

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Júlio de Mesquita Filho”

Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Tiago Carneiro Gomes

**Dispositivos MIS à Base de Ftalocianina e Óxido
de Alumínio Produzidos por Impressão Jato de
Tinta em Substrato Flexível**

Presidente Prudente - SP

2013

Tiago Carneiro Gomes

Dispositivos MIS à Base de Ftalocianina e Óxido de Alumínio Produzidos por Impressão Jato de Tinta em Substrato Flexível

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob a orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

Orientador: Prof. Dr. Neri Alves

Coorientador: Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino

Presidente Prudente - SP

2013

Orti, Paulo Sérgio.

Diagnóstico de modelos de maturidade em educação corporativa como ferramenta de gestão do conhecimento : um estudo de caso / Paulo Sérgio Orti, 2010

134 f.

Orientador: João Pedro Albino

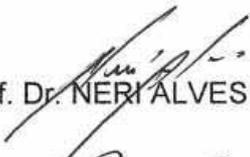
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2010

1. Gestão do conhecimento. 2. Educação corporativa. 3. Métricas de gestão. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE TIAGO CARNEIRO GOMES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 22 dias do mês de janeiro do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Faculdade de Ciências e Tecnologia / Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) Departamento de Física / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, Prof. Dr. FERNANDO JOSEPETTI FONSECA do(a) Escola Politecnica / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de TIAGO CARNEIRO GOMES, intitulado "DISPOSITIVOS MIS À BASE DE FTALOCIANINA DE ALUMÍNIO PRODUZIDOS POR IMPRESSÃO JATO DE TINTA EM SUBSTRATO FLEXÍVEL". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NERI ALVES


Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS


Prof. Dr. FERNANDO JOSEPETTI FONSECA

Título da Dissertação:

"Dispositivos MIS à base de ftalocianina e óxido de alumínio produzidos por impressão jato de tinta em substrato flexível".


Prof. Dr. Deni Alves
Orientador

*Dedico este Trabalho aos meus pais, Luiz e Márcia, pelo Apoio e Carinho,
à Andreza, minha querida irmã, pelas palavras de Força
e à minha Amada Marice Damasceno, pelo Incentivo e Amor.*

Agradecimentos

Aos meus pais, Luiz Gomes e Márcia F. Carneiro Gomes, por me prepararem com sabedoria para viver a vida através de bons princípios, respeito ao próximo e dedicação.

À minha querida irmã Andreza Carneiro Gomes, pelo incentivo, pelo carinho e por acreditar na minha capacidade.

À minha Amada Marice Damasceno, que com Paciência e Amor tem estado ao meu lado em todos os momentos de alegrias e dificuldades, durante minha jornada pessoal e profissional. Ela sempre tem me incentivado e acreditado no meu Sucesso.

Ao meu estimado avô Moacyr Vaz Carneiro (1927 - 2013), que com sua sabedoria me ensinou que a Determinação leva ao Sucesso.

Ao meu querido tio Marcelo Vaz Carneiro, pelo carinho e por seus sensatos conselhos, dados em momentos em que mais precisei.

Ao Prof. Dr. Neri Alves, por ter me dado a oportunidade de trabalhar no meio científico, por sempre estar disposto a me ensinar com Sabedoria e Paciência, e claro, agradeço pelos sensatos Conselhos e a Amizade que temos compartilhado por esses anos.

Ao Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino, por aceitar em ser meu coorientador nesta dissertação e pela amizade que temos.

Ao Prof. Dr. Welber G. Quirino pela disposição em ter vindo de Juiz de Fora-MG para minha qualificação de mestrado e pelas descontraídas conversas que tivemos na Grécia.

Ao Prof. Dr. Lucas F. dos Santos, por suas relevantes contribuições e discussões para esta dissertação e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Fernando Fonseca Josepetti, por ter aceitado tão prontamente em participar da minha banca de defesa e pela contribuição dada a esta dissertação.

À Prof^ª. Dra. Agda Eunice de Souza, que tive o prazer de conhecer nesta instituição, a agradeço por nossas conversas sobre Artes & Ciências, pelo carinho e amizade.

À Juvanir Ruys de Mello, pelas palavras de incentivo e carinho.

À Andressa Talon, pela simpatia e disposição em sempre me ajudar.

Ao Dr. Élder M. Lopes, pela amizade, conselhos e pelas discussões produtivas que sempre temos, tanto pessoais como profissionais.

Aos colegas Rafael, Marcelo, Rogério, Glenda, Maykel, Gabriel, Natália, Maiza e Aline, por proporcionarem um ambiente científico e pela amizade.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP, pela bolsa concedida e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica-INEO, pelo apoio financeiro.

"A arte é a contemplação: é o prazer do espírito que penetra a natureza e descobre que ela também tem uma alma. É a missão mais sublime do homem, pois é o exercício do pensamento que busca compreender o universo, e fazer com que os outros o compreendam."

(Auguste Rodin)¹

"Então meu caro Rodin...Física também é Arte."

(Tiago Carneiro Gomes)²

"A tarefa essencial do professor é despertar a alegria de trabalhar e de conhecer."

(Albert Einstein)³

¹ Escultor Francês (1840 - 1917) considerado um dos mais importantes artistas de sua época, cujo mérito foi revalorizar a escultura numa época em que a pintura se consolidava como a principal manifestação artística. Sua arte mescla estilos do Romantismo, Realismo, Simbolismo e do Impressionismo.

² Formado em Física e Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, pela Universidade Estadual Paulista.

³ Físico alemão (1879-1955) ganhador do Prêmio Nobel de 1921 por suas contribuições à Física teórica e pela descoberta da lei do efeito fotoelétrico.

Sumário

1 – Introdução	12
2 – Objetivos	20
3 – Fundamentos Teóricos	21
3.1 – Eletrônica Orgânica Impressa: Uma Visão Geral	21
3.2 – O Óxido de Alumínio como Isolante de <i>Gate</i>	23
3.3 – Crescimento do Óxido de Alumínio por Anodização	26
3.4 – A Ftalocianina na Eletrônica Orgânica	32
3.5 – O Sistema de Impressão Jato de Tinta	36
3.6 – Viscosidade e Tensão Superficial	42
3.7 – Mecanismo de Condução em Materiais	45
A) – Injeção de Schottky	45
3.8 – Os Capacitores MIS	47
3.9 – Medidas de impedância no Capacitor MIS	49
4 – Detalhes Experimentais	56
4.1 – Materiais e Equipamentos	56
4.2 – Preparo dos Filmes de Al_2O_3	57
4.3 – Preparo dos Filmes Impressos de TsCuPc	58
A) – Modificação e Preparação do Cartucho	58
B) – Preparo da solução de TsCuPc/PVA	59
4.4 – Estrutura das Amostras e Deposição do Eletrodo	60
4.5 – Caracterizações Elétricas	61
5 – Resultados e Discussões	62
5.1 – Crescimento dos Filmes de Al_2O_3	62
5.2 – Imagens de MEV dos Filmes de Al_2O_3	65
5.3 – Caracterização AC e Constante Dielétrica dos Filmes de Al_2O_3	66
5.4 – Caracterização AC e Flexibilidade dos Filmes de Al_2O_3	70
5.5 – Morfologia dos Filmes Impressos de TsCuPc/PVA	74
5.6 – Caracterização AC dos Filmes de TsCuPc/PVA Impressos	77
5.7 – Caracterização DC dos Filmes de TsCuPc/PVA Impressos	81
5.8 – Espectroscopia de Impedância no Capacitor MIS	86
6 – Considerações gerais	91
7 – Conclusão	93
8 – Referências	96

RESUMO

Visando investigar as propriedades semicondutoras da ftalocianina tetrassulfonada de cobre (TsCuPc) e avaliar sua aplicabilidade em transistores de efeito de campo e sensores baseados na estrutura metal-isolante-semicondutor (MIS), desenvolveu-se um capacitor MIS flexível, usando o óxido de alumínio (Al_2O_3) e a TsCuPc como camadas isolante e semicondutora, respectivamente. O Al_2O_3 foi obtido pela anodização de uma camada de alumínio metalizada sobre um substrato de polietileno tereftalato (PET) e a TsCuPc foi depositada sobre o Al_2O_3 por impressão jato de tinta. O Al_2O_3 foi caracterizado por espectroscopia de impedância (EI), apresentando constante dielétrica aproximadamente igual a 11 e boa estabilidade térmica. Para que a impressão de TsCuPc resultasse em filmes adequados para aplicação de campo elétrico foi necessário adicionar polivinilalcol (PVA) à solução de TsCuPc em água (0,5 mg/5 mg/1 ml). Em medidas de capacitância e perda dielétrica de filmes de TsCuPc/PVA observou-se a relaxação Maxwell-Wagner, sugerindo que o PVA e a TsCuPc formam fases distintas. Através da caracterização DC do filme de TsCuPc/PVA, constatou-se que o transporte de carga é compatível com o modelo de injeção Shockley e que em ambientes secos apresentam um coeficiente positivo de variação de condutividade em função da temperatura ($\frac{d\sigma}{dT} > 0$), característico de um material semicondutor. No capacitor MIS, as medidas de capacitância e perda dielétrica versus frequência foram realizadas em diferentes voltagens de polarização do *gate*, a partir das quais se determinou os valores de densidade de portadores e mobilidade do filme de TsCuPc/PVA a 303 K, como sendo $3,7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ e $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente. Mostrou-se que é viável o uso de TsCuPc para a preparação de dispositivo MIS por impressão, desde que esteja associado à um plastificante como o PVA e, também, que os efeitos elétricos advindo das propriedades semicondutoras da TsCuPc somente podem ser observados em ambientes livre de umidade.

ABSTRACT

Aiming to investigate the semiconductor properties of the tetrasulfonated copper phthalocyanine (TsCuPc) and evaluate its applicability in organic field effects transistors and sensors based in metal-insulator-semiconductor (MIS) devices, it was developed a flexible MIS capacitor, using aluminum oxide (Al_2O_3) and TsCuPc, as insulator and semiconductor layers, respectively. The oxide was grown by anodization of an aluminum layer deposited onto PET substrate and the TsCuPc was printed by inkjet printing on the Al_2O_3 film. The Al_2O_3 was characterized by impedance spectroscopy (EI) having a dielectric constant (ϵ) of 11, approximately, and good thermal stability. To printing the TsCuPc, resulting in appropriated films to apply electrical field, it was added polyvinyl alcohol (PVA) into the TsCuPc aqueous solution (0,5 mg/5 mg/1 ml). By performing measurements of capacitance and dielectric loss in TsCuPc/PVA films it was observed a Maxwell-Wagner relaxation, suggesting that the TsCuPc and the PVA keeps as two distinct phases and it was seen that in dry environments it show a positive coefficient of conductivity versus temperature $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) > 0$, typical of a semiconductor material. In a MIS capacitor, the capacitance measurements and dielectric loss versus frequency were performed at different bias voltages of the gate, from which it was determined the values of carrier density and mobility of the film TsCuPc (303 K), as $3,7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ e $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. It was show that it is feasible to use TsCuPc for preparing MIS devices, by printing, if it is associated with a plasticizer such as PVA and, also, that the electrical effects arising from the TsCuPc as semiconducting material can only be observed in environments free of moisture.

Lista de Abreviações

<i>e.g.</i>	do latim <i>exempli gratia</i> , que significa “por exemplo”
<i>i.e.</i>	do latim <i>id est</i> , que significa “isto é”, “ou seja”
<i>et al</i>	do latim <i>et alii</i> , que significa “e outros”
EO	Eletrônica Orgânica
EI	Espectroscopia de Impedância
PANI	Polianilina
PEDOT	Poli(3,4-etileno dioxitofeno)
OFETs	Transistor de Efeito de Campo Orgânico
EOI	Eletrônica Orgânica Impressa
IJ	Inkjet Printing
MIS	Capacitor tipo Meta-Isolante-Semicondutor
MIM	Capacitor tipo Metal-Isolante-Metal
OAAF	Óxido de Alumínio Anódico Flexível
TsCuPc	Ftalocianina Tetrasulfonada de Cobre
GPO	Oxidação por Fase Gasosa
ALCVD	Deposição por Vapor Químico de Camada Atômica
PVD	Oxidação por Deposição Física a Vapor
PTAA	Politriarilaminas
OLEDs	Diodos emissores de luz Orgânicos
PVK	Polivinilcarbazol
PET	Poliéster flexível
MEH-PPV	Poli(2-metoxi-5,2-etilhexiloxi)p-fenileno-dioxitofeno)
MPS-PPV	Poli(5-metoxi-2-propanoxi-sulfonida)-1,4-fenilenovinileno)
PSS	Polianilina/poli(estireno-sulfonato)
NMP	N-Metil-2-Pirolidona
CIJ	Continuous Inkjet
IBM	<i>International Business Machines</i>
HP	Hewlett Packard
DoD	Drop on Demand inkjet

Lista de Símbolos

μ_s	mobilidade do semicondutor
σ_s	condutividade do semicondutor
N_A	densidade de portadores
E	módulo do campo elétrico
ϵ_o	permissividade dielétrica no vácuo
ϵ_{ox}	constante dielétrica do óxido
ϵ_s	constante dielétrica do semicondutor
q	carga do elétron
V	voltagem
V_G	voltagem aplicada no <i>gate</i>
V_{FD}	voltagem aplicada entre a fonte e dreno
V_d	voltagem de anodização para uma dada espessura
I_{FD}	corrente entre a fonte e dreno
I	corrente elétrica
C_G	capacitância no <i>gate</i>
C	capacitância
C_s	capacitância do semicondutor
C_I	capacitância do isolante
C_{In}	capacitância interfacial
C_m	capacitância medida
C_a	capacitância por área
C_B	capacitância do volume
Q	quantidade de carga elétrica
Q'	quantidade de carga pela lei de Faraday
Q_G	quantidade de carga elétrica no <i>gate</i>
R_B	resistência elétrica no volume
R	resistência elétrica
ρ	resistividade elétrica
A_e	área de eletrodo
A_a	área de anodização
d_I	espessura do isolante

d_a	espessura de anodização
d_s	espessura do filme semiconductor
d'	espessura de anodização pela lei de Faraday
j_{ion}	densidade de corrente iônica
J	densidade de corrente
t	tempo
E_v	energia da banda de valência
E_c	energia da banda de condução
E_f	energia do nível de Fermi
E_{fi}	energia do nível de Fermi do isolante
Φ_m	função trabalho do metal
Φ_B	barreira de potencial
ϕ_n	função trabalho do eixo negativo
ϕ_p	função trabalho do eixo positivo
γ	constante de Richardson-Dushman
χ	afinidade eletrônica
k	constante de Boltzman
T	temperatura
φ	ângulo de fase entre a corrente e a voltagem
ω	frequência angular
τ	tempo de relaxação
$f.a$	fator de anodização
M	massa molar
F	constante de Faraday

1 – Introdução

No início do século XX ainda não se conhecia a estrutura química dos polímeros. Apenas a partir dos trabalhos pioneiros de Hermann Staudinger, apresentados em torno de 1920, que surgiu a teoria de que polímeros seriam macromoléculas e não agregados coloidais como se pensava. Por volta de 1928, comprovou-se que polímeros são de fato macromoléculas, de alta massa molecular, formadas por unidades repetitivas chamadas monômeros e que são caracterizados pela extensão de sua cadeia, estrutura química, e interações intermoleculares/intramoleculares. A importância da teoria macromolecular foi definitivamente reconhecida em 1953, quando Staudinger foi laureado com o prêmio Nobel de química [1, 2].

Nos anos 70 os cientistas descobriram que polímeros, cujas cadeias fossem formadas por ligações π conjugadas, poderiam ser dopados de forma controlada com agentes oxidantes, permitindo então variar sua condutividade elétrica. Esses materiais passaram a ser chamados de *semicondutores orgânicos*, em analogia aos semicondutores inorgânicos, os quais também podem ser submetidos a processos de dopagem. Em 1977, os pesquisadores Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, na Universidade da Pensilvânia, EUA, sintetizaram o trans-poliacetileno dopado com iodo [3, 4, 5]. Esta descoberta deu origem a uma nova classe de materiais orgânicos: *os polímeros condutores*.

A descoberta dos polímeros condutores motivou o desenvolvimento de pesquisas no mundo inteiro visando diversas aplicações, especialmente a produção de circuitos simples, baratos e flexíveis, pelo processamento de soluções orgânicas, iniciando de fato uma nova área de pesquisa: *a Eletrônica Orgânica (EO)* [6, 7]. Assim, nos anos que se seguiram vários polímeros condutores e semicondutores foram sintetizados e caracterizados, *e.g.*, a polianilina (PANI), o polipirrol, o politiofeno, o poli(p-fenileno), poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli(3,4-etileno dioxitofeno) (PEDOT), etc. As pesquisas em eletrônica orgânica também motivaram

interesse no estudo e aplicações de macromoléculas, *e.g.*, o pentaceno e seus precursores, perilenos, assim como as ftalocianinas e seus derivados, que já eram conhecidas como semicondutores orgânicos desde 1950 [8-15]. As diversas pesquisas em EO culminaram no primeiro transistor orgânico (*organic field effect transistor* - OFET), em 1986, utilizando o poliacetileno como camada ativa [16]. Após esta demonstração de funcionamento, pesquisadores em todo mundo promoveram esforços para melhorar a performance dos OFETs e utilizar outros semicondutores orgânicos como camada ativa. Com os avanços alcançados na EO e o estudo de materiais orgânicos, tornou-se possível o desenvolvimento de vários dispositivos eletrônicos orgânicos, tais como, OFETs, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), fotodiodos [17] e outros, com desempenho suficiente para várias aplicações [6]. Além disso, os materiais orgânicos tem grande potencial para aplicações em sensores químicos e biológicos [14], devido à grande compatibilidade química com outras moléculas. Ressalta-se que equipamentos contendo alguns dispositivos eletrônicos orgânicos como, *displays* para televisores e celulares, já chegaram ao mercado [18].

Seguindo a tendência da EO, tem-se que requisitos como o baixo custo, flexibilidade e a facilidade de fabricação, estão associados, principalmente, à metodologia usada na confecção dos dispositivos [19,20,21]. Para a fabricação dos dispositivos e sensores a partir de materiais orgânicos, diversas técnicas estão disponíveis, *e.g.*: litografia, *spin coating*⁴, auto-montagem, *dip-coating*, *casting*, *line patterning* e impressão jato de tinta (*inkjet printing*) [22-28]. Entre as técnicas citadas, tem-se que *spin coating* e *casting* são as mais usadas, por serem relativamente simples. Entretanto, nestas técnicas as principais limitações são a impossibilidade de se depositar padrões específicos (linhas condutoras e canais em transistores) e de se selecionar a região de deposição do material orgânico sobre o substrato.

⁴ Optamos por manter alguns nomes das técnicas em inglês por serem assim citadas na literatura.

Desafios que incluem a produção em massa e a seletividade espacial da deposição do material orgânico podem ser contornados utilizando-se uma técnica muito versátil e promissora: a impressão jato de tinta, (*inkjet printing*) [15, 29]. Atualmente, no contexto da EO, as técnicas de impressão se tornaram atrativas para fabricar circuitos flexíveis, de grande área, culminando em uma subárea denominada *eletrônica orgânica impressa* (EOI). Esta técnica apresenta diversas vantagens, e tem sido bastante explorada pelos pesquisadores, em geral, devido a características como [28,29,30,31,32]:

- baixa temperatura de processamento;
- baixo custo dos equipamentos e de produção;
- alta seletividade, depositando cada material de interesse em suas respectivas posições no substrato;
- compatibilidade com vários substratos, principalmente com os flexíveis;
- rapidez suficiente para produção em massa;
- deposição sem contato direto, evitando contaminação do material;
- formação de padrões durante a deposição, significando simplificação do processo, redução do consumo de energia e de material;
- flexibilidade e adaptabilidade do método, uma vez que os padrões de impressão são programados com um *software*;
- possibilidade de utilização de um material orgânico em cada reservatório dos cartuchos, promovendo a deposição em pequenas quantidades de diversos materiais diferentes, próximos um do outro, em uma única camada ou múltiplas camadas no mesmo substrato;

A EOI visa a produção em massa de circuitos simples e baratos, pela impressão de soluções orgânicas diretamente sobre o substrato [33-36]. Para tornarem-se comercialmente viáveis, os dispositivos impressos devem ser: funcionais, estáveis, apresentar alto rendimento, baixo custo e processo simples de fabricação. Neste contexto, a IJ torna-se um método

adequado para a fabricação de dispositivos da EO. Na literatura, diversos trabalhos foram publicados relatando a fabricação de dispositivos via IJ, *e.g.*: circuitos RC e filtros [28,37], sensores diversos e rede de sensores [38-44], capacitores [45], diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [27,32,], transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs) [31,48-60], células fotovoltaicas [29,61,62,63], eletrodos interdigitados [64], redes de “chips” biológicos [46,65-69], *displays* flexíveis [70, 71], identificadores por radio frequência (RFID) [72,73] e muitos outros.

O apelo da EOI ao baixo custo e à facilidade de produção de dispositivos, faz com que as impressoras comerciais jato de tinta tornem-se especialmente atraentes [74]. Estas impressoras usam um sistema piezelétrico ou térmico de impressão. No sistema térmico é necessário que as tintas sejam à base de água, pois dentro do cartucho ocorre a vaporização da tinta, provocado por um rápido aquecimento, produzindo a ejeção da gota. Conseqüentemente, este processo é apropriado para se depositar filmes através de soluções orgânicas à base de água, *i.e.*, diferentes soluções podem ser impressas sobre diversos tipos de substratos flexíveis [75]. No sistema piezelétrico um pulso elétrico promove a expansão de um cristal gerando a ejeção da gota. Neste caso, não é necessário que a tinta seja composta por um solvente específico.

Como exposto, a EOI é um campo promissor e estratégico para a tecnologia, mas também desafiador. Um dos maiores desafios é a fabricação de OFETs (figura 1a) eficientes e totalmente impressos, pois a performance dos filmes a partir da impressão de soluções semicondutoras é inferior à de filmes evaporados ou auto-organizados, *i.e.*, a mobilidade dos portadores de carga se torna menor em filmes impressos, visto que estes não apresentam arquitetura molecular nanoestruturada [76]. Volkman, *et al*, demonstraram que dois métodos diferentes de fabricação, influenciaram drasticamente na mobilidade de um OFET, cuja a camada ativa foi um precursor do semicondutor pentaceno. Na deposição do pentaceno por

spin-cast a mobilidade medida foi de $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, mas quando o mesmo material foi depositado por IJ observou-se uma mobilidade de $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [77].

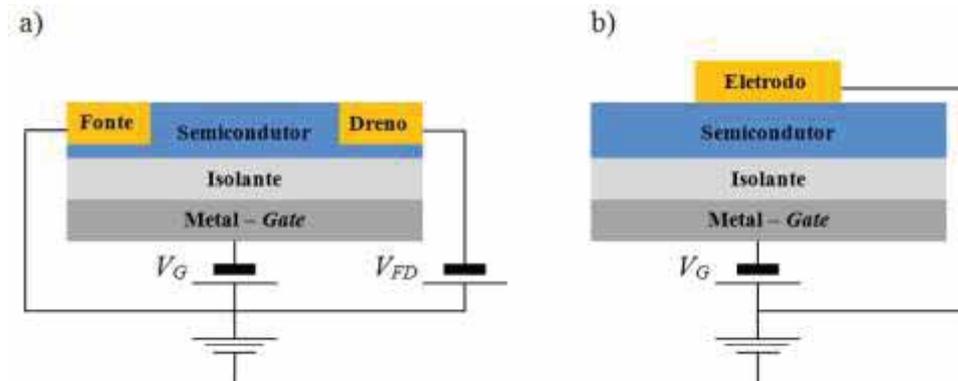


Figura 1: a) Ilustração da estrutura de um OFET, onde V_G é a voltagem no *gate* e V_{FD} é a voltagem entre a fonte e o dreno; b) ilustração da estrutura de um capacitor MIS.

Outro desafio de fabricação de OFETs por IJ é a sua construção física, pois se necessita imprimir várias camadas, que não se dissolvam entre si, e um canal muito estreito entre o dreno e a fonte, para que se possa drenar correntes que permitam alimentar um circuito. No entanto, a possibilidade de se preparar um OFET por IJ não deve ter como única motivação a sua eficiência, pois, o interesse pelos OFETs não está somente na aplicação em circuitos que requerem a drenagem de corrente. OFETs são dispositivos muito interessantes para se estudar fenômenos físicos relativos aos materiais que o constituem, as interfaces entre eles e para o uso em sensores, aplicações que não exige alta intensidade de corrente [78]. Além dos OFETs, os capacitores e memórias também são dispositivos de fundamental importância e por isso o desenvolvimento da EOI tem se tornado um campo científico e tecnológico estratégico para o Brasil, como exposto nos estudos do CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos) [79].

Deve-se ressaltar que para de fato se ter OFETs comerciais impressos, é necessário primeiramente estudar as propriedades dos materiais que o constituem, assim como a viabilidade do método de fabricação. Para este fim, os materiais de interesse a serem estudados, sendo eles o isolante (I) e o semicondutor (S), são configurados através do arranjo

estrutural metal/isolante/semicondutor que constitui o denominado capacitor MIS (figura 1b). Este dispositivo é uma estrutura muito interessante, justamente por ser simples e adequado para se investigar propriedades do semicondutor e do isolante, assim como suas interfaces. A partir de um capacitor MIS, diversos estudos podem ser realizados, *e.g.*, pode-se determinar através de medidas de capacitância ou perda dielétrica *versus* frequência ou voltagem (*i.e.*, curvas Cxf e CxV): i) a mobilidade no semicondutor; ii) a densidade de portadores e a condutividade do semicondutor; iii) a densidade de estados interfaciais e iv) a estabilidade da voltagem de chaveamento (*threshold voltage*) [80,81,82].

As características de um capacitor MIS não dependem somente do semicondutor, pois o isolante é também um elemento muito importante. O isolante deve apresentar alta resistividade, isto é, ser de boa qualidade, para que a corrente de fuga pelo *gate* seja pequena, e também deve proporcionar estabilidade e aderência ao semicondutor [80]. A constante dielétrica ϵ associada com sua espessura determina a capacitância máxima, quando em acumulação⁵. Na EO utilizam-se polímeros e alguns óxidos como isolantes [83]. O óxido de alumínio (Al_2O_3) tem se mostrado um isolante muito promissor, devido a sua alta constante dielétrica (8-17), fácil processabilidade [84, 85] e a possibilidade de ser preparado sobre diferentes tipos de substratos, inclusive os flexíveis [86, 87]. Especialmente atraente é o Al_2O_3 anódico (OAA), o qual é obtido por anodização, um processo físico-químico simples, de baixo custo, que não requer etapas a vácuo e promove um excelente controle da espessura do filme, em escala nanométrica [87-90].

Para a camada semicondutora diversos materiais orgânicos podem ser usados, *e.g.*, a PANI, P3HT, o pentaceno e seus derivados [77,91], as ftalocianinas, entre outros. Com relação às ftalocianinas, tem-se que sua área tradicional de aplicação é como pigmento em tintas têxteis e corantes alimentícios, em diversos setores industriais. Mas nas últimas

⁵ Regime exibido pelo capacitor MIS quando polarizado negativamente, que permite extrair o valor da capacitância do isolante. Tal regime será explicado posteriormente

décadas, as ftalocianinas também têm sido exploradas em sensores de gás e dispositivos optoeletrônicos, sendo assim um material de interesse e destaque na ciência e tecnologia, como relatado em diversas publicações [92,93,94,95]. Apesar de o seu comportamento semicondutor ser conhecido desde 1948, alguns derivados da ftalocianina não têm sido explorados em capacitores MIS. Este fato desperta o interesse pela investigação experimental de suas propriedades semicondutoras, através da estrutura de um capacitor MIS e possíveis aplicações em OFETs impressos.

O uso de ftalocianinas metálicas em processos a base de solução é limitado, devido sua pobre solubilidade em água e solventes orgânicos comuns, *i.e.*, há diversas dificuldades no processo de fabricação de filmes finos de ftalocianinas planares sem substituição dos radicais. Desta forma, busca-se promover a solubilidade das ftalocianinas, sem que estas percam suas propriedades semicondutoras. Uma alternativa é a inserção de grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos nas ftalocianinas, os quais aumentam sua solubilidade e viabiliza o preparo de filmes finos por solução [92, 96]. Neste contexto, destaca-se a ftalocianina tetrasulfonada de cobre (TsCuPc)⁶, na qual os seus grupos sulfônicos (SO₃) a tornam solúvel em água. Assim, a TsCuPc pode ser facilmente depositada por impressoras jato de tinta comerciais. Ressalta-se, que até o momento não há na literatura trabalhos sobre a deposição de filmes de TsCuPc por IJ, e nem estudos de suas propriedades como camada semicondutora em capacitores MIS.

Portanto, devido à versatilidade da estrutura MIS, da fabricação de dispositivos pela técnica IJ e pela ausência estudos sobre a TsCuPc na eletrônica orgânica, este tema constitui-se uma oportunidade para uma nova frente de pesquisa. Assim, visa-se investigar as propriedades semicondutoras da TsCuPc e obter alguns parâmetros eletrônicos como os valores de mobilidade e densidade de portadores e avaliar sua aplicabilidade em OFETs. Para

⁶ O nome oficial é *Copper phthalocyanine-3,4',4'',4'''-tetrasulfonic acid tetrasodium salt*. Este material foi adquirida da empresa multinacional Sigma-Aldrich.

este fim, a TsCuPc será estudada através da caracterização elétrica de um capacitor MIS, preparado com filmes de TsCuPc depositados por impressão jato de tinta sobre o óxido de alumínio, o qual atuará como isolante e será obtido pelo processo de anodização do alumínio sobre um substrato flexível.

2 – Objetivos

O objetivo geral desta dissertação de mestrado é preparar e caracterizar filmes de TsCuPc depositada por impressora jato de tinta comercial sobre óxido de alumínio, crescido por anodização, em substratos flexíveis, na forma de capacitores MIS e OFETs, visando potenciais de aplicações na eletrônica orgânica e em sensores.

São objetivos específicos:

1. preparar e caracterizar filmes de óxido de alumínio por anodização sobre substrato flexível;
2. depositar, por impressora jato de tinta filmes, de TsCuPc sobre óxido de alumínio crescido sobre substrato flexível e caracterizá-los;
3. determinar a mobilidade da TsCuPc e a densidade de portadores usando a arquitetura de capacitores MIS;
4. avaliar a aplicabilidade da impressão jato de tinta de TsCuPc para a preparação de OFETs;
5. caracterizar o capacitor MIS em função da exposição a diferentes atmosferas (vácuo, ar seco e ar úmido);
6. estudar o efeito do tratamento térmico sobre a mobilidade.

3 – Fundamentos Teóricos

3.1 – Eletrônica Orgânica Impressa: Uma Visão Geral

Em 1997 foi publicado por T. R. Hebner e colaboradores, da Universidade de Princeton, o primeiro artigo sobre deposição de um polímero via impressão jato de tinta: o polivinilcarbazol (PVK) dopado, de alta massa molecular. Este material foi usado como camada de transporte de lacunas e depositado por uma impressora jato de tinta Canon PJ-1080, num substrato de poliéster flexível (PET). O filme foi analisado por micrografia óptica apresentando variação de diâmetro das gotas entre 150 e 200 μm e variação de espessura do filme entre 40 e 70 μm [97,98].

