

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Tiago Carneiro Gomes

**ESTUDO DE TRANSISTORES A BASE DE ÓXIDO DE ZINCO  
VISANDO APLICAÇÕES EM SENSOR DE RADIAÇÃO  
ULTRAVIOLETA**

**Presidente Prudente, SP  
2018**

Tiago Carneiro Gomes

**ESTUDO DE TRANSISTORES A BASE DE ÓXIDO DE ZINCO  
VISANDO APLICAÇÕES EM SENSOR DE RADIAÇÃO  
ULTRAVIOLETA**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

**Presidente Prudente, SP  
2018**

Gomes, Tiago Carneiro Gomes

Estudo de transistores a base de óxido de zinco  
visando aplicações em sensor de radiação  
ultravioleta / Tiago Carneiro Gomes, 2018.  
172f.

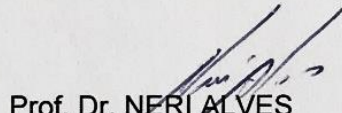
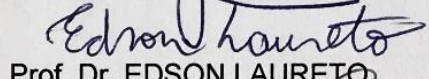
Orientador: Neri Alves

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista.  
Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

1. Transistor de ZnO. 2. Óxido de alumínio.  
3. Planejamento Experimental. 4. Radiação UV.  
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE TIAGO CARNEIRO GOMES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 27 dias do mês de março do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Campus de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES - Orientador(a) do(a) FCT / UNESP/Presidente Prudente (SP), Prof. Dr. SIDNEY ALVES LOURENÇO do(a) Departamento de Física / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/ Londrina, Prof. Dr. EDSON LAURETO do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina, Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) IGCE / UNESP/ Câmpus de Rio Claro , Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de TIAGO CARNEIRO GOMES, intitulada **Estudo de transistores a base de óxido de zinco visando aplicações em sensor de radiação ultravioleta**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. NERI ALVES  
Prof. Dr. SIDNEY ALVES LOURENÇO  
Prof. Dr. EDSON LAURETO  
Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS  
Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE

*Dedicado a minha família e*

*a minha Amada Esposa*

*Marice Damasceno Gomes.*

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Neri Alves da Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, pela orientação e apoio na realização do meu Doutorado.

Ao Dr. Jeffrey Kettle da *School of Electronic Engineering, Bangor University*, por supervisionar meu Doutorado-Sanduiche e por mostrar-me um pouco da cultura Galesa.

Ao Prof. Martin Taylor da *School of Electronic Engineering, Bangor University*, pelas sugestões dadas à este trabalho e pelas conversas que tivemos durante meu tempo em Bangor.

Ao Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos da Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, que tanto tem colaborado com meus trabalhos.

Aos membros da banca por aceitar o convite e pelas sugestões dadas à este trabalho.

Aos Professores e colegas da Universidade Estadual Paulista e da *Bangor University*, que de alguma maneira contribuíram com a realização dos meus trabalhos.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, pelo suporte acadêmico.

Ao convênio FAPESP/CAPES, por conceder-me tanto a Bolsa de Doutorado no País (processo N° 2014/13904-8), quanto a Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior – BEPE (processo N° 2016/03484-7), que foram fundamentais para realização do meu Doutorado.

*“The mind that opens to a new idea never returns to its original size”*

*Albert Einstein*  
*(1879 – 1955)*

GOMES, T. C. **Estudo de transistores a base de óxido de zinco visando aplicações em sensor de radiação ultravioleta.** 2018. 172f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Presidente Prudente, 2018.

## RESUMO

Transistores de filme fino de ZnO, cujo desempenho depende das condições de preparação da camada de ZnO e do dielétrico de *gate*, tem sido aplicados como sensores de radiação ultravioleta (UV), visando prevenir danos à saúde da pele. Este trabalho tem como objetivo a fabricação de transistores de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante o estudo simultâneo dos parâmetros relacionados à preparação das camadas de ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como, o de transistores com dielétrico padrão (ZnO/SiO<sub>2</sub>) submetidos a diferentes condições de funcionamento. Estes estudos visam encontrar quais condições viabilizam as aplicações dos transistores como sensor UV. Os experimentos englobam a deposição de filmes de ZnO tanto por *sputtering* de um alvo de ZnO, quanto por spray pirolise de uma solução de acetato de zinco. O dielétrico SiO<sub>2</sub> foi obtido comercialmente, enquanto que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi crescido por anodização. Os transistores foram fabricados em diversas condições, as quais foram estabelecidas pelos métodos de planejamento experimental Taguchi e Plackett-Burman. As respostas das caracterizações foram interpretadas por técnicas de estatística (ANOVA). Os resultados demonstram que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otimizado exibe correntes de fuga de até 10<sup>-10</sup> A e constante dielétrica de ~13. A identificação dos parâmetros mais importantes na preparação de filmes de ZnO por spray pirolise, permitiram produzir transistores de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com mobilidades de ~4,5 cm<sup>2</sup>/Vs. Os sensores UV, usando transistores de ZnO/SiO<sub>2</sub> apresentaram mobilidades de 0,1 a 12 cm<sup>2</sup>/Vs, e indicaram que a sensibilidade do sensor UV depende de parâmetros relacionados as condições de operação do dispositivo. Portanto, mostra-se que é fundamental a compreensão dos parâmetros envolvidos na produção dos dispositivos, pois isto permite refinar o processo na busca pela alta performance de dispositivos de baixo custo, bem como, otimizar os dispositivos para aplicações como sensor de radiação UV.

**Palavras-chaves:** Transistor de ZnO, Óxido de alumínio, Planejamento de Experimentos, Radiação UV



GOMES, T. C. **Investigation of zinc oxide transistors for applications in ultraviolet sensors.** 2018. 172p. Thesis (Doctor of Science and Technology of Materials) São Paulo State University (Unesp), School of Sciences, Presidente Prudente, 2018.

## **ABSTRACT**

ZnO thin film transistors have been applied as ultraviolet (UV) radiation sensors in order to prevent damage to skin's health. However, the performance of ZnO transistor depends on the preparation conditions of both ZnO layer and gate dielectric. This work aims to produce and evaluate ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transistors by studying simultaneously the parameters regarding the preparation of ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers, as well as the fabrication of ZnO transistors with a standard dielectric (ZnO/SiO<sub>2</sub>), under different conditions of working. It is intended to investigate the conditions to apply ZnO transistors as UV sensor. The experiments involve the deposition of ZnO films by sputter coating and spray pyrolysis of a solution of zinc acetate. SiO<sub>2</sub> dielectric was commercially purchased, while Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was grown by anodization. The transistors were fabricated under different conditions, which were established by both experimental design Taguchi and Plackett-Burman methods. The responses from the characterization were interpreted by statistical techniques (ANOVA). The results showed that optimized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films exhibit leakage current until 10<sup>-10</sup> A and dielectric constant of ~13. It was essential to identify the most important parameters regarding to preparation of ZnO films by pyrolysis spray in order to fabricate ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transistors with mobilities of ~4,5 cm<sup>2</sup>/Vs. UV sensors based on ZnO/SiO<sub>2</sub> transistors showed mobilities from 0,1 to 12 cm<sup>2</sup>/Vs and demonstrated that the sensitivity of the UV sensor depends on parameters related to working conditions. Therefore, it is of great importance the understanding of the parameters involved in the production of the devices, as it allows to refine the process in the search for the high performance of low cost materials as well as optimize the device for application as UV sensor.

**Keywords:** ZnO transistor; Aluminum Oxide; Design of Experiment; UV Radiation.

## Lista de figuras

Figura 1.1: Possíveis aplicações futuras de dispositivos impressos, previstos pela Organic Electronic Association (OE-A).....	19
Figura 2.1: Estruturas cristalinas do ZnO, sendo (a) wurtzita e (b) esfarelita.....	25
Figura 3.1: Arquitetura de um transistor de filme fino tipo top contact.....	36
Figura 3.2: Curvas características de um TFT, sendo (a) curva de transferência e (b) curva de saída.....	37
Figura 3.3: Estrutura de um capacitor MIS.....	40
Figura 3.4: (a) Este capacitor MIS está polarizado no regime de acumulação de cargas na superfície. Carga $\oplus$ representam buracos e - representam cargas negativas. (b) Este capacitor MOS está no regime de depleção. As cargas negativas – representam a camada de depleção.....	41
Figura 3.5: Diagrama de bandas de um capacitor MIS e do posicionamento do nível de Fermi ( $E_f$ ), nos regimes de (a) acumulação e (b) depleção.....	42
Figura 3.6: Esboço da curva típica de capacitância versus voltagem no gate, mostrando o regime de acumulação e depleção. Num dispositivo ideal a transição entre a acumulação e depleção (flatband) deve ocorrer em zero volts. A equação no insert representa a densidade de portadores de semiconductor.....	43
Figura 3.7: Esboço de um gráfico da capacitância ( $C'$ ) e perda ( $C''$ ) versus frequência, obtido do circuito equivalente mostrado na figura 13, para o capacitor MIS.....	44
Figura 3.8: Circuito equivalente de um capacitor MIS em (a) acumulação, e (b) em depleção.....	45
Figura 3.9: Ilustração do processo de anodização. O eletrodo El usado neste trabalho foram de ouro e de aço inox. Abaixo da célula eletrolítica apresenta-se o comportamento da “voltagem de crescimento” e da “corrente constante”.....	49
Figura 4.1 Nas figuras 4.1 a), b), c) e d) são mostradas as estruturas moleculares dos materiais utilizados para a produção de filmes de ZnO. Na figura 4.1 e) ilustra-se o sistema de deposição por spray pirolise.....	52
Figura 4.2: Ilustração das configurações do transistor ao SCS 4200.....	57
Figura 5.1: Esquema ilustrativo representando o procedimento envolvido na investigação de um processo experimental, a partir de algum método de DOE.....	60
Figura 5.2: Diagrama mostrando a orientação para se utilizar os principais métodos DOE....	61
Figura 5.3: Exemplo de uma matriz Plackett Burman.....	63
Figura 5.4: Exemplo de uma matriz Taguchi L9.....	66
Figura 5.5: Matriz L4 para o exemplo de efeito médio.....	69
Figura 5.6: Valores dos efeitos médios de cada nível de cada fator.....	70
Figura 5.7: Representação gráfica dos efeitos médios dos fatores.....	70

Figura 6.1 Análise termogravimétrica de 5 mg de pó de acetato de zinco dihidratado. O aquecimento fora fixado em 10 °C/min a um fluxo de ar de 100 mL/min.....	74
Figura 6.2: Mediadas de DTG e DSC realizaddas em 5 mg de acetato de zinco dihidratado..	75
Figura 6.3: Procedimento experimental para a preparação e caracterização dos filmes de ZnO, a partir de soluções de acetato de zinco.....	77
Figura 6.4: Imagens de AFM da superfície dos filmes de ZnO, depositados por spray pirolise a diferentes tempos e temperatura de deposição sobre três tipos de substratos. ....	79
Figura 6.5: Dependência da rugosidade dos filmes de ZnO depositados por spray em relação a solução precursora, temperatura de pirolise e natureza do substrato. ....	80
Figura 6.6: Medidas de (a) absorbancia, (b) transmitancia e (c) do gap optico dos filmes de ZnO depositados por spray a diferentes temperaturas de pirolise usando as soluções S1 e S2.....	82
Figura 6.7: a) Capacitância em função da frequência de filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes espessuras de anodização e b) Gráfico da capacitância versus o inverso da espessura dos filmes de óxidos produzidos.. ....	86
Figura 6.8: Curvas Id-Vd dos TFT de ZnO produzidos sobre SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes temperaturas de pirolise do AcZn.....	88
Figura 6.9: Procedimento experimental para a fabricação de capacitor MIS de ZnO.....	93
Figura 6.10: Medidas de C-f dos capacitores MIS de ZnO produzido a diferentes temperaturas de spray pirolise sobre substratos de SiO <sub>2</sub> . ....	94
Figura 6.11: Características C-V dos capacitores MIS baseados em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> anódico. ....	96
Figura 6.12: Gráfico da constante dielétrica e da condutividade AC (escala log) de um filme de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> produzido pelo ensaio 3. ....	102
Figura 6.13: Gráficos Pareto (a) e normal (b) dos fatores significativos relacionados a constante dielétrica. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H <sub>2</sub> O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização. ....	104
Figura 6.14: Gráficos Pareto (a) e normal (b) dos fatores significativos relacionados a rugosidade do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H <sub>2</sub> O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização. ....	105
Figura 6.15: Gráficos Pareto (a) e normal (b) dos fatores significativos relacionados a condutividade AC (50 Hz) do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H <sub>2</sub> O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização. ....	106
Figura 6.16: a) curvas Id-Vd, VG de 0 a 12V b) curvas ID-VG e ID1 / 2 vs VG com VDS = 10 V, c) curvas ID-VG, para VDS = 10 V, mostrando a variação de tensão na varredura de voltagem direta e reversa; d) corrente de gate (IG) versus Vg, para VDS = 10 V, em escala logarítmica (módulo atual) e) curva de ID obtida no mesmo ciclo. Todas as curvas foram obtidas a partir de um ZnO TFT com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> anodizado preparado como especificado no ensaio 3 da tabela 6.5.....	107
Figura 6.17: Análise meia normal (a) e Pareto (b) do impacto das condições de anodização sobre a mobilidade do TFT. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C:	

Quantidade de H <sub>2</sub> O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização. ....	109
Figura 6.18: Análise meia normal (a) e Pareto (b) do impacto das condições de anodização sobre a voltagem limiar do TFT. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H <sub>2</sub> O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização. ....	110
Figura 6.19: Gráficos pareto para a Ion (a), Ioff (c) e razão Ion/Ioff (e). Gráficos da normal para a Ion (b), Ioff (d) e razão Ion/Ioff (f). Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H <sub>2</sub> O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização. ....	113
Figura 6.20: Gráficos Pareto (a) e normal (b) referente ao efeito de histerese. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H <sub>2</sub> O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização. ....	114
Figura 6.21: Sistema experimental para medir irradiância (a) e gráfico da irradiância versus corrente das lâmpadas de LED com comprimentos de onda de 355, 360, 370 e 385 nm. ....	118
Figura 6.22: Curvas de saída do TFT de ZnO quando no escuro (a) e quando sob radiação UV (b), usando-se um LED UV de 370 nm, com densidade de energia óptica de 0,05 mW/cm <sup>2</sup> . ....	123
Figura 6.23: Curva de transferência do TFT de ZnO medida no escuro e sob radiação UV. A medida 1 foi realizada no escuro. A medida 2 foi realizada após a exposição do TFT à 20 s de radiação UV. As medidas 3, 4 e 5 foram realizadas 40s, 60s e 15 min após o TFT ser irradiado pela radiação UV. ....	125
Figura 6.24: Gráfico da (a) dependência da razão da corrente de relaxação do dreno pela corrente de dreno no escuro em função da voltagem no gate e (b) dependência destas razões no regime de acumulação depleção e na corrente máxima. ....	128
Figura 6.25: (a) Gráfico I-t da corrente de dreno do TFT quando exposto a radiação UV, nos regimes de depleção e acumulação e (b) ajuste teórico do tempo de relaxação nos regimes de depleção e acumulação. ....	129
Figura 6.26: (a) Gráfico do efeito médio dos fatores que influenciam a mobilidade e (b) gráfico da magnetudo do efeito absoluto dos fatores que influenciam a mobilidade. ....	130
Figura 6.27: (a) Gráfico de Pareto para e (b) gráfico da normal dos fatores que influenciam a corrente ON. (c) Gráfico de Pareto e (d) gráfico da normal para a razão da corrente ON pela corrente OFF. ....	134
Figura 6.28: Gráfico (a) da curva de saída do TFT de ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (b) gráfico das curvas de transferência Id-V <sub>g</sub> e Id <sup>0.5</sup> -V <sub>g</sub> . Ambas os gráficos foram obtidos do ensaio 1. ....	139
Figura 6.29: (a) Gráfico da probabilidade normal dos efeitos e (b) gráfico Pareto relacionando os principais fatores que afetam a mobilidade dos TFTs de ZnO. Esta imagem é um “print” da tela do software design expert. ....	140
Figura 6.30: Mobilidades médias com seus respectivos desvios padrões referentes aos 12 ensaios realizados. ....	141
Figura 6.31: (a) Gráfico da probabilidade normal dos efeitos e (b) gráfico Pareto relacionando os principais fatores que afetam a voltagem limiar dos TFTs de ZnO. Esta imagem é um “print” da tela do software design expert. ....	142

Figura 6.32: Voltagens limiares médias com seus respectivos desvios padrões referentes aos 12 ensaios realizados. ....	143
Figura 6.33: (a) Gráfico da probabilidade normal dos efeitos e (b) gráfico Pareto relacionando os principais fatores que afetam a razão $I_{on}/I_{off}$ dos TFTs de ZnO. Esta imagem é um “print” da tela do software design expert. ....	145
Figura 6.34: Valores médios das razões $I_{on}/I_{off}$ , referentes a cada um dos 12 ensaios realizados. ....	145

## Lista de tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros de alguns dos TFTs de ZnO produzidos por spray pirólise que foram reportados na literatura. ....	28
Tabela 6.1: Características dos TFT de ZnO produzido a diferentes temperaturas de pirolise sobre SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	87
Tabela 6.2: Parâmetros dos capacitores MIS de ZnO/SiO <sub>2</sub> .produzido a diferentes temperaturas de pirolise. ....	95
Tabela 6.3: Valores de densidade de dopagem e mobilidade calculados para capacitores MIS com camada de ZnO a diferentes temperaturas de pirolise. ....	97
Tabela 6.4: Fatores e níveis escolhidos para realizar a triagem de preparação do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	100
Tabela 6.5: Matriz Plackett-Burman para realização da triagem dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	100
Tabela 6.6: Características dos Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medidos a partir dos 12 ensaios. ....	103
Tabela 6.7: Valores calculados dos parâmetros referente a performance dos TFTs. ....	108
Tabela 6.8: Contribuições dos fatores de anodização na performance dos TFT de ZnO.....	115
Tabela 6.9: Fatores e níveis para as condições de operação do TFT como sensor UV.....	117
Tabela 6.10: Matriz Taguchi ortogonal L27.....	119
Tabela 6.11: Mobilidade em função do modo de preparo da camada dielétrico do TFT de ZnO. ....	122
Tabela 6.12: Grandezas e seus valores para o cálculo da densidade de portadores na camada de ZnO.....	126
Tabela 6.13: Parâmetros dos TFT de ZnO medidos no escuro e após a exposição a radiação UV. ....	131
Tabela 6.14: Fatores e níveis escolhidos para realizar a triagem de preparação da camada de ZnO.....	137
Tabela 6.15: Matriz Plackett-Burman para realização da triagem dos filmes de ZnO.....	138

## Lista de símbolos e abreviações

ZnO	Óxido de zinco	$A_e$	área de eletrodo
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio	$A_a$	área de anodização
ALD	Atomic layer deposition	$d_I$	espessura do dielétrico
ITO	Óxido de índio dopado com estanho	$d_a$	espessura de anodização
		$d_s$	espessura do filme semiconductor
$\mu_s$	mobilidade do semiconductor	$J$	densidade de corrente
$\sigma_s$	condutividade do semiconductor	$t$	tempo
$N_A$	densidade de portadores	$E_v$	energia da banda de valência
$E$	módulo do campo elétrico	$E_c$	energia da banda de condução
$\epsilon_o$	permissividade dielétrica no vácuo	$E_f$	energia do nível de Fermi
		$E_{fi}$	energia do nível de Fermi do dielétrico
$\epsilon_{ox}$	constante dielétrica do óxido	$\Phi_m$	função trabalho do metal
$\epsilon_s$	constante dielétrica do semiconductor	$\Phi_B$	barreira de potencial
$V$	voltagem	$\phi_n$	função trabalho do eixo negativo
$V_G$	voltagem aplicada no <i>gate</i>	$\phi_p$	função trabalho do eixo positivo
$V_T$	voltagem limiar	$\gamma$	constante de Richardson Dushman
$V_D$	voltagem aplicada entre a fonte e dreno	$\chi$	afinidade eletrônica
$V_d$	voltagem de anodização para uma dada espessura	$k$	constante de Boltzman
$I_D$	corrente entre a fonte e dreno	$T$	temperatura
$I_{on}$	corrente elétrica no estado ligado	$\varphi$	ângulo de fase entre a corrente e a voltagem
$I_{off}$	corrente elétrica no estado desligado	$\omega$	frequência angular
		$\tau$	tempo de relaxação
$I$	corrente elétrica	$f.a$	fator de anodização
$C_G$	capacitância no <i>gate</i>	$R$	resistência elétrica
$C$	capacitância	$\rho$	resistividade elétrica
$C_s$	capacitância do semiconductor		
$C_I$	capacitância do dielétrico		
$C_{In}$	capacitância interfacial		
$C_m$	capacitância medida		

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1	ELETRÔNICA IMPRESSA .....	18
1.2	MOTIVAÇÃO .....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO GERAL.....</b>	<b>24</b>
2.1	ÓXIDO DE ZINCO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES .....	24
2.2	APLICAÇÃO DE ZNO COMO SENSOR DE RADIAÇÃO UV.....	29
2.2.1	<i>Mecanismos de resposta do ZnO à radiação UV.....</i>	<i>31</i>
2.1	ÓXIDO DE ALUMÍNIO COMO DIELETRICO DE GATE .....	32
<b>3</b>	<b>ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>35</b>
3.1	INTRODUÇÃO .....	35
3.2	TRANSISTOR DE FILME FINO.....	35
3.2.1	<i>Modo de operação de um TFT .....</i>	<i>36</i>
3.3	CAPACITOR METAL-ISOLANTE-SEMICONDUCTOR.....	40
3.3.1	<i>Modo de operação de um capacitor MIS .....</i>	<i>40</i>
3.3.2	<i>Regimes do capacitor MIS.....</i>	<i>42</i>
3.4	ÓXIDO DE ALUMÍNIO CRESCIDO POR ANODIZAÇÃO .....	47
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
4.1	INTRODUÇÃO .....	50
4.2	LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	50
4.3	PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS.....	50
4.3.1	<i>Filme de ZnO depositado por spray pirolise.....</i>	<i>50</i>
4.3.2	<i>Filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido por anodização.....</i>	<i>52</i>
4.3.3	<i>Filme de ZnO depositado por magnetron RF sputtering .....</i>	<i>53</i>
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	53
4.4.1	<i>Análise térmica (TG e DSC).....</i>	<i>53</i>
4.4.2	<i>Espectroscopia Ultravioleta no visível (UV-vis).....</i>	<i>54</i>
4.4.3	<i>Microscopia por força atômica .....</i>	<i>56</i>
4.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS .....	56
<b>5</b>	<b>MÉTODOS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>58</b>



5.1	INTRODUÇÃO .....	58
5.2	SELECIONANDO UM MÉTODO DE DOE .....	60
5.2.1	<i>Método Plackett-Burman</i> .....	62
5.2.2	<i>Método Taguchi</i> .....	64
5.3	ANALISE DAS RESPOSTAS .....	69
5.3.1	<i>Efeito médio</i> .....	69
5.3.2	<i>Regressão linear</i> .....	70
5.3.3	<i>ANOVA</i> .....	71
<b>6</b>	<b>RESULTADOS &amp; DISCUSSÕES.....</b>	<b>74</b>
6.1	ANÁLISE TÉRMICA DO PRECURSOR DE ZNO .....	74
6.2	CARACTERÍSTICAS DOS FILMES DE ZNO DEPOSITADOS POR SPRAY.....	76
6.2.1	<i>Introdução</i> .....	76
6.2.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	77
6.2.3	<i>Avaliação da rugosidade por AFM</i> .....	77
6.2.4	<i>Transparência e gap óptico</i> .....	81
6.3	TFTS DE ZNO/SiO <sub>2</sub> E ZNO/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : ESTUDO PRELIMINAR .....	83
6.3.1	<i>Introdução</i> .....	83
6.3.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	84
6.3.3	<i>Constante dielétrica do óxido de alumínio anódico</i> .....	85
6.3.4	<i>TFT de ZnO: influência da temperatura de pirolise e do dielétrico</i> .....	86
6.4	CAPACITORES MIS A BASE DE ZNO PROCESSADO POR SOLUÇÃO.....	91
6.4.1	<i>Introdução</i> .....	91
6.4.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	92
6.4.3	<i>Capacitor MIS de ZnO/SiO<sub>2</sub>: Efeito da temperatura de pirolise</i> .....	93
6.5	ESTUDOS DE TRIAGEM DO AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ANÓDICO PARA DIELÉTRICO DE GATE.....	98
6.5.1	<i>Introdução</i> .....	98
6.5.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	99
6.5.3	<i>Impacto dos ensaios de anodização nas características do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	102
6.5.4	<i>Desempenho dos TFTs de ZnO com relação aos ensaios do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	106
6.6	OTIMIZAÇÃO DA RESPOSTA DO TFT DE ZNO À RADIAÇÃO UV.....	115
6.6.1	<i>Introdução</i> .....	115
6.6.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	117
6.6.3	<i>Influência do dielétrico de gate</i> .....	121

6.6.4	<i>Efeito da radiação UV nas curvas características do TFT</i> .....	123
6.6.5	<i>Impacto da radiação UV sobre a mobilidade</i> .....	130
6.6.6	<i>Impacto da radiação UV sobre a <math>I_{on}</math>, <math>I_{off}</math> e a razão <math>I_{on}/I_{off}</math></i> .....	133
6.7	ESTUDOS DE TRIAGEM DA CAMADA DE ZNO DEPOSITADA POR SPRAY .....	135
6.7.1	<i>Introdução</i> .....	135
6.7.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	137
6.7.3	<i>Avaliação da mobilidade de saturação</i> .....	139
6.7.4	<i>Avaliação da voltagem limiar</i> .....	142
6.7.5	<i>Avaliando a razão <math>I_{on}/I_{off}</math></i> .....	144
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>148</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>151</b>
	<b>APÊNDICIE A</b> .....	<b>157</b>
	<b>APÊNDICIE B</b> .....	<b>170</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Eletrônica impressa

Certamente, a eletrônica é um campo fascinante que mudou o estilo de vida do ser humano. Nos últimos 50 anos, o desenvolvimento de dispositivos semicondutores tem gerado aplicações de sucesso na área espacial, telecomunicação, processamento de informações, medicina, agricultura, engenharia e recentemente na nanotecnologia. Esta rápida evolução tecnológica se iniciou a partir de 1947, quando os pesquisadores William Bradford Shockley, John Bardeen e Walter Houser Brattain inventaram um dispositivo semiconductor nomeado de “transistor” [1]. A importância deste dispositivo para desenvolvimento da tecnologia moderna, foi tão significativa que acabou rendendo aos pesquisadores o Prêmio Nobel de Física de 1956.

Desde então a evolução dos dispositivos eletrônicos e o desenvolvimento de novos semicondutores tem sido um fluxo constante e irreversível. Novas aplicações são realizadas todos os dias e pode-se dizer que uma nova revolução tecnológica está chegando. Como exemplo, cita-se a descoberta dos semicondutores orgânicos em torno de 1970 [2] e, posteriormente, a fabricação do primeiro transistor de filme fino orgânico em 1986 [3]. Outro forte exemplo é a fabricação de transistores de filme fino impressos, utilizando-se semicondutores de óxido metálico obtidos a partir de soluções de precursores orgânicos [4,6].

Estas descobertas tem gerado uma ampla gama de "dispositivos inteligentes", tais como janelas inteligentes, displays flexíveis, etiquetas inteligentes, embalagens inteligentes, displays integrados a têxteis, dispositivos epidérmicos, pele artificial e dispositivos de implantes [7]. Com base nas pesquisas atuais a *Organic Electronic Association* (OE-A), fez uma previsão das possíveis aplicações futuras de dispositivos impressos, que se encontram na Fig. 1.1.

Figura 1.1: Possíveis aplicações futuras de dispositivos impressos, previstos pela Organic Electronic Association (OE-A).



Fonte 1.1: Printed, Organic & Flexible Electronics: Forecasts, Players & Opportunities 2013-2023, 2017

Ao contrário da tecnologia do silício, dispositivos eletrônicos impressos são transparentes, flexíveis, leves, de baixo custo, biocompatíveis e biodegradáveis. Além disso, a indústria da tecnologia de silício precisa de uma infra-estrutura de alto custo. O que se observa atualmente é que o baixo custo e a rapidez da produção, constituem a chave para a próxima geração de eletrônicos. Para isso, é necessário não apenas o uso de métodos de impressão para a produção de dispositivos em grandes áreas, mas também a de grandes investimentos em pesquisa e desenvolvimento (P&D) de novos materiais processáveis por solução.

A eletrônica impressa vem crescendo rapidamente a cada ano. O mercado desta área atualmente é estimado em cerca de US \$ 20 bilhões e há a previsão de que ela cresça mais de US \$ 75 bilhões até 2023, de acordo com a revista *Printed, Organic & Flexible Electronics Previsions: Players and Opportunities 2013-2023* [7]. No ano passado, muitas empresas

fizeram grandes investimentos, visando estabelecer uma nova maneira de gerar rotas de negócios em eletrônica impressa. De acordo com a OE-A, houve uma tendência positiva da receita de vendas de cerca de 13% na indústria de eletrônicos orgânicos e impressos e cerca de 17% são esperados para 2018 [8].

O potencial envolvido nesta área está relacionado diretamente com a construção de uma infra-estrutura industrial eficiente, capaz de fabricar rapidamente grandes quantidades de protótipos personalizados, a baixa temperatura e em substratos flexíveis de grande área [9]. A versatilidade em relação ao uso do substrato, como plástico, papel e têxteis, permite encontrar uma variedade aplicações em situações não convencionais, como na parte externa de carros, janelas de edifícios, embalagens de alimentos, etc [9]. Além disso, o custo de produção de eletrônicos impressos, equivale a um centésimo do valor de eletrônicos a base de silício fabricados convencionalmente.

Atualmente, a maior parte da pesquisa em eletrônica impressa está concentrada na fabricação de materiais condutores solúveis e dispositivos como displays flexíveis, células fotovoltaicas, já que são amplamente aplicáveis comercialmente [9]. No entanto, a próxima área de crescimento será a de circuitos totalmente impressos. Desta forma, será necessário aumentar a capacidade de produzir transistores de filme fino (TFT) a partir de soluções, que possuam estabilidade e longo tempo de vida útil. A empresa Samsung, por exemplo, realizou grandes investimentos não só na fabricação de displays flexíveis baseados em AMOLEDs e OLEDs, mas também na fabricação de transistores de filme fino de óxidos semicondutores [10,11].

Portanto, o transistor de filme fino impresso é um dispositivo chave para aplicações práticas em eletrônicos impressos. Ele é ideal para atuar em conjunto com outros dispositivos tais como displays de sensores, eletrônica integrada, e também pode ser usado como um elemento de chaveamento, para controlar o fluxo de corrente em muitos dispositivos baseados em circuito digitais impressos.

## 1.2 Motivação

Atualmente, os transistores de filme fino (TFTs) produzidos a partir de soluções precursoras orgânicas de semicondutores de óxido metálico, representam uma mudança gradual na capacidade de fabricar e integrar circuitos eletrônicos impressos e flexíveis [12]. A versatilidade neste campo já resultou em uma série de produtos comerciais, como monitores de tela plana para aparelhos de TV e tablets, display de celulares, identificador por rádio frequência (RIFDs) e sensores [7,10,11,14].

Em particular, o óxido de zinco (ZnO), obtido pelo processo de pirolise de uma solução precursora orgânica de ZnO, tem sido amplamente utilizado como camada semicondutora ativa em transistores de filme fino e sensores de radiação ultravioleta, incluindo ainda dispositivos produzidos em substratos flexíveis [13,15]. Este interesse pode ser explicado devido as vantagens oferecidas pelo ZnO, tais como, excelentes propriedades elétricas e ópticas, estabilidade térmica, baixo custo e também a vasta gama de dopantes e precursores orgânicos de ZnO disponíveis no mercado [1,12,13]. Assim, o ZnO obtido por soluções precursoras orgânicas, vem se tornando altamente competitivo em relação a tecnologias de transistores de filme fino baseadas em semicondutores orgânicos ou silício. Muitas publicações têm focado no desenvolvimento de materiais e otimização de dispositivos, com ênfase no aumento da mobilidade dos portadores de carga e da estabilidade operacional do dispositivo, bem como na nos métodos de fabricação [1,6,12,13,15,].

O ZnO obtido a partir de precursores orgânicos é bastante interessante para uso em transistores de filme fino, devido à sua alta transparência óptica (> 90%) na região do visível, alta mobilidade eletrônica, chegando atingir valores superiores a  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , quando dopado e na forma cristalina [1718] e também pela facilidade de dopagem, a qual pode ser realizada pela adição de uma solução precursora orgânica contendo um dopante desejável. Nesse caso a mobilidade depende fortemente da escolha do dopante e da sua concentração, das condições de

deposição, do tratamento térmico, das condições da superfície do substrato e da cristalinidade em escala atômica. A conversão da solução precursora orgânica de ZnO em um filme fino de ZnO, geralmente, é realizada por pirólise a temperaturas variando de 150° a 500 °C, que pode ser aplicada após ou durante a deposição da solução precursora [1,4,12,13].

O fato de filmes de ZnO poderem ser obtidos pela pirólise de uma solução precursora, leva a vantagem do uso de técnicas de impressão de larga escala tais como, impressão a jato de tinta, impressão *offset* e pulverização por spray, para fabricação da camada ativa de dispositivos [13,15,19]. Assim, esforços nesta direção têm sido realizados para encontrar semicondutores adequados, de forma a produzir TFT impressos de alto desempenho e estáveis a longo prazo [20,21,22]. Neste contexto o ZnO tem sido um dos candidatos mais promissores.

A produção de TFTs impressos requer uma adequada seleção de materiais dentre condutores, semicondutores e dielétricos. O dielétrico deve isolar o eletrodo de *gate* do canal semicondutor, visando reduzir a corrente de fuga sem atenuar o campo elétrico ou sem se tornar uma fonte de estados e armadilhas na interface com o semicondutor [10,18]. Por outro lado, o dielétrico deve ser facilmente fabricado e de baixo custo, para fazer sentido usá-lo em conjunto a camadas ativas de ZnO obtidos por solução precursora. Por isso, *wafers* de silício não são uma boa escolha. Neste contexto, o óxido de alumínio anódico ( $Al_2O_3$ ) vem a ser um candidato promissor. A anodização é um procedimento simples e de baixo custo, que não exige etapas a vácuo, nem altas temperaturas. Este processo de deposição permite controle de espessura da ordem de nanômetros e pode ser aplicado a vários tipos diferentes de substratos de área grande, incluindo substratos flexíveis [23,24].

Portanto, o processamento de semicondutores e dielétricos a partir de materiais e métodos de fabricação de baixo custo, oferece uma série de vantagens que são bem conhecidas da área de eletrônica orgânica, com perspectiva de fácil deposição em substratos de grande área e a fabricação de dispositivos reproduzíveis e estáveis. No entanto, o controle da morfologia

dos filmes obtidos por pirolise de soluções precursoras orgânicas é ainda uma questão crítica, a qual leva ao baixo rendimento dos dispositivos [13,20,22]. Assim, para se alcançar dispositivos baseados em ZnO obtido por solução, que sejam promissores para aplicação em novas tecnologias, será necessário encontrar a combinação de processamento simples, estabilidade e reprodutibilidade.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi preparar e avaliar filmes de ZnO, obtidos pela pirólise de uma solução precursora orgânica, para atuar como camada ativa em TFTs, usando o óxido de alumínio anódico como camada dielétrica. Para este fim, um rol de experimentos fatoriais fracionados foram realizados através de técnicas estatísticas, como o método Taguchi e Plackett-Burman, para investigar os efeitos da preparação da camada dielétrica de óxido de alumínio e da camada semicondutora de ZnO. Estas técnicas são ferramentas poderosas e eficientes, que permitem direcionar objetivamente vários ensaios experimentais, reduzindo tempo e variabilidade dos resultados e ainda maximizando a performance de um dado dispositivo.



## 2 REVISÃO GERAL

### 2.1 Óxido de zinco: propriedades e aplicações

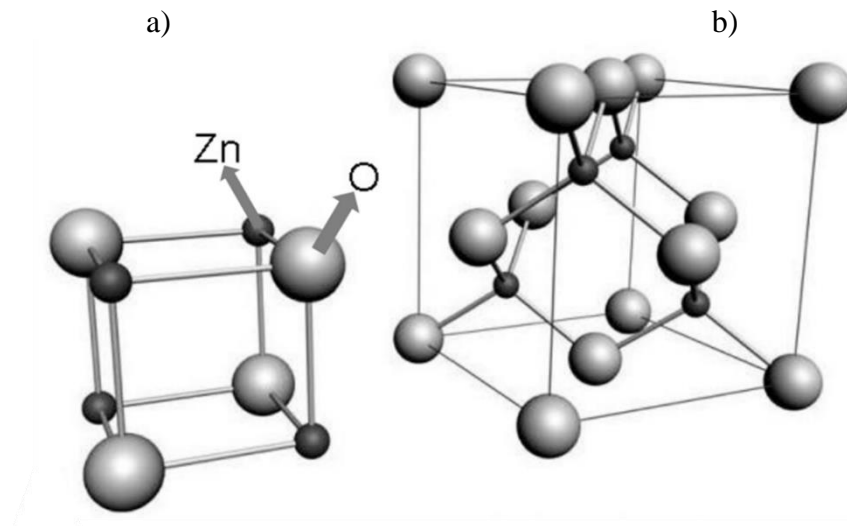
O óxido de zinco é um semicondutor tipo-n, que tem sido estudado desde 1945. Ele está entre os semicondutores mais interessantes para aplicação em transistores, por apresentar valores de mobilidade que ultrapassam as do silício amorfo hidrogenado ( $\sim 1\text{cm}^2/\text{V.s}$ ) [13]. Devido ao seu *gap* de  $\sim 3,4$  eV, ele emerge como um material promissor para aplicações tecnológicas na região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético, incluindo dispositivos como lasers UV, fotodetectores UV e células solares [21,22]. As propriedades do ZnO torna-o diretamente competitivo em relação a materiais como o carbeto de silício (SiC) e nitreto de gálio (GaN). Inclusive, o ZnO poderá substituir o GaN em dispositivos optoeletrônicos [25].

No que diz respeito a sua estrutura cristalina, o óxido de zinco possui duas fases principais: wurtzita hexagonal (Fig. 2.1) e esfarelita cúbica (Fig. 2.2) [25]. Nestas duas estruturas, os átomos de zinco e de oxigênio são os centros de um tetraedro. Na fase wurtzita o átomo de zinco é rodeado por quatro átomos de oxigênio, que se situam nos vértices do tetraedro e na fase esfarelita tem-se uma situação inversa. A coordenação desta estrutura é típica da natureza de ligação covalente  $sp^3$ . Ela também têm um caráter iônico, que tende a aumentar o *gap* acima da ligação covalente [23]. O ZnO é um semicondutor composto II-VI, ou seja seu caráter iônico reside na fronteira entre os semicondutores covalentes e iônicos. A estrutura wurtzita possui uma célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede e pertence ao grupo espacial  $C_{6v}^4$  ou  $P6_3mc$  (na notação Hermann–Mauguin), com valores dos parâmetros da rede igual a  $a=3.252$  e  $b=5.213$  [23,25].

Em condições ambientes, a fase wurtzita tem maior estabilidade térmica em relação às outras fases, por isso ela é encontrada em grande quantidade na natureza [23,25]. No caso da fase esfarelita, tem-se que ela pode ser obtida na forma estável, a partir de seu crescimento sobre substratos contendo estrutura cristalina cúbica [23]. Interessante dizer que, o óxido de

zinco na fase wurtzita é ideal para aplicações em dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho, pois esta estrutura não é centrossimétrica, originando piroeletricidade, piezeletricidade e gerando eficiência no transporte de carga [25].

Figura 2.1: Estruturas cristalinas do ZnO, sendo (a) wurtzita e (b) esfarelita.

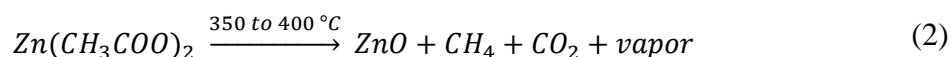
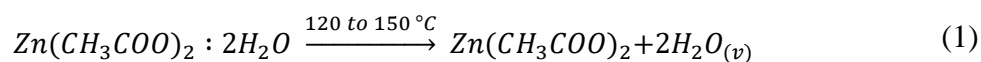


Fonte: *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (2009).

O óxido de zinco também se destaca por exibir uma excelente combinação entre sua condutividade e transparência na região visível do espectro solar, tanto na sua forma pura como na dopada. Esta característica o torna um dos principais materiais da classe de óxidos condutores transparentes (TCOs) e, portanto, ideal para aplicações em eletrônica transparente [16,17]. Particularmente, filmes de ZnO depositados por pirólise de soluções precursoras, podem apresentar resistividade de  $2 \Omega \cdot \text{cm}$  e transparência acima de 80% na região visível, quando dopado com certos metais [16,26]. Neste contexto, a produção de ZnO por processos otimizados, tem atraído a atenção da indústria de eletrônica de larga escala, no intuito de substituir o óxido de índio dopado com estanho ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), conhecido como ITO, visto que ele é um material de alto custo e que no futuro estará em falta.

A fabricação de dispositivos transparentes e flexíveis impressos requer materiais que possam ser processados por solução. Em particular, o ZnO obtido por pirólise de solução precursora orgânico tem recebido muita atenção nos últimos anos, sendo aplicado em transistores, células solares e circuitos eletrônicos [12, 13, 20,24]. A formação de filmes de ZnO por pirolise requer temperaturas entre 150 e 500°C, para promover a ruptura das ligações químicas do precursor orgânico e simultaneamente promover ligações entre o Zn e O [25,27]. A temperatura de pirólise é fundamental no desempenho dos dispositivos e, em geral, é necessárias temperaturas acima de 350°C para se obter o ZnO e cerca de 500 °C para se obter cristais estáveis de ZnO [1,12,13,27].

A deposição em larga escala de filmes de ZnO, a partir de soluções de precursores orgânicos tais como o acetato de zinco, já é bem sucedida pela técnica spray pirólise. Esta técnica permite melhor otimização na produção de dispositivos em larga escala, aumentando o custo/benefício de fabricação [13,28]. Na deposição por spray pirolise, quando as gotículas da solução precursora acetato de zinco dihidratado é pulverizada sobre um substrato pré-aquecido (de 350 a 500°C), elas rapidamente perdem suas moléculas de água, formando o acetato de zinco anidro. Num segundo momento, o acetato de zinco anidro sofre uma ruptura da sua estrutura molecular, pela ação do calor, resultando um filme de ZnO e na produção de gases e vapores [29]. O processo de pirólise pode ser representado pelas reações químicas abaixo.



A deposição por spray pirólise tem se tornado um método atraente para fabricação da camada ativa de dispositivos, por oferecer vantagens como simplicidade, baixo custo do sistema, reprodutividade e facilidade para adaptação em produção de larga escala. Além disso,

o filme de ZnO obtido por spray pirolise pode ser facilmente dopado, pela adição de 0.1-1.0 % de outras soluções precursoras orgânicas de metais à solução precursora de ZnO. Malle Krunk e Enn Mellikov publicaram um dos primeiros trabalhos relacionados com a deposição de filmes de ZnO por spray pirólise [30]. Os autores mencionam ainda que o potencial deste método deveria ser amplamente explorado para produção de células solares flexíveis, evidentemente buscando a redução da temperatura de pirólise. Desde então, diversas publicações sobre dispositivos e caracterização de filmes de óxido de zinco produzidos por spray pirólise foram reportados na literatura, abordando estudos sobre efeitos da temperatura de pirólise, tipo de substrato, concentração molar, propriedades ópticas, etc [1,4,10,12,13,19,20,22,37,38].

Se faz importante mencionar os trabalhos de Thomas Anthopoulos e George Adamopoulos, que reportaram estudos relacionados as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e elétricas de filmes de ZnO produzidos por spray pirólise, assim como de sua aplicação em transistores e circuitos inversores [4,12,13,21,31,32,33]. Anthopoulos reportou que a adição de acetila cetona de berílio, em diferentes proporções, à solução de acetato de zinco vem a ser uma forma muito interessante de controlar a mobilidade de cargas e a voltagem limiar de chaveamento do transistor [21]. Ressalta-se que poucos trabalhos foram reportados na literatura sobre transistores de ZnO produzidos por spray pirólise, usando dielétricos que não fossem o SiO<sub>2</sub>. Na tabela 2.1, mostram-se alguns parâmetros de transistores de ZnO reportados na literatura, como temperatura de pirólise, tipo de dopagem, tipo de substrato (dielétrico de *gate*), razão de corrente  $I_{on}/I_{off}$  e mobilidade no regime de saturação.

A maioria dos transistores de ZnO, reportado na literatura foram produzidos usando-se substratos de dióxido de silício, um dielétrico convencional com propriedades bem estabelecidas que tem estabilidade química as temperaturas de deposição por spray pirolise (400 a 600°C). Por isso, ele tem sido bastante utilizado como dielétrico de *gate* em transistores de ZnO por spray pirólise. Os valores da relação de corrente  $I_{on}/I_{off}$  e da mobilidade variam em

função da temperatura de pirólise, do dielétrico de *gate* e dopagem. A necessidade de altas temperaturas torna o uso de substrato flexível limitado, para se obter óxido de zinco por spray pirólise. Por isso, o desenvolvimento de métodos para se obter ZnO a baixas temperaturas tem sido um tema importante [30,32].

Tabela 2.1: Parâmetros de alguns dos TFTs de ZnO produzidos por spray pirólise que foram reportados na literatura.

Ref.	Temp.	Dopagem	Dielétrico/técnica	$I_{on}/I_{off}$	Mobilidade
	°C	%	-	-	cm <sup>2</sup> /V.s
[21]	400	0.1-0.5 Be	SiO <sub>2</sub> (400 nm) Termal	10 <sup>6</sup>	0.5 - 4
[34]	200-500	-	SiO <sub>2</sub> (230 nm) Termal	10 <sup>7</sup>	0.02 - 12
[35]	400	-	SiO <sub>2</sub> (200 nm) Termal	10 <sup>5</sup>	0.6
[13]	400	-	SiO <sub>2</sub> (400 nm) Termal	10 <sup>8</sup>	22
[33]	200-500	-	SiO <sub>2</sub> (400 nm) Termal	10 <sup>2</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>-3</sup> - 25
[12]	400	0.2 Li	SiO <sub>2</sub> (400 nm) Termal	10 <sup>6</sup>	54
[04]	400-450	0.1 Li	ZrO <sub>2</sub> (100 nm) Pirólise a 400°C	10 <sup>5</sup> -10 <sup>6</sup>	32 - 85
[33]	400	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pirólise a 400°C	10 <sup>5</sup>	34

Interessante mencionar que nas publicações [04] e [33], referidas na tabela 2, relata-se o uso de filmes finos de óxido de alumínio, óxido de zircônio e óxido ítrio para atuar como dielétrico de *gate*. Eles foram obtidos a partir da deposição por spray pirólise de soluções precursoras orgânicas destes metais. Isto leva a supor que, em breve todas as partes dos dispositivos eletrônicos poderão ser produzidos por spray, ou ainda, pelo acoplamento com outras técnicas de produção em massa como impressão *offset* ou *roll-to-roll*. Neste caso, um dos pontos críticos será a redução da temperatura de pirólise.

## 2.2 Aplicação de ZnO como sensor de radiação UV

O desenvolvimento de tecnologias promissora para o monitoramento da saúde humana, em relação ao excesso de exposição à radiação ultravioleta (UV), tem sido um tema bastante pesquisado nos últimos anos [36,37]. Segundo o Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes Da Silva - INCA, o câncer de pele não melanoma corresponde a 30% dos tumores malignos registrados no Brasil [38]. Portanto, monitorar a exposição à radiação UV é, acima de tudo, uma questão de saúde pública.

Os comprimentos da radiação UV são classificados como UVA, UVB e UVC. A radiação UVC é absorvida pela camada de ozônio e não atinge a Terra. No entanto, a radiação UVA (320 a 400 nm) e UVB (290 a 320 nm) atravessam a atmosfera e representam 95% da radiação UV incidente na superfície da Terra. O excesso de exposição às radiações UVA e UVB podem favorecer ao envelhecimento precoce da pele, dano ocular (incluindo cataratas) e câncer de pele e também podem suprir o sistema imunológico, reduzindo sua capacidade de combater essas e outras doenças [36,37,38].

A radiação UV pertence ao espectro eletromagnético da luz solar. Possui comprimentos de ondas menores do que a da luz visível e maior que os raios-X (de 280 a 400 nm), energias de 3 eV a 4 eV e intensidades de até  $4 \text{ mWcm}^{-2}$  [37]. As propriedades da radiação UV podem promover efeitos benéficos e prejudiciais à saúde humana. Por exemplo, a exposição à radiação UV pode estimular a produção da vitamina D na epiderme, mas a exposição excessiva tem sido fortemente associado como causa para o câncer de pele. O excesso de radiação UV pode causar reações químicas e biológicas em moléculas orgânicas, provocando mutações genéticas que danificam a reprodução celular [37,37].

O ZnO é conhecido como um material que absorve a radiação UV. Por essa razão, ele é largamente usado na indústria de cosméticos para fabricação de creme de pele filtro solar, auxiliando a evitar danos na pele causados pelo excesso de exposição à radiação UV. Neste

contexto, diversas publicações tem reportado o uso do ZnO em aplicações no campo médico e em dispositivos como fotodiodos, fotodetectores UV, diodos emissores de luz, dosímetros UV e fototransistores [36,37,38,39]. Materiais baseados em semicondutores de óxido metálico fotossensível, tais como TiO<sub>2</sub> e ZnO, são candidatos promissores para aplicações em sensores de radiação UV [37,39]. Pois, além de promoverem aumento na sensibilidade dos dispositivos, também requerem menos custos de fabricação.

Sensores de radiação UV baseados em silício (Si) já são bem estabelecidos e operam em torno de 3.1 eV. Porém, o silício possui uma limitação para a detecção de radiação UV, por causa da sua banda de energia de 1.1 eV [36]. Assim, filtros ópticos de fósforos são necessários para parar fótons de baixa energia, causando redução na eficiência do sensor e alto custo de fabricação. Materiais baseados em ZnO são promissores candidatos para a detecção da radiação UV, porque o ZnO tem um intervalo de bandas de 3,37 eV, que corresponde à emissão na região UV e grande energia de ligação de éxcitons livres (60 meV comparado a 21-25 meV para GaN), que permite uma emissão excitônica eficiente a temperatura ambiente [37,40].

