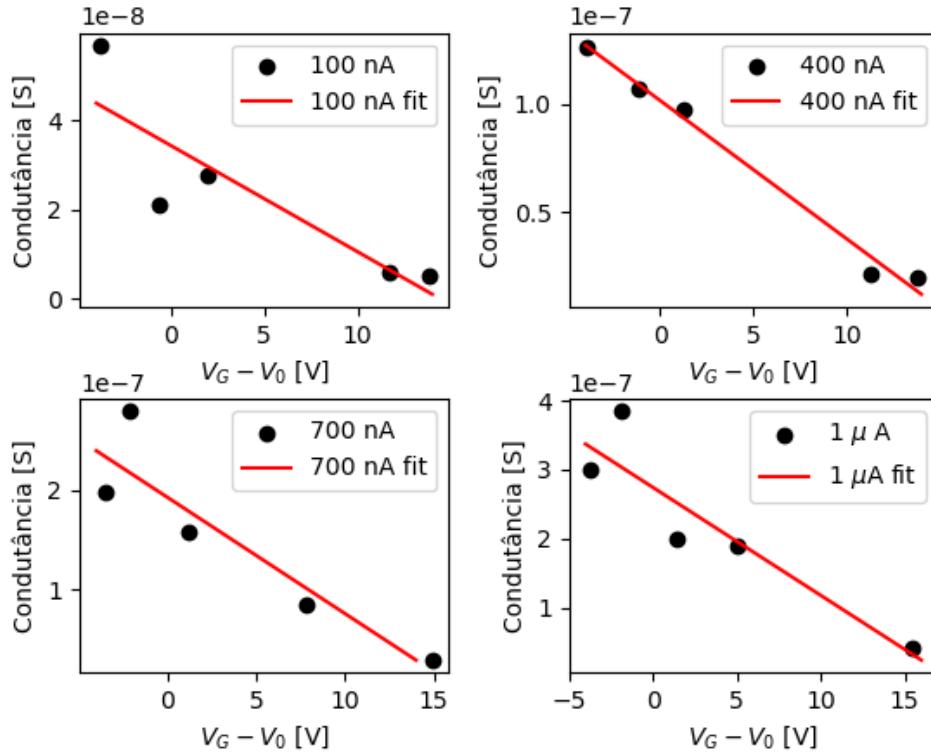


Figura 17 – Ajustes lineares para 4 conjuntos de dados.

Tabela 1 – Dados de mobilidade e tensão de limiar obtidos pelo método de Van der Pauw com tensão na porta.

| Corrente [nA] | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| μ [cm^2/Vs] | 0,083 | 0,13 | 0,27 | 0,22 | 0,33 | 0,35 | 0,41 | 0,56 | 0,52 | 0,54 |
| V_{Th} [V] | 14,40 | 15,14 | 13,65 | 15,94 | 15,33 | 15,72 | 16,54 | 15,70 | 16,76 | 17,54 |

Pode-se observar que os dados se ajustam bem a retas. Os coeficientes de determinação dos ajustes lineares são todos maiores do que 0,72, indicando que o modelo dado pela equação 2.16 está adequado.

Com os ajustes realizados, de acordo com a equação 2.16, tem-se que a mobilidade $\mu = -\text{inclinação}/C_I$ e a tensão de limiar $V_{Th} = -\text{intersecção}/\text{inclinação}$. Com isto, obteve-se os dados de mobilidade e V_{Th} mostrados na Tabela 1.

A partir dos dados da Tabela, pode-se perceber que os valores de V_{Th} permanecem, aproximadamente, constantes, apresentando uma pequena flutuação com a variação das correntes. Vale ressaltar que os dados de mobilidade aqui encontrados independem da resistência de contato entre o metal, neste caso, o Ni, e o material semiconductor orgânico, o P3HT. Estes valores de mobilidade são da ordem de grandeza dos já encontrados