No ano de 1998 foram publicados mais dois artigos sobre deposição de polímeros pela mesma técnica. Jayesh e Y. Yang, do Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade da Califórnia, em Los Angeles, produziram um logotipo emissor de luz polimérico no qual depositaram uma camada ativa de MEH-PPV (poli(2-metoxi-5,2-etilhexiloxi)p-fenileno-dioxitiofeno)), via *spin-coating* sobre uma camada de PEDOT (poli(etileno-dioxitiofeno)), com espessura de 100 nm, depositado por impressora jato de tinta [99]. Os mesmos autores, em outro artigo, descrevem a deposição de uma solução, com 2% em massa do polímero poli(5-metoxi-2-propanoxi-sulfonida)-1,4-fenilenovinileno (MPS-PPV, dissolvido em água deionizada, usando uma impressora jato de tinta piezoelétrica *Stilus II* da Epson [100]. Em 1999 a Epson apresentou o primeiro protótipo de *display* colorido de matriz ativa orgânica com transistores de filme fino, compostos por silício policristalino, depositados por impressão jato de tinta [20].

Em 2000 H. Sirringhaus; *et al*, fabricaram um OFET usando somente material orgânico. Eles depositaram por litografia, sobre um substrato hidrofílico, uma linha de poliamida, um composto hidrofóbico, e parcialmente sobre ela depositaram, por jato de tinta, o polímero intrinsecamente condutor PEDOT, dopado com poli(3,4-etileno dioxitiofeno)

poli(estireno-sulfonato) (PEDOT/PSS) dissolvido em água [101]. O material depositado por impressão jato de tinta, por ter a água como solvente é repelido, produzindo um canal micrométrico.

No ano de 2001, um grupo de pesquisadores, da Universidade de Princeton, desenvolveu um equipamento de deposição semelhante ao de uma impressora jato de tinta, para fabricação de *displays* coloridos poliméricos. O cabeçote de impressão era de vidro, para evitar sua danificação pela ação do solvente, e o volume de solução era controlado pela tensão elétrica aplicada [102]. No mesmo ano, Siringhaus e colaboradores publicaram um artigo relatando a fabricação bem sucedida de um OFET via jato de tinta [103]. Em 2002 a Epson em parceria com a Littrex e a CDT (Cambridge Display Technology), desenvolveu o primeiro protótipo de display de matriz ativa polimérica, onde todas as camadas foram depositadas por impressora jato de tinta. As regiões de deposição foram delimitadas por barreiras de poliamida, formando canaletas para depositar os polímeros em áreas desejadas.

No ano de 2003 foram publicados dois artigos, nos quais se relata a fabricação de um capacitor e de um dispositivo de filtro RC. Estes dois dispositivos eram constituídos somente por materiais orgânicos e as etapas de fabricação, de ambos, foram realizadas somente pela técnica de impressão jato de tinta. Inclusive, no artigo sobre a fabricação do filtro RC polimérico, divulga-se pela primeira vez a impressão da polianilina, que atuou como material do eletrodo no capacitor [104]. Outro artigo publicado em 2007 demonstra a utilização de uma solução formada por nanopartículas de PANI sulfonada (PANI-PSS), dispersas em água, na produção de sensores químicos impressos, incluindo um sensor de amônia [105]. No decorrer de 2007 e 2008 surgiram outros trabalhos sobre soluções de nanopartículas de polianilina, dissolvidas em ácidos funcionalizados, e também soluções de PEDOT solúvel em água. Essas soluções serviriam como tintas poliméricas na produção de componentes eletrônicos por impressão jato de tinta.

Muitos trabalhos mostram a possibilidade de se usar impressoras comerciais, com cabeça de impressão térmica ou piezoelétrica, na fabricação de vários dispositivos. Diversos materiais têm sido usados, *e.g.*, nanopartículas de prata ou ouro, polímeros condutores e semicondutores como PEDOT, PANI e polipirrol [33, 55,57,107,108-115], moléculas como pentaceno, perileno e ftalocianinas [13,116], etc.

3.2 – O Óxido de Alumínio como Isolante de Gate

O estudo das propriedades dos isolantes é fundamental para a EO. Na figura 2 é ilustrada a estrutura de um OFET, tendo um semicondutor tipo-p e o óxido de alumínio como isolante.

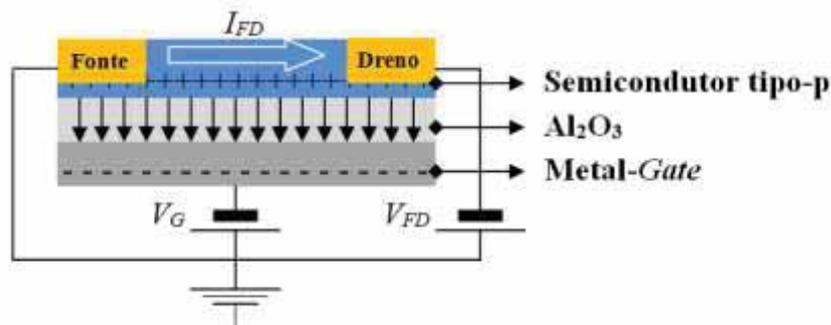


Figura 2: Ilustração de um OFET polarizado negativamente.

Quando o *gate* é polarizado negativamente, os buracos do semicondutor são então atraídos para a interface semicondutor/isolante, possibilitando uma corrente de condução (I_{FD}) entre o eletrodo de fonte e de dreno, quando a tensão V_{FD} é aplicada entre eles. A capacidade de drenagem de corrente dos OFETs é limitada, porque a mobilidade μ_s nos semicondutores orgânicos é muito baixa ($10^{-6} - 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Para se ter uma referência, cita-se que a mobilidade no silício amorfo é $1 - 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e no cristalino de $300-900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. [117]. A corrente que pode ser drenada pelo dispositivo depende da resistência do canal que é dada por $R = \frac{\rho l}{A}$, onde l é a largura, A é a área do canal e ρ é a resistividade. A condutividade σ_s é o inverso da sua resistividade ($\sigma = \frac{1}{\rho}$) e depende da densidade de portadores N_A e da

mobilidade μ_s no semicondutor, *i.e.*, $\mu_s = N_A \sigma_s e$ (e é a carga elementar). Uma vez que a resistividade é alta, para que a resistência seja pequena é necessário preparar dispositivos com canais muito estreitos. No entanto, o desafio de se preparar canais tão estreitos não é compatível com o propósito de produzir dispositivos de baixo custo.

Para contornar esta situação torna-se mais apropriado buscar eficiência no isolante, visto que para uma dada voltagem de polarização V_G a quantidade de cargas Q presente no canal depende da capacitância do *gate* C_G , dada por:

$$Q = C_G V_G = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d_I} V_G \quad (1)$$

onde d_I é a espessura do isolante, A é a área do eletrodo, ϵ é a constante dielétrica do isolante e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. Sendo assim, isolantes finos e com alta constante dielétrica produzem altas capacitâncias e, portanto, alta densidade de carga superficial na interface semicondutor/isolante, resultando em maiores correntes no canal. O isolante tem uma função vital na estrutura do dispositivo, pois, através das equações aplicadas no estudo de OFETs, vê-se que camada semicondutora não é o único componente crítico no dispositivo, além disto, o isolante separa fisicamente o *gate* do semicondutor, evitando as correntes de fuga do canal [80, 83].

Isolantes orgânicos apropriados para EO em geral possuem boa constante dielétrica (de 2 a 18) [83], porém as altas correntes de fuga resultam em baixa capacitância no *gate*. Este aspecto associado à dificuldade de se preparar filmes muito finos, tem como consequência e exigência de alta voltagem de operação (entre 30 a 50V) nos OFETs, características que os tornam inadequados para algumas aplicações. Ressalta-se ainda que é comum existir correntes de fuga nos isolantes orgânicos associadas as microfissuras do filme, produzidas durante a secagem ou aquecimento do mesmo [83,118]. Filmes muito finos, com baixa corrente de fuga e alta constante dielétrica podem ser obtidos com alguns óxidos inorgânicos, os quais podem ser depositados por diversas técnicas, tais como: *magnetron*

sputtering [119], sol-gel, deposição por vapor químico (CVD), deposição por vapor químico de camada atômica (ALCVD) [120,121], oxidação por fase gasosa (GPO), oxidação por deposição física a vapor (PVD) [122], oxidação a plasma [123,124], anodização; etc.

Na produção de circuitos integrados, o dióxido de silício (SiO_2), de constante dielétrica $\epsilon=3,9$, é comumente usado como camada isolante, o qual é crescido termicamente *in situ* sobre silício (Si) altamente dopado. Na eletrônica orgânica, o SiO_2 também tem sido tradicionalmente usado como um isolante padrão em estudos sobre: novos semicondutores orgânicos, a influência de diferentes substratos, os efeitos em substratos funcionalizados, etc [83]. Outros óxidos inorgânicos como CeO_2 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 e Al_2O_3 [125,126,127], têm sido estudados a fim de se avaliar seu desempenho para atuarem como isolantes em OFETs.

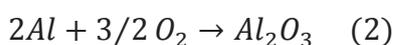
O Al_2O_3 tem se mostrado um material dielétrico muito promissor para o uso em EO e nos últimos anos tem recebido grande atenção dos pesquisadores. Tal interesse advém de suas vantajosas propriedades, tais como: alta constante dielétrica (de 7,5 a 15) [128, 129], baixa corrente de fuga (ordem de 10^{-9} A/cm²) [130,131], alta estabilidade térmica (estável até $\sim 1000^\circ\text{C}$) [132] e elevado *bandgap* (cerca de 9 eV). Além disso, tem fácil processo de síntese, como a anodização, um processo que permite preparar filmes homogêneos com controle nanométrico de espessura [133]. O Al_2O_3 tem sido estudado em várias aplicações no campo da eletrônica orgânica, *e.g.*: capacitores flexíveis [90,130,], OFETs [88,134], dispositivos de memória [128,135], diodos [136,137], matrizes para fabricação de nanofibras poliméricas, nanotubos de carbono [138,139] e displays de cristal líquido [140,141]. Além disso, a síntese controlada da estrutura de células nanoporosas no Al_2O_3 tem sido de grande interesse tecnológico, por permitir aplicações em sensores, nanocapacitores, fabricação de nanofios e nanopartículas, memórias, membranas e dispositivos ópticos [142-144].

Diversos grupos de pesquisa têm investido em estudos sobre o Al_2O_3 , visando aplicações como camadas isolante do *gate* em transistores de filme fino. Como exemplo cita-

se os seguintes estudos: Liang *et al*, que caracterizaram filmes de Al₂O₃ anódico e sua aplicação em TFTs de silício amorfo [145]; Há *et al*, estudaram as propriedades elétricas de filmes de Al₂O₃ obtidos em diferentes temperaturas de deposição por *sputtering magnetron* via radiofrequência, sobre substratos de Si-p [146]; Lee *et al* relataram a fabricação de um TFTs baseado em pentaceno como semicondutor e Al₂O₃ como dielétrico do *gate* por *sputtering magnetron* via radiofrequência. O TFTs foi fabricado sobre ITO a temperatura ambiente exibindo uma mobilidade relativamente alta de 0,14 cm²/Vs [147]; Majewski *et al*, apresentaram trabalhos mostrando a viabilidade de se preparar Al₂O₃ anodizado, sobre substratos flexíveis para fabricar OFETs, cujos semicondutores foram P3HT, politriarilaminas (PTAA) e pentaceno [127]; S. Richer *et al*, investigaram a compatibilidade de Al₂O₃ anodizado e polímeros dielétricos com diversos substratos poliméricos, a fim de fabricar OFETs baseados em polímeros e moléculas [148]. Outros trabalhos têm sido realizados usando o Al₂O₃ como camada isolante em OFETs. Em geral são estudos sobre a modificação superficial e/ou estrutural do Al₂O₃ [149] e diferentes técnicas e condições de deposição [89], buscando alta constante dielétrica, baixa corrente de fuga e estabilidade térmica.

3.3 – Crescimento do Óxido de Alumínio por Anodização

O alumínio (Al) é um metal altamente reativo com o oxigênio (O₂). Desta forma, uma camada muito fina (de 0,5 a 1,5 nm) de óxido de alumínio (Al₂O₃) se forma naturalmente sobre a superfície do Al, devido a oxidação do Al pelo O₂ do ar (a temperatura ambiente). Tal camada é um filme transparente, resistente e amorfo que protege a superfície do Al contra a corrosão. Duas reações básicas podem representar este processo e são dadas pelas equações 2 e 3 [150]:



O filme de Al_2O_3 , formado na superfície do Al, ainda pode sofrer reações secundárias, que dependendo da temperatura e umidade, origina diferentes estruturas cristalográficas, *e.g.*, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [151,152,153]. O Al_2O_3 também pode ser obtido por um processo artificial chamado de anodização, que permite alcançar espessuras desejadas e que apesar de ser um processo simples, possui um complexo mecanismo físico-químico de formação do filme. Após a anodização do alumínio (Al), o filme obtido sobre a superfície do Al é chamado de Al_2O_3 anódico (OAA).

A anodização tem sido explorada na engenharia de materiais desde início do séc. XX, não somente visando a proteção e coloração de superfícies de alumínio, mas também para se compreender a estrutura química e a cinética de formação do OAA. Desde então, o Al_2O_3 tem sido alvo de diferentes investigações experimentais, realizadas por diversos autores [154-157] e aplicado em vários setores da engenharia e em componentes para a aviação, os quais eram anodizados, em etapas iniciais, com ácido crômico [158].

A anodização do Al pode ser obtida em meio aquoso (eletrólito), no qual o Al atua como anodo e outro metal inerte, geralmente o ouro, atua como cátodo. Dois tipos de OAA podem ser sintetizados: o OAA poroso e o OAA tipo barreira. No OAA poroso existe uma estrutura altamente regular de poros com respeito ao seu diâmetro, profundidade e espaçamento entre si, que é intensamente explorado na engenharia de superfície. O OAA barreira é um filme compacto, duro, de alta resistência e com ótimas propriedades dielétricas, que, em geral, é aplicado pela indústria em capacitores eletrolíticos [157,158].

Para a síntese do OAA pode-se, basicamente, utilizar dois tipos de metodologias: i) aplicação de uma voltagem constante ou ii) aplicação de uma corrente constante. O primeiro método, em geral, é usado para se obter OAA poroso e utiliza-se de eletrólitos de ácidos inorgânicos fortes, *e.g.*, ácido sulfúrico, fosfórico, oxálico e crômico [157,159,160]. O

segundo método é indicado para síntese de OAA tipo barreira, que é um filme homogêneo livre de poros, para o qual se obtém através de eletrólitos de ácidos fracos ou orgânico, *e.g.*, bórico, borato de amônio, tartárico, cítrico, maleico, glicólico e tetraborato de tartarato de amônio [157,161].

Desta forma, o eletrólito é um fator importante na morfologia da superfície do OAA. A princípio, a formação de OAA poroso provém da dissolução da superfície do Al_2O_3 durante sua formação no processo de anodização, enquanto que o OAA barreira é obtido em um eletrólito que não dissolva a superfície do Al_2O_3 ao longo do processo. Porém, num eletrólito voltado para se obter OAA barreira, pode-se também se obter OAA poroso se o processo de anodização durar um longo tempo. Outros parâmetros experimentais também são relevantes para a morfologia do filme de OAA, como a densidade de corrente, o pH, a temperatura do eletrólito, a concentração molar do soluto, a pureza do alumínio e a atmosfera em que o processo é realizado (ar, N_2 , Ar, *etc.*) [162]. Assim, as possibilidades de estudos sobre o OAA e suas propriedades são numerosas e muito importantes para aplicações tecnológicas [158].

A teoria cinética de crescimento do filme OAA tem sido muito discutida por diversos autores desde década de 30 e relações entre o transporte iônico e/ou eletrônico com a intensidade do campo elétrico (E) aplicado foram propostas [157,163]. No entanto, há um consenso de que um E de 10^1 a 10^3 V/cm, aplicado para formação do OAA, torna a condução eletrônica predominante no transporte de carga. Na situação de um E de 10^5 a 10^9 V/cm tem-se que o transporte de carga é dominado pela condução iônica. Assim, para o OAA barreira a condução iônica governa o transporte de carga no filme durante a sua cinética de formação, visto que o E aplicado, durante a anodização, é da ordem de 10^6 a 10^7 V/cm.

Esta condução iônica no filme de OAA barreira é representada pela densidade de corrente iônica (j_{ion}) em função do E aplicado e segundo Guntherschultze e Betz segue a

equação exponencial do processo é [157]:

$$j_{ion} = \alpha e^{(\beta E)} \quad (4)$$

onde α e β são constantes que dependem da temperatura e de parâmetros relacionados ao transporte iônico, e E é a intensidade do campo elétrico.

Após a equação exponencial proposta por Guntherschultze and Betz, diversos pesquisadores promoveram experimentos e teorias a fim de encontrar valores ou expressões para estas constantes, *e.g.*: a teoria de Cabrera e Mott [157], na qual o transporte iônico é dominante na interface metal/óxido, onde há transferência rápida de íons através do volume do óxido e a espessura é uma função do E . Eles ainda mostraram que as constantes α e β são dependentes da temperatura. Outros autores também estudaram a cinética de crescimento de óxidos anódicos. Verwey formulou sua teoria muito similar a de Cabrera-Mott, mas considera o transporte iônico no volume do filme de óxido espesso [157]. Dewald propõem que a energia de ativação para os íons transitarem da interface metal/óxido e no volume do óxido são praticamente a mesma, e que o movimento de íons metálico para o volume de óxido gera cargas espaciais, que contribuem na formação do filme de óxido anódico [157].

Como exposto anteriormente, o óxido de alumínio podem ser do tipo poroso ou barreira. Nesta dissertação se utilizou filmes de OAA tipo barreira, cujo crescimento pode ser estabelecido em duas etapas, como ilustrado na figura 3. Na primeira etapa aplica-se uma densidade de corrente constante J , o qual promove a eletrolise da água e o deslocamento de íons O^{2-} e OH^- até a interface eletrólito/Al (anodo), formando uma densidade de carga superficial negativa no mesmo. Simultaneamente, ocorre a oxidação do Al em íons Al^{+3} , que são deslocados do interior do volume do alumínio até a interface Al/eletrólito. Devido a alta reatividade entre o Al^{+3} e o O^{2-} o produto OAA é então formado. À medida que se forma a camada de OAA ocorre a entrada de íons Al^{+3} no volume do óxido e devido à natureza isolante do OAA a resistência do sistema aumenta. Assim, quando o sistema mantém a

densidade de corrente constante tem-se que E também é constante e como $E = Vd$ isto implica no aumento linear da voltagem, que é diretamente proporcional a espessura de anodização d_a do filme de OAA. Portanto, existe uma relação direta entre a espessura d_a do OAA e a voltagem aplicada V_d^7 , cuja razão tem sido relatada de 1,0 até 1,7 nm de espessura de óxido por volt aplicado. Na segunda etapa a V é mantida constante e a J decresce exponencialmente, pois ainda ocorre o movimento de íons e o crescimento do filme de OAA, no entanto, a intensidade do campo para essa voltagem V_d , *i.e.*, a voltagem correspondente a espessura desejada do filme de OAA, não é mais suficiente para deslocar os íons Al^{+3} e consequentemente o crescimento do filme OAA cessa. A partir deste método foi possível crescer filmes de OAA de 10 a 50 nm utilizados nos estudos reportados.

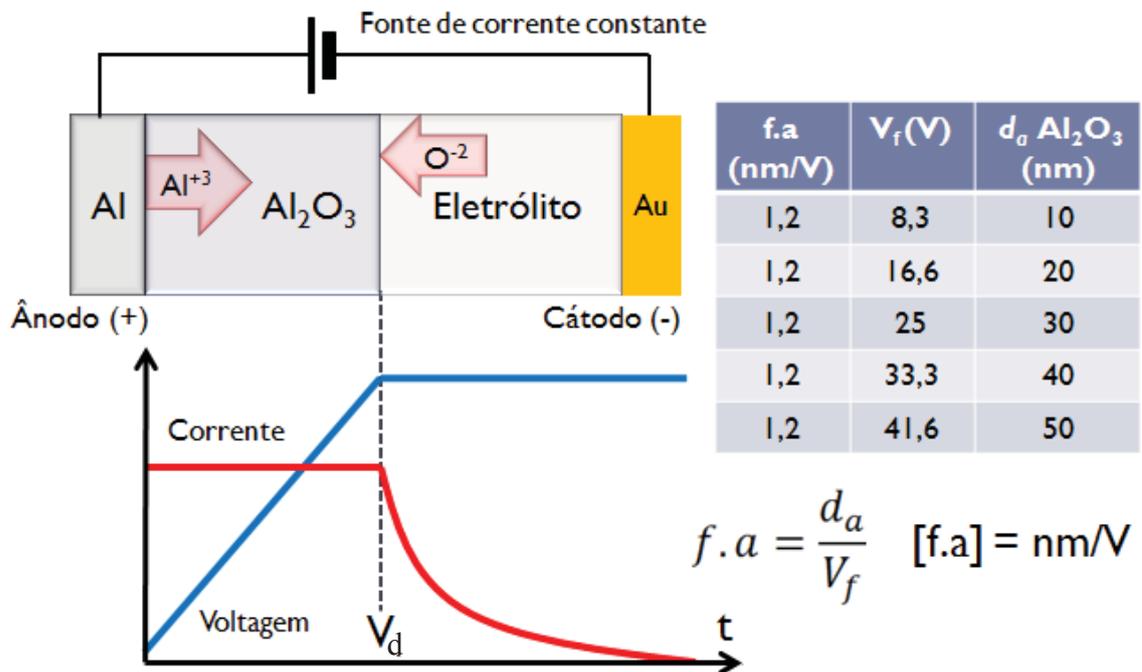


Figura 3: ilustração da curva de voltagem e densidade de corrente *versus* o tempo, aplicadas na síntese do OAA durante o processo de anodização. O filme de OAA cresce na razão de 1,2 nm/V.

No processo de anodização, a lei de Faraday propõe que se uma certa quantidade de elétrons flui através da interface eletrólito/metal, tem-se que uma quantidade equivalente

⁷ Esta voltagem corresponde a voltagem necessária, para a formação de um filme de óxido anódico de uma dada espessura d .

em gramas será oxidado ou reduzido na superfície do metal. Desta forma, pode-se estimar a espessura do filme de OAA usando a lei de Farady dada por [164]:

$$d_f = \frac{QM}{n\rho FA_a} \quad (5)$$

Onde d_f é a espessura do filme dado pela lei de Faraday, Q é a carga obtida da integral da curva experimental ixt , M (102 g/mol) é massa molar do Al_2O_3 , n é o número de elétrons envolvidos na reação redox (aqui $n=6$), ρ é a densidade do Al_2O_3 (3,94 g/cm³), F é a constante de Faraday (96500 C) e A_a é a área de anodização do filme. Observa-se que a lei de Faraday prevê uma relação linear entre espessura e carga.

Em eletrólitos neutros ou fracamente alcalinos pode-se ter quase 100% de eficiência faradica⁸. Visto que a corrente iônica é maior que a corrente eletrônica, tem-se que cerca de 30 a 40% o OAA é formado na interface óxido/eletrólito devido a migração de Al^{+3} para fora do alumínio e cerca de 60 a 70% é formado na interface Al/óxido devido a migração de íons O^{-2} e OH^- através do volume de OAA que reagem com o Al^{+3} . Através da mudança da taxa da corrente e do potencial, assim como a alteração do pH e da concentração de ácido no eletrólito é possível obter quatro morfologias diferentes de óxido de alumínio, como se ilustra na Figura 4.

O primeiro deles é a formação de uma camada compacta de óxido (óxido tipo barreira), o segundo consiste na formação de poros na superfície do alumínio, o terceiro é um polimento da superfície, onde há a retirada de alumínio, como num polimento abrasivo, e por último uma formação de cristais do óxido, chamado de ataque cristalográfico. Dentre os tipos de óxido expostos na figura 4, tem-se que o OAA barreira é adequado para atuar como camada isolante num capacitor MIS. O modo barreira é obtido quando se usa uma corrente baixa, obtendo uma diferença de potencial que cresce rapidamente, ou seja, tem-se um crescimento alto da resistência do filme. À medida que se aumenta a corrente, há um

⁸ Descreve a eficiência da transferência de elétrons durante uma reação eletroquímica.

crescimento cada vez menor e mais lento da diferença de potencial entre os eletrodos.

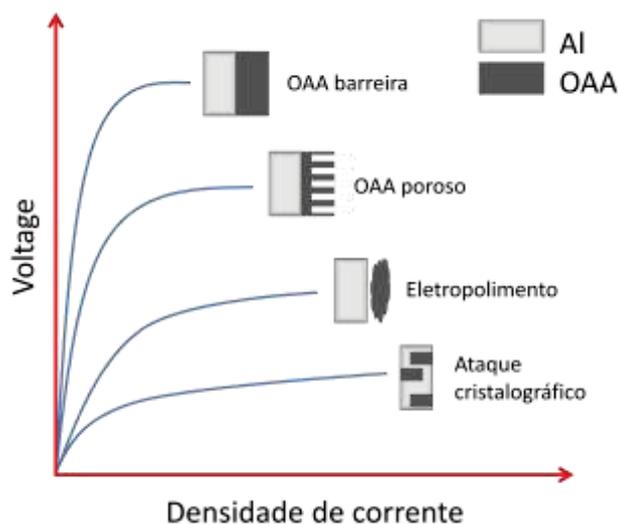


Figura 4: ilustração mostrando os 4 tipos básicos de OAA, que se pode obter em função das relações entre corrente e voltagem.

3.4 – A Ftalocianina na Eletrônica Orgânica

As ftalocianinas foram descobertas acidentalmente no início do século XX. São compostos sintéticos que se tornaram, ao longo do século, materiais de grande interesse em pesquisas científicas e aplicações tecnológicas. O nome ftalocianina deriva do grego *phthalo* (anidrido ftálico) e *cyanine* (cor azul) e foi usado pela primeira vez em 1934, por Linstead e seus colaboradores. Este grupo de pesquisadores também desenvolveu métodos básicos para a sua síntese e conduziram estudos para determinar a estrutura molecular da ftalocianina [165].

Em 1907, os químicos Braun e Therniac realizaram diversos experimentos com o composto 2-cianobezamida submetido a alta temperatura, observando que a reação química por aquecimento produzia um precipitado azul escuro e insolúvel. Vinte anos mais tarde Diesbach e Von der Weid promoveram a reação de 1,2-dibromobenzeno com cianeto de cobre obtendo um precipitado (que chamaram de ftalocianinato de cobre) quimicamente similar ao de Braun e Therniac, com exceção do átomo de cobre na estrutura. Em 1928, um vazamento no reator de uma indústria química, fez com que a síntese de ftalimida a partir do anidro ftálico entrasse em contato com a camada de ferro do reator, produzindo um material

esverdeado, posteriormente, verificado como ftalocianina de ferro.

Diante desses fatos, químicos da Scottish Dyes Ltd passaram a estudar estes compostos, descobrindo sua grande potencialidade como pigmentos. A descoberta das ftalocianinas foi um marco no desenvolvimento da indústria de tintas e corantes, visto que exibem cores fortes, brilhantes e resistentes. A baixa solubilidade, alta estabilidade térmica e química, facilidade de cristalização e sublimação as tornam adequadas para produção de pigmentos de alta pureza. A ftalocianina de cobre, por exemplo, é o mais importante pigmento produzido [166], exibindo um azul brilhante, conhecido como azul da prússia.

Diversas pesquisas foram feitas para se desvendar a estrutura química das ftalocianinas, que de fato foram definidas por experimentos de difração de raio X, entre as décadas de 30 e 40. Através dos resultados pode-se entender que as ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados e constituídos por quatro unidades isoindol ligados por átomos de nitrogênio, como ilustrado na figura 5. Em geral são macromoléculas planares, centro-simétricas e que exibem várias formas polimórficas [166].

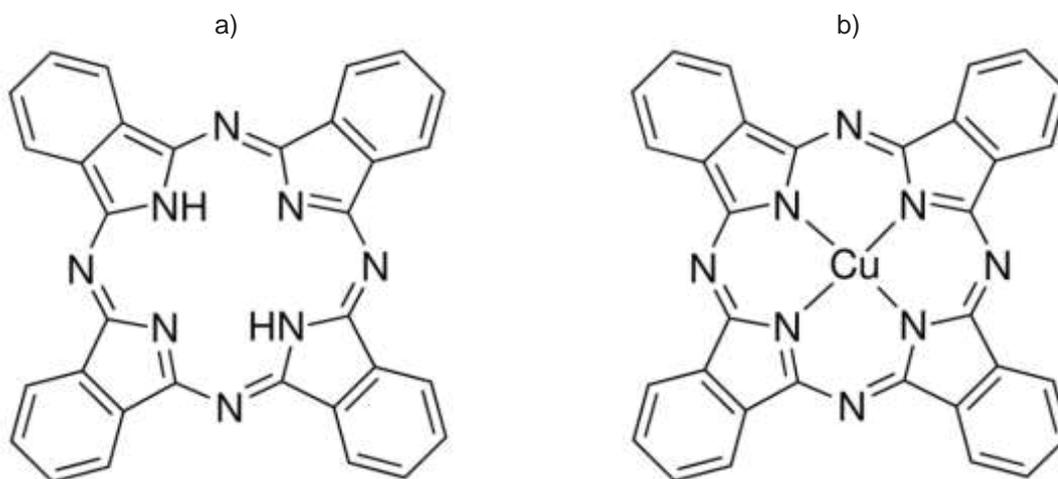


Figura 5: Estrutura molecular da ftalocianina. **Figura 6:** Estrutura molecular da ftalocianina de cobre (

A síntese das ftalocianinas com metais ocasiona a substituição dos átomos de hidrogênios centrais por um átomo de um metal dando origem as ftalocianinas metálicas. Na figura 6 ilustra-se a estrutura molecular de uma ftalocianina de cobre. O átomo metálico

central pode ser dado por cerca de 70 diferentes íons metálicos e cada um desses íons promove características individuais como condutividade, energia de ativação, propriedades fotoquímicas, propriedades ópticas e elétricas e comportamento óxido-redutor [166].

Na última década diversas pesquisas têm sido feitas com as ftalocianinas metálicas, devido a propriedades tais como: absorção na região do visível, alta estabilidade química e térmica, fotocondutividade, atividades fotoquímica e fotossintéticas, processo redox, eletrocromismo, luminescência, ótica não-linear, armazenamento óptico e semicondutividade [167, 168, 169, 170].

As ftalocianinas são semicondutores do tipo-p que exibem um *gap* de 1,8 eV, quando fracamente dopadas, visto que possuem uma cadeia altamente conjugada com 18 elétrons π . As propriedades físico-químicas das ftalocianinas tem atraído a atenção dos pesquisadores, para aplica-las em eletrônica orgânica, *e.g.*, células fotovoltaicas, sensores analíticos, sensores de gás, línguas eletrônicas, displays eletrocromicos, células de combustível, dispositivos emissores de luz (OLEDs), transistores (OFETs), cristais líquidos, limitadores óticos, memórias ópticas, entre outros. Nas aéreas biológicas, tem sido aplicada como agente fotossensibilizador em terapia fotodinâmica e tratamento de câncer [171, 172,173,174].