Sensores de radiação UV baseados em ZnO tem sido largamente produzido na arquitetura de diodo, uma vez que esta estrutura é fabricada sem etapas complexas, ao contrário das arquiteturas de transistores. No entanto, o uso de um transistor como sensor de radiação UV oferece um maior conjunto de informações do que um diodo e isto contribui para aumentar o desempenho do sensor de radiação UV [37]. TFTs de ZnO tem se mostrado competitivos para futuras aplicações na eletrônicas e optoeletrônicas. Na eletrônica, por exemplo, poderá substituir fotodetectores a base TFT de silício amorfo convencional. Na área de sensores os TFTs de ZnO são bastante vantajosos pois suas propriedades elétricas podem ser facilmente alteradas quando exposto a um gás, solução química ou radiação UV, o que modifica significativamente as curvas de saída e transferência dos TFTs, alterando os parâmetros característicos do TFT tais como mobilidade, voltagem limiar e razão ON/OFF [36,37, 41].

### 2.2.1 Mecanismos de resposta do ZnO à radiação UV

Em geral quando uma radiação com energia superior à energia do *gap* é absorvida por ele, um par buraco/elétron é gerado e leva ao aumento da condutividade elétrica do semicondutor [39]. Os TFTs de ZnO mostram condutividade do tipo-n, devido às vacâncias de oxigênio e aos intersticiais de zinco. Logo, o controle da densidade de defeito é a chave para o desempenho de TFTs de ZnO e pode ser usado também na fabricação de sensor UV [37,41].

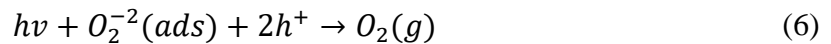
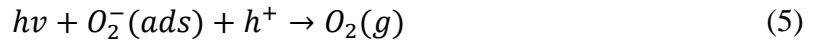
No mecanismo de detecção de radiação UV por filmes de ZnO, os defeitos intrínsecos do ZnO, que são vacâncias de oxigênio e/ou intersticiais de zinco, desempenham um papel vital. No entanto, os semicondutores de óxido metálico, como o óxido de titânio e o óxido de zinco, apresentam um processo de decaimento da condução, que é controlado por efeitos de superfície, como adsorção e dessorção de gás e umidade [42]. A condutividade da camada ativa de ZnO é bastante sensível à exposição à radiação UV e está relacionada com a fotossensibilidade do ZnO regulada pela adsorção química de oxigênio [37,38,41]. Na ausência de radiação UV, as moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície de filmes de ZnO extraíndo os seus elétrons livres, resultando em íons de oxigênio carregados negativamente que formam uma camada de depleção de elétrons, diminuindo a condutividade do filme de ZnO [37,38,39]. Estes processos são representados pelas equações abaixo.



Quando o ZnO é exposto à radiação UV pares de elétron/buraco serão gerados, porque a energia de fótons UV é superior ao *gap* do ZnO. Os buracos irão se combinar com íons de oxigênio adsorvidos para produzir moléculas de oxigênio, que serão desassociados da superfície. Sob a condição de polarização, os elétrons livres serão coletados nos eletrodos,



ocorrendo assim o aumento da condutividade elétrica e a diminuição da largura da camada de depleção. Este processo é apresentado nas equações abaixo.



Na ausência ou diminuição da intensidade da radiação UV, o oxigênio é reabsorvido na superfície do ZnO até o equilíbrio ser restaurado. Esta reabsorção é um processo lento e aumenta significativamente a constante de tempo de relaxamento dos dispositivos [37,42].

## 2.1 Óxido de alumínio como dielétrico de *gate*

Dielétricos orgânico geralmente são apropriados para eletrônica impressa, visto que podem ser processados por solução. No entanto, em geral, eles possuem valores relativamente baixos de constante dielétrica (de 2 a 5) resultando em baixa capacitância no *gate*, além do uso de solventes tóxicos [3,6,43]. Este fato associado à dificuldade de se preparar filmes muito finos, tem como consequência a exigência de alta voltagem para a operação do transistor (40 a 100V), o que os tornam inadequados para muitas aplicações práticas [32,33]. Ressalta-se ainda que é comum existir correntes de fuga nos dielétricos orgânicos associadas as microfissuras do filme, produzidas durante a secagem ou aquecimento do mesmo [32].

Filmes finos (10 a 50 nm), exibindo baixa corrente de fuga e alta constante dielétrica, podem ser conseguidos com alguns óxidos inorgânicos depositados por técnicas, tais como: *sputtering magnetron* [44], sol-gel; deposição por vapor químico (CVD); deposição por vapor químico de camada atômica (ALCVD) [45,46]; oxidação por fase gasosa (GPO); oxidação por deposição física a vapor (PVD) [47]; oxidação a plasma [48,49]; processo de anodização; entre outros. O dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) é comumente usado como camada dielétrica na produção de

circuitos integrados. Ele é crescido termicamente *in situ* sobre silício (Si) altamente dopado e cristalino (>99.99%) e exibe constante dielétrica de  $\epsilon=3,9$ . O  $\text{SiO}_2$  também é tradicionalmente usado como dielétrico padrão nos estudos de novos semicondutores orgânicos. Outros óxidos inorgânicos tais como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  têm sido estudados e avaliados como dielétricos para transistores, pois possuem constantes dielétricas maiores do que a do  $\text{SiO}_2$  e também porque são produzidos a menores custos [32,33,50,51,52].

Dentre os óxidos citados, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem se mostrado muito promissor para o uso como dielétrico de *gate* em transistores. Tal interesse advém de suas vantajosas propriedades, tais como: alta constante dielétrica (de 7,5 a 15) [53,54]; baixa corrente de fuga (ordem de  $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>) [55,56]; alta estabilidade térmica (estável até  $\sim 1000^\circ\text{C}$ ); elevado *bandgap* (cerca de 9 eV) [53]. Além disso, pode ser produzido por anodização, um processo que permite preparar filmes homogêneos com controle nanométrico de espessuras [52]. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem sido estudado em várias aplicações no campo da eletrônica impressa, como por exemplo, em capacitores flexíveis [53], dielétrico de *gate* de transistores orgânicos [57], dispositivos de memória [58], diodos [59,60], matrizes para fabricação de nanofibras poliméricas, nanotubos de carbono [61,62] e displays de cristal líquido [63,64]. Além disso, a síntese controlada da estrutura de células nanoporosas no  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tem sido de grande interesse tecnológico por permitir aplicações em sensores, nanocapacitores, fabricação de nanofios e nanopartículas, memórias, membranas e dispositivos ópticos [65,66,67].

Diversos grupos de pesquisa têm investido em estudos sobre o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , visando aplicações como camadas dielétrico de *gate* em transistores de filme fino. Como exemplo, cita-se os seguintes estudos: Liang *et al*, caracterizaram filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anódico e sua aplicação em TFTs de silício amorfo [68]; Ha, *et al*, estudaram as propriedades elétricas de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos em diferentes temperaturas de deposição por *sputtering magnetron* via radiofrequência, sobre substratos de Si-p [69]; Lee *et al* relataram a fabricação de um TFTs baseado em

pentaceno como semicondutor e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como dielétrico de *gate* por *sputtering magnetron* via radiofrequência. O TFT foi fabricado sobre ITO a temperatura ambiente exibindo uma mobilidade relativamente alta de  $0,14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [70]; L.A. Majewski, *et al*, apresentaram trabalhos mostrando a viabilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anodizado sobre substratos flexíveis, para fabricar transistores orgânicos a base de P3HT, politriarilaminas (PTAA) e pentaceno [49]; S. Richer, *et al*, investigou a compatibilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anodizados e polímeros dielétricos com diversos substratos poliméricos, afim de fabricar transistores baseados em polímeros e moléculas [71].

Em geral, os estudos realizados estão no campo de modificação superficial e/ou estrutural do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [72] por diferentes técnicas e condições de deposição, buscando alta constante dielétrica, baixa corrente de fuga e estabilidade térmica. No entanto, seu uso como dielétrico de *gate* em transistores de óxido de zinco, produzidos por spray pirolise, ainda não tem sido explorado, constituindo um interessante tema a ser estudado.

## 3 ASPECTOS TEÓRICOS

### 3.1 Introdução

Nesta seção apresenta-se os fundamentos básicos envolvidos na operação de funcionamento do transistor e do capacitor metal-dielétrico-semicondutor (MIS). Também se apresenta as propriedades básicas dos materiais envolvido neste estudo, incluindo a estrutura da banda de energia e mecanismos de transporte de carga.

### 3.2 Transistor de filme fino

O transistor de filme fino (no inglês *thin film transistor* - TFT) foi proposto em 1930, no entanto, foi fabricado apenas em 1962 pela Weimer no laboratório RCA [1,73]. Ele usou um eletrodo de *gate* de ouro, sulfato de cadmio microcristalino (CdS) tipo n como semicondutor, monóxido de silício como camada dielétrica e completado com uso de uma máscara de sombra de alta precisão para depositar contatos de fonte e dreno de ouro (S / D) [1,73].

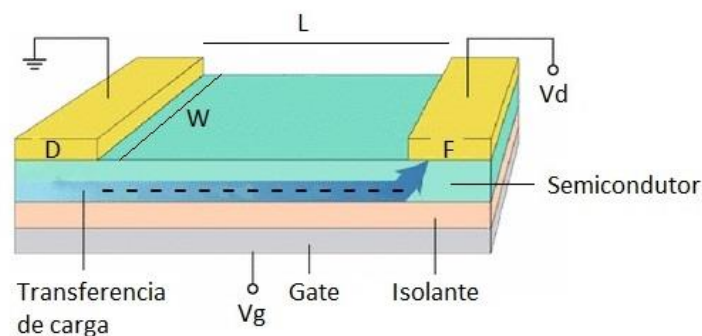
O sucesso da Weimer, no que diz respeito à fabricação de TFT, conduziu outros pesquisadores a realizar estudos envolvendo outros materiais na camada ativa. Em 1964, Klasens e Koelmans fabricaram o primeiro TFT com um semicondutor de óxido metálico, usando dielétrico de óxido de alumínio anodizado ( $Al_2O_3$ ), óxido de estanho ( $SnO_2$ ) evaporado como semicondutor e eletrodos de alumínio (Al) para contatos de fonte e dreno por fotolitografia [1,73].

Nas seções abaixo será dado uma visão geral do funcionamento de um capacitor MIS que é estrutura básica do transistor assim como o funcionamento básico de um transistor de filme fino. Também será abordado como se extrai informações das curvas características do transistor, tais como mobilidade, voltagem limiar e estado ligado ( $I_{on}$ ), estado desligado ( $I_{off}$ ) e a razão  $I_{on}/I_{off}$ .

### 3.2.1 Modo de operação de um TFT

Três estruturas principais são disponíveis para construção de um transistor de filme fino: *bottom contact*, *top contact* e *top gate*. Neste trabalho utilizaremos a estrutura *top contact* que está ilustrada na Fig. 3.1. A estrutura é composta por uma camada condutora chamada de *gate*, uma camada dielétrica também conhecida como dielétrico de *gate* e eletrodos de fonte (F) e dreno (D) [74]. O contato entre os eletrodos e a camada semicondutora do transistor deve ser ôhmico.

Figura 3.1: Arquitetura de um transistor de filme fino tipo *top contact*.



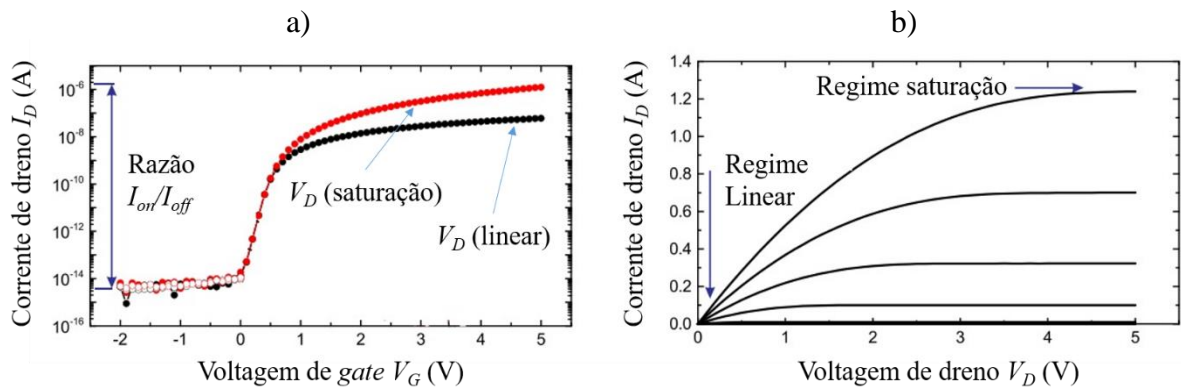
Fonte: Adaptado de ESLAMIAN, M. (2017). *Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices*. *Nano-Micro Lett.*, 9:3, 1-23.

Quando se tem um semicondutor tipo-n, ao se polarizar o *gate* do transistor com uma voltagem de *gate*  $V_G$ , positiva, cria-se uma região de portadores livres na interface dielétrico/semicondutor e uma corrente passa a fluir no canal entre o dreno e a fonte, quando nestes é aplicado uma diferença de potencial  $V_D$ . A carga disponível no canal do transistor (com dimensões  $L \times W$ ) é induzida pela capacitância do *gate* ( $Q = CV_G = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}$ ). Assim, a corrente entre dreno e fonte será maior e a tensão de operação será menor ( $V_G$ ), para dielétricos finos com alta constante dielétrica [73].

A corrente produzida entre o dreno e fonte ( $I_D$ ), devida à polarização dos eletrodos ( $V_D$ ), é dada por  $I_D = \frac{V_D}{R_{canal}} = \sigma \frac{W}{L} V_D$ , sendo a condutividade elétrica,  $\sigma = e\mu N_A$ , onde  $N_A$  é o número de portadores disponíveis para condução, ( $\mu$ ) a mobilidade,  $R_{canal}$  a resistência do canal e  $W/L$  a razão entre a largura e comprimento do canal [3,11]. No caso dos transistores orgânicos, que possui baixa mobilidade e baixa densidade de portadores, busca-se uma alta relação  $W/L$  para os canais associado ao uso de dielétricos finos (<20 nm) de alta constante dielétrica (>10), a fim de se aumentar a corrente e reduzir a voltagem de operação [3,11]. Com relação aos transistores de ZnO observa-se que um incremento na relação  $W/L$  aumenta consideravelmente a mobilidade dos portadores, independente da espessura do dielétrico, como reportado por Anthopoulos [13].

O perfil de característico de um transistor pode ser avaliado a partir de suas curvas de transferência e saída, as quais são ilustradas nas figuras 3.2 a e b, respectivamente.

Figura 3.2: Curvas características de um TFT, sendo (a) curva de transferência e (b) curva de saída.



Fonte: Adaptado de PETTI, L. (2016). Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. *Applied Physics Reviews*, 3, 021303.

Para a obtenção da curva de saída de um transistor varia-se  $V_D$  para diferentes valores constantes de voltagem no *gate* ( $V_G$ ). Já a curva de transferência é obtida variando-se continuamente  $V_G$  para diferentes valores constantes de  $V_D$ . Em ambas as situações,  $I_D$  é mensurada. O comportamento da corrente elétrica no dreno  $I_D$  pode ser descrito pela equação

(7). Onde  $C_I$  é a capacitância do dielétrico por unidade de área e  $V_T$  é a voltagem limiar de chaveamento (*threshold voltage*), definida como a voltagem do *gate* para a qual se inicia no canal a condução elétrica entre os eletrodos de dreno para a fonte.

$$I_D = \frac{WC_I}{L} \mu \left[ (V_G - V_T)V_D - \frac{1}{2}V_D^2 \right] \quad (7)$$

Usualmente a mobilidade é calculada para o regime de saturação, onde se tem que  $V_D = (V_G - V_T)$ . Nesse caso, a equação é reduzida à:

$$I_D = \frac{WC_I}{L} \mu \frac{(V_G - V_T)^2}{2} \quad (8)$$

e a inclinação da região linear em um gráfico de  $(I_D)^{1/2}$  em função de  $V_G$  é numericamente igual a  $\left(\frac{WC_I\mu}{2L}\right)^{1/2}$ , de onde pode-se calcular a mobilidade  $\mu$ . Além de  $\mu$  e  $V_T$ , há outros parâmetros importantes para a caracterização de um transistor, tais como a razão de corrente entre os estados ligado e desligado ( $I_{on}/I_{off}$ ) e a variação da voltagem na região sub limiar (*S - subthreshold swing*). A razão de corrente  $I_{on}/I_{off}$  é definida como a razão de  $I_D$  do estado ligado ( $I_{on}$ ) pelo estado desligado ( $I_{off}$ ), enquanto o fator  $S$  é a medida de rapidez com que o dispositivo se altera de um estado para o outro expresso em volt/década.

A mobilidade da camada semicondutora do transistor afeta diretamente a corrente máxima  $I_D$ , assim como a velocidade de chaveamento do transistor. Há algumas metodologias para se determinar a mobilidade do TFT em tempo real, que se baseiam na definição de condutância e transcondutividade definida, respectivamente, como:

$$g_D = \frac{1}{R} \quad (9)$$

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \quad (10)$$

A mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ ) é considerada a estimativa mais correta do valor real da mobilidade do transistor, pois inclui o efeito da  $V_G$ . Ela é determinada pela condutância ( $g_D$ ) para baixos valores de  $V_D$  e requer a determinação prévia de  $V_T$ , sendo dada por:

$$\mu_{eff} = \frac{Lg_D}{WC_i(V_G - V_T)} \quad (12)$$

Um dos métodos mais usados para calcular a mobilidade do TFT é obtido na quando o TFT funciona por regime linear. Por isso ela é chamada de mobilidade linear e é dada pela derivada da transcondutância, para  $V_D$  próximo de zero, sendo igual a:

$$\mu_{lin} = \frac{Lg_m}{WC_iV_D} \quad (13)$$

A mobilidade de saturação ( $\mu_{sat}$ ), dada pela equação 14, também é bastante usada em TFT e descreve uma situação em que o comprimento efetivo é menor do que  $L$ . Da mesma forma que  $\mu_{lin}$  a  $\mu_{sat}$  é obtido pela derivação de  $g_m$ , porém quando o TFT opera alta  $V_D$ .

$$\mu_{sat} = \left( \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \cdot \frac{2L}{WC_i} \quad (14)$$



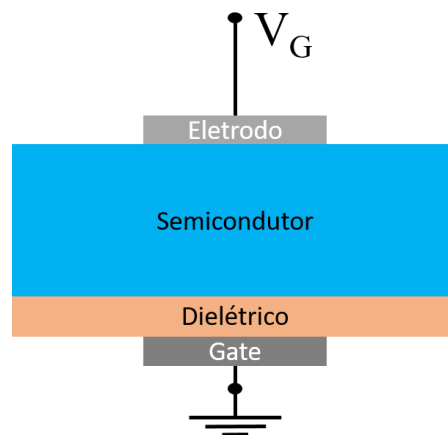
### 3.3 Capacitor metal-isolante-semicondutor

Capacitor metal-isolante-semicondutor (MIS) é um importante dispositivo usado em microeletrônica e é a base fundamental do transistor [75]. Uma das relevâncias no uso desse dispositivo é investigar as propriedades elétricas do dielétrico, do semicondutor e da interface dielétrico/semicondutor. Sua estrutura possibilita a obtenção de parâmetros de interesse, tais como: espessuras do semicondutor ou do dielétrico, densidade de dopagem do semicondutor, mobilidade e condutividade do semicondutor, efeitos de estados interfaciais, entre outras. Além disso, capacitores MIS também podem ser empregos sensores de gás [75].

#### 3.3.1 Modo de operação de um capacitor MIS

A estrutura de um capacitor MIS é formada por um arranjo planar de três camadas, como mostrado na figura 3.3. Sobre um substrato são depositados uma camada condutora, denominado de *gate* (M), uma dielétrica (I) e uma semicondutora (S). É necessário também um contato ôhmico sobre o semicondutor [75].

Figura 3.3: Estrutura de um capacitor MIS.

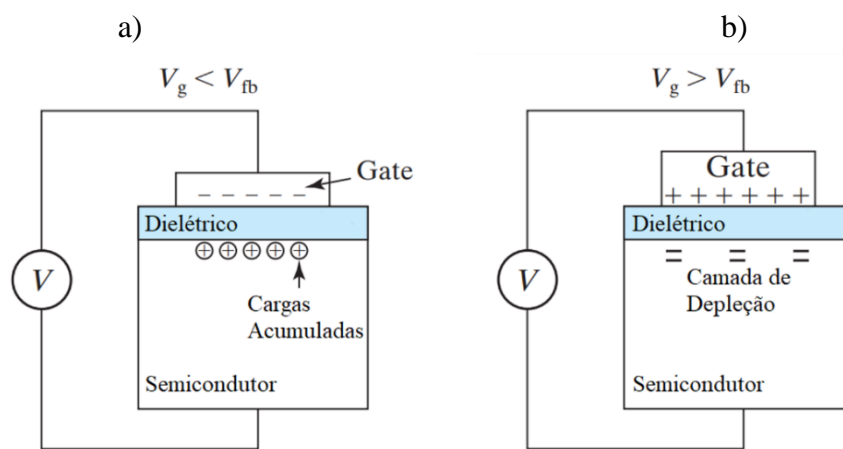


Fonte: Elaborado pelo autor.

A voltagem aplicada no *gate* ( $V_G$ ) do capacitor MIS induz cargas no semicondutor na

mesma quantidade mas com sinal oposto às cargas geradas no *gate*. Quando uma voltagem é aplicada no *gate* do capacitor MIS, basicamente, duas situações diferentes de equilíbrio podem ocorrer na interface dielétrico/semicondutor, denominadas acumulação e depleção [75,76]. Estes regimes dependem do sinal da voltagem aplicada e estão ilustrados nas figuras 3.5a e 3.5b.

Figura 3.4: (a) Este capacitor MIS está polarizado no regime de acumulação de cargas na superfície. Carga  $\oplus$  representam buracos e  $-$  representam cargas negativas. (b) Este capacitor MOS está no regime de depleção. As cargas negativas – representam a camada de depleção.



Fonte: Hu, C. MOS Capacitor. Disponível em: [https://people.eecs.berkeley.edu/~hu/Chenming-Hu\\_ch5.pdf](https://people.eecs.berkeley.edu/~hu/Chenming-Hu_ch5.pdf). Acessado em 20 jan 2018.

Para um semicondutor tipo-p, se uma voltagem negativa é aplicada no *gate*, as cargas positivas (buracos) acumulam-se na interface dielétrico/semicondutor e se diz que o capacitor está no regime de **acumulação** (figura 3.4 a). Se a voltagem é positiva, os buracos são repelidos da interface dielétrico/semicondutor. Entretanto não há um acúmulo de elétrons junto ao dielétrico porque o equilíbrio eletrostático não é dado por portadores móveis, mas sim por portadores ionizados presos à estrutura do material. Estes portadores estão distribuídos no volume do semicondutor, numa região denominada de camada de depleção, definindo assim o regime de **depleção** (figura 3.4 b). A largura da camada de depleção ( $w$ ) muda com a voltagem, de forma a fornecer íons e assegurar a neutralidade das cargas.

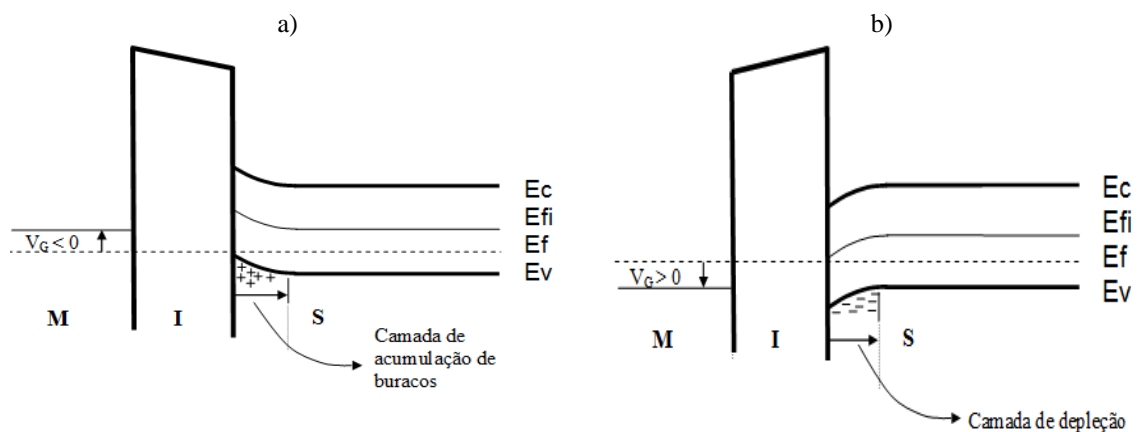
Outra situação é quando  $V_G$  é zero. Neste caso, para um capacitor MIS ideal, não haverá inflexão das bandas de energia e o sistema ficará em equilíbrio devido ao nivelamento dos

níveis de Fermi em ambos os materiais. Tal situação é chamada de *flat-band*. No entanto, na prática, a estrutura de bandas no capacitor MIS real pode ser afetada pela diferença na função trabalho do eletrodos ou pela presença de cargas fixas<sup>1</sup>, localizadas no dielétrico ou na interface dielétrico/semicondutor. Desta forma, a voltagem de *flat-band* pode ser alterada para haver o realinhamento dos níveis de Fermi ou compensar as cargas fixas [73,74].

### 3.3.2 Regimes do capacitor MIS

Nas medidas de capacitância em função da voltagem ( $C \times V$ ), o nível de Fermi ( $E_f$ ) no semicondutor oscila, com a frequência  $\omega$ , entre a banda de condução ( $E_c$ ) e de valência ( $E_v$ ). Este processo captura e libera cargas que estão dentro do intervalo de oscilação e a posição do nível de Fermi, em relação às bandas de condução e valência, muda com a polarização DC (figuras 3.5a e b). Isto é importante, por exemplo, para o estudo de efeitos na interface, pois variando a polarização DC varia-se o nível de energia na interface.

Figura 3.5: Diagrama de bandas de um capacitor MIS e do posicionamento do nível de Fermi ( $E_f$ ), nos regimes de (a) acumulação e (b) depleção.

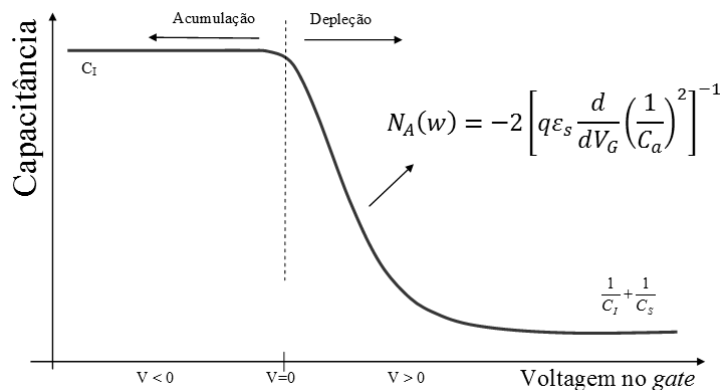


Fonte: Sabino, F.P. (2012). Estudo Da Fotocapacitância Em Dispositivos Mis Orgânicos.

<sup>1</sup> As cargas fixas em um material são aquelas que possuem energias maiores do que a energia de bandgap.

No regime de acumulação a capacitância associada ao semiconductor ( $C_S$ ) é muito alta, quando comparada com a capacitância associada ao dielétrico ( $C_S \gg C_i$ ). Isto porque as cargas no semiconductor estão distribuídas ao longo da interface semiconductor/dielétrico e, portanto, o que se observa é a capacitância do dielétrico  $C_i$ . Quando a voltagem é alterada e se inicia o regime de depleção, a capacitância total do sistema diminui a partir da capacitância do dielétrico, até que na depleção total se tenha apenas a soma em série da capacitância do semiconductor com a do dielétrico [75,76]. A figura 3.6 apresenta uma curva ( $C \times V$ ) ilustrativa desse processo, ou seja, a capacitância medida ( $C_m$ ).

Figura 3.6: Esboço da curva típica de capacitância versus voltagem no gate, mostrando o regime de acumulação e depleção. Num dispositivo ideal a transição entre a acumulação e depleção (flatband) deve ocorrer em zero volts. A equação no insert representa a densidade de portadores de semiconductor.



Fonte: Sabino, F.P. (2012). Estudo Da Fotocapacitância Em Dispositivos Mis Orgânicos.

A partir das medidas da capacitância e perda dielétrica em função da polarização do gate pode-se obter a densidade de portadores e dados sobre estados interfaciais. A densidade de portadores pode ser obtida diretamente da curva de  $C \times V$  através da equação [75]:

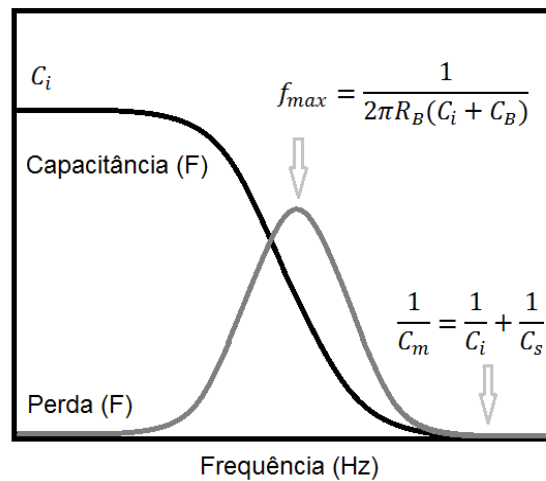
$$N_A(w) = -2 \left[ q \epsilon_s \frac{d}{dV_G} \left( \frac{1}{C_m} \right)^2 \right]^{-1} \quad (15)$$

Assim, o perfil da densidade de portadores  $N_A(w)$ , no regime de depleção com espessura

$w$ , pode ser calculado pela inclinação do gráfico de  $(1/C_m)^2$  versus  $V_G$  [77].

Quando se tem o acoplamento de dois materiais com constantes dielétricas e condutividades distintas, observa-se uma relaxação nas curvas de capacitância e de perda dielétrica em função da frequência, denominado dispersão de *Maxwell-Wagner* [75], como ilustrado na figura 3.7.

Figura 3.7: Esboço de um gráfico da capacitância ( $C'$ ) e perda ( $C''$ ) versus frequência, obtido do circuito equivalente mostrado na figura 13, para o capacitor MIS.



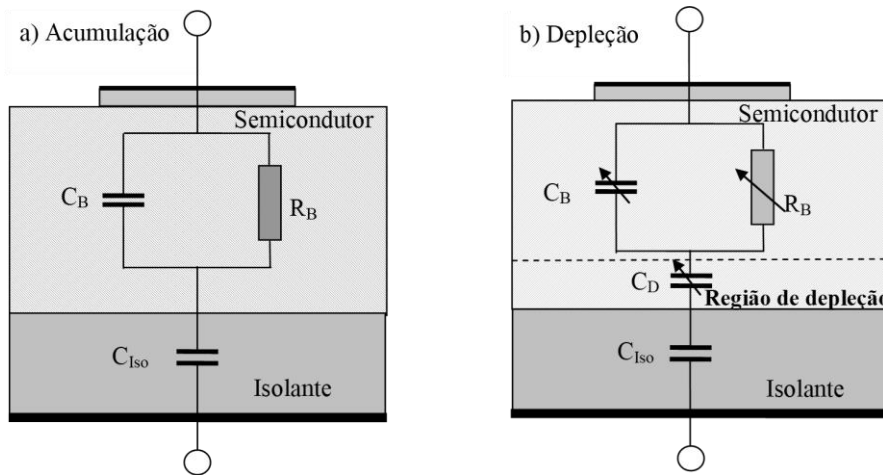
Fonte: Elaborado pelo autor.

Em baixas frequências os portadores de carga são aptos a responder à variação da voltagem e fluem para dentro e para fora da superfície do semicondutor, em fase com a variação AC na voltagem do *gate*. Os portadores de carga podem seguir a variação do campo elétrico apenas quando, o período da voltagem AC é muito menor que o tempo de relaxação dielétrica  $\tau_s$  do semicondutor [77]. Para frequências em que  $1/\omega \gg \tau_s$ , os portadores de carga são incapazes de seguir a variação AC do campo elétrico, produzindo uma perda de energia. Este processo em termos de um circuito equivalente pode ser descrito através de uma constante de tempo  $RC$ , com a perda ocorrendo na resistência relativa ao volume do semicondutor  $R_B$ . Assim, o pico na curva de perda dielétrica devido à relaxação *Maxwell-Wagner* permite calcular a resistividade do semicondutor, onde a perda máxima é dada por uma “frequência máxima”  $f_{max}$  a qual pode

ser dada por  $1/2\pi R_B C$ , onde  $C = C_B + C_i$  ( $C_B$  é a capacitância de volume do semicondutor) [77].

As respostas do capacitor MIS em acumulação e em função da frequência podem ser modeladas em termos de circuitos equivalentes como mostrado nas figuras 3.8a e 3.8b. Neste modelo considera-se a aproximação de que o dielétrico é ideal e pode ser representado apenas por uma capacitância  $C_I$ , enquanto que para o semicondutor deve-se considerar sua perda de energia representando-a por uma resistência  $R_B$  e pela capacitância do volume  $C_B$ , sendo que a perda dielétrica ocorre no resistor [78].

Figura 3.8: Circuito equivalente de um capacitor MIS em (a) acumulação, e (b) em depleção.



Fonte: Sabino, F.P. (2012). *Estudo Da Fotocapacitância Em Dispositivos Mis Orgânicos*.

Para representar o capacitor MIS no regime de depleção deve ser levada em conta a camada de depleção, da qual os portadores majoritários foram repelidos. Assume-se que não há perda na camada de depleção e assim o capacitor pode ser representado pelo circuito mostrado na figura 3.8a e 3.8b. Neste caso a perda só ocorre no volume do semicondutor, que está fora da região de depleção.

As curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência são ferramentas muito apropriadas para se estudar as propriedades do semicondutor. Através da curva de capacitância ( $C'$ ) em função da frequência (figura 3.7) obtém-se: i) em baixas frequências a

capacitância do dielétrico  $C_I$ , e ii) em altas frequências a capacitância do semicondutor  $C_S$ , extraída da equação  $\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_S}$  [77]. A partir da curva de perda ( $C''$ ) *versus* a frequência (figura 3.7), pode-se determinar o tempo de relaxação dado por:

$$\tau_s = R_B(C_I + C_B) \quad (16)$$

Para frequências onde  $\omega\tau_s \ll 1$ , a reatância<sup>2</sup>  $1/j\omega C$  de  $C_B$  é muito alta e por isso a resistência  $R_B$  produz curto circuito na capacitância do semicondutor. Conseqüentemente, a capacitância medida (em paralelo) corresponde à capacitância do dielétrico. Com o aumento da frequência, a contribuição da capacitância do semicondutor se torna mais importante, porque se aproxima da frequência máxima do circuito [77] e pode ser dada por:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi R_B(C_B + C_I)} \quad (17)$$

onde, a reatância de  $C_S$  torna-se comparável à  $R_B$ . Como a capacitância do semicondutor  $C_S$ , está em série com a do dielétrico  $C_I$  a capacitância total diminui de seu valor inicial, quando a frequência aumenta (figura 13).

A frequência máxima ocorre quando  $\omega\tau_s = 1$ , na qual a perda dielétrica torna-se máxima e  $\tau_s = R_B(C_I + C_B)$ . Se a frequência aumenta ainda mais os portadores não conseguem acompanhar a oscilação do campo AC e, portanto, a contribuição para a perda diminui. Conseqüentemente, a perda de energia  $G/\omega$  decresce para  $\omega\tau_s > 1$ . Isto é acompanhado por uma redução na capacitância total com  $C_B$  dominando a resposta capacitiva do semicondutor e diminuindo a importância de  $R_B$ . Para frequências suficientemente altas onde  $\omega\tau_s \gg 1$  não há

---

<sup>2</sup> Resistência que surge num capacitor ou indutor, quando submetido a uma corrente alternada.

processo de perda associado com os portadores majoritários dentro do semicondutor. O semicondutor, neste caso, pode ser tratado efetivamente como um dielétrico e a capacitância medida é o resultado da soma em série da capacitância do dielétrico com a do semicondutor.

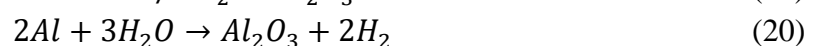
Portanto, pelas curvas de capacitância e perda dielétrica pode se calcular a resistência associada ao semicondutor e em seguida calcular a condutividade. Usando-se ( $R_s = \frac{\rho l}{A}$ ) e ( $\rho = \frac{1}{\sigma_s}$ ), a mobilidade do semicondutor é dada por:

$$\mu_s = N_A q \sigma_s \quad (18)$$

Através da análise das curvas de capacitância e perda *versus* frequência, e capacitância *versus* voltagem, obtém todos os parâmetros necessários para se determinar a mobilidade do semicondutor. Assim as curvas de capacitância e perda *versus* frequência de relaxação são, portanto, ferramentas muito apropriadas para estudar a condutividade e a mobilidade no volume do semicondutor, sob diferentes condições. Pode-se, por exemplo, monitorar alterações na dopagem pela exposição do dispositivo a diferentes gases [77].

### 3.4 Óxido de alumínio crescido por anodização

O alumínio (Al) é um metal altamente reativo com o oxigênio (O<sub>2</sub>). Desta forma, uma camada muito fina (de 0,5 a 1,5nm) de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se forma naturalmente sobre a superfície do Al, devido a sua oxidação pelo O<sub>2</sub> do ar. Tal camada é um filme transparente, resistente e amorfo que protege a superfície do Al contra corrosão. Duas reações básicas podem representar este processo e são dadas pelas equações 19 e 20 [79]:





O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também pode ser obtido por um processo artificial chamado de anodização. Nesse caso, dois tipos de óxido de alumínio podem ser sintetizados: i) óxido de alumínio poroso e ii) barreira. No óxido poroso existe uma estrutura altamente regular de poros com relação a diâmetro, profundidade e espaçamento entre si, que é intensamente aplicado em engenharias de superfície. O óxido barreira é um filme compacto, duro, de alta resistência e com ótimas propriedades dielétricas, cuja espessura poder ser facilmente controlada pelo processo de anodização e que por isso tem sido muito aplicado pela indústria de capacitores eletrolíticos. Dois métodos são usados para sintetizar óxido de alumínio: i) aplicação de uma voltagem constante e ii) aplicação de uma corrente constante.

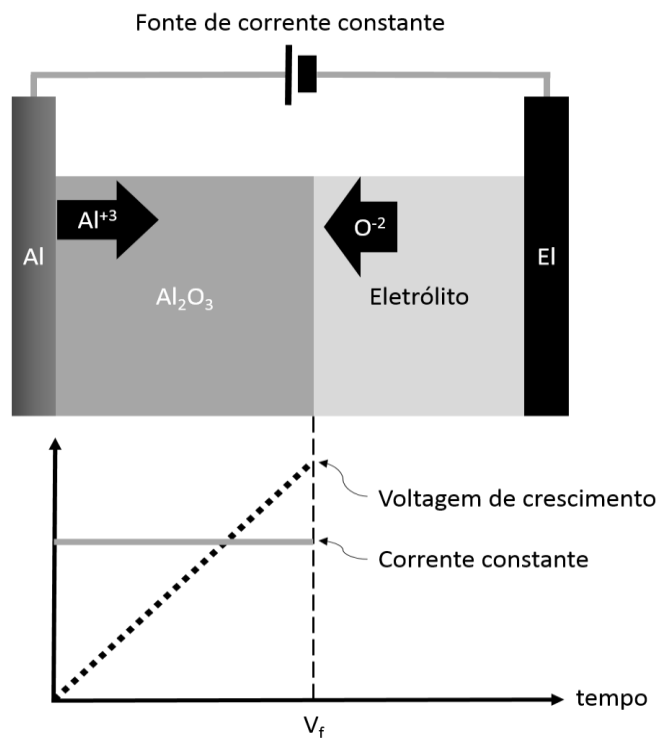
O primeiro método, em geral, é usado para se obter óxido poroso através de eletrólitos de ácidos inorgânicos fortes, *e.g.*, ácido sulfúrico, fosfórico, oxálico e crômico [80,81]. O segundo método é indicado para síntese de óxido barreira, a partir de eletrólitos de ácidos fracos ou orgânico, *e.g.*, bórico, borato de amônio, tartárico, cítrico, maleico, glicólico, tetraborato de tartarato de amônio [82]. O eletrólito tem importância vital na morfologia da superfície do óxido, mas outros parâmetros experimentais também são relevantes para a morfologia do filme como a densidade de corrente, concentração molar do soluto, a pureza do alumínio e a atmosfera em que o processo é realizado (*i.e.* ar,  $\text{N}_2$ , Ar, *etc.*) [83].

A anodização do alumínio se inicia ao aplicar-se uma densidade de corrente constante ( $J$ ) entre o catodo (camada de alumínio) e o anodo EL (eletrodo inerte) ambos imersos numa solução eletrolítica, como ilustrado na figura 3.12.

A corrente promove a eletrolise da água e o deslocamento de íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  até a superfície do Al (catodo), formando uma densidade superficial de carga negativa na superfície do mesmo. Simultaneamente, ocorre a oxidação do Al em íons  $\text{Al}^{+3}$ , que são retirados do interior do alumínio e arrastados até a superfície devido ao campo elétrico. A alta reatividade entre o  $\text{Al}^{+3}$  e o  $\text{O}^{2-}$  inicia a formação do óxido de alumínio. A medida que se forma a camada

de óxido, ocorre a entrada de íons  $O^{2-}$  no volume da camada de Al e, simultaneamente, é aumento a dificuldade de deslocamento de mais íons  $Al^{+3}$ , pois, o óxido é um dielétrico. Assim, ao se manter a densidade de corrente constante, o campo elétrico  $E$  também será constante e, como  $E = V/d$ , ocorrerá um aumento linear da voltagem, conforme o perfil ilustrado na curva “voltagem de crescimento” da figura 3.9. A voltagem é diretamente proporcional a espessura do filme ( $d_a$ ) e a constante de proporcionalidade é conhecida como fator de anodização  $f.a.$  ( $f.a. = d_a/V_f$ ), onde  $d_a$  é a espessura do óxido e  $V_f$  é a voltagem final de anodização.

Figura 3.9: Ilustração do processo de anodização. O eletrodo El usado neste trabalho foram de ouro e de aço inox. Abaixo da célula eletrolítica apresenta-se o comportamento da “voltagem de crescimento” e da “corrente constante”.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Introdução

Nesta seção descrevem-se os materiais e métodos experimentais utilizados ao longo da presente tese. Também se discute sobre a preparação e deposição por spray pirolise de filmes de ZnO processados por solução. O preparo do óxido de alumínio anódico por processo de anodização também é apresentado. Por fim, os equipamentos e as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das propriedades dos filmes de ZnO, dos filmes de óxido de alumínio, assim como dos transistores de ZnO são discutidas em seus fundamentos básicos.

### 4.2 Limpeza dos substratos

Para a confecção dos dispositivos, incluindo as camadas do isolante, do semicondutor e por fim dos eletrodos, é necessário primeiro realizar a limpeza dos substratos a serem utilizados. A limpeza do substrato constitui uma etapa fundamental na confecção dos dispositivos, pois pode influenciar na qualidade dos filmes depositados. As etapas envolvidas foram:

- i) imersão em água ultra pura a 70°C com detergente iônico a 10% e em ultrassom por 30 minutos (2x);
- ii) imersão em água ultra pura a 70°C e em ultrassom por 15 minutos (3x);
- iii) enxague com fluxo de água ultra pura a 70°C;
- iv) imersão em isopropanol e em ultrassom por 15 minutos e em propanona e em ultrassom por 15 minutos;
- v) secagem com gás nitrogênio, imediatamente antes da deposição do filme.

### 4.3 Preparação de filmes finos

#### 4.3.1 Filme de ZnO depositado por spray pirolise

Um rol de soluções precursoras de óxido de zinco foram preparadas, conforme os ensaios determinados pelos planejamentos experimentais. Estas soluções foram utilizadas para

avaliar as características do filme depositado por spray e para confeccionar a camada semicondutora do TFT. Na literatura têm sido reportados soluções precursoras de óxido de zinco, contendo diferentes precursores e solventes a concentrações variando de 0,001 a 0,5 M, assim como estabilizantes e temperaturas de pirolise [12,13,36].

Neste trabalho foi utilizado o precursor orgânico acetato de zinco dihidratado (Aldrich, >98%), dissolvido em dois solventes distintos: o metanol (Aldrich, >98%) e o 2-metoxietanol (Aldrich, >98%) e depositado pelo método de spray pirolise. A concentração mínima foi de 0,05 M e a máxima de 0,2 M. Também foi adicionado etalonamina (Aldrich, >98%) na solução, a qual atua como estabilizante. A concentração do estabilizante foi adicionada de forma a resultar numa razão molar de 1 a 4 em relação a concentração molar do acetato de zinco. As estruturas moleculares e valores da massa molar destes materiais se encontram na figuras 4.1 a, b, c, d. Na figura 4.1 e, ilustra-se a montagem do sistema para a deposição por spray pirolise.

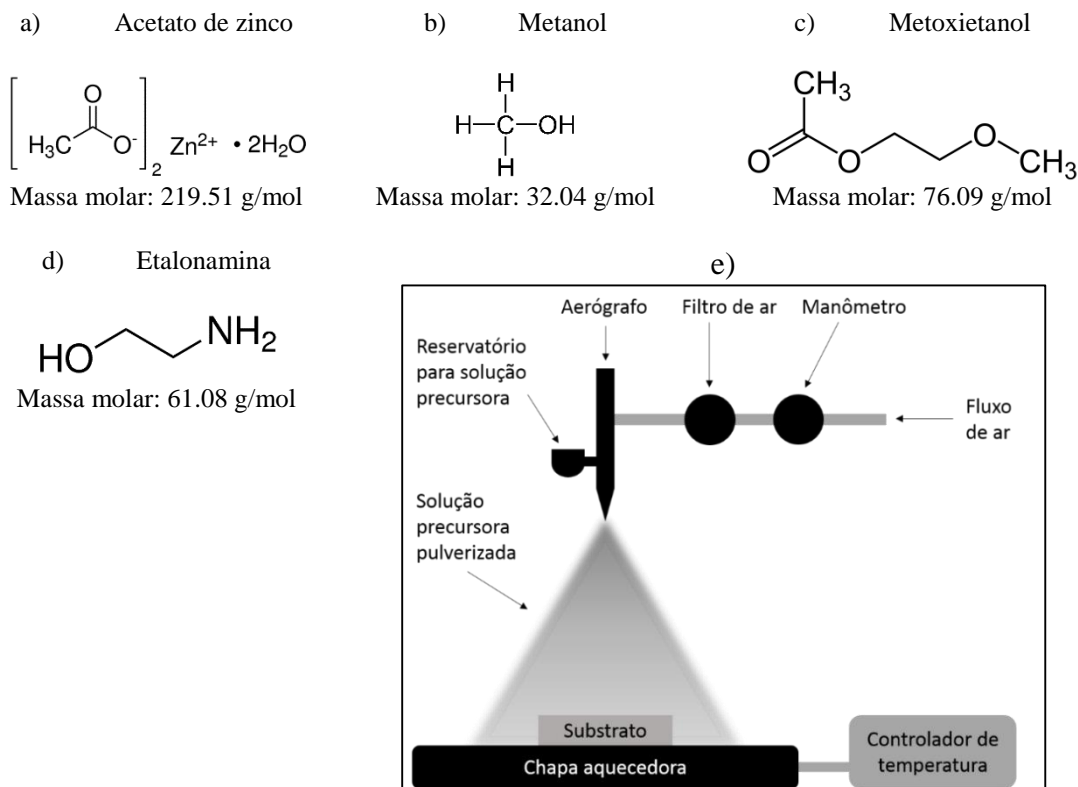
As soluções foram hermeticamente fechadas e deixadas no agitador magnético por 6 horas a 60°C para completa solubilização. Antes da deposição as soluções foram filtradas. As temperaturas de pirolise foram de 250, 350 e 450 °C e o pós tratamento térmico, quando necessário, foi de 200 °C em vácuo por duas horas, deixando as amostras resfriarem em vácuo.

O aerógrafo de ação dupla e bico de 0.5 mm (Stuela) foi colocado a 15 cm de distância do substrato de interesse, o qual foi mantido aquecido, durante toda a deposição, por uma chapa aquecedora<sup>3</sup> acoplada a um controlador de temperatura (Novus). A solução precursora de zinco inserida no reservatório do aerógrafo foi depositada a pressões de 20 ou 30 psi reguladas por um manômetro. O fluxo de ar foi fornecido por um compressor odontológico de ar seco (Fiac – 100 L), atravessando também um filtro de ar antes de entrar em contato com a solução, a fim de evitar que partículas de água interajam com a solução precursora. A deposição por spray foi realizada em condições ambientes.

---

<sup>3</sup> Foi construído uma chapa aquecedora usando-se um ferro de passar roupa.

Figura 4.1 Nas figuras 4.1 a), b), c) e d) são mostradas as estruturas moleculares dos materiais utilizados para a produção de filmes de ZnO. Na figura 4.1 e) ilustra-se o sistema de deposição por spray pirolise.



Fonte: Figuras a,b,c,d; Sigma-Aldrich. Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/united-kingdom.html>>. Acessado em 10 jan 2018. Fonte: Figura e; elaborada pelo autor.

### 4.3.2 Filme de $\text{Al}_2\text{O}_3$ obtido por anodização

Os parâmetros e níveis para o crescimento dos filmes de óxido de alumínio por anodização, foram variados dentro de uma faixa que se encontra de acordo com os objetivos de estudo de um determinado. Inicialmente, uma camada de alumínio (Aldrich, 99.99%), de 30 a 100 nm foi evaporada a taxa de 0,5 a 1,5 nm/s sobre substrato de vidro previamente limpo. Durante o processo de formação do óxido de alumínio a densidade de corrente foi mantida constante com valores entre 0,35 a 0,85 mA/cm<sup>2</sup> e foi aplicada usando-se uma fonte de corrente e tensão Keithley 220072-1. O fator de anodização tem sido reportado na literatura entre 1,2 a 1,4 nm de espessura de óxido por volt aplicado. Nesta tese considerou-se  $f.a.=1,2$  nm/V. Usou-se um eletrólito a 0,1 M de ácido tartárico com pH 6 ou 5, contendo etileno glicol e 16 ou 30% de água ultrapura. Durante a anodização a solução foi mantida a 60 ou 40 °C.