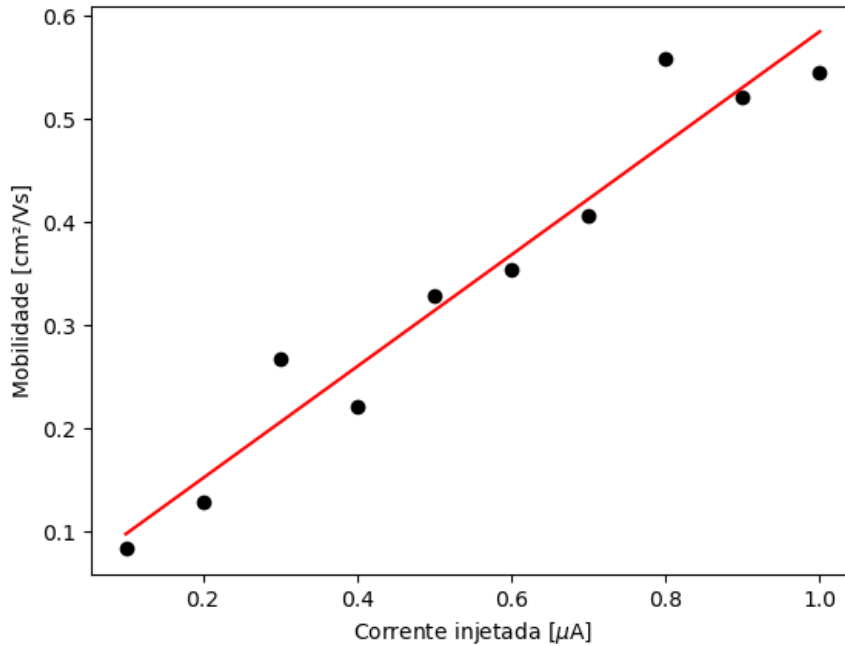


Figura 18 – Mobilidade em função da corrente injetada no dispositivo.

na literatura para o P3HT. No presente trabalho, o P3HT possui uma regiorregularidade de 100 %. A regiorregularidade nos indica o grau de ordenamento das hexilas do P3HT. Quanto mais ordenadas estiverem, melhor será a cristalinidade do filme após a deposição. Assim, quanto maior a regiorregularidade, maior é a mobilidade dos portadores no semicondutor. Mobilidades encontradas para o P3HT com regiorregularidades de até 98,5 %, com dielétrico de porta sendo o SiO_2 , chegaram a valores de até $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (WANG et al., 2003). No entanto, sabe-se que as mobilidades encontradas para transistores que utilizam dielétricos de porta com constantes dielétricas maiores geram dispositivos que operam com mobilidades maiores. Desta forma, mobilidades de $1,2$ a $6,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (NAWAZ et al., 2016; NAWAZ; KUMAR; HÜMMELGEN, 2017) dos portadores para transistores com cr-PVA (álcool polivinílico com reticulação) e P3HT 100% regiorregular foram encontrados. Todos estes resultados encontraram as mobilidades através do ajuste da curva de transferência dos transistores, utilizando o modelo de Shockley na região de saturação. Esta forma de encontrar os dados de mobilidade não é a mais precisa, pois incorpora, internamente, os efeitos da resistência de contatos. Sabe-se que a resistência de contato varia conforme a variação da tensão no dreno e na porta (LEITE; BOUDINOV, 2019), tornando a obtenção da mobilidade por este método muito imprecisa. Além disso, o modelo DC utilizado no presente trabalho é mais preciso em descrever as curvas de transistores orgânicos do que o modelo de Shockley.

Os valores encontrados para a mobilidade pertencem à mesma ordem de grandeza que

os valores já encontrados na literatura. No entanto, os valores de mobilidade encontrados no presente trabalho indicam que, provavelmente, os valores encontrados pelos outros métodos subestimaram os valores de mobilidade para os portadores, devido à influência da resistência de contato. O maior valor de mobilidade do presente trabalho é de $0,56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, para P3HT 100% regiorregular, sendo o maior valor já encontrado para um transistor com porta de SiO_2 $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ com P3HT 98,5 % regiorregular (WANG et al., 2003). Acredita-se que, em experimentos subsequentes, estes valores de mobilidades sejam maiores quando for utilizado o cr-PVA como dielétrico de porta ao invés de SiO_2 .