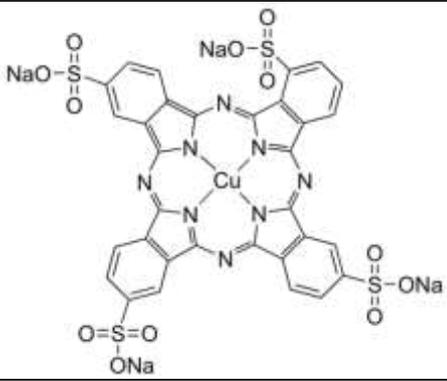
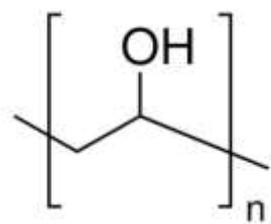
Como visto, as ftalocianinas metálicas são insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos, o que acarreta dificuldades de processabilidade para sua aplicação em dispositivos impressos [175]. Este problema pode ser resolvido devido à versatilidade da ftalocianina, que permite diversas modificações em sua estrutura. Por exemplo, a incorporação de grupos hidrofóbicos ou hidrofílicos aumenta a solubilidade em solventes polares ou apolares. Em especial, a adição de grupos sulfônicos resulta na ftalocianina metálica sulfonada e permite sua solubilidade em água [176, 177]. Porém, algumas propriedades, *e.g.* a semicondutividade pode sofrer alterações que prejudicam sua aplicação

em dispositivos.

No quadro 1, ilustra-se a estrutura molecular da ftalocianina tetrasulfonada de cobre e algumas de suas propriedades. Também se mostra a estrutura molecular e propriedades do polímero polivinilacool (PVA). Deve-se dizer que o PVA foi utilizado nesta dissertação para contornar alguns problemas, com relação à formação de filmes impressos contínuos. Estes problemas serão abordados oportunamente no item 5.5.

Há semicondutores orgânicos com mobilidades de até $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, comparáveis à do silício amorfo, no entanto, geralmente são insolúveis [178, 179]. Neste caso, normalmente trata-se de macromolécula insolúveis e a produção de dispositivos requer etapas que envolvem processos de deposição a vácuo, como por exemplo, a evaporação térmica, a qual se desvia de um dos principais apelos da eletrônica orgânica: a produção de dispositivos pela deposição de soluções através de processos de fabricação simples.

Quadro 1: algumas propriedades da TsCuPc e do PVA

	TsCuPc (molécula)	PVA (polímero)
Estrutura molecular		
Massa molar	984,25 g/mol	130.000 g/mol
Densidade	$1,61 \text{ g/cm}^3$	$1,27 \text{ g/cm}^3$
Constante dielétrica	3	10
Solubilidade em H ₂ O	sim	sim
Propriedade elétrica	semicondutor	isolante

Diversas publicações têm mostrado viabilidade do uso de ftalocianinas metálicas em transistores, alcançando valores de mobilidade de até $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Porém, elas também são insolúveis e precisam ser depositadas via evaporação. As ftalocianinas metálicas

sulfonadas, que podem ser solubilizadas em diversos solventes, inclusive em água apresentam maiores valores de mobilidades e menores voltagens de funcionamento em comparação as suas similares não sulfonadas, devido à presença de íons Na^+ na estrutura molecular e à possibilidade de controle do grau de sulfonação. Por exemplo, cita-se que a ftalocianina de níquel, que na forma não sulfonada (NiPc) apresenta mobilidade de $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, na forma sulfonada (NiPc(SO₃Na)) sua mobilidade pode alcançar $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, dependendo do grau de sulfonação [117,180]. As publicações encontradas referem-se, em geral, à ftalocianinas sulfonadas de cobalto, níquel e alumínio. Porém, permanece inexplorado o estudo da TsCuPc como camada ativa em dispositivos MIS.

3.5 – O Sistema de Impressão Jato de Tinta

No ano de 1856 o cientista belga Joseph Plateau (1801-1883) escreve “*On the recent theories of the constitution of jet liquid issuing from circular orifice*”, relatando a descoberta experimental, de que a queda de um fluxo vertical de água, por um cilindro, se desmembra em gotas, se o diâmetro do fluxo de fluido for cerca de 3,13 a 3,18 vezes menor que o diâmetro do cilindro pelo qual é expelido [181]. Mais de vinte anos depois, em 1878, o cientista inglês Lord Rayleigh (1842-1919), descreve teoricamente em seu artigo, “*On the instability of jets*” [182] o mecanismo pelo qual o fluxo de um líquido se separa em gotas [183]. Hoje esse fenômeno é conhecido como *instabilidade Plateau-Rayleigh*, o qual diz que, para certos volumes os fluidos preferem a configuração com menor área, resultando numa menor energia potencial da tensão superficial. Desde então, diversas tecnologias jato de tinta têm sido desenvolvidas usando esse princípio, sendo o *mingograph* um dos primeiros mecanismos de diagramas gráficos a jato de tinta. Tal equipamento foi introduzido comercialmente, para o uso na medicina, como registrador “cardiográfico”. Seu sistema foi aprimorado por Rune Elmqvist, em 1949, e consistia num fino bico capilar que ao receber

uma tensão elétrica produzia um jato de tinta.

Em meados de 1960 o Dr. Richard Sweet, da Universidade de Stanford, demonstrou que ao se aplicar um padrão de onda de pressão à um orifício, com um fluxo contínuo de fluido, este poderia ser quebrado em gotas de tamanhos e volumes uniformes [184]. Durante essa década os pesquisadores desenvolveram um sistema de impressão, no qual um jato contínuo de tinta era lançado por um bico e se partia em gotas devido a uma perturbação periódica. Essas gotas, quando passavam pelos bicos, adquiriam carga elétrica por atrito e ao entrarem numa região de campo elétrico podiam ser direcionadas ao substrato por defletores metálicos carregados, de acordo com a imagem a ser impressa. As gotas que por ventura não portavam carga elétrica caíam numa calha e eram mandadas para um reservatório de tinta. Tal sistema foi chamado de *continuous inkjet (CIJ)*(figura 7).

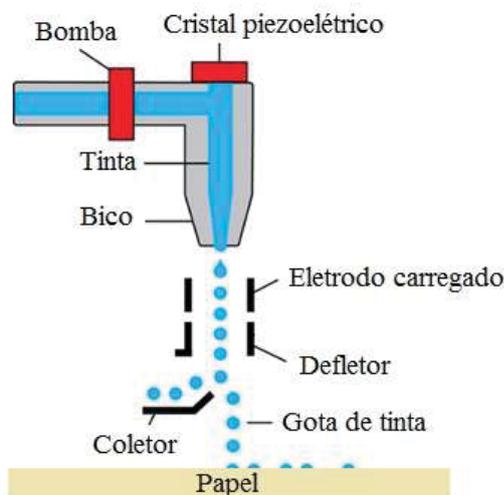


Figura 7: Ilustração do sistema *inkjet continuous* (CIJ).

Adaptado do site <http://www.dp3project.org/technologies/digital-printing/inkjet>, acessado em 19/04/13.

Esse modo de impressão possui grande velocidade, mas essas impressoras não são compactas e não permitem a impressão em escala pequena. No entanto, é bastante aplicado no meio industrial, para impressão em tecidos e fabricação de etiquetas.

Por volta de 1970 a IBM licenciou essa tecnologia e lançou um gigantesco programa de desenvolvimento para adaptar o sistema CIJ como periférico de computadores a

fim de produzir impressões de imagens e textos. Na mesma época, o grupo do professor Hertz, do Instituto Lund de Tecnologia na Suécia, desenvolveu métodos para aprimorar a modulação do fluxo de tinta, na técnica CIJ. Um dos métodos era o controle do número de gotas por pixel [72] e de acordo com a densidade de gotas por pixel pode-se variar o tom de cinza, e assim dar melhor percepção do volume e profundidade das imagens impressas. Em 1977 Burlingtom desenvolveu a impressora colorida baseando-se nos trabalhos pioneiros do professor Hertz.

Paralelamente ao jato de tinta contínuo, outras pesquisas estavam sendo feitas sobre o conhecido sistema *drop on demand inkjet* (DoD), ou gota sob demanda, criado em 1940, por Clarence Hansell. Nesse método um pulso elétrico é enviado a um material piezoelétrico, que transforma essa energia elétrica em energia mecânica, provocando a expulsão da tinta, na forma de jato, através de um bico. Isto permite um total controle da emissão de gotas, eliminando a complexibilidade do método *CIJ* no direcionamento das gotas [185]. Atualmente a Epson comercializa esse sistema de impressão jato de tinta, produzindo as chamadas *inkjet DoD piezoelétricas*.

No início dos anos 80, a Cannon e a Hewlett Packard (HP) aprimoraram um método jato de tinta DoD, inventado por Mark Naiman, em 1962. Esse método era baseado no aquecimento produzido por dois eletrodos, imersos na tinta e contidos num compartimento com um orifício⁹. Ao se aplicar uma tensão elétrica, produz-se um aquecimento de quase 300°C em microsegundos, originando uma vaporização instantânea da tinta. O súbito aumento de volume, dentro do compartimento, provoca a expulsão da tinta pelo orifício na forma de jato. Naiman nomeou esse método de *sudden steam printing* (impressão por vapor súbito) [185], que é um sistema DoD, ou gota sob demanda, pois emite gotas de tinta somente quando se determina.

⁹ Os primeiros sistemas de impressão usavam bicos para ejetar a tinta. Os cartuchos modernos usam orifícios.

Ambas as empresas, Cannon e HP, desenvolveram as impressoras jato de tinta térmicas (*inkjet DoD thermal*), através dos princípios de Naiman. O projeto da cabeça de impressão, com um material semiconductor, tornou possível a produção de impressoras de baixo custo e com um grande número de furos. Com essa última característica, houve uma melhora da qualidade de impressão. Na Figura 8, ilustram-se os componentes envolvidos no sistema de impressão jato de tinta térmico e piezoelétrico.

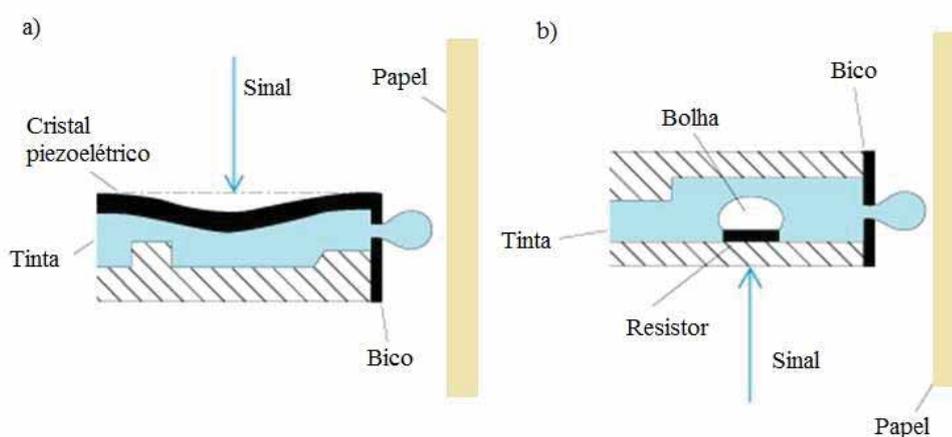


Figura 8: Ilustração do sistema de ejeção de gotas por uma impressora (a) piezoelétrica e (b) térmica. Adaptado do site <http://accessscience.com/search.aspx?rootID=800448>, acessado em 19/06/2012.

Bicos (ou furos) acoplados num compartimento com tinta, no qual havia um cristal piezoelétrico ou um material semiconductor, responsáveis por formar o jato de tinta, foram os sistemas de impressão que receberam mais atenção em meados dos anos 80. Apesar de serem inovadores, ainda haviam problemas de impressão, como o entupimento. Esse tipo de contratempo ocasionava um considerável prejuízo financeiro ao consumidor, pois, os bicos e o carro de impressão eram uma única peça e muitas vezes era preciso trocá-la por inteiro. Pensando nisso, a HP em 1984, lança uma ideia eficaz e original, desenvolvendo uma linha de impressoras térmicas DoD, com cartuchos de impressão destacáveis, reduzindo os custos de produção. Durante a década de 80, o avanço da tecnologia jato de tinta tinha alcançado um enorme potencial. No entanto, permaneciam problemas como: baixa resolução, entupimento,

baixa velocidade, limitado número de furos, fraca aderência entre o substrato e a tinta e ainda alto custo dos equipamentos [182].

Esses problemas começaram a ser solucionados em meados da década de 90. A confiabilidade das impressoras melhorou, principalmente, devido aos cartuchos destacáveis que incluíam um grande número de furos. Houve avanços na formulação das tintas, nos *softwares* e microprocessadores, que foram fundamentais para o aprimoramento da tecnologia jato de tinta. O estudo da física das gotas, através de parâmetros como: volume, viscosidade, tensão superficial, pH, aderência entre o substrato e a tinta, composição, entre outras propriedades físicas, também foram aspectos muito importantes para o aprimoramento desta tecnologia [182,184].

A resolução de uma impressora é dada por ponto por polegada, *DPI (dot per inch)*, e especifica a qualidade de impressão. Assim, a resolução depende fortemente do volume das gotas de tinta e também da qualidade química. A resolução de 100x100 dpi, disponibilizada pelas impressoras de 1980, passou para mais de 9600x2400 dpi em 2006. No entanto, ainda existem limitações dadas pelo diâmetro dos furos de impressão, os quais estão na ordem de 30 micrometros, e pela frequência de disparos das gotas [186]. No quadro 2 mostra-se alguns dados sobre a resolução relacionada com o volume das gotas, evidenciando que quanto maior a resolução menor é o volume e o diâmetro das gotas.

Quadro 2: Relação entre resolução e volume das gotas [186].

Resolução (DPI)	Volume da gota (pl)	Diâmetro da gota (μm)
600	17,9	32,5
720	12,4	28,8
1000	6,5	23,1
1200	4,5	20,5
1440	3,1	18,1

No quadro 3 mostra-se a composição das tintas comerciais de impressoras à base de água e que usam substâncias baratas e atóxicas. As porcentagens de cada substância na

composição da tinta é bastante crítica para obtenção das características reológicas¹⁰ necessárias. Inclusive, observa-se no quadro 3, que tintas preparadas com os mesmos compostos, devem ter quantidades diferentes, para serem usadas em impressoras térmicas ou piezoelétricas.

Nos dias atuais as impressoras jato de tinta são indispensáveis em empresas e residências. Apesar de sua velocidade ser limitada pelo sistema físico de ejeção de gotas, a evolução tecnológica dessas impressoras equipara-se com as impressoras a laser, e aliado ao seu baixo custo, eficiência, simplicidade, e rapidez, estas têm se mostrado muito atraentes para o mercado consumidor.

Quadro 3: Composição das tintas comerciais [187].

Soluções	Impressora Piezoelétrica (% em peso de solução)	Impressora Térmica (% em peso de solução)
Pigmento	35	13,3
Água	47,8	69,3
Etileno glicol	15	15
n-metil-2-pirrolidona (NMP)	2	2
Outros	0,2	0,4

A grande maioria dos trabalhos científicos, e patentes existentes sobre deposição de materiais orgânicos condutores e semicondutores por impressão jato de tinta, utilizam impressoras com o sistema DoD piezoelétrico. As impressoras piezoelétricas são preferidas porque seu sistema de ejeção opera à temperatura ambiente e também porque permite que não haja contato entre a tinta e os circuitos elétricos, o que pode evitar a degradação do material orgânico. No caso da impressão térmica a tinta é aquecida até temperaturas próximas de 300°C [184,188], entretanto, este aquecimento é localizado e sua duração é da ordem de microssegundos, o que normalmente não provoca degradação ao material orgânico.

Neste trabalho optamos por uma impressora térmica. No caso de se depositar tintas de TsCuPc por jato de tinta é bastante provável que ocorram entupimentos nos furos da

¹⁰ Ciência que estuda a mecânica do escoamento de sólidos, líquidos e gases.

cabeça de impressão, mas o desentupimento desses furos é relativamente simples na impressora térmica comparado com uma impressora piezoelétrica. Além disso, na impressora térmica a cabeça de impressão é acoplada no cartucho, podendo ser descartado caso se torne inutilizado, isso é uma vantagem, pois a impressora pode ser conservada. O mesmo não ocorre com a impressora piezoelétrica, pois a cabeça de impressão é acoplada na própria impressora e não nos cartuchos, o que podem levar a perda da impressora caso não seja possível desentupir os orifícios da cabeça de impressão.

3.6 – Viscosidade e Tensão Superficial

A reologia descreve as propriedades mecânicas dos materiais quando exibem a capacidade de escoar. Os materiais podem estar tanto no estado líquido como no estado gasoso ou sólido. Materiais poliméricos sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo de material especial, já que apresentam, ao mesmo tempo, características tanto de matérias sólidos como de materiais líquidos. Esta propriedade inerente aos materiais de alta massa molecular é chamada de viscoelasticidade [189,190]. Existem muitas propriedades reológicas dos materiais, mas pelo foco deste trabalho ser um fluido, abordaremos apenas a viscosidade e a tensão superficial.

Ao estudar o escoamento dos fluidos, Newton constatou que a viscosidade seria uma espécie de atrito interno entre as camadas moleculares do fluido, ou seja, de uma força resistiva ao escoamento, que no sistema internacional de unidades é expressa em centiPoise ou “miliPascal x segundo” [191]. Estudos reológicos mostram que para a maioria dos polímeros, na forma líquida, a viscosidade absoluta pode diminuir em cerca de 10% a cada 1°C de aumento na temperatura, ou seja, a viscosidade varia de forma exponencial com a temperatura. A viscosidade também depende da massa molar do polímero. Se o polímero for de baixa massa molecular (líquido), pode-se encontrar uma dependência linear com a massa

molar, mas outros efeitos como a pressão e o grau de ramificação, também devem ser considerados [190].

Em soluções poliméricas utiliza-se a viscosidade relativa, cujos os principais efeitos que influenciam são: i) concentração do soluto; ii) natureza do solvente e iii) temperatura. Portanto, em uma solução polimérica deve-se considerar a viscosidade como resultante deste conjunto de efeitos.

Numa substância na fase líquida, as moléculas no interior do líquido atraem umas às outras por forças de natureza elétrica, através das forças de coesão. As moléculas no interior do líquido também atraem moléculas fora do líquido (moléculas de ar, sólido ou outro líquido), através de forças de adesão, e em média, a resultante das forças de coesão e adesão é zero. As moléculas que estão numa interface (líquido-líquido, líquido-ar, líquido-sólido), sofrem a ação de uma força resultante apontada para o interior do líquido. As forças em questão provêm da atração exercida pelas moléculas da parte interna do fluido. Esse processo físico gera na interface uma tensão superficial¹¹, que se manifesta como se o líquido fosse recoberto por uma espécie de membrana [192].

A tensão superficial tende a minimizar a área de contato na interface líquido-meio (ar, sólido ou líquido). Essa área pode variar devido à competição de um balanço de forças de coesão entre as moléculas do líquido e a força de adesão entre as moléculas do líquido e do meio (líquido, sólido, gás). O balanço entre essas forças é o principal motivo das gotas terem no ar o formato esférico e também é o que caracteriza uma propriedade dos fluídos chamada molhabilidade, que indica basicamente a aderência do fluído à uma superfície. Este comportamento está ilustrado na Figura 9.

¹¹ No sistema internacional de medidas, a tensão superficial é expressa em dinas/centímetro ou miliNewtons/metro.

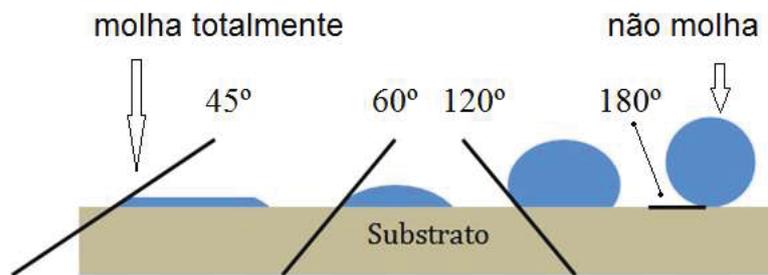


Figura 9: Ilustração da relação entre ângulo de contato e molhabilidade.

Na superfície entre um líquido e um sólido pode-se identificar um ângulo denominado ângulo de contato. O valor do ângulo de contato dependerá das intensidades das forças de coesão e adesão. A linha pela qual as interfaces se encontram é denominada linha de contato. As tensões superficiais nessas interfaces serão responsáveis pela tensão superficial resultante na linha de contato. O fluido terá menor molhabilidade se o ângulo de contato tender a 180 graus. Tal comportamento representa uma diminuição da área de contato entre o fluido e o sólido. Uma maior molhabilidade estará relacionada com a diminuição do ângulo de contato, acarretando uma maior área de contato entre o fluido e o sólido [193].

A tensão superficial é um fator muito importante ao se tratar do escoamento de um fluido através de canais e orifícios, pois, assim como a viscosidade, a tensão superficial é dependente da temperatura, influencia o processo de expulsão da tinta em um cabeçote de impressão térmica, por exemplo. Outra relação importante está contida na interação entre solvente e soluto; a qual diz que quanto maior a afinidade entre eles, maior será o aumento das forças de Vander Walls e, conseqüentemente, maior a tensão superficial. Já a molhabilidade tem participação decisiva na aderência entre sólidos e líquidos, *e.g.*, na deposição de soluções poliméricas sobre substratos sólidos com naturezas de superfície diferentes.

3.7 – Mecanismo de Condução em Materiais

Em relação à aplicação de materiais em dispositivos, e.g. o Al_2O_3 e a TsCuPc estudadas neste trabalho, é importante conhecer suas propriedades elétricas. Na maioria dos materiais a condução elétrica poderá depender de vários parâmetros, tais como: cristalinidade, método de síntese, peso molecular, dispersão, história térmica da amostra, etc. Estas são razões pelas quais se torna difícil compreender o processo de condução elétrica, que governa processos de volume¹² ou pela injeção de cargas através dos eletrodos, embora ambos mecanismos possam ser ativos, sendo um assumido como dominante.

A) Injeção Schottky

No modelo de injeção de cargas por efeito Schottky o processo é dominado pela interface entre o metal e o dielétrico e os portadores que atravessam a interface são conduzidos através do volume do material. Na Figura 10a e 10b se representa um metal e um dielétrico em duas situações.

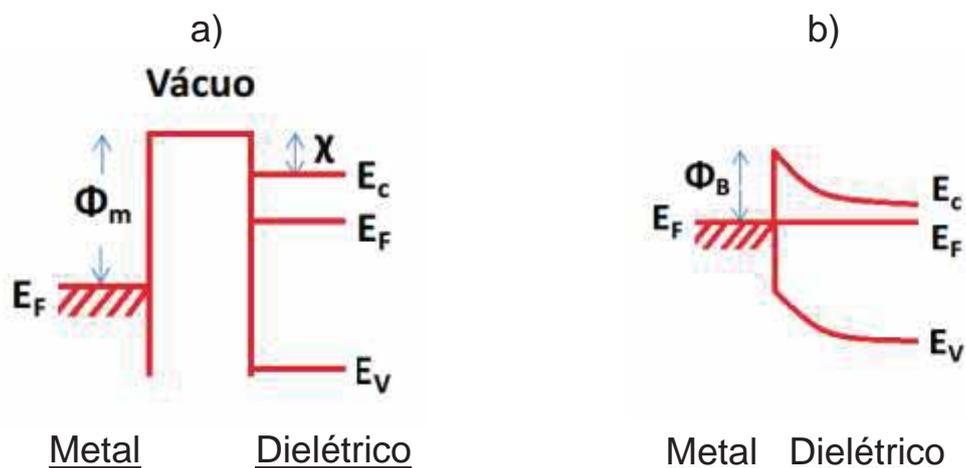


Figura 10: Diagramas de bandas de energia de um contato metal-dielétrico: a) diagramas do metal e do dielétrico antes do contato (Φ_m é a função trabalho do metal, χ é afinidade eletrônica do dielétrico, E_F é o nível de Fermi e E_C é a banda de condução e E_V são a banda de valência); b) diagrama após o contato, sendo Φ_B a altura da barreira.

Antes de ambos entrarem em contato existe um desnivelamento dos níveis de

¹² Transporte de carga ao longo do volume do material.

Fermi. Após o contato, os portadores de carga do metal (maior nível de Fermi) se movem para o dielétrico (menor nível de Fermi) no intuito de promover o equilíbrio do sistema, igualando os níveis de Fermi dos dois materiais (Figura 10b). Porém, após o equilíbrio há uma diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica do dielétrico, criando uma barreira para que um portador de carga possa penetrar no filme dielétrico.

A injeção de portadores por efeito Schottky aumenta com o campo elétrico na interface e ocorre pela injeção termoiônica de elétrons do eletrodo para banda de condução do material. Para penetrar no material, um elétron deve superar a barreira de potencial ϕ_B . Na injeção Schottky reduz-se a barreira de potencial na direção do campo aplicado devido a atração eletrostática entre elétron e o eletrodo. Esta redução é proporcional a raiz quadrada do campo elétrico E , na interface. A densidade de corrente J para este caso é dada por:

$$J = \gamma T^2 e^{\left(\frac{-\phi - \beta\sqrt{E}}{KT}\right)} e \quad \beta = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} \quad (5)$$

onde γ é a constante de Richardson-Dushman ($\gamma = 1,2 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2\text{K}$), ϵ_0 é a permissividade no vácuo, ϵ é a constante dielétrica do material, q a carga elementar, ϕ é a barreira de potencial efetiva entre o nível de Fermi do metal do eletrodo e a banda de condução do material. Para verificar a validade do modelo, o logaritmo da densidade de corrente medida *versus* a raiz quadrada do campo aplicado deve resultar numa dependência linear, que pode ser dada pela equação:

$$\ln\left(\frac{J}{\gamma T^2}\right) = -\frac{\phi}{KT} + \frac{\beta}{KT}\sqrt{E} \quad (6)$$

onde, da inclinação obtida, β/kT , pode se estimar a permissividade do material. Como $V=Ed$, onde V é a voltagem aplicada em material de espessura d , tem-se que o $\ln(J)$ *versus* a raiz quadrada da voltagem também resulta numa dependência linear.

3.8 – Os Capacitores MIS

Capacitores MIS são importantes dispositivos usados em microeletrônica e têm sido largamente explorados na eletrônica orgânica. Uma ilustração desta estrutura é apresentada na figura 11.

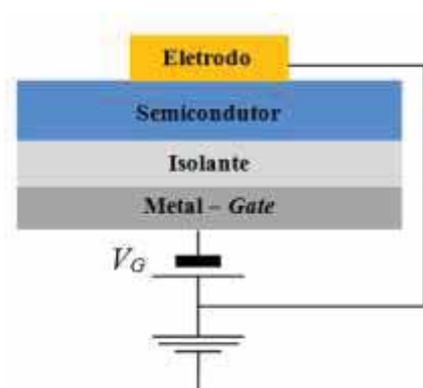


Figura 11: Estrutura de um capacitor MIS.

A relevância em se estudar tais dispositivos reside no fato de que é possível investigar as propriedades elétricas do isolante, do semicondutor e da interface isolante/semicondutor. Esta estrutura possibilita a obtenção de parâmetros de interesse, tais como: espessuras, densidade de dopagem, mobilidade, condutividade, entre outras, além da possibilidade de empregar o dispositivo como sensor. A aplicação como sensor, se baseia na facilidade de ocorrerem ligações entre o semicondutor orgânico e outras moléculas, por exemplo, alterando sua condutividade [194].

O capacitor MIS é formado por um arranjo planar de três camadas: um metal (M), denominado de *gate*¹³, um isolante (I) e um semicondutor (S), depositadas sobre um substrato. É necessário também um contato ôhmico (contato de ouro) sobre o semicondutor. Em um capacitor MIS, quando uma voltagem é aplicada no *gate* (V_G), as únicas cargas que aparecem são aquelas no *gate*, em número igual, mas de polaridade oposta às induzidas no semicondutor. Quando uma voltagem alternada (V_G pode ser positiva ou negativa) é aplicada

¹³ Neste texto faz-se a opção por usar a palavra *gate* ao invés de alguma tradução por ser mais usual.

no *gate* de em um capacitor MIS orgânico, basicamente, duas situações diferentes de equilíbrio podem ocorrer na interface isolante/semicondutor, denominadas acumulação e depleção, que são ilustradas nas figuras 12a e 12b [194, 195].

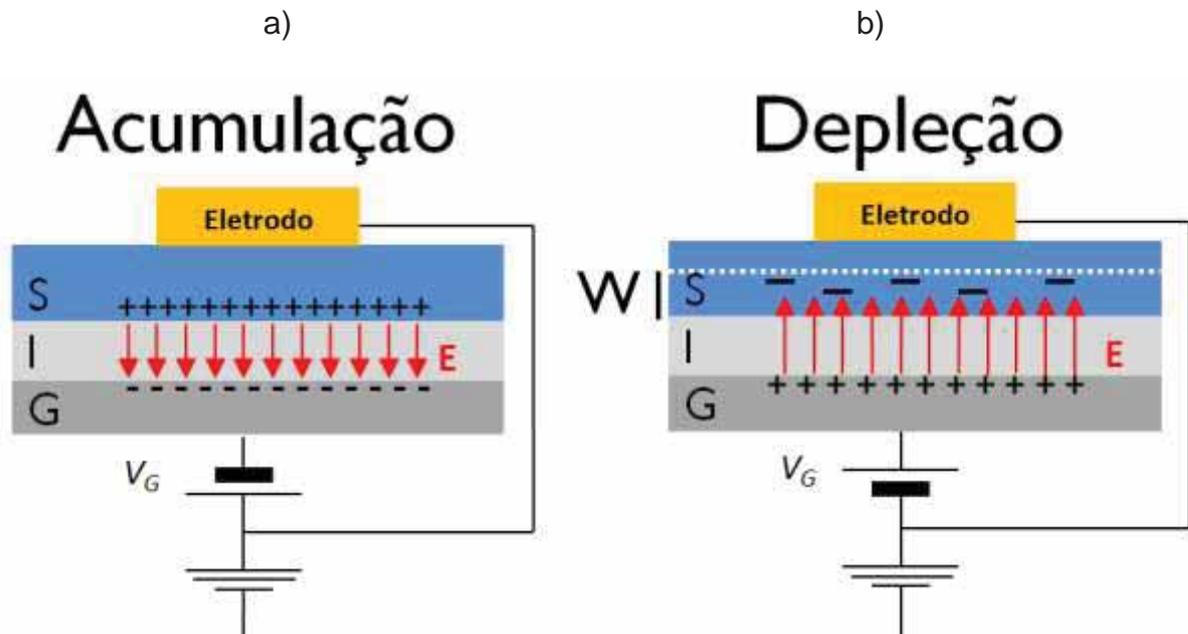


Figura12: Capacitor MIS em regime de a) acumulação e b) de depleção.