### 4.3.3 Filme de ZnO depositado por magnetron RF sputtering

Transistores de ZnO também foram confeccionados pela deposição de ZnO por pulverização por radiofrequência (RF). A deposição foi realizada em ambiente com argônio a potência de 75 W e pressão de  $1,2 \times 10^{-2}$  mbar. O alvo de ZnO desdopado (99,99%, Kurt Lesker) foi previamente pulverizado durante 5 min para remover contaminantes da superfície. Foi utilizada uma baixa taxa de pulverização de 0,05 nm/s para uma melhor uniformidade e menor rugosidade superficial da camada de ZnO. Os substratos utilizados foram filmes dielétrico de SiO<sub>2</sub> com 200 nm (Ossila) sobre silício dopado tipo-n. A espessura, de 20 nm, foi monitorada com um sensor pré-instalado no painel de visualização. Após a deposição os filmes foram tratados termicamente a 250, 300 e 450 °C durante 1 hora, para melhorar a interface ZnO/ SiO<sub>2</sub>.

## 4.4 Técnicas de caracterização

### 4.4.1 Análise térmica (TG e DSC)

Análise Termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual a alteração da massa de uma substância é medida em função do aumento da temperatura de forma controlada, sob atmosfera de nitrogênio, ar sintético ou outro gás. A instrumentação consiste, basicamente, numa balança de precisão dentro de um forno que varia a temperatura, sob um fluxo de gás. As medidas fornecem dados quantitativos sobre perda de água, solvente e plastificante, descarboxilação, pirólise, oxidação, decomposição e percentagem de perda de massa do material.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é outra maneira de se analisar o comportamento térmico do material. Nesta técnica se registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura, consistindo em um método de variação de entalpia. A diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma amostra de massa conhecida e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto

ambas são submetidas a um mesmo aquecimento ou arrefecimento, com fluxo constante. Isto fornece dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações das propriedades físicas e/ou químicas e mecanismos de decomposição química.

Neste trabalho as análises térmicas do pó do precursor de zinco, foram realizadas usando-se o sistema TG/DSC SDT-Q600 da TA Instruments do Laboratório de Raio-X do Departamento de Física da FCT, Unesp. A taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de ar de 100 mL/min, na faixa de temperatura de ~25°C até 500°C.

#### 4.4.2 *Espectroscopia Ultravioleta no visível (UV-vis)*

Moléculas, átomos e íons podem sofrer transições eletrônicas devido a absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível, saltando de um estado fundamental para um estado excitado. Quando um feixe de radiação monocromática (luz visível) atravessa um filme fino, a quantidade de luz absorvida, chamada de absorbância  $A$ , será proporcional a concentração da solução do filme  $C$ , ao coeficiente de absorção molar  $\alpha$  e ao percurso óptico da radiação  $t$ , ou seja, da espessura do filme. Considerando apenas os processos de absorção, a intensidade da luz transmitida  $I$ , relaciona-se com a da luz incidente  $I_0$ , através de uma relação exponencial entre a intensidade da luz incidente e transmitida, dada pela lei de Lambert-Beer:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \alpha C t \quad (21)$$

No que diz respeito a caracterização de filmes semicondutores pode-se utilizar a espectroscopia UV-vis para estimar sua energia de *gap* ótico e o grau de transparência. Nesse caso, a transparência  $T$  do filme é definida como  $I/I_0$ , e a lei de Beer será:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = \alpha C t \quad (22)$$

O *gap* ótico pode ser estimado pela relação de Tauc, na qual fótons com frequências maiores do que as frequências de ressonância do filme são fortemente absorvidos promovendo os elétrons da banda de valência (estado fundamental) para a banda de condução (estado excitado). Este processo está relacionado com o coeficiente de absorção  $\alpha$  e pode ser dado por:

$$\alpha = \frac{\beta}{hf} (hf - E_g)^n \quad (23)$$

$$(\alpha hf)^{1/n} = \beta (hf - E_g) \quad (24)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $f$  é a frequência do fóton,  $E_g$  é a banda do *gap* ótico do filme e  $n$  é um número real associado a natureza da transação eletrônica do semicondutor, que pode ter valores de 1/2, 1, 3/2 ou 2. Pela relação de Tauc, um material com banda de *gap* direto como ZnO, ou ainda amorfo, pode se considerar  $n = 1/2$  e para material de banda de *gap* indireto, como o silício  $n = 2$ . Um *gap* direto significa que o momento cristalino dos elétrons e buracos são o mesmo, tanto na banda de condução quanto na banda de valência.

O valor de  $\alpha$  pode ser obtido a partir da curva experimental da espectroscopia UV-vis, onde  $\alpha = 2,303(\text{absorbancia})/t$ . Através de uma extrapolação da tendência linear observada na dependência espectral de  $(\alpha hf)^{1/n}$  pelo intervalo de energias  $hf$ , pode-se estimar o *gap* óptico que será o valor da intercepção desta extrapolação linear com o eixo das abcissas. Nesta trabalho usou-se o Espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, 190 a 1100 nm, instalado do Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia do Departamento de Física da FCT, Unesp.



#### 4.4.3 Microscopia por força atômica

A microscopia por força atômica (AFM) é uma técnica com resolução nanométrica, sendo extensivamente usada para investigar as características da superfície de filmes finos e sólidos. A partir de medidas de AFM pode-se investigar as características topográficas e morfológicas das superfícies de filmes finos e amostras solidas. As imagens de alta resolução resultam das forças de atração e repulsão entre uma sonda e a superfície da amostra. Um sistema de AFM típico possui diferentes modos de operação (contato e não contato) dependendo da natureza do contato entre a ponta da sonda e a amostra que está sendo investigada. Neste trabalho utilizou-se um Microscópio de força atômica (AFM) Nanosurf, modelo easyScan 2, equipado com modo contato e modo contato intermitente (tapping), instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV) do Departamento de Física da FCT, Unesp.

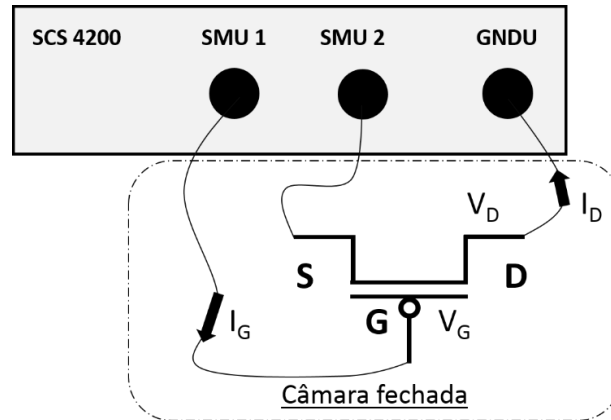
### 4.5 Caracterização elétrica dos dispositivos

Os TFT de ZnO foram caracterizados usando-se um sistema de caracterização de semicondutores Keithley SCS 4200 (Keithley Instruments Inc.). Três pontas de contatos de pressão, montadas em micro manipuladores, foram conectados ao SCS-4250. Desta forma as conexões nos eletrodos de fonte (S), dreno (D) e *gate* (G) do transistor puderam ser feitas. Na figura 4.4 ilustra-se a montagem realizada.

Os dispositivos foram caracterizados dentro de uma câmara fechada e aterrada. Antes das medidas as conexões foram testadas com um capacitômetro. As medidas de transferência ( $I_D$  vs  $V_G$ ), saída ( $I_D$  vs  $V_D$ ) e corrente de fuga do dielétrico foram realizadas e registradas em arquivo CSV. Para caracterizações DC as amostras foram produzidas na configuração sanduiche e inseridas dentro de um criostato. As caracterizações DC também foram realizadas

através do SCS 4250, utilizando-se duas pontas de contatos de pressão, montadas em micro manipuladores. As medidas foram realizadas em ar e também em vácuo.

Figura 4.2: Ilustração das configurações do transistor ao SCS 4200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5 MÉTODOS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Introdução

No campo industrial sempre se almeja novos avanços tecnológicos, produtos de ponta, minimização dos custos e processos de fabricação rápidos e eficientes. Com relação ao campo científico, um grande número de experimentos deve ser realizado para se entender o comportamento de processos físicos e químicos, provar hipóteses e também para se propor modelos físico-matemático que os satisfaçam [84]. Para se alcançar estas metas, pode-se utilizar metodologias de planejamento experimental, que visam direcionar a investigação e ao mesmo tempo promover respostas coerentes com o processo experimental estudado [84].

As diversas etapas envolvidas na investigação experimental, exigem que muitos fatores (parâmetros independentes) do processo sejam analisados e avaliados. Além da investigação de diversos fatores também é preciso variar o nível (valores) de cada um desses fatores [84]. Assim, algumas estratégias de experimentos podem ser realizadas, a fim de se obter uma conclusão do processo estudado. Uma das abordagens seria definir, arbitrariamente, alguns níveis para fatores que supostamente sejam importantes no processo experimental. Posteriormente, observar e analisar as respostas obtidas para identificar se há ou não impactos significativos na resposta final, devido a variação dos níveis de cada um dos fatores. Outra estratégia seria a abordagem “um fator de cada vez” [84]. Esta estratégia consiste em fixar um ponto ou um conjunto de dados relacionados a um fator inicial como referência, e variar sucessivamente os demais fatores um a um. Feito isto as respostas obtidas são comparadas com os dados do fator de referência, a fim de se encontrar uma resposta conclusiva [84,85].

Em geral, ambos os métodos mencionados têm sido largamente utilizados e funcionam relativamente bem, pois o pesquisador possui base teórica e experimental de muitos processos e pode conduzir o experimento satisfatoriamente. A maior desvantagem dessas estratégias é a exigência de um elevado número de experimentos, quando se tem mais de 3 fatores, e além

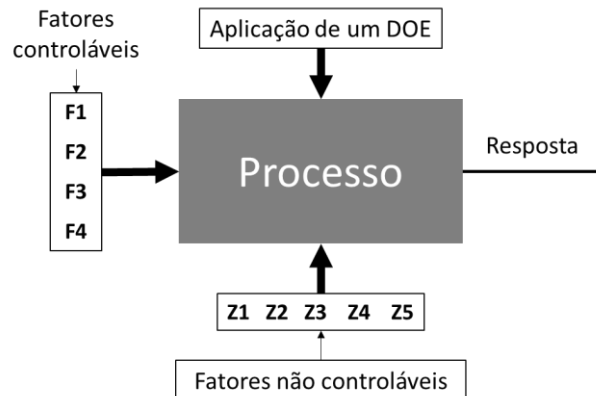
disso, essas abordagens não consideram possíveis interações entre os fatores. Estas desvantagens podem levar a conclusões incorretas e consumir um tempo significativo para realizar os experimentos e analisar os dados de resposta [85,86].

Desta forma, para se investigar os diversos fatores e níveis que afetam processos complexos, assim como a possível interação entre os fatores, é necessário utilizar alguma técnica que leve aos "poucos vitais". Ou seja, uma técnica que identifique de forma eficiente e, através de um número mínimo de experimentos, os principais fatores envolvidos que afetam significativamente a resposta final do processo experimental. A eficiente e rápida identificação dos fatores significativos, permite que o processo experimental seja refinado e direcionando, a fim de se alcançar uma resposta final confiável e reproduzível [84,85,86].

Neste contexto, técnicas de planejamento experimental conhecidas como *Design of Experiment (DOE)* vem a ser um poderoso e eficiente método, para realizar e direcionar os vários estágios envolvidos em projetos de pesquisa [84]. O DOE tem sido usado desde da década de 20 na área da agricultura. Ela permite investigar sistematicamente diversos fatores e níveis, de forma a executar o mínimo de experimentos possíveis e maximizar a resposta. A quantidade de experimentos gerados a partir de um DOE, fornece um considerável tamanho de amostra, referente as respostas, que pode ser analisada estatisticamente, de forma a produzir conclusões válidas e objetivas [84,86].

Na figura 5.1 apresenta-se uma ilustração do esquema típico para investigar um processo por DOE. O esquema conta com fatores controlados (parâmetros de entrada), contendo certo número de níveis, e fatores não controlados. Ambos os fatores são combinados por um dos métodos disponíveis de DOE, culminando em um grupo de respostas que são analisadas estatisticamente.

Figura 5.1: Esquema ilustrativo representando o procedimento envolvido na investigação de um processo experimental, a partir de algum método de DOE.



Fonte: Elaborado pelo autor.

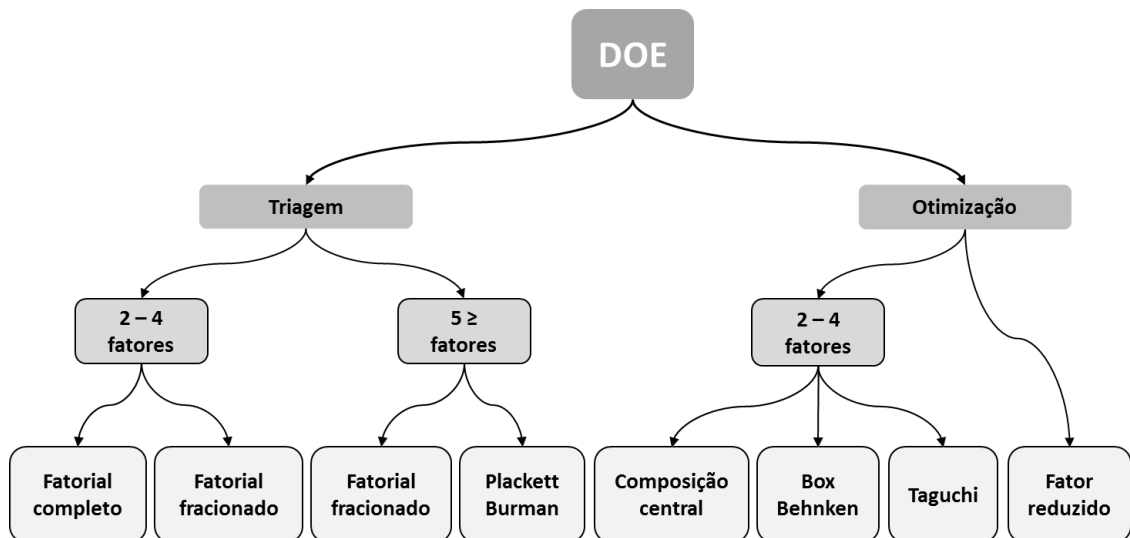
O procedimento básico para o estudo de um processo através de DOE se inicia com a escolha dos fatores (F1, F2, F3, F4...) que se deseja estudar no processo e que possam ser controlados para a realização do mesmo, como por exemplo, temperatura, concentração molar, pH, soluto, solvente, etc. Depois deve-se escolher algum dos métodos de DOE apropriado ao processo em questão, como por exemplo, planejamento fatorial fracionado, método Taguchi, método Plackett-Burman, etc. Durante o experimento sempre haverá fatores (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5...) incontroláveis, os quais são tratados na estatística como ruídos (por exemplo, umidade, operador, condições do ambiente, condição do equipamento, pureza do material, etc.) [84]. Após realizado os ensaios experimentais, definidos pelo método DOE selecionado, as respostas são analisadas através de métodos estatísticos tais como, regressão linear, quadrática ou por análise de variância (ANOVA), a fim de identificar os fatores mais significativos do processo.

## 5.2 Selecionando um método de DOE

Na figura 5.2 apresenta-se uma ilustração geral que orienta a selecionar um método de DOE. A escolha de um método de DOE para se investigar um processo desejado, depende dos objetivos da experiência e do número de fatores a serem investigados [84]. Deve se avaliar

quais objetivos são os principais, e quais são interessantes. A priorização dos objetivos ajuda a decidir em qual direção seguir em relação à seleção dos fatores, respostas e qual DOE em particular deve ser selecionado [84].

Figura 5.2: Diagrama mostrando a orientação para se utilizar os principais métodos DOE.



Fonte: elaborado pelo autor.

De forma geral, o DOE pode ser dividido em dois grandes grupos: triagem e otimização. O propósito geral da triagem é identificar os fatores significativos dentre uma lista de potenciais fatores, desconsiderando possíveis interações. Os projetos de triagem são uma maneira eficiente de identificar os efeitos mais significativos no processo experimental, por isso, são amplamente utilizados no início de projetos de pesquisa como forma de obter um direcionamento [84].

Métodos de DOE voltados para otimização são utilizados quando se deseja refinar um processo, o qual inicialmente foi submetido a uma triagem, ou quando métodos de triagem não são adequados para se investigar um dado processo. No caso de se refinar um processo, os principais fatores, encontrados na triagem por exemplo, são investigados novamente considerando-se mais de dois níveis para cada fator. Isso potencializa a análise e direciona o processo para um projeto robusto, ou seja, que apresente aspectos como reprodutibilidade, alta

performance, eficiência e que não sofra influência de fatores não controláveis, tais como, umidade, variação de temperatura do ambiente, poluição eletromagnética, etc [84,85].

No entanto, deve se ter em mente que o conhecimento científico e experimental do pesquisador é vital para a realização bem-sucedida de um projeto DOE. Somente a escolha de um método DOE ou a análise estatística dos efeitos por si só não são suficientes para comprovar se um fator em particular é de fato significativo. Portanto, deve-se escolher tanto um método DOE adequado para o objetivo em questão, quanto a fatores e níveis coerentes para a realização bem-sucedida dos experimentos.

### 5.2.1 Método Plackett-Burman

O método Plackett-Burman foi desenvolvido em 1946 por Robin L. Plackett e J.P é um teste de triagem com fatores contendo dois níveis. Os autores publicaram o trabalho intitulado *The Design of Optimal Multifactorial Experiments*, que descreve a construção de projetos de triagem eficientes para se estudar  $N-1$  fatores usando-se  $N$  ensaios, onde  $N$  é um múltiplo de 4 [85]. O principal objetivo deste método é minimizar a variância entre os fatores envolvidos no processo a partir de um número limitado de experimentos. Para este fim, o método requer o uso de somente dois níveis para cada fator e de que a interação entre os fatores não exista ou que seja considerada desprezível [85].

O princípio envolvido no método Plackett-Burman é que cada combinação de níveis para qualquer par de fatores aparece o mesmo número de vezes durante todo o experimento. Para isso ocorrer é necessário que alguns fatores se confundam com outros para promover um código, o qual é interpretado como um terceiro fator. Isto significa que um fator A de uma coluna será multiplicado pelo fator B de outra coluna para gerar o código de um terceiro fator, por exemplo, o fator C ( $A * B = C$ ). Assim, este terceiro fator é confundido com a interação dos dois fatores que o gerou os códigos.

Este método considera que não há interação entre dois fatores principais, mas há interação entre fatores principais e fatores gerados pela mistura de outros fatores. Por esta razão, o método Plackett-Burman é uma triagem eficiente no início da investigação experimental, visando analisar quais fatores podem estar ou não contribuindo para os resultados esperados.

#### 5.2.1.1 Matriz Plackett-Burman

Uma matriz deve ser usada como guia para proceder o experimento. Na figura 5.3 mostra-se um exemplo de matriz do método Plackett Burman contendo 12 ensaios e 11 fatores.

*Figura 5.3: Exemplo de uma matriz Plackett Burman.*

Ensaio	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11
1	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+
2	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-
3	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+
4	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+
5	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+
6	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-
7	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
8	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-
9	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+
10	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-
11	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Fonte: Elaborado pelo autor.*

Esta matriz é a combinação de fatores e níveis. Cada linha representa um ensaio e descreve a sequência de níveis de cada fator a ser realizada em cada ensaio. A sequência dos ensaios é apresentada nas linhas da matriz, enquanto que os níveis dos fatores são mostrados nas colunas. As colunas também representam fatores com graus de liberdade iguais ao número de níveis na coluna.

Em geral os métodos de triagem geram matrizes, onde os níveis são determinados pelo sinal (+) e (-) ou pelos números (+1) ou (-1). Essa simbologia específica qual é o maior nível e



qual deles é o menor. Cada ensaio experimental é realizado de acordo com a sequência dos níveis de cada fator nas linhas da coluna e fornecerá uma resposta. Tais respostas são analisadas estatisticamente e o efeito de cada fator será determinado de forma que ele seja significativo ou não perante os outros fatores.

A matriz Plackett-Burman é particularmente uma sequência cíclica. A matriz da figura 5.3, por exemplo, é obtida a partir do deslocamento da primeira linha, que descreve o primeiro ensaio experimental [+ - + - - - + + - +]. A primeira linha é copiada na segunda linha (ensaio 2), a partir da segunda posição da esquerda para a direita, de forma que a coluna do primeiro fator X1 do ensaio 2 fique vaga. Esta lacuna é preenchida repetindo o último nível da linha anterior, neste caso (+). Este procedimento é realizado até a matriz ser preenchida apropriadamente. Pode-se verificar que o principal fator não é confundido, quando os efeitos são determinados e também pode se verificar que cada fator é examinado em seis níveis altos e seis baixos. Desta forma, a matriz é representada por uma fórmula matemática que dá o efeito de mudança na variável de forma total.

### 5.2.2 *Método Taguchi*

Quando a segunda guerra mundial chegou ao fim, o Japão era um dos países que se encontrava na situação urgente de ser reconstruído. Por isso, muitas conferências nacionais na área de materiais e de engenharias foram realizadas, com o objetivo de se apresentar propostas para projetos referentes a engenharia de produção e de qualidade. As propostas deveriam fornecer procedimentos e direções para a produção eficiente e rápida de produtos de qualidade, para o uso imediato na reconstrução das cidades e das indústrias [84].

Neste período vários líderes japoneses na área de controle de qualidade apresentaram propostas inovadoras, que de fato viriam a ser de grande importância na recuperação e reconstrução da indústria japonesa. Entre eles, Genichi Taguchi se destacou, pelo seu talento e

por ter desenvolvido um método, conhecido hoje como método Taguchi, eficiente para o controle e processamento da qualidade de produtos, visando o baixo custo de produção e a fabricação de um produto final robusto [84,85].

Taguchi revolucionou o campo da indústria, no que se diz respeito a produção eficiente e de baixo custo e aos processos de fabricação e controle de qualidade. O princípio no método de Taguchi é identificar os fatores de ruído do processo, os quais são fatores externos que influenciam diretamente na resposta, e identificar os fatores de controle que possam ser independentes dos fatores de ruído, visando alcançar assim um projeto robusto [84]. Desta forma, os fatores de controle são otimizados para se chegar nos melhores níveis, aumentando significativamente as características de qualidade do produto final. Suas ideias foram adotadas por fabricantes de sucesso no mundo, devido a eficácia gerada a baixos custos de produção. O método Taguchi baseia-se em três pilares: matriz ortogonal, razão do sinal (relação SNR) e função de perda, os quais são utilizados conforme o objetivo do processo investigado [84,85].

#### 5.2.2.1 Matriz ortogonal

O método Taguchi se utiliza deste tipo especial de matriz, pois esta pode gerar um número mínimo de experimentos e fornecer informações completas de todos os fatores que afetam o parâmetro estudado em um processo. Por isso, se torna mais eficaz quando comparado com outros métodos de planejamentos de experimentos.

As matrizes ortogonais são um conjunto de tabelas, que mostram informações sobre como determinar o menor número de ensaios e como devem ser as condições para se estudar um processo. As matrizes ortogonais de Taguchi são identificadas pela simbologia  $L_e(x^y)$ , onde a letra  $L$  significa uma matriz de Taguchi, o subscrito  $e$  indica o número de ensaios,  $x$  indica o número de níveis e  $y$  indica o número de fatores. Em geral há *softwares* que geram as matrizes de acordo com os arranjos possíveis dados pelo método Taguchi. Na figura 5.4, apresenta-se

um exemplo de uma matriz L9 ( $3^4$ ) [84]. A matriz é composta pelos fatores A, B, C e D, sendo que cada fator possui três níveis (1, 2 e 3).

Figura 5.4: Exemplo de uma matriz Taguchi L9.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Fator D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Fonte: elaborado pelo autor.

Embora exista uma gama de matrizes ortogonais padrões disponíveis, cada uma das matrizes é destinada a um número específico de variáveis e níveis e de ensaios. Mesmo com o uso de *softwares* não se pode escolher aleatoriamente um número de fatores e níveis. Por exemplo, uma matriz ortogonal L9 ( $3^4$ ), largamente usada, é utilizada para se entender a influência de 4 fatores independentes, sendo cada fator com 3 níveis. Esta matriz pressupõe que não há interação entre nenhum fator. Importante dizer que não basta apenas escolher uma matriz adequada para um experimento, é também necessário escolher com coerência os fatores. Veja que na matriz L9 não se poderia escolher os fatores referente as propriedades elétricas e outro à temperatura, justamente por ser um caso típico de interação [84].

Apesar da matriz ortogonal exigir uma combinação previamente definida de fatores e níveis, ela é particularmente importante, pois apresenta características, que tornam o DOE eficiente, a partir do uso de poucos ensaios [84,85]. Algumas destas propriedades são:

- 1) Todos níveis dos fatores de controle são utilizados nos experimentos;

- 2) Em cada uma das colunas da matriz as configurações possíveis entre os três níveis aparecem o mesmo número de vezes. Por exemplo, na matriz L9 matriz na coluna do fator D, o nível 1, o nível 2 e o nível 3 aparecem três vezes cada. Isso é chamado de propriedade de equilíbrio de matrizes ortogonais;
- 3) Matematicamente as colunas dos fatores são mutuamente ortogonais de duas em duas. Por esta razão, a ordem dos níveis de cada ensaio não pode ser alterada. Caso algum nível do ensaio tenha sido realizado errado ou haja dúvida, é então fortemente recomendado que o ensaio seja realizado novamente, pois pode gerar um erro sistemático na análise levando a conclusões incorretas.
- 4) O fato da matriz ser ortogonal implica que a soma dos produtos internos de cada linha entre dois fatores deve ser zero. Tomando como exemplo as colunas dos fatores A e C, tem-se:

$$(-1 * -1 + -1 * 0 + -1 * 1) + (0 * 0 + 0 * 1 + 0 * -1) + (1 * 0 + 1 * 1 + 1 * -1) = 0$$

#### 5.2.2.2 Razão de sinal ruído (SRN)

Em geral na estatística se usa o desvio padrão para se identificar o quanto a média se distancia do valor real. A questão é que se a média diminui ou aumenta o desvio padrão também oscilará da mesma forma. Logo o desvio padrão não é adequado para se aprimorar o controle de qualidade de uma resposta.

Em vista disto, Taguchi desenvolveu um conceito chamado razão sinal-ruído (SNR). O princípio envolvido é de que em qualquer processo experimental robusto se deseja minimizar a variabilidade promovida pelos fatores de ruído, os quais não se tem controle, ao mesmo tempo em que deseja maximizar a variabilidade em resposta a fatores de controle (sinal). Assim a maximização da razão sinal-ruído (SNR) identificam as melhores configurações dos fatores de controle, que minimizam os efeitos dos fatores de ruído na resposta final do processo.

A melhoria da qualidade através da redução da variabilidade e a melhoria da medição são duas das aplicações nas quais o conceito de SNR é útil. De acordo com os objetivos do processo experimental pode se desejar baixos ou altos valores da SNR. Assim, as características da relação SNR podem ser divididas em três categorias [82,83]:

1) Nominal é melhor:

$$SN_N = 10 \log \left( \frac{\bar{Y}^2}{\sigma^2} \right) \quad (24)$$

Essa análise busca a configuração dos fatores de forma a se obter respostas em torno de uma resposta pré-definida, ou seja, o experimento é realizado de forma a convergir numa resposta desejada. Assim, maximizando a SNR a variabilidade em torno da média será minimizada e pode ser convergida para o objetivo. No caso de dispositivos poderia ser por exemplo a espessura do isolante.

2) Maior é melhor:

$$SN_L = -10 \log \left( \frac{\sum_{i=1}^n 1/Y_i^2}{n} \right) \quad (25)$$

Essa análise busca a configuração de fatores que maximizem a resposta sem a presença de dados negativos. Por exemplo, para transistores de alta performance deseja-se maximizar a mobilidade, ou então para sensores o que se deseja é maximizar a sensibilidade.

3) Menor é melhor:

$$SN_L = -10 \log \left( \frac{\sum_{i=1}^n Y_i^2}{n} \right) \quad (26)$$

Essa análise se aplica quando o objetivo é minimizar o valor da resposta e sem a presença de dados negativos. Em tal caso, a meta é zero. Por exemplo, minimizar o nível de contaminantes numa reação química, diminuir o consumo de energia em circuitos integrados.

### 5.3 Análise das respostas

#### 5.3.1 Efeito médio

Existe um efeito médio, quando diferentes níveis de um fator afetam uma resposta de maneira diferente. Para cada fator de controle, o efeito de seus diversos níveis pode ser calculado separadamente. Com os dados, um gráfico de efeitos médios pode ser utilizado para se identificar se os fatores de controle envolvidos estão contribuindo positivamente ou negativamente com a resposta final. Um exemplo desse cálculo é apresentado a partir de uma matriz L4 da figura 5.5 [82].

Figura 5.5: Matriz L4 para o exemplo de efeito médio.

Ensaio	Fator A	Fator B	Fator C	Resposta (Y)
1	1	1	1	30
2	1	2	2	25
3	2	1	2	34
4	2	2	1	27

O efeito médio dado pelo nível 1 do fator A, pode ser escrito como

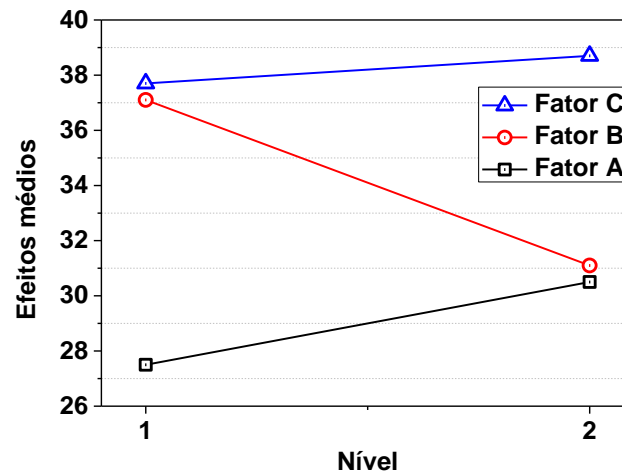
$$\bar{A1} = \frac{Y3 + Y4}{2} = 30.5 \quad (27)$$

E realizando o mesmo procedimento para os outros fatores tem-se a tabela da figura 5.6. Em seguida são identificados os níveis dos fatores que promovem a melhor resposta de acordo com a característica de desempenho analisada. A partir dos dados pode se construir um gráfico, como da figura 5.7, que indica a contribuição média de cada fator. No exemplo dado, se a característica da performance, SNR, desejada for do tipo maior é melhor, pode se concluir que os fatores A2, B1 e C2 iram produzir o melhor efeito na resposta do processo. Se fosse do tipo menor é melhor então os Fatores A1, B2 e C1 seriam os escolhidos [82,83]

Figura 5.6: Valores dos efeitos médios de cada nível de cada fator.

Fator	Nível 1	Nível 2
A	27.5	30.5
B	32.0	26.0
C	28.5	29.5

Figura 5.7: Representação gráfica dos efeitos médios dos fatores.



### 5.3.2 Regressão linear

A regressão linear é comumente utilizada para modelar dados empíricos na fase inicial dos processos experimentais. Considerando um processo simples com dois fatores principais  $X_1$  e  $X_2$  e sendo  $Y$  a resposta obtida, pode-se escrever que

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{12}X_1X_2 + \theta$$

Onde o termo  $X_1X_2$  é incluído para explicar um possível efeito de interação entre  $X_1$  e  $X_2$ . A constante  $B_0$  é a resposta de  $Y$  quando ambos os efeitos principais são nulos. O termo  $\theta$  é o erro experimental ou ruídos da medida. Ele é considerado ser normalmente distribuído com média zero (0) e variância  $\sigma^2$ .

Em um processo envolvendo três fatores principais, cada qual com o seu nível determinado, teria se uma resposta do tipo

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_{12}X_1X_2 + B_{23}X_1X_3 + B_{23}X_2X_3 + B_{123}X_1X_2X_3 + \theta$$

onde X1, X2 e X3 são os termos de efeitos principais. Para a inserção de mais fatores no processo, tem se uma considerável complexidade equação de resposta de Y, assim pode se provar que haverá  $k(k-1) / 2 = 3 * 2/2 = 3$  interações de dois fatores (*two-way interaction*) e uma de três fatores, onde k é o número de fatores.

Quando os dados experimentais são analisados, todas as constantes "B" desconhecidas são estimadas e os coeficientes dos fatores "X" são testados para ver quais são significativamente diferentes de zero (0). Evidentemente, para um número de fatores maior do que 3 o modelamento do processo começa a se tornar complicado e por isso inviável. Além disso, possíveis interações podem não ser consideradas, propagando possíveis erros de forma sistemática. Nesse caso, outras técnicas estatísticas devem ser utilizada, entre elas a análise de variância – ANOVA [86].

### 5.3.3 ANOVA

A análise de variância como a conhecemos hoje foi inicialmente utilizada por Sir Ronald Fisher em 1925 em seu livro *Statistical methods for research workers*. Ela é uma técnica de tratamento estatísticos de dados, que distingue a significância relativa dos fatores na variação dos resultados dentro de um mesmo grupo e entre os outros grupos de dados envolvidos no processo. A variação total observada é atribuída a cada fator significativo ou interação, refletindo a sua porcentagem de significância, ou seja, a influência de cada fator ou interação na redução da variação. Se a variação das respostas Y dentro do mesmo ensaio for



menor do que a variação das respostas entre os ensaios, significa que a resposta final Y está sendo afetada pelos níveis de um dado fator. Assim, a diferença das respostas Y causada pelos fatores X são mais significativos do que os efeitos dos fatores de ruído [84].

Para a aplicação da ANOVA, alguns conceitos e variáveis devem ser estabelecidos. Considerando,  $Y_i$  o valor da *ith* resposta,  $\bar{Y}$  o valor médio das respostas e  $n$  número de ensaios e  $\hat{Y}_i$ , valor médio da *ith* resposta,  $1 \leq i < \text{número de colunas}$  tem-se a soma dos quadrados de um grupo de respostas e a soma das médias dos quadrados é dados, respectivamente, por:

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (25)$$

$$MS_T = \frac{SS_T}{n-1} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (26)$$

Como mencionado, se houver fatores significativos, a soma dos quadrados pode ser composta pela variação causada dentro do ensaio, devido aos de fatores de ruído ( $SS_E$ ) e pela variação causada pelos fatores entre os ensaios ( $SS_R$ ), assim

$$SS_T = SS_R + SS_E = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 + \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (27)$$

Da mesma forma que a média dos quadrados pode-se definir a média dos quadrados da regressão e a média dos quadrados do erro, podem ser dadas pelas equações abaixo, onde  $f$  é o número de fatores.

$$MS_R = \frac{SS_R}{f} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (28)$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{n-1-f} = \frac{1}{n-1-f} \sum_{i=1}^n (\bar{Y} - \hat{Y}_i)^2 \quad (29)$$

A média dos quadrados da regressão é usada para medir a variância entre os ensaios do processo devido aos fatores, enquanto que a média dos quadrados dos erros mede a variância dentro de um mesmo ensaio devido aos fatores de ruído. A razão entre esses dois valores indica se a variância dos fatores são significativamente maiores do que a variância dos fatores de ruído. Esta razão é chamada de razão-F e dada por:

$$F = \frac{MS_R}{MS_E} \quad (30)$$

Por fim, deve se introduzir o conceito de valor  $P$ . Ele corresponde a medida de significância dentro de um teste de hipóteses estatísticas, representando a probabilidade de ocorrência de um determinado evento. O valor  $P$  é usado como uma alternativa para se avaliar se a hipótese nula pode ser rejeitada ou não. Caso a hipótese nula seja rejeitada haverá evidências mais fortes em favor da hipótese alternativa. A hipótese nula pode se, por exemplo, que nenhum dos fatores estudados num processo experimental sejam significativos. Se ao menos um deles for significativo então se considera hipótese alternativa. Quanto menor o valor de  $P$ , maior a diferença entre a variância causada pelo fator de controle sobre a variância do fator de ruído. Geralmente, um nível de significância  $\alpha$ , tal como 0,05 ou 0,1 é usado para comparar com os valores de  $P$ .

## 6 RESULTADOS & DISCUSSÕES

### 6.1 Análise térmica do precursor de ZnO

Na figura 6.1 se apresenta a análise termogravimétrica do pó de acetato de zinco dihidratado (Aldrich, >98 %), utilizado na preparação de todas as soluções utilizadas neste trabalho. Observa-se que há perda inicial de massa de 17% para temperaturas de 93,4°C. Este efeito é devido a remoção das moléculas de água ligadas ao acetato de zinco dihidratado, resultando no acetato de zinco anidro. Após a desidratação ocorre uma segunda perda de massa de 75%, indicando que houve a ruptura das ligações químicas do acetato de zinco anidro e a iniciação da formação do óxido de zinco [87]. A análise termogravimétrica é complementada pela análise diferencial termogravimétrica, apresentada na figura 6.2, indicando que estas reações são endotérmicas nas temperaturas de 93,4°C, 292,9°C e 308,7°C, respectivamente.

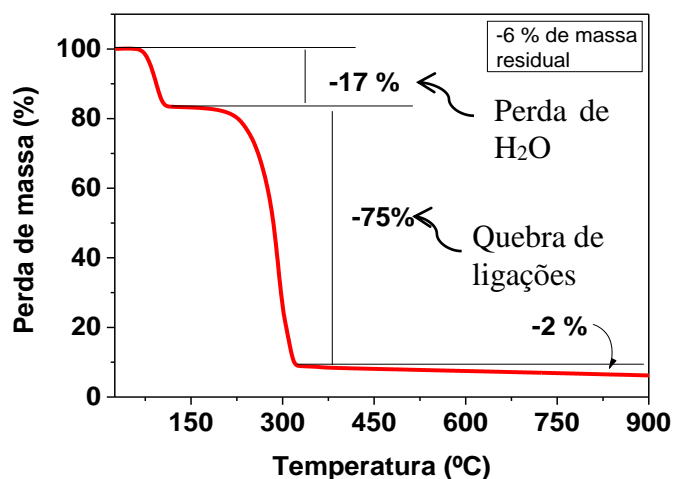


Figura 6.1 Análise termogravimétrica de 5 mg de pó de acetato de zinco dihidratado. O aquecimento fora fixado em 10 °C/min a um fluxo de ar de 100 mL/min.

Essa perda de massa envolve a formação de outras espécies de acetatos de zinco, tais como,  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$  e compostos voláteis como dióxido de carbono, acetona e ácido acético [88]. Por essa razão duas reações endotérmicas foram observadas na região correspondente a

segunda perda de massa. Acima de 292,9°C a perda de massa é cerca de 2%, mostrando que a decomposição completa do acetato de zinco ocorre após esta temperatura.

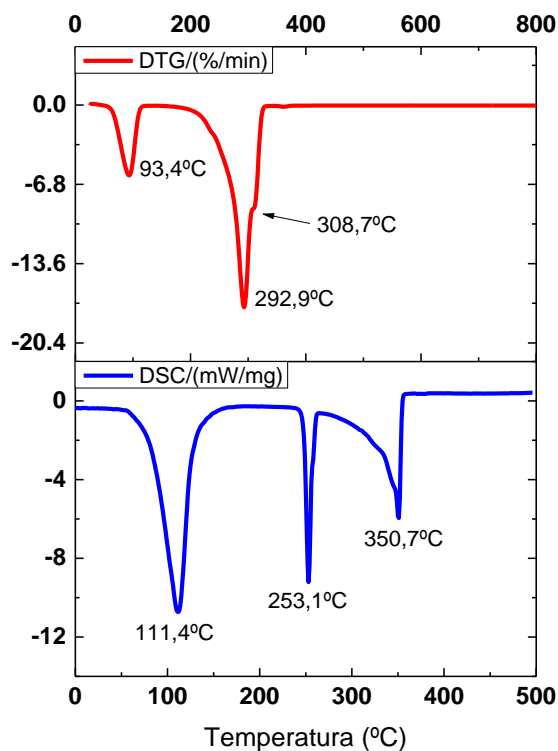
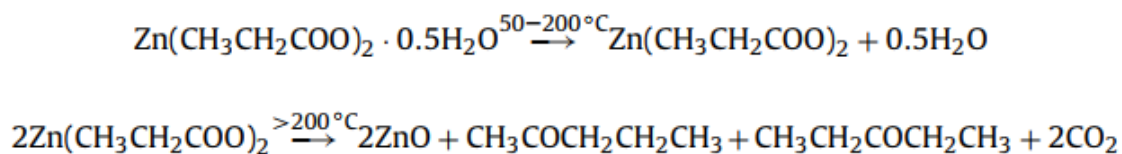


Figura 6.2: Mediadas de DTG e DSC realizadas em 5 mg de acetato de zinco dihidratado.

A curva de calorimetria diferencial, apresentada na figura 6.2, também vem a complementar a análise térmica do pó de acetato de zinco. Observa-se a existência de três picos endotérmicos que ocorrerem em 111,4, 253,1 e 350,7°C. Eles indicam as temperaturas nas quais ocorrem as reações relacionadas as quebras das ligações químicas do acetato de zinco dihidratado e a formação de compostos químicos. As temperaturas não são idênticas pois durante a decomposição química do acetato pode ocorrer também a fusão deste com outras espécies químicas. No entanto, de acordo com a espectroscopia de massa do acetato de zinco dihidratado, os mecanismos para a formação do óxido de zinco podem ser equacionados como segue abaixo [89].



Em geral, o ZnO processado por solução pode ser obtido a temperaturas acima de 350 °C. Assim, a partir destas análises térmicas, pode-se inferir que os filmes de acetato de zinco dihidratado podem ser convertidos em óxido de zinco, quando tratados a temperatura igual ou superior a 290°C. No caso da deposição por spray pirolise, essa temperatura poderia ser menor, visto que neste processo gotículas de acetato de zinco são pulverizadas sobre um substrato aquecido sendo convertidas em óxido de zinco de forma quase que instantânea, diferentemente do tratamento térmico convencional. Porém, essa temperatura de pirolise pode depender de parâmetros como solvente utilizado, pressão de deposição, distância ao substrato e concentração molar da solução. A análise térmica das soluções precursoras de ZnO também foi realizada, no entanto, a única informação obtida foi a perda de humidade em torno de 100°C.

## 6.2 Características dos filmes de ZnO depositados por spray

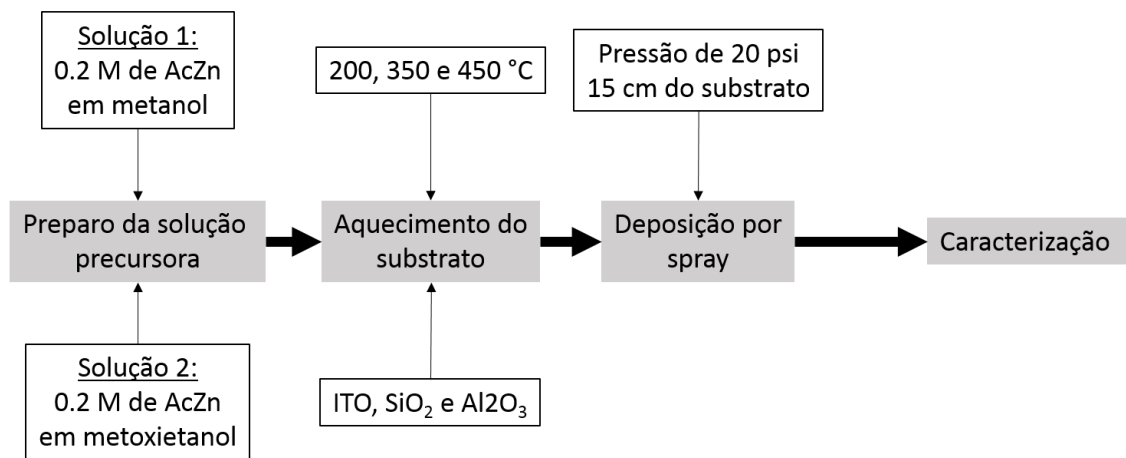
### 6.2.1 Introdução

Nesta seção, descreve-se os resultados, obtidos da caracterização dos filmes de ZnO depositados por spray pirolise. Para esses estudos, filmes de ZnO foram depositados em substratos de ITO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico, a diferentes temperaturas de pirolise, usando-se um simples aerógrafo, como detalhado na seção 4.3.1. O efeito da temperatura de pirolise e a influência dos solventes e do substrato em relação as características superficiais, ópticas e estruturais dos filmes foram discutidas.

### 6.2.2 Procedimento experimental

Para esta seção os experimentos foram conduzidos como apresentado no fluxo da figura 6.3. Descrições detalhadas da preparação dos materiais e das técnicas de caracterização utilizadas são dadas no seção 4.

Figura 6.3: Procedimento experimental para a preparação e caracterização dos filmes de ZnO, a partir de soluções de acetato de zinco.



Duas soluções distintas S1 e S2 de acetato de zinco foram preparadas, usando-se como solventes o 2-metoxietanol e o metanol. Em ambas soluções foi adicionado etanolamina como estabilizante na razão molar de 1:1 com o acetato de zinco. Estes solventes são largamente reportados na literatura, para a solubilização de precursores orgânicos de nitratos e acetatos de zinco [4,10]. Assim, avaliar as características dos filmes mediante efeitos da solução e temperatura de pirolise se torna uma importante etapa na confecção de dispositivos impressos.

### 6.2.3 Avaliação da rugosidade por AFM

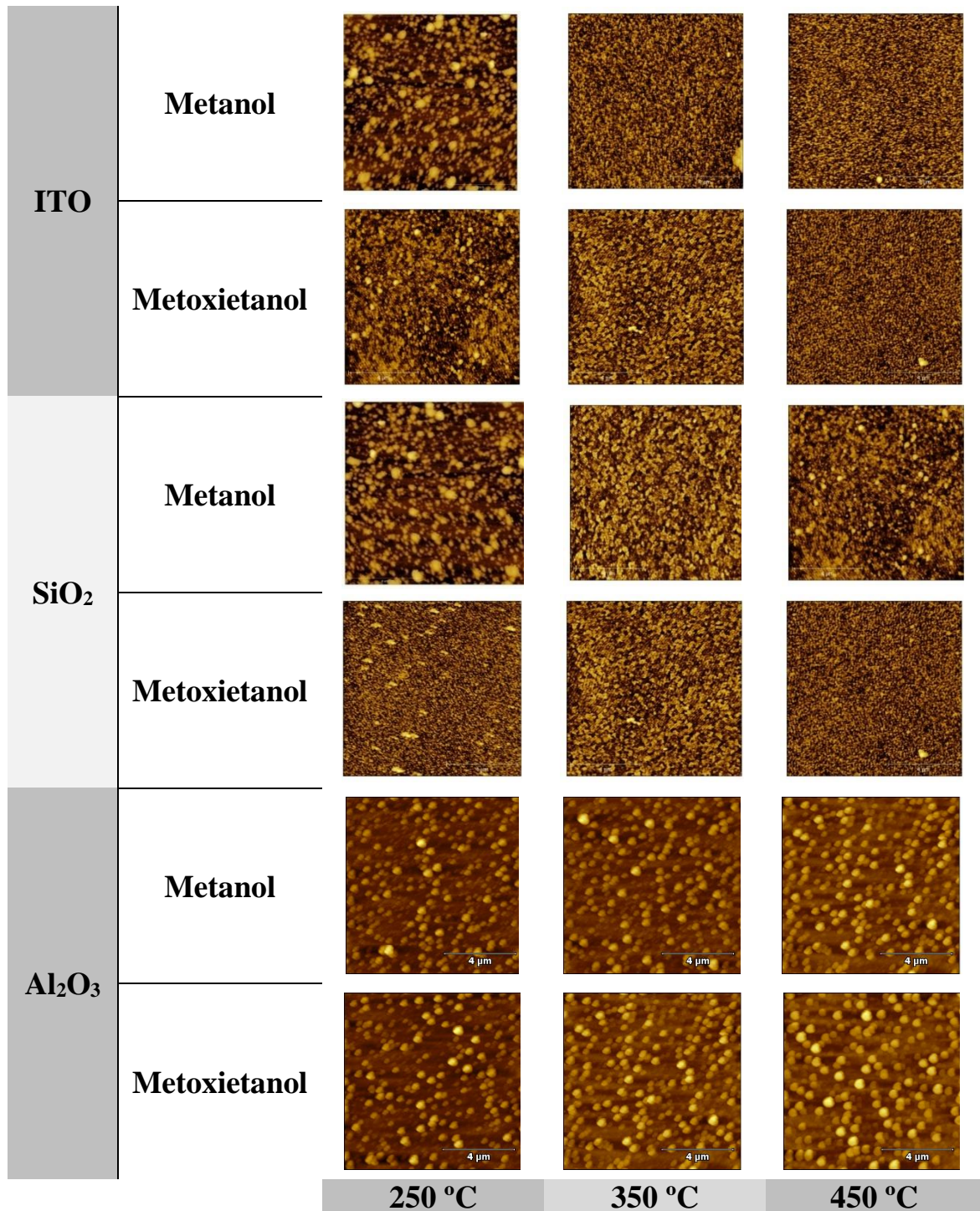
A rugosidade é uma das características de superfície que exerce forte influência na interface entre os filmes semicondutores e o dielétricos, podendo inferir no desempenho de

dispositivos eletrônicos [90]. Por exemplo, o PMMA é frequentemente utilizado para encapsular transistores à base de P3HT, a baixa rugosidade deste dielétrico proporciona melhora significativa no desempenho do dispositivo. O mesmo efeito se observa em transistores a base de pentaceno evaporados [90].

A rugosidade dos filmes de ZnO, de forma geral, depende do método de deposição, da energia de superfície do substrato, rugosidade do substrato e, ainda, da interface quando o filme é depositado sobre outro filme de material distinto. Na figura 6.4, apresentam-se as imagens de AFM de filmes de ZnO depositados por spray pirólise sobre substratos de ITO, dióxido de silício e óxido de alumínio. Cada um dos substratos foi mantido a temperaturas de 250, 350 e 450°C durante a deposição das soluções precursoras de ZnO. Na figura 6.5 há dois gráficos, sendo um referente aos valores da rugosidades dos substratos utilizados e outro referente a rugosidade dos filmes de ZnO depositados à diferentes temperaturas nos três tipos de substratos.

