

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO MESQUITA FILHO”**

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

Marcelo Marques da Silva

**FORMAÇÃO DE FILMES FINOS DE Al_2O_3 POR ANODIZAÇÃO E SEU USO
EM DISPOSITIVOS COM FILMES DE POLI(3-HEXILTIOFENO)**

PRESIDENTE PRUDENTE/SP
2012

Marcelo Marques da Silva

**FORMAÇÃO DE FILMES FINOS DE Al_2O_3 POR ANODIZAÇÃO E SEU USO
EM DISPOSITIVOS COM FILMES DE POLI(3-HEXILTIOFENO)**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre 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 em Materiais poliméricos, sob a orientação do prof. Dr. José Alberto Giacometti e coorientação do prof. Dr. Neri Alves.

PRESIDENTE PRUDENTE/SP
2012

Silva, Marcelo Marques.

Formação de filmes de Al_2O_3 por anodização e seu uso em dispositivos com filmes de poly(3-hexiltiofeno) / Marcelo Marques da Silva, 2012

88 f.

Orientador: José Alberto Giacometti

Coorientador: Neri Alves

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Anodização. 2. Óxido de Alumínio. 3. Capacitor MIS. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE MARCELO MARQUES DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de novembro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Sala de Projeções da Biblioteca - Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. JOSE LEONIL DUARTE do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de MARCELO MARQUES DA SILVA, intitulado "FORMAÇÃO DE FILMES FINOS DE OXIDO DE ALUMÍNIO POR ANOZIDAÇÃO E O SEU USO EM DISPOSITIVOS COM FILMES DE POLI (3-HEXILTIOFENO)". 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. JOSE ALBERTO GIACOMETTI


Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI


Prof. Dr. JOSE LEONIL DUARTE

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais Benedito e Josefa,
aos meus irmãos Denilson e Fabiano e aos amigos que sempre me ajudaram.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por saúde e força nas horas de desânimo.

A minha família, por ter me dado sabedoria e apoio nos momentos mais difíceis.

Gostaria de agradecer Prof. Dr. José Alberto Giacometti pela amizade, oportunidade , principalmente pela ética e respeito ao longo de 2 anos.

Prof. Dr. Neri Alves, pela amizade e respeito, por ter me acolhido no seu laboratório e também pela paciência do dia-a-dia.

Agradeço ao amigo Makoto por ter dado forças quando me chamou para trabalhar no laboratório e nas coisas que precisei ao longo desses anos.

Agradeço aos meus amigos de laboratório Rafael, Tiago, Ricardo, Élder, Fernandinho, Gabriel, Maykel , Glenda e Natália, pela convivência e amizade e ajuda no laboratório.

Aos meus amigos, que sempre incentivaram e me ajudaram todo esse tempo.

Agradeço aos Professores da banca Prof. Mauro e a Prof^a. Clarissa por terem aceitado o convite.

Aos Professores Casé e Aldo pelas cartas de recomendação, e também aos Professores que ministraram as aulas no mestrado, Carlos, Deise e ao Professor Silvo pelo estágio docente.

Gostaria de agradecer também a meus patrões que me ajudaram com serviço quando estava sem bolsa, Yvone, Ishida e Raquel.

Agradecimentos aos companheiros de pós-graduação, Flavinho, João, Leonardo, Fernanda, Malu, Pedro, Rosana, Wagner, Carlos, Marcos, Élton, Renivaldo, Deuber, Diogo, Ágda e Edilene pelo convívio do dia-dia.

A secretária do DFQB a Juvanir pela prestação de serviços e amizade, também as secretárias da pós-graduação e a Andressa por sempre nos ajudarem e pela amizade e ética.

À Pós-mat pela bolsa de estudos, Fapesp, Capes e Ineo pelo apoio financeiro.

“Se um dia tudo lhe parecer perdido, lembre-se de que você nasceu sem nada, e que tudo que conseguiu foi através de esforços e os esforços nunca se perdem, somente dignificam as pessoas”.

(Charles Chaplin)

Silva, M.M. **Formação de filmes de Al₂O₃ por anodização e seu uso em dispositivos com filmes de poli(3-hexiltiofeno)**, 88 f, Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2012.

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a preparação de filmes finos de Al₂O₃ usando a técnica eletroquímica de anodização em solução aquosa de etileno glicol e ácido tartárico. Os filmes de Al₂O₃ foram crescidos sobre camadas de alumínio as quais foram depositadas por evaporação em vácuo sobre lâminas de vidro. No processo de anodização se utilizou a densidade de corrente constante de 0,48mA/cm², seguido da aplicação de diferença de potencial constante durante 2 minutos. Filmes com espessuras entre 10 e 60 nm foram crescidos sendo a espessura determinada pela tensão final aplicada na célula. Os filmes de Al₂O₃ foram caracterizados através de medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência e das curvas características da corrente elétrica versus a tensão elétrica. Os resultados mostraram que a perda dielétrica é da ordem de 10⁻³ indicando que os filmes de Al₂O₃ possuem muito boa qualidade como isolante elétrico. As medidas de corrente versus tensão mostraram que a resistividade elétrica dos filmes é da ordem de 10¹³Ωm. Na parte final do trabalho foi mostrado que os filmes de Al₂O₃ podem ser usados para a construção do capacitor metal-isolante-semicondutor (MIS) para operar entre no intervalo de tensão de ±3V. Além disso, o capacitor MIS apresentou o fenômeno do chaveamento da condução elétrica quando foram aplicadas tensões elétricas elevadas, e, portanto, são candidatos para a fabricação de memórias.

Palavras-chave: Anodização, óxido de alumínio, eletrônica orgânica, capacitor MIS, chaveamento resistivo.

ABSTRACT

This work presents the preparation of Al_2O_3 thin films using the electrochemical anodisation technique in aqueous solution of ethylene glycol and tartaric acid. The Al_2O_3 films were grown from aluminum layers deposited by evaporation in vacuum onto glass slides. The anodisation process was performed using a constant current density of 0.48 mA/cm^2 followed by application of a constant voltage during 2 minutes. Films with thicknesses ranging from 10 to 60 nm were grown and the thickness was determined by the final voltage applied to the cell. Films were characterized through measurements of capacitance and dielectric loss versus frequency curves and characteristics of electric current versus voltage. The results showed that the dielectric loss is of the order of 10^{-3} showing that Al_2O_3 film is a very good electrical insulator. Current versus voltage measurements showed that the electrical resistivity of the Al_2O_3 films is of the order of $10^{13} \Omega\text{m}$. Finally, it is shown that Al_2O_3 films can be used to fabricate metal-insulator-semiconductor (MIS) capacitor that can be operated in the voltage range of $\pm 3 \text{ V}$. The MIS capacitor also presented the electrical conduction switching when the applied voltage was increased, therefore, it can be a candidate to be used as memory.

Keywords: Anodizing, aluminum oxide, organic electronics, MIS capacitor, resistive switching

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Desenho esquemático de uma célula eletrolítica de anodização.	20
Figura 1.2: Comportamento da voltagem e corrente na anodização durante a formação do filme de Al_2O_3 .	22
Figura 1.3: Esboço de um capacitor MIS incluindo fonte de tensão dc e ac.	24
Figura 1.4: a) O circuito equivalente de um capacitor MIS em acumulação, e b) em depleção.	25
Figura 1.5: Ilustração de curvas $I-V$ de dispositivos de memória orgânicos usuais. (a) Histerese. (b) Transição abrupta. (c) Região de resistência diferencial negativa.	27
Figura 2.1: Estrutura química do Al_2O_3	29
Figura 2.2: Estrutura química do P3HT régio-regular.	30
Figura 2.3: Fotografia da evaporadora Edwards	33
Figura 2.4: a) diagrama esquemático da montagem usada para se realizar o processo de anodização e b) fotografia do sistema experimental.	35
Figura 2.5: Estrutura do dispositivo MISM.	37
Figura 2.6: a) Desenho esquemático da cuba de Langmuir e b) fotografia da cuba .	39
Figura 2.7: Representação esquemática do processo de transferência do filme de Langmuir para um substrato usando a técnica de Langmuir-Schaefer.	39
Figura 2.8: Fotografia do medidor de impedância 1260 do Solartron com o criostato e o monitor do micro computador de controle.	42
Figura 2.9: Fotografia do criostato usado nas medidas mostrando uma lâmina com os dispositivos MISM.	43

Figura 2.10: Montagem experimental para realizar as medidas de corrente elétrica.	44
Figura 2.11: Aparelho de medidas de AFM Nanosurf easyScan 2 Controller.	46
Figura 3.1: Dependência da relação de anodização em função da densidade de corrente de anodização. Figura adaptada da ref [31].	49
Figura 3.2: Crescimento da ddp até 42 V e queda da corrente elétrica durante a formação de um filme de Al_2O_3 . Usou-se a corrente constante de 1,45 mA e área de 3 cm^2 , que corresponde a espessura de 50 nm.	50
Figura 3.3: a) Crescimento da ddp até V_f , b) decaimento da corrente quando se inicia a aplicação da ddp constante, para diferentes espessuras. Corrente de anodização igual a 1,45 mA.	51
Figura 3.4: Desenho esquemático das amostras e a identificação sobre a lâmina.	55
Figura 3.5: Dependência do inverso da capacitância (a 1 kHz) com a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 .	56
Figura 3.6: Imagens de AFM de um filme de 30 nm de espessura. a) a ddp foi mantida constante durante 1 min., b) 3 min., c) 5 min., d) 7min., e) 9 min. , e f) 10min.	58
Figura 3.7: Imagem de 10 nm RMS = 10,7 nm, b) Imagem de 60 nm RMS = 5,2 nm	60
Figura 4.1: Curvas de: a)capacitância, b) $\tan\delta$ versus frequência obtidas de filme de Al_2O_3 com 20 nm de espessura em diferentes condições de tratamento.	64
Figura 4.2: Curvas de: a) capacitância, b) $\tan\delta$ versus frequência, para diferentes espessuras.	66
Figura 4.3: Curvas de: a) capacitância, b) $\tan\delta$ versus frequência, para diferentes temperaturas. Espessura de 50 nm.	68
Figura 4.4: Curvas de: a) capacitância, b) $\tan\delta$ versus a temperatura para as frequências de 10 Hz e 10 kHz para medidas obtidas aumentando-se a temperatura. Exceto os pontos	69

em verde representam os resultados quando a temperatura foi diminuída. Espessura do filme é 50 nm.

Figura 4.5: a) Curva de corrente elétrica versus tempo aplicando uma tensão negativa de 1 V e quando o filme é colocado em curto circuito. b) ampliação da parte negativa. 71

Figura 4.6: Curvas características da corrente versus tensão elétrica para um filme de Al_2O_3 de 20 nm de espessura. 73

Figura 4.7: a) Curvas da corrente elétrica versus o campo elétrico para filmes de Al_2O_3 com diferentes espessuras, b) curvas mostrando apenas o ciclo da tensão nula até o valor máximo de tensão. 74

Figura 5.1: Curvas em função da frequência para diferentes ddps. a) Curva da capacitância e b) curva de perda. Capacitor MIS de Al_2O_3 de 60 nm e 10 camadas de filme de Langmuir-Schaefer. 78

Figura 5.2: Curvas em função da ddp de polarização para diferentes frequências. a) curva da capacitância e b) curva de perda. Capacitor MIS de Al_2O_3 de 60 nm e 10 camadas de filme de Langmuir-Schaefer. 80

Figura 5.3: Curvas características $I \times V$ do capacitor MIS de Al_2O_3 de 60 nm e 10 camadas de filme de Langmuir-Schaefer. 5.3a) em escala linear para a corrente e 5.3b) em escala logarítmica. 81

Figura 5.4: Curvas de corrente versus tensão mostrando o efeito de chaveamento resistivo. As setas nos gráficos indicam o sentido da variação da tensão elétrica. 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores de V_f utilizados nos experimentos e as espessuras nominais dos filmes de Al_2O_3	51
Tabela 3.2: Valores da ddp final, espessura nominal, tempo de aplicação da corrente constante, carga elétrica absorvida durante a aplicação de tensão constante, carga elétrica total do processo de anodização e espessura do filme calculada pela Lei de Faraday.	53
Tabela 3.3: Valor da espessura nominal e a espessura obtida por elipsometria de filmes de Al_2O_3 .	53
Tabela 3.4: Capacitância obtida em 1 kHz para 6 amostras de um filme de 60 nm.	55
Tabela 3.5. Rugosidade RMS em função do tempo de cura.	59
Tabela 5.1. Parâmetros calculados através das medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência e da tensão de polarização mostradas nas Figuras 5.1a e 5.1b.	79

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	17
1.1. Eletrônica Orgânica e filmes finos	18
1.2. A anodização de alumínio	19
1.3. Aplicações	23
<i>1.3.1. Capacitores MIS</i>	24
<i>1.3.2. Memórias de chaveamento</i>	26
II. MATERIAIS E MÉTODOS	29
2.1. Materiais	29
<i>2.1.1. Óxido de alumínio</i>	29
<i>2.1.2. O polímero poli(3-hexiltiofeno)</i>	30
<i>2.1.3. Produtos químicos</i>	31
<i>2.1.4. Substratos</i>	31
2.2. Fabricação dos filmes	31
<i>2.2.1. Limpeza do substrato</i>	31
<i>2.2.2. Evaporação do filme de alumínio</i>	33
<i>2.2.3. Preparação da solução eletrolítica</i>	34
<i>2.2.4. Crescimento do filme de Al₂O₃</i>	35
2.3. Fabricação de dispositivos MISM	37
<i>2.3.1. Deposição do semicondutor, P3HT</i>	38
<i>2.3.2. Deposição do eletrodo de ouro</i>	40
2.4. Métodos de caracterização de filmes e dispositivos	40
<i>2.4.1. Espectroscopia de Impedância</i>	40
<i>2.4.2. Medidas elétricas de condução</i>	43
<i>2.4.3. Microscopia de Varredura de Força Atômica (AFM)</i>	44
III. PREPARAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO	47
3.1. Anodização do alumínio	48
3.2. O crescimento do filme de Al₂O₃	49
3.3. Caracterização dos filmes no crescimento	54
<i>3.3.1. Avaliação da uniformidade dos filmes</i>	54
<i>3.3.2. Capacitância para filmes com diferentes espessuras</i>	55

3.4. Imagens de AFM	57
3.4.1. <i>Imagens de AFM variando o tempo de aplicação da ddp cte.</i>	57
3.4.2. <i>Imagens de AFM de filmes de 10 e 60 nm (durante o crescimento)</i>	59
3.5. Dificuldades de fabricação dos filmes de Al₂O₃.	60
3.6. Conclusão	61
IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	63
4.1. Efeito do tratamento a vácuo e térmico	63
4.2. Medidas dielétricas dos filmes de Al₂O₃	65
4.2.1. <i>Em função da espessura</i>	65
4.2.2. <i>Em função da temperatura</i>	67
4.2.3. <i>Discussão</i>	70
4.3. Medidas de corrente versus tensão	70
4.3.1. <i>Curvas da corrente elétrica versus tempo</i>	70
4.3.2. <i>Curvas de I x V</i>	72
4.3.3. <i>Discussão de resultados</i>	74
4.4. Conclusão final	75
V. APLICAÇÕES DO FILME FINO DE Al₂O₃	76
5.1. Capacitores MIS	77
5.1.1. <i>Curvas de capacitância versus frequência e ddp de polarização</i>	76
5.1.2. <i>Medidas I x V</i>	80
5.2. Chaveamento resistivo do capacitor MIS	81
5.3. Discussão	83
V.I. CONCLUSÃO	84
V.I.I. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

O trabalho de mestrado apresenta a fabricação de filmes de Al_2O_3 com espessuras variando entre 10 a 60 nm usando a técnica de anodização. A caracterização dielétrica foi feita através da capacitância elétrica e perda dielétrica em função da frequência, variando-se a espessura do filme e a temperatura. Um dos principais resultados foi mostrar que os filmes finos de Al_2O_3 podem ser usados para fabricar dispositivos eletrônicos orgânicos como capacitores MIS^{1,2} e memórias de chaveamento resistivo³.

O foco principal do trabalho mestrado é mostrar que filmes finos de Al_2O_3 , com espessuras entre 20 e 60 nanômetros, apresentam propriedades dielétricas adequadas para o uso em dispositivos de eletrônica orgânica. Será mostrado que os filmes Al_2O_3 tem perda dielétrica da ordem 6×10^{-3} o que indica que é um material isolante de alta qualidade. A partir de medidas preliminares, conclui-se que se pode construir capacitores MIS com os filmes de Al_2O_3 e o polímero semicondutor P3HT. Além disso, mostraremos que os capacitores MIS apresentam o chaveamento resistivo, fenômeno que pode ser usado para a fabricação de memórias.

Neste capítulo apresentaremos uma breve introdução sobre eletrônica orgânica, preparação de filmes finos por anodização e a descrição do capacitor metal-isolante-semicondutor, MIS, e de memória de chaveamento resistivo. O capacitor MIS será descrito, um pouco mais detalhadamente, para que o leitor possa compreender mais facilmente o seu funcionamento.

1.1. Eletrônica Orgânica e filmes finos

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos de materiais orgânicos tem grande interesse do ponto de vista tecnológico, uma vez que esses materiais podem ser depositados sobre substratos flexíveis, à temperatura ambiente, o que torna possível imprimir circuitos eletrônicos⁴. Transistores de efeito de campo (OFETs) e capacitores MIS são formados usando-se um semicondutor e um dielétrico⁵, onde um filme dielétrico tem a função de separar o filme semicondutor do eletrodo de porta. Apesar de o filme dielétrico ser um elemento passivo, a sua qualidade de isolamento e as suas propriedades dielétricas são de grande importância para o desempenho desses dispositivos⁴.

Na microeletrônica tradicional, baseada no silício, as propriedades elétricas e dielétricas de filmes ultrafinos de isolantes como o óxido de silício são bem estabelecidas para filmes de espessuras de até alguns nanômetros⁴. Entretanto, para a eletrônica orgânica procuram-se novos materiais dielétricos para que se possam produzir filmes isolantes elétricos de alta qualidade a baixo custo, em grandes áreas e sobre filmes flexíveis. Os candidatos podem ser materiais poliméricos^{6,7,8,9} e filmes de óxidos¹⁰, entre outros. O desafio é, portanto, se encontrar e caracterizar filmes finos, com espessuras da ordem de dezena de nanômetros, que possam ser usados em eletrônica orgânica.

Filmes de óxido de alumínio, Al_2O_3 , têm sido muito usados tanto para revestimentos como material isolante elétrico em vários tipos de dispositivos eletrônicos, tais como, por exemplo, capacitores eletrolíticos. Os filmes de Al_2O_3 têm excelentes propriedades dielétrica, mecânica, de resistência à corrosão e abrasão. A camada de óxido pode ser criada através de vários processos, como por exemplo, o de

anodização, que é um processo eletroquímico simples e barato. Ela permite crescer filmes de Al_2O_3 sobre filmes poliméricos metalizados com alumínio, ou seja, se adapta muito bem para a eletrônica flexível e impressa. Além disso, o processo de anodização permite controlar com grande precisão a espessura do filme de Al_2O_3 .

1.2. A anodização de alumínio

O alumínio tem alta afinidade para ligar-se com oxigênio e, no contato com o ar, forma-se naturalmente uma camada fina de óxido de alumínio de espessura de alguns nanômetros (de 2 a 3 nm) que concede ao material alto grau de proteção. O Al_2O_3 formado na superfície do alumínio é aderente e age como barreira que obstrui a corrosão do substrato metálico. Entretanto, a estabilidade dessa camada protetora não é muito eficaz, pois possui morfologia irregular e espessura muito reduzida.

Para se obter camadas de Al_2O_3 com a espessura desejada, sobre o alumínio, pode-se empregar a técnica de anodização por ação eletroquímica em eletrólitos apropriados. Além do caráter protetor de camadas de Al_2O_3 , elas possuem excelentes propriedades dielétricas e podem ser usadas como filmes isolantes elétricos de alta qualidade para a construção de dispositivos eletrônicos.