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

Uma outra situação é quando V_G é zero. Neste caso, para um capacitor MIS ideal, não haverá inflexão das bandas de energia e o sistema ficará em equilíbrio devido ao nivelamento dos níveis de Fermi em ambos os materiais. Tal situação é chamada de *flat-band*.

No entanto, na prática, a estrutura de bandas no MIS real pode ser afetada pela diferença na função trabalho do eletrodos ou pela presença de cargas fixas¹⁴ localizadas no isolante ou na interface isolante/semicondutor. Desta forma a voltagem de *flat-band* pode ser alterada para haver o realinhamento dos níveis de Fermi ou compensar as cargas fixas [195].

3.9 – Medidas de impedância no Capacitor MIS

A caracterização de um capacitor MIS se fundamenta basicamente nas medidas de impedância, das quais se extraem as curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência e da polarização V_G do *gate* (figuras 12a e 12b). Para a medida de impedância é necessário aplicar uma voltagem senoidal AC de frequência angular ω superposta à uma polarização DC.

A voltagem e a corrente elétrica alternada podem ser escritas, como grandezas complexas, respectivamente, da seguinte forma:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (8)$$

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)} \quad (9)$$

onde V_0 é a amplitude da tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, f é a frequência), j é o número imaginário ($j = \sqrt{-1}$), e φ é o ângulo de fase entre a corrente e a voltagem. Assim, a relação entre a voltagem e a corrente é definida como sendo a impedância complexa, Z^* . Sendo, portanto:

$$Z^*(t) = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (10)$$

onde Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária da impedância elétrica. O ângulo de fase é dado por:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''(t)}{Z'(t)} \right) \quad (11)$$

¹⁴ As cargas fixas em um material são aquelas que possuem energias maiores do que a energia de bandgap.

A partir da medida de impedância pode se calcular a capacitância e a perda dielétrica da amostra, representado-a pela combinação de um resistor em paralelo com um capacitor, como mostra a figura 13.

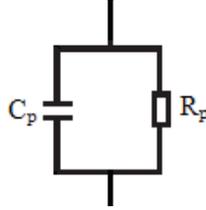


Figura 13: Circuito equivalente em paralelo para a representação de uma amostra submetida à medidas de impedância.

A admitância é definida como inverso da impedância e pode ser escrita como

$$Y^*(t) = \frac{1}{Z^*(t)} = G_P + j\omega C_P \quad (12)$$

onde

$$G_P = \frac{1}{R_P} \quad (13)$$

sendo G_P é a condutância, R_P a resistência e C_P a capacitância equivalentes em paralelo.

Dividindo admitância complexa por ω tem-se:

$$\frac{Y^*(t)}{\omega} = \frac{1}{\omega Z^*(t)} = \frac{G_P}{\omega} + jC_P \quad (14)$$

onde G_P/ω , a parte real da equação complexa, é definida como a perda dielétrica que está em fase com a voltagem e que provem dos processos de condução ou perda de energia. A parte imaginária se relaciona com o armazenamento de energia, ou seja, a capacitância do sistema, e é a componente fora de fase com a voltagem.

Nas medidas de capacitância em função da voltagem (CxV), o nível de Fermi (E_f) no semiconductor oscila, com a frequência ω , entre a banda de condução (E_c) e de valência (E_v). Este processo captura e libera cargas que estão dentro do intervalo de oscilação, e a posição do nível de Fermi, em relação às bandas de condução e valência, muda com a

polarização DC (figuras 14a e 14b).

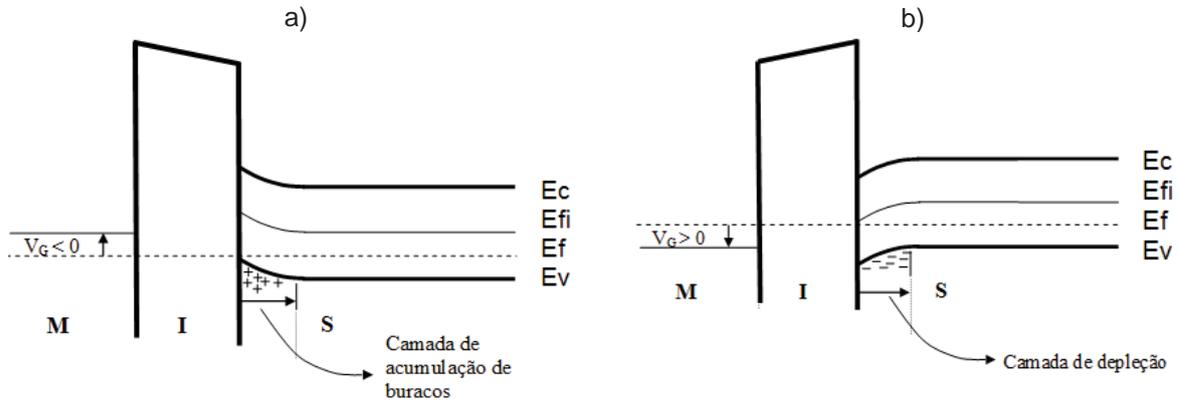


Figura 14: diagrama de bandas de um capacitor MIS e do posicionamento do nível de Fermi E_f , nos regimes de a) acumulação e b) depleção.

Isto é muito importante, por exemplo, para o estudo de efeitos na interface, pois variando a polarização DC varia-se o nível de energia na interface com o qual se está interagindo.

No regime de acumulação a capacitância associada ao semicondutor (C_S) é muito alta quando comparada com a capacitância associada ao isolante ($C_S \gg C_i$). Isto porque as cargas no semicondutor estão distribuídas ao longo da interface semicondutor/isolante e portanto, o que se observa é a capacitância do isolante C_i . Quando a voltagem é alterada e se inicia o regime de depleção, a capacitância total do sistema diminui a partir da capacitância do isolante até que na depleção total se tenha apenas a soma em série da capacitância do semicondutor com a do isolante. A figura 15 apresenta uma curva (CxV) ilustrativa desse processo.

A partir das medidas da capacitância e perda dielétrica em função da polarização do *gate* pode-se obter a densidade de portadores e dados sobre estados interfaciais. A densidade de portadores pode ser obtida diretamente da curva de CxV através da equação:

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

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

pode ser calculado pela inclinação do gráfico de $(1/C_a)^2$ versus V_G [196].

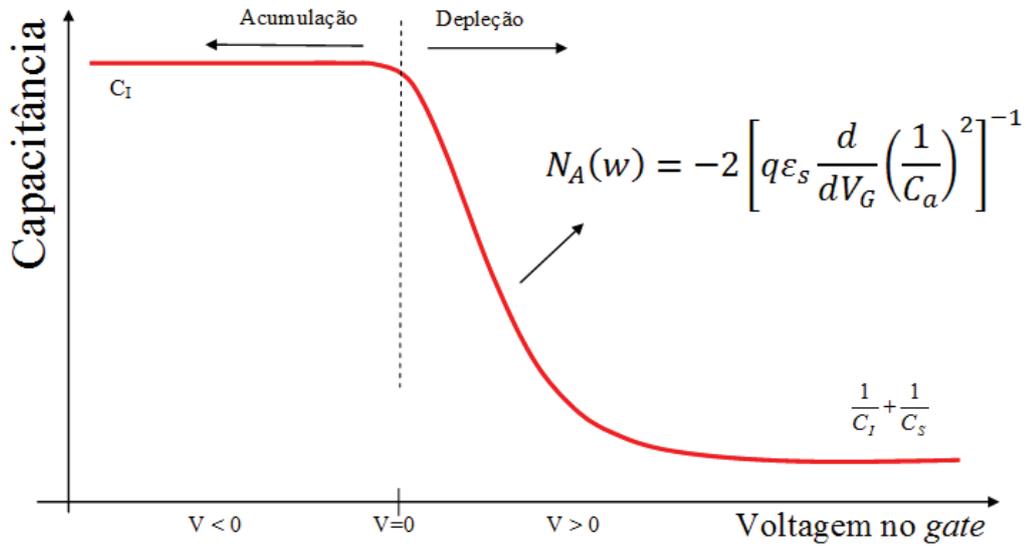


Figura 15: Esboço da curva típica de capacitância versus voltagem no gate, mostrando o regime de acumulação e depleção. Num dispositivo ideal a transição entre a acumulação e depleção (*flatband*) deve ocorrer em zero volts.

Quando se tem o acoplamento de dois materiais com constantes dielétricas e condutividades distintas, observa-se uma relaxação nas curvas de capacitância e de perda dielétrica em função da frequência, denominado dispersão de *Maxwell-Wagner*, como ilustrado na figura 16.

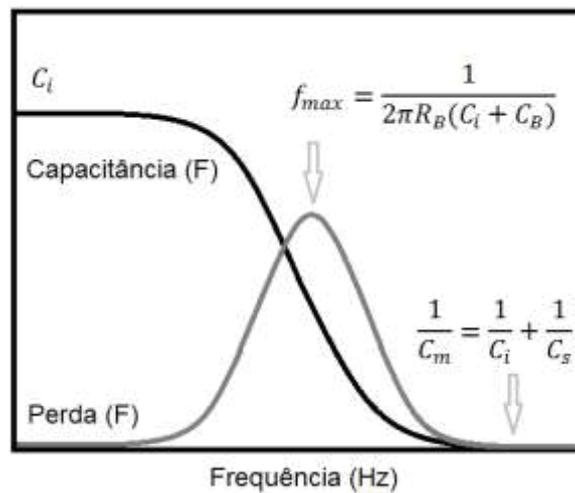


Figura 16: Esboço de um gráfico da capacitância (C') e perda (C'') versus frequência, obtido do circuito equivalente mostrado na figura 13, para o capacitor MIS.

Em baixas frequências os portadores de carga são aptos a responder à variação da voltagem e fluem para dentro e para fora da superfície do semicondutor, em fase com a variação AC na voltagem do *gate*. Os portadores de carga podem seguir a variação do campo elétrico apenas quando o período da voltagem AC é muito menor que o tempo de relaxação dielétrica τ_s do semicondutor. Para frequências em que $1/\omega \gg \tau_s$ os portadores de carga são incapazes de seguir a variação AC do campo elétrico, produzindo uma perda de energia. Este processo em termos de um circuito equivalente pode ser descrito através de uma constante de tempo RC , com a perda ocorrendo na resistência relativa ao volume do semicondutor R_B . Assim, o pico na curva de perda dielétrica devido à relaxação *Maxwell-Wagner* permite calcular a resistividade do semicondutor, onde a perda máxima é dada por uma “frequência máxima” f_{max} a qual pode ser dada por $1/2\pi R_B C$, onde $C = C_B + C_i$ (C_B é a capacitância de volume do semicondutor).

As respostas do capacitor MIS em acumulação e em função da frequência podem ser modeladas em termos de circuitos equivalentes como mostrado nas figura 17a e 17b. Neste modelo considera-se a aproximação de que o isolante é ideal e pode ser representado apenas por uma capacitância C_i , enquanto que para o semicondutor devem-se considerar sua perda de energia representando-o por uma resistência R_B e pela capacitância do volume C_B , sendo que a perda dielétrica ocorre no resistor [197].

Para representar o capacitor MIS no regime de depleção deve ser levada em conta a camada de depleção, da qual os portadores majoritários foram repelidos. Assume-se que não há perda na camada de depleção e assim o capacitor pode ser representado pelo circuito mostrado na figura 17b. Neste caso a perda só ocorre no volume do semicondutor, que está fora da região de depleção.

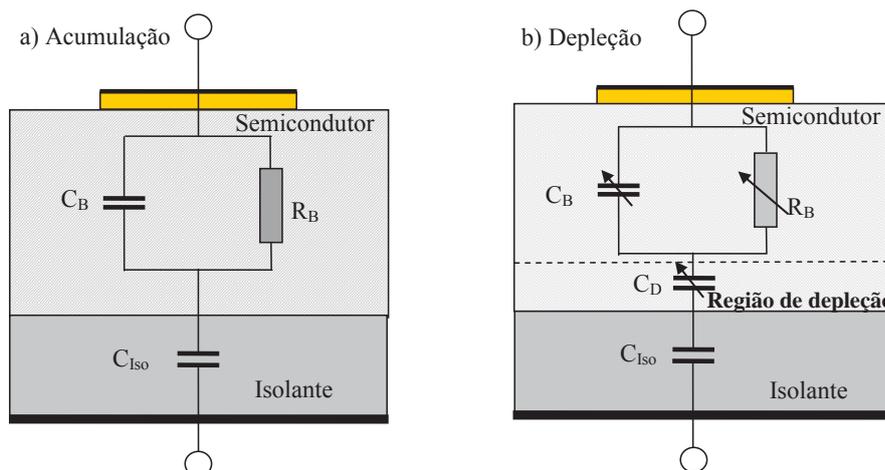


Figura 17: Circuito equivalente de um capacitor MIS em (a) acumulação, e (b) em depleção.

As curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência são ferramentas muito apropriadas para se estudar as propriedades do semiconductor. Através da curva de capacitância (C') em função da frequência (figura 16) obtém-se: i) em baixas frequências a capacitância do isolante C_I , e ii) em altas frequências a capacitância do semiconductor C_S , extraída da equação $\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_S}$. Já a curva de perda (C'') versus a frequência (figura 16) permite determinar o tempo de relaxação dado por:

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

Para frequências onde $\omega\tau_s \ll 1$, a reatância¹⁵ $1/j\omega C$ de C_B é muito alta e a resistência R_B produz curto circuito na capacitância do semiconductor. Conseqüentemente, a capacitância medida (em paralelo) corresponde à capacitância do isolante. Com o aumento da frequência a contribuição da capacitância do semiconductor se torna mais importante, porque se aproxima da frequência máxima do circuito dada por:

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

onde, a reatância de C_S torna-se comparável à R_B . Como a capacitância do semiconductor C_S , está em série com a do isolante C_I a capacitância total diminui de seu valor inicial, quando a

¹⁵ Resistência que surge num capacitor ou indutor, quando submetido a uma corrente alternada.

frequência aumenta (figura 13). A frequência máxima ocorre quando $\omega\tau_s = 1$, na qual a perda dielétrica torna-se máxima e $\tau_s = R_B(C_I + C_B)$. Se a frequência aumenta ainda mais os portadores não conseguem acompanhar a oscilação do campo AC e, portanto, a contribuição para a perda diminui. Consequentemente, a perda de energia G/ω decresce para $\omega\tau_s > 1$. Isto é acompanhado por uma redução na capacitância total com C_B dominando a resposta capacitiva do semiconductor e diminuindo a importância de R_B . Para frequências suficientemente altas onde $\omega\tau_s \gg 1$ não há processo de perda associado com os portadores majoritários dentro do semiconductor. O semiconductor, neste caso, pode ser tratado efetivamente como um isolante e a capacitância medida é o resultado da soma em série da capacitância do isolante com a do semiconductor.

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

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

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

4 – Detalhes Experimentais

4.1 – Materiais e Equipamentos

Descreve-se a seguir os materiais e equipamentos que foram utilizados no preparo dos dispositivos estudados nesta dissertação:

- i) **Semicondutor Orgânico:** *copper phthalocyanine 3,4',4'',4''' tetrasulfonic acid tetrasodium salt* – TsCuPc, comprado da empresa Aldrich;
- ii) **Polímero:** polivinilalcool hidrolizado (PVA), comprado da empresa Sigma-Aldrich;
- iii) **Condutores:** o material condutor a ser usado para formar os eletrodos superiores e conexões elétricas será ouro, comprados da empresa Sigma-Aldrich;
- iv) **Substrato:** usou-se substrato de politereftalato de etileno (PET) aluminizado comercialmente da Dielectric. O substrato é altamente flexível com 12 μ m de espessura, no qual uma das faces é aluminizada industrialmente com uma camada de alumínio;
- v) **Isolante:** óxido de alumínio, crescido por processo de anodização a partir da face aluminizada do substrato flexível;
- vi) **Impressora:** impressora deskjet série D2460 da linha HP;
- vii) **Evaporadora:** equipamento da marca Edwards Auto 306, utilizado para evaporação de metais para a produção de eletrodos superiores nos dispositivos;
- viii) **Analizador de impedância:** equipamento da marca Solartron com interface 1260, usado para caracterizações elétrica em corrente alternada (AC);
- ix) **Eletrômetro:** equipamento da marca Keithley 617, usado para caracterizações elétricas em corrente direta (DC);
- x) **Eletrômetro:** equipamento da marca Keithley 617, usado como fonte de corrente e voltagem para o crescimento dos filmes de Al₂O₃ por anodização;
- xi) **MEV:** microscópio eletrônico de varredura da Zeiss, utilizado para caracterizações morfológicas das superfícies dos dispositivos aqui estudados.

4.2 – Preparo dos Filmes de Al_2O_3

O substrato utilizado foi uma folha de PET comercial de $12\mu\text{m}$ de espessura altamente flexível, na qual uma das faces é aluminizada com uma camada de alumínio de aproximadamente 70 nm ¹⁶. Inicialmente fez-se a limpeza do substrato, consistindo em:

- 1) lavá-lo com detergente neutro;
- 2) colocá-lo em banho de água aquecida no ultrassom a 40°C por 30 min;
- 3) enxaguá-los em água deionizada aquecida até não restar vestígios de detergente;
- 4) secá-los com fluxo de N_2 .

A próxima etapa é o crescimento da camada de Al_2O_3 , a partir do substrato aluminizado, através do processo de anodização como o descrito no item 3.3 (figura 3). Como eletrólito foi preparado uma solução, na qual se adicionou 0,75 g de ácido tartárico a uma mistura contendo 25 mL de água e 100 mL de etilenoglicol, sob agitação em um agitador magnético. O pH da solução eletrolítica foi corrigido para 6,0 utilizando hidróxido de amônio como base química. Foi utilizado a anodização no modo de corrente constante. Neste modo a espessura do filme depende somente da voltagem V_d aplicada, sendo que a camada de óxido cresce $\sim 1,2\text{ nm}$ para cada volt aplicado [118]. A densidade de corrente J é mantida constante em $0,25\text{ mA/cm}^2$, até que a voltagem V_d atinja o valor correspondente a espessura desejada. Então mantém se constante a voltagem V_d por 120 s, como ilustrado na figura 3 do item 3.3. Este processo é realizado através de um eletrômetro de corrente e voltagem constante, o qual é controlado automaticamente por um software programado no MatLab, versão 7.8 (R2009a).

É conhecido na eletroquímica que neste modo de crescimento de óxido deve-se usar densidades de correntes baixas, deixando a voltagem V_d aumentar até ao valor correspondente a espessura desejada de óxido. A partir deste ponto, mantém-se a voltagem V_d constante sobre a amostra, e espera-se a corrente cair para zero. Esta etapa é importante para

¹⁶ Esta estimativa provém do fato de que, para esse substrato, todo o alumínio é consumido pelo processo de anodização para se obter uma camada de 70 nm de óxido.

diminuir as irregularidades e pequenos poros que eventualmente tenham se formado durante a anodização.

Ressalta-se que a oxidação deve ser feita de forma que reste uma camada de alumínio sob o óxido, que será utilizada como eletrodo de *gate*. Como a camada de alumínio do substrato utilizado é de cerca de 70 nm, foi então controlado o processo de anodização para crescer filmes de 10, 20, 30, 40, e 50 nm de óxido, o que corresponde as V_d de 8,3, 16,6, 25, 33,3 e 41,6 V, respectivamente, considerando que o fator de anodização seja de $\sim 1,2$ nm/V.

4.3 – Preparo dos Filmes Impressos de TsCuPc

A) Modificação e Preparação do Cartucho

Cartuchos novos foram abertos, extraiu-se a tinta, a esponja interna, o filtro e uma limpeza foi realizada para total remoção dos resíduos de tinta. Na limpeza usou-se álcool 2-propanol e água deionizada. Os cartuchos quando abertos ficam expostos à contaminação do ar, podendo acarretar possíveis entupimentos e oxidação nas partes metálicas. Por esse motivo armazenaram-se os cartuchos limpos num recipiente fechado, com água deionizada e NMP e/ou 2-propanol. O NMP faz parte da composição das tintas comerciais, em cerca de 2% em peso. Uma de suas funções é evitar a solidificação da tinta nos buracos de impressão. Além disso, o NMP é miscível em água. Os cartuchos a serem usados, para a impressão da TsCuPc foram todos lavados com água deionizada, álcool 2-propanol, NMP e secos em fluxo de ar. O álcool 2-propanol é um composto com menos de 1% de água em sua composição, o que leva a oxidação de metais ser quase nula, além de também ser miscível em NMP. Devido a essas características tornou-se vantajoso o armazenamento do cartucho imerso em solução de 2-propanol e NMP.

B) Preparo da solução de TsCuPc/PVA

A composição e as propriedades da tinta preta comum do cartucho 21, C9351 SERIES da HP, são fornecida pela sua ficha de dados de segurança [198] e algumas destas foram apresentadas nos quadros 1 e 2 (páginas 39 e 40), respectivamente. Para produzir filmes impressos de TsCuPc deve-se ajustar a composição da “tinta” composta por TsCuPc para que a tensão superficial, a viscosidade e, principalmente, o ponto de ebulição sejam adequados para a impressão. Além disso, a tinta deve “molhar” o substrato.

Para este fim, encontrou-se experimentalmente uma solução composta por 5 mg de TsCuPc e 0,5 mg de polivinilacool (PVA) em 1 ml de água ultrapura. Esta solução compõe, então, uma blenda que denominaremos *tinta* devido à natureza desta investigação. O procedimento se baseia no fato de que as tintas comerciais de impressora térmicas são compostas em mais de 70% de água (em peso), como apresentado no quadro 3.

A tinta foi deixada no agitador magnético por 30 minutos, mais 30 minutos no ultrassom para sua homogeneização. Em seguida foi filtrada lentamente com um filtro Millipore de 0,45 micrometros de diâmetro e utilizada imediatamente. O procedimento descrito anteriormente foi feito para que não houvesse a possibilidade de se ter partículas não dissolvidas na blenda. Em seguida a tinta foi inserida dentro do cartucho para a impressão dos filmes, sobre o alumínio e sobre o óxido de alumínio anodizado, ambos em substrato flexível.

A geometria impressa do filme foi um círculo de $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ de área. Devido à baixa molhabilidade entre a tinta e os substratos foi necessário imprimir o padrão três vezes na mesma posição, a fim de resultar em filmes que recobrissem a área da superfície selecionada. A impressão jato de tinta tem a grande vantagem de permitir selecionar a área impressa, podendo imprimir 10 amostras numa área de 9 cm^2 . Preferiu-se imprimir amostras com área ~20% maior do que a área dos eletrodos superiores (2 mm^2) por dois motivos: i) possibilitar maior uniformidade no filme e ii) minimizar as correntes de fuga. A espessura do

filme será estimada pelas caracterizações elétricas.

4.4 – Estrutura das Amostras e Deposição do Eletrodo Superior

Neste trabalho foram preparadas três estruturas distintas de amostras, como ilustrado nas figuras 18a, 18b e 18c. A figura 18a representa o óxido de alumínio anodizado sobre um substrato de PET aluminizado. Esta estrutura é a de um capacitor de placas paralelas, onde o óxido é o isolante, denominada estrutura MIM (metal-isolante-metal). A figura 18b representa estrutura sanduíche composta por um filme de TsCuPc/PVA impressa sobre um substrato PET aluminizado, nomeada de estrutura MSM (metal-semicondutor-metal) e, por fim, na figura 18c representa-se um capacitor MIS, tendo um filme de TsCuPc/PVA impresso sobre Al_2O_3 . As estruturas possuem eletrodos superiores de ouro.

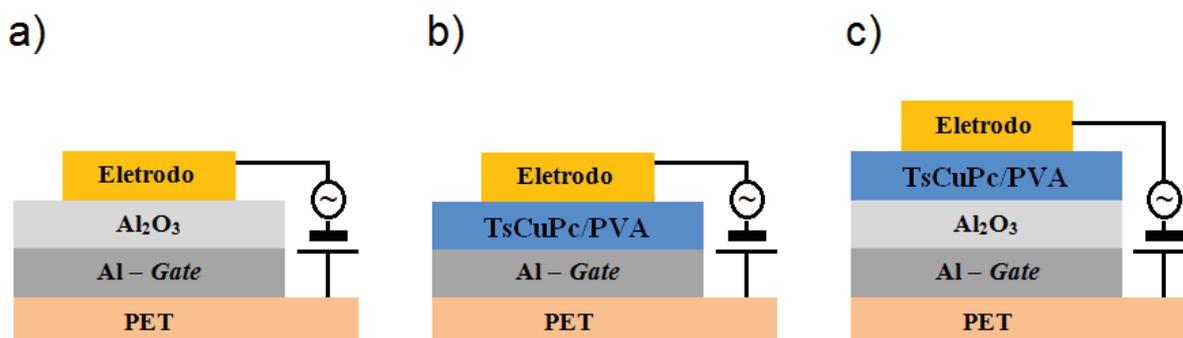


Figura 18: Ilustração da estrutura das amostras: a) estrutura MIM, com óxido anodizado na superfície do substrato PET aluminizado; b) estrutura MSM com um filme de TsCuPc impresso sobre substrato PET aluminizado e c) um capacitor MIS, com um filme de TsCuPc impresso sobre Al_2O_3 . Todas as estruturas possuem eletrodo superior de ouro.

Para a metalização dos contatos foi usado ouro de alta pureza adquiridos da Merck. A evaporação dos eletrodos foi realizada numa evaporadora “*Edwards auto 306 Turbo evaporation system*”, a uma pressão atmosférica de $\sim 10^{-6}$ torr. Os eletrodos superiores de ouro foram depositados através de uma máscara de sombra com área circular de $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, sobre os três tipos de estruturas. (figura 18a, 18b e 18c). Posteriormente, as conexões elétricas entre a amostra e o sistema foram feitas usando fios de ouro de 99,996% de pureza, de $2 \mu\text{m}$ de diâmetro adquiridos da *Advent Research Materials Ltd*. Estes fios foram fixados à amostra

com tinta de prata adquirida da *Farnell Newark*. Todas as amostras foram tratadas a 120°C no vácuo, deixadas resfriar por 24 h e, posteriormente, fez-se as devidas caracterizações elétricas.

4.5 – Caracterizações Elétricas

As amostras foram colocadas dentro de um criostato (sistema metálico fechado com controle de atmosfera e temperatura), no qual se fez vácuo através de uma bomba turbo de alto vácuo da marca *Feifer*. As caracterizações AC foram realizadas através de medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência, da temperatura e da voltagem de polarização, por um analisador de impedância elétrica, marca *Solartron* modelo SI-1260. As medidas AC foram aplicadas no estudo de: filmes de óxido (estrutura MIM), filmes de TsCuPc impressos sobre um substrato de alumínio flexível (estrutura MSM) e no capacitor MIS. Caracterizações DC foram realizadas usando-se um eletrômetro da marca *Keithley*, modelo 617, sendo as medidas de ixV realizadas nos dispositivos MSM.

Deve-se ressaltar que o resultado das caracterizações elétricas para o óxido provém do valor médio, com seu respectivo erro, a partir de 30 amostras distintas de filmes de óxido (estrutura MIM) para cada uma das espessuras estudadas. Fez-se a caracterização elétrica AC e DC no filme de TsCuPc/PVA (estrutura MSM), utilizando-se 15 amostras impressas tanto sobre um substrato de alumínio flexível quanto sobre óxido. As curvas apresentadas no item “resultados e discussões” se referem a uma das amostras caracterizadas. No entanto, também haverá gráficos nos quais se apresentará o valor médio, com seu respectivo desvio padrão.

5 – Resultados e Discussões

5.1 – Crescimento dos Filmes de Al_2O_3

Os filmes de Al_2O_3 foram crescidos de acordo com o processo de anodização, descrito no item 4.2.1, considerando $f.a = 1,2 \text{ nm/V}$. Nas figuras 19a e 19b, apresentam-se as curvas experimentais da V_{xt} e i_{xt} , referentes ao crescimento do Al_2O_3 , para diferentes espessuras de anodização (d_a), as quais foram definidas como: 10, 20, 30, 40 e 50 nm.

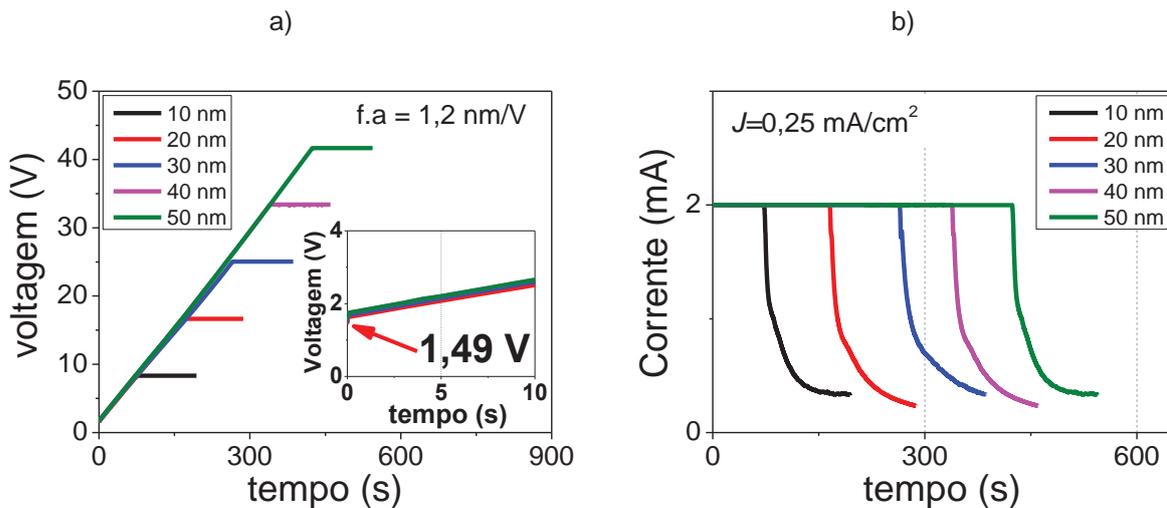


Figura 19: a) curva V_{xt} mostrando o crescimento linear da voltagem até um valor V_d , correspondente a espessura desejada de óxido, seguido por uma V_d constante e b) curva i_{xt} mostrando a corrente constante até a V_d e posteriormente uma queda exponencial.

No *inset* do gráfico V_{xt} da figura 19a, observa-se que a voltagem para $t = 0 \text{ s}$ se inicia a partir de $1,49 \text{ V}$, indicando que antes do processo de anodização existe uma camada natural de óxido de $\sim 1,8 \text{ nm}$ (considerando o $f.a = 1,2 \text{ nm/V}$). De fato, já é conhecido que existe naturalmente uma camada de óxido em superfícies de alumínio, mas a espessura depende da morfologia da superfície e aumenta proporcionalmente com a pureza do alumínio. O crescimento da voltagem é linear até uma voltagem V_d , cujos valores foram: 8,3, 16,6, 25, 33,3 e 41,6 V, os quais foram pré-estabelecidos, a partir do fator de anodização ($1,2 \text{ nm/V}$) e da espessura desejada de óxido. O comportamento linear da V_d implica que os filmes de óxido

são compactos e homogêneos. Posteriormente, a V_d é mantida constante por 120 s, a fim de selar possíveis poros no filme.