Nas imagens de AFM, observa-se que a característica de superfície dos filmes de ZnO depende tanto da natureza do substrato, quanto da temperatura do substrato. Observa-se que a característica da superfície do filme de ZnO com relação ao substrato é mais evidente para filmes depositados sobre o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico, apresentando formação de grãos independentemente das temperaturas de pirólise e das soluções (1 ou 2) depositadas. Para os substratos de ITO e SiO<sub>2</sub>, observa-se uma relativa homogeneidade dos filmes para as temperaturas de 350 e 450°C. Nas imagens dos filmes depositados a 250°C, sobre os substratos de ITO e SiO<sub>2</sub>, nota-se que há diversas formações de grãos (regiões claras). Esta característica pode estar associada com a baixa energia de superficial devido às baixas temperaturas e também, como constatado pela análise térmica, pode ser devido a compostos orgânicos do acetato de zinco que, não sofreram conversão completa para o ZnO.

Figura 6.4: Imagens de AFM da superfície dos filmes de ZnO, depositados por spray pirolise a diferentes tempos e temperatura de deposição sobre três tipos de substratos.



A dependência da rugosidade dos filmes de ZnO preparados, estão apresentados no gráfico da figura 6.5. Ao lado se apresenta um gráfico da rugosidade dos substratos. O ITO está em torno de 1,45 nm, enquanto que a do dióxido de silício está em torno de 0,4 nm. O óxido de alumínio anódico apresentou rugosidade em torno de 2.5 nm. Observa-se que a rugosidade dos



filmes produzidos aumenta com o aumento da temperatura de pirolise, para qualquer um dos substratos. Com relação aos filmes depositados sobre óxido de alumínio, constatou-se que rugosidade cresce cerca de 2 a três vezes em relação aos outros substratos.

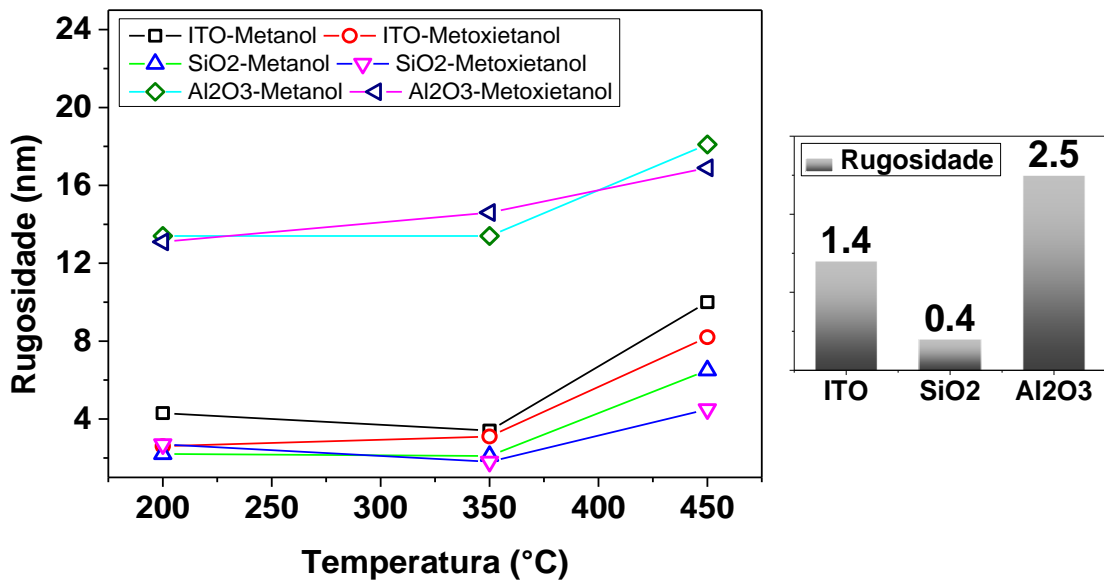


Figura 6.5: Dependência da rugosidade dos filmes de ZnO depositados por spray em relação a solução precursora, temperatura de pirolise e natureza do substrato.

Como mostrado anteriormente na seção 6.1, a análise de DSC indica que a formação do ZnO se inicia a 250°C, onde a estrutura química do acetato de zinco anidro sofre ruptura. Acima desta temperatura o acetato de zinco começa a ser convertido em cristалitos de ZnO. Ao se aumentar a temperatura do substrato, em valores superiores a 250 C, eleva-se a rugosidade dos filmes de ZnO, pois este processo leva à formação de cristалitos de ZnO maiores, resultando em uma superfície mais irregular [91,92]. A dinâmica e a irregularidade do tamanho das gotas da solução de AcZn, também são outros fatores que contribuem para o aumento da rugosidade, devido à baixa homogeneidade na distribuição ao longo do substrato [92].

Com relação a rugosidade dos filmes de ZnO depositados sobre óxido de alumínio, nota-se que a rugosidade é cerca de 4 vezes maior do que da superfície do óxido de alumínio. De fato, a rugosidade do óxido de alumínio é maior do que a rugosidade das superfícies do ITO e

do SiO<sub>2</sub> e isto também influencia na rugosidade final do filme de ZnO. No entanto, outros processos podem estar envolvidos para contribuir com o aumento significativo da rugosidade dos filmes de ZnO sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efeitos como aumento dos grãos, aumento da densidade e formação de regiões semicristalinas na superfície dos filmes de óxido de alumínio, por causa da temperatura (250 a 450 °C), podem estar ocorrendo, como mostrado em algumas publicações sobre a influência do tratamento térmico em filmes de óxido de alumínio depositado pela técnica ALD (*atomic layer deposition*) [42,43]

#### 6.2.4 *Transparência e gap óptico*

A transmitância e o *gap* óptico dos filmes de ZnO, depositados por spray pirólise sobre substratos de ITO, foram avaliados por espectroscopia UV-vis. Na região do espectro visível, os fótons possuem energia na faixa de 1,7 a 3,1 eV. O *gap* óptico do ZnO se encontra na faixa de 3,1 a 3,3 eV, isto significa que fótons com energia na faixa do visível ao incidirem na banda proibida do ZnO não são absorvidos, promovendo desta forma uma elevada transmitância óptica. Nas figuras 6.6 a, b e c, apresenta-se as medidas de absorbância, transmitância e do *gap* óptico dos filmes de ZnO, que foram produzidos a diferentes temperaturas de pirólise das soluções 1 e 2.

No gráfico da figura 6.6 a observa-se que não há absorção no espectro visível, como esperado. No entanto, a intensidade de absorção na faixa de 250 a 400 nm, ou seja, na região ultravioleta do espectro, se altera de acordo com a temperatura e a solução. Nota-se que os picos de absorção aumentam de intensidade com o aumento da temperatura, porque quanto maior a temperatura maior será a quantidade de ZnO formado no filme e logo uma maior quantidade de fótons na região UV será absorvido.

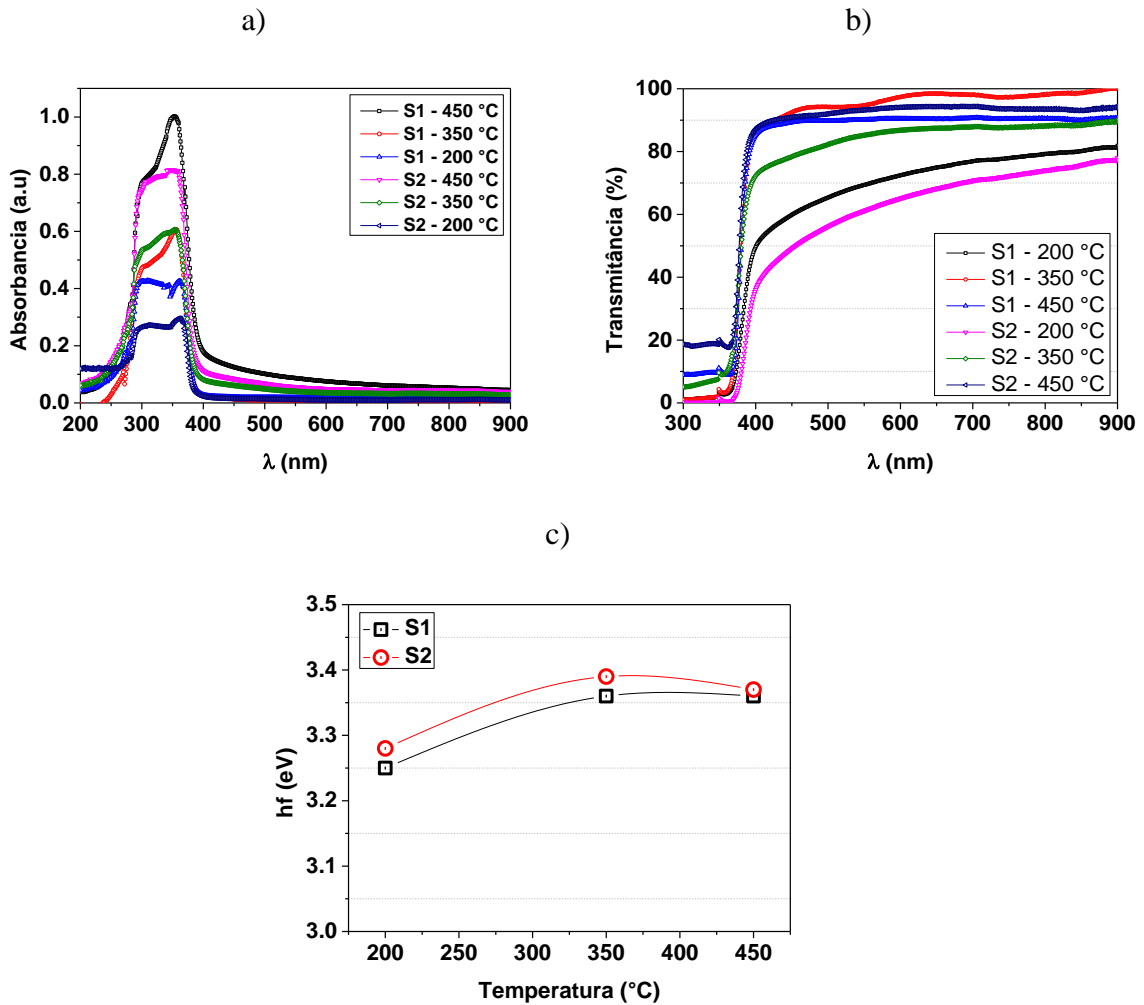


Figura 6.6: Medidas de (a) absorvancia, (b) transmitancia e (c) do gap optico dos filmes de ZnO depositados por spray a diferentes temperaturas de pirólise usando as soluções S1 e S2

Na figura 6.6 b apresenta-se a transmitância dos filmes de ZnO depositados a 250, 350 e 450 °C, usando-se as soluções 1 e 2. Observa-se que a transmitância aumenta conforme se aumenta-se as temperaturas de pirólise. O grau de transparência para filmes depositados a 250°C mostra-se instável entre os comprimentos de onde entre 400 e 900 nm e se encontram abaixo de 80 %. A transmitância para filmes produzidos a 350°C encontram-se entre 80 e 90% e também se mantém estável entre 500 e 900 nm. Nesse caso, a transmitância e a estabilidade são maiores do que em filmes produzidos a 250°C. Para filmes produzidos a 400°C, tem-se que a transmitância mantém-se estável de 400 a 900 nm e com alto grau de transparência acima de 90%, como observado no gráfico 6.6b.

O aumento do grau de transparência com o aumento da temperatura, está relacionado com a formação do ZnO e diminuição de compostos ou resíduos orgânicos. A medida que se aumenta a temperatura de pirolise aumenta-se a densidade de cristais de ZnO e aumentando a conversão de compostos orgânicos em ZnO. Interessante dizer que, o óxido do alumínio é um dielétrico que também é um filme com alto grau de transmitância e que vem a ser ideal para construção de dispositivos transparentes junto ao ZnO.

No espectro visível, situada na região entre 400 a 700 nm, os fótons possuem energia na faixa de 1,7 a 3,1 eV. Como já mencionado o *gap* óptico do ZnO está entre 3,1 e 3,3 eV e como apresentando anteriormente os valores experimentais obtidos neste trabalho foram de 3,25 a 3,39 eV. Ou seja, os filmes então devem apresentar alto grau de transparência, pois os fótons com energia na região do visível não serão absorvidos pelo ZnO. Observa-se que os valores experimentais do *gap* crescem ligeiramente com a temperatura de pirolise. Estes valores estão dentro da faixa da energia de *gap* esperada para o ZnO. Valores semelhantes também têm sido encontrados na literatura para filmes de ZnO depositados por spray pirolise [19,30].

## **6.3 TFTs de ZnO/SiO<sub>2</sub> e ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: estudo preliminar**

### *6.3.1 Introdução*

Nesta seção se faz uma abordagem preliminar da preparação e caracterização dos filmes de óxido de alumínio anódico e de dispositivos contendo filmes de ZnO depositado por spray pirolise. As temperaturas de pirolise utilizadas foram de 250, 350 e 450°C. O SiO<sub>2</sub> (100 nm) e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 nm) foi utilizado como dielétrico de *gate* nos TFTs de ZnO. Observou-se que os TFT de ZnO exibe melhor desempenho para maiores temperaturas de pirolise, assim como quando se utiliza o óxido de alumínio como dielétrico de *gate*.

### 6.3.2 *Procedimento experimental*

#### 6.3.2.1 Crescimento do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por anodização

A limpeza dos substratos de vidro foi feita conforme a seção 4.2. O crescimento dos filmes de óxido de alumínio foi realizado conforme descrito no tópico 4.3.2. Neste estudo preliminar, utilizou-se uma célula eletrolítica, contendo uma solução composta por: 0,75 g de ácido tartárico, 25 mL de água ultra-pura e 100 mL de etileno glicol, com pH=6,0 utilizando-se hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH). Uma folha de ouro, atuando como cátodo, e uma lamina de vidro contendo 100 nm de alumínio previamente evaporado (0,9 nm/s), atuando como anodo, foram imersos na solução.

Em seguida foi estabelecida uma densidade de corrente ( $J$ ) constante de 0,25 mA/cm<sup>2</sup>, até que a voltagem  $V_f$  alcançasse o valor correspondente a espessura desejada. Este processo foi realizado a temperatura ambiente (~25°C) e usando-se uma fonte de corrente constante, controlada por um *software* programado no MatLab, versão 7.8 (R2509a). A partir da relação do  $f.a.=1,2$  nm/V, foram então crescidos óxidos de com espessuras de 10, 20, 30, 40 e 50 nm.

Pelo menos cinco filmes foram crescidos para cada espessura, para se estimar o valor médio da constante dielétrica. Filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 50 nm foram utilizados como dielétrico de *gate* na confecção do TFT de ZnO. Mais detalhes sobre crescimento de óxido podem ser encontrados em [93,94].

#### 6.3.2.2 Deposição do ZnO processado por solução

Uma solução precursora do óxido de zinco foi utilizada para confeccionar a camada de ZnO dos dispositivos produzidos nesta seção. Para esta parte do trabalho foi utilizado as mesmas soluções S1 e S2 abordadas na seção 6.2. A solução foi então depositada por um sistema de spray, conforme detalhado na seção 4.3.1. O substrato de interesse (SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi mantido aquecido sobre a chapa aquecedora durante toda a deposição. O aerógrafo foi

posicionado à 25 cm acima do substrato. A deposição por spray foi realizada em condições ambientes ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ), em fluxo contínuo durante 25s, utilizando-se a pressão de 20 psi fornecida por um compressor de 100 litros com filtro de ar.

### 6.3.2.3 Deposição de contatos e caracterização dos dispositivos

Os eletrodos foram depositados pela evaporação de alumínio à  $10^{-6}$  mbar e taxa de  $\sim 0.4$  nm/min, utilizando-se uma evaporada Edwards 360. O canal foi obtido pelo uso de uma máscara de sombra de anel de guarda, contendo área central ( $A$ ), largura ( $W$ ), comprimento do canal ( $L$ ) e razão  $W/L$  são, respectivamente,  $3.5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>, 150  $\mu\text{m}$ , 6.28 mm e 52,3. Ao menos cinco dispositivos foram caracterizados. A caracterização foi conduzida em ar e em vácuo utilizando-se um sistema de caracterização de semicondutores da Keithley modelo SCS 4200.

### 6.3.3 *Constante dielétrica do óxido de alumínio anódico*

Na figura 6.7a apresentam-se as medidas de capacitância em função da frequência ( $C \times f$ ) para filmes óxido de alumínio de 10, 20, 30, 40 e 50 nm. As medidas foram realizadas em 5 filmes distintos para cada uma das espessuras crescidas, no entanto, apenas as curvas  $C \times f$  de um dos filmes para cada uma das espessuras foi apresentada na figura 6.7a. Os outros filmes apresentam comportamento similar.

Observa-se que há uma queda da capacitância em função da frequência, o que pode estar associada a existência de contribuição de espécies polares e uma capacitância interfacial  $C_{in}$ , na interface metal/óxido. Esta capacitância  $C_{in}$  está em série com a capacitância geométrica associada ao volume do óxido,  $C_i$ , e então a capacitância medida  $C_m$  seria  $\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{in}} + \frac{1}{C_i}$ , como sugerido por Hickmott [95]. Ressalta-se que este efeito é acentuado nos filmes finos. O óxido de alumínio apresenta um valor de constante dielétrica  $\epsilon$  reconhecidamente alto, entre 7 e 15. Nos filmes aqui produzidos o valor da constante dielétrica foi extraído da curva de capacitância

em função do inverso da espessura, como apresentado na figura 6.7b, onde cada ponto é correspondente a média de cinco amostras distinta extraída a 0,1 MHz. Usou-se esta frequência, pois considera-se que a capacitância interfacial é desprezível em altas frequências e a capacitância total medida tende a ser apenas a do volume do óxido.

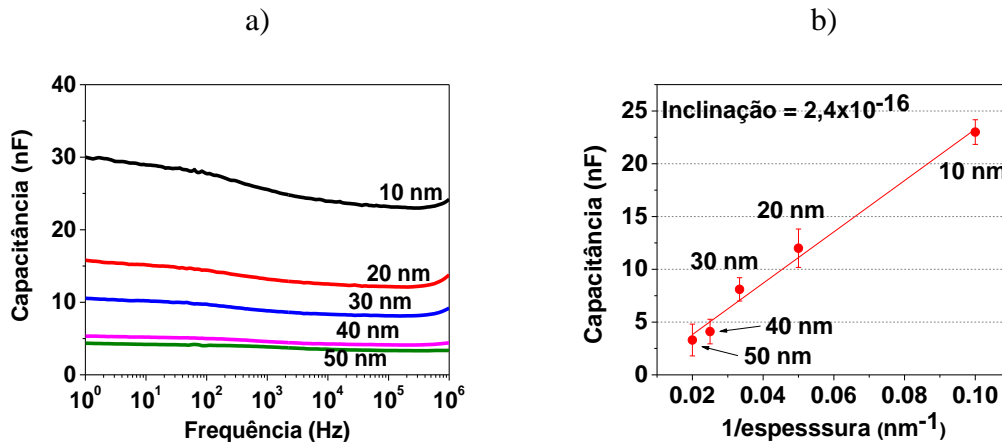


Figura 6.7: a) Capacitância em função da frequência de filmes de  $Al_2O_3$  a diferentes espessuras de anodização e b) Gráfico da capacitância versus o inverso da espessura dos filmes de óxidos produzidos..

O capacitor de placas planas pode ser dado pela equação  $C = \epsilon_{ox}\epsilon_0 A \frac{1}{d}$ , onde espera-se uma relação linear da capacitância com o inverso da espessura do filme. Este comportamento é observado na curva da figura 6.7b para os filmes de óxido de alumínio anódico. Assim, neste gráfico foi calculado a constante dielétrica do óxido igualando o termo  $\epsilon_{ox}\epsilon_0 A$  a inclinação da reta, o que resultou o valor médio de 7,7, que é condizente com a literatura.

#### 6.3.4 TFT de ZnO: influência da temperatura de pirolise e do dielétrico

Na tabela 6.1 apresenta-se as características, medidas em ar, dos TFTs de ZnO, produzidos por spray pirolise das soluções S1 e S2. As temperaturas de pirolise foram de 250, 350 e 450°C e o  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  foram utilizados como dielétrico de *gate*. Enquanto, que as características foram calculadas usando-se as equações da seção 3.2.1.

Observa-se na tabela 6.1 que não há diferença significativa na performance dos TFTs, com respeito ao solvente, quando comparados na mesma temperatura de pirolise. No entanto, claramente se nota que o aumento da temperatura de pirolise, aumenta o valor da mobilidade dos TFTs em até duas ordens de grandeza. Em geral, a razão  $I_{on}/I_{off}$  varia de  $10^3$  a  $10^4$  e se mantem abaixo de  $0,8 \times 10^3$  para TFT de ZnO produzidos por spray pirolise a  $250^\circ\text{C}$ . O estado  $I_{off}$  dos TFT foi da ordem de  $10^{-9}$  A para aqueles produzidos a pirolise de  $250^\circ\text{C}$  e  $10^{-10}$  A para aqueles produzidos a  $350$  e  $450^\circ\text{C}$ . Com relação ao estado  $I_{on}$ , obteve-se valores em torno de  $10^7$  A para TFTs produzidos a  $250^\circ\text{C}$  e  $10^5$  A, quando se usou temperatura de pirolise de  $450^\circ\text{C}$ . O melhor desempenho do TFT com o aumento da temperatura de pirolise do AcZn, está relacionado com o aumento da percentagem de massa convertida em ZnO.

Tabela 6.1: Características dos TFT de ZnO produzido a diferentes temperaturas de pirolise sobre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pirolise $^\circ\text{C}$	Dielétrico -	$\mu$ linear $\text{cm}^2/\text{Vs}$	$\mu$ saturação $\text{cm}^2/\text{Vs}$	$V_T$ V	$I_{on}/I_{off}$ $1e3$
<b>S1 – metanol / canal: W=6300 um e L=150 um</b>					
250	$\text{SiO}_2$	0,005	0,009	29	0,35
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,001	0,004	3,6	0,65
350	$\text{SiO}_2$	0,02	0,05	25	5,64
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,03	0,08	3,8	8,35
450	$\text{SiO}_2$	0,24	0,61	28	16,35
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,15	0,43	4,2	18,53
<b>S2 – metoxietanol / canal: W=6300 um e L=150 um</b>					
250	$\text{SiO}_2$	0,008	0,004	27	0,45
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,009	0,009	4,2	0,66
350	$\text{SiO}_2$	0,04	0,06	22	6,59
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,09	0,1	3,8	7,63
450	$\text{SiO}_2$	0,21	0,38	25	62,23
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,12	0,32	3,9	77,89

A influência do dielétrico é percebida pela mudança na voltagem limiar  $V_T$  dos TFTs. Para TFT de ZnO com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  os valores estão entre 3.5 e 4.5, enquanto que para os TFT com  $\text{SiO}_2$  estes valores ficam entre 25 e 29. A voltagem limiar para TFTs com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é menor do que em TFT com  $\text{SiO}_2$  devido, principalmente, a constante dielétrica do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~8) ser maior do



que a do SiO<sub>2</sub> (3,9) e também devido à espessura do filme. Isso gera maior capacitância por área no canal do TFT. As voltagens de operação dos TFTs sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> produzidos pela pirolise da solução de S1, podem ser vistos nas figuras 6.8a até 6.8f. Observa-se que todos os dispositivos produzidos exibem as curvas *I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>* típicas de TFT.

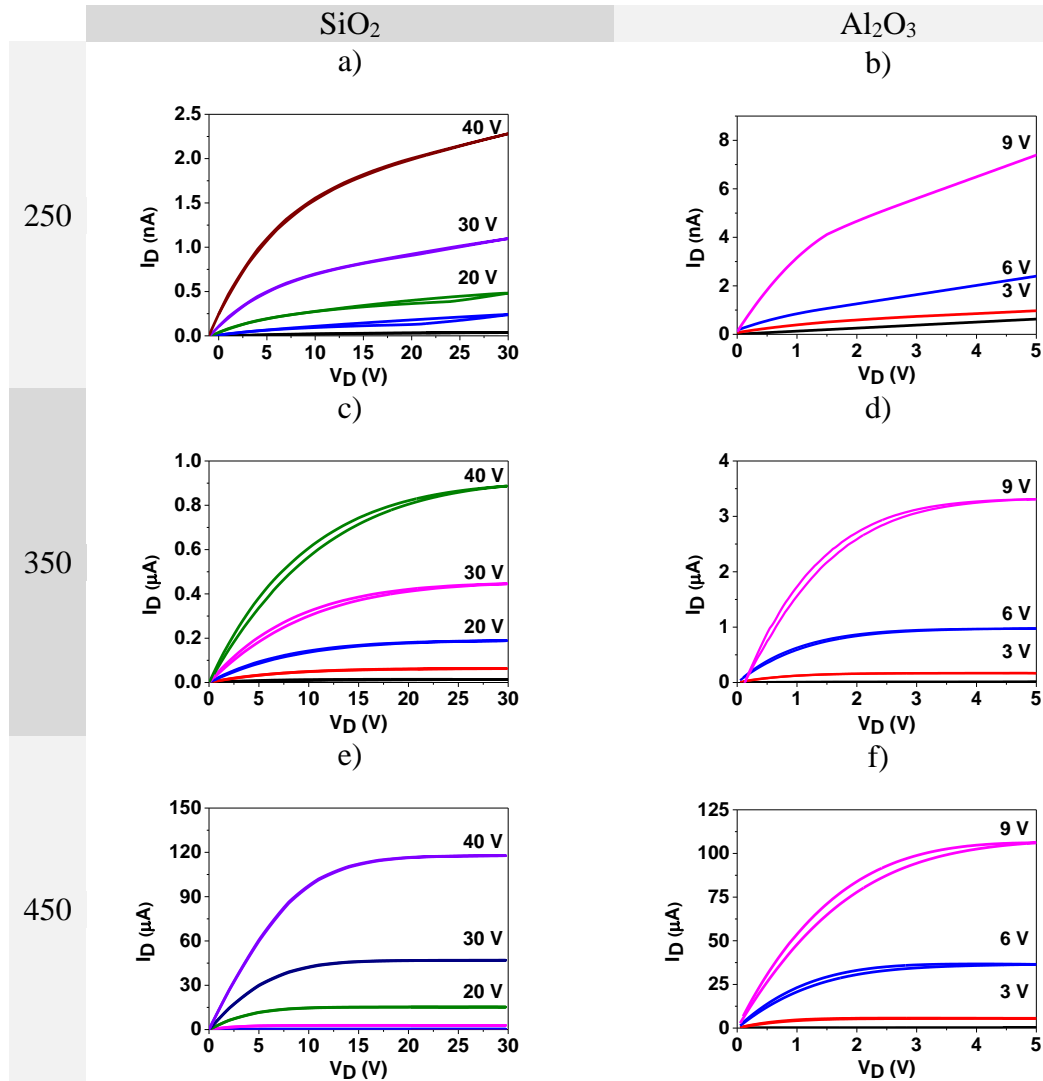


Figura 6.8: Curvas *I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>* dos TFT de ZnO produzidos sobre SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes temperaturas de pirolise do AcZn.

Os TFTs produzidos pela pirolise da solução S2, também apresentaram resultados similares. Para os TFT de ZnO/SiO<sub>2</sub> tem-se que as características *I<sub>D</sub>-V<sub>D</sub>* foram avaliadas com voltagens fixas no *gate* de 0 a 40 V (passos de 10 V) e com a voltagem no dreno variando de 0

a 30 V. As curvas  $I_d-V_g$  foram realizadas com a voltagem no *gate* variando de -10 a 40 V e mantendo-se a voltagem no dreno fixa em 0,5 ou 40 V. Estas curvas foram utilizadas para se avaliar as mobilidades no regime linear e no de saturação. No caso dos TFT de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as características  $I_d-V_d$  foram avaliadas com voltagens fixas no *gate* de 0 a 9 V (passos de 3 V), enquanto que a voltagem no dreno foi variada de 0 a 9 V. As mobilidades no regime linear e no de saturação foram avaliadas a partir das curvas  $I_d \times V_g$  mantendo-se as voltagens fixas no dreno de 0,5 e 9 V, respectivamente, enquanto que a voltagem no *gate* foi variada de -1 a 9 V.

Em ambos os dielétricos de *gate*, a corrente de saturação é bem estabelecida para TFTs produzidos por spray pirolise à 450°C e 350°C. Elas saturam em torno de 25 V para TFTs de ZnO/ SiO<sub>2</sub> e 5 V para TFTs de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nos TFT ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, produzido a 450°C, a corrente de saturação chega a ordem de 100 uA com 9 V no eletrodo de *gate*, em comparação ao TFT de ZnO/ SiO<sub>2</sub> que requer pelo menos 40 V. A corrente de saturação indica que a camada semicondutora está em depleção permitindo o fluxo de corrente no canal do TFT. Para ambos os dielétricos se observa esta característica, e também a de que a magnitude da corrente de saturação aumenta de nA até uA com o aumento da temperatura de pirolise. Como o discutido o desempenho melhora devido a maior porcentagem de massa de AcZn convertida em ZnO.

Para baixas voltagens no *gate* a relação  $I_{ds}-V_{ds}$  deve ser linear, seguindo a lei de Ohms, porém nos TFTs produzidos com pirolise de AcZn a 250°C, não apresentam esta característica. A ausência de linearidade a baixa voltagens, assim como a da corrente de saturação indica que os contatos de semicondutor e fonte/dreno não são ôhmicos ou de que a camada de depleção não está se formando. Ou seja, nesse caso o material não apresenta completamente características semicondutoras.

Muitas publicações reportam a produção de transistores de ZnO processado por solução com mobilidade de 0,01 a 30 cm<sup>2</sup>/V.s, com temperaturas de pirolise de 200 a 500°C. O ZnO dopado pode exibir mobilidades acima de 50 cm<sup>2</sup>/V.s, quando dopados. Outras publicações

reportam sobre a produção de TFT de ZnO processado por solução usando-se baixas temperaturas de pirolise ( $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e com mobilidades de 0,2 a  $2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , no regime da saturação. Nestes trabalhos usam ZnO diretamente dissolvido em hidróxido de amônio o que evita resíduos de carbono no filme. Por outro lado o hidróxido de amônio é tóxico e a deposição em larga escala por spray não seria viável.

Os mecanismos envolvidos que promovem a larga variação de mobilidade do ZnO estão relacionados com a cinética de cristalização, evaporação do solvente, tipo de precursor orgânico, dimensões e design dos eletrodos de fonte/dreno, efeitos de interface, adsorção de oxigênio, pureza do precursor, dielétrico de *gate*, entre outros fatores [19,30,38,39]. O acetato de zinco é um precursor largamente usado para a produção de filmes de ZnO, pois ele é de baixo custo e pode ser solubilizado em diversos solventes, inclusive em água. No entanto, ele requer uma temperatura de pirolise relativamente alta para conversão para ZnO. A pirolise em temperaturas abaixo de  $300^{\circ}\text{C}$  pode deixar resíduos de carbono, que podem atuar como locais de captura de portadores, diminuindo a performance do ZnO [19].

Nesta etapa os TFTs produzidos por spray pirolise a  $350$  e  $450^{\circ}\text{C}$  operaram em condições típicas e de forma reprodutível, no entanto exibiram mobilidades relativamente baixas. O uso do canal largo ( $150\text{ }\mu\text{m}$ ) entre os eletrodos de fonte e dreno, favorece o aumento da densidade de armadilhas na interface e também contribui para diminuir a mobilidade do ZnO. Em geral na literatura canais de  $10$  a  $50\text{ }\mu\text{m}$  são os mais utilizados, sendo depositados por fotolitografia. Os TFTs produzidos a  $250^{\circ}\text{C}$  demonstraram baixa performance, devido à baixa temperatura de pirolise. No entanto, eles são compatíveis com substratos plásticos e suas características elétricas podem ser ajustadas de forma a operar juntamente com dispositivos orgânicos, nos chamados dispositivos híbridos. Em inversores híbridos, por exemplo, o ZnO produzido a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode atuar como canal tipo-n com um transistor orgânico tipo-p, visto que a ordem das mobilidades são as mesmas e de que a mobilidade do ZnO, a priori, pode ser

ajustada pela temperatura de pirolise. A melhora nas características elétricas dos transistores está diretamente ligada a temperatura de pirolise. Porém, como observou-se o dielétrico de *gate* promove diferenças significativas no modo de operação do TFT, sendo então uma parte importante a ser investigada.

## **6.4 Capacitores MIS a base de ZnO processado por solução**

### *6.4.1 Introdução*

Diversas publicações tem proposto maneiras para melhorar o desempenho de TFT, assim como de dispositivos MOSFET (transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor). Uma das maneiras de se alcançar essa meta é buscar formas de melhorar as propriedades dos capacitores MIS, através do uso de novos dielétricos ou de novos materiais semicondutores [75,76].

Capacitores MIS convencionais são a base de silício e tem um papel essencial nas tecnologias atuais. Eles podem ser encontrados em célula unitária de CCDs (dispositivos com carga acoplada), DRAM (memória dinâmica de acesso aleatório), geralmente atuando em depleção profunda, e entre os eletrodos de fonte e dreno em transistores de circuitos integrados [75]. O desenvolvimento de capacitores MIS de alta performance vem a ser importante para se estabelecer novas tecnologias. No campo de eletrônica orgânica, por exemplo, sabe-se que a mobilidade do semicondutor orgânico é baixa ( $< 1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) e por essa razão a eficiência de transistores orgânicos dependem fortemente da camada dielétrico e da qualidade da interface semicondutor/dielétrico [11]. Neste contexto, tem-se que a estrutura de um capacitor MIS vem a ser a mais apropriada para se investigar combinações de interface, visando buscar qualidade e compatibilidade entre a camada de dielétrica e semicondutora.

Nesta seção teve-se com objetivo geral de preparar e caracterizar capacitores MIS com camada ativa de ZnO processado por solução. O dióxido de silício, por ser um dielétrico padrão,

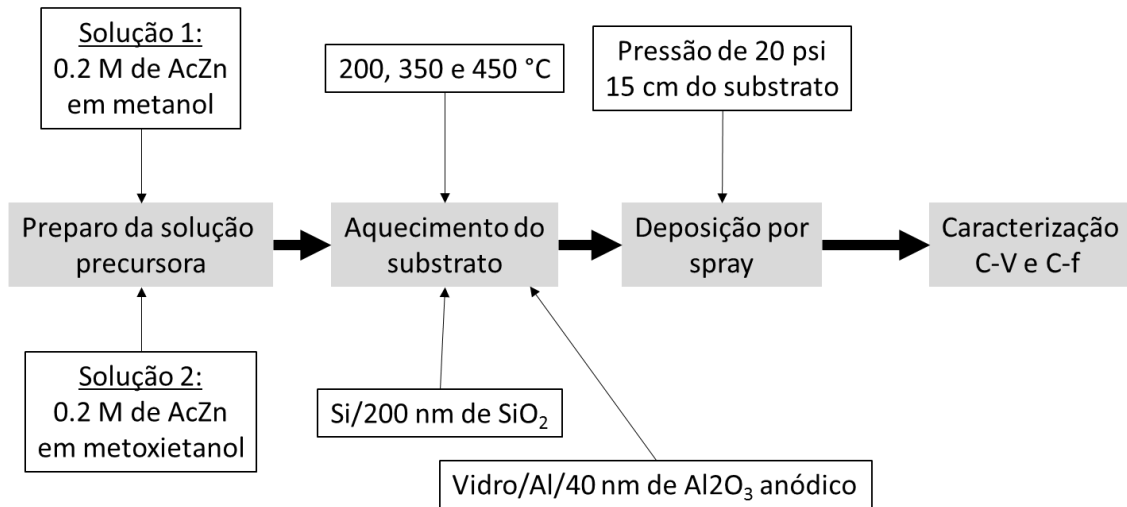
estável e com propriedades bem estabelecidas, foi utilizado inicialmente para se avaliar as propriedades do ZnO como camada semicondutora no capacitor MIS. Posteriormente, o óxido de alumínio anódico foi empregado como camada dielétrica, para se avaliar o seu efeito no dispositivo. O impacto na densidade de portadores e na mobilidade no ZnO, mediante as condições de fabricação da camada de ZnO, foram avaliadas com respeito a temperatura de pirólise da solução de AcZn e natureza do dielétrico e do solvente da solução. Para isto, medidas de capacitância em função da frequência e da voltagem foram realizadas e discutidas.

#### 6.4.2 *Procedimento experimental*

Na figura 6.9 apresenta-se um fluxograma referente ao procedimento experimental para a fabricação dos capacitores MIS a base de ZnO processado por solução. A limpeza dos substratos ( $\text{SiO}_2$ -250 nm e vidro) foi realizada conforme o item da seção 4.2. O óxido de alumínio foi obtido por anodização de uma camada de 80 nm de alumínio (99,99%) previamente evaporada sobre o vidro na taxa de 0,5 nm/s. A anodização foi realizada usando-se uma solução 0,2 M de ácido tartárico, contendo etileno glicol e água ultra-pura na proporção de 74 e 16 %, respectivamente. A densidade de corrente utilizada foi de 0,35 mA/cm<sup>2</sup>, aplicada através de uma fonte de corrente Keithley. Detalhes sobre o processo de anodização estão detalhados na seção 3.4.

A camada semicondutora de ZnO foi depositada por spray pirolise das soluções S1 e S2. O volume de 2 ml de solução foi depositado, separadamente, sobre substratos de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os quais foram mantidos aquecidos às temperaturas de 250, 350 e 450 °C. Detalhes da preparação das soluções e da deposição por spray se encontram na seção 4.3. O eletrodo superior foi depositado por evaporação de 70 nm de alumínio (99,99%) a taxa de 0,5 nm/s, usando-se uma máscara de sombra com anel de guarda com área central de  $3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ , enquanto o eletrodo externo foi aterrado para evitar ruídos na caracterização elétrica.

Figura 6.9: Procedimento experimental para a fabricação de capacitor MIS de ZnO.



Medidas de capacitância em função da frequência ( $C-f$ ) e da voltagem ( $C-V$ ), foram realizadas utilizando-se um analisador de impedância Solartron modelo 1225 com interface dielétrica modelo 1296. As medidas foram realizadas no intervalo de 0,1 Hz a 1 MHz, voltagem AC de 100mV e utilizando ciclos de integração longos para diminuir os ruídos da medida. Micromanipuladores XYZ com contatos de pressão foram utilizados para conectar os dispositivos ao Solartron. As caracterizações foram realizadas, em vácuo e ar, utilizando-se um sistema fechado para evitar interferências externas.

#### 6.4.3 Capacitor MIS de ZnO/SiO<sub>2</sub>: Efeito da temperatura de pirolise

Na figura 6.10 apresenta-se o gráfico da capacitância e da perda dielétrica vs frequência (de  $10^{-2}$  a  $10^6$  Hz),  $C-f$  e  $P-f$ , de três capacitores MIS com camada semicondutora de ZnO. A camada de ZnO, de cada um dos capacitores MIS, foi produzida pela deposição por spray pirolise da solução de AcZn, S1, nas temperaturas de 250, 350 e 450°C. O SiO<sub>2</sub> foi usado como dielétrico e a medida foi realizada no regime de acumulação (voltagem D.C=8 V) a 30°C em vácuo. Observa-se nos gráficos das figuras 6.10 que há relaxação na curva  $C-f$  e um pico de relaxação na curva da perda em função da frequência. Estes efeitos são atribuídos a dispersão

*Maxwell-Wagner* e comprovam que ambas camadas de ZnO e SiO<sub>2</sub> estão sendo medidas simultaneamente.

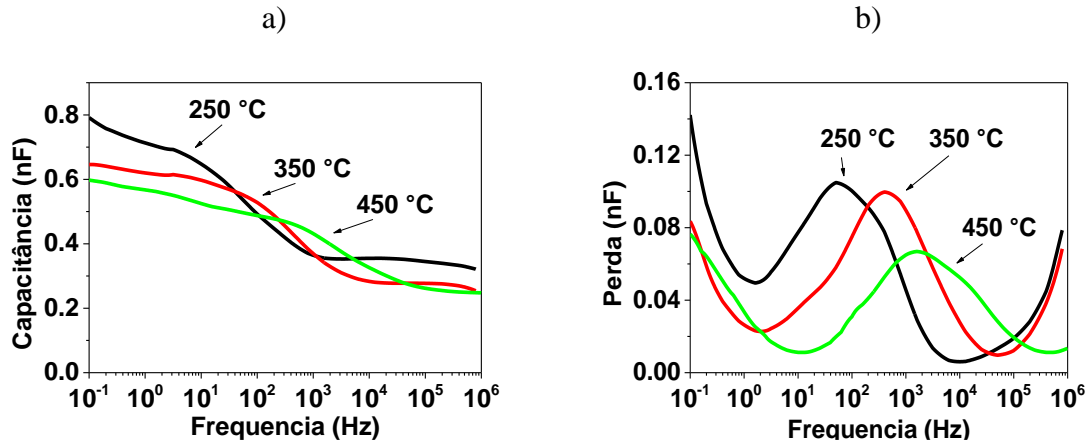


Figura 6.10: Medidas de *C-f* dos capacitores MIS de ZnO produzido a diferentes temperaturas de spray pirolise sobre substratos de SiO<sub>2</sub>.

As medidas *C-f* foram realizadas no regime de acumulação do capacitor MIS, porque neste regime tem-se que a capacitância e a resistência do semiconductor são consideradas constantes, uma vez que não há variação da camada de depleção. Observa-se que as relaxações na capacitância e os picos de perda ocorrem em diferentes frequências em função das temperaturas de pirolise, correspondendo a modificações nas propriedades de volume do semiconductor ( $C_s$  e  $R_s$ ) e na interface semiconductor/dielétrico.

A discussão na seção 3.3 mostra que a capacitância em baixa frequência, em acumulação, corresponde à capacitância do dielétrico (nesse caso do SiO<sub>2</sub>). Em alta frequência o valor da capacitância medida  $C_m$ , é a soma em série da capacitância do semiconductor  $C_s$  com a do dielétrico  $C_i$ . Desta forma, inserindo os dados experimentais extraídos dos gráficos das figuras 6.10a e 6.10b nas equações da seção 3.3, pode-se estimar o valor das grandezas relacionadas a camada de ZnO, como a capacitância  $C_s$ , a espessura  $d_s$ , a resistência  $R_s$  e a condutividade  $\sigma_s$ . Considerou-se a constante dielétrica do ZnO como sendo 9. Os valores de cada uma dessas grandezas, referentes a cada temperatura de pirolise da camada de ZnO estão apresentadas na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros dos capacitores MIS de ZnO/SiO<sub>2</sub> produzido a diferentes temperaturas de pirolise.

Temp.	Dados experimentais			Dados calculados			
	$C_i$	$C_m$	$f$	$C_s$	$d_s$	$R_s$	$\sigma_s$
°C	nF	nF	Hz	nF	nm	$\Omega$	nS/cm
250	0,75	0,35	53	0,68	370	2,73	0,43
350	0,66	0,27	493	0,46	538	0,28	6,0
450	0,59	0,23	1845	0,39	627	0,08	22,9

Nas curvas de  $C$ - $f$  esperava-se um regime estacionário em baixas frequências, visto que nesta região o capacitor MIS encontra-se no regime de acumulação. Entretanto, observa-se que a capacitância decresce neste intervalo e depois entra no regime de relaxação. Para o SiO<sub>2</sub> esperava-se uma capacitância de ~0,54 nF em acumulação, porém os valores medidos ficam entre 0,55 a 0,83 nF. Para o valor da  $C_m$  na região de depleção obtida pela capacitância do dielétrico em série com a do semiconductor esperava-se valores próximos de 10<sup>-11</sup> F. As condições experimentais constadas no regime de acumulação e depleção podem ser consequência da contribuição de cargas em torno do eletrodo, uma vez que a área do dielétrico e do semiconductor são muito maiores. Além, disso, deve-se considerar que os filmes de ZnO depositados por spray apresentam alta rugosidade, com pouca homogeneidade o que pode alterar a área de superfície.

Os valores calculados que se encontram na tabela 6.2 indicam que a espessura e a condutividade do filme de ZnO aumentam com o aumento da temperatura de pirolise. O caráter condutivo do ZnO aumenta com a temperatura, pois sua característica semicondutora predomina sobre a parte orgânica da solução de AcZn, que é degradada devido ao aumento da temperatura de pirolise. No caso do aumento da espessura fatores como rugosidade e tamanho de grãos podem contribuir com o que se observa. Este efeito pode ser explicado pela cinética de crescimento de ZnO a partir de solução, a qual tem sido reportada em [96,97,98]. Os autores



mostram que há crescimento dos grãos de ZnO entre as temperaturas de 250 °C a 300 °C e entre 350 °C a 430 °C, o que pode levar ao aumento da espessura do filme.

As curvas características capacitância e perda em função da voltagem (*C-V* e *P-V*) dos dispositivos de Si/ SiO<sub>2</sub>/ZnO/Al são mostradas nas figuras 6.11a e 6.11b. Três dispositivos distintos foram produzidos pela deposição da camada de ZnO por spray pirolise da solução S2, nas temperaturas de 250, 350 e 450 °C. As medidas de *C-V* foram realizadas aplicando um sinal de corrente alternada de 100 mV de amplitude e 10 kHz de frequência, enquanto que a voltagem DC foi varrida de -3 V para 10 V.

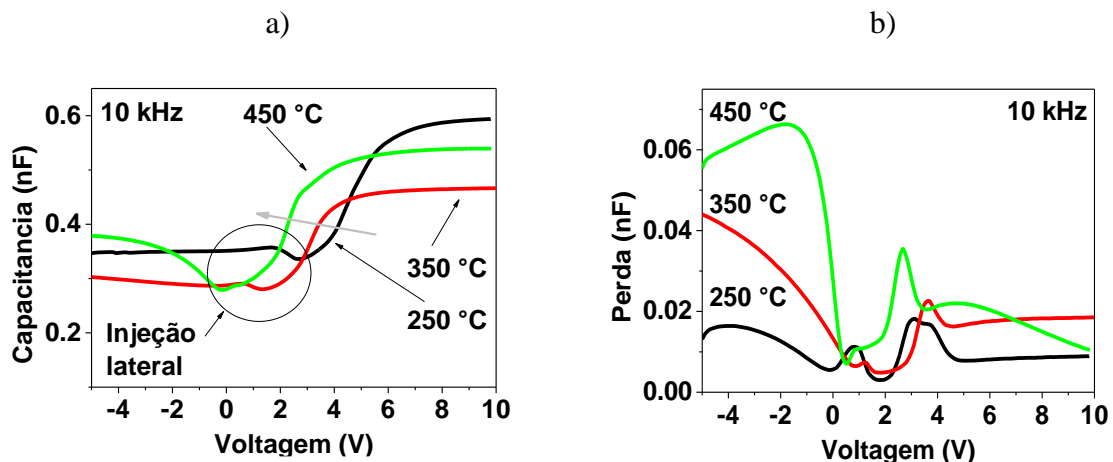


Figura 6.11: Características *C-V* dos capacitores MIS baseados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico.

Pode-se observar três regiões bem definidas na curva *C-V* (figura 6.11a), que correspondem aos estados de acumulação e depleção. Na depleção se observa um aumento anormal da capacitância mínima. Este efeito é conhecido como injeção lateral de cargas e se deve a injeção de cargas adicionais proveniente de capacitâncias parasitas ao redor do eletrodo do capacitor [75]. Para a curva a 450°C este efeito é mais acentuado, possivelmente devido a maior densidade de cargas no filme. Nas curvas *P-V* observa-se picos, os quais estão relacionados com estados interfaciais [76].

Observa-se que as curvas  $C-V$  se deslocam para a esquerda em vista do aumento da temperatura de pirolise da solução de acetato de zinco. A voltagem referente ao *flat band* ( $V_{fb}$ ) é deslocada de  $\sim 2$  V para  $\sim 4$  V com decréscimo da temperatura de pirolise da camada depositada de ZnO. Este efeito de mudança das curvas  $C-V$  e  $P-V$  com a temperatura de pirolise do AcZn, indica que densidade de cargas do óxido de alumínio, assim como a densidade de armadilhas na interface ZnO/ SiO<sub>2</sub> estão sendo alteradas devido as temperaturas de pirolise utilizadas [99]. Isto ainda pode ser associado a cinética de crescimento do ZnO, como mencionado.

Os perfis de dopagem do ZnO, como camada semicondutora do capacitor MIS, foram obtidos a partir das curvas  $C-V$  em alta frequência e da equação da densidade de dopagem. A partir dos dados pode-se estimar os valores de densidade de portadores e mobilidade da camada de ZnO depositada a diferentes temperaturas de pirolise. Na tabela 6.3, mostra-se estes dados.

Tabela 6.3: Valores de densidade de dopagem e mobilidade calculados para capacitores MIS com camada de ZnO a diferentes temperaturas de pirolise.

<b>Temperatura</b>	<b>Densidade de dopagem - <math>N_a</math></b>	<b>Mobilidade - <math>\mu_s</math></b>
$^{\circ}C$	$10^{16} m^{-3}$	$cm^2/V.s$
250	3,01	0,09
350	32,11	0,11
450	2,78	4,88

A mobilidade aumenta com o aumento da temperatura de pirolise. No entanto, a densidade de dopagem é uma ordem de grandeza maior para camadas depositadas a 350°C. Nesse caso, a diferença na cinética de crescimento de grãos pode ser um dos fatores pela modificação da dopagem do ZnO.

## 6.5 Estudos de triagem do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico para dielétrico de *gate*

### 6.5.1 Introdução

A grande maioria dos transistores e circuitos baseados em ZnO, operam a voltagem relativamente alta, excedendo 20 V. Isto vem a ser uma desvantagem para aplicações práticas como, por exemplo, na alimentação de baterias portáteis que requerem voltagens abaixo de 5 V. Por outro lado, o mecanismo de condutividade do ZnO, não dopado, ainda não é totalmente compreendido, mas está relacionado com vacâncias de oxigênio e átomos de zinco intersticiais [100,101]. Assim, o controle da densidade de defeitos é uma das chaves para o desempenho de TFTs baseados em ZnO [102]. Esses defeitos dependem fortemente da técnica de deposição do ZnO, porém também dependem das propriedades do dielétrico de *gate* e da qualidade da interface dielétrico/semicondutor.