A Figura 1.1 mostra o desenho esquemático de um banho eletrolítico para realizar a anodização. Durante o processo, na célula eletroquímica de anodização a amostra de alumínio é conectada ao terminal positivo da fonte de tensão (anodo) e um contato é conectado ao terminal negativo (catodo). O catodo deve ser composto por materiais que não reajam com o eletrólito, como grafite; platina, ouro, e aço inoxidável.

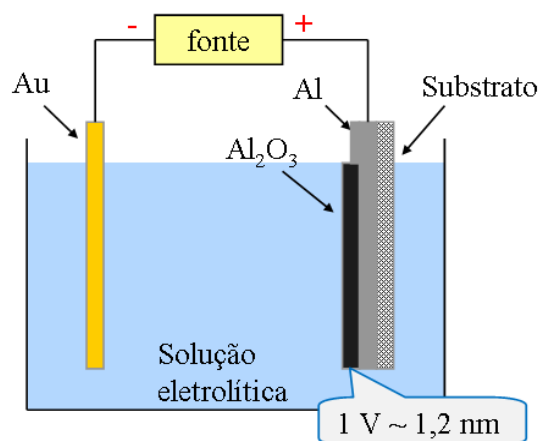
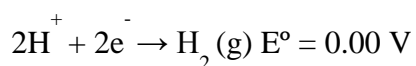
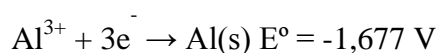


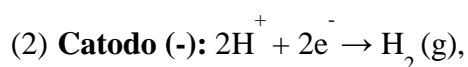
Figura 1.1: Desenho esquemático de uma célula eletrolítica de anodização.

A corrente elétrica é fornecida a partir de um circuito externo. No instante em que fonte de tensão é ligada, elétrons são retirados do anodo deixando a superfície carregada de íons positivos, que podem reagir com outros íons negativos presentes na solução eletrolítica. A reação com íons positivos da solução é realizada pelo excesso de elétrons presentes no cátodo.

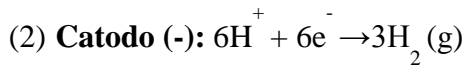
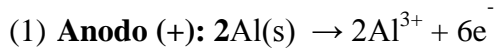
Os valores para os Potenciais Padrões de Redução (E°) para o alumínio e o hidrogênio são descritos de acordo com as reações:



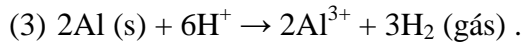
De acordo com os valores de E° , observamos que o alumínio em comparação com o hidrogênio possui menor tendência em reduzir. As semi-reações que ocorrem no Anodo (oxidação) e Catodo (redução), de forma geral, podem ser escritas da seguinte forma:



Para balancear a carga da reação, a semi-reação (1) foi multiplicada por um fator 2, enquanto a semi-reação (2) foi multiplicada por um fator 3.



Por fim, a reação global é descrita em (3)



O íon Al^{3+} presente na solução eletrolítica de anodização, em combinação com o oxigênio dá origem ao produto desejado, Al_2O_3 .

A natureza (composição e concentração) do eletrólito empregado no método de anodização define o tipo de filmes óxidos de alumínio que será produzido e suas propriedades dielétricas. No caso do óxido formado ser completamente insolúvel, filmes do tipo barreira são criados. Este tipo de camadas é utilizado na indústria para a fabricação de condensador eletrolítico¹¹. Estas películas são caracterizadas por condutividade iônica e eletrônica muito baixas e, em geral, são camadas isolantes elétricas de alta qualidade e boas propriedades mecânicas¹².

Na camada do tipo barreira, o alumínio é oxidado em uma solução quase neutra (isto é, pH entre 5 e 7) ou em ácidos orgânicos (isto é, cítrico, maleico ou ácido glicólico), que têm fraca capacidade para dissolver óxido alumínio. Curiosamente, no caso de tipo barreira, o processo pode também ser realizado em água de elevada pureza; contudo, isto requer elevadas tensões para superar a grande resistência elétrica da água pura (resistividade elétrica maior que $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$). É, portanto, muito mais conveniente conduzir o processo de anodização em um ácido fraco diluído. Além disso, é conhecido¹³ que não existe qualquer diferença mensurável entre as camadas anodizadas quando se utiliza a água pura ou o ácido cítrico como eletrólito (isto é, a influência da espécie iônica da solução é irrelevante).

O circuito elétrico formado durante o processo de anodização é composto de duas partes: a interface do filme de óxido/solução e o volume da solução. A ddp aplicada entre o anodo e o catodo é, portanto:

$$V = V_A + R_S I \quad (1.1)$$

onde V_A é a ddp sobre a interface de anodização (do alumínio até a solução), R_S é a resistência da solução e I a corrente elétrica de anodização. O valor da ddp V_A depende da resistência elétrica do filme de óxido, e, portanto, da espessura da camada de óxido e dessa equação vê-se que, se o termo R_S for constante e usar-se corrente constante a ddp V acompanhará a variação de V_A .

O processo de anodização para produzir filmes do tipo barreira é realizado em duas etapas. Como ilustrado na Figura 1.2 inicia-se o processo com a aplicação de corrente constante na célula eletrolítica e, após atingindo a tensão elétrica desejada, mantém-se a tensão no valor constante.

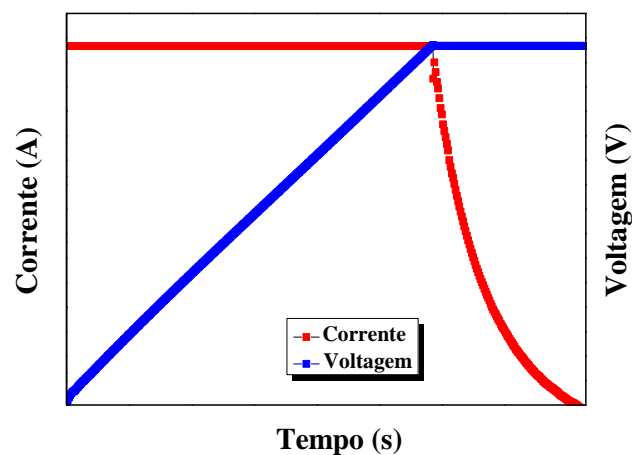


Figura 1.2: Comportamento da voltagem e corrente na anodização durante a formação do filme de Al_2O_3 .

No modo de corrente constante, a espessura de Al_2O_3 depende apenas da voltagem final atingida na célula, a qual é deixada subir para o valor desejado, isto é, a

espessura, d , dos filmes resultantes pode ser controlada através de anodização da tensão V_A . É bem conhecido que ¹⁴

$$d = cV_A \quad (1.2)$$

em que a constante c é denominada de *relação de anodização*. Nessa relação usa-se o valor da ddp V aplicada entre o anodo e catodo, ao invés de V_A , pois o valor de $R_S I$ na equação 1.1 pode ser desprezado.

A espessura esperada para o filme também pode ser estimada usando-se a Lei de Faraday. A massa total de oxido formada durante a anodização é proporcional à carga elétrica total que circulou no processo e dessa lei temos que 96.500 C é a carga necessária para obter a formação de um grama do óxido. A massa total, m , de óxido é:

$$m = \frac{QM}{Fn} \quad (1.3)$$

onde M é massa molar do óxido, Q é a carga elétrica, F é a constante de Faraday ($F=96.500$ C) e n é o grau de oxidação cujo valor para o Al_2O_3 é $n = 6$.

Assim, da equação 1.3, conhecendo-se a carga Q e a área do filme estima-se facilmente a espessura do filme.

1.3. Aplicações

Neste texto introdutório abordaremos o capacitor MIS e a memória de chaveamento resistivo. Entretanto, os filmes finos de Al_2O_3 , podem ser usados para a fabricação de outros dispositivos, como, por exemplo, de transistores de efeito de campo (OFET).

1.3.1. Capacitores MIS

O capacitor MIS consiste da estrutura ilustrada na Figura 1.3. e a sua principal característica é apresentar capacitância elétrica variável, pela aplicação de tensão *dc*. Essa propriedade pode ser usada para fabricar dispositivos de capacitância variável e o capacitor MIS também é muito útil como ferramenta de estudo dos materiais que o constitui (isolante e semicondutor) e das interfaces entre esses materiais. No texto apresentamos de forma resumida algumas propriedades que pode determinadas a partir do capacitor MIS.

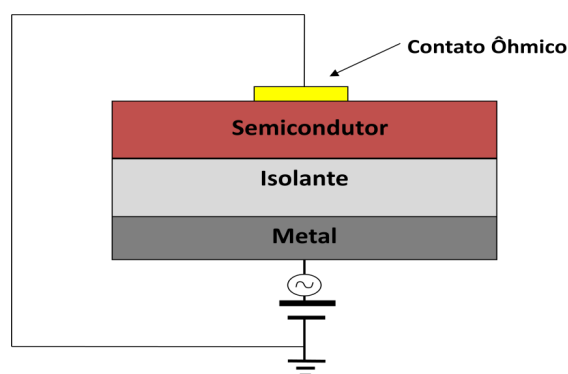


Figura 1.3: Esboço de um capacitor MIS incluindo fonte de tensão *dc* e *ac*.

Quando a tensão *dc* é aplicada ao eletrodo metálico (porta) em contato com o isolante (com semicondutor polimérico tipo *p*), dois regimes de operação podem aparecer:^{15,16} *i*) regime de acumulação ocorre quando a tensão na porta é negativa e *ii*) regime de depleção quando em tensão positiva.

A resposta do capacitor MIS, no regime de acumulação, em função da frequência, pode ser modelada usando o circuito equivalente mostrado na Figura 1.4a. Neste circuito considera-se que filme isolante é ideal, e, portanto, é representado apenas pela capacitância (C_I). No filme semicondutor se considera a existência de perdas e por isso ele é representado por R_B em paralelo com C_B , que são respectivamente a

resistência e a capacitância do volume do semicondutor, sendo que a perda dielétrica ocorre no resistor ¹⁷.

Para se representar o capacitor MIS no regime de depleção adiciona-se no ¹⁸ circuito equivalente o efeito da camada de depleção, da qual os portadores majoritários foram repelidos. Assume-se que não há perda na camada de depleção e ela é representada pelo capacitor C_D no circuito mostrado na Figura 1.4b. Neste caso a perda só ocorre na região além da depleção, no volume do semicondutor.

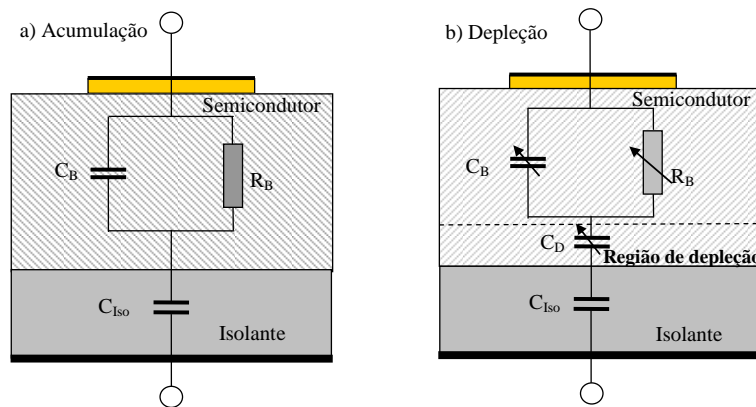


Figura 1.4 - a) O circuito equivalente de um capacitor MIS em acumulação, e b) em depleção.

No capacitor MIS em regime de acumulação, o tempo de relaxação é dado por:

$$\tau = R_B(C_{Iso} + C_B). \quad 1.4$$

Para a região de frequências $\omega\tau \ll 1$, a reatância $1/j\omega C$ de C_B é muito alta e a resistência R_B produz o curto circuito do capacitor que representa o semicondutor. Conseqüentemente, a capacitância medida corresponde à capacitância do isolante. Com o aumento da frequência a contribuição da capacitância do semicondutor se torna mais importante, pois se aproxima da frequência de relaxação do circuito, dada por:

$$f_R = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi R_B(C_S + C_I)} \quad 1.5$$

onde, a reatância de C_S torna-se comparável à R_B . Como a capacitância do semiconductor, C_S está em série com a do isolante, C_I a capacitância total diminui de seu valor máximo, C_I , quando a frequência aumenta. A frequência de relaxação ocorre quando $\omega\tau_R = 1$, na qual a perda dielétrica torna-se máxima e $\tau = R_B(C_B + C_I)$.

As curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência de relaxação são ferramentas apropriadas para estudar as características do capacitor, como por exemplo, as capacitâncias dos filmes, a condutividade elétrica e a densidade de dopagem do semiconductor. Através da curva de capacitância em função da frequência obtém-se: *i*) em baixas frequências, a capacitância do isolante (C_I), *ii*) obtém-se em altas frequências, a capacitância do semiconductor (C_S) e, *iii*) pela curva de perda (capacitância imaginária) determina-se o tempo de relaxação. Com estes parâmetros calcula-se R_B e, então, a condutividade do semiconductor. Tendo a condutividade e a densidade de dopagem (N_A), calculada pelas curvas de capacitância em função da tensão aplicada à porta, pode se determinar a mobilidade μ do semiconductor através de:

$$\sigma = \mu e N_A \quad 1.6$$

1.3.2. Memórias de chaveamento

A outra aplicação possível dos filmes de Al_2O_3 é a fabricação de memórias usando tanto a estrutura do tipo metal-isolante-metal (MIM) como o capacitor MIS.

Memória é uma chave que pode assumir um estado “0” (desligado) e um estado “1” (ligado), e armazenar este estado. As duas características fundamentais de uma memória, que determinam sua classe, são a volatilidade e a possibilidade de ser regravada. A memória não volátil é aquela que mantém a informação armazenada mesmo quando nenhuma fonte de energia elétrica é aplicada a ela. A memória volátil perde a informação armazenada quando a fonte de energia é desligada.

A biestabilidade dos dispositivos de memórias orgânicos é demonstrada através da investigação de sua curva característica de corrente versus tensão ($I \times V$)¹⁹. Estas curvas mostram que, para uma dada tensão de leitura, existem dois diferentes estados de condutividades e consequentemente dois diferentes valores de corrente em uma determinada faixa de tensão aplicada. Na Figura 1.5 pode ser vista a ilustração das curvas características $I \times V$ comumente obtidas para estas memórias orgânicas. Na Figura 1.5c é apresentado o comportamento de resistência diferencial negativa, ou seja, a corrente diminui quando a tensão aplicada aumenta. Nos dispositivos com este comportamento, quando uma tensão acima de um limite é aplicada, a condutividade do material diminui dando origem a um novo estado de condução.

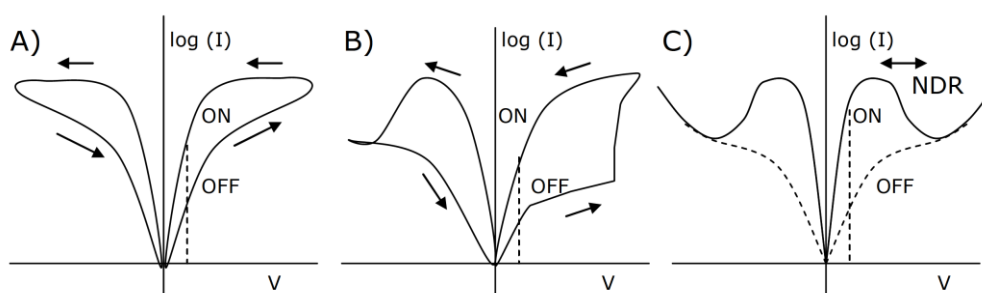


Figura 1.5 – Ilustração de curvas I - V de dispositivos de memória orgânicos usuais. (a) Histerese. (b) Transição abrupta. (c) Região de resistência diferencial negativa.

O chaveamento resistivo é um fenômeno físico encontrado numa grande variedade de estruturas do tipo MIM e MIS que empregam filmes isolantes e semicondutores de materiais orgânicos, inorgânicos e filmes com nanopartículas^{20,21}. Essas estruturas despertam grande interesse para o desenvolvimento da tecnologia de memórias não voláteis denominadas como memórias resistivas de acesso aleatório (RRAM). Apesar das pesquisas realizadas, a compreensão da física de funcionamento do dispositivo de memória do tipo MIM ainda não é muito bem conhecida o que dificulta a busca de novos materiais para a construção de dispositivos

eficientes. A maioria dos trabalhos que tentaram explicar o fenômeno observado diz que existe a formação de filamentos condutores dentro do filme isolante.

O chaveamento resistivo num dispositivo de memória resistiva é observado após o processo de formação (*electricforming*). Em geral, a formação da memória ocorre através de vários passos^{22,23,24}: *i*) aplicação de uma ddp crescente no dispositivo induz o estado de chaveamento no óxido; *ii*) injeção de cargas elétricas do eletrodo para o polímero, *iii*) acumulação da carga na interface polímero/óxido e, *iv*) condução através de filamentos (*soft breakdown*).

Recentemente, dispositivos MIS feitos a partir de óxido de alumínio depositados por *sputtering*, que também apresenta o fenômeno de chaveamento condutivo, forneceu a evidência que o fenômeno de chaveamento resistivo é associado ao filme de Al_2O_3 na região perto do eletrodo de alumínio do dispositivo MIS^{22,23}. Nos estudos da referência²⁵ foram usados dispositivos compostos do filme do polímero semicondutor spirofluoreno, de ~80 nm de espessura, e o filme de óxido de alumínio, de ~20 nm, que foi depositado por *sputtering* sobre o eletrodo de alumínio. A existência do filme semicondutor de spirofluoreno mostrou dar maior confiabilidade na memória quando comparada com uma memória construída com apenas uma camada de óxido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais empregados na preparação de filmes de Al_2O_3 usando a técnica de anodização do alumínio, a preparação de dispositivos do tipo metal-isolante-semicondutor-metal, MISM, e os métodos experimentais utilizados na caracterização de filmes finos de Al_2O_3 e dispositivos MISM.

2.1. Materiais

Nesta seção descrevemos os materiais utilizados na preparação dos filmes de Al_2O_3 e dispositivos MISM.

2.1.1. O óxido de alumínio e o alumínio

O óxido de alumínio (alumina), Al_2O_3 , cuja estrutura química é mostrada na Figura 2.1, é um material que proporciona características convenientes para o seu aproveitamento como filmes finos isolantes em aplicações em eletrônica, devido às suas propriedades: alta constante dielétrica (~ 10)²⁶, baixa corrente de fuga²⁷, alta estabilidade térmica e uma larga banda eletrônica proibida, da ordem de 9eV ²⁸.

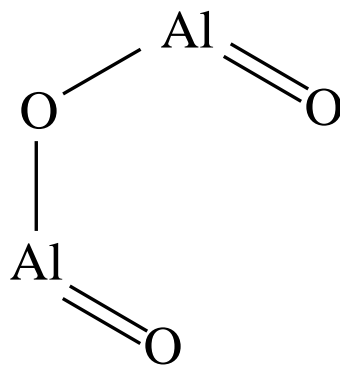


Figura 2.1: Estrutura química do Al_2O_3 .

Como apresentaremos na seção 2.2.4 os filmes finos de Al_2O_3 serão preparados usando a técnica de anodização, a partir de uma camada de alumínio depositada por evaporação em vácuo.

Na deposição da camada de alumínio, para servir como base dos filmes de Al_2O_3 , foi utilizado o alumínio puro adquirido da Aldrich com 99,9% de pureza.

2.1.2. O polímero poli(3-hexiltiofeno)

O polímero poli(3-hexiltiofeno) régio-regular, P3HT, ilustrado na Figura 2.2, faz parte de uma das mais propícias famílias de semicondutores orgânicos, os poli(alquil-tiofenos). Eles possuem como principais propriedades: boa solubilidade, processabilidade e boa estabilidade ambiental^{29,30}. Além disso, possui uma estrutura bem ordenada quando o filme é depositado a partir de uma solução, a qual é uma propriedade importante na fabricação de filmes finos. Como mostrado na Figura 2.2, o P3HT possui seis carbonos em grupos laterais alquil ligados no terceiro carbono do anel principal do tiofeno.