Na curva ixt (figura 19b), a corrente é mantida constante tal que a densidade de corrente seja $J = 0,25 \text{ mA/cm}^2$. Após a V_d ser alcançada a corrente decresce exponencialmente, indicando uma uniformização e homogeneização da superfície, de acordo com a teoria discutida no item 6.1. Ressalta-se que o valor da densidade de corrente embora baseada na literatura, foi ajustada empiricamente em relação às condições do eletrólito utilizado, de modo que pudesse se obter o crescimento linear da voltagem (figura 19a).

No gráfico da figura 20, observa-se uma relação linear dado pela equação $d_f = 1,41V_d + 1,6 \cdot 10^{-9}$, onde o coeficiente angular representa o fator de anodização, *i.e.*, a relação experimental entre a espessura crescida e a voltagem aplicada nas amostras, que neste caso é $f.a = 1,41 \text{ nm/V}$.

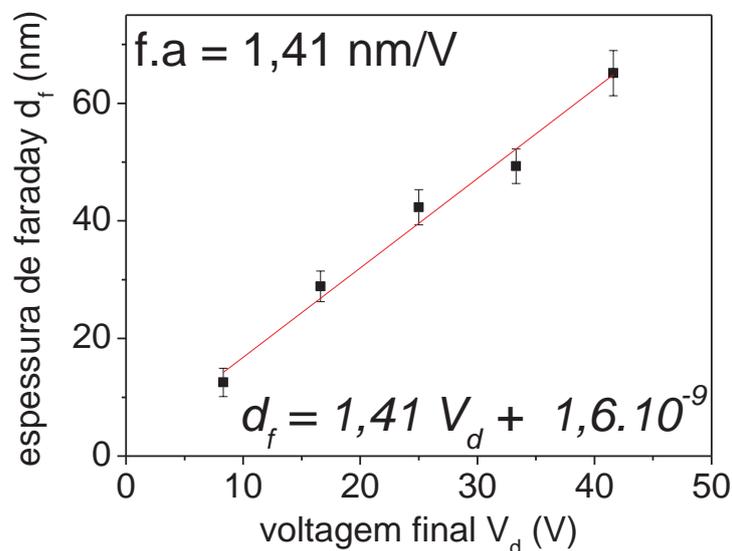


Figura 20: Curva da espessura d' versus a V' , cuja inclinação resulta no fator de anodização de 1,4 nm/V. O gráfico é baseado nos valores médios obtidos de 30 amostras distintas.

O coeficiente linear indica que mesmo para tensões nulas já existe uma camada de óxido de 1,6 nm, que trata-se do óxido natural formado na superfície do alumínio e que está

de acordo com a voltagem inicial de crescimento do óxido no gráfico Vxt apresentado na figura 19a.

Ao preparar os óxidos anódicos tomou-se como referência dados da literatura, que para as condições experimentais aqui adotadas se esperaria um $f.a = 1,2 \text{ nm/V}$. Este foi o valor de referencia adotado inicialmente. Na quadro 3 mostra-se os valores da espessura dados pelo processo de anodização (d_a) e os valores da espessura d_f calculados pela lei de Faraday, assim como seus respectivos fatores de anodização.

Quadro 4: tabela de valores das espessuras estipulada pela anodização e das obtidas pela lei de faraday, com seus respectivos fatores de anodização.

	Espessura					$f.a$
d_a	10 nm	20 nm	30 nm	40 nm	50 nm	1,2 nm/V
d_f	12,4±2,4 nm	32,1±2,1 nm	43,8±1,8 nm	49,6±2,7 nm	66,3±2,8 nm	1,4 nm/V

Evidentemente, que se não houvessem erros experimentais esperaria se uma proporção direta. Isto não ocorre devido ao erro no fator de anodização. Mas não é apenas o erro no fator de anodização que pode causar discrepâncias entre o valor estimado para a espessura e o valor calculado pela lei de Faraday. Outro fator que pode levar a erros é que a lei de Faraday considera 100% de eficiência farádica, o que experimentalmente pode não ocorrer. Outro fator seria as correntes de fuga. No entanto, observa-se no quadro 4 que o desvio padrão absoluto é aproximadamente o mesmo, independente da espessura. Como o tempo de anodização é proporcional à espessura esperaria-se que, para os filmes mais espessos, os erros fossem maiores, pois as perdas por corrente de fuga e a dissolução do óxido deveria crescer com o tempo de anodização. Como a relação entre espessura e a voltagem é linear e o desvio não depende da espessura, infere-se que não são estes os fatores mais importantes que estão contribuindo para a variação na espessura.

5.2 – Imagens de MEV dos Filmes de Al_2O_3

Nas figuras 21a, 21b, 21c e 21d, apresentam-se as imagens da superfície dos filmes de alumínio (sem óxido) e OAA para as espessuras de 10 nm, 30 nm e 50 nm, respectivamente¹⁷. Observa-se que não há diferenças morfológicas visíveis entre os filmes, nas escalas utilizadas (1 μ m). Isto sugere que os filmes de OAA são transparentes, compactos e homogêneos, possibilitando sua aplicação como camada isolante em capacitores MIS.

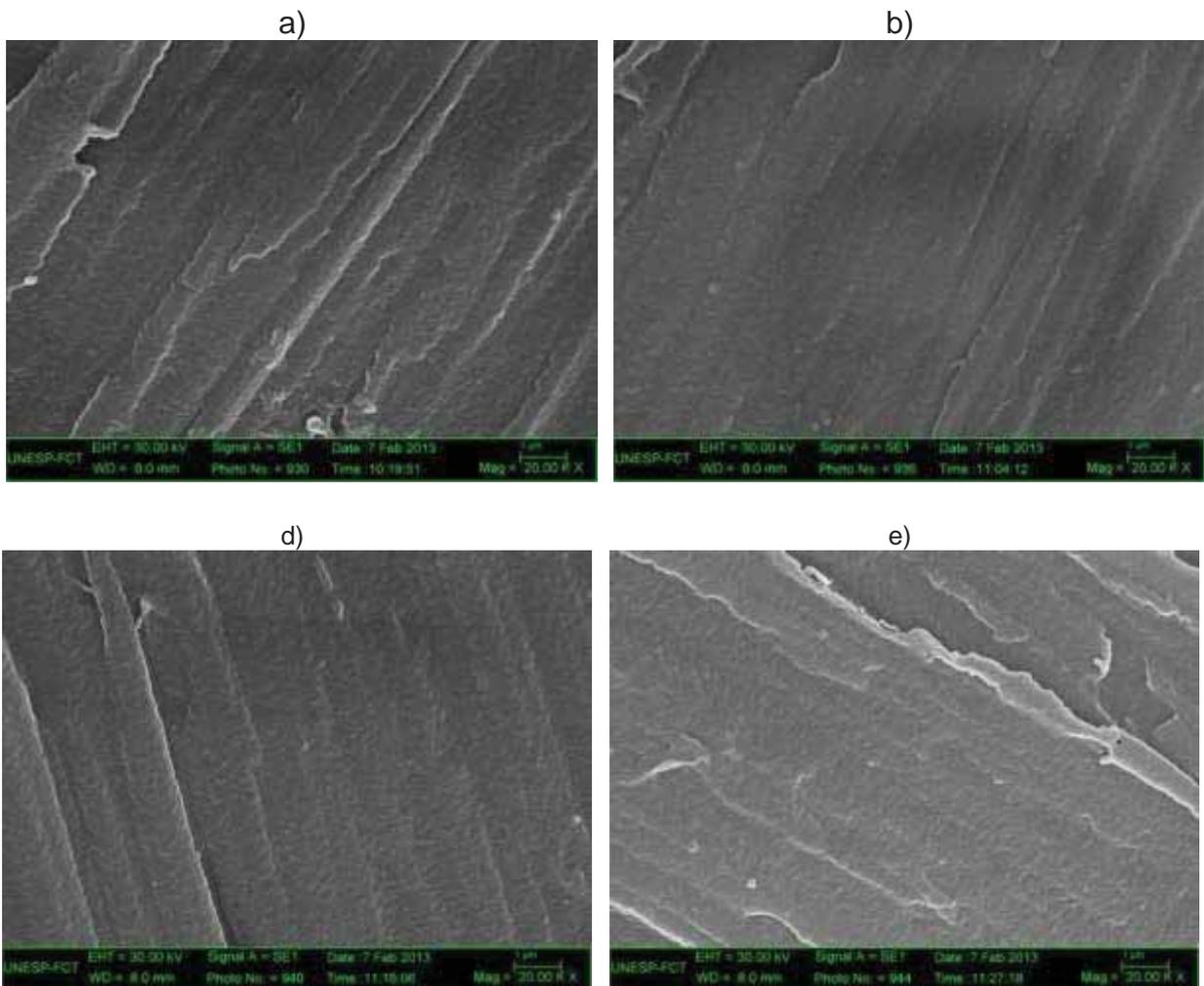


Figura 21: imagem de microscopia eletrônica de varredura para c) para filmes de OAAF com 30 nm de espessura e d) para filmes de OAAF com 50 nm de espessura. **Figura 20:** imagem de microscopia eletrônica de varredura para a) filmes de alumínio sem óxido e b) para filmes de OAAF com 10 nm de espessura.

¹⁷ Para simplificar a anotação, a partir deste ponto vamos nos referir às espessuras dos óxidos citando os valores programados de anodização d_a . Para se saber o valor médio correto deve se consultar a tabela 1.

5.3 – Caracterização AC e Constante Dielétrica dos Filmes de Al_2O_3

O óxido de alumínio apresenta um valor de constante dielétrica ϵ reconhecidamente alto, cujo valor depende do método de preparo e no caso do óxido anódico depende de vários parâmetros relacionados ao eletrólito. Como referencia tem-se que o valor $\epsilon=10$, mas na literatura aparece uma dispersão nestes valores, como se cita no quadro 5.

A capacitância de um capacitor de placas planas e paralelas, tendo o óxido de alumínio como isolante, pode ser dada pela equação:

$$C = \epsilon_{ox}\epsilon_0 A \frac{1}{d} \quad (19)$$

ou seja, espera-se uma relação linear da capacitância com o inverso da espessura do filme. Assim, pode-se extrair a capacitância do Al_2O_3 a partir das curvas de capacitância *versus* frequência (Cxf).

Quadro 5: Valores das constantes dielétricas de filmes de Al_2O_3 , preparados por diferentes métodos.

Referência	Método de preparo	Constante dielétrica ϵ
[126,146]	Sputtering	7
[199]	Plasma	8
[200]	Plasma	10
[147]	Sputtering	10
[128]	Anodização	11
[201]	Anodização	12
[130]	Anodização	17

As curvas de Cxf dos óxidos crescidos são apresentadas nas figuras 22a, 22b, 22c, 22d, e 22e. As medidas foram realizadas em vácuo a diferentes temperatura no intervalo de 1 Hz a 0,1 MHz. Na figura 23 apresenta se o gráfico da capacitância (0,1 MHz) do óxido em função do inverso da espessura d_f (espessura calculada pela lei de faraday), para as temperaturas de 303 K e 423 K.P

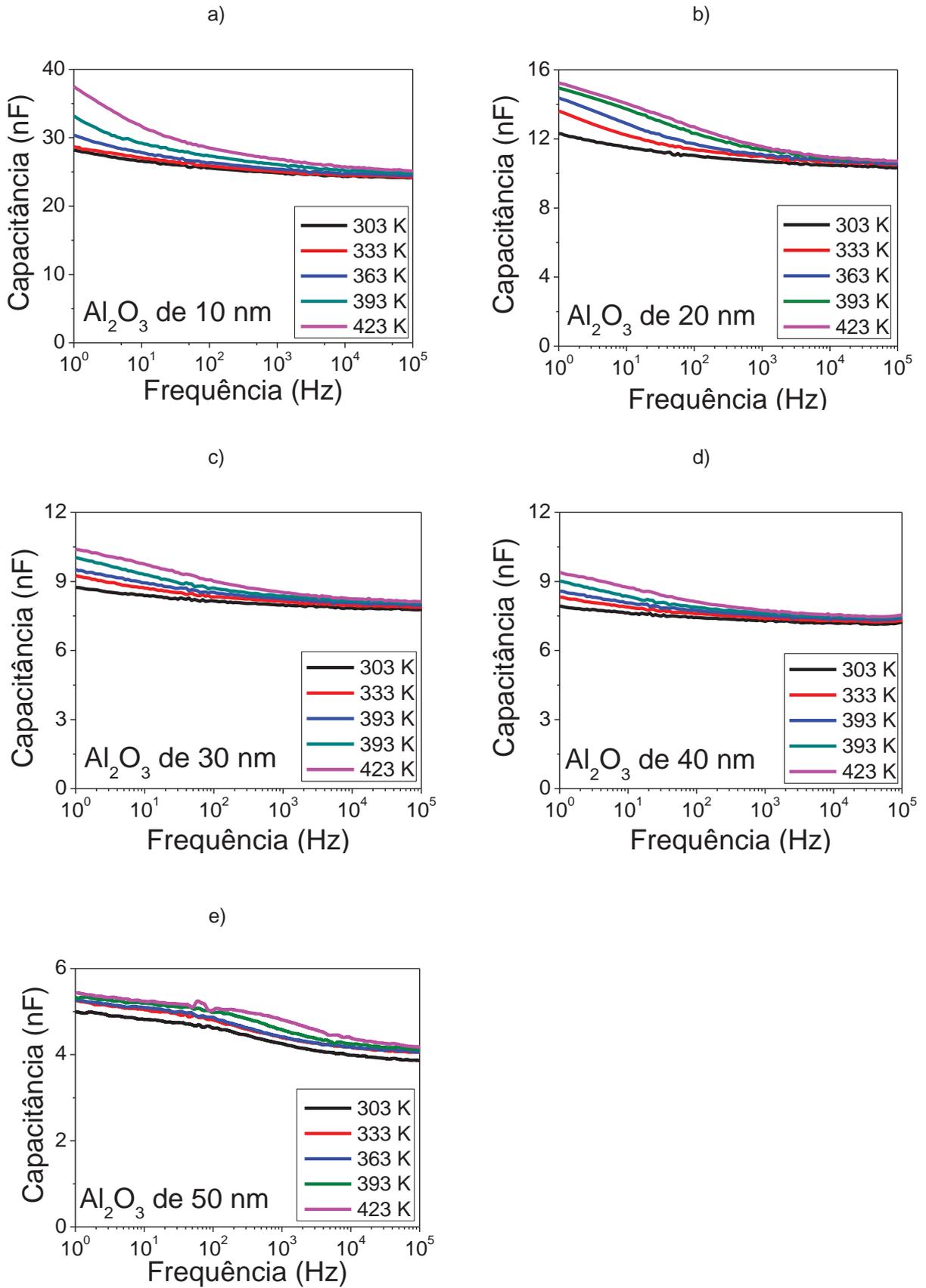


Figura 22: gráficos da capacitância função da frequência, para um dos filmes de Al_2O_3 de a) 10 nm, b) 20 nm, c) 30 nm, d) 40 nm e e) 50 nm de espessura, medidos em vácuo a diferentes temperaturas.

Observa-se no gráfico da figura 23, que a capacitância depende linearmente com o inverso da espessura d_f , como esperado, e que é praticamente constante de 303 K a 423 K. Desta forma, pode-se calcular a constante dielétrica do óxido igualando o termo $\epsilon_{ox}\epsilon_o A$ a inclinação da reta, visto que são numericamente iguais. Assim sendo, calculou-se que a constante dielétrica do óxido de alumínio ϵ_{ox} a 303 K é 10,8 e 10,1 a 423 K.

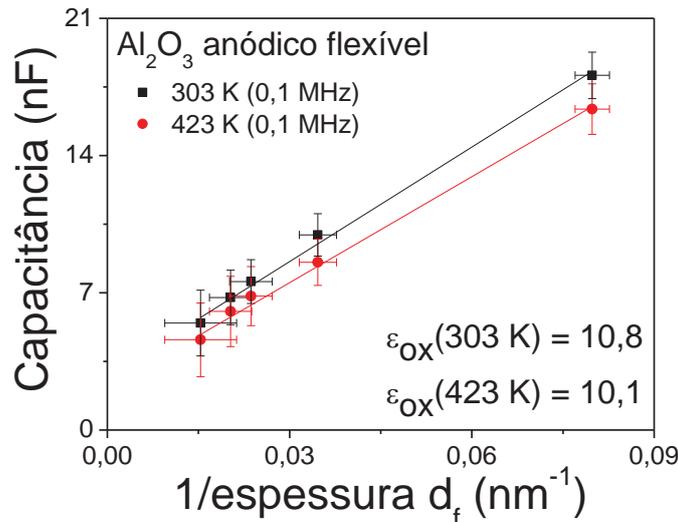


Figura 23: curva da capacitância versus 1/espessura d_f , calculada pela lei de Faraday, cuja inclinação fornece o valor da constante dielétrica.

A diferença entre a espessura de anodização pré-estabelecida d_a e a espessura experimental obtida pela lei de faraday d_f , faz questionarmos o cálculo da espessura feito com base no fator de anodização determinado anteriormente (tabela 1). Na tentativa de se dirimir esta dúvida fez se a análise descrita a seguir. A espessura medida pela curva de capacitância geométrica (0,1 MHz) e a espessura medida pela lei de faraday devem, evidentemente, ser a mesma, logo:

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox} A_e}{C} = \frac{(Q + Q^*)M}{6\rho F A_a} \quad (20)$$

onde A_e é a área do eletrodo e A_a é a área de anodização. Nesta expressão separou-se a carga Q' em duas parcelas, Q e Q^* tal que $Q' = (Q + Q^*)$. O termo Q^* representa as cargas que circulam, mas que não contribuem para o crescimento de óxido, como por exemplo, as cargas

devido às correntes de fuga e Q seria a carga que efetivamente contribuiu para o crescimento do filme. Assim, reescrevendo a equação 20 tem-se:

$$C = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ox} A_e 6 \rho F A_a}{M} \right) \frac{1}{(Q + Q^*)} \quad (21)$$

A equação 21 mostra uma dependência linear de $C \times 1/Q$ e pode-se inferir que o gráfico de $C \times 1/Q$, também possui uma dependência linear, como mostrado na figura 24 e possui o mesmo coeficiente angular. Ou seja, as correntes de perda não tem influência no coeficiente angular, do qual pode-se calcular o ε_{ox} ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, $A_e = 2 \cdot 10^{-6}$ m², $\rho = 3,5$ g/cm³, $F = 96500$ C, $A_a = 7,5$ cm², $M = 101,96$ g/mol). Portanto, a partir desta análise obteve-se $\varepsilon_{ox} = 11,5$.

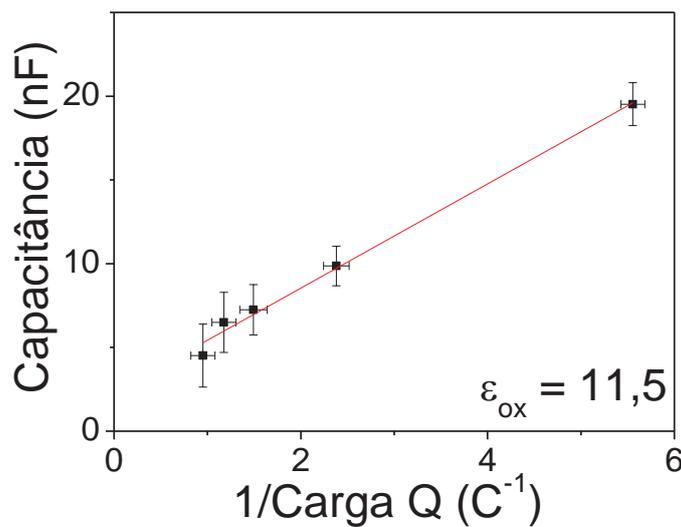


Figura 24: Curva da dependência linear entre C e o inverso da carga ($1/Q$), onde a carga Q foi obtida da integral da curva experimental de ixt .

O desvio padrão tanto para as espessuras d_f quanto para as capacitâncias atingiram valores abaixo de 9%, indicando reprodutibilidade satisfatória para os filmes produzidos. Portanto, a partir deste momento será considerado que o Al_2O_3 anódico preparado neste trabalho tem fator de anodização de 1,4 nm/V e $\varepsilon_{ox} = 11$.

5.4 – Caracterização AC e Flexibilidade dos Filmes de Al_2O_3

O cálculo da $\tan \delta$ em função da frequência foi realizada em vácuo a diferentes temperaturas, no intervalo de 1 Hz a 0,1 MHz. Este tipo de medida é importante, pois mostra a fração de perda dielétrica com relação à capacitância do óxido e independe dos parâmetros geométricos como espessura e área e também independe da constante dielétrica. Assim, a $\tan \delta$ representa a eficiência da capacitância do óxido. Nas figuras 25a a 25e, têm-se as curvas $(\tan \delta)xf$, para um filme de óxido de cada uma das espessuras crescidas.

Observa-se na figura 25f que a $\tan \delta$ a 1 kHz é menor que 3% para os filmes de 10 a 40 nm. Já para o filme de 50 nm a $\tan \delta$ é cerca de 5%. No caso da $\tan \delta$ a 0,1 MHz, observa-se uma variação entre 3 e 9% para os filmes de 10 a 50 nm. De fato, os valores da $\tan \delta$ deveriam ser iguais ou muito próximos para todas as espessuras, visto que a $\tan \delta$ independe da geometria do filme. Porém, é preciso lembrar que a rugosidade e porosidade do filme aumentam com a espessura e desta forma poderia estar também aumentando a $\tan \delta$. No entanto, todos os filmes tem $\tan \delta$ menor que 9 %, o que caracteriza um isolante de boa qualidade e logo podem ser aplicados em dispositivos MIS.

Na figura 26 apresenta-se a queda da capacitância (em %) de 1 Hz a 1 kHz, em função da temperatura. Observa-se que a temperatura ambiente (303 K) o filme de 10 nm tem uma queda de ~13% na capacitância, enquanto que o filme de 50 nm tem ~5% de queda na capacitância. Já na temperatura de 423 K o filme de 10 nm tem uma queda de ~28% na capacitância, enquanto que a queda para o filme de 50 nm se mantém constante. Nos filmes de 30 a 50 nm observa-se pouca queda da capacitância em função da temperatura, possivelmente devido à espessura do filme, que dificulta o movimento de cargas dentro do óxido. O comportamento de queda da capacitância pode estar também relacionado com a estrutura de formação do óxido e com a morfologia.

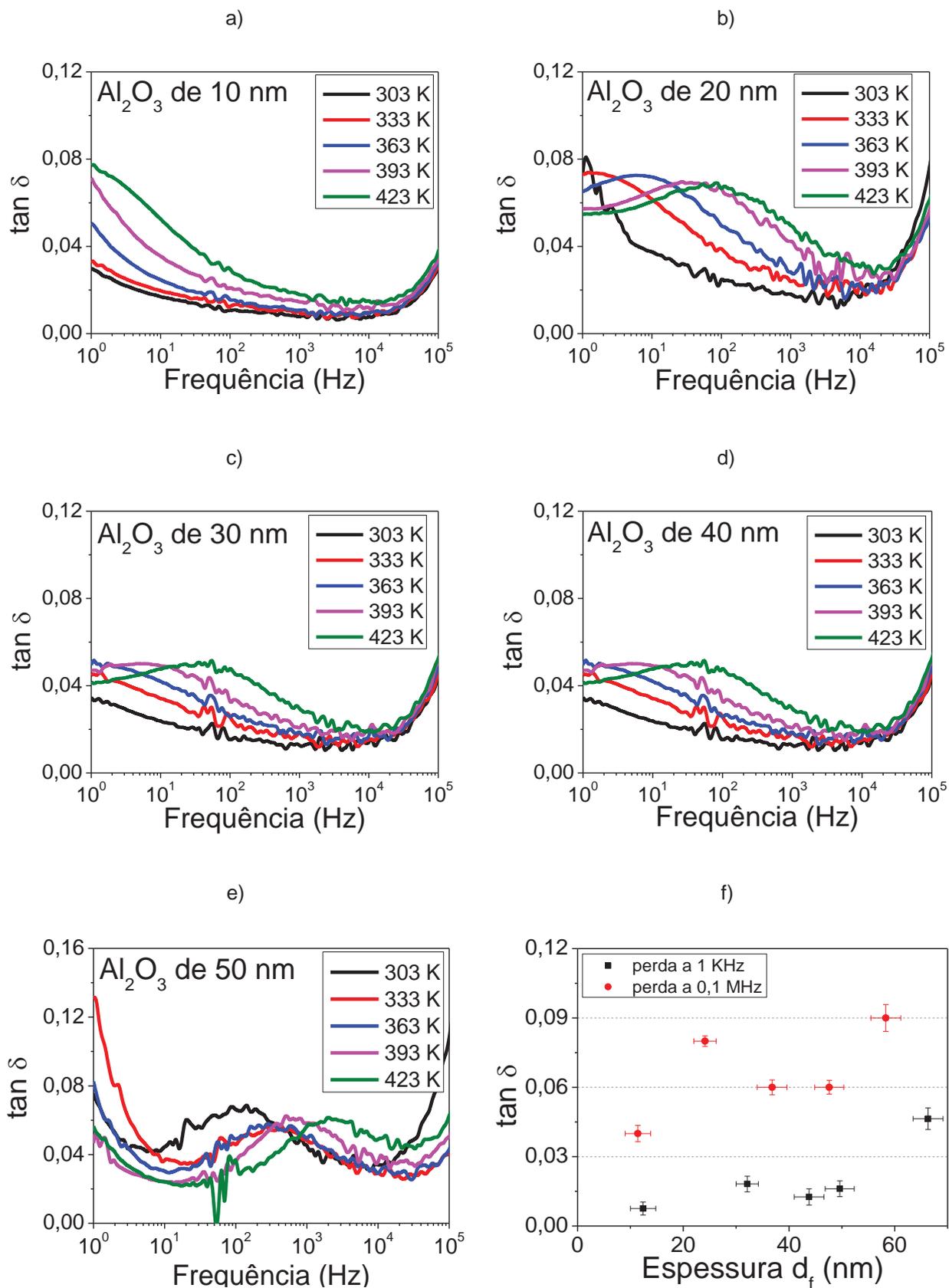


Figura 25: Gráficos da $\tan \delta$ versus frequência, para um dos filmes de óxido de a) 10 nm, b) 20 nm, c) 30 nm, d) 40 nm, e) 50 nm de espessura e f) em função da espessura a 1 kHz e 0,1 MHz, obtidas em vácuo a 303 K.

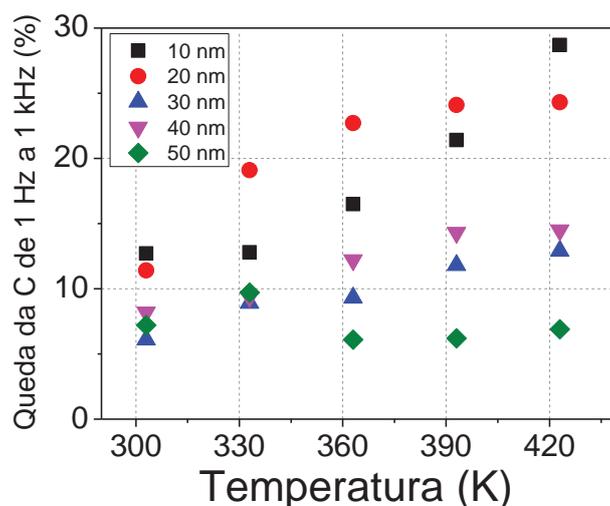


Figura 26: Gráficos da queda da capacitância (em %) de 1 Hz a 1 kHz, em função da temperatura.

Outra questão a se considerar é que a queda da capacitância em função da frequência está associada à existência de uma capacitância interfacial C_{in} , originada na interface metal/óxido, em série com a capacitância geométrica associada ao volume do óxido C_i [202]. Assim a capacitância medida C_m pode ser dada por:

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{in}} + \frac{1}{C_i} \quad (22)$$

Desta forma, a C_{in} começa a ter maior influência na medida de C_m com o aumento da frequência e passa a contribuir para o decréscimo da C_m , sendo que esta contribuição ocorre de forma mais acentuada com o aumento da temperatura. O efeito da temperatura sobre os valores da C_m é mais significativo em baixas frequências, o que é uma dependência típica. Quando a temperatura é elevada, os portadores de cargas espaciais no óxido ganham energia térmica resultando correntes de polarização, em resposta a aplicação do campo elétrico [202].

Ressalta-se que nosso grupo de pesquisa tem trabalhado com óxido de alumínio anodizado, usando alumínio puro evaporado sobre substratos de vidro. Os filmes de Al_2O_3 produzidos são de boa qualidade, apresentando capacitância praticamente constante entre 1 e 10^4 Hz, baixa $\tan \delta$ e constante dielétrica entre 8 e 9. Desta forma, observa-se que há algumas

diferenças de propriedades elétricas, com respeito aos dois tipos de óxido (flexível e em vidro), que podem estar relacionados com: i) a influência da pureza do alumínio e ii) a rigidez e/ou morfologia da superfície do substrato e do óxido.

Para avaliar a ϵ_{ox} dos filmes em relação à flexibilidade realizou-se um teste simples, no qual os filmes de óxido de todas as espessuras estudadas foram flexionados em ângulos de 180°. Todos os parâmetros (como área do eletrodo e espessura) e condições de medida (vácuo e temperatura) foram mantidos iguais às medidas realizadas com os óxidos não flexionados. Desta forma, construiu-se a curva de C (capacitância do óxido flexionado) *versus* $1/d_f$, da qual obteve-se a ϵ'_{ox} . Na figura 28a se apresenta uma comparação entre as curvas de capacitância *versus* $1/d_f$ do óxido não flexionado e flexionado e na figura 28b se apresenta o gráfico da $\tan' \delta$ em função da espessura d_f .

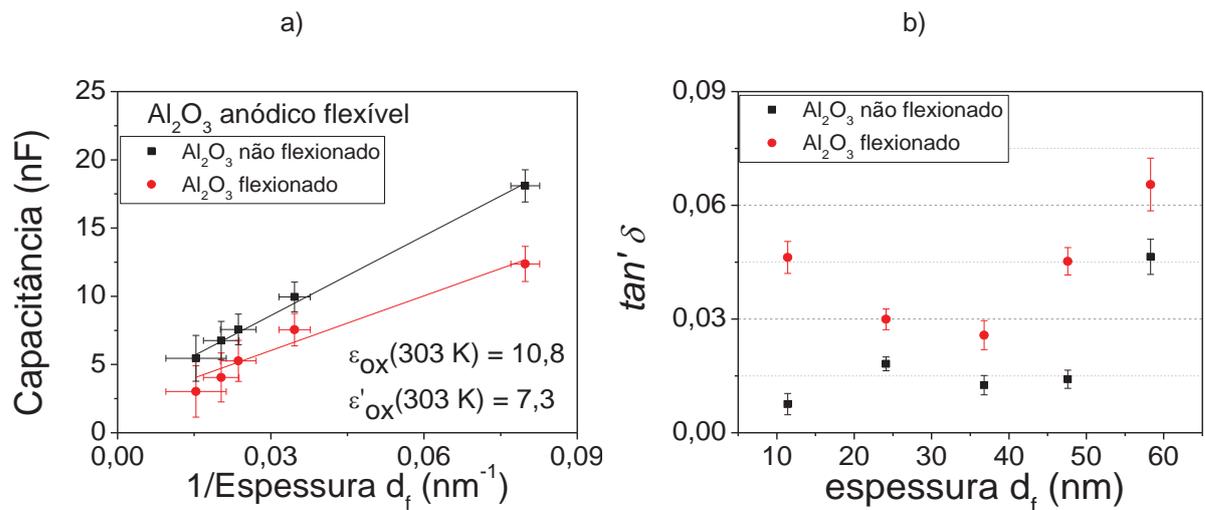


Figura 28: a) Gráfico da capacitância *versus* o inverso da espessura de anodização d' , para o OAAF antes e depois do teste de flexibilidade.