Uma possível maneira de contornar ambos desafios mencionados é o uso de finas camadas (<50 nm) de dielétricos, com alta constante dielétrica (>6) para atuar como dielétricos de *gate* [103]. O dielétrico deve possuir simultaneamente (i) alta capacitância por unidade de área, (ii) baixas correntes de fuga para minimizar a perda de potência, (iii) baixa rugosidade da superfície para minimizar a dispersão e, portanto, melhorar a mobilidade dos transportadores no canal de acumulação e (iv) uma baixa densidade da armadilha interfacial para minimizar a instabilidade da voltagem limiar [104]. Estas características podem melhorar o funcionamento dos TFT ZnO de forma a reduzir o consumo de energia, as voltagens de operação, reduzir o consumo de corrente no estado OFF, reduzir a corrente de vazamento e melhorar a estabilidade da voltagem limiar e a capacidade de acumulação de cargas no canal no estado ON do trânsito.

O óxido de alumínio anódico como dielétrico de *gate* tem sido largamente utilizado em TFT orgânicos flexíveis, justamente por oferecer as características citadas acima. O óxido de alumínio anódico é altamente versátil e pode ter suas propriedades facilmente alteradas de acordo com os parâmetros de anodização. Isso possibilita a preparar filme de forma que se

alcance um melhor desempenho do dispositivo. Para este fim é preciso realizar uma triagem visando encontrar a melhor configuração que promova o melhor desempenho dos dispositivos. Em muitas publicações os autores tendem a estudar a influência de um fator por vez. Esta pode ser uma técnica lenta e ineficiente para elucidar os principais fatores no preparo do dielétrico de *gate* que afetam o desempenho de um TFT. Nesse caso, quando há um grande número de variáveis/fatores, isso geralmente resulta em um grande número de ensaios experimentais, o que consome tempo e pode ainda direcionar a conclusões incorretas. Para evitar isso, pode-se aplicar a abordagem "design of experiment" (DOE) aos fatores que têm grandes efeitos na resposta TFT.

Nesta seção, os 8 principais fatores de preparação do óxido de alumínio processado por anodização, foram investigados pelo método Plackett-Burman. Os ensaios foram realizados a fim de se encontrar os fatores significativos no preparo do óxido de alumínio anódico, que influenciam no desempenho de TFT de ZnO. Assim, para poder avaliar somente a influência do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como dielétrico de *gate* foi necessário depositar o ZnO por *sputtering coating*, pois esta técnica oferece alto controle da taxa de deposição e da espessura da camada semicondutora, podendo assim considerar que todos os TFTs produzidos contém uma camada padronizada de ZnO. Por fim os resultados referentes ao desempenho dos TFT, mediante a modificação do dielétrico de *gate*, foram avaliados por análise de variância (ANOVA).

## 6.5.2 *Procedimento experimental*

### 6.5.2.1 Selecionando os fatores e níveis

Na tabela 6.4 mostra-se os fatores e nível utilizados para os estudos de triagem do crescimento do óxido de alumínio por anodização. Estes fatores são considerados os principais que podem influenciar o processo de anodização e, portanto, também podem alterar as propriedades do óxido de alumínio anódico. Os detalhes do processo de crescimento do óxido

de alumínio estão discutidos na seção 3.5 e 4.3.2. Na tabela 6.5, apresenta-se a matriz Plackett-Burman, pela qual serão conduzidos os ensaios. Esta matriz assim como as análises foram realizadas usando o *software minitab*, considerando  $\alpha=0,05$ .

Tabela 6.4: Fatores e níveis escolhidos para realizar a triagem de preparação do  $Al_2O_3$ .

	Fatores	Unid	Nível 1	Nível 2
<b>A</b>	Espessura do Al	nm	60	200
<b>B</b>	Taxa de evaporação do Al	Å/s	5	15
<b>C</b>	Quantidade de H <sub>2</sub> O	%	16	30
<b>D</b>	Temperatura do eletrolito	°C	40	60
<b>E</b>	pH do eletrolito	-	6	5
<b>F</b>	Densidade de corrente	A/cm <sup>2</sup>	0.45	0.65
<b>G</b>	Tratamento térmico	°C	-	150 °C/2 h
<b>H</b>	Voltage de anodização	V	30	40

Tabela 6.5: Matriz Plackett-Burman para realização da triagem dos filmes de  $Al_2O_3$ .

	Fatores							
	A	B	C	D	E	F	G	H
	nm	Å/s	%	°C	-	A/cm <sup>2</sup>	°C	V
<b>Ensaio</b>								
<b>1</b>	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>2</b>	2	1	2	2	1	2	2	2
<b>3</b>	1	1	1	2	1	2	2	1
<b>4</b>	2	1	1	1	2	1	2	2
<b>5</b>	2	2	1	2	2	2	1	1
<b>6</b>	1	2	1	2	2	1	2	2
<b>7</b>	2	2	2	1	1	1	2	1
<b>8</b>	1	1	2	1	2	2	1	2
<b>9</b>	2	1	2	2	2	1	1	1
<b>10</b>	2	2	1	1	1	2	1	2
<b>11</b>	1	2	2	1	2	2	2	1
<b>12</b>	1	2	2	2	1	1	1	2

#### 6.5.2.2 Preparação do dielétrico de gate

Inicialmente, substratos de vidro de 50 x 20 mm foram limpos usando água ultra pura, acetona e isopropanol e lavados sob ultra-som por 5 minutos para cada passo. Uma camada de alumínio foi evaporada sobre a superfície de vidro usando o sistema de evaporação térmica Leybold 250 Univex. A espessura da camada de Al foi de 60 nm ou 110 nm (fator A). A taxa

de deposição foi de  $5 \text{ \AA} / \text{s}$  ou  $15 \text{ \AA} / \text{s}$  (fator B). Em seguida as camadas de Al foram anodizadas para se obter óxido de alumínio. Para isso, utilizou-se uma solução eletrolítica de etileno glicol e a água ultrapura contendo ácido tartárico na concentração de  $0,1 \text{ M}$ . A proporção de etileno glicol e água foi alterada de forma a se ter uma solução com 16% ou 30% de água (fator C). A temperatura da solução foi mantida a  $40$  ou  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (fator D), durante o processo de anodização. O pH foi ajustado em 6 ou 5 (fator E), usando hidróxido de amônio. A lâmina de vidro revestida com Al (anodo) e uma folha de aço inox (cátodo), foram submersas na solução eletrolítica sendo aplicada uma corrente de  $0,45 \text{ A} / \text{cm}^2$  ou  $0,65 \text{ A} / \text{cm}^2$  (fator F), usando um Eletrômetro Keithley 237 SMU. A espessura ( $t$ ) dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi determinada pela voltagem final  $V_F$  (fator H) e pela relação  $t = cV_F$ , sendo  $c \approx 1,2 \text{ nm} / \text{V}$  para as condições utilizadas neste trabalho. Assim, a espessura do filme foi, aproximadamente,  $36 \text{ nm}$  e  $48 \text{ nm}$ . Por fim, de acordo com o experimento o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi utilizado sem tratamento ou com o tratamento térmico (fator G).

#### 6.5.2.3 Preparação dos TFTs de ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Os TFT de ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram preparados pela deposição de filmes de ZnO por *sputtering coating*, usando-se um alvo de ZnO (99,99% - J. kurst Lesker) e um sistema Leybold 350 Univex. A deposição foi realizada a temperatura ambiente, a pressão de  $1,2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  em argônio e a potência de  $75 \text{ W}$ . A espessura do filme depositado foi de  $40 \text{ nm}$  depositado a taxa de  $0,5 \text{ \AA} / \text{s}$ , controlada por um sistema SQC-310. Eletrodos de fonte/dreno ( $70 \text{ nm}$ ) foram evaporados, usando uma máscara de sombra de anel de guarda com eletrodo central circular ( $A = 3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ) com canal  $W = 6300 \text{ }\mu\text{m}$  e  $L = 400 \text{ }\mu\text{m}$ . O mesmo padrão de eletrodos foram depositados sobre filmes de óxido de alumínio de maneira a se formar um capacitor MIM, sendo o eletrodo externo aterrado para evitar ruídos na medida. As medidas de corrente-voltagem tanto no capacitor MIM, quanto no ZnO TFT foram realizadas em pelo menos cinco dispositivos de cada, usando uma fonte de corrente SM90 B2902A da Agilent. Para a

caracterização morfológica, calculou-se a rugosidade quadrática média (RMS) por microscopia de força atômica (AFM).

### 6.5.3 Impacto dos ensaios de anodização nas características do $Al_2O_3$

A caracterização AC e DC dos filmes  $Al_2O_3$  foram realizadas na configuração MIM. A figura 6.12 mostra a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e a condutividade AC ( $\sigma = \epsilon''\omega$ ) versus a frequência. O capacitor MIM medido foi fabricado conforme o ensaio 3 da Tabela 6.5. Na inserção da figura 6.12 mostra-se um esquema do capacitor MIM. No gráfico observa-se que a constante dielétrica se mantém constante na faixa de frequência de 20 Hz a 10 kHz, porém a condutividade AC diminui quando medida em baixas frequências.

A partir de dispositivos na configuração de um capacitor MIM, pode-se extrair três parâmetros relacionados ao filme de óxido, sendo eles: a constante dielétrica a 10 kHz ( $\epsilon$ ), a condutividade AC ( $\sigma = \epsilon''\omega$ ) a 10 kHz ( $\sigma_{af}$ ); e condutividade AC a 50 Hz ( $\sigma_{bf}$ ). Cinco capacitores MIM foram produzidos e medidos para cada um dos 12 ensaios da tabela 6.5. Os valores médios de  $\epsilon$ ,  $\sigma^*$  e  $\sigma$ , para cada um dos ensaios experimentais são mostrados na tabela 6.6. As características topográficas de superfície dos filmes de  $Al_2O_3$  de cada um dos ensaios também foram avaliadas através da rugosidade média quadrática (RMS) obtidas por AFM.

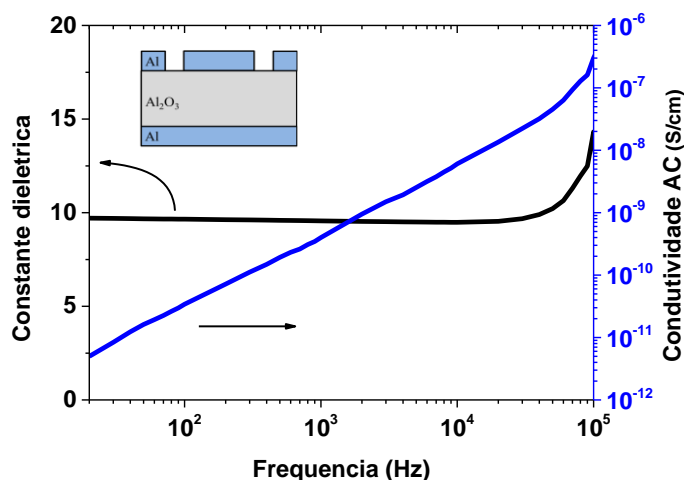


Figura 6.12: Gráfico da constante dielétrica e da condutividade AC (escala log) de um filme de  $Al_2O_3$  produzido pelo ensaio 3.

Tabela 6.6: Características dos  $Al_2O_3$  medidos a partir dos 12 ensaios.

Ensaio	$\epsilon$	$\sigma_{af}$ 100 KHz ( $10^{-11}$ S/m)	$\sigma_{bf}$ 50 Hz ( $10^{-11}$ S/m)	Rugosidade (nm)
1	9,4	1,3	4,24	1,61
2	10,2	1,9	4,00	1,69
3	13,0	1,6	6,04	1,51
4	11,1	1,5	4,60	1,59
5	10,2	1,4	4,59	0,82
6	9,6	1,4	4,78	0,98
7	10,3	1,2	1,61	0,96
8	10,9	1,3	4,79	1,01
9	9,3	1,7	4,62	1,58
10	10,4	1,2	3,88	0,57
11	9,7	1,0	4,11	2,01
12	10,2	1,3	4,17	5,32

O gráfico Pareto referente a constante dielétrica (figura 6.13a) mostra que o tratamento térmico (fator G), a temperatura do eletrólito (fator D) e o conteúdo de  $H_2O$  (fator C) são os fatores influenciadores. A primeira vista, a constante dielétrica depende da organização cristalina do filme, como geralmente é encontrado para filmes com maior constante dielétrica, como  $ZrO_2$  anódico ou  $HfO_2$  [105]. No entanto, os filmes anodizados de  $Al_2O_3$  são conhecidamente amorfos [106,107]. Neste caso, também seria esperado que a constante dielétrica fosse relacionada com a compactação ou contornos de grãos, sendo desta forma uma característica de parâmetro a partir do volume.

Nas publicações de Hickmout [59] mostra se que a capacitância em um filme fino de  $Al_2O_3$  anodizado pode ser influenciada por estados interfaciais. Isto sugere que para se calcular a constante dielétrica do óxido de alumínio, deve-se também incluir a influência das armadilhas. O gráfico da normal (figura 6.13) indica que o fator C diminui a constante dielétrica, enquanto os fatores D e G promovem o aumento da constante dielétrica. O aumento da constante dielétrica provém do aumento da temperatura do eletrólito, que melhora as propriedades elétricas do óxido de alumínio [106].



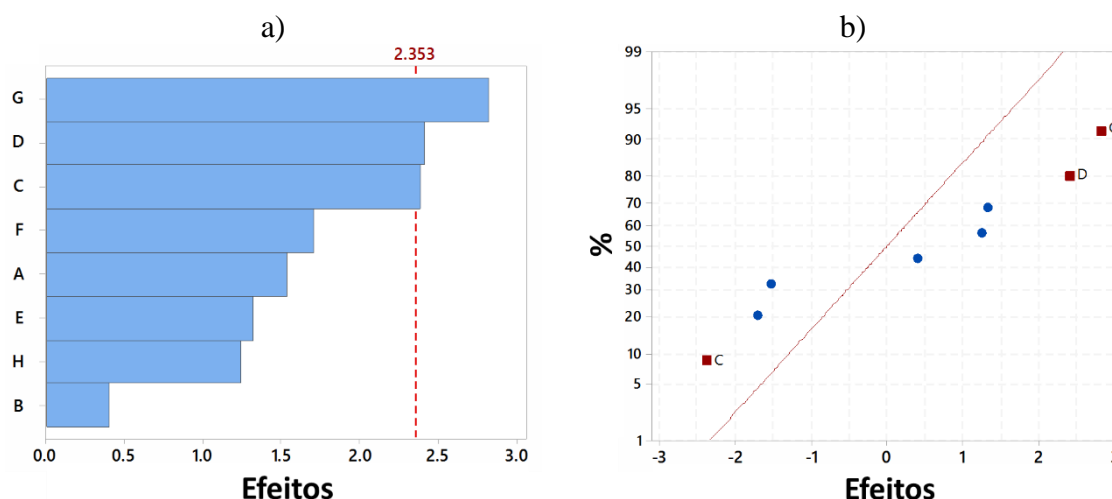


Figura 6.13: Gráficos Pareto (a) e normal (b) dos fatores significativos relacionados a constante dielétrica. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H<sub>2</sub>O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltagem de anodização.

Majewski, Hickmott entre outros autores, fabricaram Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico com constantes dielétricas entre 7 a 11. Eles constataram que as propriedades dos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dependem das condições de anodização, tais como método AC ou DC de crescimento, tipo de ácido, concentração molar usada nos eletrólitos, etc [108-112]. Aqui, a dielétrica constante foi alterada entre 9,3 e 13, porém pelos resultados pode-se encontrar indícios de que as condições de processamento influenciam a constante dielétrica do óxido de alumínio. Inclusive diante destes ensaios pode aumentar a constante dielétrica calculada na seção 6.3.3 de 7,7 para pelo menos 9,3. Os resultados referentes ao óxido aqui produzidos são similares aos produzidos por Majewski e Hickmott, fornecendo confiança de que a abordagem Plackett-Burman produz resultados equivalentes, usando-se poucos ensaios ao contrário de outras abordagens realizadas na literatura.

Na figura 6.14a se mostra os fatores que afetam a rugosidade da superfície (RMS) do óxido de alumínio a partir do gráfico de Pareto. Observa-se que apenas a voltagem final (fator H) foi encontrada como um fator significativo, como significância absoluta. O resultado se mostra plausível, pois é a voltagem final que determina a espessura do filme, por isso a rugosidade deve mudar com o aumento da espessura. Como se observa no gráfico normal da

figura 6.14b tem se que a voltagem final contribui com 90% de probabilidade de aumentar a rugosidade do filme. Normalmente, os filmes anodizados  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são muito ásperos [113]. A rugosidade pode ser originada na dinâmica do crescimento e pode depender da espessura final ou do tempo total de anodização.

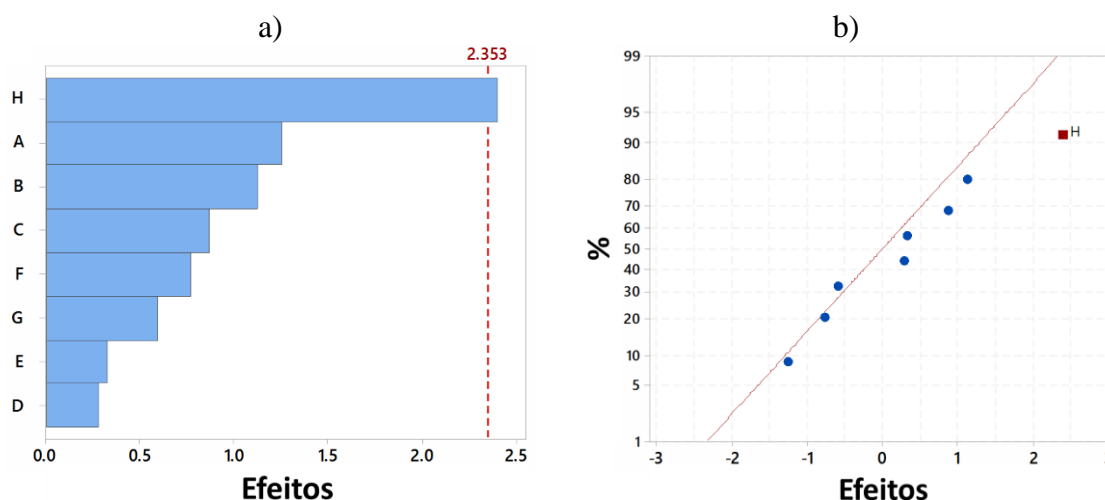


Figura 6.14: Gráficos Pareto (a) e normal (b) dos fatores significativos relacionados a rugosidade do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$ ; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltagem de anodização.

A condutividade AC, a 50 Hz, dos filmes de óxido de alumínio é influenciada pelo conteúdo de  $\text{H}_2\text{O}$  (fator C), a densidade de corrente (fator F), a temperatura do eletrólito (fator D) e o pH do eletrólito (fator E), como se pode verificar nos valores absolutos do gráfico Pareto da figura 6.15a. A ANOVA da condutividade AC a 10kHz, não identificou nenhum fator de influência. A condutividade AC em baixa frequência é fortemente influenciada pela contribuição da orientação do dipolo ou das cargas espaciais. Portanto, existem influências dos fatores estudados para  $\sigma_{bf}$  e não para  $\sigma_{af}$  porque os fatores estão relacionados com a orientação de dipolo ou cargas espaciais.

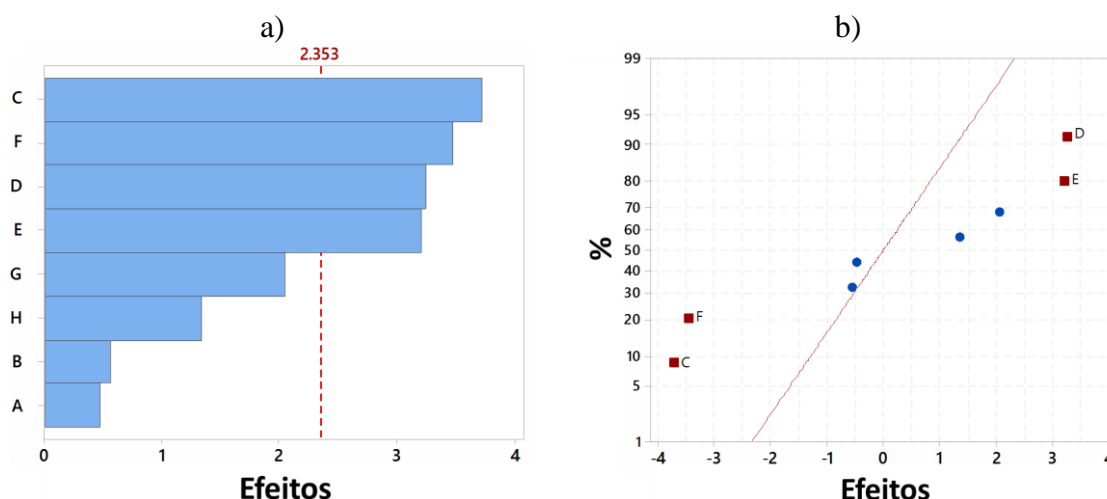


Figura 6.15: Gráficos Pareto (a) e normal (b) dos fatores significativos relacionados a condutividade AC (50 Hz) do  $Al_2O_3$ . Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de  $H_2O$ ; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização.

O gráfico normal da condutividade AC, na figura 6.15b, indica que os fatores F (densidade de corrente) e C (água) diminuem a condutividade do óxido, enquanto que os fatores D (temperatura do eletrólito) e E (pH do eletrólito) contribuem positivamente ao aumento da condutividade do filme. Como reportado na literatura o aumento da temperatura do eletrólito melhora as propriedades elétricas dos filmes [75], já no caso do aumento do pH tem se o aumento de ions  $H^+$  na solução o que promove a formação de grupos hidróxido  $OH^-$  na superfície do óxido de alumínio.

#### 6.5.4 Desempenho dos TFTs de ZnO com relação aos ensaios do $Al_2O_3$

Na figura 6.16a e 6.16b, mostram-se as curvas de saída e transferência para um TFT de ZnO, no qual a camada de ZnO foi depositada por *sputtering coating*. O dielétrico de *gate* usado foi um filme de  $Al_2O_3$  anodizado pelo ensaio 3. Na figura 6.16b também se apresenta a curva de  $I_d^{1/2}-V_G$ . A partir das curvas de transferência e da equação da mobilidade no regime da saturação se obteve a mobilidade de  $1,27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , uma razão de  $I_{on}/I_{off}$  de  $1,4 \times 10^4$  e uma tensão limiar de  $\sim 3,5 \text{ V}$ .

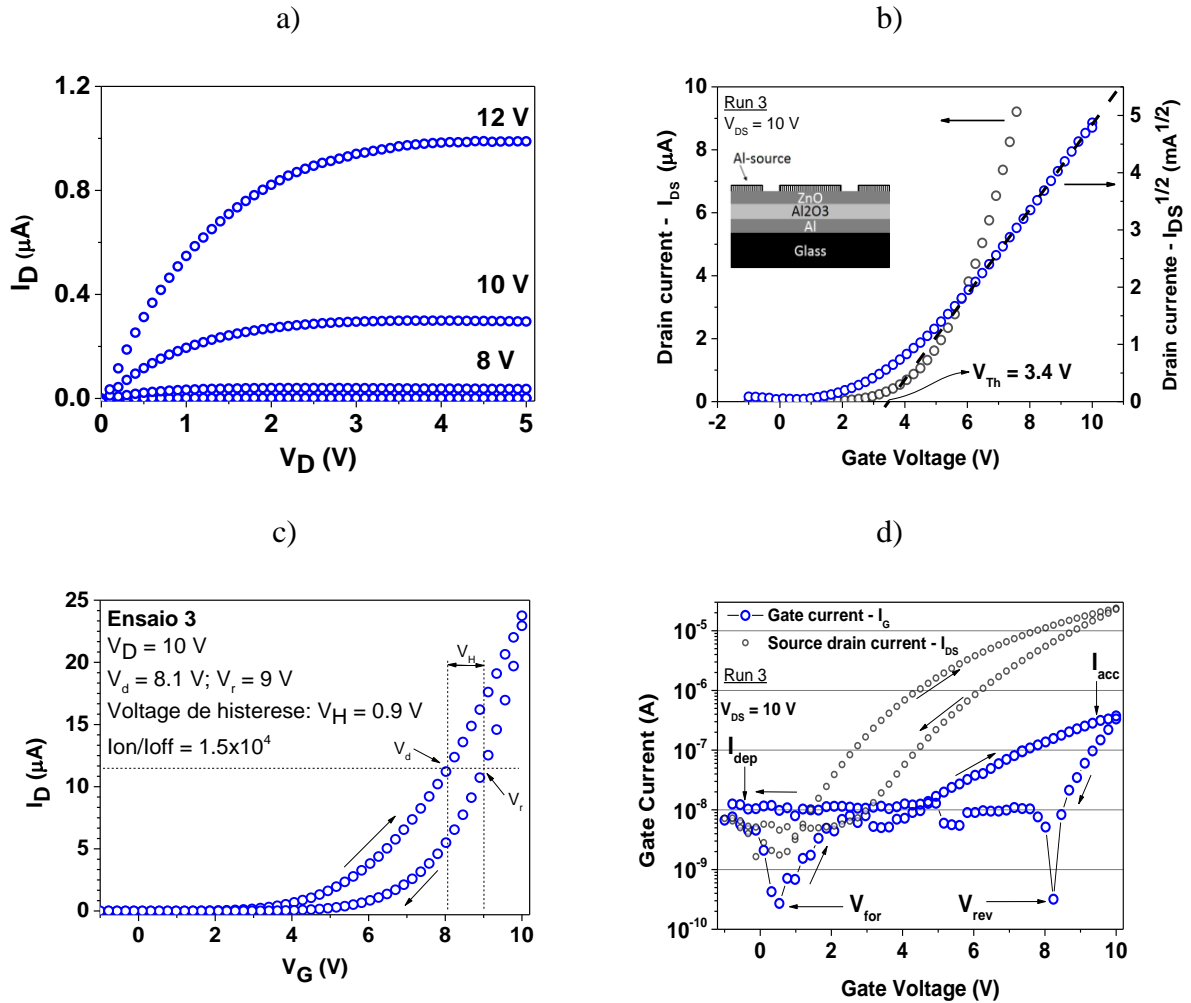


Figura 6.16: a) curvas  $I_D$ - $V_D$ ,  $V_G$  de 0 a 12V b) curvas  $I_D$ - $V_G$  e  $I_D^{1/2}$  vs  $V_G$  com  $V_{DS} = 10$  V, c) curvas  $I_D$ - $V_G$ , para  $V_{DS} = 10$  V, mostrando a variação de tensão na varredura de voltagem direta e reversa; d) corrente de gate ( $I_G$ ) versus  $V_G$ , para  $V_{DS} = 10$  V, em escala logarítmica (módulo atual) e) curva de  $I_D$  obtida no mesmo ciclo. Todas as curvas foram obtidas a partir de um ZnO TFT com  $Al_2O_3$  anodizado preparado como especificado no ensaio 3 da tabela 6.5.

A magnitude da histerese pode ser avaliada por diferentes abordagens, aqui foi utilizado o método descrito por [114], cuja a equação é:

$$V_H = V_R - V_F |I_d' \text{ constante}$$

onde  $V_H$  é definido como voltagem de histerese,  $V_F$  e  $V_R$  são as voltagens direta e inversa e  $I_d'$  constante é definida como a metade da corrente constante máxima de drenagem ( $I_D$ ) no intervalo medido. Todos os parâmetros calculados referentes a performance dos TFTs estão apresentados na tabela 6.7.

Tabela 6.7: Valores calculados dos parâmetros referente a performance dos TFTs.

Ensaio	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_T$ (V)	$I_{OFF}$ (nA)	$I_{ON}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{ON}/I_{OFF}$ $10^3$	$V_H$ (V)	$I_{dep}$ (nA)	$I_{acc}$ (nA)	$V_{for}$ (V)	$V_{rev}$ (V)
1	1,27	4,0	5,76	4,91	0,85	3,0	9,00	62,7	1,20	0,45
2	0,17	-1,0	0,32	1,26	3,94	3,0	0,47	5,5	0,20	8,40
3	1,72	3,5	1,64	2,37	14,45	1,8	4,54	373	-0,20	8,20
4	0,19	3,0	0,15	2,63	17,53	2,1	0,65	122	-0,50	6,80
5	0,41	2,0	0,53	4,24	8,00	1,8	4,35	956	0	2,60
6	0,29	3,5	0,51	2,64	5,18	2,4	2,11	511	1,80	5,60
7	0,12	3,0	0,13	0,21	1,62	4,2	5,83	56,8	0,04	9,50
8	0,21	2,0	0,14	0,68	4,86	4,0	2,51	522	0,32	0,40
9	0,44	2,0	0,21	1,96	9,33	2,2	0,36	39,3	1,10	4,80
10	0,08	2,5	0,08	0,19	2,38	4,0	0,85	51,8	-0,40	8,90
11	0,17	5,5	0,02	0,20	10,00	1,2	13,21	34,1	0	0
12	0,16	1,0	0,23	0,37	1,61	6,9	0,40	48,8	0,20	7,60

Na figura 6.16c, a histerese da curva de transferência pode ser observada com maior clareza fornecendo  $V_H = 0.9$  V. Finalmente, na figura 6.16d mostra se a corrente de fuga que flui da fonte para o eletrodo de gate, referido como corrente de gate ( $I_G$ ) ao lado da corrente de dreno ( $I_d$ ).  $I_g$  deve ser o mais baixo possível para reduzir o consumo de energia. Como pode ser visto de acordo com a figura 6.16d  $I_d$  é maior do que  $I_G$  por duas ordens de grandeza quando o dispositivo é polarizado em acumulação, mostrando que não houve degradação no dielétrico. No modo de acumulação, os portadores majoritários deslocam para a interface dielétrica, levando a valores de  $I_G$  maiores do que na região de depleção.

Na tabela são apresentados: mobilidade eletrônica na região de saturação ( $\mu$ ); voltagem de limiar ( $V_{TH}$ ); corrente no estado ON ( $I_{on}$ ), corrente no estado OFF ( $I_{off}$ ); razão  $I_{on}/I_{off}$ ; variação da voltagem limiar de histerese ( $V_H$ ); corrente do gate no regime de depleção ( $I_{dep}$ ); corrente do gate no de acumulação ( $I_{acc}$ ); as voltagens limiaries para a corrente mínima do gate na direção direta ( $V_{for}$ ) e inversa ( $V_{rev}$ ).

#### 6.5.4.1 Influência das condições de anodização na mobilidade do TFT

Mediantes os ensaios experimentais realizados têm-se na figura 6.17a o gráfico Pareto dos efeitos significativos e na figura 6.17b tem-se o gráfico de normal mostrando a magnitude e direção do impacto destes fatores na mobilidade dos TFT.

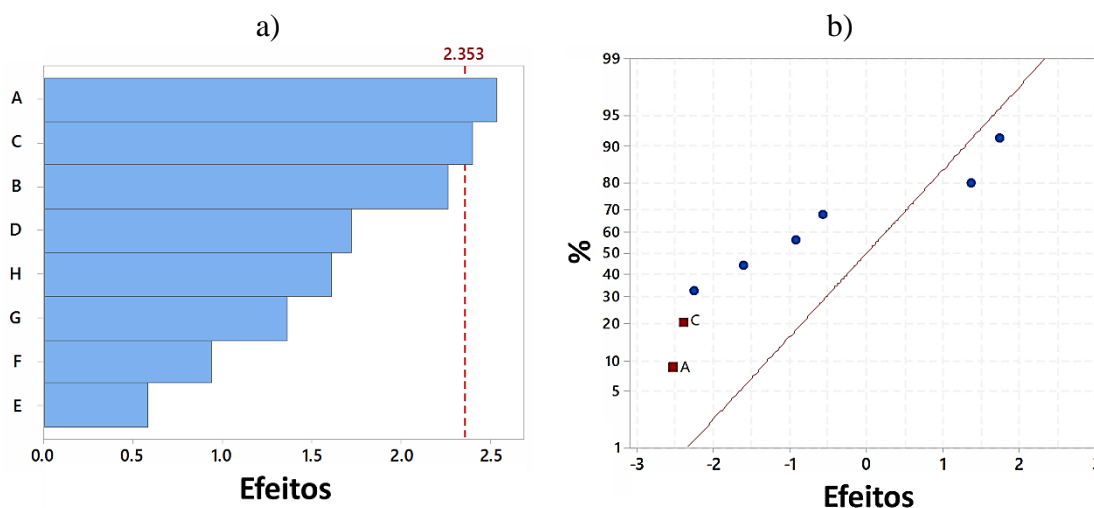


Figura 6.17: Análise meia normal (a) e Pareto (b) do impacto das condições de anodização sobre a mobilidade do TFT. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H<sub>2</sub>O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltagem de anodização.

Pelo gráfico da Pareto se observa que a contribuição absoluta da espessura da camada de Al, ou seja, o eletrodo de *gate*, e do teor de água da solução eletrolítica são os fatores que exerceram maior influência na mobilidade do TFT. No gráfico da normal observa-se que o teor de H<sub>2</sub>O (fator C) e a espessura de Al evaporados (fator A) possuem uma baixa probabilidade de 10 a 20%, respectivamente, como efeito significativo e que ambos contribuem negativamente na mobilidade do TFT, ou seja, a mobilidade diminui com o aumento do valor destes fatores.

O aumento da espessura da camada de Al também aumenta a sua rugosidade. Assim, um filme fino de óxido de alumínio crescido por anodização irá acompanhar a rugosidade da camada de Al evaporada e, portanto, a interface com o filme de ZnO poderá ter um aumento na densidade de armadilhas o que diminui a mobilidade do TFT. Ainda se mantém em aberto a

questão que diz respeito a diminuição da mobilidade do TFT, devido ao aumento da porcentagem da água no eletrólito. A priori a formação do óxido de alumínio depende fortemente da quantidade de oxigênio no eletrólito. Porém, não se pode afirmar que a relação estequiométrica de formação do óxido de alumínio é 100%, ou seja, nem todos os íons de oxigênio do eletrólito se ligam com os íons de alumínio. Isso leva a formação de interstícios de oxigênios no filme de óxido de alumínio, podendo criar armadilhas na interface com o ZnO, refletindo na diminuição da mobilidade. Deve-se observar que os ensaios 1 e 3 forneceram os maiores valores de mobilidade e são o que justamente possuem menor conteúdo de água no eletrólito.

#### 6.5.4.2 Influência das condições de anodização na voltagem limiar

Na figura 6.18a é mostrado o gráfico de Pareto para as condições de processamento do óxido de alumínio que afetam a voltagem de limiar.

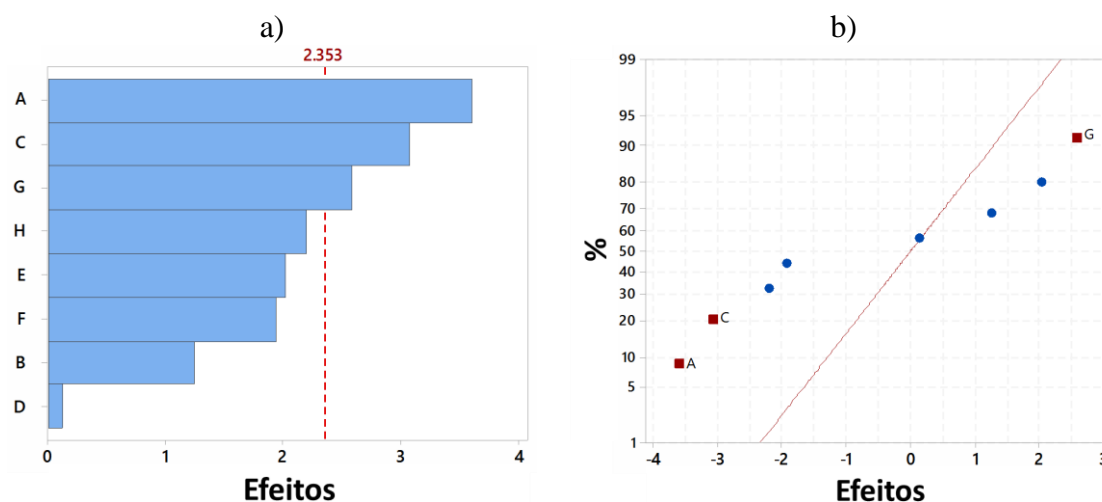


Figura 6.18: Análise de impacto das condições de anodização sobre a voltagem limiar do TFT. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H<sub>2</sub>O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltagem de anodização.

Em valores absolutos tem-se que a espessura da camada de Al (fator A), o conteúdo de água (fator C) e o tratamento térmico (fator G) contribuem de forma significativa. Pelo gráfico

normal se observa que a espessura do eletrodo de gate (fator A) e o teor de água (fator C) levam a diminuição da voltagem limiar, enquanto o tratamento térmico (fator G) contribui para o aumento da mesma com 90% de probabilidade.

A diminuição da voltagem limiar é essencial para que o TFT opere em baixas voltagens, pois este parâmetro indica em que voltagem o TFT inicia seu estado ligado (ON). A voltagem limiar é influenciada pelos estados rasos no *gap* do semicondutor. Ao aumentar a  $V_g$ , mais estados são preenchidos e o nível de Fermi se aproxima da banda de condução. Este processo aumentará a concentração de portadores quando  $V_g$  aumenta, mas para as voltagens abaixo do  $V_{th}$ , quase todos os portadores de carga entram em estados localizados e o transporte é dominado por *hopping*, proporcionando baixa mobilidade no canal [115]. A condução no canal inicia-se quando o campo elétrico na interface induz um aumento da concentração de portadores de carga, assim esta indução de cargas pode estar sendo lenta devida à rugosidade do alumínio, por causa do aumento da espessura, assim como o aumento do conteúdo de água, que aumenta as armadilhas na interface devido aos interstícios de oxigênio.

#### 6.5.4.3 Influência das condições de anodização na $I_{on}$ , $I_{off}$ e razão $I_{on}/I_{off}$

Os fatores que afetam a  $I_{on}$  foram analisados e o gráfico do Pareto que classifica a magnitude absoluta dos fatores significativo esta mostrado na figura 6.19a. Observa-se que a temperatura do eletrólito (fator D) é o principal fator que influencia os valores da  $I_{on}$ , seguido do conteúdo de  $H_2O$  (fator C), tratamento térmico (fator G) e espessura da camada Al (fator A).

Os fatores significativos absolutos em relação a  $I_{off}$  são mostrados na figura 6.19c e são impactados por 6 dos 8 fatores abordados, sendo eles espessura da camada de Al (fator A), taxa de evaporação de Al (fator B), pH da solução eletrolítica (fator E), voltagem final (fator H), densidade de corrente (fator F) e tratamento térmico (fator G). Com respeito a razão  $I_{on}/I_{off}$ , o



pH do eletrólito (fator E) e tratamento térmico (fator G) são fatores significativos, como mostrado no gráfico Pareto, na figura 6.19c.

Com relação ao gráfico da normal da  $I_{on}$ ,  $I_{off}$  e da razão  $I_{on}/I_{off}$ , mostrados nas figuras 6.19b, 6.19d e 6.19f, respectivamente, observa-se que os fatores A e C diminuem a corrente  $I_{on}$ , ao contrário dos fatores G e D. Para a  $I_{off}$  todos os fatores contribuem de forma a diminuir o valor da  $I_{off}$  e no caso da razão  $I_{on}/I_{off}$  os dois fatores significativos G e E contribuem para aumentar o seu valor. Em termos de performance do TFT é desejável ele exiba uma razão  $I_{on}/I_{off}$  alta, para a qual se deve ter  $I_{on}$  alta ( $> 10^{-5}$ ) e uma  $I_{off}$  baixa ( $< 10^{-10}$ ). Observa-se que o fator G (tratamento térmico) satisfaz estas duas últimas condições, ele contribui 60% na diminuição da  $I_{off}$  e 80% na  $I_{on}$  e aparece como fator significativo na razão  $I_{on}/I_{off}$ . O fator D também satisfaz as mesmas condições do fator G de modo a contribuir 90% na  $I_{on}$  e 45% na  $I_{off}$ , no entanto, ele não aparece como fator significativo na razão  $I_{on}/I_{off}$ .

Sendo assim, pode-se considerar o fator G (tratamento térmico) como sendo o mais significativo para estes três parâmetros de funcionamento do TFT. Como pode ser deduzido pela equação da corrente de dreno  $I_d$ , tem-se que a  $I_{on}$  cresce para altas voltagens no *gate*, contribuindo para o aumento da mobilidade devido ao fluxo de portadores livres acumulados no canal por indução de efeito de campo elétrico. Assim a  $I_{on}$  é fortemente influenciada por estados interfaciais e pela morfologia da camada semicondutora na interface dielétrica. A  $I_{off}$  é a corrente que se acumula na maior parte da camada semicondutora, quando o TFT está no regime de depleção. Neste caso, as cargas negativas no *gate* são equilibradas por cargas positivas distribuídas no volume do semicondutor. Aparentemente, os fatores significativos para a  $I_{off}$  favorecem a formação de armadilhas rasas ou profundas no gap do semicondutor contribuindo para a diminuição da mesma.

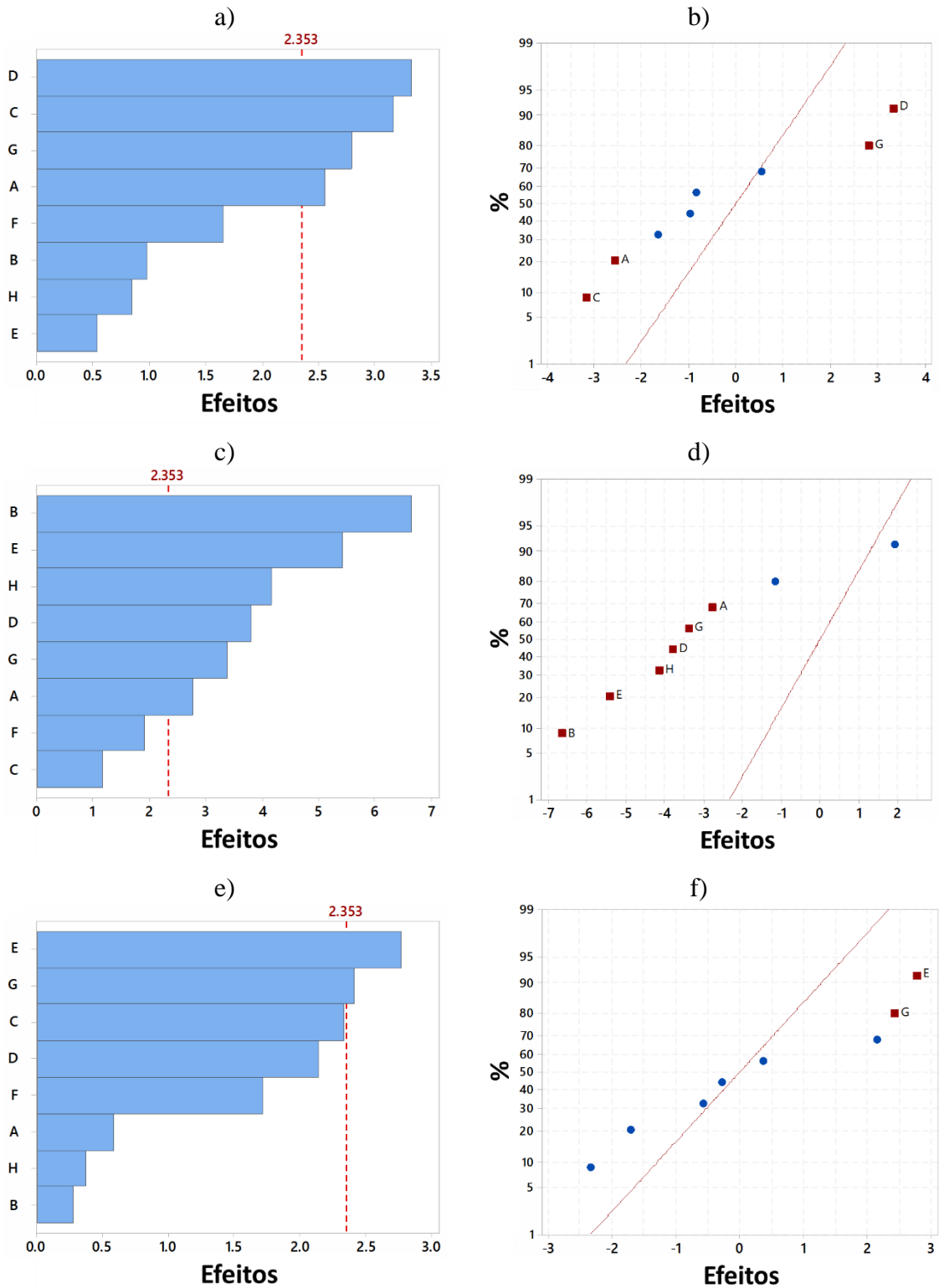


Figura 6.19: Gráficos pareto para a Ion (a), Ioff (c) e razão Ion/Ioff (e). Gráficos da normal para a Ion (b), Ioff (d) e razão Ion/Ioff (f). Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H<sub>2</sub>O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltage de anodização.

#### 6.5.4.4 Influência das condições de anodização no efeito de histerese

As condições do processo que influenciam a voltagem de histerese são mostradas na figura 6.20a e são influenciadas, de forma absoluta, pelo conteúdo de H<sub>2</sub>O no eletrólito, o pH da solução eletrolítica e o tratamento térmico do óxido de alumínio.

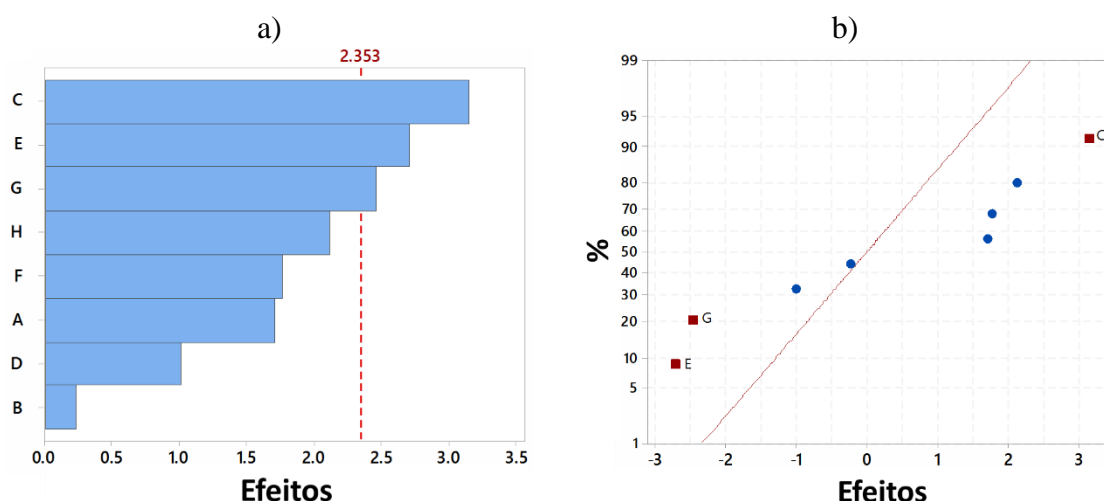


Figura 6.20: Gráficos Pareto (a) e normal (b) referente ao efeito de histerese. Onde A: Espessura do Al; B: Taxa de evaporação do Al; C: Quantidade de H<sub>2</sub>O; D: Temperatura do eletrólito; E: pH do eletrólito; F: Densidade de corrente; G: Tratamento térmico e H: Voltagem de anodização.

A histerese se origina devido ao atraso na liberação dos portadores de cargas que se encontram em estados de armadilha sob um campo elétrico. Durante a varredura para a frente de  $V_G$ , as armadilhas com energia inferior ao nível de Fermi são preenchidas. Mas, durante a varredura reversa os portadores não são liberados imediatamente das armadilhas, causando o efeito de histerese observado nas curvas de transferência dos TFTs. Como se nota no gráfico normal, figura 6.20b, o pH (fator E) e o tratamento térmico (fator G), promovem uma diminuição da histerese, porém com pouca contribuição, sendo de 10 e 20%. Já o conteúdo de água (fator C) contribui com 90% de probabilidade em aumentar a histerese. Assim o conteúdo de água promove maior influência em consequência das discussões anteriores.

Na tabela 6.8 são apresentados todos os fatores envolvidos no processo de anodização do alumínio e se a contribuição de cada um deles é positiva (P) ou negativa (N) em relação a

performance do TFT de ZnO. Na última coluna se colocou o número de vezes que cada fator contribui.

Tabela 6.8: Contribuições dos fatores de anodização na performance dos TFT de ZnO.

Fatores		$\mu$ cm <sup>2</sup> /Vs	V <sub>TH</sub> V	I <sub>OFF</sub> nA	I <sub>ON</sub> μA	I <sub>ON</sub> /I <sub>OFF</sub> 10 <sup>3</sup>	ΔV <sub>TH</sub> V	Nº de vezes
Espessura do Al	A	N	N	N	N			4
Taxa de evaporação do Alumínio	B			N				1
Quantidade de H <sub>2</sub> O	C	N	N	N	N		P	5
Temperatura do eletrólito	D			N	P			2
pH do eletrólito	E			N		P	N	3
Densidade de corrente	F							0
Tratamento térmico	G		P	N	P	P	N	5
Voltage de anodização	H				N			1

Pode se observar que o conteúdo de H<sub>2</sub>O e o tratamento térmico são os principais fatores no processamento do óxido de alumínio por anodização, que promovem influencia no desempenho do TFT. A espessura da camada de Al, eletrodo de *gate*, também contribui de forma significativa. O que se pode dizer é que estes fatores alteram as características de superfície do óxido de alumínio, promovendo efeitos de interface que podem contribuir ou não no desempenho do TFT.

## 6.6 Otimização da resposta do TFT de ZnO à radiação UV

### 6.6.1 Introdução

Diferentes abordagens podem ser escolhidas para melhorar a eficiência da foto resposta dos dispositivos à radiação UV, tais como a estrutura da arquitetura do dispositivo, o uso de novos compósitos e, a fabricação de interface com adequada combinação dos materiais. O

interesse é explorar em qual condição de operação de funcionamento o dispositivo poderá exibir sua máxima foto resposta.