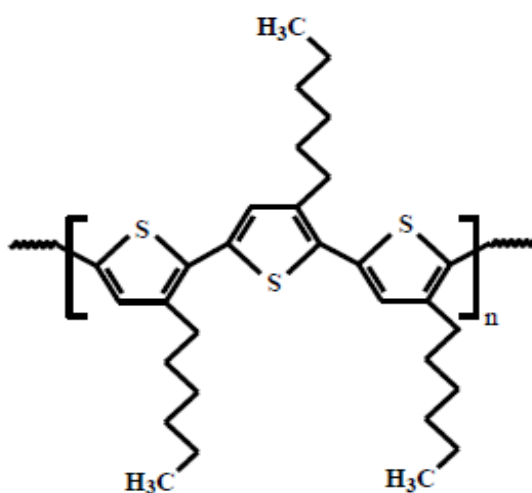


Figura 2.2: Estrutura química do P3HT régio-regular.

O P3HT usado neste trabalho é de alta régio-regularidade, e foi adquirido da Aldrich e usado como recebido.

2.1.3. Produtos químicos

Os produtos químicos, tais como solventes, ácidos, etc. que foram utilizados no trabalho foram de alta pureza P.A.. Eles foram usados como recebidos do fabricante e esses produtos e os seus fornecedores são: ácido tartárico (Vetec); etileno glicol (Ecibra); hidróxido de amônio (Merck); clorofórmio (Synth); acetona (Synth) e etanol (álcool absoluto) (Synth).

2.1.4. Substratos

Os dispositivos foram produzidos sobre lâminas de vidro para microscopia da marca *Knittel*– Gläser, sem serem lapidadas e com as dimensões laterais de 7,5 x 2,5 cm. Como será descrito na seção 2.2.1, elas foram lavadas e depois submetidas a um cuidadoso processo de limpeza, como será descrito no próximo item.

2.2. Fabricação dos filmes

Em seguida são descritos os detalhes dos processos de produção da camada de alumínio e do filme fino de Al_2O_3 .

2.2.1. Limpeza do substrato

Para a limpeza das lâminas de vidro as seguintes etapas foram realizadas:

- a) o procedimento de limpeza foi iniciado lavando-se as lâminas para eliminar impurezas e partículas existentes sobre o vidro, as quais podem ocasionar problemas na preparação dos filmes. As lâminas foram lavadas com água deionizada e posteriormente com detergente neutro, esfregando-se a superfície das lâminas em uma direção e enxaguando-as em água deionizada (aproximadamente 5 minutos),
- b) as lâminas foram imersas em um béquer com solução de 90% de água Milli-Q a (85°C) e 10% de detergente neutro e submetidas ao banho ultrassônico (Ultracleaner 1400A) durante 10 minutos,
- c) as lâminas foram retiradas do béquer e enxaguadas em água Milli-Q a (85°C), secadas com ar comprimido, colocadas em outro béquer com água Milli-Q a (85°C) e deixadas novamente em um banho de ultrassom por mais 10 minutos. As lâminas foram retiradas do banho e novamente enxaguadas com Milli-Q a (85°C) e secadas com jato de ar comprimido originário de um cilindro de gás (White-Martins),
- d) as lâminas foram colocadas em outro béquer com água Milli-Q a (85°C) e deixadas no banho de ultrassom por mais 10 minutos. As lâminas foram enxaguadas com água Milli-Q e então são secas com ar comprimido,
- e) em outro béquer com água Milli-Q a (85°C) as lâminas foram colocadas no banho de ultrassom por mais 10 minutos visando a lavagem final,
- f) Usando um microscópio óptico ou pelo reflexo de luz branca verifica-se se a limpeza foi efetivada. No caso em que se constatou algum resíduo, o processo com a lâmina foi repetido até que ela ficasse perfeitamente limpa,
- g) deixa-se as lâminas em um banho de ultrassom durante 5 minutos em uma solução de acetona, retiradas e secadas com ar comprimido,

- h) finalmente, mergulharam-se as lâminas em álcool absoluto e deixando-as em banho de ultrassom por mais 5 minutos.

Após o processo de limpeza as lâminas foram mantidas no recipiente com álcool absoluto. Antes de serem retiradas do recipiente com álcool para uso na deposição do filme de alumínio, as lâminas foram postas novamente no banho de ultrassom por alguns minutos e secas com ar comprimido.

2.2.2. Evaporação do filme de alumínio

Para a deposição de uma camada de alumínio sobre os substratos devidamente limpos, utilizou-se uma evaporadora marca Edwards, modelo Auto 306 FTM6 mostrada na Figura 2.3. A evaporação do alumínio foi realizada em alto vácuo a uma pressão da ordem de 10^{-7} Torr.



Figura 2.3: Fotografia da evaporadora Edwards

O alumínio a ser evaporado foi cortado em pequenos pedaços e posteriormente foram colocados em um cadinho de molibdênio. A temperatura de fusão do molibdênio é de $\sim 2600^{\circ}\text{C}$ o que permite a evaporação do alumínio, pois sua temperatura de fusão é de 660°C .

As lâminas foram colocadas na câmara da evaporadora em um suporte acima do cadinho onde quatro lâminas podem ser acomodadas de uma vez. O cadinho é aquecido aplicando uma ddp para promover a evaporação do alumínio e o processo de evaporação foi concluído até todo o material do cadinho ter sido evaporado. Dessa forma a espessura da camada de alumínio obtida, da ordem de 200 a 400 nm, é suficientemente grossa para se crescer o filme de Al_2O_3 .

2.2.3. Preparação da solução eletrolítica

O óxido de alumínio foi preparado utilizando a técnica de anodização, sendo que a camada de alumínio da lâmina de vidro foi conectada ao terminal positivo de uma fonte de ddp ou de corrente constante. A lâmina é inserida em uma solução eletrolítica contendo 85 mg de ácido tartárico em 17 mL de água Milli-Q e 40 mL de etileno glicol. O pH da solução eletrolítica foi ajustado para o valor desejado utilizando hidróxido de amônio.

A preparação da solução eletrolítica foi feita através do seguinte procedimento:

- a) a solução de ácido tartárico em água foi colocada em um béquer e mantida sob agitação até o ácido tartárico fosse diluído completamente. Após a dissolução misturou-se à solução etileno glicol e novamente a solução foi agitada,

- b) usando uma seringa retirou-se a solução e com o uso de um filtro Millipore (Millex-HV Hydrophilic de PVDF - 0,45 μ m) a solução foi filtrada com intuito de eliminar o ácido tartárico não diluído ou algum resíduo indesejado. Essa solução apresenta o pH da ordem 2,15,
- c) adicionou-se o hidróxido de amônio à solução, sob agitação, para aumentar o pH da solução até o valor de pH = 6, conforme recomendado por Majewski^{13,31}.

2.2.4. Crescimento do filme de Al₂O₃

O diagrama esquemático da montagem experimental para se realizar o processo de anodização da camada de alumínio é mostrado na Figura 2.4a. Na Figura 2.4b é mostrada a fotografia do arranjo experimental. O microcomputador mostrado na Figura 2.4b foi utilizado para se controlar e registrar o processo de crescimento do filme fino de Al₂O₃. No lado direito da fotografia é mostrado o equipamento do banho de ultrassom no qual se insere a célula eletrolítica.

No processo de anodização utilizou-se como eletrodo inerte (catodo) uma lâmina de ouro e os aparelhos Keithley 2420 como fonte de ddp constante e de corrente elétrica constante.

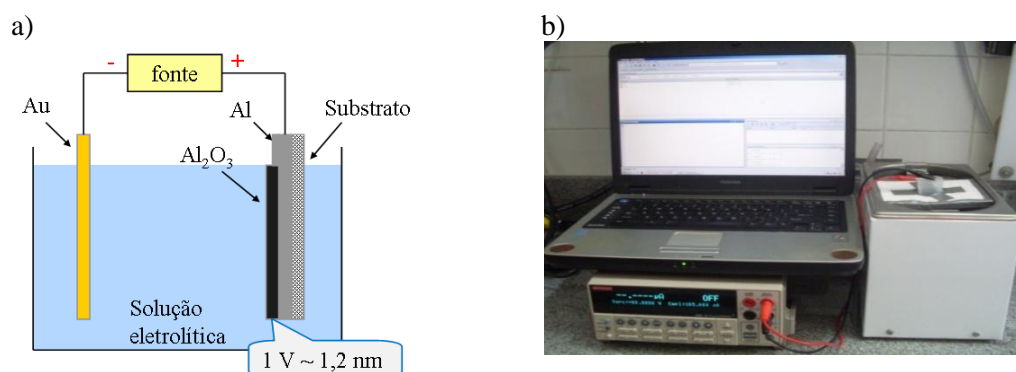


Figura 2.4: a) diagrama esquemático da montagem usada para se realizar o processo de anodização. b) fotografia do sistema experimental.

A lâmina de vidro com a camada de alumínio foi colocada em um porta-amostra no interior da célula e então se despejou a solução eletrolítica sob a ação de ultrassom, com a finalidade de remover bolhas de ar na superfície da camada de alumínio.

O processo de anodização do alumínio é iniciado aplicando-se a corrente constante de 1,45mA na célula eletrolítica. À medida que a camada fina de óxido vai se formando, ela dificulta a passagem de novos íons para o filme de alumínio, aumentando assim a resistência elétrica no circuito. Como a corrente elétrica no circuito é mantida constante a ddp aplicada aumenta de forma praticamente linear no tempo.

Ao se atingir a ddp final desejada, mantém-se essa ddp durante o intervalo de tempo da ordem de 2 minutos, durante o qual a corrente elétrica através da célula eletrolítica cai praticamente para um valor pequeno. Essa etapa, com ddp constante, é importante para diminuir as irregularidades e poros que eventualmente tenham se formado no filme de óxido.

O processo de crescimento do filme foi controlado através de um programa escrito em MatLab³² e o mesmo permite se escolher o valor da corrente constante, da tensão final e o tempo de aplicação da tensão constante. A transição do uso da corrente constante para a ddp constante é feita automaticamente pelo programa de controle. Além disso, o microcomputador registra a ddp e a corrente elétrica durante todo o processo de anodização, gerando curvas que permitem avaliar o processo de crescimento do filme de Al_2O_3 .

O processo de anodização permite estimar a espessura do filme fino de Al_2O_3 crescido, pois é conhecido que um filme de 1,2 nm de espessura de Al_2O_3 corresponde a cada 1 V aplicado no circuito³³. Por exemplo, se a ddp final for 20 V teremos no final do processo de crescimento um filme de Al_2O_3 com aproximadamente

24 nm. Uma vez que a fonte Keithley 2420 produz uma ddp máxima de 60 V, pode-se crescer filmes de Al_2O_3 com espessura máxima da ordem de 72nm.

Várias condições inerentes ao processo de anodização influenciam na formação do filme fino de Al_2O_3 . Citamos as principais: *a)* concentração da solução, *b)* corrente usada, *c)* tempo de aplicação da tensão constante e *d)* qualidade da camada de alumínio. No capítulo 3 discutiremos como esses parâmetros afetam o filme de Al_2O_3 .

2.3. Fabricação de dispositivos MISM

Foram produzidos dispositivos contendo a estrutura do tipo metal-isolante-semicondutor-metal, MISM. Como ilustrado na Figura 2.5 essa estrutura é composta da camada isolante, da camada semicondutora e os eletrodos metálicos.

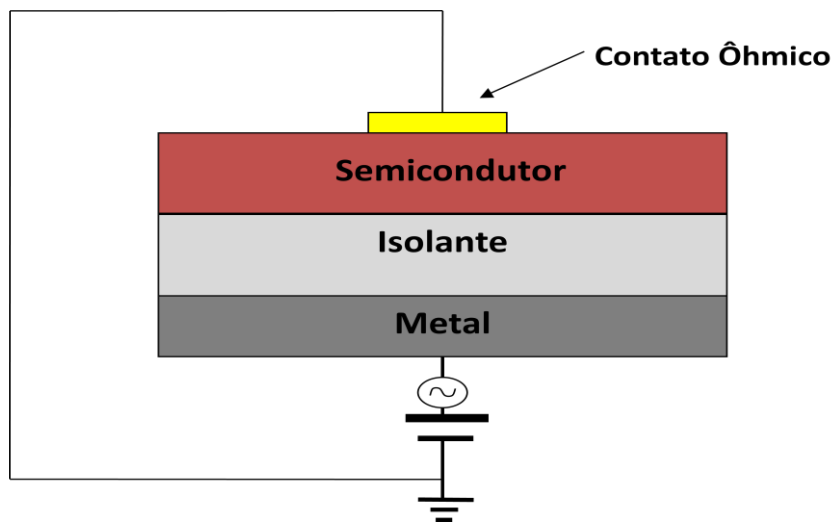


Figura 2.5: Estrutura do dispositivo MISM.

O eletrodo metálico inferior é de alumínio depositado sobre a lâmina de vidro por meio do processo de evaporação em vácuo. Como já apresentamos, o filme

fino de Al_2O_3 foi obtido através de anodização da fração da camada de alumínio. Na sequência foi depositado o filme fino semiconductor de P3HT através da técnica de Langmuir-Schaefer. Para terminar a fabricação do dispositivo foi depositado o eletrodo metálico superior evaporando-se ouro em alto vácuo.

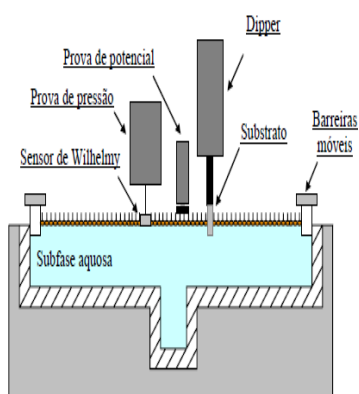
2.3.1. Deposição do semiconductor, P3HT

Para a fabricação do filme P3HT sobre o filme de óxido foi usada a técnica de Langmuir-Schaefer, LS. A seguir faremos uma breve descrição do processo de preparação do filme de Langmuir e da formação do filme LS.

O equipamento usado para a preparação de filmes Langmuir e LS é denominado de cuba de Langmuir e o seu desenho esquemático é mostrado na Figura 2.6a e a fotografia da cuba utilizada é mostrada na Figura 2.6b. Ela consiste de um recipiente de Teflon, com barreiras móveis para confinar as moléculas do filme de Langmuir e sensores para detectar a presença do filme através da medida da tensão superficial da água. Quando as moléculas são comprimidas pelas barreiras, atingindo o empacotamento próximo do máximo, pode-se realizar transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido para formar o filme de Langmuir-Blodgett ou Langmuir-Schaefer.

A preparação dos filmes de Langmuir de P3HT é conhecida na literatura³⁴ e consiste basicamente em derramar a solução polimérica sobre a subfase aquosa e seguir o procedimento de compressão das moléculas sobre a subfase. No nosso caso, o P3HT foi dissolvido em clorofórmio na concentração 0,2 mg/mL e como subfase foi usada água Milli-Q e o processo foi realizado em temperatura ambiente.

a)



b)

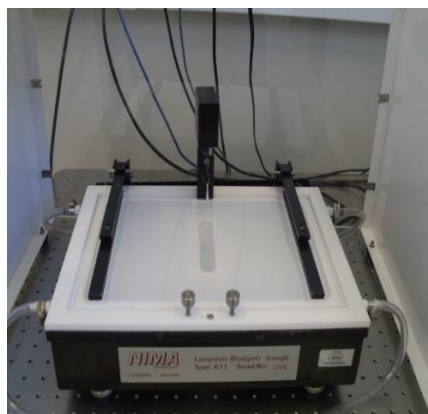


Figura 2.6: a) Desenho esquemático da cuba de Langmuir e b) fotografia da cuba

O processo de transferência do filme de Langmuir para formar o filme LS é mostrado na Figura 2.7. Ele é realizado abaixando-se o substrato, na posição horizontal, até que ele toque a superfície da subfase, levantando-o em seguida. Filmes com várias camadas podem ser obtidos repetindo-se o processo de abaixamento e levantamento do substrato.

Na preparação dos filmes de Langmuir e de Langmuir-Schaefer utilizou-se a cuba Nima modelo 611 que é mostrada na Figura 2.6b e todo o procedimento experimental é descrito detalhadamente na literatura³⁴ e por essa razão não é apresentado em detalhes nessa dissertação.

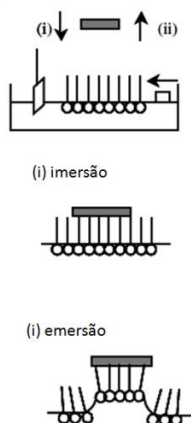


Figura 2.7: Representação esquemática do processo de transferência do filme de Langmuir para um substrato usando a técnica de Langmuir-Schaefer.

2.3.2. Deposição do eletrodo de ouro

Para finalizar a construção do dispositivo, eletrodos de ouro (Au) de 70 nm de espessura e com diâmetro de 3mm, foram depositados sobre a filme de P3HT por evaporação térmica em vácuo, utilizando a evaporadora de marca Edwards, modelo Auto 306 FTM6. A evaporação do ouro foi realizada em alto vácuo, da ordem de 10^{-7} Torr. O ouro a ser evaporado foi cortado em pequenos pedaços os quais foram colocados em um cadinho de molibdênio para se realizar o processo de evaporação.

As lâminas com os filmes foram colocadas em um suporte acima do cadinho. Máscaras circulares foram utilizadas para se obter os eletrodos de formato circular.

2.4. Métodos de caracterização de filmes e dispositivos

A seguir descrevem-se os métodos utilizados para a caracterização dielétrica e elétrica dos filmes de Al_2O_3 e dos dispositivos MISM.

2.4.1. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é muito utilizada no estudo de processos elétricos em materiais, circuitos, dispositivos eletrônicos, processos eletroquímicos, entre outros³⁵. Para a realização das medidas, em geral, aplica-se na amostra uma ddp alternada,

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \tag{2.1}$$

onde V_0 é a amplitude da ddp, j é o número imaginário $\sqrt{-1}$, ω é frequência angular e t o tempo. Mede-se a corrente elétrica, obtendo-se a diferença de fase entre a ddp e a corrente,

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t + \theta)} \quad 2.2$$

sendo I_0 a amplitude da corrente e θ é o ângulo de fase entre a ddp e a corrente elétrica.

A razão entre a ddp aplicada e a corrente medida é definida como a impedância elétrica, Z^* , escrita como:

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} = Z' + jZ'' \quad 2.3$$

onde Z' é a parte real da impedância e Z'' a parte imaginária.

A partir da definição da impedância, pode-se se calcular a capacitância. A capacitância complexa é definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad 2.4$$

e os valores de C' e C'' podem ser calculados a partir dos valores de Z' e Z'' através das expressões:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad 2.5$$

e

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad 2.6$$

Além dessas grandezas, outro fator de grande interesse para o estudo de um filme dielétrico é o fator de perda ou ângulo de perda que é definido como:

$$\tan \delta = \frac{C''}{C'} \quad 2.7$$

sendo δ o ângulo complementar ao ângulo θ definido na equação 2.2. A grandeza $\tan \delta$ é uma grandeza que não depende das dimensões da amostra.

A $\tan \delta$ tem como significado físico a relação entre a energia dissipada por perdas e a energia armazenada no capacitor para cada ciclo da tensão aplicada. Para isolantes ideais, o ângulo θ é igual a 90° e, por consequência, δ deve ser 0, logo $\tan \delta$ também será nula, ou seja, quanto maior for armazenamento em relação a perda de energia por efeito Joule, melhor será o isolante.

Em um capacitor de placas paralelas a capacitância real C é igual a:

$$C = \frac{\varepsilon_0 k A}{d} \quad 2.8$$

onde A é a área, ε_0 é permissividade elétrica do vácuo, k é a constante dielétrica do material e d a espessura do filme.

Para se medir a impedância elétrica foi utilizado o medidor de impedância Solartron 1260A mostrado na fotografia da Figura 2.8, que permite realizar medidas automatizadas no intervalo de frequência entre 10^{-3} Hz e 10 MHz. O equipamento é controlado via microcomputador através do programa (SMART).

O estudo foi realizado acondicionando as amostras em um criostato, mostrado na fotografia da Figura 2.9, que permite manter a amostra em vácuo e aquecer a amostra a uma temperatura acima da ambiente.



Figura 2.8: Fotografia do medidor de impedância 1260 da Solartron com o criostato e o monitor do micro computador de controle.



Figura 2.9: Fotografia do criostato usado nas medidas mostrando uma lâmina com os dispositivos MISM.