A partir da inclinação da curva, pode se estimar a constante dielétrica ϵ'_{ox} em $\sim 7,3$, para os filmes de óxido flexionados, que é menor do que a ϵ_{ox} dos filmes de óxido não flexionados. Além disso, as medidas de capacitância (0,1 MHz) a diferentes temperaturas (303 K e 423 K), não apresentadas aqui, mostram que não houve alteração significativa da capacitância, indicando estabilidade com a temperatura.

O desvio padrão da capacitância das amostras depois de flexionadas é, em geral, 30% maior do que o desvio padrão das capacitâncias das amostras de óxido antes de serem flexionados. Em relação a $\tan \delta$ tem-se que os valores para filmes de óxido flexionados são maiores do que nos óxidos não flexionados.

De fato, o Al_2O_3 é compacto e rígido por natureza e, portanto, é natural que a alta flexão mecânica aplicada altere as propriedades mecânicas e, por consequência, a dielétrica, visto que a flexão mecânica pode gerar microfissuras ao longo do filme, permitindo correntes de fuga no volume do óxido. Observou-se também, no microscópio óptico, que os eletrodos possuíam regiões microfissuradas o que pode gerar uma área de eletrodo efetivamente menor. É importante dizer que ambos os problemas citados não são necessariamente responsáveis pela alteração da constante dielétrica do óxido, quando flexionado, pois pode também estar havendo uma diminuição da qualidade do óxido, visto que a princípio a $\tan \delta$ não deveria depender da área do eletrodo nem da espessura do material.

Através das análises feitas nos filmes de óxidos, em relação às espessuras preparadas e nas temperaturas medidas, conclui-se que todos os filmes tem boas propriedades dielétricas para se aplicar na fabricação de um capacitor MIS, visto que: i) há boa reprodutibilidade; ii) baixo valor de $\tan \delta$, mesmo depois da flexão mecânica; iii) boa constante dielétrica e iv) estabilidade em função da frequência e da temperatura. No entanto, foi escolhido o filme de óxido de 20 nm como camada isolante para fabricar um capacitore MIS, simplesmente por apresentar menor desvio padrão e por aparentar boa morfologia de superfície.

5.5 – Morfologia dos Filmes Impressos de TsCuPc/PVA

Inicialmente, a tinta de TsCuPc foi baseada apenas em água na concentração de 20 mg/ml, por dois motivos: i) a TsCuPc é solúvel em água e pode ser depositada por

impressão jato de tinta e ii) evitar alguma alteração indesejável nas propriedades elétricas dos filmes impressos, por parte de outros solventes, nas devidas caracterizações elétricas. Porém, surgiram dois problemas críticos: i) ao se imprimir a solução de TsCuPc uma única vez, observou-se a formação de um aglomerado de gotículas ao invés de um filme contínuo e homogêneo e ii) a área efetiva dos filmes de TsCuPc impressos, tanto sobre o alumínio quanto sobre o óxido, são em média 65% menor que a área do padrão de impressão designado pelo software. Os problemas i) e ii) são consequências da incompatibilidade entre o substrato e a tinta de TsCuPc a base de água, devido a baixa molhabilidade e propriedades hidrofóbicas da superfície tanto do alumínio quanto do óxido.

Outro problema constatado experimentalmente foi que ~90% dos dispositivos MSM, assim como os capacitores MIS preparados com eletrodos de ouro, se encontravam em curto quando eram submetidos as caracterizações elétricas. Isto ocorre devido à microfissuras no filme, visto que o substrato é altamente flexível e, além disso, a solução de TsCuPc, a base de água, por si só não forma um filme contínuo e homogêneo, devido ao fato de ser uma solução composta por moléculas as quais possuem ligações fracas entre si.

Desta forma, foi necessário seguir outra rota para se conseguir filmes impressos, tanto sobre o alumínio quanto sobre o óxido, de forma que fossem homogêneos e contínuos, a fim de se poder depositar eletrodos superiores de ouro. Sendo assim, optou-se por uma solução composta por 0,5 mg do polímero polivinilalcool (PVA) e 5 mg de TsCuPc em 1 ml de água ultrapura. O PVA é um polímero convencional e foi escolhido, principalmente, por ser solúvel em água. O uso do PVA teve um papel fundamental, pois quando o filme de TsCuPc/PVA é tratado (aquecido a 120°C) ocorre a formação de uma matriz plastificante, visto que o calor gera ligações entrecruzadas no PVA, promovendo assim a formação de um filme contínuo. Com esta nova composição, produziu-se então dispositivos com melhor qualidade dos filmes impressos, com área efetiva de ~95% da área designada pelo software e

com eletrodos superiores de ouro. Uma imagem dos filmes impressos sobre alumínio é apresentada na figura 29a e de filmes impresso sobre o óxido de alumínio é apresentada na figura 29b.

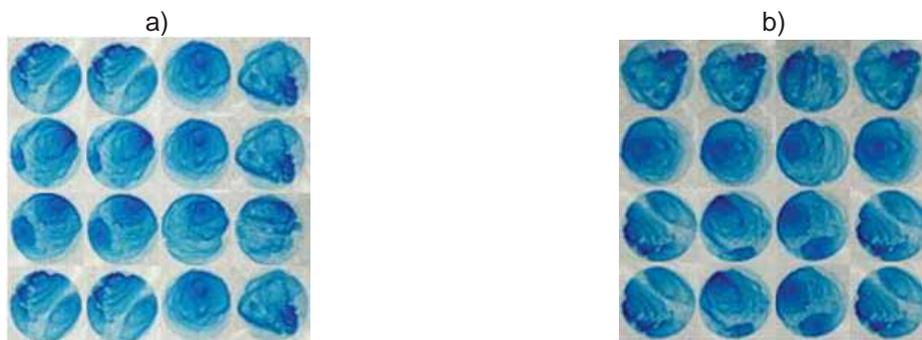


Figura 29: Solução de TsCuPc/PVA impressa (3 vezes) com uma impressora HP sobre a) um substrato de alumínio flexível e b) sobre um filme de óxido de alumínio de 20 nm. Obs: esta imagem foi escaneada e está fora de escala apenas para uma visualização melhor das amostras.

Um outro parâmetro a considerar em relação a qualidade dos filmes impressos é o numero de impressões no mesmo local do substrato e a forma de secagem dos filmes. Para se obter filmes com melhor qualidade foi necessário imprimir padrões sobrepostos (pelo menos 3 vezes) e esperar no mínimo 30 minutos para secagem da impressão anterior, isto porque a impressora possui um sistema cilíndrico que desloca o substrato até a posição de impressão e este deslocamento pode danificar a camada já impressa. Outra rota foi um tratamento térmico a cada impressão, porém, observou-se num microscópio óptico a formação de microfissuras dando um aspecto de um filme totalmente rachado, diferente dos filmes deixados secar naturalmente.

Diante disso, o procedimento para se fazer as caracterizações elétricas foi o seguinte: i) o filme impresso (e vezes) foi deixado secar naturalmente, ii) evaporado-se os eletrodos superiores de ouro e em seguida as amostras foram inseridas dentro do criostato, iii) as amostras foram tratadas a 120°C por 40 mim em alto vácuo e depois deixadas resfriar por 24 h. Este procedimento foi realizado em todas as amostras (MIM, MSM e MIS). Como se

trata de uma solução composta por materiais compostos por moléculas (TsCuPc) e polímero (PVA), algumas propriedades de ambos são apresentadas no quadro 1 (página 32).

5.6 – Caracterização AC dos Filmes de TsCuPc/PVA Impressos

A estrutura MSM foi preparada conforme a ilustração da figura 18a, na qual foi realizadas medidas de capacitância e perda *versus* frequência (de 10^{-2} a 10^6 Hz). Estas medidas foram realizadas em vácuo a diferentes temperaturas e são apresentas nos gráficos da figura 30 e 31a. Na curva da figura 30 observa-se que a capacitância: i) decresce em função da frequência; ii) em baixas frequências aumenta com a temperatura e iii) apresenta uma leve relaxação dielétrica próximo a 10 Hz.

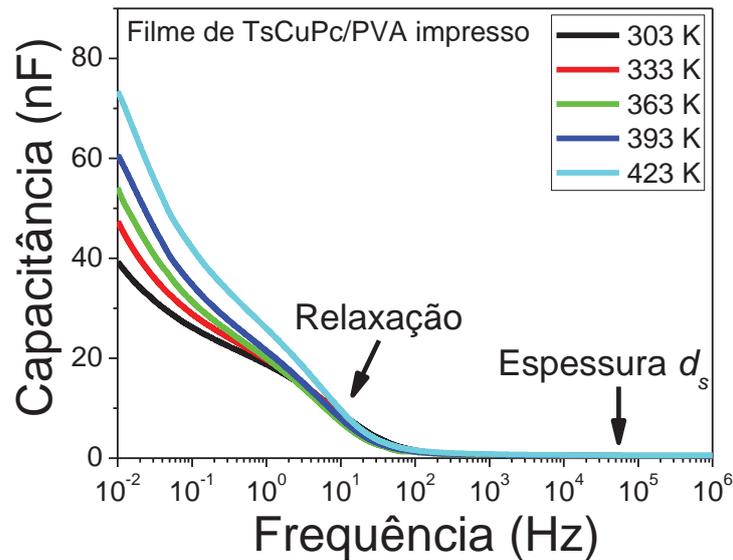


Figura 30: Gráfico da capacitância *versus* frequência de uma estrutura MSM (Al/TsCuPc-PVA/Au) impresso sobre um substrato de PET aluminizado, medido em vácuo a diferentes temperaturas.

Observa-se uma forte dependência das curvas de capacitância com o aumento da temperatura na região de baixas frequências. Este efeito também é observado em pastilhas de CoPc e filmes evaporados de CuPc, cuja a interpretação é que em baixas frequências o aumento da temperatura causa a excitação térmica e eleva o número de portadores livres

[203]. A partir de 10^4 Hz observa-se que a capacitância se mantém constante em função da frequência. Desta forma, pode-se extrair em alta frequência a capacitância geométrica ($C_s = \frac{\epsilon_s \epsilon_0 A}{d_s}$, onde $C_s = 0,48 \pm 0,02$ nF) dos filmes e considerando a constante dielétrica da TsCuPc ($\epsilon_s=3$), estimou-se que a espessura d_s do filme impresso em torno de 109 ± 2 nm. Apesar de o filme ser composto por dois materiais com constantes dielétricas distintas, optou-se por assumir constante dielétrica igual 3, pois o filme é composto por 90% em massa de TsCuPc. Na curva da perda dielétrica *versus* a frequência (figura 31a), observa-se que existe um pico de perda próximo a 1 Hz.

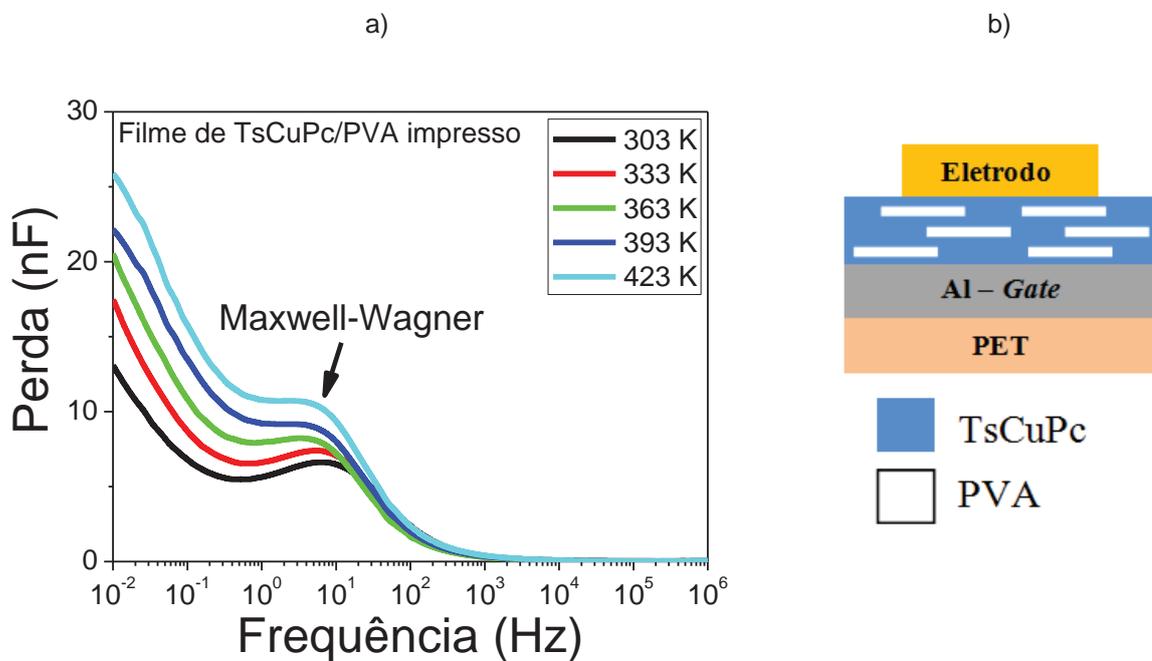


Figura 31: a) Gráfico da perda *versus* frequência de uma estrutura MSM (Al/TsCuPc-PVA/Au) impresso sobre um substrato de PET aluminizado, medido em vácuo a diferentes temperaturas e b) ilustração das lamelas de PVA na solução de TsCuPc na estrutura MSM.

A relaxação na capacitância e o pico de perda podem ser atribuídos à dispersão *Maxwell-Wagner*. Tal fenômeno está relacionado com a existência do contato entre dois materiais de constantes dielétricas e condutividades distintas (neste caso TsCuPc e PVA). Esta medida se torna interessante, pois sugere que mesmo tendo a TsCuPc e o PVA solubilizados em água eles não se comportam como um único material. Assim, devido as diferenças de

propriedades entre esses materiais (quadro 1), pode-se supor que exista no filme duas “fases”, cujas constantes dielétricas (3 e 10) são responsáveis por este efeito. Na figura 31b apresenta-se uma ilustração, na qual se supõem que as macromoléculas de PVA distribuem-se aleatoriamente ao longo da extensão do filme de TsCuPc.

Nas figuras 32a e 32d são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando que até a escala de 300 nm, correspondente ao aumento de 25000 vezes, não se observa distinções entre o PVA e a TsCuPc.

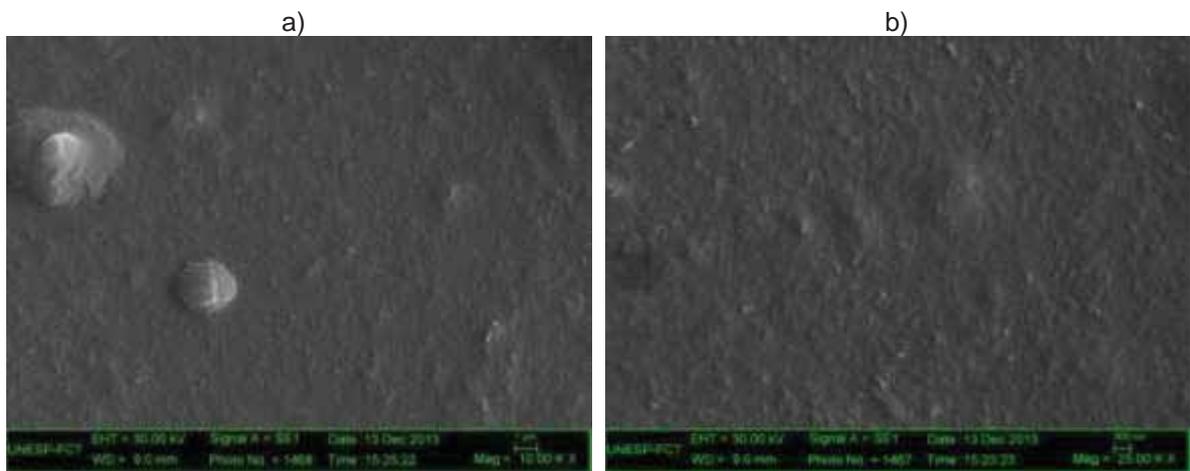


Figura 32: imagens de uma solução de TsCuPc/PVA depositada por *casting* sobre vidro, observadas na escala de c) 1 µm (10000 vezes) e d) 300 nm (25000 vezes)

Na figura 33a apresenta-se o comportamento da condutividade $\sigma_{AC}(\omega)$ em função da frequência das amostras MSM medidas em vácuo a diferentes temperaturas. Observa-se que existe uma dispersão da condutividade em duas regiões distintas, que pode ser descrita pela lei de Jonsher's, conforme a equação 23:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad 0 < n < 1 \quad (23)$$

onde A é uma constante que depende da temperatura e n representa o grau de interação entre os íons e suas vizinhanças na estrutura.

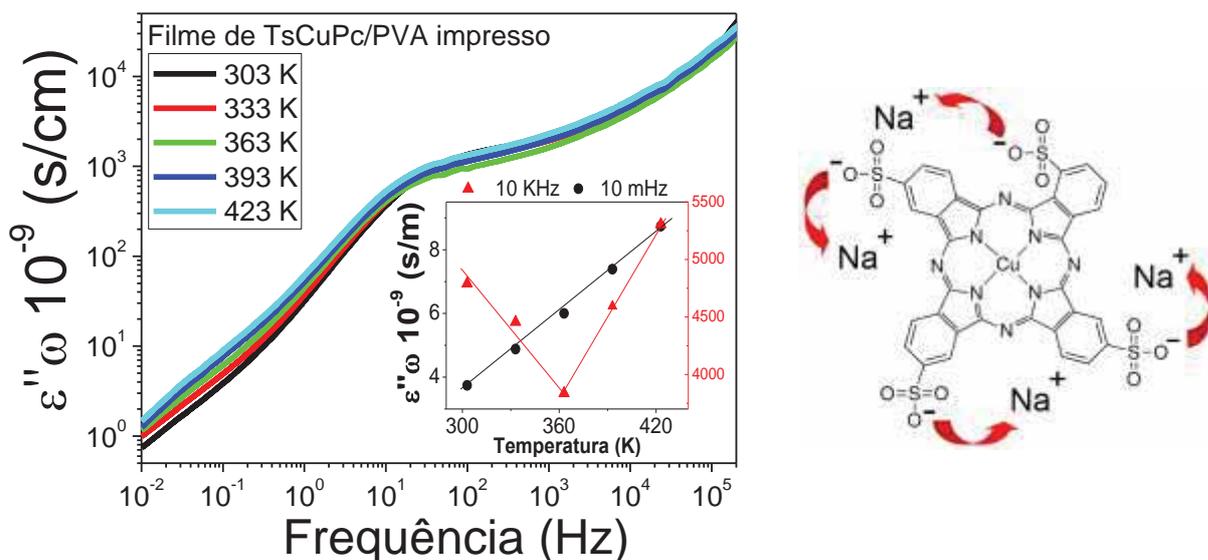


Figura 33a: a) gráfico da condutividade AC *versus* frequência, de uma estrutura MSM (Al/TsCuPc-PVA/Au) impressa sobre um substrato aluminizado, medido em vácuo, a diferentes temperaturas e b) ilustração da dissociação da TsCuPc no filme de uma estrutura MSM.

Esta Lei é observada para condutores iônicos ou quando há condução por mecanismos de *hopping* [204]. Como se vê na equação 23 a condutividade do material em função da frequência, recebe a contribuição de um termo relacionado a condutividade DC (σ_{DC}) e de um segundo termo relacionado a condutividade AC ($A\omega^n$). Em materiais amorfos a condutividade AC também pode ser diretamente relacionada à constante de perda dielétrica do material, pela equação 24 [203]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \omega \varepsilon''(\omega) \quad (24)$$

Desta forma, igualando a equação 23 e 24 obtém que $\omega \varepsilon''(\omega) = A\omega^n$. Na figura 33a mostra-se o gráfico da variação $\omega \varepsilon''$, ou seja, da componente AC da condutividade (σ_{AC}) *versus* frequência. O comportamento σ_{AC} em baixas frequências pode estar relacionados com efeitos da interface filme/eletrodo¹⁸ e aos movimentos de íons Na^+ no filme, devido à

¹⁸ Os efeitos de eletrodos são estudados em medidas DC, as quais serão apresentadas. Nas medidas DC pode-se considerar uma corrente alternada cuja frequência é menor que 10^4 Hz.

dissociação da TsCuPc. A dissociação da TsCuPc pode ser dada por: $C_{32}H_{12}CuN_8O_{12}S_4 \leftrightarrow C_{32}H_{12}CuN_8(SO_3^-)_4 + 4Na^+$, cuja uma ilustração é apresentada na figura 33b.

Como já relatado o valor de n extraído da inclinação da curva mostrada na figura 33a, representa o grau de interação entre os íons e suas vizinhanças na estrutura. Há duas inclinações distintas no gráfico da figura 33a: uma em baixa frequência, n_{bf} , e outra em alta frequência, n_{af} . No quadro 6 apresenta-se os valores de n_{bf} e n_{af} em função da temperatura, onde observa-se um ligeiro aumento com a temperatura em ambas as inclinações.

Quadro 6: Valores de n obtidos em baixas e altas frequências a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	n_{bf}	n_{af}
303	0,72	0,27
333	0,70	0,28
363	0,74	0,31
393	0,82	0,30
423	0,81	0,31

Em baixas frequências, onde o expoente n é maior, na faixa de 0,7, pode-se afirmar que prevalece uma interação entre as moléculas de TsCuPc e o entorno. Neste regime, como se espera para um semicondutor, a condutividade cresce linearmente com a temperatura. Isto é melhor evidenciado no *inset* da figura 33a que mostra a σ_{AC} em função da temperatura para a frequência de 0,1 Hz. Em altas frequências, onde n é menor, na faixa de 0,3, a interação com a vizinhança é pequena e pode se afirmar que os efeitos localizados na própria molécula são dominantes. Neste regime de alta frequência, σ_{AC} tem valores muito maiores e sua dependência com a temperatura não apresenta o comportamento que se espera de um semicondutor.

5.7 – Caracterização DC dos Filmes de TsCuPc/PVA Impressos

Para as caracterizações DC, variou-se a voltagem, a partir de 1V até -1V, com

degraus de $25\mu\text{V/s}$. Os gráficos ixV , mostrados na figura 34a, corresponde a um filme impresso de TsCuPc/PVA medido em vácuo, a diferentes temperaturas.

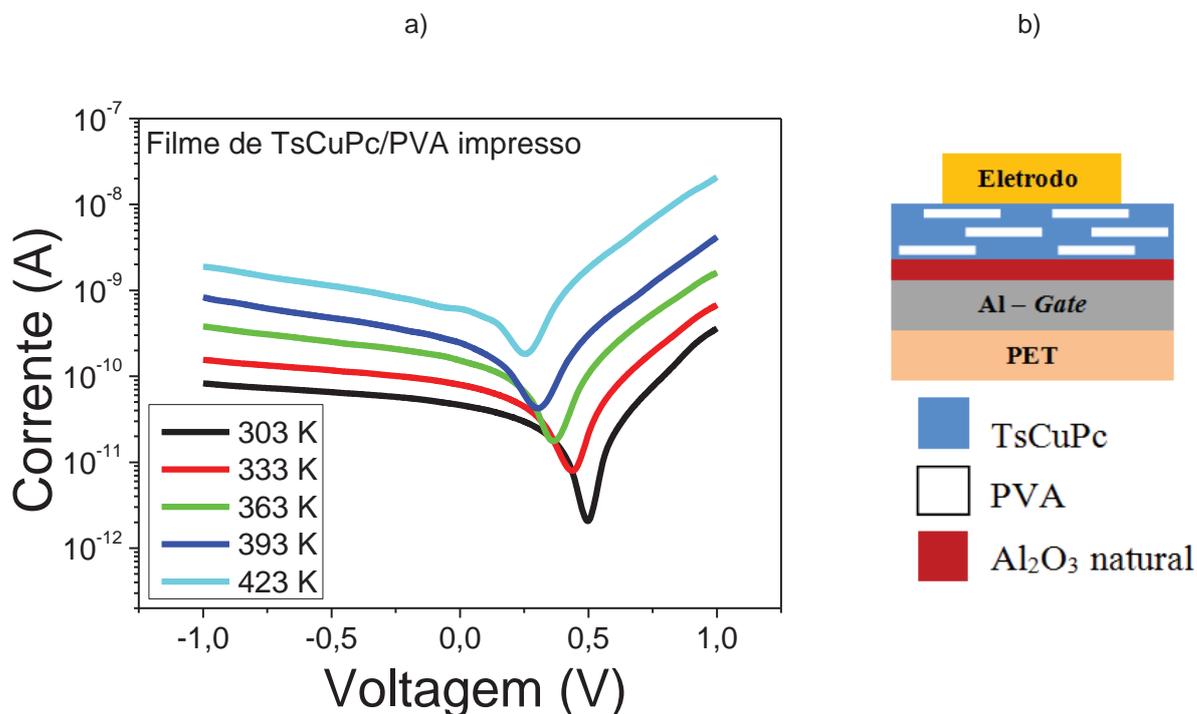


Figura 34: a) Gráfico da corrente *versus* voltagem de uma estrutura MSM (Al/TsCuPc-PVA/Au) impressa sobre um substrato de PET aluminizado, medida em vácuo a diferentes temperaturas e b) ilustração de uma amostra com estrutura MSM, tendo uma camada natural de óxido de alumínio.

No gráfico da figura 34a observa-se que as curvas ixV são assimétricas e se desloca para valores mais maiores de corrente em função da temperatura, e a corrente é maior para voltagens positivas do que para as negativas. O coeficiente de variação da corrente com a temperatura é positivo, o que denota a natureza semicondutora do filme, indicando que as propriedades semicondutoras da TsCuPc sobrepõe a natureza isolante do polímero PVA.

O comportamento assimétrico pode estar relacionado com a facilidade de injeção de cargas. Neste caso, quando um eletrodo (ouro) é polarizado positivamente os buracos da TsCuPc são repelidos da interface filme/Au e os elétrons provenientes do eletrodo vencem facilmente a barreira de potencial. Para a direção oposta a barreira de potencial é maior e então é maior a dificuldade de injeção de cargas. É importante lembrar que na interface filme/Al existe uma camada natural de óxido ($\sim 1,5$ nm), a qual também contribui para esta

resistência interfacial. Na figura 34b ilustra-se uma amostra com estrutura MSM, tendo uma camada natural de óxido de alumínio.

Nota-se também que o mínimo da corrente não está localizado em 0 volts, mas se desloca em direção a 0 volts com o aumento da temperatura. Este efeito está relacionado às cargas presas em armadilhas geradas na interface óxido natural/filme TsCuPc/PVA. O aumento da temperatura fornece energia a estas cargas para sair das armadilhas, o que promove o deslocamento do mínimo de corrente para 0 volts. Provavelmente, estas armadilhas são profundas e é necessário fornecer altas energias para as cargas escaparem destas armadilhas. Ressalta-se que em todas as 15 amostras, medidas em vácuo, observou-se que o mínimo de corrente estava sempre em torno de 0,5 volts a 303 K e 0,3 volts a 423K.

Nas figuras 35a e 35b¹⁹, apresenta-se o gráfico do logaritmo natural da densidade de corrente *versus* a raiz quadrada da voltagem. O gráfico da figura 35a foi extraído a partir do eixo negativo, enquanto que o gráfico da figura 35b fora extraído do eixo positivo. No gráfico da figura 35a, observa-se que a partir de ~0,4 volts o $\ln(J)$ segue um regime praticamente linear com a raiz quadrada da voltagem, indicando que nesse intervalo o transporte de carga corresponde ao modelo de injeção Shocktly. O mesmo pode ser dito no gráfico da figura 35b, no qual se observa um regime linear a partir de 0,1 volts. Extrapolando os regimes lineares das curvas dos gráficos da figuras 35a e 35b e igualando os valores interceptados com o coeficiente linear $-\frac{\phi}{kT}$ da equação 6 (modelo injeção Shocktly), pode-se então calcular o valor da barreira de potencial ϕ , tanto para voltagens negativas quanto positivas, cujos os resultados são apresentados no quadro 7.

¹⁹ Para plotar estes gráficos foi necessário modificar as curvas mostradas nos gráficos da figura 34, de forma que o mínimo de corrente ficasse em zero. Isto foi feito, uma vez que a análise dos mecanismos de condução requer equações logarítmicas.

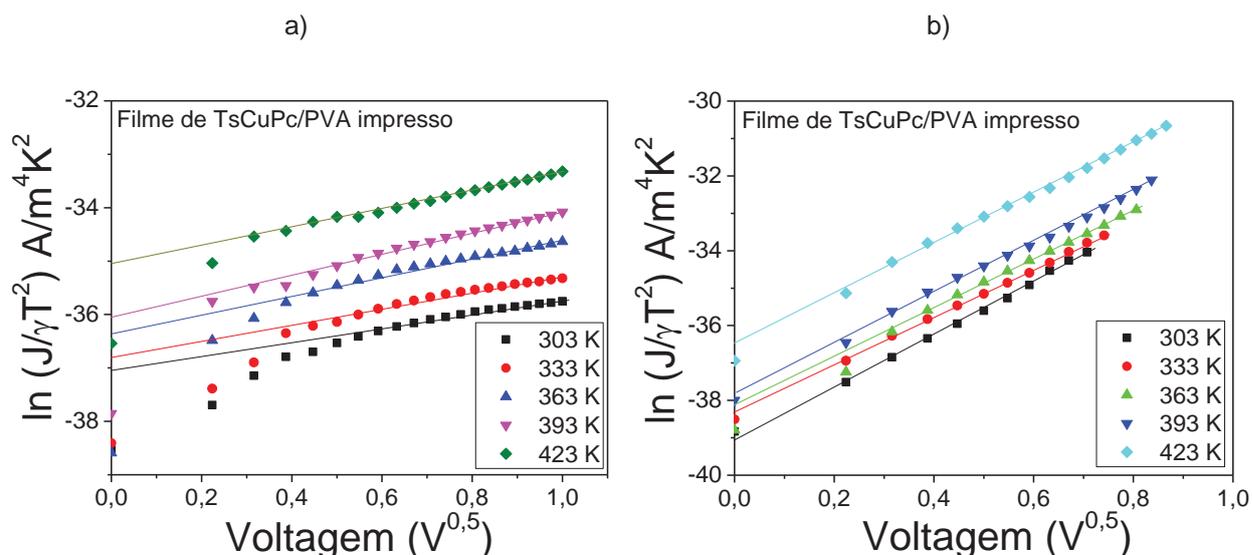


Figura 35: Gráfico do a) \ln da densidade de corrente *versus* a raiz quadrada da voltagem (eixo negativo) e b) para o eixo positivo, de uma estrutura MSM (Al/TsCuPc-PVA/Au) impressa sobre PET alumínizado medida em vácuo a diferentes temperaturas.