Explorar em que condições apropriadas um dispositivo deve funcionar, para poder exibir sua máxima performance vem a ser uma questão interessante. Isso porque neste caso pode se utilizar dispositivos de fácil fabricação, sem o uso de etapas complexas como fotolitografia, e aplicar nele um planejamento experimental para encontrar em quais condições de operação de funcionamento o dispositivo pode alcançar o seu melhor desempenho, no que diz respeito a foto resposta à radiação UV.

Nesta seção discute-se quais as condições de operação que os transistores de filme fino de óxido de zinco podem exibir a máxima foto resposta à radiação UV. As condições de operação do TFTs são fornecidas por parâmetros (fatores) como temperatura de operação, velocidade da varredura da medida, tempo de exposição à radiação e comprimento de onda da radiação UV. Essas condições de operação foram avaliadas simultaneamente, a partir de um planejamento experimental fatorial fracionado (*Design of Experiment* - DOE) dado por uma matriz ortogonal L27, baseada no método Taguchi. Os efeitos significativos foram identificados usando-se Análise de Variância (ANOVA) e o impacto sobre as diferentes respostas dos TFTs foram estudados.

As diferentes condições de operação (dose de radiação UV, tempo de exposição, temperatura, condições de polarização) afetam diferentemente os parâmetros de desempenho TFT de forma mais ou menos significativa. A perspectiva desta etapa é analisar e interpretar testes controlados das condições de operação do TFT de ZnO para maximizar sua foto resposta quando exposto à radiação UV, usando um mínimo de ensaios experimentais e encontrando quais fatores contribuem para a foto resposta.

## 6.6.2 Procedimento experimental

### 6.6.2.1 Selecionando fatores e níveis

Inicialmente foram escolhidos quatro fatores, cada um deles contendo três níveis, os quais estão apresentados na tabela 6.9. Os fatores e níveis foram organizados de forma a gerar um planejamento fatorial fracionado de experimentos baseado no método de Taguchi, especificamente usou-se uma matriz ortogonal L27, a qual está apresentada na tabela 6.10. Um experimento L27 significa que os fatores e níveis foram organizados num total de 27 ensaios experimentais.

Tabela 6.9: Fatores e níveis para as condições de operação do TFT como sensor UV.

	Fatores	Unid.	Nível 1	Nível 2	Nível 3
A	Temperatura	°C	25	40	60
B	Tempo de exposição a radiação UV	s	20	30	60
C	Dose de UV	J/cm <sup>2</sup>	4.3x10 <sup>+3</sup>	3.7x10 <sup>+5</sup>	2.1x10 <sup>+6</sup>
D	Varredura da voltagem	V/s	0.5	2	4

### 6.6.2.2 Medindo a dose de radiação UV

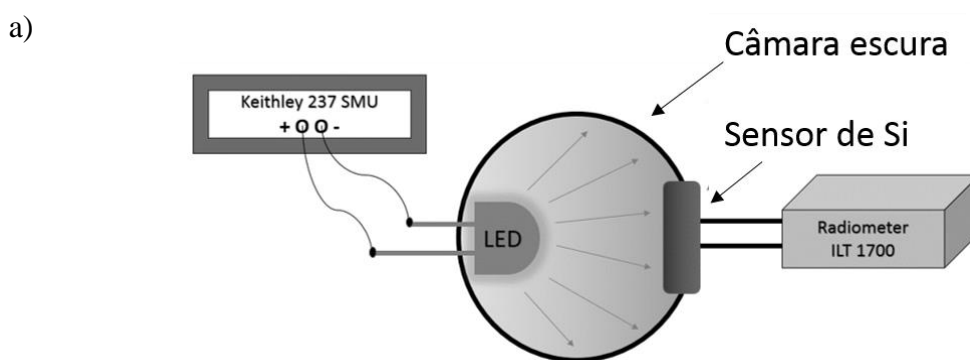
A dose de radiação UV das lâmpadas LED de 360, 370 e 385 nm, foram estimadas pela equação dada abaixo.

$$dose\ de\ UV\ \left(\frac{J}{m^2}\right) = Irradian\ c\ a\ \left(\frac{W}{m^2}\right) \times Temp\ ode\ exposi\ c\ o\ \ (s) \quad (31)$$

Para medir a irradiância fornecida por cada um dos comprimentos de onda das lâmpadas LED UV (355, 360, 370 e 385 nm), um radiômetro ILT 1700 com sensor de silício acoplado foi utilizado. Cada um dos LED UV foram colocados, individualmente, dentro de uma câmara escura e conectados a uma fonte de corrente Keithley 237 SMU, conforme mostrado na figura

6.21a. Correntes de 1 a 50 mA foram aplicadas a cada um dos LEDs, de modo que a irradiância UV foi medida pelo radiômetro.

Os valores da irradiância UV medidos de cada um dos LEDs versus a corrente aplicada, foram plotados num gráfico que está mostrado na figura 6.21b. Para calcular a dose UV para cada um dos três níveis (1, 2 e 3), foram então escolhidas as correntes de 1, 10 e 20 mA, sendo o valor de irradiância correspondente dividido pela área do canal do transistor. Por fim, este valor foi inserido na equação 6.3. para o cálculo da dose UV.



Fonte: Elaborado pelo autor

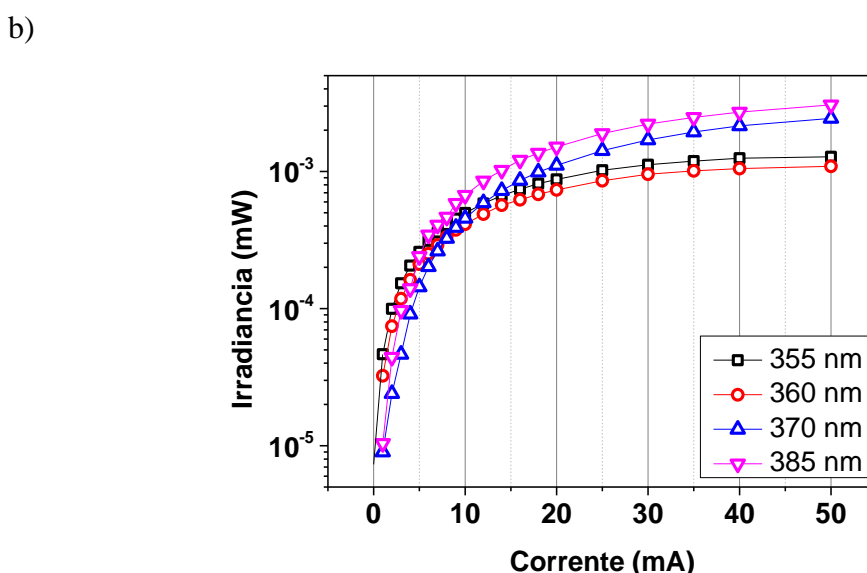


Figura 6.21: Sistema experimental para medir irradiância (a) e gráfico da irradiância versus corrente das lâmpadas de LED com comprimentos de onda de 355, 360, 370 e 385 nm.

6.6.2.3 Matriz ortogonal L27 usando método Taguchi

Uma matriz ortogonal Taguchi L27 foi desenvolvida para executar 27 ensaios experimentais, com diferentes níveis de combinação de fatores de processo. O método foi utilizado para se encontrar em que condições o TFT de ZnO fabricado, poderia fornecer sua máxima resposta quando exposto a radiação UV. Os ensaios foram gerados usando-se o *software Realiasoft* e estão apresentados na tabela 6.10.

Tabela 6.10: Matriz Taguchi ortogonal L27

Ensaio	Temperatura	Tempo de exposição UV	Dose de UV	Varredura
	A	B	C	D
	°C	s	J/cm <sup>2</sup>	V/s
1	3	1	1	1
2	2	2	1	2
3	2	1	2	2
4	3	3	3	2
5	3	1	2	2
6	1	1	2	2
7	1	2	2	3
8	1	3	2	1
9	2	1	1	1
10	2	2	3	1
11	2	3	1	3
12	3	2	3	1
13	2	1	3	3
14	1	1	3	3
15	2	3	2	1
16	1	1	1	1
17	1	2	1	2
18	3	1	3	3
19	3	3	2	1
20	1	3	1	3
21	1	3	3	2
22	3	3	1	3
23	3	2	1	2
24	2	2	2	3
25	2	3	3	2
26	1	2	3	1
27	3	2	2	3



A matriz ortogonal L27 visa otimizar o processamento e compreender o desempenho do sensor UV, mediante as respostas dos ensaios. Os experimentos foram executados com 3 níveis (1, 2 3 3) para cada um dos 4 fatores. Cada ensaio experimental envolveu a combinação dos três níveis dos fatores investigados, e cada uma das combinações foi realizada totalizando 27 ensaios de acordo com o método Taguchi. Por exemplo, no ensaio 1, o dispositivo foi mantido a 60°C, exposto à radiação UV por 20 s, sob a dose de  $4.3 \times 10^{+3} \text{ J/cm}^2$  e usando uma velocidade de varredura da medida de 0,5 V/s. Os efeitos dos fatores nas propriedades elétricas do TFT de ZnO foram investigados usando-se ANOVA.

#### 6.6.2.4 Fabricação e teste dos TFT de ZnO

Os substratos de SiO<sub>2</sub> de 100 nm com dimensão de 25 mm x 25 mm foram limpos com água deionizada, acetona e álcool isopropílico. Em cada uma destas etapas os substratos também foram deixados 5 min no ultrassom e em seguida eles foram secados com fluxo de nitrogênio. Em seguida utilizou-se plasma de oxigênio (10 %) por 5 minutos.

Uma camada de PMMA (495 PMMA, 8% - 11% in Anisole - Microchem) foi depositada por *spin coating* sobre os substratos de SiO<sub>2</sub>. Usou-se a rotação de 3000 a 8000 rpm durante 30 segundos. Em seguida os substratos foram aquecidos a 100 °C durante 5 minutos. As camadas de PMMA variaram de 300 a 500 nm de acordo com as especificações da *data sheet* fornecido pela da empresa Microchem e que pode ser consultado em seu site oficial<sup>4</sup>.

O ZnO foi depositado por *sputter coating* a temperatura ambiente, usando uma potência de 75 W e pressão de argônio de  $1,2 \times 10^{-2}$  mbar. O alvo de ZnO (99,99% - Kurt Lesker) foi previamente pulverizado durante 5 min, para remover os contaminantes da sua superfície do alvo. Um filme de 20 nm de ZnO foi depositado a 0,05 nm/s, a fim de obter melhor uniformidade e baixa rugosidade superficial da camada de ZnO. A espessura da camada de ZnO

---

<sup>4</sup> <http://www.microchem.com/index.htm>

foi monitorada com sensor de espessura. Após a deposição as amostras foram aquecidas a 450°C durante 1 hora em ar, para melhorar a condutividade e a interface ZnO/ SiO<sub>2</sub>. Eletrodos de fonte/dreno com espessura de 70 nm, foram depositados por evaporação térmica de alumínio (99,99% - Aldrich), usando-se o sistema de evaporação térmica Leybold 350 e uma máscara de sombra com anel de guarda, contendo canal largo com dimensões de L = 400 µm, W = 6300 µm, para se ter uma larga área de ZnO irradiada.

Finalmente, os experimentos relacionados a foto resposta do TFT de ZnO, foram conduzidos conforme os ensaios experimentais da matriz L27. Os TFT foram colocados sobre uma chapa aquecedora para manter-los nas temperaturas estabelecidas pela matriz L27. As lâmpadas LEDs UV (Roithner Laser Technik, Astria) com comprimento de onda de 355, 360, 370 e 385 nm, foram posicionadas a 5 cm acima do canal do TFT de ZnO. Os eletrodos de fonte, dreno e *gate* foram conectados a uma fonte de corrente Agilent B2902A usando-se manipuladores XYZ com contatos de pressão.

As foto respostas do TFT de ZnO foram registradas para cada um dos ensaios experimentais estabelecidos pela matriz L27, medindo-se as curvas características do transistor. Os parâmetros dos TFT tais como mobilidade, voltagem limiar e razão  $I_{on}/I_{off}$  foram analisadas por ANOVA, a fim de encontrar as condições operação de funcionamento visando a maximização da foto resposta.

### 6.6.3 *Influência do dielétrico de gate*

O dielétrico de *gate* é parte essencial no modo de funcionamento do TFT, principalmente em dispositivos nos quais o eletrodo de gate não é localizado, como no caso do substrato de Si/ SiO<sub>2</sub>. Além disso, o dielétrico promove impacto direto na mobilidade, estabilidade e corrente de fuga do TFT.

Para se avaliar o uso de TFT como sensor, vem a ser importante que o mesmo possa ser reprodutível e que seus parâmetros, tais como mobilidade, voltagem limiar, razão ON/OFF, se reestabeleçam na sua condição inicial, após sua interação com a radiação. Na tabela 6.11 apresenta-se a variação da mobilidade de TFT de ZnO em função das condições de preparo das camadas dielétrico. Um total de 15 TFTs foram medidos para cada uma das condições de preparo da camada dielétrico, sendo que a média, a variância e o desvios padrão se encontram organizados na tabela 6.11.

Tabela 6.11: Mobilidade em função do modo de preparo da camada dielétrico do TFT de ZnO.

	SiO <sub>2</sub> / ZnO	SiO <sub>2</sub> / ZnO 450°C - vácuo	PMMA à 2500 rpm	PMMA à 3000 rpm	PMMA à 4000 rpm	SiO <sub>2</sub> / ZnO Spray à 450°C
	0,888	1,727	0,198	0,358	0,125	1,240
	0,903	1,749	0,206	0,374	0,107	1,027
	0,921	1,772	0,215	0,359	0,113	1,015
	0,936	1,795	0,224	0,344	0,115	1,402
	0,948	1,818	0,232	0,330	0,120	0,505
	0,968	1,841	0,186	0,287	0,125	0,942
	0,985	1,863	0,170	0,312	0,245	0,817
TFTs	1,000	1,886	0,206	0,377	0,260	0,874
	1,017	1,909	0,224	0,403	0,215	0,931
	1,026	1,932	0,280	0,428	0,170	0,989
	1,043	1,800	0,317	0,354	0,179	0,884
	1,061	1,822	0,235	0,279	0,191	0,779
	1,079	1,844	0,291	0,294	0,177	0,675
	1,097	1,873	0,227	0,314	0,138	0,770
	1,115	1,888	0,296	0,358	0,180	0,965
Média	0,999	1,835	0,234	0,345	0,164	0,921
Variância	0,005	0,003	0,002	0,002	0,002	0,047
Desvio	0,071	0,059	0,043	0,043	0,049	0,216

Os resultados experimentais mostraram que o uso da estrutura de camada dielétrica dupla pode melhorar o desempenho do TFT com respeito a corrente de fuga do TFT a reprodutibilidade e estabilidade dos TFT de ZnO. Por esta razão usou-se uma camada de

PMMA depositada por *spin coating* a 4000 rpm. No entanto, a mobilidade é reduzida e o tempo de retorno à condição inicial se manteve longo (~20 min).

#### 6.6.4 Efeito da radiação UV nas curvas características do TFT

Antes da realização dos 27 ensaios experimentais, fez-se alguns testes iniciais referentes a operação de funcionamento dos TFT de ZnO no escuro e sob radiação UV. O TFT produzido foi mantido a 30°C e a taxa de varredura da voltagem foi de 0,5 V/s. Para exposição à radiação usou-se um LED UV de 370 nm, com densidade de energia óptica de 0,05 mW/cm<sup>2</sup>. As curvas de saída do TFT de ZnO no escuro e sob radiação UV são mostradas nas figuras 6.22a. e 6.22b.

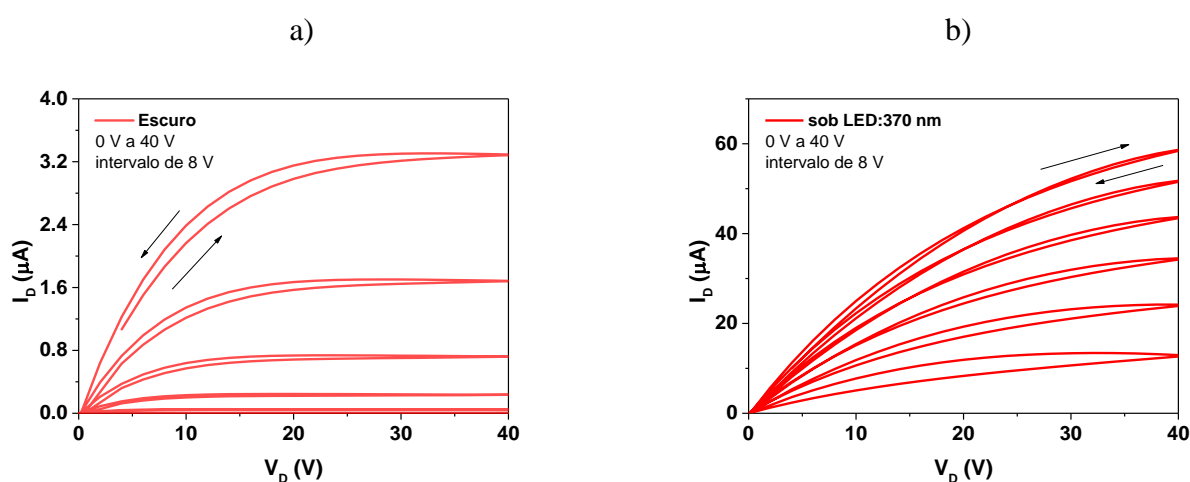


Figura 6.22: Curvas de saída do TFT de ZnO quando no escuro (a) e quando sob radiação UV (b), usando-se um LED UV de 370 nm, com densidade de energia óptica de 0,05 mW/cm<sup>2</sup>.

Observa-se que o comportamento da curva de saída no escuro é típica de um TFT e apresenta saturação da corrente de dreno em torno de 20 V com baixa histerese. No entanto, quando o TFT opera sob constante radiação UV nota-se que a corrente de dreno tende a saturar a uma voltagem maior do que 40 V. Nota-se também que a corrente de dreno é pelo menos uma ordem de grandeza maior ao contrário da medida do TFT a no escuro, como mostrado na figura 6.22b. A corrente de saturação em  $V_G = 40$  V no escuro é 3,5  $\mu\text{A}$ , enquanto que sob a radiação

UV de 370 nm ela aumenta para cerca de 60  $\mu\text{A}$ . Observa-se também um aumento significativo da corrente de dreno quando o TFT de ZnO opera a  $V_G = 0\text{V}$  no escuro e sob radiação UV. No escuro, o TFT exibe corrente de dreno de menos de 4 nA, enquanto que sob radiação UV o mesmo TFT exibe corrente de dreno de pelo menos 13  $\mu\text{A}$  para  $V_G = 0\text{V}$ .

Alguns processos estão relacionados com essa modificação da curva de saída do TFT, tais como o efeito fotoelétrico, a injeção adicional de portadores de carga através dos eletrodos e a geração de pares elétron/buraco na camada do ZnO, como discutido na seção 2.2.1 [116,117]. Este último efeito pode promover cargas da banda de valência para a de condução, porque a energia dos fótons da radiação UV utilizada no experimento ( $hf = 3.35\text{ eV}$ ) é maior do que o *gap* óptico do óxido de zinco. Assim, em consequência do acúmulo de cargas no canal do TFT, é necessário aplicar uma voltagem de dreno maior do que 40 V, para a corrente alcançar um regime saturado.

Na figura 6.23, apresenta-se a mudança do comportamento da curva de transferência do TFT ZnO ( $V_D = 40\text{ V}$ ). As medidas 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem as curvas 1, 2, 3, 4, e 5. A medida 1 relaciona o TFT medido no escuro, e posteriormente, a medida 2 relaciona o TFT quando medido após a exposição por 20 s à radiação UV. As medidas 3, 4 e 5 correspondem as correntes de relaxação do TFT no escuro, após 40 s, 60 s e 15 min, respectivamente. A radiação UV foi a mesma anteriormente utilizada (UV-370 nm, 3,35 eV e 0,05 mW/cm<sup>2</sup>). A taxa de varredura da voltagem e a temperatura de operação do TFT também foram as mesmas anteriormente usadas (0,5 V/s e 30 °C).

A medida 1 do gráfico, na figura 6.23, mostra o funcionamento típico do TFT no escuro. Neste regime quando a voltagem no *gate* aumenta para a polarização negativa, isto é, em direção ao regime de depleção, tem-se baixa condutividade no canal e assim o TFT opera no estado desligado. Na direção de polarização positiva, que é o regime de acumulação, o acúmulo de elétrons aumenta e, como resultado, um fluxo de condução no canal se estabelece [118,119].

Após a medida das características de transferência no escuro do TFT, outra medida da transferência foi realizada após exposição por 20 s sob radiação UV, o qual é dada pela medida 2 no gráfico da figura 6.23.

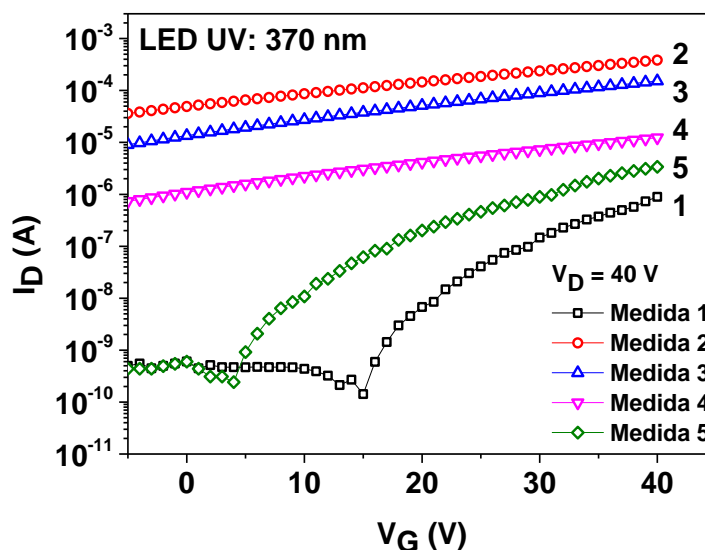


Figura 6.23: Curva de transferência do TFT de ZnO medida no escuro e sob radiação UV. A medida 1 foi realizada no escuro. A medida 2 foi realizada após a exposição do TFT à 20 s de radiação UV. As medidas 3, 4 e 5 foram realizadas 40s, 60s e 15 min após o TFT ser irradiado pela radiação UV.

A foto resposta obtida, curva 2, mostrou que a corrente do estado OFF aumenta cerca de 4 ordens de grandeza (de  $10^{-9}$  a  $10^{-5}$  A) sob a radiação UV, promovendo quase que uma corrente constante em função da tensão no gate. A corrente no estado ON também sofreu aumento, mas nesse caso cerca de 3 ordens (de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  A). Após a exposição do TFT sob radiação UV, foi então monitorado a relaxação da curva de transferência do TFT, dadas pelas medidas 3, 4 e 5, que foram medidas 40 s, 60 s e 15 min após a exposição à radiação UV. A curva 5 foi medida após 15 min da exposição inicial a radiação UV, porém observou-se que medidas realizadas 24 h após a exposição inicial não se alteraram significativamente. Logo pode-se inferir que a exposição ao UV promoveu alterações nas propriedades elétricas da camada de ZnO.

O efeito do aumento da corrente do estado ON e, principalmente, OFF pode ser atribuído ao aumento da concentração de cargas no estado degenerado, devido a foto excitação e também pelo efeito fotoelétrico. Uma alta densidade de defeitos, vacâncias de Zn ou O<sub>2</sub> intersticial, podem ser formados em camadas de ZnO depositadas por *sputter coater* a temperatura ambiente, o que pode criar estados aceitadores profundos (~2.3 eV) perto da banda de condução [120,121,122]. Esses estados podem ser a causa pela qual os TFTs não relaxam totalmente para o estado inicial, antes da exposição à radiação UV.

Visto que as medidas 1 e 5 indicam que a densidade de portadores e a voltagem limiar são alteradas no TFT de ZnO, após a sua exposição à radiação UV, fez se então uma estimativa da densidade de portadores usando-se a equação:

$$N_e = \frac{C_i V_{ON}}{q d_s} \quad (32)$$

onde  $C_i$  é a capacitância do dielétrico de *gate* por unidade de área,  $q$  é a carga elementar do elétron,  $d_s$  é a espessura da camada de ZnO e  $V_{ON}$  é a voltagem em que o TFT inicia a operar no estado ligado. Observa-se que para um mesmo dispositivo a  $N_e$  depende apenas da  $V_{ON}$ , onde o valor de  $V_{ON}$  pode ser extraído da curva  $\log(I_D \times V_G)$ . Na tabela 6.12 encontram os valores dessas grandezas, assim como o valor da densidade de portadores da camada de ZnO referente as medidas 1 e 5.

Tabela 6.12: Grandezas e seus valores para o cálculo da densidade de portadores na camada de ZnO.

<b>Grandezas</b>	<b>C<sub>i</sub></b>	<b>V<sub>ON</sub></b>	<b>q</b>	<b>d<sub>s</sub></b>	<b>N<sub>e</sub></b>
Unidades	F/m <sup>2</sup>	V	C	nm	cm <sup>-3</sup>
Medida 1 média	5,4 x10 <sup>-5</sup>	14,6	1,6 x10 <sup>-16</sup>	20	2,26x10 <sup>16</sup>
Medida 5 média	5,4 x10 <sup>-5</sup>	4,7	1,6 x10 <sup>-16</sup>	20	6,45x10 <sup>15</sup>

Observa-se que a estimativa de  $N_e$  é menor após a exposição do TFT de ZnO à radiação UV. Sabe-se que a radiação UV promove a formação de armadilhas para elétrons na interface semiconductor/dielétrico, o que pode diminuir a quantidade de portadores de carga livres após a exposição [123]. Deve se considerar também que uma camada de 20 nm de ZnO foi depositada sobre uma camada de 300 nm de PMMA, que por sua natureza polimérica possui maior probabilidade na formação de armadilhas para portadores.

No gráfico da figura 6.24a apresenta-se a dependência da razão entre as correntes de relaxação no dreno ( $I_{UV}$ ), ou seja, medidas após a exposição à radiação UV, e a corrente de dreno medida no escuro ( $I_{Escuro}$ ) antes da exposição do TFT à radiação UV, ambas em função da voltagem aplicada no *gate*. Na figura 6.25b apresenta-se um gráfico que relaciona a dependência destas razões, nos regimes de depleção e acumulação do TFT. Também neste gráfico se mostra a dependência das razões máximas, que corresponde à máxima razão entre as correntes de relaxação do dreno ( $I_{UV}$ ) e a de dreno medida no escuro ( $I_{Escuro}$ ).

Na figura 6.24a observa-se a dependência da razão  $I_{UV} / I_{Escuro}$  em função da voltagem aplicada no *gate*. A razão Med 1 / Med 2 é claramente a mais alta ( $\sim 10^5$ ), porque é a situação onde se tem a maior concentração de portadores de carga que foram foto geradas no canal do TFT. Observa-se que esta dependência é crescente na região de depleção e decrescente na região de acumulação do TFT e exibe uma corrente máxima em torno de 15 V, que corresponde ao  $V_{ON}$  do TFT quando medido no escuro. Na figura 6.25b observa-se que a razão  $I_{UV} / I_{Escuro}$  decresce em função das medidas de relaxação, tanto para os regimes de depleção, acumulação do TFT como na voltagem onde a razão  $I_{UV} / I_{Escuro}$  é máxima, ou seja,  $V_{ON}=V_G=15$  V.

Na figura 6.25a apresenta-se três etapas referentes ao comportamento da curva da corrente em função do tempo ( $i \times t$ ), que foi medida no canal do TFT. A corrente do canal foi medida em duas situações, para as quais o TFT foi mantido no regime de depleção e acumulação. Assim, para ambos regimes tem se que na primeira etapa (de 0 a 250 s) o TFT fora



mantido no escuro, na segunda etapa (de 250 a 450 s) o TFT foi exposto a radiação UV 370 nm e na última etapa (de 450 a 700 s) o TFT foi mantido no escuro, para se observar a relaxação da corrente do canal.

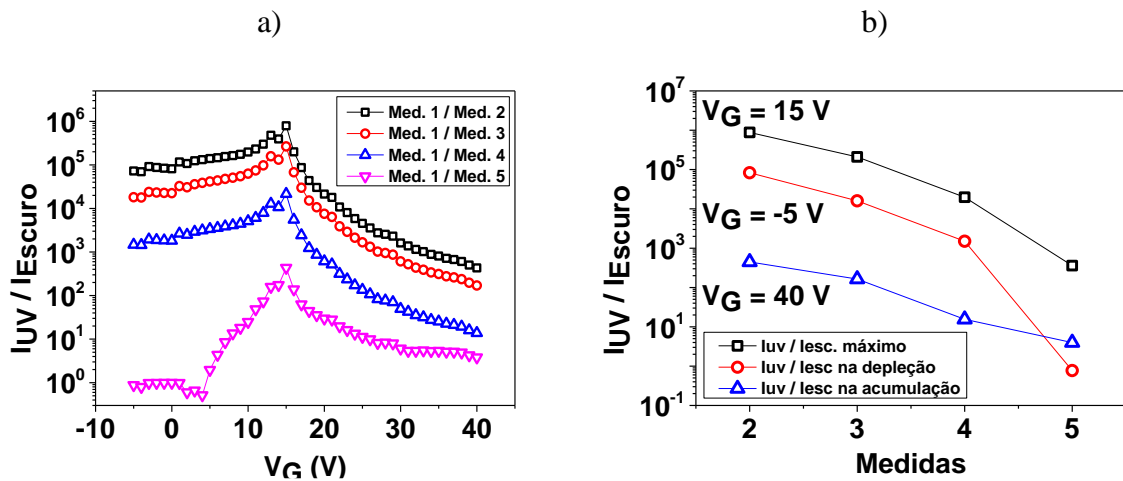


Figura 6.24: Gráfico da (a) dependência da razão da corrente de relaxação do dreno pela corrente de dreno no escuro em função da voltagem no gate e (b) dependência destas razões no regime de acumulação depleção e na corrente máxima.

Quando o TFT no regime de depleção é exposto a radiação UV a corrente no canal cresce cerca de 3 ordens de grandeza, no entanto, quando o TFT se encontra no regime de acumulação a corrente cresce cerca de uma ordem de grandeza. Com relação a relaxação do TFT, observa-se que o comportamento da corrente no canal do TFT é diferente para os regimes de depleção e acumulação. Este efeito está relacionado com a influência da voltagem aplicada no *gate*, sendo de -5 V para o regime de depleção e 40 V no regime acumulação e com a adsorção de oxigênio na superfície do canal.

Na figura 6.25b plotou-se um ajuste teórico em relação às curvas experimentais de ambas as relaxações, usando-se uma equação exponencial do tipo

$$I(t) = I_o + Ae^{(-t/\tau)} \quad (33)$$

onde  $I(t)$  é corrente em função do tempo  $I_o$  é a corrente inicial,  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $e$  é o número de Euler (2.718182...) e  $\tau$  é a constante de relaxação. Realizando o ajuste teórico encontrou-se  $\tau=19$  s e  $\tau'=91$  s para os regimes de depleção e acumulação, respectivamente.

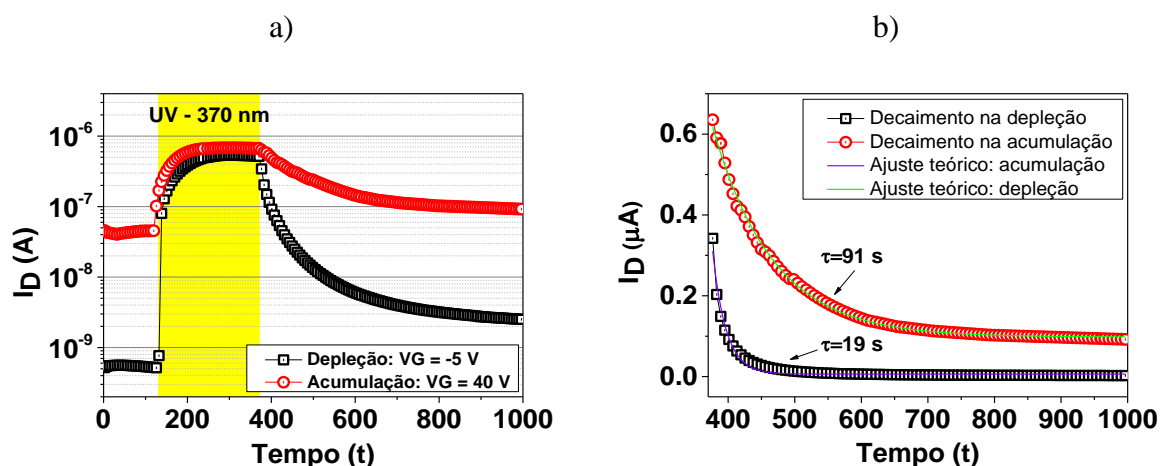


Figura 6.25: (a) Gráfico  $I-t$  da corrente de dreno do TFT quando exposto a radiação UV, nos regimes de depleção e acumulação e (b) ajuste teórico do tempo de relaxação nos regimes de depleção e acumulação.

De fato, a constante de relaxação sofre influência da voltagem no *gate*, no entanto, elas também dependem fortemente da dinâmica de formação de armadilhas e adsorção de oxigênio na superfície do ZnO. Em nano fios de ZnO este tema é bastante estudado e alguns mecanismos são sugeridos. De forma geral, a fotocondutividade no ZnO é dominada pela formação de armadilhas na sua superfície. As moléculas de oxigênio, adsorvidas na superfície de ZnO atuam como estados aceitadores de elétrons livres presentes no ZnO para formar  $O^{-2}$ , que pode ser dado pela equação  $O_2 + e \rightarrow O^{-2}$ . A camada de depleção formada por esses oxigênios reduz a condutividade superficial do ZnO. Quando o ZnO é exposto a radiação UV, a energia dos fótons gera pares de elétron/buraco, dado pela equação  $hf \rightarrow h^+ + e^-$ , na superfície fazendo com que os buracos se recombinam com os íons de oxigênios adsorvidos na superfície e deixando elétrons livres na superfície para a condução. Assim, o tempo de relaxação dependerá dos

estados de armadilhas formados na superfície, que no caso do TFT sofrerá influência da voltagem no *gate*.

### 6.6.5 Impacto da radiação UV sobre a mobilidade

A mobilidade é o principal parâmetro de um transistor e representa o quão rápido os elétrons podem se mover no volume da camada semicondutora. O impacto da radiação UV sobre a mobilidade do TFT de ZnO foi avaliada a partir dos 27 ensaios experimentais obtidos pelo método Taguchi. Em cada um dos ensaios a mobilidade média de cinco TFT foi calculada antes e após a exposição à radiação UV.

Os efeitos sobre mobilidade, referentes aos 27 experimentos, foram analisados e estão apresentados nas figuras 6.26a e 6.26b. Na figura 6.26a mostra se os efeitos de cada uma das combinações de fatores e níveis que contribuem positivamente ou negativamente. No gráfico Pareto da figura 6.26b se mostra o grau de importância dos fatores envolvidos e quais níveis contribuem significativamente para o efeito.

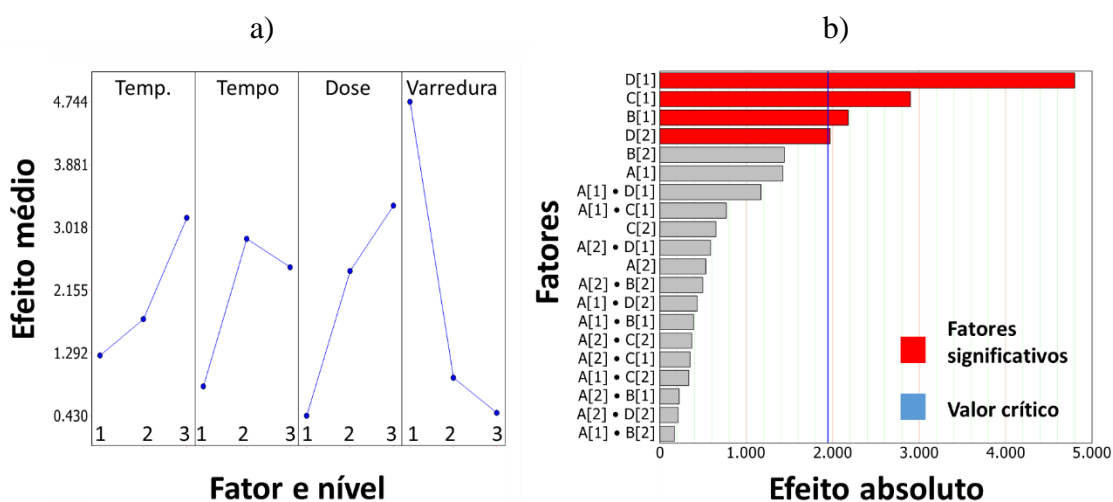


Figura 6.26: (a) Gráfico do efeito médio dos fatores que influenciam a mobilidade e (b) gráfico da magnetudo do efeito absoluto dos fatores que influenciam a mobilidade.

Antes da exposição da luz UV, a mobilidade medida dos TFTs de ZnO variou de 0.08 a 0.24  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , os quais estão mostrados na tabela 6.13. Estes valores são comumente relatados na literatura para ZnO TFT fabricado por *sputtering* a temperatura ambiente sem atmosfera de oxigênio e usando  $\text{SiO}_2$  como dielétrico de *gate* [124,125].

Tabela 6.13: Parâmetros dos TFT de ZnO medidos no escuro e após a exposição a radiação UV.

Escuro				Depois da exposição UV			
$\mu$ $\text{cm}^2/\text{Vs}$	$I_{\text{on}}$ A	$I_{\text{off}}$ A	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$\mu'$ $\text{cm}^2/\text{Vs}$	$I_{\text{on}'}$ A	$I_{\text{off}'}$ A	$I_{\text{on}'}/I_{\text{off}'}$
0,185	2.1E-07	2.7E-10	7.8E+02	1.989	1.6E-06	3.8E-10	4.1E+03
0,168	7,7E-07	8,3E-10	9,2E+02	0,507	2,6E-06	2,3E-08	1,1E+02
0,154	7,6E-07	8,4E-10	9,0E+02	1,198	8,5E-06	2,3E-08	3,7E+02
0,137	7,8E-07	8,5E-10	9,2E+02	2,580	4,2E-05	8,3E-07	5,1E+01
0,166	6,9E-07	7,0E-10	9,9E+02	2,032	1,6E-05	6,0E-08	2,7E+02
0,047	3,6E-07	3,3E-10	1,1E+03	0,429	8,5E-06	1,4E-07	6,3E+01
0,117	7,7E-07	4,3E-10	1,8E+03	0,337	1,2E-05	4,7E-07	2,6E+01
0,248	5,8E-07	7,9E-10	7,4E+02	3,713	1,2E-05	3,8E-08	3,2E+02
0,192	7,5E-07	1,0E-10	7,5E+03	0,717	2,2E-06	2,3E-09	9,8E+02
0,115	3,5E-07	2,0E-10	1,7E+03	5,813	2,8E-05	1,6E-07	1,7E+02
0,081	2,7E-07	1,6E-10	1,7E+03	0,447	4,0E-06	1,3E-08	3,1E+02
0,124	7,2E-07	9,8E-10	7,3E+02	12,568	7,9E-05	7,6E-07	1,1E+02
0,087	7,5E-07	9,7E-10	7,8E+02	0,656	2,6E-05	1,2E-06	2,2E+01
0,040	4,5E-07	4,3E-10	1,1E+03	0,408	1,9E-05	1,1E-06	1,7E+01
0,154	6,6E-07	6,2E-10	1,1E+03	5,876	2,8E-05	1,4E-07	2,0E+02
0,239	7,8E-07	8,0E-10	9,8E+02	0,523	1,1E-06	1,2E-08	9,2E+01
0,048	4,5E-07	3,1E-10	1,4E+03	0,310	1,5E-06	3,0E-08	5,0E+01
0,088	7,6E-07	1,1E-09	6,8E+02	1,184	5,0E-05	2,8E-06	1,8E+01
0,137	7,1E-07	1,3E-09	5,5E+02	8,020	3,9E-05	2,4E-07	1,6E+02
0,052	6,9E-07	9,1E-10	7,6E+02	0,235	3,9E-06	4,9E-08	7,9E+01
0,098	7,1E-07	4,7E-10	1,5E+03	0,942	5,0E-05	6,2E-06	8,1E+00
0,083	7,2E-07	1,1E-09	6,7E+02	0,329	7,2E-06	5,0E-08	1,4E+02
0,098	7,3E-07	9,3E-10	7,8E+02	0,399	5,6E-06	1,8E-08	3,1E+02
0,048	4,5E-07	3,1E-10	1,4E+03	0,523	2,4E-05	1,1E-06	2,1E+01
0,094	7,6E-07	7,1E-10	1,1E+03	1,174	4,9E-05	3,3E-06	1,5E+01
0,236	5,4E-07	3,2E-10	1,7E+03	5,544	2,1E-05	9,9E-08	2,1E+02
0,080	7,1E-07	9,8E-10	7,3E+02	0,783	3,6E-05	1,9E-06	1,8E+01

Esta variação da mobilidade, antes da exposição a UV, depende não apenas da temperatura no estado inicial (40 ou 60°C) que pode promover uma excitação térmica no

volume do ZnO, mas também do fenômeno da foto condutância persistente, devido às armadilhas rasas abaixo da banda de condução que podem aprisionar um portador carregado, após a primeira exposição [126]. A mobilidade foi medida após a exposição UV dos TFTs para cada um dos experimentos da matriz L27. Na tabela 6.13 também se mostra os valores em estado ON, OFF estados e razão  $I_{on}/I_{off}$  em escuro e após a exposição à radiação UV.

Aumentando a dose da radiação UV na camada de ZnO do TFT, certamente a mobilidade aumentará, devido à adição no canal de cargas foto geradas. Antes da exposição do ZnO à radiação UV, pode se assumir que a corrente de dreno  $I_D$  do canal no regime de acumulação do TFT é composta pela soma da corrente  $I_{ac}$  dos portadores de carga acumulados no canal, proporcionados pela voltagem de *gate*  $V_G$ , com a corrente  $I_{in}$  da condutividade intrínseca do ZnO, podendo ser dada pela equação

$$I_D = I_{ac} + I_{in} \quad (34)$$

Quando o TFT de ZnO é irradiado por radiação UV é gerado no canal uma corrente  $I_{UV}$  adicional, ou seja,

$$I_D = I_{ac} + I_{in} + I_{UV} \quad (35)$$

onde a corrente  $I_{UV}$  é dada pela equação [127]:

$$I_{UV} = \frac{q(\mu)hF_{ph}t_p W V_D}{L} \quad (36)$$

onde  $\mu$  é mobilidade eletrônica,  $h$  é a eficiência quântica,  $F_{ph}$  é o fluxo de fótons,  $t_p$  é a vida útil do portador,  $q$  é a carga eletrônica,  $W$  e  $L$  são a largura e o comprimento do dispositivo, respectivamente, e  $V_D$  é a voltagem aplicada entre fonte e de dreno.

Um efeito interessante está relacionado com o aumento da mobilidade com a diminuição da voltagem de varredura. Observa-se nos gráficos que este fator proporciona maior efeito em relação aos outros. O efeito da voltagem de varredura no desempenho dos dispositivos tem sido estudado em dispositivos a base de nanofios, sendo que no caso de nanofios de ZnO, está relacionado, principalmente, com a adsorção de oxigênio na superfície do material [128, 129]. Como mencionado, o oxigênio é adsorvido na superfície de ZnO formando uma região de depleção que promove uma baixa condutividade no canal. Quando uma taxa de varredura aplicada no TFT é lenta, mais elétrons na superfície ZnO são presos pelos íons de oxigênio adsorvidos, o que aumenta a região. Assim, a corrente diminui e a tensão de limiar pode mudar para a direção de polarização positiva do *gate*. Uma taxa de varredura lenta pode permitir que os estados da superfície atinja a neutralidade da carga e, assim, minimizem a capacitância interna, o que resulta em maior condutividade, o que aparentemente aumenta a mobilidade do filme de ZnO [10,11].

#### 6.6.6 Impacto da radiação UV sobre a $I_{on}$ , $I_{off}$ e a razão $I_{on}/I_{off}$

Na figura 6.27a mostra-se o gráfico de Pareto indicando a influência da dose de radiação (fator C, nível 1), da temperatura de operação do TFT (fator A, nível 1), do tempo de exposição (fator B, nível 1) e da interação A1-D2 (fatores A e D com níveis 1 e 2), respectivamente. O gráfico normal, da figura 6.27b, indica que os fatores A1, B1 e D1, contribuem para diminuir a corrente  $I_{on}$ , enquanto a interação contribui para o aumento da mesma.

Conforme mencionado, a corrente de estado  $I_{on}$  aumentou em todas as experiências de exposição à radiação UV, devido aos portadores de foto-gerados na camada superficial do ZnO. O fator C1, que é o fator C no nível 1, é o efeito mais significativo, como mostrado no gráfico das figuras 6.27a, porém seu efeito contribui em torno de 3% na diminuição da corrente  $I_{on}$ . Isso sugere que aspectos como degradação, instabilidade e corrente de fuga estejam

predominando [130]. Aqui, o fator D2 não se mostrou individualmente significativo, no entanto, de acordo com o Princípio de Efeito Hereditário "Para que uma interação seja significativa, pelo menos um de seus fatores dessa interação deve ser significativo". Logo a interação pode ser considerada uma forma de potencializar a corrente  $I_{on}$ .

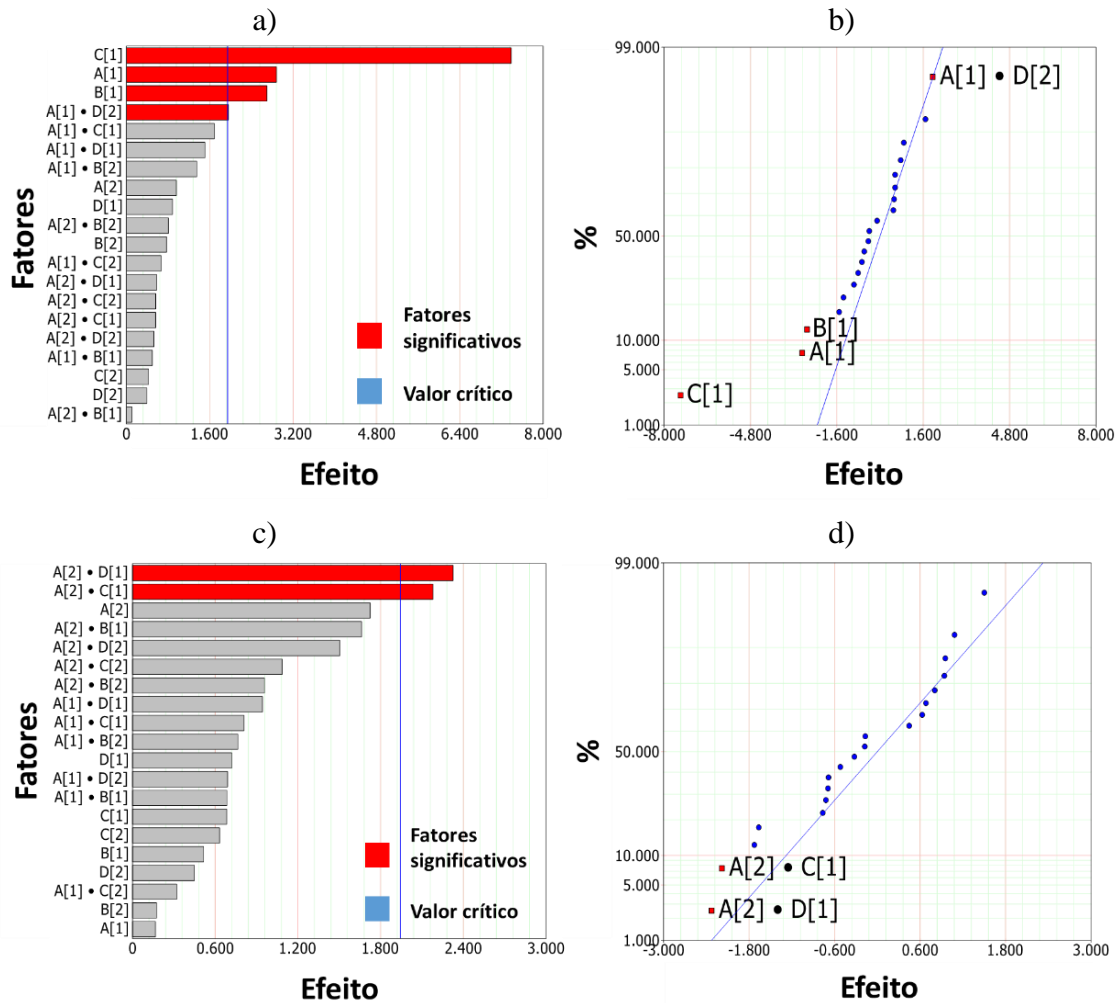


Figura 6.27: (a) Gráfico de Pareto para e (b) gráfico da normal dos fatores que influenciam a corrente ON. (c) Gráfico de Pareto e (d) gráfico da normal para a razão da corrente ON pela corrente OFF.

A razão  $I_{on}/I_{off}$  sofre influência de duas interações A2-C1 e A2-D1, como mostrado no gráfico da figura 6.28 c. Na interação os níveis 1 contribuem pelos fatores D e C, enquanto o nível 2 contribui pelo fator A. Observa-se ainda que não há um fator individual que seja significativo para a razão  $I_{on}/I_{off}$ . Pelo gráfico da normal da razão  $I_{on}/I_{off}$ , se observa que as duas

interações contribuem com baixa probabilidade, indicando que o fator individual que contribui menos está predominando no processo. Quando há efeitos de interações, significa que o impacto de um fator, a um determinado nível, depende do nível do outro fator. Assim, é importante realizar estudos que envolviam múltiplos níveis de cada fator, pois assim pode se obter um rol de informações que direcionem a uma interpretação mais sólida dos principais efeitos e níveis. Em ambas as análises da corrente  $I_{on}$  e a razão  $I_{on}/I_{off}$ , tem-se que o fator A diminui o efeito de forma geral, porém quando interage com o fator D tem-se uma potencialização do efeito.