2.4.2. Medidas elétricas de corrente de condução

As medidas de condução elétrica DC é um tipo de medida na qual se aplica uma ddp constante aos eletrodos da amostra. A corrente elétrica total I que passa pela amostra é:

$$I(t) = I_C(t) + C \frac{dV(t)}{dt} \quad 2.9$$

onde $I_C(t)$ é a corrente de condução e $C \frac{dV(t)}{dt}$ é a corrente de deslocamento. Nesta equação não se incluiu outros termos transitórios, como por exemplo, a corrente elétrica de polarização elétrica.

Para se caracterizar a condução do filme dielétrico usa-se a corrente de condução elétrica, a qual é devida ao movimento real de cargas através do filme. Para se medir essa corrente se aplica uma ddp constante e se aguarda que a corrente elétrica através da amostra atinja um valor estacionário, ou seja, até o desaparecimento da parte capacitiva $C \frac{dV(t)}{dt}$ (ou outras contribuições transitórias). Variando-se a tensão obtém-se a dependência da corrente com a ddp aplicada, sendo essas curvas de corrente versus tensão denominadas de curvas $I \times V$.

As amostras foram acondicionadas no criostato mostrado na Figura 2.9 e para se realizar as medidas da corrente elétrica foi utilizado um eletrômetro Keithley modelo 617. A montagem experimental usada no trabalho é mostrada na Figura 2.10.

As medidas da corrente elétrica foram feitas de forma automatizada usando o programa desenvolvido pelo grupo de pesquisa³⁶, o qual permite realizar sequências de medidas e variar os parâmetros das medidas, tais como: tempo de espera para medir a corrente elétrica, o incremento da ddp após cada medida da corrente elétrica e a ddp máxima a ser aplicada. Variando-se a ddp obtém-se as curvas características $I \times V$ da amostra. O programa ainda mostra em tempo real na tela do microcomputador as curvas de corrente versus tempo, durante a realização da medida.



Figura 2.10: Montagem experimental para realizar as medidas de corrente elétrica.

2.4.3. Microscopia de varredura de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de varredura de AFM (*Atomic Force Microscopy*) tem sido amplamente utilizada no estudo de filmes poliméricos devido à sua capacidade de permitir a análise de suas propriedades em escala nanométrica. No microscópio de força atômica, uma haste flexível (*cantilever*), em cuja parte inferior é colocada uma ponta de dimensão micrométrica, faz a varredura da amostra de forma a se obter a curva

topográfica através das forças de interação entre a ponta e a superfície. Geralmente é utilizado um sistema de posicionamento com cerâmica piezoelétrica capaz de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de angstroms.

Existem dois modos distintos de operação para a técnica de AFM: o modo contato e não-contato. No modo contato a ponta do *cantilever* é mantida em “contato” com a amostra a uma distância da ordem de angstroms, e as forças em ação neste modo de operação são de repulsão iônica. No modo não-contato, a distância da ponta do *cantilever* em relação à amostra varia de 10 a 100 nm, e forças como Van Der Waals, eletrostáticas, entre outras, podem ser medidas dando informações sobre a superfície. O modo de operação a ser utilizado depende da natureza da amostra a ser caracterizada, por exemplo, o modo contato não pode ser utilizado em amostras que não sejam rígidas.

A técnica de AFM permite estudar a morfologia de filmes através da obtenção de informações como rugosidade, defeitos do filme e espessura em casos específicos.

A rugosidade superficial, geralmente chamada apenas de rugosidade, é quantificada pelas variações verticais de uma superfície, ou seja, quanto mais plana for essa superfície menor será a sua rugosidade. Há diversas maneiras de quantificá-la, sendo uma delas através do valor *RMS* (*root mean square*). A rugosidade *RMS* representa o desvio padrão da distribuição das alturas da superfície em relação à linha média *RMS*, que é a linha que divide o perfil de modo que a soma dos quadrados dos desvios das alturas do perfil, y_i , em relação a ela, seja nula. A rugosidade *RMS*, R_q , é definida como:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i)^2} \quad (2.9)$$

Outras definições também são usadas para descrever a rugosidade, porém, para filmes utilizados na eletrônica orgânica, é mais comum encontrar na literatura

apenas o valor *RMS* para indicar a uniformidade de um filme. Assim, neste trabalho, esse parâmetro será adotado para a caracterização dos filmes.

Neste trabalho utilizou-se o aparelho Nanosurf easyScan 2 Controller como mostra a fotografia da figura 2.11.abaixo.



Figura 2.11: Aparelho de medidas de AFM Nanosurf easyScan 2 Controller.

3. PREPARAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Um filme fino de Al_2O_3 com características elétricas e dielétricas adequadas para ser usado como camada isolante elétrica em dispositivos eletrônicos deve ser amorfo, uniforme e livre de poros. É conhecido que a técnica de anodização do alumínio é adequada para a produção de filmes de Al_2O_3 com essas características³⁷.

A anodização do alumínio é feita em uma célula eletrolítica e o processo tem duas etapas:

i) Na primeira etapa, a de crescimento propriamente dita, se usa uma corrente elétrica constante, de valor relativamente pequeno, sendo a espessura final do filme determinada pela diferença de potencial (ddp) no final do processo, e

ii) Na segunda etapa aplica-se a ddp igual ao valor final do processo de corrente constante e se espera que a corrente elétrica caia para valores pequenos. Nesta etapa, com ddp constante, não há um crescimento significativo do filme de Al_2O_3 , e sim a regularização da superfície e diminuição da porosidade^{37,38}.

Neste capítulo será apresentado o processo de anodização de alumínio para produção de filmes finos de óxidos amorfos de Al_2O_3 do tipo barreira, bem como a caracterização básica dos filmes produzidos na anodização.

Na seção 3.1 apresentaremos os detalhes experimentais das condições experimentais usadas na anodização para se crescer filmes de Al_2O_3 , com espessuras variando entre 10 e 60 nm. Na seção 3.2 são apresentados os detalhes do processo de crescimento dos filmes e como se determina a espessura dos filmes de Al_2O_3 . Na seção 3.3 mostra-se a caracterização dos filmes através de medidas de capacitância e na seção 3.4 são mostradas as imagens de AFM. No final do capítulo são relatadas as

dificuldades de fabricação dos filmes e as conclusões sobre o crescimento de filmes de Al_2O_3 .

3.1. Anodização do alumínio

Para a anodização do alumínio, com a finalidade de produzir filmes finos de óxido não poroso, tipo barreira, usa-se uma solução quase neutra (isto é, pH entre 5 e 7)^{39,40} de ácido orgânico, tal como, o ácido cítrico, maleico, glicólico e tartárico, os quais têm fraca capacidade de dissolver o óxido de alumínio.

Neste trabalho usou-se a solução preparada a partir de 85mg de ácido tartárico em 17 mL de água Milli-Q e 40 mL de etileno glicol. A adição do etileno glicol visa diminuir a solubilização do óxido pelo ácido e assim melhorar a uniformidade e regularidade do filme. O pH da solução foi ajustado para o valor 6 usando-se hidróxido de amônio. A anodização do filme de alumínio foi realizada à temperatura ambiente, com a célula eletrolítica inserida em um banho de ultrassom, para se obter melhor uniformidade dos filmes de Al_2O_3 .

A espessura, d , final do filme de Al_2O_3 pode ser controlada através da ddp final de anodização, a qual denominaremos de V_f . Essa ddp permite determinar a espessura do filme através da relação:

$$d = cV_f \tag{3.1}$$

onde c é uma constante denominada de *relação de anodização*, cujo significado é o valor do acréscimo de espessura do filme por valor unitário de ddp aplicada.

Neste trabalho, a equação (3.1) foi usada para se obter o valor da espessura de cada filme de Al_2O_3 , a qual será denominada de espessura nominal do filme. Para se determinar a relação de anodização usaremos os resultados obtidos por Liang et

al.(1996)³⁷ usando a solução de 10 g de ácido tartárico, 300 g de água e 400 ml de etileno glicol. Os resultados de Dang et al.(2008)³³, que fornecem a dependência da relação de anodização versus a densidade de corrente de anodização são mostrados na Figura 3.1.

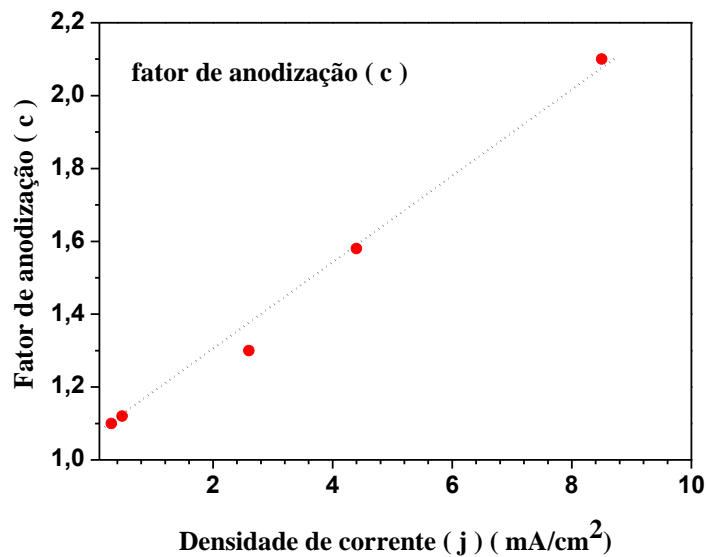


Figura 3.1: Dependência da relação de anodização em função da densidade de corrente de anodização. Figura adaptada da ref. [31]

3.2. O crescimento dos filmes de Al₂O₃

Para a preparação dos filmes foi utilizada a corrente elétrica de anodização de 1,45 mA, para a área do filme de 3 cm², o que corresponde a densidade de corrente de 0,48mA/cm². Como mostra a Figura 3.1 para esta densidade de corrente tem-se que a *relação de anodização* é $c = 1.2 \text{ nm/V}$.

Na Figura 3.2 é mostrado o exemplo da curva experimental obtida no processo de anodização durante a preparação de um filme de Al₂O₃ de 50 nm de espessura. Na Figura 3.2 vê-se que durante a aplicação da corrente elétrica constante a ddp aumenta de forma linear com o tempo de anodização, até alcançar o valor $V_f = 42$

V, que corresponde à espessura de 50 nm. Na sequência, quando se mantém a ddp constante, durante 2 minutos, a corrente elétrica decai para valores próximos de zero, isto é, bem menor que o valor da corrente constante. No caso da Figura 3.2 essa corrente é 10% do valor da corrente constante utilizada na primeira fase do crescimento.

Saliente-se que o tempo de aplicação da ddp V_f não deve ser muito longo para evitar a dissolução do óxido pela solução. Empiricamente, nas condições deste trabalho, observou-se que 2 minutos é o tempo adequado para finalizar o processo de crescimento dos filmes.

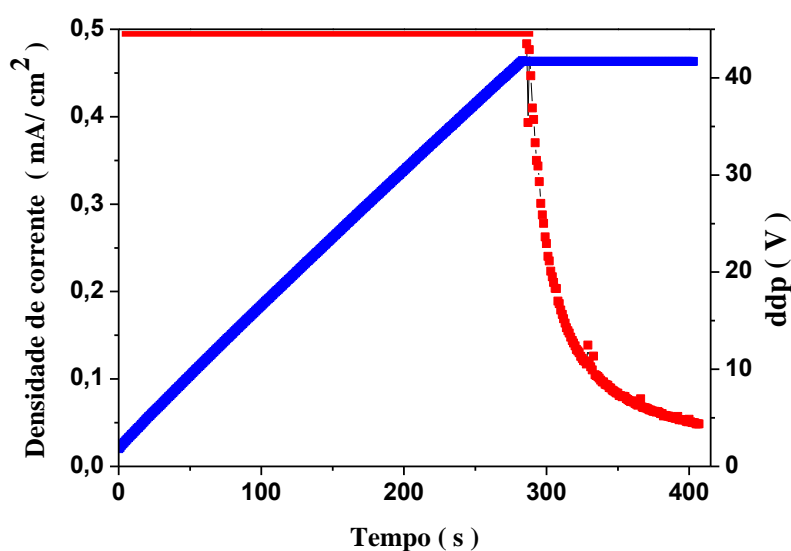


Figura 3.2: Crescimento da ddp até 42V e queda da corrente elétrica durante a formação de um filme de Al_2O_3 . Usou-se a corrente constante de 1,45 mA e área de 3 cm^2 , que corresponde a espessura de 50 nm.

Na Tabela 3.1 mostram-se valores de V_f utilizados para crescer filmes de Al_2O_3 e as correspondentes espessuras nominais calculadas da equação 3.1, usando $c = 1,2 \text{ nm/V}$.

Tabela 3.1: Valores de V_f utilizados nos experimentos e as espessuras nominais dos filmes de Al_2O_3

ddp V_f (V)	Espessura nominal (nm)
8,3	10
12,5	15
16,6	20
25,0	30
33,3	40
41,6	50
50,0	60

Na Figura 3.3a mostram-se as curvas de crescimento da ddp para filmes distintos que foram crescidos com diferentes espessuras, relacionadas na Tabela 3.1. Os resultados mostram que o processo é bastante reproduzível, pois a taxa de crescimento da ddp para os diferentes filmes é muito parecida.

Na Figura 3.3b são mostrados os decaimentos da corrente quando a ddp é mantida constante. Para melhor visualização, na Figura 3.3b são mostrados os decaimentos da corrente tendo como $t = 0$ s o instante no qual se inicia a aplicação da ddp constante.

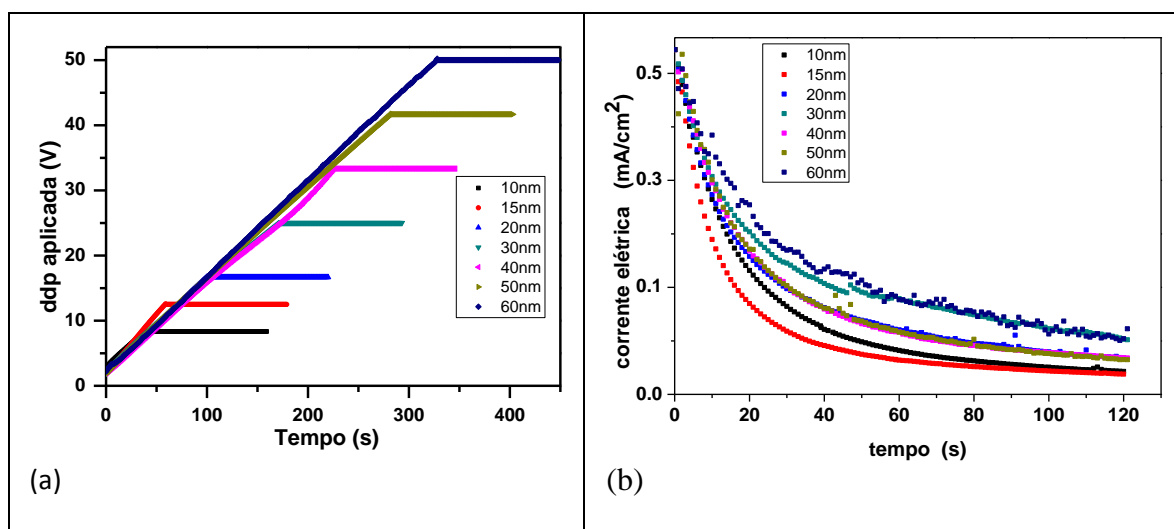


Figura 3.3: a) Crescimento da ddp até V_f , b) decaimento da corrente quando se inicia a aplicação da ddp constante, para diferentes espessuras. Corrente de anodização igual a 1,45 mA.

Na Figura 3.3a mostra-se também que a ddp no instante ($t = 0$), quando se inicia o processo de anodização, a ddp sofre um aumento inicial abrupto de ~ 2 V. Este fato ocorre pois o filme de alumínio possui uma camada de óxido natural, que aparece quando o filme metálico entra em contato com o ar, ao ser retirado do vácuo da evaporadora. É conhecido que a camada natural de Al_2O_3 do alumínio tem de 2 a 3 nm de espessura. Observam-se também na figura que as retas de ddp em função do tempo não são exatamente as mesmas para as diferentes espessuras. Isto se deve às pequenas variações na área da amostra imersa na solução, o que resulta em numa densidade de corrente ligeiramente diferente para cada amostra.

Outra possibilidade para se determinar a espessura do filme de Al_2O_3 é se utilizar a lei de Faraday. Ela é baseada no balanço de cargas elétricas quando os átomos do metal reagem para formar o óxido. Assim a carga elétrica, Q , que circula através da célula eletrolítica pode ser relacionada diretamente com a quantidade de moléculas de Al_2O_3 formadas. O volume, V , ocupado pelas moléculas de Al_2O_3 é escrito como:

$$V = \frac{QM}{6F\rho} \quad 3.2$$

onde M é a massa molar do Al_2O_3 , F é a constante de Faraday e ρ a densidade do filme de Al_2O_3 . A espessura do filme de Al_2O_3 é dada como:

$$d = \frac{QM}{6F\rho A} \quad 3.3$$

onde A é a área do filme de Al_2O_3 .

Na Tabela 3.2 mostramos na última coluna os valores das espessuras calculadas pela equação 3.3 usando o valor da carga elétrica Q fornecida na penúltima coluna da tabela. Em primeiro lugar é interessante frisar que se obtêm resultados ligeiramente maior que o esperado. Isso ocorre, pois na Lei de Faraday se admite que o processo de formação do óxido tenha a eficiência de reação de 100%, o que não é verdade. Além disso, temos também que considerar que a densidade do filme resultante pode ser menor

que o valor frequentemente usado na literatura. Os filmes podem ser porosos e, portanto, sua densidade é menor que a esperada. Se isso for verdade, o resultado da Tabela 3.2 nos dá a indicação que os filmes mais espessos são mais porosos. Apesar dos resultados não serem muito bons, esses cálculos nos fornece a ordem de grandeza da espessura que se espera obter no processo de anodização.

Tabela 3.2: Valores da ddp final, espessura nominal, tempo de aplicação da corrente constante, carga elétrica absorvida durante a aplicação de tensão constante, carga elétrica total do processo de anodização e espessura do filme calculada pela Lei de Faraday.

V_f (V)	Espessura nominal (nm)	Tempo (s)	Carga sob $V_f = \text{cte}$ (C)	Carga Total (C)	Espessura, Lei de Faraday (nm)
8,3	10	39	0,023	0,060	9
12,5	15	59	0,029	0,114	17
16,6	20	100	0,034	0,149	22
25,0	30	173	0,036	0,307	45
33,3	40	226	0,04	0,372	55
41,6	50	282	0,045	0,597	88
50,0	60	328	0,059	0,663	98

Foram ainda feitas algumas medidas da espessura através da técnica de elipsometria. Para esse fim utilizou-se dois filmes com espessuras nominais de 20 e 50 nm. Na Tabela 3.3 são mostradas as espessuras nominais e as correspondentes espessuras determinadas por elipsometria. Observa-se que no filme mais fino há um desvio relativamente grande no valor da espessura enquanto que para o filme mais espesso a concordância é muito boa. Saliente-se que foram realizadas apenas essas duas medidas e para que se possa fazer uma comparação adequada seriam necessárias medidas sistemáticas de elipsometria.

Tabela 3.3: Valor da espessura nominal e a espessura obtida por elipsometria de filmes de Al_2O_3 .

Espessura nominal (nm)	Espessura - elipsometria (nm)
20	27,2 ($\pm 0,2$)
50	52,4 ($\pm 0,3$)

3.3. Caracterização dos filmes no crescimento

Foram realizadas medidas elétricas de impedância com o objetivo de se medir a capacitância elétrica dos filmes de Al_2O_3 . A partir da capacitância podemos avaliar se os filmes de Al_2O_3 tiveram um crescimento adequado, por exemplo, avaliar a uniformidade do filme de Al_2O_3 sobre a lâmina de vidro. Além disso, o valor da capacitância permite, conhecida a espessura nominal de cada filme, calcular a sua constante dielétrica.