A Figura 18, mostra o gráfico da mobilidade em função da corrente injetada no dispositivo de Van der Pauw. Pode-se perceber que há uma boa dependência linear entre a mobilidade e a corrente injetada. O ajuste para uma reta, conforme está indicado na Figura 18, possui um coeficiente de determinação igual a 0,94. Este resultado foi encontrado para o P3HT, que é um polímero semiconductor orgânico. Ao contrário, este comportamento não foi observado em medidas de Van der Pauw com tensão na porta para o caso de moléculas semicondutoras orgânicas pequenas (ROLIN et al., 2017). Isto sugere que possam existir algumas diferenças entre a Física dos semicondutores poliméricos e dos semicondutores de moléculas menores, que devem ser investigadas com maior profundidade para o projeto de dispositivos e para a modelagem dos mesmos.

5 Considerações Finais

Obteve-se um dispositivo de Van der Pauw com aplicação de tensão na porta que foi capaz de medir a condutância de folha e a mobilidade dos portadores de amostras do semicondutor orgânico P3HT. Com este método, mede-se valores de condutância de folha e mobilidade de maneira mais precisa do que pelo método de transistores, pois não há a influência da resistência de contato nas medidas.

Os resultados de mobilidade foram da mesma ordem de grandeza das já reportadas na literatura. Mostramos que, no entanto, os valores reportados anteriormente podem estar subestimados, devido à influência da resistência de contato sobre as medidas.

Nestes experimentos, o fato de o P3HT estar exposto ao ambiente, rico em oxigênio, conforme está mostrado na Figura 13 b), dificultou o desenvolvimento das medidas. Isto porque o oxigênio dopa o semicondutor orgânico, reduzindo as suas características semicondutoras e afetando o efeito de campo. Por isto, muitos dispositivos não operaram adequadamente, pois a influência do ambiente degradava o dispositivo. Para eliminar este efeito, outras tecnologias estão sendo desenvolvidas no laboratório, para a aplicação nas medidas de Van der Pauw, com a finalidade de proteger o dispositivo do ambiente.

Também o uso de um dielétrico de porta orgânico será utilizado. O dielétrico em questão será o Álcool Polivinílico (PVA).

Referências

- BRÜTTING, W. (Ed.). *Physics of Organic Semiconductors*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2005.
- LEITE, G. *Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Transistores Orgânicos de Efeito de Campo*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- LEITE, G. V. *Controle das Propriedades Ópticas e Elétricas do ITO por Bombardeamento com Íons*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- LEITE, G. V.; BOUDINOV, H. I. Contact resistance effects in ni drain-source p3ht/pva ofets. *Journal of Electronic Materials*, v. 48, n. 2, p. 1268–1275, Feb 2019. ISSN 1543-186X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11664-018-06861-5>>.
- LUDWIGS, S. (Ed.). *P3HT Revisited – from Molecular Scale to Solar Cell Devices*. [S.l.]: Springer, 2014.
- MARIEN, H.; STEYAERT, M.; HEREMANS, P. *Analog Organic Electronics*. [S.l.]: Springer, 2013.
- MARINOV, O. et al. Organic thin-film transistors: Part i - compact dc modeling. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 56, n. 12, p. 2952–2961, 2009.
- MELLER, G.; GRASSER, T. (Ed.). *Organic Electronics*. [S.l.]: Springer, 2010.
- NAWAZ, A.; KUMAR, A.; HÜMMELGEN, I. A. Ultra-high mobility in defect-free poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) field-effect transistors through supra-molecular alignment. *Organic Electronics*, v. 51, p. 94 – 102, 2017. ISSN 1566-1199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119917304299>>.
- NAWAZ, A. et al. High mobility organic field-effect transistors based on defect-free regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl). *Organic Electronics*, v. 38, p. 89 – 96, 2016. ISSN 1566-1199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119916303408>>.
- PAUW, L. J. van der. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, v. 13, n. 1, p. 1–9, 1958.
- ROLIN, C. et al. Charge carrier mobility in thin films of organic semiconductors by the gated van der pauw method. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, p. 14975, Apr 2017. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms14975>>.
- SHUR, M.; HACK, M. Physics of amorphous silicon based alloy field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 10, p. 3831–3842, 05 1984. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.332893>>.
- WANG, G. et al. Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 10, p. 6137–6141, 05 2003. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1568526>>.