Por fim, a análise do estado  $I_{off}$  revelou que nenhum fator contribui significativamente para a resposta do TFT de ZnO quando exposto à radiação UV. Isso indica que este parâmetro não é adequado para ser considerado um parâmetro de detecção, mesmo tendo se observado que a corrente no estado  $I_{off}$  varia consideravelmente (de 100 a 1000 vezes) em alguns ensaios após a exposição à radiação UV. Ressalta-se que uma das vantagens de se usar o método Taguchi, para otimização de processos, é que este método analisa a mudança geral do fator de impacto e sua interação com os outros fatores e não apenas o estado final ou inicial do processo que está sendo analisado, assim a resposta nem sempre é significativa mesmo observando grandes variações entre os ensaios.

## **6.7 Estudos de triagem da camada de ZnO depositada por spray**

### *6.7.1 Introdução*

Os filmes finos de óxidos semicondutores podem ser obtidos através de diferentes técnicas de deposição. Algumas delas são adequadas para produzir filmes de alta qualidade tais como deposição química a vapor, evaporação térmica, deposição por laser pulsado, deposição por camada atômica, *sputter coater* (DC, AC, RF *magnetron*), evaporação por feixe de elétrons [23]. Outras técnicas como *roll-to-roll*, *sol-gel*, *inkjet printing* e *spray* pirolise oferecem vantagens únicas como baixo custo, facilidade de deposição dos filmes, uso de baixas



temperaturas para deposição, além de serem ideais no uso da produção de eletrônicos de larga área [4,5,10,12].

No que diz respeito a eletrônica impressa, embora tenha sido alcançada com sucesso a produção de filmes de alta qualidade e dispositivos de alto desempenho, ainda se devem investigar os fenômenos básicos que controlam as propriedades dos filmes depositados. Diversas publicações têm explorado a dependência dos parâmetros relacionados a deposição e preparação da solução de ZnO com as propriedades exibidas pelos filmes impressos. Porém, como existem muitos parâmetros que influenciam as propriedades de crescimento destes filmes, a compreensão desse processo de formação ainda se mantém limitada [131].

Na literatura tem se reportado que as propriedades de filmes de óxidos de zinco processados a partir de solução, são profundamente influenciadas por questões que envolvem natureza e concentração do precursor, tipo de solvente, natureza e concentração do estabilizante, tratamento de superfície, tipos de pós-tratamento, temperatura de pirolise, entre outros [132,133]. No caso da deposição por spray pirolise deve se adicionar os parâmetros da deposição, que incluem pressão do gás de arraste, volume de material depositado, distância do spray ao substrato, fluxo do gás, tamanho do orifício do bico do spray, taxa de deposição, deposição contínua ou pulsada, entre outros. Assim, torna-se importante investigar as propriedades dos TFTs em relação aos parâmetros do preparo da solução precursora e das condições de deposição.

Nesta seção discute-se os resultados da caracterização de TFTs contendo camada ativa de ZnO e óxido de alumínio anódico como dielétrico de *gate*. Os filmes de ZnO foram depositados por spray pirolise de uma solução de acetato de zinco hidratado, sobre substratos de vidro contendo óxido de alumínio anódico. O óxido do alumínio foi produzido a partir dos melhores resultados obtidos na seção 6.5. Para a triagem dos parâmetros de ZnO que impactam o desempenho do TFT fez-se o uso do método Plackett-Burman. Para isso um total de 12

ensaios experimentais contendo 8 fatores pré-determinados foram organizados em uma matriz de experimentos. Dois níveis foram atribuídos a cada um dos parâmetros escolhidos que se referem a preparação das soluções precursoras e as condições da deposição por spray pirolise. O desempenho dos TFT de ZnO foram avaliados por ANOVA, a fim de se identificar quais parâmetros e níveis contribuem significativamente na performance dos TFT. A partir destas análise pode-se direcionar possíveis refinamentos na fabricação de dispositivos a base de ZnO processado por solução.

## 6.7.2 Procedimento experimental

### 6.7.2.1 Selecionando fatores e níveis

Sete fatores foram escolhidos, sendo que cada um deles contém dois níveis, baixo (-1) e alto (+1). De acordo com a literatura, os fatores apresentados na tabela 6.14 são considerados os principais parâmetros que influenciam as propriedades dos filmes. Eles foram organizados de forma a gerar um planejamento fatorial fracionado de experimentos, baseado no método Plackett-Burman, que se encontra na tabela 6.15.

Tabela 6.14: Fatores e níveis escolhidos para realizar a triagem de preparação da camada de ZnO.

<b>Fator</b>	<b>Unidade</b>	<b>Nível 1 (-1)</b>	<b>Nível 2 (+1)</b>
Concentração molar do AcZn	<i>M</i>	0,05	0,2
Solvente	-	Metoxietanol	Metanol
Razão molar do estabilizante:AcZn	-	1	4
Temperatura de pirolise	<i>°C</i>	350	450
Pós tratamento	<i>°C</i>	Não se aplica	Térmico + vácuo*
Volume de solução depositada	<i>ml/cm<sup>2</sup></i>	0,16	0,32
Pressão de deposição	<i>psi</i>	20	30

\*tratamento térmico realizado a 200°C por 2h em vácuo, sendo que o resfriamento também fora realizado em vácuo.

Tabela 6.15: Matriz Plackett-Burman para realização da triagem dos filmes de ZnO.

Ensaio	Fatores relacionados à solução precursora			Fatores relacionados à deposição do filme			
	Concentração molar	Solvente	Razão do estabilizante	Temp. pirolise	Pós tratamento	Volume por área	Pressão
	<i>M</i>			$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$ml/cm^2$	<i>psi</i>
1	0,05	Metanol	4	450	-	0,16	20
2	0,05	Metanol	1	350	-	0,35	30
3	0,20	Metanol	1	350	-	0,16	30
4	0,20	Metanol	4	350	Térmico	0,32	20
5	0,05	Metanol	4	450	Térmico	0,16	30
6	0,05	Metoxietanol	4	350	-	0,32	20
7	0,20	Metoxietanol	1	450	-	0,16	20
8	0,05	Metoxietanol	1	450	Térmico	0,32	30
9	0,20	Metoxietanol	4	350	Térmico	0,16	30
10	0,20	Metoxietanol	4	450	-	0,32	30
11	0,05	Metoxietanol	1	350	Térmico	0,16	20
12	0,20	Metanol	1	450	Térmico	0,32	20

Na tabela 6.15 tem-se a matriz pela qual foram conduzidos os ensaios experimentais. Esta matriz, assim como as análises das respostas foram realizadas usando-se o *software Design Expert* versão 7, e considerando  $\alpha=0,05$ . Ressalta-se que para um experimento de Plackett-Burman, o *software* utilizado aceita no mínimo 11 fatores. Aqui foram inseridos 7 fatores e 3 fatores *dummies*, considerados fatores “fantasma” que a priori são inseridos para equilibrar a distribuição dos dados, porém sem exercer influência sobre os experimentos e respostas.

#### 6.7.2.2 Preparação e teste do TFT de ZnO

As camadas de ZnO, dos TFT de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram depositadas por spray pirolise de uma solução de acetado de zinco dihidratado (pureza <98% - Aldrich), usando-se um aerógrafo (stuela – 0,2 mm). A preparação da solução e os parâmetros de deposição por spray foram realizados de acordo com os ensaios experimentais da tabela 6.15. O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico foi utilizado como dielétrico de *gate* e produzido conforme o ensaio três da seção 6.5.2. Eletrodos de fonte/dreno (~70 nm) foram evaporados, usando uma máscara de sombra de anel de guarda com eletrodo central circular ( $A=3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ) e com canal  $W=6300 \text{ um}$  e  $L=150 \text{ um}$ . Por fim,

usando se o sistema de caracterização de semicondutores Keithley 4200, medidas de  $I_D$ - $V_D$  e  $I_D$ - $V_G$  foram realizadas em pelo menos quinze dispositivos de TFTs de ZnO de cada ensaio, a partir de dois substratos distintos. Todos os parâmetros calculados de cada um dos 15 TFTs medidos se encontram no apêndice A. Todo o processo de preparação, deposição e caracterização foi realizado a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).

### 6.7.3 Avaliação da mobilidade de saturação

As curvas de saída e transferência para um TFT de ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , produzido pelo ensaio 1, são mostradas nas figuras 6.28a e 6.28b. A camada de ZnO foi depositada por spray pirolise conforme as condições descritas na tabela 6.15. Pela curva de saída, figura 6.28a, observa-se que o TFT opera a baixas voltagens e que a corrente de dreno satura em torno de 4 V. Para os outros ensaios a corrente de saturação, em 8 V, variou de 1 a 15  $\mu\text{A}$ , porém o comportamento de operação observado foi similar em todos os TFTs produzidos.

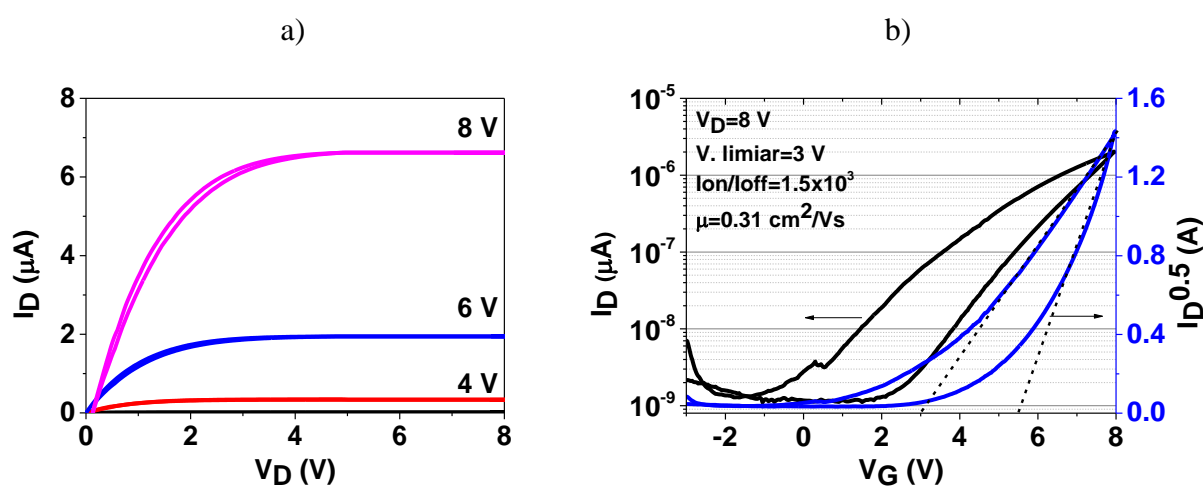


Figura 6.28: Gráfico (a) da curva de saída do TFT de ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e (b) gráfico das curvas de transferência  $I_D$ - $V_G$  e  $I_D^{0.5}$ - $V_G$ . Ambas os gráficos foram obtidos do ensaio 1.

As curvas de  $\log I_D$ - $V_G$  e  $I_D^{0.5}$ - $V_G$ , referente ao ensaio 1, são apresentadas na figura 6.28b. A partir das curvas de transferência e da equação da mobilidade no regime da saturação

(8 V) se obteve, para o ensaio 1, os valores médios de mobilidade de  $0,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , razão de  $I_{on}/I_{off}$  de  $6,6 \times 10^3$  e voltagem limiar de 3,5 V. Efeitos de histerese também foram observados, no entanto, constatou-se que a magnitude do efeito depende do ensaio realizado, ou seja, do preparo da solução precursora e dos parâmetros da deposição por spray pirolise.

Na figura 6.29a e 6.29b mostra-se os gráficos *half normal* e Pareto para a mobilidade gerado pelos *software design Expert*. Ressalta-se que foi inserido como resposta o valor médio das mobilidades de 15 dispositivos para cada um dos ensaios.

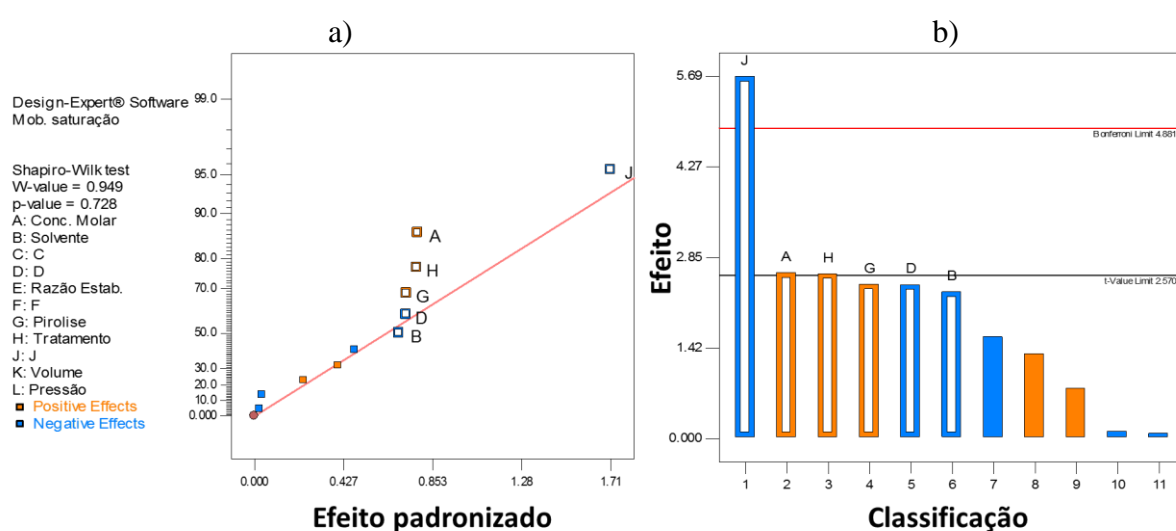


Figura 6.29: (a) Gráfico da probabilidade normal dos efeitos e (b) gráfico Pareto relacionando os principais fatores que afetam a mobilidade dos TFTs de ZnO. Esta imagem é um “print” da tela do *software design expert*.

Nestes gráficos avaliou-se o efeito de cada fator entre os diferentes ensaios experimentais realizados. Antes de selecionar os pontos no gráfico *half normal* o teste de Shapiro Wilk apresentava um  $p\text{-value} = 0,296^5$ , o qual indica que possivelmente não há efeitos que sobressaia a uma distribuição normal. Ao fazer a seleção, o fator que se destaca como principal, como visto no gráfico de Pareto é um *dummy* seguido de dois outros que são a “concentração molar” e o “tratamento térmico”. Quando um fator *dummy* aparece como

<sup>5</sup> No teste de Shapiro-Wilk o valor  $p > 0,1$  antes de selecionar qualquer fator, é indicativo de que os pontos estão distribuídos de forma aproximadamente linear. Espera-se que inicialmente o valor  $p < 0,1$  e que após a seleção, seja  $> 0,1$  indicando que os termos não selecionados não são significante e que estejam normalmente distribuídos.

significativo, pode indicar que houve confundimento (*alias*) devido ao fato de que os fatores não são independentes ou que nenhum fator é significativo. Portanto, não se pode concluir que estes fatores, “concentração molar” e o “tratamento térmico, são de fato os mais importantes.

Como discutido acima, pela análise de Plackett Burman não se identifica claramente qual parâmetro é mais importante para a variação da mobilidade. Mas, a mobilidade de fato varia quase uma ordem de grandeza entre os experimentos. No apêndice B mostramos todos os valores de mobilidade para cada ensaio, e os teste de ANOVA que comprova que para o nível 0,05 os dados “*inter-runs*” são significativamente diferentes e “*intra-runs*” não são diferentes.

Na figura 6.30 apresenta-se as mobilidades médias com seus respectivos desvios padrões, referentes a cada um dos ensaios realizados. Nota-se que a mobilidade varia de 0,13 a 4,11  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , de acordo com o ensaio. Esta variação é bastante significativa e indica que a performance do TFT de ZnO depende das condições de deposição da camada de ZnO e do preparo da solução precursora. Observa se que o ensaio 1 e 8 fornecem os menores valores de mobilidade, enquanto o ensaio 7 e 10 fornecem os maiores valores, e entre ambos limites a mobilidade varia quase uma ordem de grandeza.

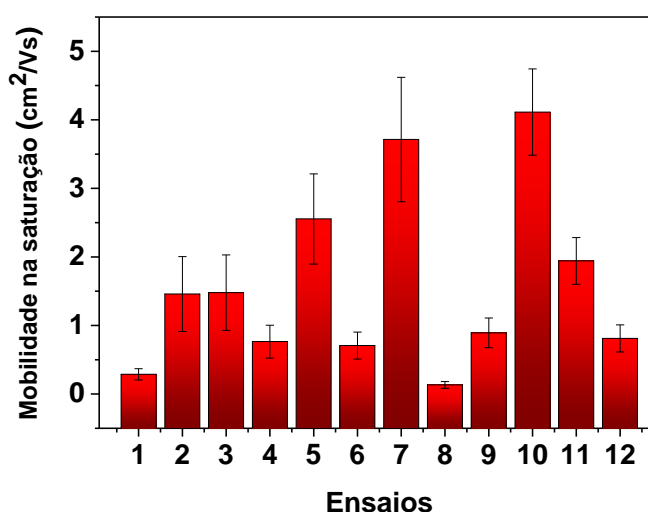


Figura 6.30: Mobilidades médias com seus respectivos desvios padrões referentes aos 12 ensaios realizados.

A partir da tabela 6.15, observa-se que os ensaios 1, 7, 8 e 10 foram produzidos a mesma temperatura de 450°C. Nota-se também que os ensaios 7 e 10 diferem na razão molar do estabilizante, no volume depositado por área e na pressão de deposição, sendo que no ensaio 10 estes valores são maiores do que no ensaio 7. Isto indica que variação destes parâmetros, a priori, não alteram significativamente a performance do TFT com relação a mobilidade da camada de ZnO no regime de saturação. Nota-se também que os ensaios 7 e 10 apresentam os maiores desvios padrão, indicando que o sistema de deposição sofre interferência de fatores de ruídos, como umidade, entre outras variabilidades do meio.

#### 6.7.4 Avaliação da voltagem limiar

Na figura 6.31a e 6.31b mostra-se os gráficos *half normal* e Pareto para a voltagem limiar gerado pelos *software design Expert* para os valores médios de cada ensaio. Antes de selecionar os pontos no gráfico *half normal* o teste de Shapiro Wilk apresentava um *p value*=0,719, o qual indica que possivelmente não há efeitos que sobressaia a uma distribuição normal.

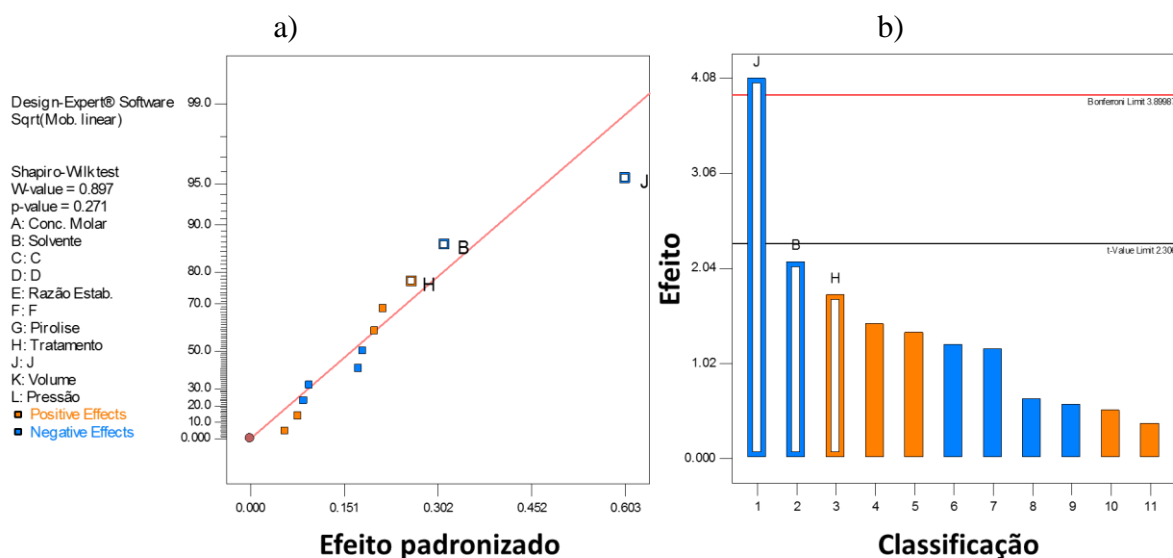


Figura 6.31: (a) Gráfico da probabilidade normal dos efeitos e (b) gráfico Pareto relacionando os principais fatores que afetam a voltagem limiar dos TFTs de ZnO. Esta imagem é um “print” da tela do software design expert.

No gráfico de Pareto é possível identificar apenas o fator J, um *dummy*, como o mais significativo. Da mesma forma que discutido para a mobilidade, a presença deste fator *dummy*, com significância pode indicar que há confundimento ou que nenhum fator realmente sobressa como sendo importante para a tensão limiar de chaveamento. Como discutido acima, pela análise de Plackett Burman não se identifica também qual parâmetro é mais importante para a variação da tensão limiar de chaveamento. Mas, há de fato uma variação.

No gráfico da figura 6.32 apresenta a tensão limiar média e desvio padrão em função do ensaio realizado. Nota-se que há dois grupos de dados, sendo que um deles mostra que a tensão limiar se encontra entre 1 e 2,5 V (ensaios 2, 3, 4 e 5) e outro que se encontra entre 3 e 4,5 V (ensaios 1, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Estes valores de tensão limiar são considerados baixos, em relação a TFT similares reportados na literatura, e indicam que as baixas tensões aplicadas no gate a concentração de portadores no canal aumenta o suficiente para promover o TFT para o estado ligado.

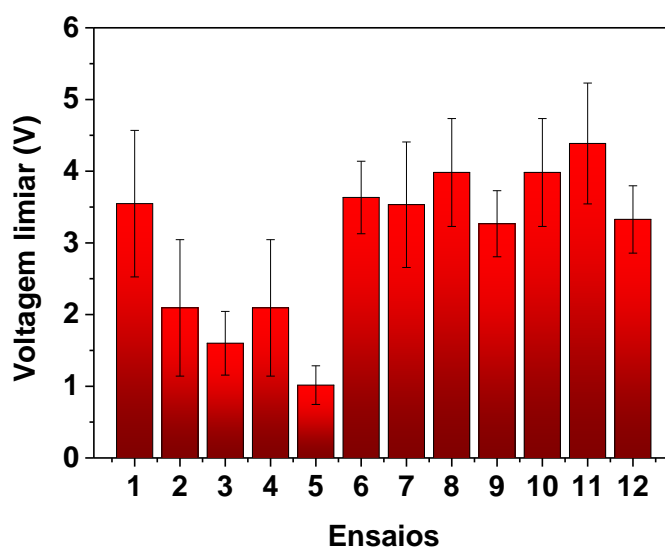


Figura 6.32: Tensões limiars médias com seus respectivos desvios padrões referentes aos 12 ensaios realizados.



Analisando a tabela de ensaios 6.15 pode-se inferir, a priori, que o solvente possa estar influenciando o comportamento da voltagem limiar. Nos ensaios de 2 a 5 utilizou-se o metanol como solvente, enquanto que nos ensaios de 6 a 12 usou-se o metoxietanol. Como a voltagem limiar decresce com a facilidade de concentração de cargas e logo com o aumento da mobilidade no canal, pode-se dizer que a natureza do solvente está exercendo alguma influência neste processo.

Em geral, filmes de ZnO processados por solventes a base de álcool apresentam maior quantidade de regiões cristalinas em relação a filmes produzidos com o uso do metoxietanol como solvente [134]. Este pode ser o motivo pelo qual a voltagem limiar é menor para os ensaios que se utilizou o metanol como solvente, visto que a cristalinidade do filme está diretamente relacionado com a mobilidade dos portadores de carga no volume.

No apêndice B mostra-se todos os valores de voltagem limiar de chaveamento para cada ensaio e os teste de ANOVA. Os dados mostram que, para o nível 0,05, os dados *inter-runs* são significativamente diferentes ao contrário dos dados *intra-runs*.

### 6.7.5 Avaliando a razão $I_{on}/I_{off}$

Na figura 6.33a e 6.33b mostra-se os gráficos *half normal* e Pareto para a razão  $I_{on}/I_{off}$ , gerado pelos software *design Expert* os valores médios de cada *run*. Antes de selecionar os pontos no gráfico *half normal* o teste de Shapiro Wilk apresentava um  $p\text{-value}= 0,158$ , o qual indica que possivelmente não há efeitos que sobressaia a uma distribuição normal. No gráfico de Pareto, após a seleção de dados e de aplicar transformação para linearização, é possível identificar, o fator G (Temperatura de pirolise) e B (tipo de solvente) como fatores significativos.

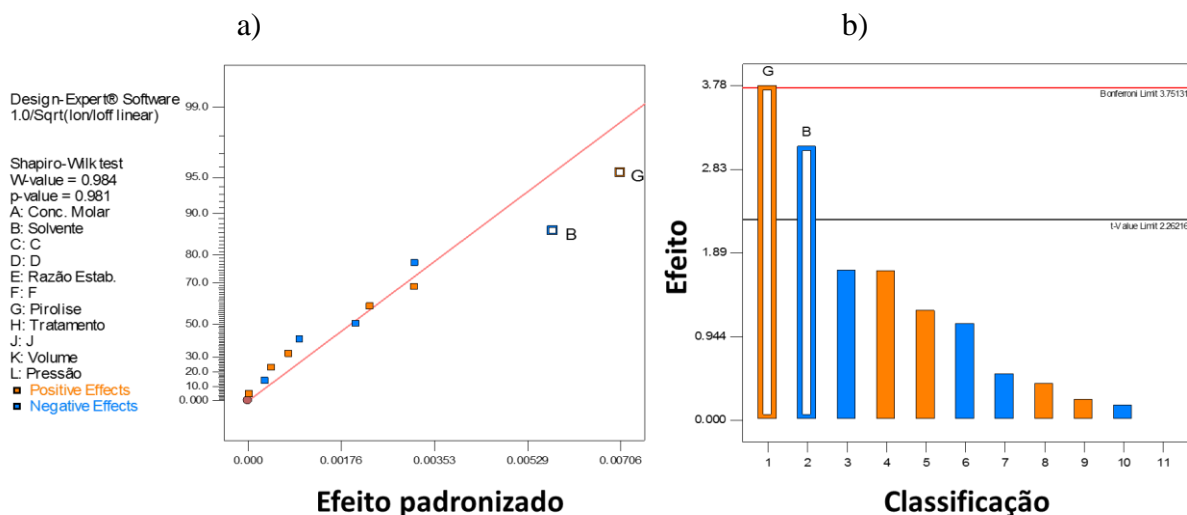


Figura 6.33: (a) Gráfico da probabilidade normal dos efeitos e (b) gráfico Pareto relacionando os principais fatores que afetam a razão  $I_{on}/I_{off}$  dos TFTs de ZnO. Esta imagem é um "print" da tela do software design expert.

Da mesma forma que nos casos anteriores, os valores médios e da razão  $I_{on}/I_{off}$  para cada um dos ensaios realizado estão plotados no gráfico da figura 6.34. A máxima razão é da ordem de  $10^6$ , enquanto que a menor é da ordem de  $10^3$ , ou seja, há pelo menos uma diferença de 1000 vezes entre o estado ligado e desligado de acordo com os parâmetros de preparação da camada de ZnO.

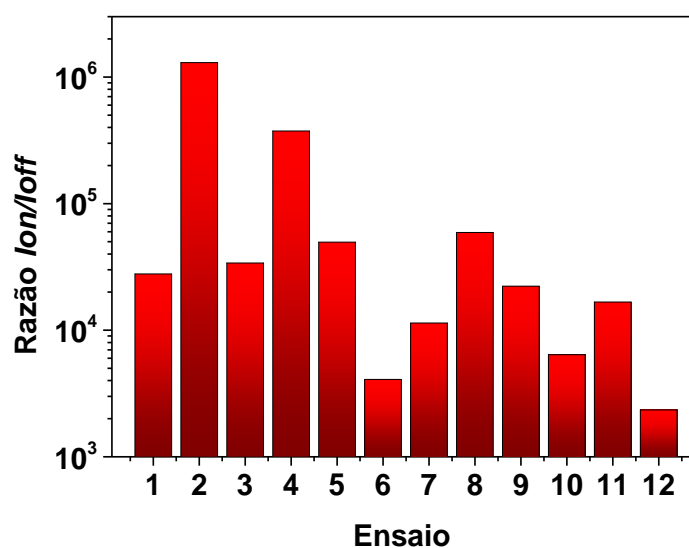


Figura 6.34: Valores médios das razões  $I_{on}/I_{off}$ , referentes a cada um dos 12 ensaios realizados.

Em geral, observou-se pelos ensaios experimentais que o estado  $I_{off}$  dos TFT sofre maior oscilação do que quando o TFT se encontra no estado  $I_{on}$ . A  $I_{off}$  variou na ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  A, enquanto que a  $I_{on}$  variou na ordem de  $10^5$  a  $10^6$ . A corrente do estado desligado do TFT é um parâmetro crítico, pois ele depende não somente da capacidade do dielétrico de minimizar a corrente de fuga e induzir cargas no canal do TFT, mas também da qualidade da interface dielétrico/semicondutor.

Observando os ensaios 2 e 4, que correspondem as máximas razões  $I_{on}/I_{off}$ , pode-se dizer que o uso do metanol como solvente, o maior volume de solução por área e a temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ , estão exercendo maior influência na razão  $I_{on}/I_{off}$  do TFT. O maior volume de solução depositada por área, aumenta a espessura do filme semicondutor e assim pode aumentar a distância física entre o canal e as cargas acumuladas na interface. Isto diminui a possibilidade de caminhos de condução. A temperatura também pode ser considerada um fator crítico. Quando o óxido é aquecido a altas temperaturas e resfriado rapidamente, como no caso da deposição por spray da solução de acetato de zinco, tem-se que microfissuras possam ocorrer no filme do óxido, promovendo o aumento da corrente de fuga.

Embora os ensaios experimentais tenham sido realizados usando-se uma matriz gerada pelo método Plackett-Burman, as análises não forneceram respostas concretas a respeito de quais poderiam ser os fatores significativos neste processo. No entanto, claramente se observa que alguns fatores exercem influência no desempenho do TFT e que estão envolvidos na preparação da solução e nas condições de deposição da camada de ZnO. Estes efeitos significativos não se destacam, pois possivelmente devem estar ocorrendo interações entre fatores que não podem ser negligenciados, o que dificulta a análise do processo visto que no método Plackett-Burman as interações devem ser mínimas ou inexistentes.

Também deve-se considerar a possibilidade de que a causa das variações na mobilidade entre os experimentos não tenha sido contemplada como um fator no DOE. Efetivamente, os

resultados mostram que a mobilidade pode variar em torno de uma ordem de grandeza e obtém-se valores de até 4,5 cm<sup>2</sup>/v.s. A voltagem limiar de chaveamento e a razão  $I_{on}/I_{off}$  também variam consideravelmente em função do experimento. Por isso, outras investigações complementares devem ser preparadas, a fim de encontrar-se quais fatores são significativos para a mobilidade, voltagem limiar e razão  $I_{on}/I_{off}$ , bem como obter o transistor com a melhor figura de mérito, ou seja, maior mobilidade, menor  $V_T$  e maior razão  $I_{on}/I_{off}$ .

## 7 CONCLUSÃO

Nesta Tese apresentou-se o desenvolvimento de transistores de ZnO e sua aplicação em sensores de radiação UV. O ZnO foi depositado tanto por *sputtering*, quanto por spray pirolise sobre dois tipos de dielétricos: SiO<sub>2</sub> obtido comercialmente e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crescido por anodização. Ao contrário das metodologias convencionais para a realização de experimentos e análise de resultados de dispositivos, nesta Tese foi adotado os métodos de planejamento experimental Taguchi e Plackett-Burman. Estes métodos de planejamento foram fundamentais para a realização de experimentos sistemáticos e para a avaliação das respostas das caracterizações, as quais foram tratadas com técnicas de estatística (ANOVA). Esta rota permitiu compreender quais condições e parâmetros poderiam fornecer respostas conclusivas, visando o desenvolvimento de transistores de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a aplicação de transistores de ZnO/SiO<sub>2</sub> como sensor de radiação UV.

Dentre os oitos parâmetros envolvidos na preparação dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico, foi demonstrado que as propriedades elétricas e morfológicas do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são diretamente influenciadas pelo conteúdo de água e pela temperatura da solução de anodização. O balanço adequado desses fatores promoveram a otimização do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico, com correntes de fuga da ordem de 10<sup>-10</sup> A e constante dielétrica de até 13. No entanto, foi verificado que outros parâmetros de anodização exercem maior influência, quando o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico é aplicado como dielétrico de *gate* em transistores contendo ZnO depositado por *sputtering*. A mobilidade deste dispositivo exibiu variação de 0,1 a 1,7 cm<sup>2</sup>/Vs, apenas variando as condições de preparação do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anódico. A voltagem limiar manteve-se abaixo de 5 volts e a razão  $I_{on}/I_{off}$  foi da ordem de 10<sup>4</sup>. Para estes dispositivos, constatou-se que o conteúdo de água, o pH da solução eletrolítica e o pós tratamento térmico modificam a superfície do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levando a alteração da densidade de armadilhas na interface, a formação de interstícios de oxigênio e a modificação da superfície

por grupos hidroxilas  $\text{OH}^-$ . Isto implica que a otimização do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anódico, como dielétrico de *gate*, possui papel fundamental na performance de dispositivos.

Mostrou-se com sucesso a deposição de filmes de ZnO, a partir da técnica de spray pirolise de uma solução precursora. A técnica spray pirolise é de baixo custo, dispensa etapas a vácuo e é facilmente aplicada à eletrônica de larga escala. Constatou-se que as características morfológicas dos filmes de ZnO dependem fortemente da temperatura de pirolise, no entanto, não sofrem influência significativa do solvente utilizado (metanol ou metoxietanol). Verificou-se que a formação do ZnO se inicia em torno de  $293^\circ\text{C}$  e que a transparência dos filmes é de 85%, quando eles são produzidos à temperatura de pirolise de  $450^\circ\text{C}$ . O *gap* ótico variou de 3,25 a 3,39 eV com aumento da temperatura. A rugosidade dos filmes de ZnO depende da temperatura de pirolise e da rugosidade da superfície onde o filme é depositado.

As respostas elétricas dos transistores de ZnO/ $\text{SiO}_2$  quando expostos à radiação UV, foram avaliadas a partir de um experimento planejado baseado numa matriz ortogonal L27 do método Taguchi. Demonstrou-se que as características do transistor, tais como mobilidade, voltagem limiar,  $I_{on}$ ,  $I_{off}$  e razão  $I_{on}/I_{off}$ , são alteradas após a sua interação com a radiação UV. As magnitudes destas alterações são diferentes de acordo com as condições de operação do transistor. Pela análise de variância (ANOVA) demonstrou-se que a mobilidade do transistor de ZnO/ $\text{SiO}_2$ , após a sua interação com a radiação UV, pode ser considerada uma foto resposta quando a voltagem de varredura do *gate* é baixa (0,5 V/s). Também constatou-se que a  $I_{on}$  do transistor pode ser considerada uma foto resposta de acordo com a dose de radiação UV.

Foi demonstrado com sucesso a produção de transistores contendo a camada dielétrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anódico e a camada semicondutora de ZnO depositado por spray pirolise de uma solução precursora. A camada de ZnO foi confeccionada a partir de sete parâmetros, os quais foram arranjados de acordo com um planejamento experimental Plackett-Burman. Os transistores produzidos operaram à baixas voltagens ( $<5$  V), exibindo mobilidade máxima de

4,5 cm<sup>2</sup>/Vs, razão  $I_{on}/I_{off}$  da ordem de 10<sup>5</sup> e mínima voltagem limiar de 3 V. Nesta parte do trabalho demonstrou-se que as características elétricas dos transistores são alteradas significativamente, devido a variabilidade referente à preparação da solução precursora de ZnO e às condições de deposição por spray pirolise. Demonstrou-se que a mobilidade dos transistores pode ser alterada até uma ordem de grandeza, de acordo com a confecção da camada ativa de ZnO. A modificação está relacionada à natureza do solvente e à temperatura de pirolise e não sofre influência significativa dos outros parâmetros envolvidos. Também constatou-se que a razão  $I_{on}/I_{off}$  sofre influência do tipo de solvente e da temperatura de pirolise, enquanto que para a voltagem limiar apenas o solvente exerce uma possível influencia.

Por fim, conclui-se com este trabalho que os transistores de ZnO produzidos por *sputtering* sobre SiO<sub>2</sub> são sensíveis à radiação UV, porém devem ser submetidos a certas condições de operação para que exibam respostas aplicáveis na forma de sensores. Para trabalhos futuros seria interessante utilizar o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anodizado como camada dielétrica, visando diminuir a voltagem de operação do transistor e também pelo baixo custo de produção e a possibilidade do uso de substratos flexíveis. Também conclui-se que os transistores de ZnO depositados por spray sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anodizado são viáveis para aplicações práticas, visto que todo o processo de preparação e aplicação pode ser realizado em atmosfera ambiente. Além disso, tanto o processo de anodização, quanto a deposição por spray pirolise são técnicas simples e de baixo custo, com os quais foi possível obter transistores de ZnO com propriedades elétricas melhores do que transistores de ZnO produzidos por *sputtering* sobre SiO<sub>2</sub>. Assim, pode-se dizer que a produção de transistores de ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando as técnicas de anodização e spray pirolise vem a ser um tópico bastante interessante e poderá ser aprimorado para aplicações em eletrônica transparente, impressa, flexível e de larga escala.

## REFERÊNCIAS

- 1 FORTUNATO, E; BARQUINHA, P; MARTINS, R. Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances. **Adv Mater.**, 24, 22, p. 2945-86, 2012.
- 2 MACDIARMID, A. G. Synthetic metals”: a novel role for organic polymers. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40, p. 2581-2590, 2001.
- 3 HOROWITZ, G. Organic Field-Effect Transistors. **Adv. Mater.**, 10, 5, p. 365-377, 1998.
- 4 ADAMOPOULOS, G; THOMAS, S; WÖBKENBERG, PH; et al. High-mobility low-voltage ZnO and Li-doped ZnO transistors based on ZrO<sub>2</sub> high-k dielectric grown by spray pyrolysis in ambient air. **Advanced materials**, 23, p.1894-8, 2011.
- 5 VIDOR, F.F; WIRTH, G.I; HILLERINGMANNA, G. Low temperature fabrication of a ZnO nanoparticle thin-film transistor suitable for flexible electronics. **Microelectronics Reliability**, 54, 12, p. 2760 -2765, 2014.
- 6 MOUREY, D; PARK, S.K.; ZHAO, D.A.; et al. Fast, simple ZnO/organic CMOS integrated circuits. **Organic electronics**, 10, 8, p. 1632 -1635, 2009.
- 7 DAS, R.; GHAFFARZADEH, K. AND HE, XIAOXI. Printed, Organic & Flexible Electronics: Forecasts, Players & Opportunities 2013-2023. IDETECH. <https://www.idtechex.com/research/reports/printed-organic-and-flexible-electronics-forecasts-players-and-opportunities-2017-2027-000510.asp?viewopt=showall>. (acessado em 20/01/18).
- 8 OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics, 7th edition, 2017.
- 9 VIDOR, F.F; MEYERS; T AND HILLERINGMANN, U. Flexible Electronics: Integration Processes for Organic and Inorganic Semiconductor-Based Thin-Film Transistors. **Electronics**, 4, p. 480-506, 2015.
- 10 YUANYUAN V, LI; MOUREYA, D.A; LOTH, M.A.;et al. Hybrid Inorganic/organic complementary circuits using PEALD ZnO and ink-jet printed diF-TEsADT TFTs. **Organic electronics**, 14, 10, p. 2411–2417, 2013.
- 11 BAO, Z. Materials and fabrication needs for low-cost organic transistor circuits. **Advanced materials**, 12, 3, p. 227-230, 2000.
- 12 ADAMOPOULOS, G.; BASHIR, A; THOMAS, S.; et al. Spray-deposited Li-doped ZnO transistors with electron mobility exceeding 50 cm<sup>2</sup>/Vs. **Advanced materials**, 22, 42, p. 4764 -9, 2010.
- 13 ADAMOPOULOS, G.; BASHIR, A; WÖBKENBERG, P.H.; et al. Electronic properties of ZnO field-effect transistors fabricated by spray pyrolysis in ambient air. **Applied physics letters**, 95, 13, p. 133507, 2009.
- 14 CHENG, H.; TSAY, C.; et al. Flexible a-IZO thin film transistors fabricated by solution processes. **Journal of alloys and compounds**, 507, 1, p. L1 -L3, 2010.
- 15 WU, Y.; GIRGIS, E; STRÖM, V.; et al. Ultraviolet light sensitive In-doped ZnO thin film field effect transistor printed by inkjet technique. **Physica status solidi A, Applications and materials science**, 208, 1, p. 206-209, 2011.
- 16 FORTUNATO, E.M.C.; BARQUINHA, P.M.C.; PIMENTEL A.C.M.B.; et al. Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature. **Advanced materials**, 17, 5, p. 590-594, 2005.
- 17 HOFFMAN, RL; NORRIS, B.J. AND WAGER, J.F; et al. ZnO-based transparent thin-film transistors. **Applied physics letters**, 82, 5, p. 733 -735, 2003.
- 18 OPOKU, C; HOETTGES, K.F.; HUGHES, M.P.; et al. Solution processable multi-channel ZnO nanowire field-effect transistors with organic gate dielectric. **Nanotechnology**, 24, p. 405203-10, 2013.
- 19 VILKMAN, M.; APILO, P; VÄLIMÄKI, P.; et al. Gravure-Printed ZnO in Fully Roll-to-Roll Printed Inverted Organic Solar Cells: Optimization of Adhesion and Performance. **Energy Technology**, 3, 4, p. 407 - 413, 2015.
- 20 CHANG, J.; LIN, Z; LIN, M; et al. Solution processed F doped ZnO (ZnO:F) for thin film transistors and improved stability through co-doping with alkali metals. **Journal of Materials Chemistry C: Materials for optical and electronic devices**, 3, 8, p. 1787-1793, 2015.
- 21 STUART, T.; ADAMOPOULOS, G.; ANTHOPOULOS, T.D. Be-Doped ZnO Thin-Film Transistors and Circuits Fabricated by Spray Pyrolysis in Air. **Journal of Display Technology**, 9, 9, p. 688 -693, 2013.



- 
- 22 LI, ZHE; XU, L; ABLIZ, A.; et al. Electrical Properties in Group IV Elements-Doped ZnO Thin-Film Transistors. **Journal of Display Technology**, 11, 8, p. 670 -673, 2015.
- 23 HASAN, M; RHO1, J; KANG, S.Y.; et al. Low Temperature Aluminum Oxide Gate Dielectric on Plastic Film For Flexible Device Application. **Japanese Journal of Applied Physics**, 49, 05EA01-1 a 05EA01-3, 2010.
- 24 MAJEWSKI, L.A.; SCHROEDER R.; GRELL, M. Flexible High Capacitance Gate Insulators For Organic Field Effect Transistors. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 37, p. 21–24, 2004.
- 25 MORKOÇ, H. AND OZGUR, U. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- 26 NUNES P.; FERNANDES, B; FORTUNATO, E.; et al. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, 337, 1-2, p. 176-179, 1999.
- 27 SINGH, M.; PALAZZO, G.; ROMANAZZI, G.; et al. Bio-sorbable, liquid electrolyte gated thin- film transistor based on a solution processed zinc oxide layer. **Faraday Discuss**, 174, p. 383–398, 2014.
- 28 LIM, S.C.; KOO, J.B; PARK, C.W; et al. Device characteristics of inkjet-printed ZnO TFTs by solution process. **Japanese Journal of Applied Physics**, 53, p. 05HB10, 2014.
- 29 ISLAM, M.R.; PODDER, J. Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor. **Cryst. Res. Technol**, 44, 3, p. 286-292, 2009.
- 30 KRUNKS, M.;MELLIKOV, E. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. **Thin Solid Films**, 270, 1–2, 33-36, 1995.
- 31 ADAMAPHOULOS, G.; THOMAS, S.; WÖBKENBERG, P.H; et al. Structural and Electrical characterization of ZnO Films Grown by Spray Pyrolysis and Their Application in Thin Film Transistors. **Adv. Funct. Mater**, 21, 16, p. 525–531, 2011.
- 32 ADAMAPHOULOS, G.; THOMAS, S.; WÖBKENBERG, P.H; et al. High-Mobility Low-Voltage ZnO and Li-Doped ZnO Transistors Based on ZrO<sub>2</sub> High-k Dielectric Grown by Spray Pyrolysis in Ambient Air, **Adv. Mater**. 23, p.1894–1898, 2011.
- 33 ADAMAPHOULOS, G.; THOMAS, S.; BRADLEY, D.D.C.; et al. Low-voltage ZnO thin-film transistors based on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high-k dielectrics deposited by spray pyrolysis in air. **Applied physics letters**, 98, 12, 3503, 2011.
- 34 ORTEL, M.; TORSTEN BALSTER, T.; AND WAGNER, V.; et al. Chemical composition and temperature dependent performance of ZnO-thin film transistors deposited by pulsed and continuous spray Pyrolysis. **Journal of applied physics**, 114, p. 234502, 2013.
- 35 MING-DONG, Y.; LING-HAI, X; YU-YU, L.; et al. Electrical Characteristics of High-Performance ZnO Field-Effect Transistors Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. **Chin. Phys. Lett**, 28, 1, 2011.
- 36 MANSOURIA, S.; BOURGUIGA, R.; YAKUPHANOGLU, F. Analytic model for ZnO-thin film transistor under dark and UV illumination. **Current Applied Physics**, 12, 6, p. 1619-1623, 2012.
- 37 KNOBELSPIES, S.; A.; CANTARELLA, G; et al. Flexible a-IGZO Phototransistor for Instantaneous and Cumulative UV-Exposure Monitoring for Skin Health. **Adv. Electron. Mater**, 2, 10, p. 1600273-9, 2016.
- 38 O Instituto Nacional de Câncer (INCA), disponível em <http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/inca/portal/home> (acessado em: 20 jan 2018).
- 39 GIMENEZ, A.J.; YÁÑEZ-LIMÓN, J.M.; SEMINARIO, J.M. ZnO-Paper Based Photoconductive UV Sensor. **J. Phys. Chem. C**, 115, 1, p. 282–287, 2011.
- 40 RAJI, R.; GOPCHANDRAN, K.G. ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, 2, 1, p. 51-58, 2017.
- 41 CHAI, G; LUPAN, O.; CHOW, L; et al. Crossed zinc oxide nanorods for ultraviolet radiation detection. **Sensors and Actuators A: Physical**, 150, p. 184–187, 2009.
- 42 MELNICK, D. A. Zinc Oxide Photoconduction, an Oxygen Adsorption Process. **J. Chem. Phys.**, 26, p. 1136–1146, 1957.
- 43 MAJEWSKI, L.A. **Alternative Gate Insulators for Organic Field-Effect Transistors**. 2005; 228f, Thesis, University of Sheffield, Sheffield, 2005.

- 
- 44 J. LEE, S.S. KIM, S. IM. Electrical properties of aluminum oxide films deposited on indium-tin-oxide glasses. **J. Vac. Sci. Technol. B**, 21, 953-956, 2003.
- 45 HANSAN, M.; RHO1, J; KANG, S.Y.; *et al*; Low Temperature Aluminum Oxide Gate Dielectric on Plastic Film for Flexible Device Application. **Jpn. J. Appl. Phys**, 49, p. 05EA01-5, 2010.
- 46 FERRARIA, S.; PERISSINOTTIA, F.; PERON, E.; *et al.*; Atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a capping layer for polymer based transistors. **Organic Electronics**, 8, p. 407-414, 2007.
- 47 HANSEL, A.W; DIESING, D. Breakdown of ultrathin anodic valve metal oxide films in metal-insulator-metal-contacts compared with metal-insulator-electrolyte contacts. **Thin Solid Films**, 414, 2, p. 296-303, 2004.
- 48 YUN, S.J., KO, Y.W., LIM, J.W. Passivation of organic light-emitting diodes with aluminum oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition. **Applied Physics Letters**, 85, p. 4896-4898, 2004.
- 49 FERGUSON, J.D.; WEIMER, A.W.; GEORGE, S.M. Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Polyethylene Particles. **Chemistry of Materials**, 16, 26, p. 5602-5609, 2004.
- 50 ACTON, O.; TING, G; MA, H.; *et al.*  $\pi$ - $\sigma$ -Phosphonic Acid Organic Monolayer/Sol-Gel Hafnium Oxide Hybrid Dielectrics for Low-Voltage Organic Transistors. **Adv. Mater.**, 20, 19, p. 3697-3701, 2008.
- 51 LEE, J.; KIM, J.J.; IM, S. Pentacene thin-film transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3+x</sub> gate dielectric films deposited on indium-tin-oxide glass. **Appl. Phys. Lett.**, 83, 13, 2689-2691, 2003.
- 52 MAJEWSKI, L.A.; SCHROEDER, R.; GRELL, M. Low-voltage, high-performance organic field-effect transistors with an ultra-thin TiO<sub>2</sub> layer as gate insulator. **Adv. Funct. Mater.**, 15, 6, 1017-1022, 2005.
- 53 KALTENBRUNNER, M.; STADLER, P.; SCHWÖDIAUER, R.; *et al*; Anodized Aluminum Oxide Thin Films for Room-Temperature-Processed, Flexible, Low-Voltage Organic Non-Volatile Memory Elements with Excellent Charge Retention. **Adv. Mater.**, 23, 42, p. 4892-4896, 2011.
- 54 FUMAGALLIA, L.; NATALIA, D.; SAMPIETRO, M.; *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as gate dielectric for organic transistors: Charge transport phenomena in poly-(3-hexylthiophene) based devices. **Organic Electronics**, 9, 2, p. 198-208, 2008.
- 55 MARDARE, A.I.; KALTENBRUNNER; M.; SARICIFTCI, N.S.; *et al*; Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics. **Phys. Status Solid A**, 209, 5, p. 813-818, 2012.
- 56 HOURDAKIS, E.; NASSIOPOULOU, A.G. High performance MIM capacitor using anodic alumina dielectric. **Microelectronic Engineering**, 90, p. 12-14, 2012.
- 57 M. LI, M.; LAN, L.; XU, M.; *et al.* Gate bias stress stability under light irradiation for indium zinc oxide thin-film transistors based on anodic aluminium oxide gate dielectrics. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 44, 45, p. 455102-455106, 2001.
- 58 HUANG, C.; LI, E.; CHANG, W.; *et al.* Charge trapping behavior of SiO<sub>2</sub>-Anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> gate dielectrics for nonvolatile memory applications. **Solid-State Electronics**, 53, 3, p. 279-284, 2009.
- 59 HICCKMOTT, T.W. Voltage-dependent dielectric breakdown and voltage-controlled negative resistance in anodized Al- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au diodes. **J. Appl. Phys.**, 88, p. 2805-2812, 2000.
- 60 CHANG, C.; WANG, G. Anodic oxide aluminum diodes. **Jpn. J. Appl. Phys**, 50, p. 075201-4, 2001.
- 61 HU, W.; GONG, D.; CHEN, Z. Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate. **Appl Phys Lett**, 79, p. 3083-5, 2001.
- 62 LI, J.; PAPADOPOULOS, C.; XU; J.M; *et al.* Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications. **Appl Phys Lett**, 75, p. 367-9, 1999.
- 63 TANG, T.; KUO, C; PAN, R.; *et al*; Strong vertical alignment of liquid crystal on porous anodic aluminum oxide film. **J. Disp. Technol**, 5, 9, p. 350-354, 2009.
- 64 HONG, C; TANG, T.T; HUNG, C.Y.; *et al.* Liquid crystal alignment in nanoporous anodic aluminum oxide layer for LCD panel applications. **Nanotechnology**, 21, 28, p. 285201, 2010.
- 65 SURGANOV, V.F.; GOROKH, G.G.; Anodic oxide cellular structure formation on aluminum films in tartaric acid electrolyte. **Materials Letters**, 17, 3-4, p.121-124, 1993.
- 66 ROBINSON, A.P; BURNELL, G HU, M.; *et al*; Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon. **Appl. Phys. Lett.**, 91, 14, p. 143123-3, 2007.