Como observa-se no quadro 7 os valores obtidos da barreira de potencial a partir de voltagens negativas são relativamente maiores do que para as voltagens positivas e aumentam com o aumento da temperatura. O fenômeno de injeção de cargas assistidas por defeitos, que está relacionado com a variação nas condições de injeção, poderia influenciar a determinação experimental da função trabalho à diferentes temperatura [205]. Afinal, o deslocamento do mínimo de corrente, discutido acima, corrobora a hipótese da existência de cargas presas em armadilhas interfaciais na camada de óxido natural.

Quadro 7: Valores médios da função trabalho para o eixo negativo (ϕ_n) e positivo (ϕ_p) dos filmes de TsCuPc medidos em vácuo.

Temperatura (K)	Barreira de potencial	
	ϕ_n (eV)	ϕ_p (eV)
303	0,96±0,07	1,01±0,06
333	1,05±0,08	1,09±0,07
363	1,13±0,09	1,18±0,09
393	1,21±0,11	1,27±0,10
423	1,27±0,12	1,32±0,11

Uma comparação interessante é a da condutividade *versus* temperatura, para as amostras de estrutura MSM (Al/TsCuPc-PVA/Au), medidas em dois ambientes distintos:

vácuo e ar (U.R~60%). Esses resultados são mostrados no gráfico da figura 36a. A condutividade do filme (TsCuPc/PVA) pode ser estimada pela equação $\sigma_s = \frac{d_s}{R_s A_e}$, na qual se considera: a espessura do filme $d_s=110$ nm; a área do eletrodo $A_e=2.10^{-6}$ m² e a resistência do filme R_s extraída da inclinação das curvas ixV , em cada temperatura (Figura 34.a). Observa-se que para temperaturas acima de 363 K a condutividade aumenta em função da temperatura e é cerca de uma ordem de grandeza maior para amostras medidas em ar, do que para as amostras medidas em vácuo. A baixa condutividade das amostras medidas em vácuo, em relação ao ar, pode ser consequência de uma menor concentração de oxigênio, já que o oxigênio é um dopante para a TsCuPc [**Erro! Indicador não definido.**].

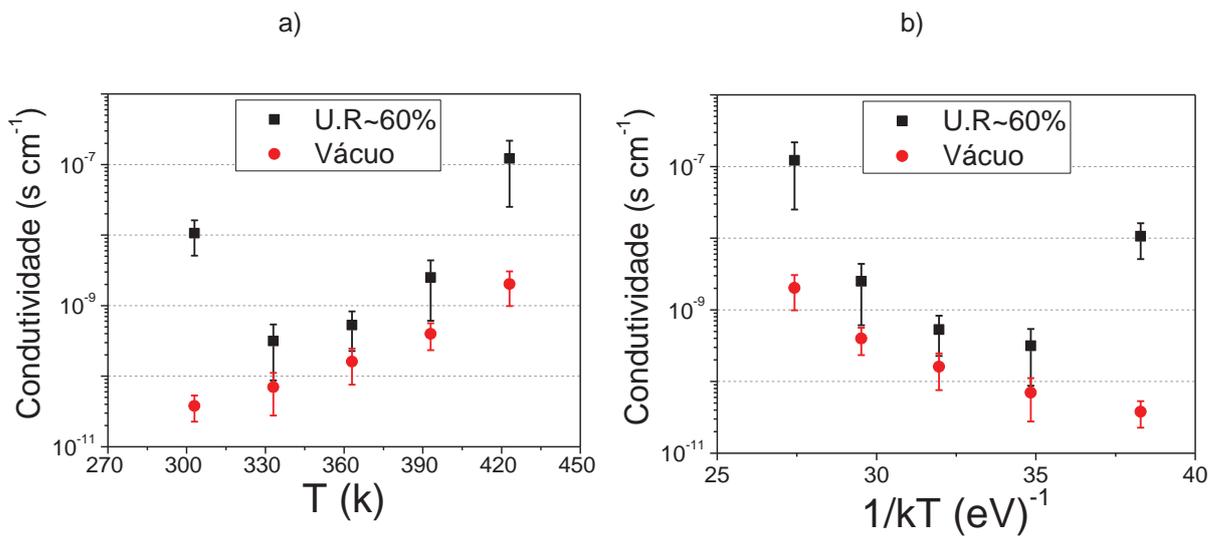


Figura 36: a) Gráfico da condutividade *versus* T e b) gráfico da condutividade *versus* 1/kT, (T=temperatura e k=constante de Boltzman), comparando as medidas realizadas numa estrutura MSM (Al/TsCuPc-PVA/Au), impressa sobre PET aluminizado, em vácuo e no ar (U.R~60%).

Os filmes de TsCuPc quando medidos em vácuo, se comportam como semicondutor, *i.e.*, a condutividade aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, quando os filmes são medidos em ambientes úmidos a condutividade decresce até em torno de 368 K (95°C) e acima desta temperatura começa a aumentar, *i.e.*, em baixa temperatura os filmes tem comportamento de condutor e a temperaturas mais altas exibem propriedade semicondutora. Supõe-se que tal regime esteja relacionado com moléculas de água agregadas

a TsCuPc. Isto é de fato coerente, pois a propriedade semicondutora da TsCuPc (medidas em ambiente úmido) aparece a temperaturas acima de 368 K (95°C), que é aproximadamente a temperatura de evaporação da água. Medidas de DTG, não apresentada neste texto, confirmam que nesta temperatura a TsCuPc perde aproximadamente 11% de sua massa pela evaporação de água. Ressalta-se ainda que estas mesmas medidas de DTG mostram que 1,3% de água só é eliminada acima de 433K (160°C). Estes resultados nos confirmam que as medidas elétricas da TsCuPc exibem efeitos da semicondutividade somente na ausência de umidade. Ou seja, a amostra deve ser tratada a temperaturas acima de 100°C e mantida em vácuo ou em atmosfera seca.

Os resultados mostrados nesta seção são para condutividade DC. No entanto, na seção anterior, no *inset* da figura 32a, mostrou-se que na condutividade AC (10kHz) há o efeito da umidade mesmo quando a medida é realizada no vácuo após o tratamento térmico. Na figura 36b mostra se o gráfico da condutividade *versus* $1/kT$, onde não se observa linearidade. Possivelmente, estes efeitos se devem à água ligada, que só é extraída da amostra com tratamento térmico acima de 433K (160°C).

5.8 – Espectroscopia de Impedância no Capacitor MIS

Capacitores MIS foram preparados conforme a ilustração da figura 18c, nos quais tem-se um filme de TsCuPc/PVA impresso (3 impressões) sobre uma camada de Al_2O_3 anódico de 20 nm (estimado pelo processo de anodização). Foram realizadas medidas de capacitância e perda *versus* frequência (de 10^{-2} a 10^6 Hz), variando a voltagem DC no *gate* (± 3 V). Nas figuras 37a e 37b são apresentados os gráficos da capacitância e perda em função da frequência para diferentes voltagens de polarização. Inicialmente observa-se uma relaxação na curva da capacitância e um pico na curva da perda em função da frequência, atribuído a dispersão *Maxwell-Wagner*. Observa-se na figura 37a que em baixa frequência o valor da

capacitância diminui quando a voltagem de polarização do *gate* varia de -3 a 3 V. Na figura 37b, notas-se que o pico de relaxação se desloca ligeiramente para frequências maiores a medida que a voltagem de polarização do *gate* varia de -3 V a 3 V. Estas características indicam os regimes de acumulação e depleção (item 4.9) na estrutura MIS.

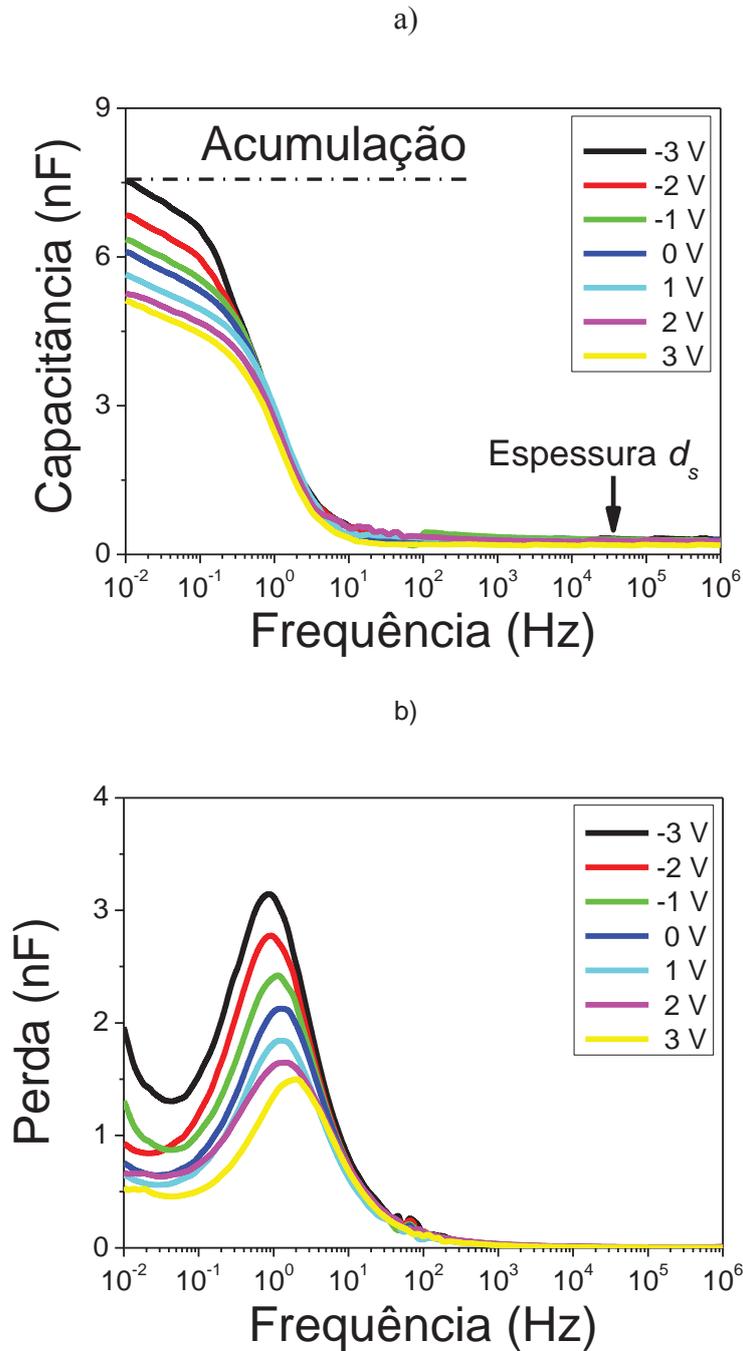


Figura 37: a) capacitância e b) perda dielétrica *versus* frequência de uma amostra com estrutura MIS (Al/Al₂O₃/TsCuPc-PVA/Au). As medidas foram realizadas em vácuo com voltagens no *gate* variando de -3 a 3 V.

Como discutido no item 4.9, a capacitância em baixa frequência, *i.e.*, em acumulação, corresponde à capacitância do filme isolante (nesse caso o óxido). Em alta frequência o valor da capacitância medida C_m , é a soma em série da capacitância do semicondutor C_s com a do isolante C_i . Desta forma, a partir do gráfico da figura 37a pode-se obter a C_s e considerando a constante dielétrica da TsCuPc igual a 3, estimar a espessura d_s do filme impresso sobre o óxido. Do gráfico da figura 37b, obtém-se o valor da resistência do semicondutor R_s e a sua condutividade σ_s . No quadro 8, apresentam-se os valores estimados para cada uma dessas grandezas.

Quadro 8: Valores médios das grandezas envolvidas na análise das curvas de capacitância e perda de uma estrutura MIS (Al/Al₂O₃/TsCuPc-PVA/Au), medida em vácuo.

T (K)	C _i (nF)	C _m (nF)	C _s (nF)	d _s (nm)	f _r (Hz)	R _s (MΩ)	σ _s (10 ⁻⁹ s/m)
303	7,52±0,46	0,29±0,56	0,32±0,46	197±4,16	1,26±0,26	16,22±0,6	5,88±1,13

Nas curvas de Cxf esperava-se um regime estacionário entre 10⁻¹ e 10⁻² Hz, visto que nesta região o capacitor MIS encontra-se no regime de acumulação. Entretanto, observa-se que a capacitância decresce neste intervalo e depois entra no regime de relaxação. A ausência deste regime estacionário na acumulação pode ser consequência do fato de que o filme não é um semicondutor puro, pois há 10% (em massa) de PVA. Além disso, ao se considerar a constante dielétrica do óxido ($\epsilon_{ox}= 11$) e sua espessura (20 nm), esperava-se uma capacitância de ~9 nF em acumulação, porém observa-se o valor de 7,5 nF. De fato, poderia ser aplicado voltagens mais intensas, no entanto, as amostras se rompiam. O valor de 7,5 nF, corresponde a uma camada de ~26 nm de Al₂O₃. A diferença da espessura esperada, bem como o aumento da capacitância em baixas frequências, pode estar relacionada com o fato de que o PVA tem constante dielétrica ($\epsilon_{PVA}= 10$) diferente da TsCuPc e próximo ao valor da constante dielétrica do Al₂O₃.

Medidas da capacitância *versus* voltagem permitem avaliar a mobilidade do filme TsCuPc/PVA. Primeiramente extrai-se das curvas de CxV o valor da densidade de portadores N_A e encontra-se a mobilidade do semiconductor μ_s através da equação (16) $\mu_s = N_A q \sigma_s$. Na figura 38 apresenta-se o gráfico da capacitância *versus* voltagem (a 10^{-1} Hz), para uma estrutura MIS medida em vácuo a 303 K. Observa-se que a capacitância decresce de 5,7 nF a 1,9 nF, sendo que esperaria-se que a capacitância diminuísse de ~ 9 nF a ~ 0.5 nF, *i.e.*, da capacitância do isolante (acumulação) para o valor da capacitância do isolante em série com a do semiconductor (depleção). Ressalta-se que estes valores ideais devem ser corrigidos considerando que: i) a espessura do isolante é maior que a do óxido, devido à existência do PVA disperso no filme semiconductor e ii) nos semicondutores orgânicos de baixa mobilidade é muito difícil atingir depleção completa. Além destes, outros três fatores contribuem para a dificuldade experimental em se obter a curva completa de CxV : i) a coincidência nos valores de constante dielétrica entre o PVA e o Al_2O_3 ; ii) a baixa tensão de ruptura dielétrica e; iii) a elevada capacitância em baixa frequência.

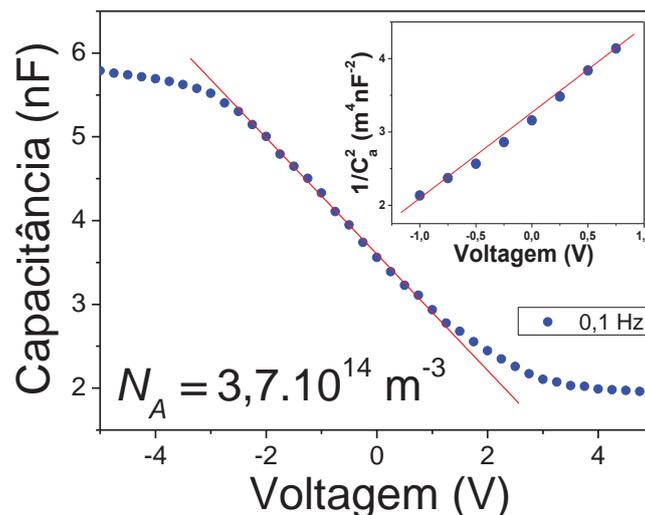


Figura 38: Curva da capacitância *versus* voltagem de polarização (10^{-1} Hz), de uma estrutura MIS, medida em vácuo a 303 K. No inset está o quadrado do inverso da capacitância por unidade de área em função da voltagem, da qual pode-se extrair o valor da densidade de portadores do filme.

Da mesma forma que nas curvas C_{xf} , poderia-se aumentar a voltagem no *gate* a fim de observar se a capacitância decresceria até o valor esperado. No entanto, constatou-se que para voltagens acima do intervalo ± 5 V os capacitores MIS também se rompiam. Por este motivo o cálculo para densidade de dopagem da TsCuPc foi extraída da curva de $\left(\frac{1}{C_a}\right)^2$ versus voltagem no intervalo de ± 1 V, a qual está apresentada em destaque do gráfico na figura 38. A inclinação da curva do gráfico em destaque da figura 38 é a derivada de $\left(\frac{1}{C_a}\right)^2$ em relação a voltagem. Inserindo este valor na equação 15, junto com os outros parâmetros (q e o ϵ_s) pode-se calcular o valor da densidade de portadores no filme de TsCuPc/PVA e a partir da equação 16 ($\mu_s = N_A q \sigma_s$), pode-se calcular a mobilidade μ_s do filme. Obteve-se valores de $3,7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ ($3,7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$) e $3,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($3,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), respectivamente, para a densidade de portadores e mobilidade.

6 – Considerações gerais

Os resultados da caracterização do Al_2O_3 e do capacitor MIS confirmam que os filmes de óxido produzidos são de boa qualidade e podem ser utilizados como camada isolante em dispositivos para eletrônica orgânica, devido a aspectos como: boa reprodutibilidade, baixa $\tan \delta$, alta constante dielétrica ($\epsilon_{\text{ox}} \sim 11$), além de estabilidade térmica. Em relação a TsCuPc descobriu-se que as moléculas de água agregadas aos grupos sulfônicos da TsCuPc, podem inibir sua propriedade semicondutora.

Apesar da TsCuPc ser um importante material de interesse científico e tecnológico e de ser facilmente depositada por impressão jato de tinta, obteve-se baixos valores de mobilidade e de densidade de portadores, o que limita o seu uso em OFETs. Além disso, deve-se ressaltar que houve diversas dificuldades experimentais para se produzir um filme de TsCuPc impresso, tanto sobre o alumínio quanto sobre o Al_2O_3 . Cita-se, por exemplo, que foram necessárias mais de cinquenta amostras a fim de se selecionar quinze para os devidos estudos. A impressão do filme em si é relativamente fácil, mas a incompatibilidade entre a TsCuPc e a superfície do Al_2O_3 e do alumínio gera baixa adesão na interface. Além disso, a solução de TsCuPc por si só não forma um filme contínuo e homogêneo sobre ambos os substratos, devido a ser formada por moléculas, as quais possuem ligações fracas entre si. O problema foi contornado com a adição do PVA na solução, o qual foi escolhido, principalmente, por ser solúvel em água. O uso do PVA teve um papel fundamental, pois forma uma matriz plastificante e promove a formação de um filme contínuo.

Uma questão importante é que a eficiência de uma estrutura MIS também depende da qualidade da camada semicondutora, como: sua espessura, homogeneidade e organização molecular, o que de fato é muito difícil de conseguir com impressão jato de tinta de baixo custo. Desde o início do projeto de mestrado tem-se dado atenção a literatura e até o momento não se encontrou publicações sobre a caracterização elétrica de TsCuPc depositada por jato de

tinta, nem sobre o uso da TsCuPc como camada semicondutora em estrutura MIS. Desta forma, temos trabalhado com aspectos inovadores que requerem esforços a fim de promoverem bons resultados.

Como afirmado acima a escolha do PVA se deu pelo fato de que este material é solúvel em água. Mas devido a coincidência do valor de sua constante dielétrica com a do Al_2O_3 , tem-se que a análise das curvas de CxV e Cxf no capacitor MIS é dificultada, o mesmo tempo que efeitos, como a relaxação Maxwell-Wagner e os dois regime da lei de potencia, discutido na seção 4.9, são observados. Assim, nossos estudos sugerem que os valores de mobilidade e densidade de portadores, bem como a qualidade dos dispositivos MIS usando Al_2O_3 e TsCuPc podem ser melhorados. Neste sentido seriam necessários estudos complementares, por exemplo, variando a porcentagem de PVA e usando outros plastificantes, bem como outras técnicas de deposição.

7 - Conclusão

Os resultados aqui apresentados demonstram que o objetivo geral desta dissertação de mestrado foi alcançado. Foi preparado e caracterizado um dispositivo MIS a base de filmes de TsCuPc, depositados por impressora jato de tinta comercial sobre óxido de alumínio, crescido por anodização, em substratos flexível.

O óxido de alumínio foi crescido com sucesso sobre substratos de PET aluminizado. A linearidade da curva de voltagem *versus* tempo, no processo de anodização do alumínio, indica que os filmes de óxido são compactos e homogêneos, desde espessura de 10 nm até 50 nm. Observou-se que a 1 KHz os óxidos mantêm a estabilidade tanto em relação à capacitância em função da frequência quanto em relação a temperatura. A relação linear entre a espessura dos filmes de óxido, obtidas pela lei de Faraday, e da voltagem final de anodização, resultou em duas informações relevantes: i) o fator de anodização é de 1,4 nm/V e ii) existe uma camada de ~1,5 nm de óxido natural na superfície do PET aluminizado. A inclinação do gráfico da capacitância *versus* inverso da espessura (lei de Faraday) permitiu calcular a constante dielétrica do óxido em $\epsilon = 10,8$. Ao se igualar a espessura dada pela lei de Faraday, com a espessura dada pela capacitância geométrica, pode-se calcular a $\epsilon = 11,5$. Portanto, os Al_2O_3 produzidos podem atuar como bons isolantes em dispositivos a eletrônica.

A impressão jato de tinta da TsCuPc é relativamente fácil, visto que é um material solúvel em água. No entanto, realizou-se um trabalho empírico para se encontrar uma composição da “tinta” de TsCuPc, que fosse: i) similar aos parâmetros de fluidez das tintas comerciais e ii) promovesse a formação de um filme contínuo tanto sobre o alumínio quanto sobre o óxido. Para este fim, encontrou-se que a tinta deveria ser composta por 5 mg de TsCuPc e 0,5 mg de PVA em 1 ml de água ultrapura.

As medidas ixV nos filmes de TsCuPc/PVA impressos sobre alumínio (estrutura MSM), apresentaram os seguintes resultados: i) moléculas de água agregadas a TsCuPc

podem inibir o comportamento semicondutor nas medidas elétricas; ii) a condutividade aumenta com o aumento da U.R do ar e também com o aumento da temperatura; iii) o transporte de carga é compatível com o modelo de injeção Shocktt; e iv) em baixas frequências a condutividade é dominada por processos iônicos com grande interação das moléculas e o entorno, enquanto que em altas frequências pode-se afirmar que os efeitos localizados na própria molécula são dominantes.

Com relação a caracterização AC na estrutura MSM, pode-se extrair das curvas de Cxf , que a espessura dos filme de TsCuPc/PVA impresso é 110 nm. Também se observou em baixas frequências, que a capacitância aumenta devido a excitação térmica dos portadores livres. Já na curva de perda, observa-se um pico de relaxação Maxwell-Wagner em torno de 100 Hz, indicando que há efeito de polarização interfacial entre o PVA e a TsCuPc.

Nas medidas de capacitância *versus* frequência no capacitor MIS, observou-se a relaxação na capacitância e um pico na perda dielétrica, associados à dispersão *Maxwell-Wagner*, sendo que em altas frequências estimou-se a espessura da camada do filme (TsCuPc/PVA) em 197 nm. Na acumulação, não foi possível obter um regime estacionário para a capacitância, possivelmente devido à presença de PVA no filme. Porém, a variação da curva Cxf com a voltagem confirmou a natureza semicondutora da TsCuPc. Na curva da capacitância *versus* voltagem observa-se que a capacitância decresce de ~6 nF para ~2 nF, sendo que se esperaria uma variação de ~9nF para 0,5 nF devido a espessura e constante dielétrica do óxido. A partir da inclinação da curva CxV extraiu-se os valores de densidade de portadores e de mobilidade do filme de TsCuPc/PVA, como sendo $3,7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ ($3,7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$) e $3,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($3,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), respectivamente, a 303 K.

Este projeto tem o mérito principal de apresentar o desenvolvimento da metodologia de preparo de um capacitor MIS, flexível, usando óxido de alumínio como isolante e TsCuPc/PVA como semicondutor. Foram realizadas caracterizações elétricas e

morfológicas desses materiais e determino-se a densidade de portadores e a mobilidade do filme de TsCuPc/PVA através da espectroscopia de impedância de um capacitor MIS, o que até o momento não foi realizado na literatura. Como extensão deste trabalho, sugere-se estudos complementares sobre a variação de PVA nos os filmes de TsCuPc, assim como a utilização de outras técnicas de deposição, visando avaliar parâmetros elétricos como mobilidade e densidade de portadores, com o intuito de possíveis aplicações em transistores e sensores para a eletrônica orgânica.

8 - Referências

- 1- Jean Richard Dasnoy Marinho; **Macromoléculas e polímeros**; Barueri, Manole, (2005).
- 2- Sebastião V.Canevarolo Júnior; **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**; São Paulo, Artlibe, (2002).
- 3- R. A. de Barros, C. R., W. M. de Azevedo; **Writing with conducting polymer**; Synthetic metals, vol. 155, p. 35-38 (2005).
- 4- A. N. Aleshin; **Charge Carrier Transport in Conducting Polymers on the Metal Side of the Metal-Insulator Transition: A Review**; Physics of the Solid State, vol. 52, p. 2307-2332 (2010).
- 5- A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, M. Matters; **Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors**; Synthetic Metals vol. 88, p. 37-55 (1997).
- 6- A. Facchetti, M.H. Yoon, T.J. Marks; **Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New oportunities**; Adv. Mater., vol. 17, p. 1705 1725 (2005).
- 7- M. Singh, H.M. Haverinen, P. Dhagat, G.E. Jabbour; **Inkjet Printing-Process and Its Applications**; Adv. Mater., vol. 22, p. 673–685 (2010).
- 8- M.Chason, P.W. Brazis, J. Zhang, K. Kalyanasundaram, A.R. Gamota; **Printed Organic Semiconducting Devices**; Proceedings of The Ieee, Vol. 93 (2005).
- 9- C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Masearo; **Organic thin-film transistors: A review of recent advances**; IBM J. RES. & DEV. vol. 45 (2001).
- 10- T.W. Kelley, *et al*; **Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes**; Chem. Mater., vol. 16, p. 4413-4422 (2004).
- 11- F. Petraki, S. Kennou, S. Nespurek; **The electronic properties of the interface between nickel phthalocyanine and a PEDOT:PSS film**; Journal of Applied Physics, vol. 103, p. 033710 (2008).
- 12- H. Peisert, *et al*; **The interface between phthalocyanines and PEDOT:PSS: evidence for charge transfer and doping**; Surface Science, p. 554–559 (2004).
- 13- H.E. Katz, J. Huang; **Thin film organic electronic device**; Annu. Rev. Mater. Res., vol. 39, p. 71–92 (2009).
- 14- U. Lange, *et al*; **Conducting polymers in chemical sensors and arrays**; Analytica Chimica Acta vol. 614, p. 1-26 (2008).
- 15- T.C. Gomes, *et al*; **Thermal inkjet printing of polyaniline on paper**; Thin Solids Films, vol. 520, p. 7200-704 (2012).
- 16- A. Tsumura, K. Koezuka, T. Ando; **Macromolecular eletronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film**; APPL. PHYS. LETT., vol. 49, p. 1210 (1986).
- 17- J. Clark, G. Lanzani; **Organic photonics for communications**; Nature Photonics, vol. 4, p. 438-446 (2010).
- 18- S.R. Forrest; **The Path To Ubiquitous And Low-Cost Organic Electronic Appliances On Plastic**; Nature, vol. 428, p. 911-918 (2004).
- 19- H.S. Tan, *et al*; **Complementary organic circuits using evaporated F16CuPc and inkjet priting of PQT**; Ieee Electron Device Letters, vol. 31, p. 1311-1314 (2010).
- 20- Z.N. Bao, A.J. Lovinger, O. Cherniavskaya; **Material issues for construction of organic and polymeric driving circuits for display and organic applications**; Macromolecular Symposia, vol. 154, p. 199-207 (2000).
- 21- S. Logothetidis; **Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications**; Materials Science and Engineering B, vol. 152, p. 96–104 (2008).
- 22- J.L. Maldonado; **Two examples of organic optoelectronic devices: Light emitting diodes and solar cells**; American Journal of Physics, vol. 76, p. 1130-1136 (2010).

-
- 23- M. Halik, A. Hirsch; **The Potential of Molecular Self-Assembled Monolayers in Organic Electronic Devices**; *Adv. Mater.*, vol. 23, p. 2689–2695 (2011).
- 24- Y. Kanbur, *et al*; **Vacuum-Processed Polyethylene as a Dielectric For Low Operating Voltage Organic Field Effect Transistors**; *Organic Electronics*, vol. 13, p. 919-924 (2012).
- 25- A. Manzoli, *et al*; **Low-Cost Gas Sensors Produced by the Graphite Line-Patterning Technique Applied to Monitoring Banana Ripeness**; *Sensors*, vol. 11, p. 6425-6434 (2011).
- 26- O. Ngamna, *et al*; **Inkjet Printable Polyaniline Nanoformulations**; *Langmuir*, vol. 23, p. 8569-8574 (2007).
- 27- J. Chen, *et al*, **High Definition Digital Fabrication Of Active Organic Devices by Molecular Jet Printing**; *Adv. Funct. Mater.* Vol. 17, p. 2722-2727 (2007).
- 28- B. Chen, *et al*; **All-polymer RC filter circuits fabricated with inkjet printing technology**; *Solid state electronics*, vol. 47, p. 841-847 (2003).
- 29- S.H. Eom, *et al*; **Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer**; *Organic Electronic*, vol. 10, p. 536-542 (2009).
- 30- A.Y. Sankhe, *et al*; **Inkjet printed monolayers as platforms for tethered polymers**; *Langmuir*, vol. 21, p. 5332-5336.
- 31- T. Kawase, *et al*; **Inkjet printing of polymer thin film transistors**; *Thin Solid Films*, p. 279-287 (2003).
- 32- T. Shimoda, *et al*; **Inkjet Printing Of Light-Emitting Polymer Displays**; *MRS/Bulletin*, p. 821-827 (2003).
- 33- E. Becker, *et al*; **All-organic thin-film transistors patterned by means of selective electropolymerization**; *Applied Physics Letters*, vol. 83, (2003).
- 34- I.A. Torres; **Interfacial Effects In Polymer Mis Devices**; Phd Thesis, University Of Wales, Bangor, (2004).
- 35- L. Wang, *et al*; **Sub 10 Nm Conjugated Polymer Transistors For Chemical Sensing**, *Sensor And Actuators B*, vol. 113, p. 539–544 (2006).
- 36- G. Wang, *et al*; **Poly. 3-Hexylthiophene. Field-Effect Transistors With High Dielectric Constant Gate Insulator**; *Journal of Applied Physics*, vol. 95, (2004).
- 37- T. Cui, *et al*; **Printed polymeric passive RC filters and degradation characteristics**; *Solid-State Electronics*, vol. 49, p. 853-859 (2005).
- 38- Y. Noguchi, T. Sekitani, T. Someya; **Organic-Transistor-Based Flexible Pressure Sensors Using Ink-Jet-Printed Electrodes And Gate Dielectric Layers**; *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 253507-253507-3 (2006).
- 39- N.B. Cho, *et al*; **Humidity Sensors Fabricated With Photo-Curable Electrolyte Inks Using An Ink-Jet Printing Technique And Their Properties**; *Sensors And Actuators B*, vol. 28, p. 594-598 (2007).
- 40- L. Setti, *et al*; **An Amperometric Glucose Biosensor Prototype Fabricated by Thermal Inkjet Printing**; *Biosensors And Bioelectronics*, vol. 20, p. 2019-2026 (2005).
- 41- M.F. Mabrook, *et al*; **An Inkjet-Printed Chemical Fuse**; *Applied Physics Letters*, vol. 86, 013507-013507-3 (2005).
- 42- M.F. Mabrook, *et al*; **Inkjet-Printed Polymer Films For The Detection of Organics Vapors**; *Ieee Sensors Journal*, vol. 6, p. 1435-1444 (2006).
- 43- L. Setti, *et al*; **An Hrp-Based Amperometric Biosensor Fabricated By Thermal Inkjet Printing**; *Sensors And Actuators B*, vol. 126, p. 252-257 (2006).
- 44- J.C. Carter, *et al*; **Fabricating Optical Fiber Imaging Sensors Using Inkjet Printing Technology: A Ph Sensor Proof-Of-Concept**; *Biosensors And Bioelectronics*, vol. 21, p.1359-1364 (2006).
- 45- Y. Liu, T. Cui, K. Varshneyan; **All-Polymer Capacitor Fabricated With Inkjet Printing Technique**; *Solid-State Electronics*, vol. 47, p. 1543-1548 (2003).
- 46- W.Y. Chou, *et al*; **Polymer Light-Emitting Diodes With Thermal Inkjet Printed Poly(3,4ethylenedioxythiophene): Polystyrenesulfonate as Transparent Anode**; *Thin Solid Films*, vol.