Para se realizar a medida da capacitância elétrica dos filmes de Al_2O_3 deve-se fazer a conexão elétrica entre os eletrodos e o medidor de impedância Solartron. Ela foi feita usando um fio de ouro fino que foi cuidadosamente colado com tinta de prata aos eletrodos. Antes de se iniciar uma medida foi feito vácuo no criostato para se extrair o solvente da tinta de prata. Esse processo foi necessário, pois verificamos que se o vácuo não for feito antes de se iniciar as medidas elétricas, elas apresentam um comportamento não muito previsível.

Nestas medidas foram utilizados eletrodos de ouro, a frequência do sinal AC de excitação de 1 kHz e amplitude de 100 mV. Os valores da capacitância foram medidos a temperatura ambiente após o filme de Al_2O_3 ter sido mantido em vácuo durante uma hora e tratado termicamente à temperatura de 120°C , durante uma hora.

3.3.1. Avaliação da uniformidade dos filmes

Para se avaliar a uniformidade do filme de Al_2O_3 , medidas de capacitância foram realizadas para diferentes amostras de uma lâmina, como indicado na Figura 3.4.

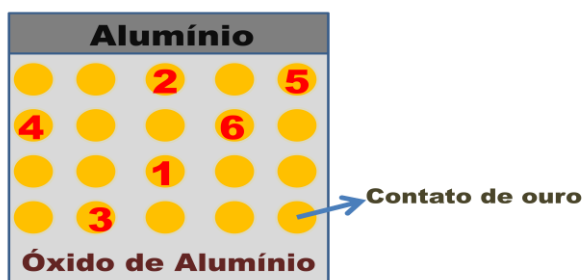


Figura 3.4: Desenho esquemático das amostras e a identificação sobre a lâmina.

Foram utilizadas seis amostras de uma lâmina de um filme de Al_2O_3 com espessura de 60 nm, as quais são identificadas na Figura 3.4. Na Tabela 3.4 são mostrados os valores da capacitância encontrados no experimento. O valor médio da capacitância encontrado é $4,00 (\pm 0,04)$ nF sendo, portanto, o desvio padrão da ordem de 1%, o que mostra que a uniformidade do filme de Al_2O_3 sobre uma lâmina de vidro é muito boa.

Tabela 3.4: Capacitância obtida em 1 kHz para 6 amostras de um filme de 60nm.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Valor Médio
Capacitância (nF)	3,99	4,04	3,93	3,98	3,99	4,08	$4,00 \pm (0,04)$

3.3.2. Capacitância para filmes com diferentes espessuras

Na Figura 3.4 mostra-se a dependência linear do inverso da capacitância, versus a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 . O valor médio, para cada espessura nominal, foi obtido de medidas feitas em amostras de cinco lâminas diferentes. Vê-se da figura que a variabilidade dos valores de capacitância é maior que o valor de 1% encontrado para amostras de um mesmo filme.

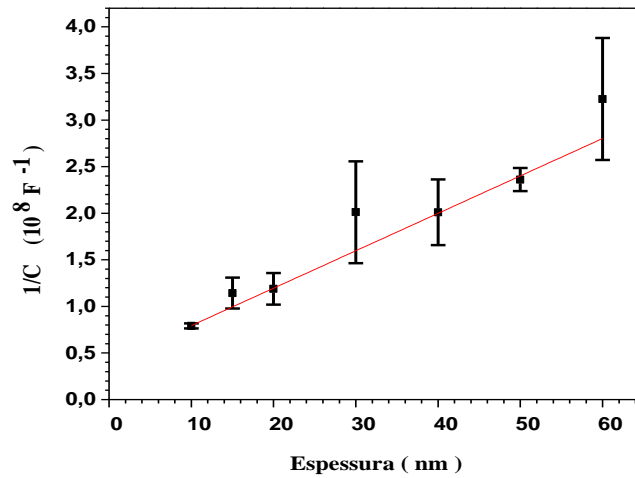


Figura 3.5: Dependência do inverso da capacitância (a 1 kHz) com a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 .

Para um capacitor de placas paralelas a dependência de $1/C$ *versus* a espessura é linear, isto é:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{A\epsilon\epsilon_0} d \quad 3.4$$

onde d e A são respectivamente a espessura e a área do eletrodo depositado no filme, ϵ é a constante dielétrica e ϵ_0 a permissividade do vácuo.

Portanto, se as espessuras nominais dos filmes de Al_2O_3 tiverem os valores corretos, espera-se que o gráfico de $1/C$ *versus* espessura seja linear e a inclinação da reta forneça o valor esperado para a constante dielétrica do Al_2O_3 . De fato, usando os resultados mostrados na Figura 3.4, da inclinação da reta mostrada na figura, $\frac{1}{A\epsilon\epsilon_0}$, tem-se o valor de $\epsilon = 9$ para os filmes por nós crescidos. Esse valor aproxima-se dos valores conhecidos na literatura⁴¹, que variam entre 8 e 10, dependendo do tipo de filme produzido.

Vê-se ainda da Figura 3.5 que a reta, traçada através dos pontos experimentais, quando extrapolada para a espessura nula não passa pela origem. Isso

ocorre, pois antes de se iniciar o processo de anodização, como já mencionamos, existe um filme fino de Al_2O_3 sobre o alumínio, o qual foi produzido quando o alumínio entrou em contato com o oxigênio do ar após ter sido retirado da evaporadora de metais.

3.4. Imagens de AFM

Para se analisar a qualidade dos filmes de Al_2O_3 foram feitas imagens topográficas de microscopia de varredura de força atômica (AFM). As imagens de AFM mostradas a seguir são resultados preliminares e têm como objetivo mostrar que a rugosidade dos filmes finos de Al_2O_3 é adequada para o uso em dispositivos.

3.4.1. Imagens de AFM variando o tempo de aplicação da ddp constante

Algumas amostras de filmes de Al_2O_3 de 30 nm de espessura foram crescidas variando-se o tempo de aplicação da voltagem constante (conhecido na literatura como tempo de cura) tendo a finalidade de analisar a superfície durante o crescimento do filme e verificar a influência do tempo de cura no filme do óxido de alumínio.

As imagens mostradas na Figura 3.5 mostram imagens da amplitude do sinal de AFM onde é apresentada também a rugosidade RMS de cada filme. Na Tabela 3.4 são mostrados os valores da rugosidade RMS obtidos dessas medidas de AFM de um filme de Al_2O_3 com 30 nm de espessura para os tempos de cura de 1, 3, 5, 7, 9 e 10 minutos.

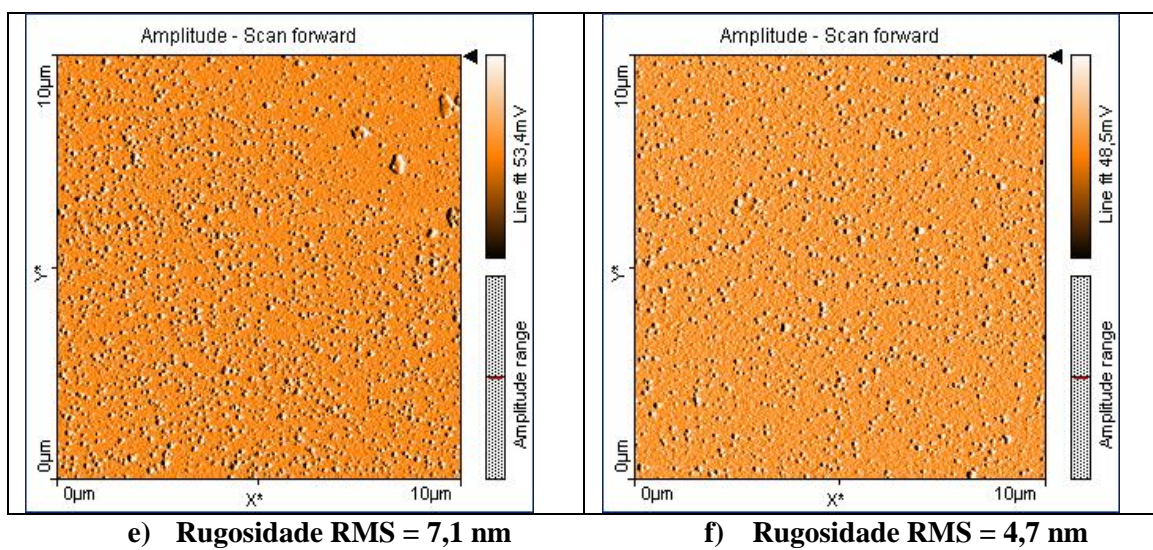
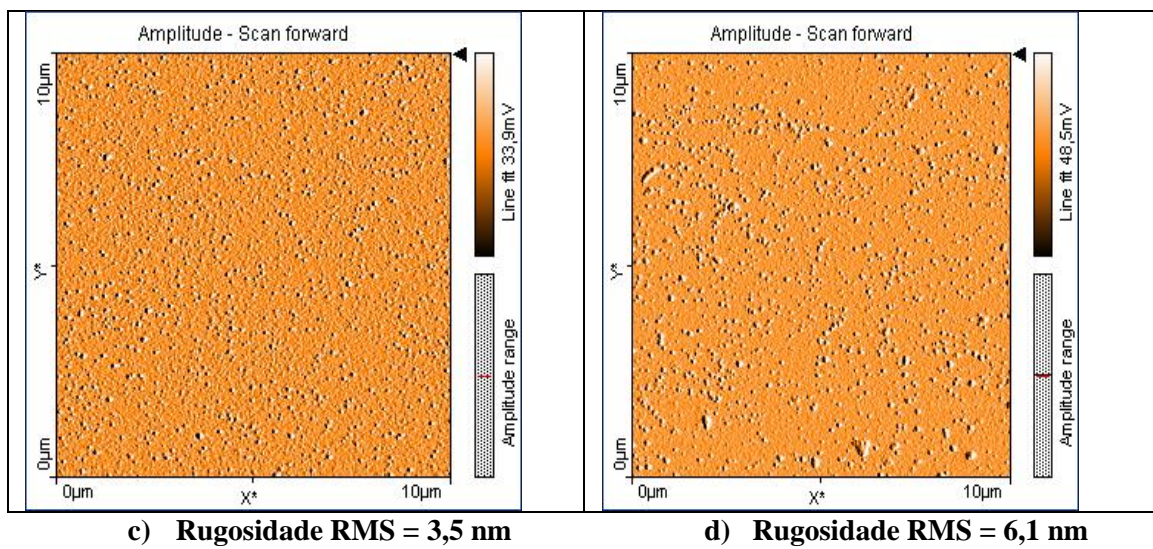
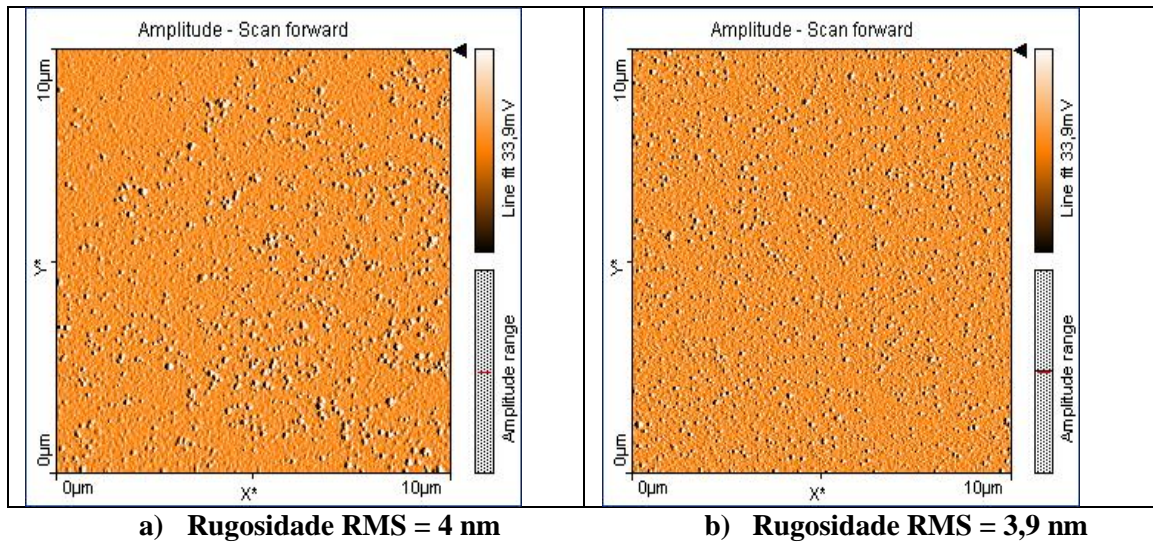


Figura 3.6: Imagens de AFM de um filme de 30 nm de espessura. a) a ddp foi mantida constante durante 1 min., b) 3 min., c) 5 min., d) 7 min., e) 9 min. , e f) 10min.

Os resultados de rugosidade listados na Tabela 3.5 indicam que para tempo de cura menor que 5 minutos há a tendência da rugosidade do filme de Al_2O_3 diminuir confirmando os resultados conhecidos na literatura de que durante a aplicação da tensão constante há o fechamento de poros do filme. A Tabela 3.5 mostra ainda que para tempos maiores que 5 minutos há a tendência da rugosidade aumentar com o tempo de cura (excetuando-se o resultado para 10 minutos). Isso indica que, provavelmente, para tempos longos a solução eletrolítica começa a atacar o filme de Al_2O_3 .

Tabela 3.5 – Rugosidade RMS em função do tempo de cura

Tempo de cura (minutos)	Rugosidade RMS (nm)
1	4,0
3	3,9
5	3,5
7	6,0
9	7,0
10	4,7

3.4.2. Imagens de AFM de filmes de 10 e 60 nm (durante o crescimento)

Foram feitas imagens de amplitude de AFM de filmes de Al_2O_3 de espessuras de 10 e 60 nm com objetivo de examinar a superfície de filmes durante o tempo de crescimento, isto é, a medida que a corrente elétrica constante é aplicada. A rugosidade para o filme no início do crescimento (quando ainda o filme tem apenas 10 nm de espessura) é de 10,7 nm enquanto que o filme que chegou a espessura de 60 nm tem a rugosidade de 5,2 nm. Portanto, o resultado obtido mostra que no início do processo de crescimento o filme é mais irregular quando comparado com o filme que atingiu uma espessura maior. Entretanto, para se confirmar esses resultados medidas sistemáticas de imagens de AFM terão de ser realizadas.

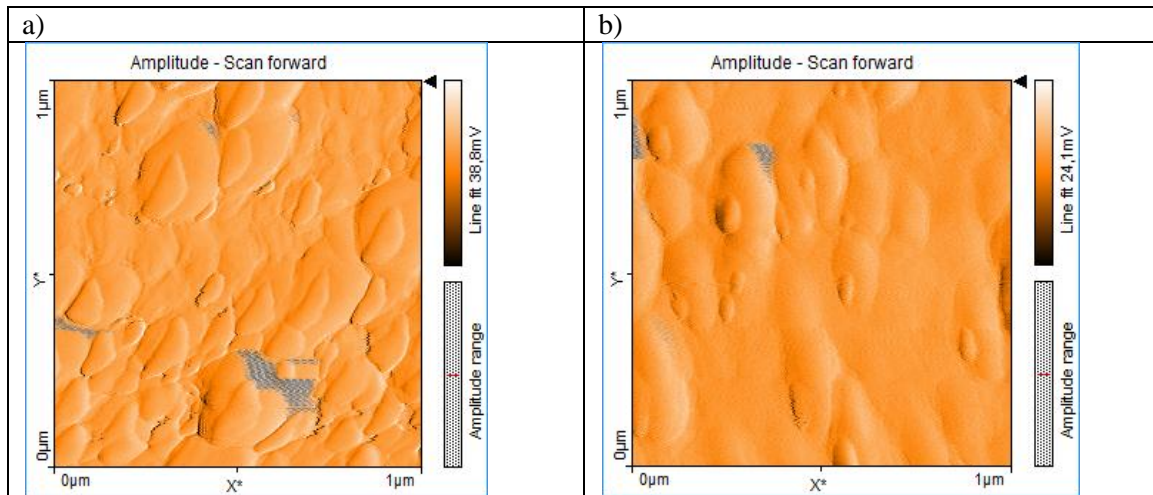


Figura 3.7: a) Imagem de 10 nm RMS=10,7 nm, b) Imagem de 60 nm RMS=5,2 nm

3.5. Dificuldades de fabricação dos filmes de Al_2O_3 .

Na literatura, a fabricação de filmes de óxido de alumínio por anodização é quase sempre descrita como sendo um procedimento simples de ser realizado. No entanto, encontramos algumas dificuldades para se obter filmes de boa qualidade. Os problemas principais que foram encontrados estão relacionados com:

- a) limpeza do substrato;
- b) qualidade da camada de metalização do filme de alumínio;
- c) qualidade da água utilizada na solução;
- d) qualidade dos produtos químicos utilizados;
- e) “degradação” da solução;
- f) valor da corrente de anodização.

A limpeza do substrato e a qualidade da camada de metalização do alumínio estão diretamente relacionadas. Primeiramente deve-se cuidar para que a camada metalizada de alumínio não seja irregular e que seja suficientemente espessa para que se possa crescer o filme de Al_2O_3 com a espessura desejada. Se a aderência da camada

metalizada ao substrato não for adequada, o alumínio se descola durante o processo de anodização. Pequenas falhas ou defeitos na metalização podem se propagar para o filme fino de Al_2O_3 . Para evitar os problemas mencionados foi desenvolvido o processo de limpeza do substrato que foi apresentado no capítulo 2.

Foram feitos vários testes e constatou-se que a qualidade dos produtos químicos é determinante para se obter um bom filme fino de Al_2O_3 . Por esta razão se usou água Milli-Q e produtos químicos com classificação de alta pureza (PA). A solução usada no processo de anodização foi preparada no dia em que foi usada; em caso contrário, se acentua muito o efeito de oxidação irregular na borda do filme de alumínio, o que acaba provocando a corrosão de todo o filme de alumínio. Verificou-se que esse efeito provoca interrupção do circuito elétrico e, conseqüentemente, do processo de eletrodeposição do filme.

O valor da corrente elétrica parece ser crítico e, após muitas tentativas, concluímos que se utilizarmos uma densidade de corrente de $0,48 \text{ mA/cm}^2$ se produz um filme de fino de Al_2O_3 de melhor qualidade.

3.6. Conclusão

Neste capítulo foi apresentado o processo de obtenção de filmes de Al_2O_3 utilizando a técnica de anodização do alumínio. Mostrou-se que podem ser produzidos filmes com espessuras variando de 10 até 60 nm e que o controle da espessura pode ser feito com bastante precisão através do valor da ddp final V_f usada na célula eletrolítica. Após vários testes de crescimento de filmes de Al_2O_3 , concluímos que a densidade de corrente de anodização de $0,48 \text{ mA/cm}^2$ e o tempo de cura de 2 minutos são valores

adequados para se obter filmes de boa qualidade. A escolha do tempo de cura de 2 minutos é consistente com os resultados de imagens de AFM que mostraram que os filmes de Al_2O_3 submetidos a um maior tempo de cura são mais rugosos. Isto provavelmente ocorre pelo fato da solução eletrolítica começar a dissolver o filme de Al_2O_3 , o que leva ao aumento da rugosidade.

As medidas da espessura dos filmes por elipsometria confirmaram que se pode usar a equação 3.1 e a taxa de crescimento de 1,2 nm/V para se obter a espessura dos filmes de Al_2O_3 . Um estudo mais detalhado por elipsometria tem de ser feito para confirmar os resultados obtidos.

Como conclusão final, a técnica de anodização permite a produção de filmes finos de Al_2O_3 de boa qualidade sendo a rugosidade dos filmes adequada para aplicação em dispositivos de eletrônica orgânica. Para se dominar totalmente o processo de produção, estudos mais detalhados das imagens de AFM devem ser feitos pois acreditamos que elas permitirão, através da medida da rugosidade, avaliar mais detalhadamente, por exemplo, o efeito da corrente constante no processo de crescimento e o efeito do tempo de cura.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos a caracterização dielétrica e elétrica dos filmes finos de Al_2O_3 fabricados pelo método de anodização. Na Seção 4.1 apresenta-se o efeito de se colocar o filme em vácuo e o tratamento térmico realizado a 120°C . Na seção 4.2 mostram-se as propriedades dielétricas obtidas através das medidas de capacitância e perda dielétrica e na seção 4.3 as propriedades elétricas de condução obtidas através das curvas características $I \times V$. Na seção 4.4 apresentamos a conclusão dos resultados obtidos com os filmes de Al_2O_3 .