- 
- 67 ALAM, K.M.; SINGH, A.P.; BODEPUDI, S.C; *et al.* Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: an alternative pretreatment. **Surface Science**, 605, 3-4, p. 441-449, 2011.
- 68 LIANG, C.W.; LUO, T.C.; FENG, M.S.; *et al.* Characterization of anodic aluminum oxide film and its application to amorphous silicon thin film transistors. **Materials Chemistry and Physics**, 43, 2, p. 166-172, 1996.
- 69 HA, W.H.; CHOO, M.H.; Im, S. Electrical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film deposited at low temperatures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 303, 1, p. 78-82, 2002.
- 70 LEE, J.; KIM, J.H.; IM, S.; *et al.* Pentacene thin-film transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/xgate dielectric films deposited on indium-tin-oxide glass. **Appl. Phys. Lett.**, 83, p. 2689-2691, 2003.
- 71 RICHER, S.; PLOETNER, M.; FISCHER, W.J.; *et al.* Development of organic thin film transistors based on flexible substrates. **Thin Solid Films**, 477, 1-2, p. 140-147, 2005.
- 72 MAJEWSKI, L.A.; SCHROEDER, R.; GRELL, M.; *et al.* High capacitance organic field-effect transistors with modified gate insulator surface. **J. Appl. Phys.**, 96, p. 5781-5787, 2004.
- 73 PETTI, L.; MÜNZENRIEDER, N.; VOGT, C.; *et al.* Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. **Applied Physics Reviews**, 3, p. 021303, 2016.
- 74 ESLAMIAN, M. Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices. **Nano-Micro Lett.**, 9:3, p. 1-23, 2017.
- 75 SZE, S.M.; KWOK, K.Ng. **Physics of Semiconductor Devices**. 3th Ed., New Jersey: Wily-Interscience, 2008.
- 76 COLINGE, J.P.; COLINGE, C. A. **Physics of Semiconductor Devices**. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow; Kluwer Academic Publishers, 2005.
- 77 TORRES, I; TAYLOR, DM. Interface states in polymer metal-insulator-semiconductor devices. **Journal of Applied Physics**, 98, p. 073710, 2005
- 78 ALMARZA, I.T. **Interfacial Effects in Polymer MIS Devices**; Thesis; Bangor University, 2004.
- 79 WEFERS, K; MIRSA, C; Oxides and hydroxides of aluminium. **Alcoa Technical Paper**, 19, 92, 1987.
- 80 CHU, S.Z; WADA, K.; INOUE, S.; *et al.* New roots to formation of nanostructures on glass surface through anodic oxidation of sputtered aluminum. **Science and Technology of Advanced Materials**, 4, p. 269-276, 2003.
- 81 CHU, S. Z; WADA, K.; INOUE, S.; *et al.* Fabrication and characteristics of nanostructures on glass by Al anodization and electrodeposition. **Electrochimica Acta**, 48, p. 3147-3153, 2003.
- 82 MAJEWSKI, L.A., SCHROEDER, R.; VOIGT, M.; *et al.* High performance organic transistors on cheap, commercial substrates. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 37, p. 3367-3372, 2004.
- 83 BIREY; H. Anodization rate and augmentation factor of anodic aluminum oxide films, *J. Appl. Phys.*, 54, 2906-2910, 1979.
- 84 MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8<sup>th</sup>, Wiley, 2012.
- 85 QUINN; G. P. **Experimental Design and Data Analysis for Biologists**. 1<sup>th</sup>, Cambridge, 2002.
- 86 GARY W. OEHLERT. **A First Course in Design and Analysis of Experiments**. W. H. Freeman, 2000
- 87 ARII, T. and KISHI, A. The effect of humidity on thermal process of zinc acetate. **Thermochemica Acta**, 400, p. 175-185, 2003.
- 88 LIN, C; LI, Y;. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dehydrate. **Materials Chemistry and Physics**, 113, p. 334-337, 2009.
- 89 MEREU, M.R.; TRAIAN, M.; PETRISOR JR., T.; *et al.* Synthesis, characterization and thermal decomposition study of zinc propionate as a precursor for ZnO nano-powders and thin films. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 104, p. 653-659, 2013.
- 90 STEUDEL, S.; DE VUSSERA, S.; DE JONGE, S.; *et al.* Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors. **Appl. Phys. Lett.** 85, p. 4400, 2004.
- 91 ADAMOPOULOS, G.; THOMAS; S.; WÖBKENBERG, P.H; *et al.* High-Mobility Low-Voltage ZnO and Li-Doped ZnO Transistors Based on ZrO<sub>2</sub> High-k Dielectric Grown by Spray Pyrolysis in Ambient Air. **Adv. Mater.**, 23, p. 1894-1898, 2011.

- 92 KRUNB, M.; MELLIKOV, E. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. **Thin Solid Films**, 270, p. 33-36, 1995.
- 93 GOMES, T.C.; OLIVEIRA, R.F.; CONSTANTINO, C.J.L.; *et al.* Thermal inkjet printing of copper tetrasulfonated phthalocyanine (CuTsPc) as a semiconducting layer on flexible MIS capacitors. **Materials Research**, 17, 6, p. 1466-1473, 2014.
- 94 GOMES, T.C. **Dispositivos MIS a base de ftalocianina e oxido de alumínio produzidos por impressão jato de tinta em substrato flexível**. Dissertação de Mestrado, Unesp, Presidente Prudente, 2014.
- 95 HICKMOTT, T.W. Temperature dependence of the dielectric response of anodized Al– Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–metal capacitors. **Journal of Applied Physics**, 93, 6, p. 3457, 2003.
- 96 KRUNB, M.; MELLIKOV, E. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. **Thin Solid Films**, 270, p. 33-36, 1995.
- 97 CAILLAUD F; SMITH, A; BAUMARD, J.F. Deposition of ZnO Films on Polycrystalline Alumina Substrates by Spray Pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, 6, p. 313-316, 1990.
- 98 IETIEAND, P.; B.W. WESSELS. Growth kinetics of ZnO prepared by organometallic chemical vapor deposition. **J. Mater. Res.** 3, 4, 1988.
- 99 NANDI, S.K; CHAKRABORTY, S.; BERA, M.K. *et al.* Structural and optical properties of ZnO films grown on silicon and their applications in MOS devices in conjunction with ZrO<sub>2</sub> as a gate dielectric. **Bull. Mater. Sci.**, 30, p. 247–254, 2007.
- 100 CHANG, S; SONG, Y.W; LEE, S, *et al.* Efficient suppression of charge trapping in ZnO-based transparent thin film transistors with novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure. **Applied Physics Letters**, 92, p. 192104, 2008.
- 101 PARK, J.; RIM, Y.R; LI, C., *et al.* Deep level defect distribution as a function of oxygen partial pressure in sputtered ZnO thin-film transistors. **Current Applied Physics**, 16, p. 1369-1373, 2016.
- 102 PARK, Y.M; DESAI, A. AND SALLEO, A. Solution-Processable Zirconium Oxide Gate Dielectrics for Flexible Organic Field Effect Transistors Operated at Low Voltages. **Chem. Mater.**, 25, 13, p. 2571–2579, 2013.
- 103 Ha, Y-G; Jeong, S.; Wu; J.; *et al.* Flexible Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors Enabled by Low-Temperature, Ambient Solution-Processable Inorganic/Organic Hybrid Gate Dielectrics. **J. AM. CHEM. SOC.**, 132, p. 17426–17434, 2010.
- 104 YOON, S-M; PARKZ, S-H; BYUN, C-W; *et al.* Electrical Characterization of Metal-Insulator-Semiconductor Capacitors Having Double-Layered Atomic-Layer Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO for Transparent Thin Film Transistor Applications, **J. Electrochem. Soc.**, 157, 7, p. H727-H733, 2010.
- 105 CHID, L.R.; CHAR, P-H; TUNG, C-H; *et al.* The effect of anodizing temperature on anodic oxide formed on pure Al thin films, **Thin Solid Films**, 260, 1, p. 47-53, 1995.
- 106 LEACH, J.S.L; PERSON, B.R. Crystallization in anodic oxide films. **Corrosion Science**, 28, 1, p. 43-56, 1988.
- 107 HICKMOTT, T.W. Electrolyte effects on charge, polarization, and conduction in thin anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. I. Initial charge and temperature-dependent polarization. **Journal of Applied Physics**, 102, p. 093706, 2007.
- 108 MAJEWSKI, L.A.; SCHROEDER, R.; GRELL, M. Flexible high capacitance gate insulators for organic field effect transistors. **J. Phys. D: Appl. Phys.** 37, p. 21–24, 2004.
- 109 MAJEWSKI, L.A.; SCHROEDER, R.; GRELL, M., *et al.* High capacitance organic field-effect transistors with modified gate insulator surface. **Journal of applied physics**, 96, 10, p. 5781-5787, 2004.
- 110 MAJEWSKI, L.A.; SCHROEDER, R.; GRELL, M. High performance organic transistors on cheap, commercial substrates, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 37, p. 3367–3372, 2004.
- 111 LUO, D.; LAN, L.; XU, M; XU, M; *et al.* High reliability amorphous oxide semiconductor thin-film transistors gated by buried thick aluminum. **Phys. Status Solidi RRL**, 9-10, p. 403-405, 2012
- 112 MAJEWSKI, L.A.; SCHROEDER, R.; OGIER, S.D.; *et al.* A novel gate insulator for flexible electronics. **Organic Electronics**, 4, 1, p. 27-32, 2003.
- 113 GEDDA, M.; NIMMAKAYALA V. V. SUBBARAO, SK. MD. OBAIDULLA. High carrier mobility of CoPc wires based field-effect transistors using bi-layer gate dielectric. **AIP Advances**, 3, p. 112123, 2013.

- 
- 114 M. FAKHRI, H. JOHANN, P. GORRN, AND T. RIEDL. Water as Origin of Hysteresis in Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistors, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 4, p. 4453–4456, 2012.
- 115 BAO, Z AND LOCKLIN, J. **Organic Field-Effect Transistors**, SPIE Press, 2012.
- 116 MANSOURIA, S.; BOURGUIGA, R. AND YAKUPHANOGLU, F. Analytic model for ZnO-thin film transistor under dark and UV illumination. **Current Applied Physics**, 12, 6, p. 1619-1623, 2012.
- 117 WU, P.; ZHANG, J.; LU, J.; *et al.* Instability Induced by Ultraviolet Light in ZnO Thin-Film Transistors. **IEEE Electron Devices Society**, 61, 5, p.1431 – 1435, 2014.
- 118 CHANG, P-C AND LU, J.G. Temperature dependent conduction and UV induced metal-to-insulator transition in ZnO nanowires. **Appl. Phys. Lett.** 92, p. 212113, 2008.
- 119 KIM, W.; CHU, K.S. ZnO nanowire field-effect transistor as a UV photodetector; optimization for maximum sensitivity. **Physica status solidi (a)**, 206, 1, p. 179-182, 2009.
- 120 TAKAHASHI, Y; KANAMORII, M.; KONDOH; A. *et al.* Photoconductivity in ultra-thin zinc oxide films. **Japanese Journal of Applied Physics**, 33, 1, 12A, 1994.
- 121 H.S. BAE, SEONGIL IM. Ultraviolet detecting properties of ZnO-based thin film transistors. **Thin Solid Films**. 469–470, p. 75–79, 2004.
- 122 WOONG KIM AND KYO SEON CHU. ZnO nanowire field-effect transistor as a UV fotodetector. **Phys. Status Solidi A**, 206, 1, 2009.
- 123 Yao, J; Xu, N; Deng, S.; *et al.* Electrical and Photosensitive Characteristics of a-IGZO TFTs Related to Oxygen Vacancy. **IEEE transactions on electron devices**, 58, 4, 2011.
- 124 BAE, H. S.; YOON, M. H.; KIM, J. H.; *et al.* Photodetecting properties of ZnO-based thin-film transistors. **Appl. Phys. Lett.** 83, p. 5313, 2003.
- 125 BAE, H. S. AND IM, S. ZnO-based thin-film transistors of optimal device performance. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, 22, 3, p. 1191, 2004.
- 126 Li, D.; Zhao, L.; Wu, R.; *et al.* Temperature-Dependent Photoconductance of Heavily Doped ZnO Nanowires. **Nano Research**, 4, 11, p 1110–1116, 2011.
- 127 LI, J-Y; CHANG, S-P; HSU, M-H; *et al.* High Responsivity MgZnO Ultraviolet Thin-Film Phototransistor Developed Using Radio Frequency Sputtering. **Materials**, 10, 2, p. 126, 2017.
- 128 MAENG, J.; JO, G.; KWON, S-S.; *et al.* Effect of gate bias sweep rate on the electronic properties of ZnO nanowire field-effect transistors under different environments. **Appl. Phys. Lett.**, 92, p. 233120, 2008.
- 129 DAYEH, S.A.; SOCI, C.; YU, P.K.L.; *et al.* Influence of surface states on the extraction of transport parameters from InAs nanowire field effect transistors. **Applied Physics Letters**, 90, 16, p. 162112, 2007.
- 130 KAMADA, Y.; FUJITA, S.; HIRAMATSU; T.; *et al.* Photo-Leakage Current of Zinc Oxide Thin-Film Transistors. **Japanese Journal of Applied Physics**, 49, 2010.
- 131 MIRZAPOUR, S.; ROZATI, S.M.; TAKWALE; M.G.; *et al.* Dependence of structural and electrical properties of undoped spray-deposited indium oxide thin films on deposition temperature. **Material Letters I3**, p. 275-278, 1998.
- 132 ORTEL, M.; BALSTER, T.; AND WAGNER, V. Chemical composition and temperature dependent performance of ZnO-thin film transistors deposited by pulsed and continuous spray pyrolysis **Journal Of Applied Physics**, 114, p. 234502, 2013.
- 133 ORTEL, M.; KALINOVICH, N.; ROSCHENTHALER, G-V AND WAGNER, V. Long-term stabilization of sprayed zinc oxide thin film transistors by hexafluoropropylene oxide self assembled monolayers. **Journal Of Applied Physics**, 114, p. 094512, 2013.
- 134 NEVÁREZ, G. V.; GARCÍA, J.R.; HERNÁNDEZ, J.A.; *et al.* Optical and Electrical Properties of (002)-Oriented ZnO Films Prepared on Amorphous Substrates by Sol-Gel Spin-Coating. **Materials Research**, 19, 1, p. 113-117, 2016.

## **APÊNDICE A**

Propriedades elétricas dos transistores de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Ensaio I

TFT	Mobildade linear	Mobildade saturação	Voltagem limiar direta	Voltagem limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/loff reversa	Ioff direta	Ion direta	Razão Ion/loff direta	Subst
	$cm^2/Vs$	$cm^2/Vs$	V	V	A	A	-	A	A	-	-
1	0.09	0.11	2.5	5.5	5.00E-11	2.70E-07	5.40E+03	5.00E-09	7.00E-06	1.40E+03	1
2	0.22	0.22	2.6	5.3	9.30E-11	1.60E-07	1.72E+03	1.00E-09	2.10E-06	2.10E+03	1
3	0.11	0.25	4.5	6.5	2.80E-11	3.20E-07	1.14E+04	1.80E-09	2.70E-06	1.50E+03	1
4	0.15	0.35	2.8	7.8	7.00E-11	1.80E-07	2.57E+03	1.90E-09	8.10E-06	4.26E+03	1
5	0.08	0.44	5.5	4.5	5.00E-11	2.70E-07	5.40E+03	5.00E-09	7.00E-06	1.40E+03	1
6	0.09	0.35	4.5	7.5	9.30E-11	1.60E-07	1.72E+03	1.00E-09	2.10E-06	2.10E+03	1
7	0.23	0.33	4.8	8.1	2.80E-11	3.20E-07	1.14E+04	1.80E-09	2.80E-06	1.56E+03	1
8	0.18	0.41	4.7	6.2	7.00E-11	1.80E-07	2.57E+03	1.90E-09	7.70E-06	4.05E+03	1
9	0.16	0.25	3.6	7.5	1.30E-11	7.00E-07	5.38E+04	2.10E-09	1.26E-05	6.00E+03	2
10	0.11	0.29	3.8	5.5	5.60E-11	9.40E-07	1.68E+04	6.10E-09	1.75E-05	2.87E+03	2
11	0.24	0.27	3.4	5.9	9.90E-11	5.00E-07	5.05E+03	1.01E-08	2.24E-05	2.22E+03	2
12	0.31	0.31	2.5	5.7	9.42E-10	2.60E-07	2.76E+02	1.41E-09	2.73E-05	1.94E+04	2
13	0.28	0.27	2.8	6.4	2.85E-10	8.37E-06	2.94E+04	1.81E-09	3.22E-05	1.78E+04	2
14	0.12	0.22	2.7	5.8	3.28E-10	4.80E-07	1.46E+03	2.21E-09	3.71E-05	1.68E+04	2
15	0.13	0.23	2.5	5.7	3.71E-10	5.90E-07	1.59E+03	1.26E-10	4.20E-05	3.33E+05	2

Ensaio 2

TFT	Mobildade linear	Mobildade saturação	Voltatge m limiar direta	Voltatge limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff direta	Ion direta	Razão Ion/Ioff direta	Subst.
	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>2</sup> /Vs	V	V	A	A	-	A	A	-	-
1	1.18	1.21	3	4.2	5.00E-10	3.90E-06	7.80E+03	3.00E-09	4.90E-05	1.63E+04	1
2	1.66	1.67	1.8	4.1	2.40E-10	1.40E-06	5.83E+03	4.00E-09	4.68E-04	1.17E+05	1
3	1.02	1.56	1.1	4	3.00E-10	1.80E-05	6.00E+04	2.40E-09	8.87E-04	3.70E+05	1
4	2.1	0.9	1.9	4.5	1.00E-11	1.00E-05	1.00E+06	1.90E-09	1.31E-03	6.89E+05	1
5	1.25	2.64	3	5	2.90E-10	2.00E-06	6.90E+03	2.00E-09	1.73E-03	8.65E+05	1
6	1.44	1.38	1.8	4.9	9.80E-10	2.69E-05	2.74E+04	2.10E-09	2.14E-03	1.02E+06	1
7	1.45	1.12	0.6	4.8	1.00E-09	3.59E-05	3.59E+04	2.20E-09	2.56E-03	1.16E+06	1
8	0.89	1.14	0.6	4.7	3.80E-10	7.80E-04	2.05E+06	5.30E-09	2.98E-03	5.62E+05	2
9	1.17	2.4	1.8	4.6	2.00E-11	3.70E-05	1.85E+06	2.20E-09	3.40E-03	1.55E+06	2
10	3.65	0.66	1.9	3.7	3.40E-10	4.00E-06	1.18E+04	2.10E-09	3.82E-03	1.82E+06	2
11	1	1.92	4.2	4.4	7.00E-10	7.15E-05	1.02E+05	2.00E-09	4.24E-03	2.12E+06	2
12	2.61	1.18	1.9	3.6	6.00E-10	8.05E-04	1.34E+06	6.90E-09	4.66E-03	6.75E+05	2
13	0.94	1.44	2.6	4.2	4.20E-10	8.94E-05	2.13E+05	2.00E-09	5.08E-03	2.54E+06	2
14	1.57	1.7	2.7	4.1	7.80E-10	9.83E-05	1.26E+05	2.40E-09	5.50E-03	2.29E+06	2
15	1.05	0.96	2.5	5.1	1.40E-10	1.07E-05	7.64E+04	1.60E-09	5.92E-03	3.70E+06	2



## Ensaio 3

TFT	Mobildade linear	Mobildade saturação	Volttagem limiar direta	Volttagem limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff direta	Ion direta	Razão Ion/Ioff direta	Subst.
	$cm^2/Vs$	$cm^2/Vs$	V	V	A	A	-	A	A	-	
1	0.9	0.8	1.5	3	4.30E-10	1.33E-07	3.09E+02	5.56E-11	1.62E-06	2.91E+04	1
2	0.92	0.71	2	3	1.84E-11	5.60E-07	3.04E+04	2.67E-10	1.87E-05	7.00E+04	1
3	0.74	1.75	1.1	4	7.40E-11	9.87E-07	1.33E+04	2.79E-09	2.94E-05	1.05E+04	1
4	0.86	0.61	2	4	1.52E-11	1.41E-06	9.28E+04	2.17E-10	2.99E-05	1.38E+05	1
5	0.67	1.86	1.5	3.5	9.60E-11	3.55E-06	3.70E+04	2.86E-10	6.66E-06	2.33E+04	1
6	0.86	2.11	1.1	3.5	1.20E-10	3.98E-06	3.32E+04	3.55E-10	1.66E-05	4.68E+04	1
7	0.96	1.81	1.5	4.2	1.20E-11	2.70E-06	2.25E+05	4.24E-10	3.98E-05	9.39E+04	2
8	0.66	1.9	1.1	4.5	1.20E-10	1.41E-06	1.18E+04	4.93E-09	6.30E-06	1.28E+03	2
9	0.56	1.66	1.2	4.6	1.50E-10	1.33E-07	8.87E+02	5.62E-10	8.62E-06	1.53E+04	2
10	0.74	0.5	1.6	4.8	9.60E-11	1.15E-06	1.20E+04	6.31E-09	1.09E-05	1.73E+03	2
11	0.65	1.66	1.4	3.5	8.50E-11	4.40E-06	5.18E+04	7.00E-10	4.93E-06	7.04E+03	2
12	0.34	1.7	1.6	3.4	7.50E-11	4.83E-06	6.44E+04	7.69E-10	1.56E-05	2.03E+04	2
13	0.68	2.15	2.5	3.7	8.40E-11	5.26E-06	6.26E+04	8.38E-10	4.79E-06	5.72E+03	2
14	0.45	1.4	2.4	2.5	9.70E-11	5.68E-06	5.86E+04	9.07E-10	2.02E-05	2.23E+04	2
15	0.74	1.55	1.5	4.5	9.90E-11	6.11E-06	6.17E+04	9.76E-10	2.26E-05	2.32E+04	2

Ensaio 4

TFT	Mobildad e linear $cm^2/Vs$	Mobildad e saturação $cm^2/Vs$	Voltatge m limiar direta $V$	Voltatge limiar reversa $V$	Ioff reversa $A$	Ion reversa $A$	Razão Ion/Ioff reversa -	Ioff direta $A$	Ion direta $A$	Razão Ion/Ioff direta -	Subst.
1	0.295	1.046	3	4.2	5.00E-10	3.90E-06	7.80E+03	3.00E-09	4.90E-05	1.63E+04	1
2	0.415	0.477	1.8	4.1	2.40E-10	1.40E-06	5.83E+03	4.00E-09	4.68E-04	1.17E+05	1
3	0.255	0.446	1.1	4	3.00E-10	1.80E-05	6.00E+04	2.40E-09	8.87E-04	3.70E+05	1
4	0.525	0.957	1.9	4.5	1.00E-11	1.00E-05	1.00E+06	1.90E-09	1.31E-03	6.89E+05	1
5	0.313	0.754	3	5	2.90E-10	2.00E-06	6.90E+03	2.00E-09	1.73E-03	8.65E+05	1
6	0.360	0.794	1.8	4.9	9.80E-10	2.69E-05	2.74E+04	2.10E-09	2.14E-03	1.02E+06	1
7	0.363	0.920	0.6	4.8	1.00E-09	3.59E-05	3.59E+04	2.20E-09	2.56E-03	1.16E+06	1
8	0.223	0.326	0.6	4.7	3.80E-10	7.80E-04	2.05E+06	5.30E-09	2.98E-03	5.62E+05	1
9	0.293	0.686	1.8	4.6	2.00E-11	3.70E-05	1.85E+06	2.20E-09	3.40E-03	1.55E+06	1
10	0.913	0.889	1.9	3.7	3.40E-10	4.00E-06	1.18E+04	2.10E-09	3.82E-03	1.82E+06	2
11	0.250	1.155	4.2	4.4	7.00E-10	7.15E-05	1.02E+05	2.00E-09	4.24E-03	2.12E+06	2
12	0.653	0.737	1.9	3.6	6.00E-10	8.05E-04	1.34E+06	6.90E-09	4.66E-03	6.75E+05	2
13	0.235	0.911	2.6	4.2	4.20E-10	8.94E-05	2.13E+05	2.00E-09	5.08E-03	2.54E+06	2
14	0.393	0.486	2.7	4.1	7.80E-10	9.83E-05	1.26E+05	2.40E-09	5.50E-03	2.29E+06	2
15	0.263	0.874	2.5	5.1	1.40E-10	1.07E-05	7.64E+04	1.60E-09	5.92E-03	3.70E+06	2

Ensaio 5

TFT	Mobilidad e linear	Mobilidad e saturação	Voltatge m limiar direta	Voltagem limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff direta	Ion direta	Razão Ion/Ioff direta	Subst.
	$cm^2/Vs$	$cm^2/Vs$	V	V	A	A	-	A	A	-	
1	0.826	2.655	3	4.2	5.00E-10	3.90E-06	7.80E+03	3.00E-09	4.90E-05	1.63E+04	1
2	1.162	3.735	1.8	4.1	2.40E-10	1.40E-06	5.83E+03	4.00E-09	4.68E-04	1.17E+05	1
3	0.714	2.295	1.1	4	3.00E-10	1.80E-05	6.00E+04	2.40E-09	8.87E-04	3.70E+05	1
4	1.470	1.725	1.9	4.5	1.00E-11	1.00E-05	1.00E+06	1.90E-09	1.31E-03	6.87E+05	1
5	0.875	2.813	3	5	2.90E-10	2.00E-06	6.90E+03	2.00E-09	1.73E-03	8.63E+05	1
6	1.008	3.240	1.8	4.9	9.80E-10	2.69E-05	2.75E+04	2.10E-09	2.14E-03	1.02E+05	1
7	1.015	3.263	0.6	4.8	1.00E-09	3.59E-05	3.59E+04	2.20E-09	2.56E-03	1.17E+06	1
8	0.623	2.003	0.6	4.7	3.80E-10	7.80E-04	2.05E+06	5.30E-09	2.98E-03	5.63E+05	1
9	0.819	2.633	1.8	4.6	2.00E-11	3.70E-05	1.85E+06	2.20E-09	3.40E-03	1.55E+05	2
10	2.555	1.213	1.9	3.7	3.40E-10	4.00E-06	1.18E+04	2.10E-09	3.82E-03	1.82E+06	2
11	0.700	2.250	4.2	4.4	7.00E-10	7.15E-05	1.02E+05	2.00E-09	4.24E-03	2.12E+04	2
12	1.827	2.873	1.9	3.6	6.00E-10	8.05E-04	1.34E+06	6.90E-09	4.66E-03	6.75E+05	2
13	0.658	2.115	2.6	4.2	4.20E-10	8.94E-05	2.13E+05	2.00E-09	5.08E-03	2.54E+06	2
14	1.099	3.133	2.7	4.1	7.80E-10	9.83E-05	1.26E+05	2.40E-09	5.50E-03	2.29E+06	2
15	0.735	2.363	2.5	5.1	1.40E-10	1.07E-05	7.66E+04	1.60E-09	5.92E-03	3.70E+04	2

Ensaio 6

TFT	Mobildad e linear <i>cm<sup>2</sup>/Vs</i>	Mobildad e saturação <i>cm<sup>2</sup>/Vs</i>	Voltatge m limiar direta <i>V</i>	Voltatge m limiar reversa <i>V</i>	Ioff reversa <i>A</i>	Ion reversa <i>A</i>	Razão Ion/Ioff reversa <i>-</i>	Ioff direta <i>A</i>	Ion direta <i>A</i>	Razão Ion/Ioff direta <i>-</i>	Subst.
2	0.78	0.98	3.1	5.9	2.40E-10	7.60E-06	3.17E+04	5.08E-09	1.64E-06	3.23E+02	1
3	0.54	0.74	3.8	6	4.71E-10	1.14E-06	2.42E+03	3.05E-09	3.11E-06	1.02E+03	1
4	0.45	0.63	3.7	5.3	2.85E-10	7.90E-06	2.77E+04	2.41E-09	4.60E-06	1.91E+03	1
5	0.36	0.55	3.9	5.5	1.40E-10	1.60E-06	1.14E+04	2.35E-09	6.07E-06	2.58E+03	1
6	0.44	0.68	3.7	5.9	9.50E-10	1.00E-06	1.05E+03	2.46E-09	7.51E-06	3.05E+03	1
7	0.26	0.78	4.1	5.9	9.30E-11	1.60E-07	1.72E+03	5.94E-09	8.99E-06	1.51E+03	1
8	0.44	0.96	3.5	5.3	1.05E-09	9.00E-06	8.57E+03	2.46E-09	1.05E-05	4.25E+03	1
9	0.36	0.77	3.9	5.2	8.31E-10	8.71E-07	1.05E+03	2.35E-09	1.19E-05	5.08E+03	2
10	0.44	0.91	4.8	5.9	1.43E-10	5.51E-07	3.86E+03	6.69E-09	1.34E-05	2.00E+03	2
11	0.44	0.64	2.7	5.9	1.86E-10	1.24E-06	6.67E+03	1.94E-09	1.49E-05	7.67E+03	2
12	0.78	0.86	2.9	5.6	7.10E-11	1.40E-07	1.97E+03	2.33E-09	1.64E-05	7.03E+03	2
13	0.2	0.57	3.8	5.7	2.10E-10	8.40E-06	4.00E+04	1.55E-09	1.78E-05	1.15E+04	2
14	0.12	0.24	3.4	5.8	2.22E-10	1.98E-06	8.92E+03	2.55E-09	1.93E-05	7.57E+03	2
15	0.11	0.49	3.7	5.9	6.48E-10	9.87E-07	1.52E+03	3.70E-09	2.08E-05	5.62E+03	2

Ensaio 7

TFT	Mobildad e linear	Mobildad e saturação	Voltatge m limiar directa	Voltatge limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff directa	Ion directa	Razão Ion/Ioff directa	Subst.
	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>2</sup> /Vs	V	V	A	A	-	A	A	-	-
1	2.16	4.84	4.68	6.55	4.17E-10	9.90E-07	2.37E+03	8.4E-09	4.90E-05	5.83E+03	1
2	3.04	2.68	2.81	6.40	2.00E-10	8.40E-07	4.20E+03	1.8E-08	4.68E-04	2.60E+04	1
3	1.87	3.24	1.72	6.24	2.50E-10	1.80E-06	7.19E+03	3.1E-10	8.87E-06	2.86E+04	1
4	3.84	3.60	2.96	7.02	8.34E-12	3.10E-08	3.72E+03	3E-10	1.31E-05	4.37E+04	1
5	2.29	4.56	4.68	7.80	2.42E-10	3.00E-08	1.24E+02	9.69E-09	1.73E-05	1.79E+03	1
6	2.64	4.52	2.81	7.64	8.17E-10	9.69E-07	1.19E+03	9.59E-10	2.14E-05	2.23E+04	1
7	2.65	4.48	3.94	7.49	3.04E-10	9.59E-08	3.15E+02	7.772E-09	2.56E-05	3.29E+03	2
8	1.63	4.56	3.94	7.33	1.60E-11	9.98E-09	6.24E+02	3.7E-08	2.98E-05	8.05E+02	2
9	2.14	3.60	2.81	7.18	2.72E-10	3.70E-06	1.36E+04	4E-09	3.40E-05	8.50E+03	2
10	1.68	2.64	2.96	5.77	5.60E-10	4.00E-07	7.14E+02	9.15E-09	3.82E-05	4.17E+03	2
11	1.83	2.68	4.55	6.86	4.80E-10	9.15E-07	1.91E+03	8.05E-09	4.24E-05	5.27E+03	2
12	1.78	4.72	2.96	5.62	3.36E-10	8.05E-07	2.40E+03	8.94E-09	4.66E-05	5.21E+03	2
13	1.72	3.76	4.06	6.55	6.24E-10	8.94E-07	1.43E+03	9.83E-09	5.08E-05	5.17E+03	2
14	2.87	1.98	4.21	6.40	1.12E-10	9.83E-07	8.78E+03	1.072E-08	5.50E-05	5.13E+03	2
15	1.92	3.84	3.90	7.96	1.40E-10	1.07E-05	7.64E+04	1.161E-08	5.92E-05	5.10E+03	2

Ensaio 8

TFT	Mobildad e linear <i>cm<sup>2</sup>/Vs</i>	Mobildad e saturação	Voltange m limiar direta <i>V</i>	Voltagem limiar reversa <i>V</i>	Ioff reversa <i>A</i>	Ion reversa <i>A</i>	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff direta <i>A</i>	Ion direta <i>A</i>	Razão Ion/Ioff direta	Subst.
1	0.20	0.11	3.46	5.06	5.00E-10	9.86E-07	1.97E+03	5.45E-10	9.86E-07	1.81E+03	1
2	0.28	0.15	5.09	4.94	2.40E-10	1.40E-07	5.83E+02	4.55E-09	6.80E-06	1.49E+03	1
3	0.17	0.14	2.81	4.82	3.00E-10	7.06E-07	2.35E+03	3.46E-09	1.26E-05	3.65E+03	1
4	0.35	0.08	3.89	5.42	1.00E-10	1.55E-06	1.55E+04	3.45E-09	1.84E-05	5.34E+03	1
5	0.21	0.24	3.87	6.02	2.90E-10	2.40E-06	8.27E+03	4.56E-09	2.42E-05	5.31E+03	1
6	0.24	0.13	4.69	5.90	9.80E-10	3.25E-06	3.31E+03	5.67E-09	3.01E-05	5.30E+03	1
7	0.24	0.10	3.48	5.78	1.00E-09	3.59E-06	3.59E+03	2.20E-09	3.59E-05	1.63E+04	1
8	0.15	0.10	4.82	5.66	3.80E-10	2.53E-06	6.65E+03	1.27E-09	2.98E-05	2.34E+04	2
9	0.19	0.22	3.75	5.54	2.00E-11	5.41E-06	2.71E+05	4.74E-09	3.40E-03	7.17E+05	2
10	0.61	0.06	3.89	4.46	9.40E-10	4.00E-07	4.26E+02	2.10E-09	3.82E-05	1.82E+04	2
11	0.17	0.17	5.63	5.30	7.00E-10	1.15E-06	1.64E+03	2.00E-09	4.24E-06	2.12E+03	2
12	0.43	0.11	3.89	4.34	8.00E-10	8.05E-07	1.01E+03	1.90E-09	4.66E-05	2.45E+04	2
13	0.16	0.13	3.48	5.06	4.20E-10	8.94E-07	2.13E+03	2.00E-09	5.08E-06	2.54E+03	2
14	0.26	0.15	3.62	4.94	7.80E-10	8.30E-07	1.06E+03	2.40E-09	5.66E-05	2.36E+04	2
15	0.17	0.09	3.35	6.14	1.40E-10	9.07E-06	6.48E+04	1.60E-09	5.92E-05	3.70E+04	2

Ensaio 9

TFT	Mobildad e linear <i>cm<sup>2</sup>/Vs</i>	Mobildad e saturação <i>cm<sup>2</sup>/Vs</i>	Voltatge m llimitar directa <i>V</i>	Voltatge m llimitar reversa <i>V</i>	Ioff reversa <i>A</i>	Ion reversa <i>A</i>	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff directa <i>A</i>	Ion directa <i>A</i>	Razão Ion/Ioff directa	Subst.
1	0.81	1.05	3.40	5.10	4.35E-10	9.47E-07	2.18E+03	8.77E-10	1.23E-07	1.41E+02	1
2	0.87	0.97	3.10	4.65	2.09E-10	1.34E-07	6.44E+02	3.27E-09	8.50E-07	2.60E+02	1
3	0.53	0.89	2.90	4.20	7.57E-11	6.78E-07	8.96E+03	1.45E-09	1.58E-06	1.09E+03	1
4	0.90	0.81	3.60	5.40	2.20E-10	1.49E-06	6.79E+03	1.38E-09	2.30E-06	1.67E+03	1
5	0.58	0.74	3.40	6.60	7.42E-10	2.30E-06	3.11E+03	1.31E-09	3.03E-06	2.31E+03	1
6	0.76	1.02	2.80	5.80	7.57E-10	3.12E-06	4.12E+03	1.38E-09	3.76E-06	2.72E+03	1
7	0.97	1.31	3.20	4.80	8.70E-10	3.45E-06	3.96E+03	1.66E-09	4.48E-06	2.71E+03	1
8	1.04	1.16	2.90	4.80	3.31E-10	2.43E-06	7.34E+03	1.10E-09	3.73E-06	3.38E+03	1
9	1.50	0.72	2.30	4.80	1.74E-11	5.20E-06	2.99E+05	1.45E-09	4.25E-04	2.93E+05	2
10	0.44	0.98	3.50	5.25	8.18E-10	3.84E-07	4.70E+02	1.38E-09	4.78E-06	3.46E+03	2
11	0.53	0.91	3.40	5.10	6.09E-10	1.43E-06	2.35E+03	1.31E-09	5.30E-07	4.04E+02	2
12	0.83	1.06	4.10	6.15	6.96E-10	2.21E-06	3.18E+03	3.76E-10	5.83E-06	1.55E+04	2
13	1.29	0.62	3.80	5.70	8.70E-11	2.99E-06	3.44E+04	3.14E-09	6.35E-07	2.02E+02	2
14	0.48	0.56	2.90	5.35	2.52E-10	3.31E-06	1.31E+04	2.38E-09	7.07E-06	2.97E+03	2
15	0.55	0.59	3.70	5.55	8.53E-10	8.71E-06	1.02E+04	2.38E-09	7.40E-06	3.11E+03	2



Ensaio 10

TFT	Mobildade linear	Mobildade saturação	Volttagem limiar direta	Volttagem limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff direta	Ion direta	Razão Ion/Ioff direta	Subst.
	$cm^2/Vs$	$cm^2/Vs$	V	V	A	A	-	A	A	-	-
1	4.62	5.04	6.20	7.50	7.40E-10	4.60E-06	6.22E+03	2.90E-07	8.50E-04	2.93E+03	1
2	3.23	5.67	6.40	7.10	2.33E-10	4.57E-06	1.96E+04	1.25E-07	1.14E-03	9.12E+03	1
3	2.64	4.41	5.80	7.20	3.97E-10	4.54E-06	1.14E+04	4.00E-07	6.22E-04	1.56E+03	1
4	2.95	3.89	5.20	7.30	1.71E-10	3.40E-06	1.99E+04	2.05E-07	1.36E-03	6.63E+03	1
5	3.08	4.16	4.60	7.80	5.48E-10	1.48E-06	2.70E+03	3.70E-07	2.09E-03	5.65E+03	1
6	2.46	4.45	5.80	7.20	5.48E-10	5.45E-06	9.95E+03	5.35E-07	2.82E-03	5.27E+03	1
7	3.74	3.93	7.00	6.80	2.81E-10	1.42E-06	5.05E+03	7.00E-07	3.57E-03	5.10E+03	1
8	4.16	3.68	7.20	6.10	5.07E-10	9.39E-06	1.85E+04	8.65E-07	6.01E-04	6.95E+02	1
9	3.83	3.91	7.10	6.50	1.41E-09	1.36E-06	9.65E+02	1.03E-06	5.04E-03	4.89E+03	2
10	2.68	3.74	6.10	6.70	9.63E-09	3.33E-06	3.46E+02	7.03E-06	5.77E-03	8.21E+02	2
11	2.44	4.41	5.80	6.20	1.86E-09	4.30E-06	2.31E+03	1.36E-06	6.51E-04	4.79E+02	2
12	2.90	3.30	5.40	6.37	2.44E-10	4.27E-06	1.75E+04	1.78E-07	7.25E-03	4.07E+04	2
13	2.75	3.68	5.30	6.10	2.32E-09	7.24E-06	3.12E+03	1.69E-06	7.98E-03	4.72E+03	2
14	3.74	4.16	5.80	6.70	2.54E-07	4.21E-06	1.66E+01	3.20E-06	8.72E-03	2.72E+03	2
15	4.31	3.30	5.90	6.80	2.77E-09	8.18E-06	2.95E+03	2.02E-06	9.45E-03	4.68E+03	2



Ensaio 11													
TFT	Mobildad e linear	Mobildad e saturação	Voltatge m limiar direta	Voltatge m limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/Ioff reversa	Ioff direta	Ion direta	Razão Ion/Ioff direta	Subst.		
	$cm^2/Vs$	$cm^2/Vs$	V	V	A	A	-	A	A	-	-		
1	1.56	2.60	4.10	5.80	2.07E-11	2.51E-07	1.21E+04	2.79E-11	4.47E-07	1.60E+04	1		
2	1.45	2.40	4.50	6.50	7.56E-11	1.49E-07	1.97E+03	1.02E-10	2.65E-07	2.60E+03	1		
3	1.63	2.10	3.70	5.30	2.28E-11	2.98E-07	1.31E+04	9.07E-11	5.30E-07	5.84E+03	1		
4	1.74	1.70	4.20	5.50	5.69E-11	1.67E-07	2.93E+03	9.68E-11	2.98E-07	3.08E+03	1		
5	1.48	1.80	3.90	5.70	1.06E-11	6.51E-07	6.14E+04	1.43E-11	1.16E-06	8.11E+04	1		
6	1.57	1.96	4.70	6.50	3.55E-11	8.74E-07	2.46E+04	4.80E-11	1.56E-06	3.25E+04	1		
7	1.65	2.51	4.30	6.90	8.05E-11	4.65E-07	5.78E+03	1.09E-10	8.28E-07	7.60E+03	1		
8	1.74	1.75	3.70	7.20	7.66E-10	2.42E-07	3.16E+02	1.03E-09	4.30E-07	4.17E+02	1		
9	1.54	1.66	2.70	7.50	2.32E-10	7.78E-06	3.35E+04	3.13E-10	1.39E-05	4.44E+04	1		
10	1.86	1.98	4.70	6.40	2.67E-10	4.46E-07	1.67E+03	3.60E-10	7.95E-07	2.21E+03	2		
11	1.43	2.01	5.70	5.80	3.02E-10	5.49E-07	1.82E+03	4.07E-10	9.77E-07	2.40E+03	2		
12	1.74	1.74	5.10	5.90	3.37E-10	6.88E-06	2.04E+04	9.54E-10	1.22E-05	1.28E+04	2		
13	1.88	1.65	5.30	6.80	5.01E-10	8.46E-06	1.69E+04	6.76E-10	1.51E-05	2.23E+04	2		
14	1.43	1.39	5.70	6.30	8.05E-11	8.56E-07	1.06E+04	1.09E-10	1.52E-06	1.39E+04	2		
15	1.44	1.87	3.50	6.20	4.41E-10	9.58E-07	2.17E+03	5.96E-10	1.71E-06	2.87E+03	2		

Ensaio 12

TFT	Mobilidade e linear	Mobilidade e saturação	Voltamge m limiar direta	Voltagem limiar reversa	Ioff reversa	Ion reversa	Razão Ion/toff reversa	Ioff direta	Ion direta	Razão Ion/toff direta	Subst.
	cm <sup>2</sup> /Vs	cm <sup>2</sup> /Vs	V	V	A	A	-	A	A	-	-
1	0.35	0.95	3.40	5.10	2.01E-10	3.50E-07	1.74E+03	5.53E-10	7.43E-07	1.34E+03	1
2	0.38	0.88	3.10	4.65	1.49E-10	3.67E-07	2.46E+03	4.16E-10	9.42E-07	2.27E+03	1
3	0.23	0.81	2.90	4.20	1.51E-10	3.19E-07	2.12E+03	2.24E-10	1.14E-06	5.10E+03	1
4	0.39	0.74	3.60	5.40	5.56E-11	2.72E-07	4.89E+03	1.12E-09	1.34E-06	1.20E+03	1
5	0.25	0.67	3.40	6.60	7.79E-11	2.24E-07	2.88E+03	1.43E-09	2.03E-06	1.42E+03	1
6	0.33	0.93	2.80	5.80	1.00E-10	1.77E-07	1.76E+03	8.32E-10	2.13E-06	2.56E+03	1
7	0.42	1.19	3.20	4.80	1.22E-10	6.05E-06	4.94E+04	8.66E-10	1.29E-06	1.49E+03	1
8	0.45	1.05	2.90	4.80	1.45E-10	6.34E-06	4.38E+04	8.78E-10	9.69E-07	1.10E+03	1
9	0.65	0.65	2.30	4.80	2.01E-09	3.85E-06	1.91E+03	8.90E-11	6.53E-07	7.33E+03	1
10	0.19	0.89	3.50	5.25	1.49E-09	2.89E-06	1.94E+03	1.02E-10	4.53E-07	4.43E+03	2
11	0.23	0.83	3.40	5.10	1.51E-09	1.95E-06	1.29E+03	9.14E-11	2.54E-07	2.78E+03	2
12	0.36	0.96	4.10	6.15	5.56E-10	1.35E-06	2.44E+03	5.27E-10	5.47E-08	1.04E+02	2
13	0.56	0.56	3.80	5.70	7.79E-10	8.83E-07	1.13E+03	6.39E-10	1.45E-07	2.26E+02	2
14	0.21	0.51	2.90	5.35	1.13E-09	4.00E-06	3.54E+03	7.51E-10	3.44E-07	4.58E+02	2
15	0.24	0.54	3.70	5.55	4.79E-10	5.07E-07	1.06E+03	1.63E-10	5.43E-07	3.33E+03	2

## **APÊNDICE B**

Testes de ANOVA

<b>Ensaio</b>	<b>Run 1</b>	<b>Run 2</b>	<b>Run 3</b>	<b>Run 4</b>	<b>Run 5</b>	<b>Run 6</b>	<b>Run 7</b>	<b>Run 8</b>	<b>Run 9</b>	<b>Run 10</b>	<b>Run 11</b>	<b>Run 12</b>
1	2.5	3	1.5	3	3	3.5	4.68	3.46	3.40	6.20	4.10	3.40
2	2.6	1.8	2	1.8	1.8	3.1	2.81	5.09	3.10	6.40	4.50	3.10
3	4.5	1.1	1.1	1.1	1.1	3.8	1.72	2.81	2.90	5.80	3.70	2.90
4	2.8	1.9	2	1.9	1.9	3.7	2.96	3.89	3.60	5.20	4.20	3.60
5	5.5	3	1.5	3	3	3.9	4.68	3.87	3.40	4.60	3.90	3.40
6	4.5	1.8	1.1	1.8	1.8	3.7	2.81	4.69	2.80	5.80	4.70	2.80
7	4.8	0.6	1.5	0.6	0.6	4.1	3.94	3.48	3.20	7.00	4.30	3.20
8	4.7	0.6	1.1	0.6	0.6	3.5	3.94	4.82	2.90	7.20	3.70	2.90
9	3.6	1.8	1.2	1.8	1.8	3.9	2.81	3.75	2.30	7.10	2.70	2.30
10	3.8	1.9	1.6	1.9	1.9	4.8	2.96	3.89	3.50	6.10	4.70	3.50
11	3.4	4.2	1.4	4.2	4.2	2.7	4.55	5.63	3.40	5.80	5.70	3.40
12	2.5	1.9	1.6	1.9	1.9	2.9	2.96	3.89	4.10	5.40	5.10	4.10
13	2.8	2.6	2.5	2.6	2.6	3.8	4.06	3.48	3.80	5.30	5.30	3.80
14	2.7	2.7	2.4	2.7	2.7	3.4	4.21	3.62	2.90	5.80	5.70	2.90
15	2.5	2.5	1.5	2.5	2.5	3.7	3.90	3.35	3.70	5.90	3.50	3.70
<b>Soma</b>	<b>53.2</b>	<b>31.4</b>	<b>24</b>	<b>31.4</b>	<b>31.4</b>	<b>54.5</b>	<b>52.984</b>	<b>59.7238</b>	<b>49</b>	<b>89.6</b>	<b>65.8</b>	<b>49</b>
<b>Média</b>	<b>3.54667</b>	<b>2.09333</b>	<b>1.6</b>	<b>2.09333</b>	<b>2.09333</b>	<b>3.63333</b>	<b>3.53227</b>	<b>3.98159</b>	<b>3.26667</b>	<b>5.97333</b>	<b>4.38667</b>	<b>3.26667</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1.02251</b>	<b>0.95204</b>	<b>0.44401</b>	<b>0.95204</b>	<b>0.95204</b>	<b>0.50521</b>	<b>0.87478</b>	<b>0.75175</b>	<b>0.46085</b>	<b>0.73043</b>	<b>0.8425</b>	<b>0.46085</b>
<b>Variança dentro dos "runs"</b>	<b>1.04553</b>	<b>0.90638</b>	<b>0.19714</b>	<b>0.90638</b>	<b>0.90638</b>	<b>0.25524</b>	<b>0.76524</b>	<b>0.56513</b>	<b>0.21238</b>	<b>0.53353</b>	<b>0.70981</b>	<b>0.21238</b>