-
- 515, p. 3718-3723 (2007).
- 47- J. Bharathan, Yang Yang; **Polymer Electroluminescent Devices Processed By Inkjet Printing: I. Polymer Light-Emitting**; Applied Physics Letters, vol. 72, p. 2660-2663 (1998).
- 48- D. Kim, *et al*; **Organic Thin Film Transistor Using Silver Electrodes By The Ink-Jet Printing Technology**; Thin Solid Films, vol. 515, p. 7692-7696 (2005).
- 49- F. Xue, *et al*; **Inkjet Printed Silver Source/Drain Electrodes For Low-Cost Polymer Thin Film Transistors**; Microelectronic Engineering, vol. 83, p. 298-302 (2006).
- 50- H. Sirringhaus, *et al*; **High-Resolution Inkjet Printing Of All-Polymer Transistor Circuits**; Science, vol. 290, p. 2123-2126 (2000).
- 51- A.C. Arias, *et al*; **All Jet-Printed Polymer Thin-Film Transistor Active-Matrix Backplanes**; Applied Physics Letters, vol. 85, p. 3304-3307 (2004).
- 52- S.E. Molesa, **Ultra-Low-Cost Printed Electronics**; Thesis, University of California, Berkeley (2004)
- 53- N. Stutzmann, R.H. Friend, H. Sirringhaus; **Self-Aligned, Vertical-Channel, Polymer Field-Effect Transistors**; Science, Vol. 299, p. 1881-1884 (2003).
- 54- S. Gamerith, *et al*; **Direct Ink-Jet Printing Of Ag-Cu Nanoparticle And Ag-Precursor Based Electrodes For OFET Applications**; Advanced Functional Materials, vol. 17, 3111-3118 (2007).
- 55- S. Sanaur; **Jet-Printed Electrodes and Semiconducting Oligomers For Elaboration Of Organic Thin-Film Transistors**; Organic Electronics, vol. 7, p. 423-427 (2006).
- 56- C.W. Sele, *et al*; **Lithography-Free, Self-Aligned Inkjet Printing With Sub Hundred-Nanometer Resolution**; Advanced Materials, vol. 17, p. 997-1001 (2005).
- 57- Y. Liu, K. Varshneyan, T. Cui; **Low-Voltage All-Polymer Field-Effect Transistor Fabricated Using An Inkjet Printing Technique**; Macromolecular Rapid Communications, vol. 26, p. 1955-1959 (2005).
- 58- T. Kawase, *et al*; **Inkjet Printed Via-Hole Interconnections And Resistor For All-Polymer Transistor Circuits**; Advanced Materials, vol. 13, p. 1601-1605 (2001).
- 59- J.Z. Wang, *et al*; **Low-Cost Fabrication Of Submicron All Polymer Field Effect Transistors**; Applied Physics Letters, vol. 88, p. 133502-3 (2006).
- 60- S.E. Burns, *et al*; **Inkjet Printing Polymer Thin-Film Transistor Circuits**; MRS Bulletin, p. 829-834 (2003).
- 61- C.N. Hoth, *et al*; **High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends**; Advanced Materials, vol. 19, 3973-3978 (2000).
- 62- C.N. Hoth, *et al*; **On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells**; Journal of Material Chemistry; vol. 19, p. 5398-5404 (2009).
- 63- R.W. Vest, *et al*; **Metallization of Solar Cells With Ink Jet Printing And Silver Metallo-Organic Inks**; Ieee Transactions On Components, Hybrids, And Manufacturing Technology, vol. 11, p. 291-297 (1988).
- 64- S.B. Fuller, E.J. Wilhelm, J.M. Jacobson; **Ink-Jet Printed Nanoparticle microelectromechanical Systems**; Journal of Microelectromechanical Systems; vol. 11, p. 54-60 (2002).
- 65- A.Y. Sankhe, *et al*; **Inkjet-Printed Monolayers As Platforms For Tethered Polymers**; Langmuir, vol. 21, p. 5332-5336 (2005).
- 66- B. Li, *et al*; **Inkjet Printed Chemical Sensor Array Based On Polythiophene Conductive Polymers**; Sensors And Actuators B, vol. 123, p. 651-660 (2007).
- 67- F.G. Zaugg, P. Wagner; **Drop-On-Demand Printing Of Protein Biochip Arrays**; MRS Bulletin, p. 837-842 (2003).
- 68- H. Cho, M. Parameswaran, H. Yu; **Fabrication of Microsensors Using Unmodified Office Inkjet Printers**; Sensors And Actuators B, vol. 123, p. 749-756 (2007).
- 69- J.B. Chang, *et al*; **Printable Polythiophene Gas Sensor Array For Low-Cost Electronics Noses**; Journal of Applied Physics, vol. 100, p. 014506-014513 (2006).

-
- 70- L. Zhou, *et al*; **All-Organic Active Matrix Flexible Display**; Applied Physics Letters, vol. 88, p. 083502-083505 (2006).
- 71- C.D. Sheraw, *et al*; **Organic Thin-Film Transistor-Driven Polymer-Dispersed Liquid Crystal Displays On Flexible Polymeric Substrates**; Applied Physics Letters, vol 80, p. 1088-1090 (2002).
- 72- V. Subramanian, *et al*; **Printed Organic Transistors For Ultra-Low-Cost Rfid Applications**; Components and Packaging Technologies, vol. 28, p. 742-747 (2005).
- 73- A. Rida, *et al*; **Conductive inkjet printed antennas on flexible low cost paper based substrates for RFID and WSN applications**; Antennas and Propagation Magazine, vol 51, p. 13-23 (2009).
- 74- Y. Yoshioka, G.E. Jabbour; **Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers**; vol.156, p. 779-783 (2006).
- 75- H. Sirringharus, T. Shimoda; **Inkjet printing of function materials**; MRS/Bulletin (2003).
- 76- S. Gamerith *et al*; **Direct Ink-Jet Printing of Ag-Cu Nanoparticle and Ag-Precursor Based Electrodes for OFET Applications**; Adv. Funct. Mater., vol. 17, p. 3111-3118 (2007).
- 77- S. K. Volkman, *et al*; **Inkjetted organic transistors using a novel pentacene precursor**; Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 769, p. 369-374 (2003).
- 78- S. Scheinert, G. Paasch; **Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors**; Phys. Stat. Sol. vol. 201, p. 1263-1301 (2004).
- 79- **Eletrônica Orgânica: contexto e proposta de ação para o Brasil**; Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (2011).
- 80- E.H. Nicollian, J.R. Brews; **MOS(metal-oxide-semiconductor) physics and technology**; New York, John Wiley (2003).
- 81- E. Itoh, K. Miyairi; **Interfacial charge phenomena at the semiconductor/gate insulator interface in organic field effect transistors**; Thin Solid Films, vol. 499, p. 95-103 (2006).
- 82- S. Grecu, *et al*; **Characterization of polymeric metal-insulator-semiconductor diodes**; Synthetic Metals, vol. 146, p. 359-363 (2004).
- 83- A. Facchetti, M.H. Yoon, T.J. Marks; **Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics**; Adv. Mater., vol. 17, p. 1705-1725 (2005).
- 84- P. Firek, *et al*; **Electric Characterization And Selective Etching of Aluminum Oxide**; Plasma Process. Polym., vol. 6, p. S840-S843 (2009).
- 85- A. Ortiza, *et al*; **Characterization Of Amorphous Aluminum Oxide Prepared by The Pyrosol Process.**; Thin Solid Films, vol. 368, p. 74-79 (2000).
- 86- M. Hasan, *et al*; **Low Temperature Aluminum Oxide Gate Dielectric On Plastic Film For Flexible Device Application**; Japanese Journal of Applied Physics, vol. 49, p. 05EA01-1 a 05EA01-3 (2010).
- 87- L.A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell; **Flexible High Capacitance Gate Insulators For Organic Field Effect Transistors**; J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 37, p. 21-24 (2004).
- 88- X.D. Dang, *et al*; **Aluminum oxide film as gate dielectric for organic FETs: Anodization and characterization**; vol. 205, p. 626-632 (2008).
- 89- S. W. Huang, J.G. Hwu; **Electrical characterization and process control of cost-effective high-K aluminum oxide gate dielectrics prepared by anodization followed by furnace annealing**; IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 50, p. 1658-1664 (2003).
- 90- E. Hourdakis, A.G. Nassiopoulou; **High performance MIM capacitor using anodic alumina dielectric**; Microelectronic Engineering, vol. 90, p. 12-14 (2012).
- 91- M.J. Joung; **The application of soluble and regioregular poly(3-hexylthiophene) for organic thin-film transistors**; Synthetic Metals, vol. 149, p. 73-77 (2005).
- 92- V.A. Zucolotto, *et al*; **Nanoscale Processing Of Polyaniline And Phthalocyanines For Sensing Applications**; Sensors And Actuators B, vol. 113, p. 809-815 (2006).
- 93- J.C.B. Santos, *et al*; **Influence of Polyaniline and Phthalocyanine Hole-Transport Layers on The**

-
- Electrical Performance of Light-Emitting Diodes Using Meh-Ppv As Emissive Material**; Thin Solid Films, vol. 516, p. 3184-3188 (2008).
- 94- H. Benten, *et al*; **Layer-By-Layer Deposition Films of Copper Phthalocyanine Derivative; Their Photoelectrochemical Properties and Application to Solution-Processed Thin-Film Organic Solar Cells**; Thin Solid Films, vol. 517, p. 2016-2022 (2009).
- 95- A.L. Souza, *et al*; **Amperometric Sensor for Nitrite Based on Copper Tetrasulphonated Phthalocyanine Immobilized with Poly-L-Lysine Film**; Talanta, vol. 75, p. 333-338 (2008).
- 96- A.G. McGlynn; **Optical and X-ray Spectroscopy of Wide Band Gap Semiconductors and Organic Thin Films**; Thesis, Aberystwyth University (2010).
- 97- Hebner, T. R.; Wu, C. I.; Macy, D. ; Lu, M. H.; Sturm, J. C.; **Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices**; Applied physics letters, 72, 519-520 (1998).
- 98- Wu C. C.; Wu C. I.; Sturm J. C.; Kahn A; **Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices**; Applied physics letters, 70, 1348-1350 (1997).
- 99- Jayesh Bharathan, Yang Yang; **Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. polymer light-emitting logo**; Applied physics letters, vol 72, numb. 21 (1998).
- 100- Jayesh Bharathan, Yang Yang, Shun Chi Chang; **Dual-color polymer light-emitting pixels processed by hybrid inkjet printing**; Applied physics letters, vol 73, 18 (1998).
- 101- H. Sirringhaus, *et al*; **High-resolution inkjet printing all-polymer transistor circuits**; Science, 290, 2123 (2000).
- 102- Wagner S., Fonash S. J., Jackson T, N., Sturm J. C; **Flexible display enabling technology**; proc. SPIE 4342, presented at SPIE Symp, Orlando FL, 226-244 (2001).
- 103- Takeo Kawase, Hennig Sirringhaus, Richard H. Friend, Tatsuya Shimoda; **Inkjet printed via-hole interconnection and resistors for all-polymer transistor circuits**; Advanced materials, 13, (2001).
- 104- Yi Liu, Tianhong Cui, Kody Varahramyan; **All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique**; solid states electronics, 47, 1543-1548 (2003).
- 105- **Fabrication of water dispersible polyaniline-poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet printed chemical-sensor applications**; Jyongsik Jang, Jungseok Ha, Joonhyuk Cho, Advanced materials, , 19, 1772-1775 (2007).
- 106- Gomes, T. C. ; Neri Alves ; Giacometti, J. A. ; A. E. Job; **The Use of a Thermal-Head Inkjet Printer to Produce Films of Pedot and Pani**, Apresentação Trabalho Congresso, (2009).
- 107- Gomes, T. C. ; Neri Alves ; C. J. L. Constantino ; A. E. Job . **Thermal Inkjet Printing Pani On Paper Substrates**, Apresentação de Trabalho/Congresso, (2010).
- 108- Kwi Jong Lee, Byung Ho Jun, Tae Hoon Kim And Jaewoo Joung; **Direct Synthesis And Inkjetting of Silver Nanocrystals Toward Printed Electronics**; Institute of Physics Nanotechnology, 17, p. 2424-2428. (2006).
- 109- Dongjo Kim, Sunho Jeong, Bong Kyun Park, And Jooho Moon; **Direct Writing Of Silver Conductive Patterns: Improvement Of Film Morphology And Conductance By Controlling Solvent Compositions**; Applied Physics Letters, 89, 2641-01 (2006).
- 110- Paul Calvert; **Inkjet Printing For Materials And Devices**; Chem. Mater 2001, 13, 3299-3305.
- 111- Hsien-Hsueh Lee, Kan-Sen Chou And Kuo-Cheng Huang; **Inkjet Printing Of Nanosized Silver Colloids**; Institute Of Physics Publishing Nanotechnology, 16, (2005) 24-2441.
- 112- R.A. De Barros, C. R. Martins, W. M. De Azevedo; **Writing With Conducting Polymer**; Synthetic Metals 155 (2005) 35-38.
- 113- Shlomo Magdassi, Amal Bassa, Yelena Vinetsky, And Alexander Kamyshny; **Silver Nanoparticles As Pigments For Water-Based Ink-Jet Inks**; Chem. Mater., 2003, 15, 2208-2217.
- 114- Jin-Woo Park, And Seong-Gu Baek; **Thermal Behavior Of Direct-Printed Lines Of Silver Nanoparticles**; Scripta Materialia 55 (2006) 1139-1142.

-
- 115- Ni Zhao, Marco Chiesa, And Henning Sirringhaus Yuning Li, Yiliang Wu, And Beng Ong; **Self-Aligned Inkjet Printing Of Highly Conducting Gold Electrodes With Submicron Resolution**; Journal Of Applied Physics 101, 064513 (2007).
- 116- Seung Hwan Ko, Jaewon Chung, Heng Pan, Costas P. Grigoropoulos, Dimos Poulikakos. **Fabrication Of Multilayer Passive And Active Electric Components On Polymer Using Inkjet Printing And Low Temperature Laser Processing**; Sensors And Actuators A 134 (2007) 161-168.
- 117- J. Sebera, et al; **Charge Carrier mobility in sulphonated and nonsulphonated Ni phthalocyanines: experiment and quantum chemical calculations**; Eur. Phys. J. B.; vol. 72; p. 385-395 (2009).
- 118- L.A. Majewski; **Alternative Gate Insulators for Organic Field-Effect Transistors**; Thesis, University of Sheffield (2005).
- 119- J. Lee, S.S. Kim, S. Im; **Electrical properties of aluminum oxide films deposited on indium-tin-oxide glasses**; J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 21, p. 953-956 (2003).
- 120- M. Hansan, *et al*; **Low Temperature Aluminum Oxide Gate Dielectric on Plastic Film for Flexible Device Application**; Jpn. J. Appl. Phys., vol. 49, p. 05EA01-5 (2010).
- 121- S. Ferrari, *et al*; **Atomic layer deposited Al₂O₃ as a capping layer for polymer based transistors**; Organic Electronics, vol. 8, p. 407-414 (2007).
- 122- A.W. Hansel, D. Diesing; **Breakdown of ultrathin anodic valve metal oxide films in metal-insulator-metal-contacts compared with metal-insulator-electrolyte contacts**; Thin Solid Films, vol. 414, p. 296-303 (2004).
- 123- S.J. Yun, Y.W. Ko, J.W. Lim; **Passivation of organic light-emitting diodes with aluminum oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition**; Applied Physics Letters, vol. 85, p. 4896-4898 (2004).
- 124- J.D. Ferguson, A.W. Weimer, S.M. George; **Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ Films on Polyethylene Particles**; Chemistry of Materials, vol. 16, p. 5602-5609 (2004).
- 125- O. Acton, *et al*; **π - σ -Phosphonic acid organic monolayer/sol-gel hafnium oxide hybrid dielectrics for low-voltage organic transistors**; Adv. Mater., vol. 20, p. 3697-3701 (2008).
- 126- J. Lee, J. H. Kim, S. Im; **Pentacene thin-film transistors with Al₂O_{3+x} gate dielectric films deposited on indium-tin-oxide glass**; Appl. Phys. Lett., vol. 83, p. 2689-2691 (2003).
- 127- L. A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell; **Low-Voltage, High-Performance Organic Field-Effect Transistors with an Ultra-Thin TiO₂ Layer as Gate Insulator**; Adv. Funct. Mater., vol. 15, p. 1017-1022 (2005).
- 128- M. Kaltenbrunner *et al*; **Anodized Aluminum Oxide Thin Films for Room-Temperature-Processed, Flexible, Low-Voltage Organic Non-Volatile Memory Elements with Excellent Charge Retention**; Adv. Mater., vol. 23, p. 4892-4896 (2011).
- 129- L. Fumagalli, *et al*; **Al₂O₃ as gate dielectric for organic transistors: Charge transport phenomena in poly-(3-hexylthiophene) based devices**; Organic electronic, vol. 9, p. 198-208 (2008).
- 130- A. Ionut, *et al*; **Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics**; Phys. Status Solid A, vol. 209, p. 813-818 (2012).
- 131- E. Hourdakis, A.G. Nassiopoulou; **High performance MIM capacitor using anodic alumina dielectric**; Microelectronic Engineering, vol. 90, p. 12-14 (2012).
- 132- P.D. Ye, et al; **Depletion-mode InGaAs metal-oxide-semiconductor field-effect transistor with oxide gate dielectric grown by atomic-layer deposition**; Applied Physics letters 84 2004 434-436.
- 133- N.L. Fumagalli, *et al*; **Al₂O₃ as gate dielectric for organic transistors: Charge transport phenomena in poly-(3-hexylthiophene) based devices**; Organic Electronics, vol. 9, p. 198-208 (2008).
- 134- M. Li, *et al*; **Gate bias stress stability under light irradiation for indium zinc oxide thin-film transistors based on anodic aluminium oxide gate dielectrics**; J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 44, p. 455102-455106 (2001).

-
- 135- C.-H. Huang, *et al*; **Charge trapping behavior of SiO₂-Anodic Al₂O₃-SiO₂gate dielectrics for nonvolatile memory applications**; Solid-State Electronics, vol. 53, p. 279–284 (2009).
- 136- T.W. Hicckmott; **Voltage-dependent dielectric breakdown and voltage-controlled negative resistance in anodized Al–Al₂O₃–Au diodes**; J. Appl. Phys. vol. 88, p. 2805-2812 (2000).
- 137- C.-Y. Chang, G.-J. Wang; **Anodic oxide aluminum diodes**; Jpn. J. Appl. Phys, vol. 50, p. 075201-4 (2001).
- 138- W. Hu, *et al*; **Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate**; Appl Phys Lett, vol. 79, p. 3083-5 (2001).
- 139- J. Li, C. Papadopoulos, J.M. Xu; **Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications**; Appl Phys Lett ; vol. 75, p. 367-9 (1999).
- 140- T. T. Tang, *et al*; **Strong vertical alignment of liquid crystal on porous anodic aluminum oxide film**; J. Disp. Technol, vol. 5, p. 350–354 (2009).
- 141- C. Hong, *et al*; **Liquid crystal alignment in nanoporous anodic aluminum oxide layer for LCD panel applications**; Nanotechnology, vol. 21,p. 285201 (2010).
- 142- V.F. Surganov, G.G. Gorokh; **Anodic oxide cellular structure formation on aluminum films in tartaric acid electrolyte**; Materials Letters, vol. 17, p. 121-124 (1993).
- 143- A.P. Robinson, *et al*; **Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon**; Appl. Phys. Lett., vol. 91, p. 143123-3 (2007).
- 144- K.M. Alam, *et al*; **Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: an alternative pretreatment**; Surface Science, vol. 605, p. 441-449 (2011).
- 145- C.W. Liang, T.C. Luo, M.S. Feng, H.C. Cheng, David Su; **Characterization of anodic aluminum oxide film and its application to amorphous silicon thin film transistors**; Materials Chemistry and Physics 43 166-172 (1996).
- 146- W.H. Ha, M.H. Choo, S.Im; **Electrical properties of Al₂O₃ film deposited at low temperatures**; Journal of Non-Crystalline Solids 303, 78–82 (2002).
- 147- J. Lee, J. H. Kim, S. Im; **Pentacene thin-film transistors with Al₂O₃ gate dielectric films deposited on indium-tin-oxide glass**; Appl. Phys. Lett., vol. 83, p. 2689-2691 (2003).
- 148- S. Richer, *et al*; **Development of organic thin film transistors based on flexible substrates**; Thin Solid Films, vol. 477, p. 140-147 (2004).
- 149- L. A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell; **High capacitance organic field-effect transistors with modified gateinsulator surface**; J. Appl. Phys., vol. 96, p. 5781-5787 (2004).
- 150- K. Wefers, C. Mirsa; **Oxides and hydroxides of aluminium**; Alcoa Technical Paper, vol. 19, p. 92 (1987).
- 151- W.H. Gitzen; **Alumina as ceramic material**;The American Ceramic Society, Columbus- Ohio, p. 252 (1970).
- 152- H. Uchi, T. kanno, R.S. Alwitt, **Structural Features of Crystalline Anodic Alumina Films**; Journal Electrochem. Soc., vol. 148, p. B17-B23 (2001).
- 153- M. Digne, *et al*; **Structure and stability of aluminium hidroxides: A theoretical study**; J. Phys. Chem. B. vol. 106, p. 5155-5162 (2002).
- 154- I. Farnan, *et al*; **Structural chemistry of anodic alumina**; Thin Solid Films, vol. 173, p. 209-215 (1989).
- 155- E. Palibroda, *et al*; **Aluminium porous oxide growth. On the electric conductivity of the barrier layer**; Thin Solid Films, vol. 256, p. 101 105 (1995).
- 156- M.M. Lohengel; **Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime**; Materials Science and Engineering, vol. 11, p. 243-294 (1993).
- 157- J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding; **Anodic Oxide Films on Aluminum**; Rutherford College of Technology, Newcastle upon Tyne, England (1968).
- 158- G.E.J. Poinern, N. Ali, D. Fawcett; **Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development**; Materials, vol. 4, p. 487-526 (2011).

-
- 159- S. Inoue, *et al*; **New roots to formation of nanostructures on glass surface through anodic oxidation of sputtered aluminum**; Science and Technology of Advanced Materials, vol. 4, p. 269-276 (2003).
- 160- S.Z. Chu, *et al*; **Fabrication and characteristics of nanostructures on glass by Al anodization and electrodeposition**, Electrochimica Acta, vol. 48, p. 3147-3153 (2003).
- 161- L.A. Majewski, *et al*; **High performance organic transistors on cheap, commercial substrates**; J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 37, p. 3367–3372 (2004).
- 162- H. Birey; **Anodization rate and augmentation factor of anodic aluminum oxide films**, J. Appl. Phys. vol 54, p. 2906-2910 (1979).
- 163- T.P. Hoar, N.F. Mott; **A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium**; J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press, vol. 9, p. 97-99 (1959).
- 164- E. Ticialnelli, E. Gonzalez; **Eletroquímica**; EdUSP (2005).
- 165- Guilaud G.,*et al*; **Metallophthalocyanines gas sensor, resistor and field effect transistor**; Coordination chemistry reviews, v32, 1, 67-95 (1980).
- 166- Dini, D.; Hanack, M.; **The Porphyrin Handbook Phthalocyanines: Properties and Materials**; K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guilaud (Eds.), Academic Press, Nova Iorque, Volume 17, (2003).
- 167- Greenham N.C., *et al*; **Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities**; Nature, vol. 365, 628-630 (1993).
- 168- Pallacin S.; **Phthalocyanines in Langmuir and Langmuir–Blodgett films: from molecular design to supramolecular architecture**; Advances in colloids and interface science, vol. 87, 165-181 (2000).
- 169- Nitschke, *et al*; **Material investigations and optical properties of phthalocyanine nanoparticles**; Journal of physics chemistry, B 108 ,1287-1295 (2004).
- 170- Singh T. B.; **Progress in plastic electronic device**; Annual review of materials research; vol. 36, 199-230 (2006).
- 171- Ferreira M., *et al*; **Layer by Layer and Langmuir Blodgett films nanoparticles and complexes**; Nawla H. S. Encyclopedia Nanoscience e Nanotechnology, Los Angeles-CA, American Science Publisher, V. X, 1-25 (2004).
- 172- Kasuga K.; **Some news developments in chemistry of metallophthalocyanines**; Coordination chemistry reviews; 178-180, 1433-1484 (1998).
- 173- Guilaud G.,*et al*; **Metallophthalocyanines gas sensor, resistor and field effect transistor**; Coordination chemistry reviews, v 178-180, 1433-1484 (1998).
- 174- Lever , *et al*; **The redox chemistry of the metallophthalocyanines in solution**; In: Leznoff C., Lever A., Phthalocyanines-propriedades and applications, Nova York-NY, Jonh Wiley & Sons, vol. 3 (1989).
- 175- BARF, T. *et al*.; **Monolayer behavior of a rare-earth bisphthalocyanine derivative and determination of its molecular orientation in an LB film, Supramolecular**; Science, v.5, p.583-586 (1998).
- 176- LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P. **Phthalocyanines : Properties and Applications**, Edited by, Wiley-VCH, v.1, New York. (1989).
- 177- LEVER A.B.P. *et al*.; **Recent studies in phthalocyanine chemistry**; Pure & Appl. Chem, Vol. 58, p.1467-1476 (1986).
- 178- J. Sebera, *et al*; **Charge Carrier mobility in sulphonated and nonsulphonated Ni phthalocyanines: experiment and quantum chmical calculations**; Eur. Phys. J. B.; vol. 72; p. 385-395 (2009).
- 179- G. Chaidogiannos, *et al*; **Soluble substituted phthalocyanines for OFET applications**; Materials Science and Engineering B 152, p. 105-108 (2008).
- 180- A. Mahajan, *et al*; **Characterization of drop casted CuTsPs films on ito substrates**; International Journal of Nanoscience; vol. 12; 1350001-7 (2013).
- 181- John Mccuan; **Retardation of Plateau-Rayleigh instability: A distinguishing characteristic among perfectly wetting fluids**
- 182- Erik Svanholm; **An experimental of inkjet receptive coatings**; Dissertation, Karlstad University, Sweden

-
- 183- Lord Bayleigh; **On the instability of jets** , *Read November Uth*, (1878).
- 184- http://www.imaging.org/resources/web_tutorials/inkjet.cfm. Acessado em 20/02/13.
- 185- Erik Svanholm; **Printability and ink-coating interactions in inkjet printing**, Thesis, Karlstad University, Sweden
- 186- J. A. Stephen Viggiano; **Considerations in high-speed, commercial quality inkjet printings**; Principal imaging scientist, *Imagination* 1:3, 2-4 (2000).
- 187- Lyondell chemical company; **Ethacryl p dispersant products for pigments-inks**; Technical data (2004).
- 188- Paul Calvert; **Inkjet printing for materials and devices**, *Chemical materials*, vol. 13, 3299-3305 (2001).
- 189- Rômulo Feitosa Navarro; **Fundamentos de reologia de polímeros**; Caxias do Sul, EDUCS (1997).
- 190- Rosário Élidias Suman Bretãs, Marcos A. D'Avila; **Reologia de polímeros fundidos**; São Carlos, edUFSCAR (2000).
- 191- Tufi Mamed Assy; **Mecânica dos fluidos**; São Paulo, grêmio politécnico, (1975).
- 192- Hugh D. Young, Roger A. Freedman, **Física II-termodinâmica e ondas**; São Paulo, Addison wesley, (2008).
- 193- Behring J. L., Lucas M., Machado C., Barcellos I.O; **Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial**; *Química nova* 27, 492 (2004).
- 194- Sze, S. M.; Kwok, K. Ng; **Physics Of Semiconductor Devices**; 3. Ed.; New Jersey; Wily-Interscience; (2007).
- 195- Colinge, J.P.; Colinge, C. A.; **Physics Of Semiconductor Devices**; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow; Kluwer Academic Publishers; (2005).
- 196- **Interface states in polymer metal-insulator-semiconductor devices**. Torres, I; Taylor, DM. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98 073710 (2005).
- 197- Ignacio Torres Almarza; **Interfacial Effects in Polymer MIS Devices**; Thesis; Bangor University, (2004).
- 198- **Ficha de dados de segurança**, HP invent
- 199- J.B. Koo *et al*; **Pentacene thin-film transistors and inverters with plasma-enhanced atomic-layer-deposited Al₂O₃ gate dielectric**; *Thin Solid Films* 515, 3132–3137 (2007).
- 200- George J. Tibol and Robert W. Hull; **Plasma Anodized Aluminum Oxide Films**; *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, Vol. 111, No. 12, 1368-1372 (1964).
- 201- Y. Jeliazova *et al*; **Temperature stability of thin anodic oxide films in metal/insulator/metal structures: A comparison between tantalum and aluminium oxide**; *Thin Solid Films* 500, 330–335 (2006).
- 202- T. W. Hickmott; **Temperature dependence of the dielectric response of anodized Al–Al₂O₃–metal capacitors**; *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 93, NUMBER 6* (2003).
- 203- R. D. Gould and A. K. Hassan; A.c. electrical properties of thermally evaporated thin films of copper phthalocyanine; *Thin Solid films*, vol. 223, p. 334-340 (1993).
- 204- A. k. Jonscher; **A new understanding of the dielectric relaxation of solids**; *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. Vol. 16, p. 2037-2060 (1981).
- 205- Zhenan Bao, Jason Locklin; **Organic field effect transistor**; CRC Press Taylor & Francis Group (2007).