4.1. Efeito do tratamento térmico e vácuo dos filmes

Como foi descrito na parte experimental o filme de Al_2O_3 é crescido em uma solução aquosa sendo, portanto, intuitivo que o filme, após ser preparado, deva passar por um processo de tratamento para eliminar resíduos da solução aquosa e o solvente da tinta de prata. Para se fazer a ligação do eletrodo superior do filme com os aparelhos de medição usa-se tinta de prata, cujo solvente pode alterar as características elétricas dos filmes finos de Al_2O_3 . Pelas razões acima expostas, as medidas elétricas foram feitas em filmes mantidos no vácuo por diferentes períodos e tratados termicamente em vácuo.

A primeira medida de impedância para se determinar as características dielétricas das amostras de Al_2O_3 foi feita 15 minutos após mantê-las no vácuo. Após a primeira medida ter sido realizada, à temperatura ambiente, deixa-se o filme em vácuo durante de 1 hora e uma nova medida da impedância foi repetida.

Após o permanecer em vácuo durante 1 hora, a amostra foi aquecida até 120°C, com a finalidade de retirar quaisquer outros contaminantes dos filmes. Esse tratamento térmico foi feito durante aproximadamente o tempo de 1 hora, após o qual esperou o filme resfriar lentamente até atingir a temperatura ambiente e outra medida de impedância foi realizada. Logo em seguida, injetou-se ar no criostato e mais uma medida foi feita após o filme ter sido deixado no ar durante 30 minutos.

As curvas de capacitância e da tangente do ângulo de perda ($\tan\delta$) para um filme Al_2O_3 com 20 nm de espessura são mostradas na Figura 4.1, para as condições de tratamento detalhadas acima.

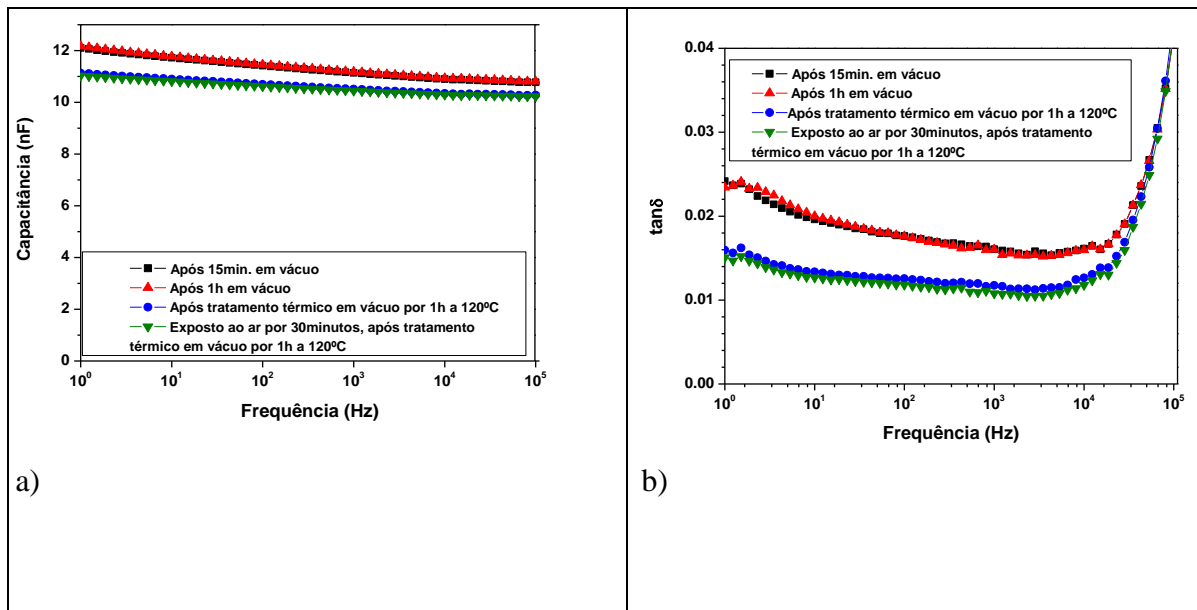


Figura 4.1: Curvas de: a)capacitância, b) $\tan\delta$ versus frequência obtidas de filme de Al_2O_3 com 20 nm de espessura em diferentes condições de tratamento.

Na Figura 4.1a mostra-se que capacitância do filme é praticamente independente da frequência. Além disso, o valor da capacitância diminui ligeiramente com a permanência do filme no vácuo e o tratamento térmico indica que se produz pequenas mudanças. Também não há mudanças da capacitância após contato com o ar.

Os resultados indicam que tempo de vácuo é suficiente para retirar contaminantes do filme, resultando em uma pequena redução da capacitância do filme de Al_2O_3 .

As correspondentes curvas de perda dielétrica ($\tan\delta$) do filme de Al_2O_3 são mostradas na Figura 4.1b, onde se pode observar que a perda dielétrica dos filmes diminui ligeiramente com o tratamento, de forma análoga ao observado para a capacitância.

Como conclusão pode-se afirmar que a permanência dos filmes em vácuo durante uma hora, à temperatura ambiente, é suficiente para remover o solvente da tinta de prata e outros contaminantes do filme de Al_2O_3 .

Nas medidas que serão apresentadas nos próximos itens se optou para também fazer o tratamento térmico dos filmes, apesar dos resultados não indicarem a sua necessidade. Este tipo de procedimento é padrão na maioria esmagadora dos trabalhos relatados na literatura que usam tinta de prata para estabelecer a ligação do contato elétrico.

4.2. Medidas dielétricas de filmes finos Al_2O_3

Nesta seção apresentam-se os resultados de capacitância e perda dielétrica variando-se a espessura dos filmes e a temperatura na qual as medidas são realizadas.

4.2.1. Em função da espessura

Os filmes com diferentes espessuras, variando entre 10 e 60 nm, foram submetidos ao tratamento térmico apresentado no item anterior, isto é, os filmes de Al_2O_3 a serem estudados foram tratados termicamente durante uma hora, a 120°C , em vácuo, e resfriados a temperatura ambiente.

Os resultados mostrados na Figura 4.2 se referem às curvas de capacitância e da perda dielétrica em função da frequência para as diferentes espessuras do filme de Al_2O_3 .

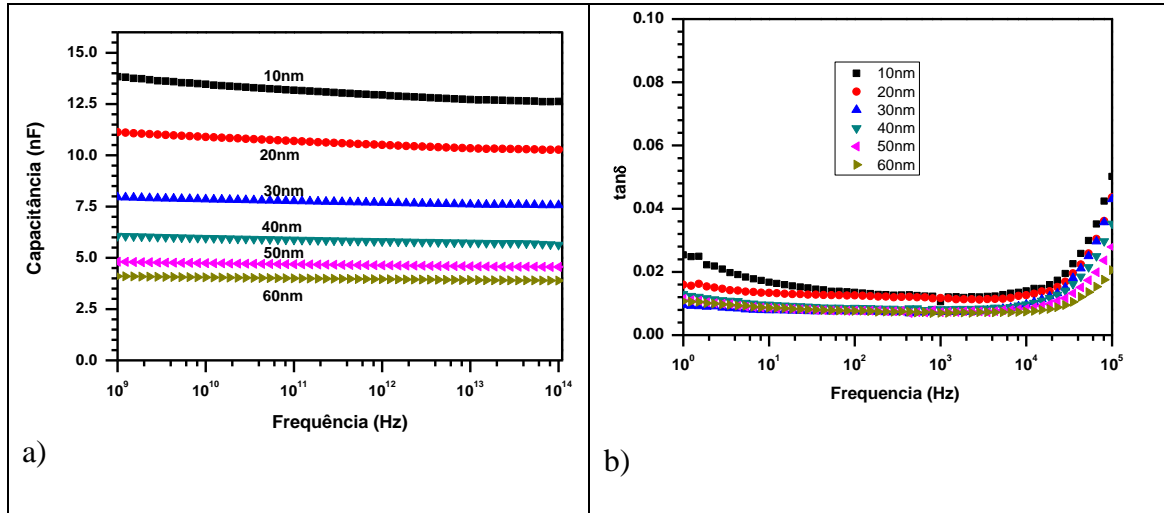


Figura 4.2: Curvas de: a) capacitância, b) $\tan\delta$ versus frequência, para diferentes espessuras.

Na Figura 4.2a mostra-se, como já discutimos, que a capacitância dos filmes de Al_2O_3 é praticamente independente da frequência e, como esperado, diminui com o aumento da espessura do filme. Saliente-se também que, como discutido na seção 3.1, os valores medidos para a capacitância são compatíveis com as espessuras nominais determinadas pela relação (3.1), usando 1,2 nm/V para a taxa de crescimento de filmes de Al_2O_3 pelo método de anodização. Os cálculos mostraram que a constante dielétrica dos filmes de Al_2O_3 é igual a 9,0, que é o valor esperado.

Na Figura 4.2b mostra-se que, em geral, a $\tan\delta$ dos filmes de Al_2O_3 é ligeiramente maior para filmes mais finos. Na região de baixa frequência, < 10 Hz há o aumento da perda, o que também ocorre mais fortemente na região de alta frequência. Os resultados obtidos para os filmes mais espessos mostram que a perda é independente da frequência, exceto para alta frequência, e o seu valor é menor que 0,01. O aumento da perda observado na região de alta frequência é, em geral, atribuído a uma resistência

de contato, que é provavelmente a resistência elétrica da camada de alumínio sob o filme de Al_2O_3 .

O valor da perda dielétrica menor que 0,01 para os filmes de Al_2O_3 , com espessura maior que 20 nm, indicam que a propriedade de isolamento elétrica de filmes de Al_2O_3 pode ser considerada de muito boa qualidade. Somada ao fato de que a perda é praticamente independente da frequência conclui-se que o filme de Al_2O_3 possui propriedades adequadas para o seu uso em dispositivos de eletrônica.

4.2.2. Em função da temperatura

Nesta seção apresentam-se os resultados de medidas de capacitância e $\tan\delta$ em função da frequência de uma amostra de Al_2O_3 de espessura de 50nm em função da temperatura, variando-a de 10 em 10 graus, começando da temperatura ambiente até se atingir a temperatura de 120°C. Antes de iniciar a medida e após a temperatura ter atingido o valor desejado espera-se o tempo de 30 minutos para garantir a estabilização da temperatura. Escolheu-se o filme de 50 nm de espessura para se realizar essa medida, pois, como mostrado na seção anterior, os filmes mais espessos são os que possuem menores perdas.

Na Figura 4.3 são apresentadas curvas de capacitância e $\tan\delta$ em função da frequência para as diferentes temperaturas. A Figura 4.3a mostra que o valor da capacitância aumenta com a temperatura e a variação é mais acentuada na região de baixas frequências. As curvas de $\tan\delta$ da Figura 4.3b mostram que na região de baixa frequência a perda aumenta com a temperatura, na região acima de 100 Hz ela é pouco dependente da temperatura e acima de 10 kHz ela também aumenta com a frequência (efeito de contato).

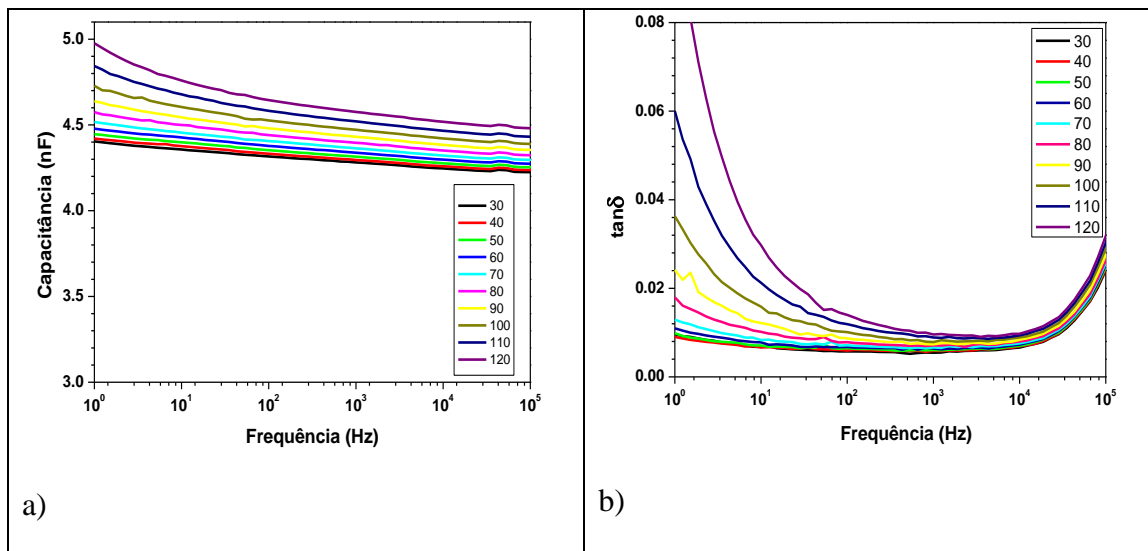


Figura 4.3: Curvas de: a) capacitância, b) $\tan\delta$ versus frequência, para diferentes temperaturas. Espessura de 50 nm.

Para se analisar em mais detalhes os resultados, mostra-se na Figura 4.4, a variação da capacitância e da $\tan\delta$ em função da temperatura, para as frequências de 10 Hz e 10 kHz, para o filme de Al₂O₃ de espessura de 50nm. Vê-se que a capacitância tem um aumento praticamente linear na região próxima à temperatura ambiente e aumenta mais fortemente em temperaturas mais elevadas. A perda dielétrica é praticamente constante na região da temperatura ambiente e aumenta para as temperaturas mais elevadas, sendo ela praticamente independente da temperatura para a frequência de 10 kHz.

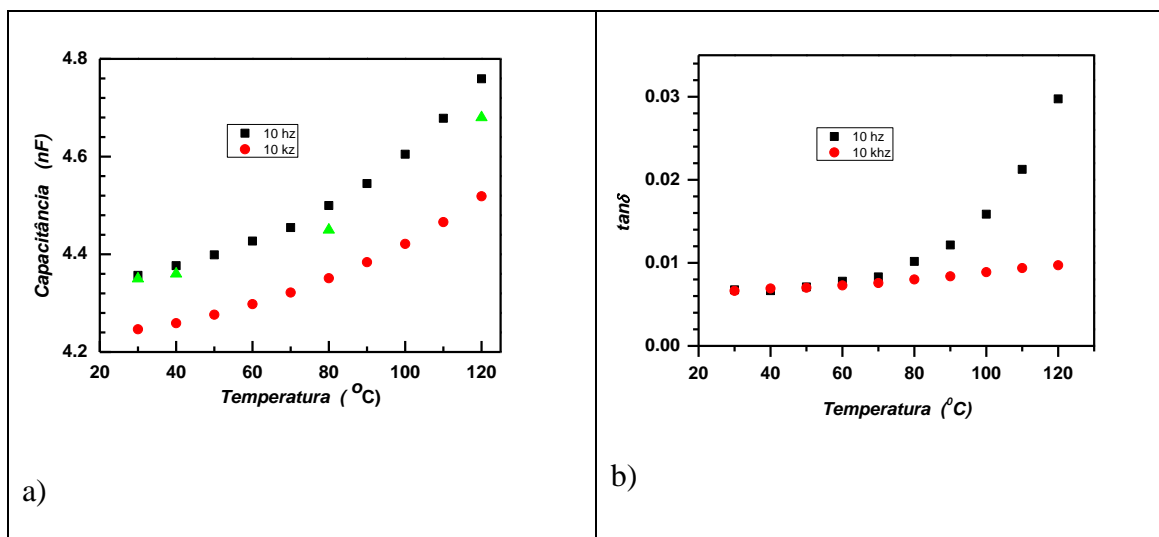


Figura 4.4: Curvas de: a) capacitância, b) $\tan\delta$ versus a temperatura para as frequências de 10 Hz e 10 kHz para medidas obtidas aumentando-se a temperatura. Exceto os pontos em verde representam os resultados quando a temperatura foi diminuída. Espessura do filme é 50 nm.

Na Figura 4.4a mostra-se que a capacitância aumenta com a temperatura. Esse tipo de comportamento é explicado através do aumento da constante dielétrica do filme de Al_2O_3 com a temperatura. Se fosse devido à variação da espessura com a temperatura, a capacitância diminuiria com o aumento da temperatura, o que não ocorre. Assim, o crescimento da capacitância só pode ser explicado pelo aumento da constante dielétrica com a temperatura.

Para se ter a certeza que os resultados mostrados na Figuras 4.3 e 4.4 são corretos foram feitas medidas nas temperaturas de 80, 40 e 30°C, mas se iniciando pela temperatura de 80°C, ao contrário do que foi feito para se obter o resultado da Figura 4.3a. Poderia acontecer que o filme de Al_2O_3 ao ser aquecido a partir da temperatura ambiente o filme sofresse um processo de alteração das suas propriedades que provocaria a diminuição da capacitância. Mostra-se na Figura 4.3a que a capacitância (pontos verdes do gráfico) também diminui quando se retorna à temperatura ambiente. Portanto, confirmam-se os resultados para os filmes de Al_2O_3 de que a capacitância aumenta com a temperatura Além disso, os resultados para a perda dielétrica nessas

medidas (não mostradas aqui) têm o mesmo comportamento dos resultados da Figura 4.3b.

4.2.3. Discussão

Nesta seção mostra-se que filmes finos de Al_2O_3 , com espessuras maiores que 30 nm possuem propriedades dielétricas muito boas para serem usados como filmes isolantes em dispositivos eletrônicos. Também se mostrou que a capacitância dos filmes é praticamente independente da frequência e a perda dielétrica é da ordem de 6×10^{-3} , valor considerado excelente para um isolante.

O aumento da perda dielétrica em baixas frequências e o seu aumento com a temperatura tem de ser analisado mais detalhadamente para se compreender a sua origem, fato esse que ficará como sugestão para trabalhos futuros.

4.3. Medidas de corrente elétrica versus tensão

Nesta seção apresentam-se os resultados da caracterização da condução elétrica nos filmes finos de Al_2O_3 . Essa caracterização foi realizada através de medidas das características da corrente elétrica versus a tensão elétrica, curvas $I \times V$. Para simplicidade de notação usaremos a abreviação ddp para a tensão elétrica aplicada.

4.3.1. Curvas da corrente elétrica versus tempo

Antes de apresentar as curvas de $I \times V$ para se obter a corrente de condução nos filmes de Al_2O_3 é necessário mostrar como a corrente elétrica total depende do tempo quando se aplica uma ddp constante. Deve ser lembrado que a corrente de condução é obtida quando a corrente total medida é estacionária no tempo (veja equação 2.9). Em outras palavras, para se realizar corretamente a determinação da corrente de

condução tem-se que eliminar todas as correntes transitórias que são devidas a efeitos capacitivos e de relaxação dielétrica do material.

Na Figura 4.5 mostra-se um exemplo da corrente medida em função do tempo para um filme de Al_2O_3 de 40 nm de espessura e resultante da aplicação da ddp de -1 V e quando ela é colocada em curto circuito no instante de 600 segundos. Conforme é mostrado na figura, ao se aplicar a ddp é necessário esperar em torno de 5 minutos para que a corrente atinja um valor quase estacionário, isto é, supostamente os efeitos transitórios da corrente já desapareceram.

Esse valor de tempo concorda com o fato de que a capacitância da amostra é da ordem de 6 nF (veja Figura 4.2a) e, como mostra-se a seguir, a sua resistência elétrica é da ordem de $10^{11}\Omega$, que corresponde a uma constante de tempo capacitiva da ordem de 600 segundos. Entretanto, a corrente em função do tempo não depende exponencialmente do tempo, como seria esperado para a carga e descarga de um capacitor, ou seja, a corrente não é do tipo puramente capacitivo. Encontrou-se que dependência é do tipo $I(t) = kt^{-0,5}$. Assim, os resultados dessas medidas não podem ser compreendidos usando-se a apenas o efeito capacitivo.

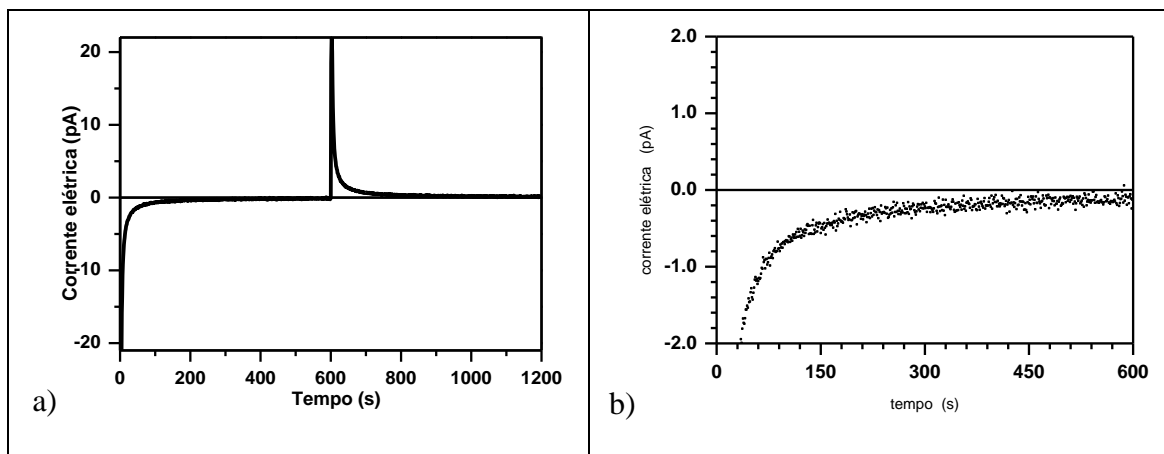


Figura 4.5: a) Curva de corrente elétrica versus tempo aplicando uma tensão negativa de 1 V e quando o filme é colocado em curto circuito. b) ampliação da parte negativa.

A Figura 4.5 mostra também que, após se colocar o filme de Al_2O_3 em curto circuito, a corrente elétrica atinge praticamente o valor nulo. Isto é de se esperar, pois a corrente em curto circuito deve, em princípio, ser uma imagem da corrente obtida durante a aplicação da ddp, descontada a contribuição da condução durante a aplicação da tensão.

4.3.2. Curvas de $I \times V$

As medidas que serão mostradas a seguir foram realizadas esperando-se o tempo de 3 minutos para cada valor de tensão aplicada. Apesar de ser necessário um tempo maior para obter a corrente estacionária, como mostrado no item anterior, optou-se por esse valor de tempo (para cada ponto experimental) para não tornar o trabalho experimental extremamente demorado.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente após os filmes terem sido tratados em vácuo, durante uma hora a temperatura de 120°C .

Na Figura 4.6 mostra-se as curvas $I \times V$ obtidas para um filme de Al_2O_3 de espessura de 20 nm. Um ciclo de medida da corrente versus ddp corresponde a iniciar a medida a partir da ddp nula, indo-se até a ddp de 1 V, depois para a ddp de -1V e finalmente retornar para a ddp nula.

A Figura 4.6 mostra que existe um efeito de histerese na corrente e também mostra claramente a existência de uma corrente de “offset”, isto é, a corrente elétrica não é nula para a tensão nula. É interessante notar que no limite das ddps utilizadas nessas medidas elétricas, o processo de condução parece ser ôhmico apesar de que a inclinação da curva $I \times V$ para a ddps positivas ser ligeiramente diferente da inclinação para as ddps negativas.

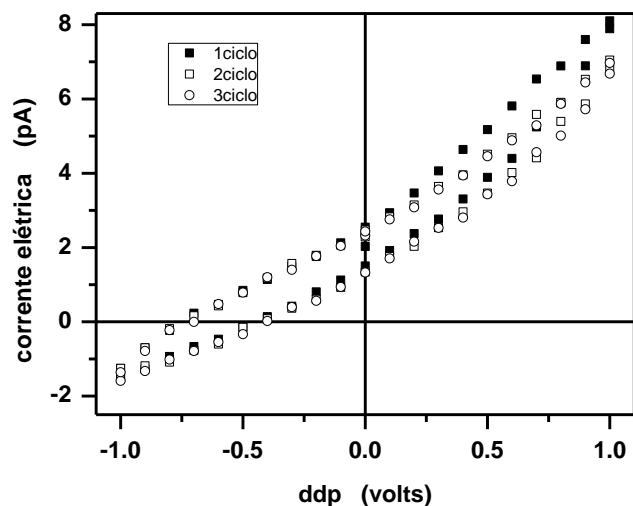


Figura 4.6: Curvas características da corrente versus tensão elétrica para um filme de Al_2O_3 de 20 nm de espessura.

Se assumirmos que a condução é ôhmica, pode-se estimar o valor da resistência elétrica do filme de Al_2O_3 de 20 nm. Usando os resultados da Figura 4.6 onde a corrente elétrica para a ddp de 1 volt é ~ 5 pA (subtraímos 2 pA do offset) tem-se que a resistência do filme é da ordem de $2 \times 10^{11} \Omega$, o que corresponde à resistividade elétrica para o Al_2O_3 da ordem de $3 \times 10^{13} \Omega \text{m}$, o que concorda com a valores descritos na literatura⁴². Esse valor de resistividade confirma os resultados obtidos nas medidas de perda dielétrica e garante que os filmes de Al_2O_3 são bons isolantes, podendo ser empregados em dispositivos eletrônicos.

Na Figura 4.7.a são mostradas as curvas características da corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado nos filmes de Al_2O_3 . As ddps máximas aplicadas em cada filme foram diferentes para se atingir o mesmo campo elétrico em todos os filmes. Nessas medidas foi realizado um ciclo completo de tensão, isto é, variou-se a ddp do valor nulo até o valor máximo, depois até o valor mínimo e finalmente volta-se a ddp nula. Saliente-se que a curva para a espessura de 20 nm é a mesma curva da Figura 4.4, mas se subtraiu a corrente elétrica de “offset” de 2pA. Apesar das curvas apresentarem uma histerese, nota-se que as correntes elétricas para um determinado

valor de campo elétrico são da mesma ordem para os diferentes valores de espessura. Isso pode ser melhor visualizado na Figura 4.7b, onde se mostra apenas a corrente elétrica medida quando se varia a ddp do valor nulo até o seu valor máximo e positivo.

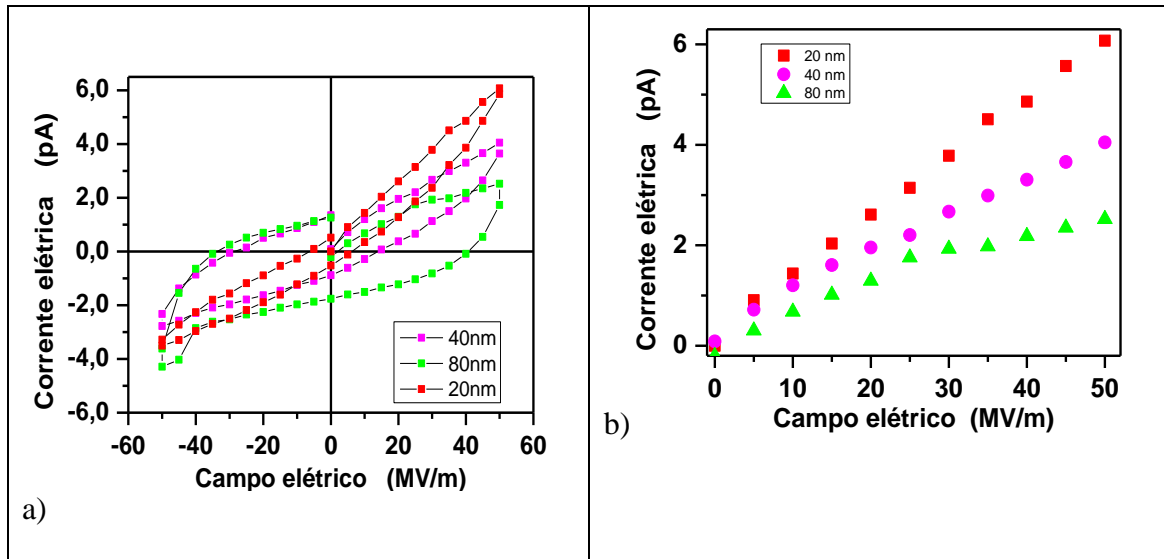


Figura 4.7: a) Curvas da corrente elétrica versus o campo elétrico para filmes de Al₂O₃ com diferentes espessuras, b) curvas mostrando apenas o ciclo da tensão nula até o valor máximo de tensão.

Outro resultado interessante é que a dependência da corrente elétrica com o campo elétrico é praticamente linear até um campo elétrico da ordem de 30 MV/m. Isso indica que o processo de condução no Al₂O₃ é ôhmico. Como o valor da corrente elétrica, para um valor do campo elétrico, diminui ligeiramente com a espessura do filme de Al₂O₃, tem-se a indicação que os filmes mais espessos são mais resistivos quando comparados com os mais finos. Esse resultado concorda com o fato da perda dielétrica ser menor (veja seção 3.2.1) para os filmes mais grossos.

4.3.3. Discussão dos resultados

Os resultados aqui apresentados para a caracterização dielétrica e elétrica dos filmes de Al₂O₃ ainda são preliminares e fica como sugestão de trabalhos futuros se estender as medidas para condições experimentais mais abrangentes, tais como, campos

elétricos mais elevados, em função da temperatura, etc. Entretanto, os resultados preliminares já obtidos são considerados interessantes pois mostram resultados similares ao obtidos nas medidas de perda dielétrica.

4.4. Conclusão Final

As medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência mostraram que a capacitância independe da frequência enquanto que a perda dielétrica é da ordem de 6×10^{-3} e independente da espessura do filme de Al_2O_3 , para as espessuras variando de 10 a 60 nm. Perda dielétrica dessa ordem indica que os filmes de Al_2O_3 são muito bons isolantes elétricos e certamente podem ser usados com sucesso em dispositivos eletrônicos.

As medidas das características da corrente elétrica versus tensão elétrica, $I \times V$, mostraram que para campos elétricos até 30 MV/m o processo de condução é ôhmico e a resistividade elétrica encontrada é da ordem $10^{13} \Omega\text{m}$, confirmando de forma independente a boa qualidade elétrica dos filmes de Al_2O_3 .

Os resultados das medidas $I \times V$ estão longe de ser compreendidas pois não se conhece a origem das correntes elétricas de “offset” que, por exemplo, podem ser devidas a um efeito interno dos filmes como acumulação de cargas no volume do filme de Al_2O_3 ou na interface com o metal.

5. APLICAÇÕES DO FILME FINO DE Al_2O_3

Neste capítulo serão apresentados os resultados preliminares do uso de filmes finos de Al_2O_3 no dispositivo MIS que é a base para o estudo de outros dispositivos para eletrônica orgânica. O interesse no uso de filmes de Al_2O_3 , se deve ao fato de que eles mostraram ter propriedades dielétricas de alta qualidade e, além disso, podem ser preparados com baixo custo e podem também ser usados para dispositivos de eletrônica flexível e, em princípio, em dispositivos transparentes. Apesar de neste trabalho os filmes terem sido crescidos sobre substratos de vidro, a técnica de anodização pode ser facilmente estendida para crescer o Al_2O_3 sobre substratos de filmes poliméricos metalizados com alumínio.

Os filmes finos de Al_2O_3 foram utilizados para fabricar capacitores MIS com filme semicondutor de poli(3-hexiltiofeno) régio-regular depositado usando a técnica de Langmuir-Schaefer, como apresentado na seção 2.3.1. Na seção 5.1 será mostrado que os dispositivos para filmes de Al_2O_3 têm propriedades dielétricas adequadas pois as curvas de capacitância e perda em função da frequência e ddp de polarização são as típicas de um dispositivo MIS. Além disso, será mostrado que curvas $I \times V$ do capacitor MIS tem as características esperadas, confirmando o funcionamento adequado do dispositivo. Na seção 5.2 será mostrado o exemplo de formação de memórias resistivas no dispositivo MIS (metal - isolante e semicondutor).

Lembramos que no texto a seguir, para as medidas de capacitância, o valor da capacitância imaginária do dispositivo será denominado de perda dielétrica dos dispositivos MIS, terminologia que é comum nos livros textos de semicondutores.

5.1. Capacitores MIS

Na Figura 5.1 são mostradas as curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência, que foram obtidas a partir do dispositivo MIS, fabricado com um filme de Al_2O_3 de 60 nm (crescido por anodização) sobre o qual foram depositadas 10 camadas de P3HT pela técnica de Langmuir-Schaefer. Lembramos ainda que se utilizou o ouro como eletrodo superior do dispositivo MIS, o qual foi evaporado em alto vácuo. As medidas elétricas foram realizadas em vácuo, a temperatura ambiente, após o tratamento térmico do dispositivo por uma hora a temperatura de 120 °C.

5.1.1. Curvas de capacitância versus frequência e ddp de polarização

Na Figura 5.1, mostram-se as curvas de capacitância real e imaginária (perda), em função da frequência para diferentes valores de ddp de polarização da porta do MIS de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P3HT}$, variando de -3 V (regime de acumulação) até +3 V (depleção). Nas curvas de C_{xf} , mostradas na Figura 5.1a, a capacitância em baixa frequência é igual à capacitância do filme isolante de Al_2O_3 e decresce com a frequência atingindo o valor igual a soma em série da capacitância do semiconductor com o isolante. Na Figura 5.1b mostra-se que a perda passa por um valor máximo, em torno da frequência de 15 kHz, que corresponde ao pico de relaxação de Maxwell-Wagner, cujo valor da frequência no máximo é dado pela equação (1.4).

Na Figura 5.1 também pode ser visto um pequeno crescimento da capacitância e da perda dielétrica para baixas frequências, o qual é frequentemente atribuído à corrente lateral que ocorre no semiconductor e na região próxima do eletrodo superior do capacitor MIS.

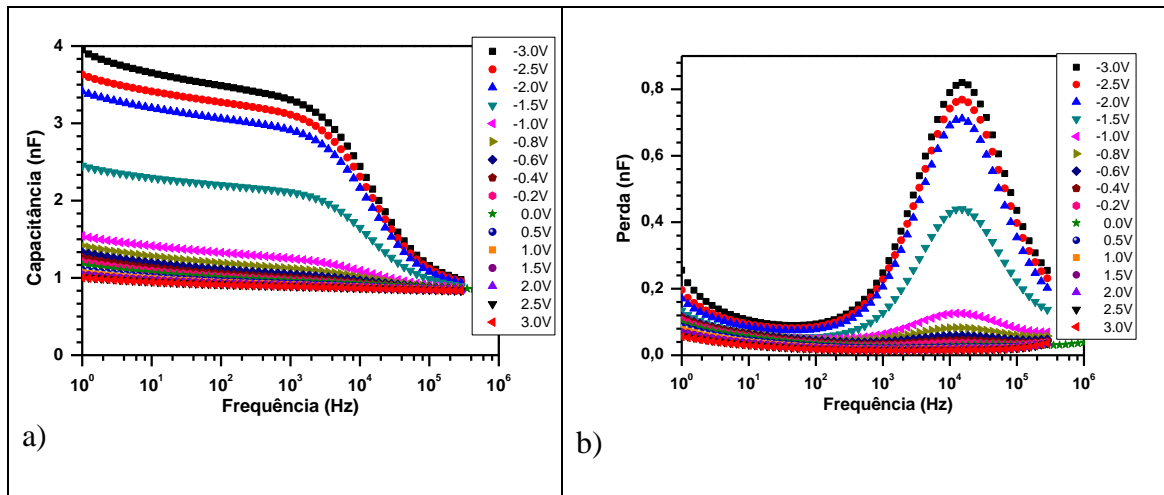


Figura 5.1: Curvas em função da frequência para diferentes ddps. a) Curva da capacitância e b) curva de perda. Capacitor MIS de Al_2O_3 de 60 nm e 10 camadas de filme de Langmuir-Schaefer.

Na Figura 5.2 são mostradas as curvas de capacitância e perda dielétrica em função da ddp de polarização da porta do MIS de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P3HT}$, para diferentes valores de frequência da ddp AC aplicada na medida da capacitância. Em baixa frequência (10 Hz), na acumulação (-3 V), tem-se o valor da capacitância do filme de Al_2O_3 o qual concorda com o valor obtido da curva $C \times f$.

Observa-se, como esperado que a capacitância varia do valor da capacitância do isolante na acumulação (tensões negativas) até a soma em série da capacitância do isolante e com a do semiconductor. Outro resultado importante, é que as curvas $C \times V$ estão deslocadas para a esquerda, de aproximadamente 1,5 V. Este fato concorda com os resultados das medidas de $I \times V$ que são mostrados na Figura 5.3, onde se observa um deslocamento do zero quando a ddp da porta varia decrescendo a partir de valores negativos. Este tipo de comportamento tem origem na acumulação de cargas na interface do isolante com o semiconductor. Como o deslocamento foi para a esquerda isto implica no fato de que cargas positivas estão se acumulando na interface.

Das curvas de capacitância e perda em função da frequência e da ddp de polarização da porta foram calculados os parâmetros, os quais foram definidos na seção 1.4.1, para o capacitor MIS produzido com o filmes de Al_2O_3 e P3HT. Na Tabela 5.1

são mostrados os valores (C_I , C_S e f_R) obtidos diretamente das curvas experimentais e os demais que foram calculados, por exemplo, a condutividade σ e mobilidade μ no semiconductor. Não serão apresentados aqui os detalhes dos cálculos para se obter os valores da Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Parâmetros calculados através das medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência e da tensão de polarização mostradas nas Figuras 5.1a e 5.1b.

Parâmetro	Valor	Observações
C_I	3,8 nF	Obtida da curva de CxV.
C_S	1,28 nF	Obtida da curva de CxV.
d_I	62 nm	Espessura do isolante.
d_S	75 nm	Espessura do semiconductor.
f_R	15,4 kHz	Obtido da curva de perda por frequência Fig. 5.1b.
τ_R	6,5 μ s	Calculado da equação 1.5.
R_B	2030 Ω	Calculado pela equação 1.4.
σ	$11,8 \times 10^{-6} (\Omega\text{m})^{-1}$	$R = \frac{\rho d_s}{A}$ e $\sigma = \frac{1}{\rho}$
N_A	$6,0 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$	Densidade de estados superficiais.
μ	$1,2 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{Vs}$	Mobilidade de portadores.

Dos resultados obtidos para o capacitor MIS aqui fabricados, confirma-se que os filmes de Al_2O_3 produzidos nesse trabalho podem ser usados como camada isolante para a fabricação de dispositivos para eletrônica orgânica. As vantagens do Al_2O_3 é a sua alta constante dielétrica e a possibilidade de fazer filmes bastante finos com boa qualidade, isto é, tem-se a possibilidade de fabricar dispositivos que operam em baixa tensão. No entanto, determinou-se que a mobilidade dos portadores no semiconductor P3HT é $1,2 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{Vs}$, que é considerado valor muito baixo. Esperava-se uma mobilidade maior para os portadores do P3HT devido ao fato de ele ter sido depositado por Langmuir-Schaefer que produz um excelente ordenamento no filme. No entanto, neste método, o filme entra em contato direto com a água durante a preparação o que pode oxidar e aumentar a sua condutividade. Como neste caso a condutividade é muito baixa, ao contrário do esperado, o pequeno valor da mobilidade pode ser explicado pelo fato de que esta amostra em particular foi preparada muito tempo antes

de realizar a medida, e possivelmente tenha se degradado. As vantagens do uso do óxido de alumínio associado à deposição de filmes de semiconductor (P3HT) por Langmuir-Schaefer deve ser mais bem estudada. Por exemplo, deve-se estudar o efeito do tratamento térmico, que melhora simultaneamente o ordenamento dos filmes e reduz a dopagem do semiconductor, bem como os efeitos das condições de armazenagem da amostra na mobilidade.

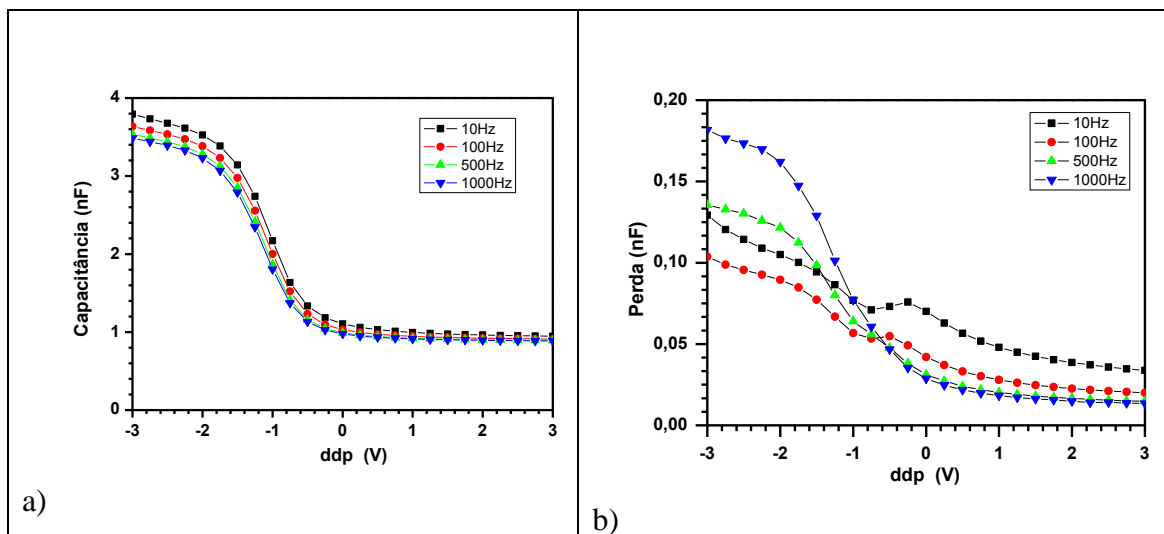


Figura 5.2: Curvas em função da ddp de polarização para diferentes frequências. a) curva da capacitância e b) curva de perda. Capacitor MIS de Al_2O_3 de 60 nm e 10 camadas de filme de Langmuir-Schaefer.

5.1.2. Medidas $I \times V$

Na Figura 5.3 são mostradas curvas da corrente versus voltagem obtida do capacitor MIS usado na seção anterior. Na Figura 5.3a mostra as medidas numa escala linear e na Figura 5.3b numa escala logarítmica. A característica principal da curva é a retificação da corrente elétrica, isto é, no regime de acumulação ($\text{ddp} < 0$) o dispositivo conduz enquanto que no regime de depleção não há condução. Observa-se também que há um deslocamento do zero, para voltagens negativas, fato que pode ser explicado pelo acúmulo de cargas positivas na interface óxido/semiconductor.

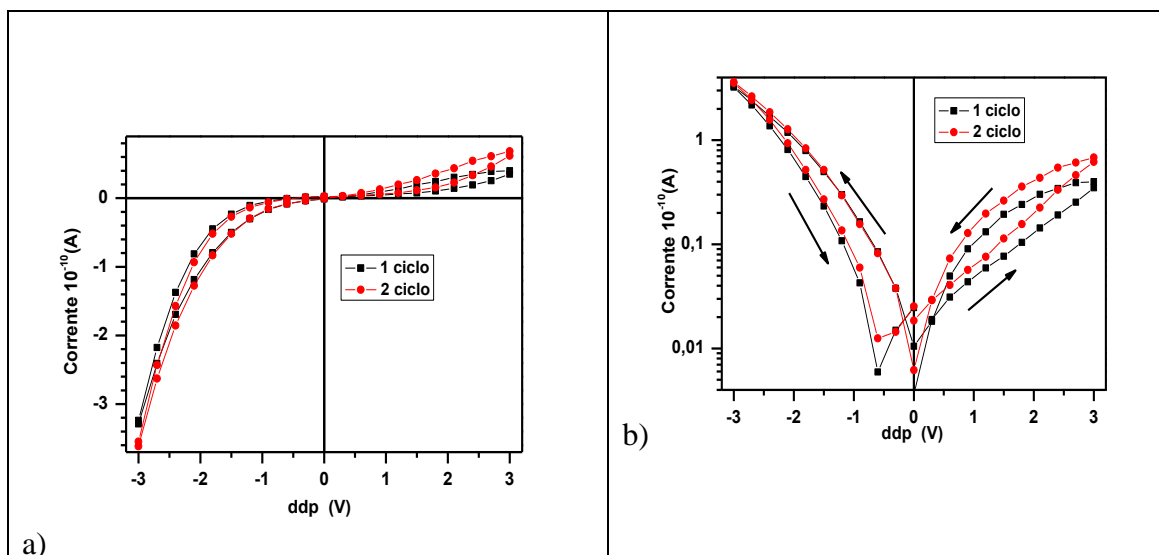


Figura 5.3: Curvas características $I \times V$ do capacitor MIS de Al_2O_3 de 60 nm e 10 camadas de filme de Langmuir-Schaefer. 5.3a) em escala linear para a corrente e 5.3b) em escala logarítmica.

5.2. Chaveamento resistivo do capacitor MIS

Nesse trabalho testamos o capacitor MIS para mostrar que ele apresenta o chaveamento resistivo. O capacitor MIS é composto pelo filme fino de Al_2O_3 sobre o qual foi depositado o P3HT pela técnica de Langmuir-Schaefer.

Na Figura 5.4 mostramos os resultados de corrente elétrica em função da ddp para o capacitor MIS com um filme de Al_2O_3 de 60 nm e dez camadas de P3HT. Esse capacitor é igual ao utilizado para obter os resultados das seções anteriores. Lembramos que nas medidas anteriores a ddp máxima aplicada no capacitor foi ± 3 V e a seguir será mostrado o que ocorre quando se aumenta a ddp aplicada.

Na Figura 5.4 é mostrado que ao se variar a ddp de 0 V para -10 V a corrente elétrica parte de um valor da ordem de pA e ao se atingir a tensão de -4 V a corrente sofre um aumento abrupto de 3 ordens de grandeza atingindo a corrente de μA (diz-se que o dispositivo está no estado ligado) e fica praticamente constante até -10 V. Ao se retornar para 0 V a corrente continua constante até -4 V e depois diminui, sem

retornar ao valor inicial. Ao se continuar a aumentar a tensão a corrente sofre um decréscimo abrupto em torno de + 2 V (diz-se que o dispositivo está desligado) e ao se voltar a ddp para zero ele fica nesse estado. Se continuássemos a diminuir a tensão a corrente a corrente acompanhará à curva inicial até novamente ser ligado em - 4 V. Portanto, se observou que uma memória do tipo RRAM foi obtida a partir da estrutura do capacitor MIS.

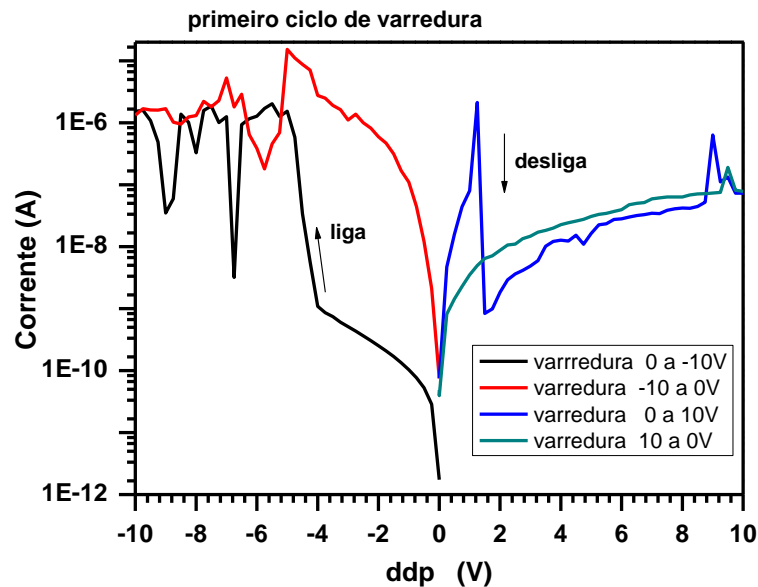


Figura 5.4:Curvas de corrente versus tensão mostrando o efeito de chaveamento resistivo. As setas nos gráficos indicam o sentido da variação da tensão elétrica.

O comportamento da corrente do capacitor MIS mostrado na Figura 5.4 foi observado para alguns dispositivos construídos em uma mesma lâmina. Saliente-se que o chaveamento resistivo não é reproduzível e alguns dispositivos sequer apresentaram o efeito de chaveamento da corrente. Além disso, no estágio atual do trabalho não foi possível testar se a memória pode ser ligada e desligada em ciclos sucessivos. Para isso teríamos que aplicar uma ddp maior que +2 V para desligar e uma ddp menor que -4 V para ligá-la.

5.3. Discussão

Neste capítulo mostra-se os resultados alcançados para o capacitor MIS aqui produzidos constata-se que os filmes finos de Al_2O_3 produzidos neste trabalho podem ser usados como camada isolante para a fabricação de dispositivos para eletrônica orgânica.

As vantagens do filme de Al_2O_3 são a sua alta constante dielétrica e a possibilidade de produzir filmes bastante finos com boa qualidade. Assim, podem-se produzir dispositivos que operem em baixa tensão. De fato, nos resultados aqui apresentados vemos que o capacitor MIS (filme de óxido de 60nm) pode ser operado entre $\pm 3\text{V}$, que são valores relativamente pequenos. Note que, esse valor pode ser ainda menor se tomarmos uma espessura mais fina do filme de Al_2O_3 , sem que haja perda de qualidade.

A mobilidade dos portadores no semicondutor de P3HT foi de $1,22 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ que é considerado muito baixa. Esperava-se uma mobilidade maior para os portadores do P3HT devido ao fato de ele ter sido depositado por Langmuir-Schaefer que produz um excelente ordenamento no filme. Entretanto, estudos detalhados devem ser realizados para otimizar as propriedades dos filmes para se obter dispositivos com alto desempenho. No caso dos dispositivos para o chaveamento resistivo observou-se que são muito instáveis, sendo difícil reproduzir os resultados. Muitas vezes se consegue observar o efeito apenas algumas vezes numa mesma amostra.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho se mostrou a preparação de filmes finos de Al_2O_3 por anodização, com espessuras variando entre 10 e 60 nm. As medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência mostraram que a capacitância independe da frequência enquanto que a perda dielétrica seja da ordem de 6×10^{-3} , sendo ela independente da espessura do filme de Al_2O_3 , para as espessuras variando de 30 a 60 nm. A capacitância sendo independente da frequência e a perda dielétrica da ordem de 10^{-3} indicam que os filmes finos de Al_2O_3 são muito bons isolantes elétricos e certamente podem ser usados em dispositivos eletrônicos. Além disso, as medidas das características da corrente elétrica versus tensão elétrica, $I \times V$, mostraram que para campos elétricos até 30 MV/m o processo de condução através do filme de Al_2O_3 é ôhmico e a resistividade elétrica encontrada é da ordem $10^{13} \Omega \text{m}$, confirmando a alta qualidade elétrica de filmes de Al_2O_3 crescidos por anodização.

Na parte final do trabalho de mestrado os filmes de Al_2O_3 foram usados como camada isolante para a fabricação de capacitores MIS. As vantagens do uso do Al_2O_3 é a sua alta constante dielétrica e a possibilidade de fabricar um filme muito fino e com boa qualidade, isto é, tem-se a possibilidade de fabricar dispositivos que operam em baixa tensão. No capacitor MIS que fabricamos, usando um filme de 60 nm, verificou-se que se variando a ddp de -3 a +3 V ele pode ser levado do regime de acumulação para o regime de depleção. Se reduzirmos ainda mais a espessura do filme de Al_2O_3 a ddp poderá ser ainda menor.

Mostrou-se também que os capacitores MIS ao serem submetidos a ddps elevadas apresentam o fenômeno de chaveamento resistivo que pode ser usado para a fabricação de memórias RRAM.

O trabalho de mestrado, em conclusão, mostra que filmes muito finos de Al_2O_3 podem ser preparados pela técnica de anodização, os quais podem ser usados para a fabricação de dispositivos para a eletrônica orgânica. Os filmes de Al_2O_3 têm como vantagens:

- i)* é de baixo custo,
- ii)* produz filmes de alta qualidade dielétrica,
- iii)* permite se obter filmes sobre grandes áreas,
- iv)* pode ser usada para substratos flexíveis e,
- v)* a técnica de preparação pode ser estendida para uso em eletrônica transparente.

Entretanto, há vários aspectos da caracterização realizada aqui que ainda necessitam de medidas e estudos muito mais detalhados. Se realizadas, permitirá a publicação de artigos pois os assuntos tratados são inéditos na literatura. Para trabalhos futuros citamos:

- i)* determinação da espessura dos filmes de Al_2O_3 usando uma técnica específica para esse fim,
- ii)* testar outras condições de anodização para se obter finos de alta qualidade com espessuras menores que 20 nm,
- iii)* medidas sistemáticas das características $I \times V$,
- iv)* se compreender o deslocamento das curvas $I \times V$,
- v)* fabricar e caracterizar capacitores MIS para operarem em baixas tensões,
- vi)* avançar no estudo do chaveamento resistivo observado nos capacitores MIS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. CHEN,Q.; BORY,B.F.; KIAZADEH,A., ROCHA,P.R.F., GOMES,H.L., VERBAKEL,F.; LEEUW,D.M.; MESKERS,S.C.J., **Opto-electronic characterization of electron traps upon forming polymer oxide memory diodes.** Applied Physics Letters.99, 083305 (2011).
02. PANDE,K.P.; NAIR,V.K.R.; GUTIERREZ,D., **Plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition of aluminum oxide dielectric film for device applications.** J. Appl. Phys.,54,5436 (1983).
03. KIM,K.M.; CHOI,B.J.; KOO,B.W.; CHOI,S.; JEONG,D.S.; HWANG,C.S., **Resistive Switching in Pt/Al₂O₃/TiO₂/Ru Stacked Structures.** Electrochem.Solid-State Lett., 9, G343 (2006).
04. BAO,Z.; LOCKLIN, J., **Organic Field Effect Transistors,** CRC Press (2007).
05. KLAUK,H., **Organic Electronic: Materials, Manufacturing and Applications,** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2006)
06. TONDELIER.D.; LMIMOUNI,K.; VUILLAUME,D.; FERY,C.; HAAS.G., **Metal/organic/metal bistable memory devices.** Appl. Phys.Lett., 85,5763 (2004).
07. ELSHARKAWI, A.R.; KAO,K.C., **J.Phys.Chem.Solids**,38, 95(1977).
08. POTEMBER,R.S.; POEHLER,T.O.; COWAN,D.O., **Electrical switching and memory phenomena in Cu–TCNQ thin films.** Appl. Phys.Lett., 34,405 (1979).
09. CHU,C.W.;OUYANG,J.;TSENG,J.H.;YANGY.,**Organic Donor Acceptor System Exhibiting Electrical Electrical Bistability for Use in Memory Devices.** Adv. Mat. 17, 1440,(2005).
10. SEO,S.; LEE,M.J.; SEO,D.H., JEOUNG,E.J.; SUH,D.S.; JOUNG,Y.S.;YOO,I.K.; HWANG,I.R, KIM,S.H.; BYUN,I.S.; KIM,J.S.; CHOI,J.S.; PARK,B.H., **Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films.** Appl. Phys.Lett. 85,5655 (2004).
11. OH, H.,J.; PARK,G.,S., KIM,J.,G. ,JEONG, Y., CHI,C.,S., **Materials Chemistry and Physics**,(2005).
12. DIGGLE, J.W.,DOWNIE, C.W.,GOULDING,C.W, **Anodic oxide films on aluminium** *Chem.Rev.*, 69,365 (1969).
13. MAJESWSKI, L. A.; SCHROEDER., M. V.; GRELL,M. , **High performance organic transistors on cheap, commercial substrates.** Journal of Physics D: Applied Physics, 37, 3367(2004).

-
14. MAJESWSKI, L. A.; GRELL, M.; OGIER, S., D.; VERES, J., **A novel gate insulator flexible electronics**. *Org. Electron.*, 4, 27 (2003).
 15. SZE, S. M.; KWOK, K. Ng; **Physics of semiconductor devices**; 3; New Jersey; Wiley-Interscience; (2007).
 16. COLINGE, J.P.; COLINGE, C. A.; **Physics of semiconductor devices**; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow; Kluwer Academic Publishers; (2005).
 17. ALMAZA, T., I., **Interfacial Effects in Polymer MIS Devices**, Tese da Universidade de Bangor, (2004).
 18. ALVES, N., **Capacitores MIS baseados no poli (3-hexiltiofeno)**. Tese de livre docência, (2010).
 19. WASER, R., AONO, M., **Nanoionics-based resistive switching memories**, *Nature materials*, 6, (2007).
 20. SIMMONS, J. G.; VERDERBER, R. R., **New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films**. *Proc. R. Soc. London*, 301, 77 (1967).
 21. SCOTT, J. C., BOZANO, L. D., **Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials**, *Adv. Mater.*, 19, 1452 (2007).
 22. TOUR, J. M., T. HE, **The fourth element**. *Nature*, 453, 42 (2008).
 23. SCHROEDER, H., JEONG, D. S., **Resistive switching in a Pt/TiO₂/Pt thin film stack – a candidate for a non-volatile ReRAM**. *Microelectron. Eng.*, 84, 1982 (2007).
 24. VERBAKEL, F.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J.; GOMES, H. L.; COLLE, M.; BUCHEL, M.; LEEUW, D. M., **Opto-electronic characterization of electron traps upon forming polymer oxide memory diodes**. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 192103 (2007).
 25. COLLE, M.; BUCHEL, M.; LEEUW, D. M., **Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories**. *Organic Electronics*, 7, 305 (2006).
 26. KALB, W.; LANG, P.; MOTTAGHI, M.; AUBIN, H.; HOROWITZ, G.; MUTTIG, M., *Synthetic Metals*, 146, 279 (2004).
 27. FRIEND, R. H.; BURROGHES, J.; SHIMODA, T., *Physics World*, June, 35 (1999).
 28. MAJEWSKI, L. A. **Alternative gate insulators for organic field effect transistor**, Doctor thesis, UNIVERSIDADE SHEFFIELD, Sheffield (April 2005).
 29. YAMAMOTO, T.; SANECHIKA, K.; YAMAMOTO, A., **Journal of Polymer Science: Polymer Letters**, 18, 9 (1980).

-
30. LIN, J. W. P.; DUDEK, L. P., **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**, 18, 2869 (1980).
 31. BOCKRIS, J.O.M., **Modern Aspecto of Electrochemeristry**, 2, 262(1958)
 32. MATHWORKS INC. STUDENT EDITION Inc. Student Edition of MATLAB *Version 5 for Windows*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, (1997).
 33. DANG, X.D., PLIETH, W., RICHTER, S., PLOTNER, M., FISCHER, W.J., **Phys. Stat.Sol.**, 205, No.3, 626-632 (2008).
 34. SHIMIZU, F. M., **Fabricação e caracterização de filmes finos e ultrafinos de coroas de éter com azobenzene incorporado e estudo da birrefringência fotoinduzida**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente (2008).
 35. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.; **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, *Wiley Interscience* (2005).
 36. YWATA, R.S., **Caracterização de filmes finos de polímeros entrecruzáveis como camada dielétrica em dispositivos de eletrônica orgânica**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente (2012).
 37. LIANG, C.W.; LUO, T.C., FENG, M.S., CHENG, H.C., SU, D., **Characterization of anodic aluminum oxide film and its application to amorphous silicone thin film transistors**. *Mater.Chem.Phys.* 43, 166 (1996).
 38. BYEON, S.G., TZENG, Y., **J. Electrochem.Soc.**, 123(10), 2452 (1998).
 39. FRANKLIN, R.W., Conference on Anodising Aluminium, Nottingham, Aluminium Development Association, (1961).
 40. BARRET, M. A., IV th Scandinavian Corrosion Congress, Helsinki, (*Current Corrosion Research in Scandinavia*), 41(1964).
 41. GEEL, W.Ch.van, SCHELEN, B. J. J., *Philips Research Rept.* 12, 240 (1957).
 42. HICKMOTT, T.W., **Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic oxide Films**. *Journal of Applied Physics*, 33, 9 (1962).