

João Paulo Braga

Estudo das propriedades elétricas e morfológicas de transistores  
de filme fino de óxido de zinco processados por solução

São José do Rio Preto  
2023

João Paulo Braga

Estudo das propriedades elétricas e morfológicas de transistores  
de filme fino de óxido de zinco processados por solução

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, Área Biofísica Molecular Experimental e Aplicações, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: Capes

Orientador: Prof. Dr. Lucas  
Fugikawa Santos

São José do Rio Preto  
2023

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| B813c | <p>Braga, João Paulo</p> <p>Estudo das propriedades elétricas e morfológicas de transistores de filme fino de óxido de zinco processados por solução / João Paulo Braga. -- São José do Rio Preto, 2023</p> <p>117 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto</p> <p>Orientador: Lucas Fuikawa Santos</p> <p>1. Transistor de ZnO. 2. Spray-pirólise. 3. Spin-coating. 4. Defeitos intrínsecos de interface. 5. Dispositivos eletrônicos. I. Título.</p> |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

João Paulo Braga

Estudo das propriedades elétricas e morfológicas de transistores de filme fino de óxido de zinco processados por solução

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, Área Biofísica Molecular Experimental e Aplicações, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos  
UNESP – Câmpus de Rio Claro  
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Mesquita  
UNESP – Câmpus de Rio Claro

Prof. Dr. Antônio Riul Junior  
Unicamp – Câmpus de Campinas

Prof. Dr. Florian Steffen Günther  
UNESP – Câmpus de Rio Claro

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
UFSC – Câmpus de Florianópolis

São José do Rio Preto  
20 de abril de 2023

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, *Sidney* e *Suely*, com todo o meu amor e gratidão. Sou imensamente grato por tudo o que vocês fizeram por mim ao longo da minha vida. Sou extremamente grato por todo o esforço que vocês dedicaram em todos os aspectos, especialmente em relação à minha formação. Suas palavras de encorajamento, seu apoio inabalável e seu amor incondicional são tesouros que carregarei sempre comigo. Sou quem sou hoje, em grande parte, devido ao amor e à orientação que vocês me proporcionaram. Obrigado por serem os melhores pais do mundo.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente a minha família, minha mãe Suely, meu pai Sidney e meu irmão Luiz Fernando, por todo o apoio, compreensão e suporte que me concederam ao longo desses anos.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus amigos do extinto “laboratório da maldade”, Thalita, José Bruno (Pamonha) e Guilherme, pelo apoio e amizade durante todo esse período, especialmente pelas altas horas trancados no laboratório fazendo os experimentos e compartilhando momentos descontraídos. Vocês foram essenciais nessa jornada.

Gostaria de agradecer aos meus amigos e sócios da THOTech, João Victor e Rafaela, por embarcarmos juntos nessa nova jornada. A parceria e comprometimento de vocês têm sido fundamentais para o sucesso da nossa empreitada.

Não posso deixar de agradecer os amigos que fiz nessa jornada acadêmica, Corage, Raphael, Acerola, Gustavo, Murilo, Tiba, Fernando, Arthur, Renan, Ingrid, Giovana. pelo o apoio e amizade ao longo desses anos. Aos companheiros de laboratório Bruno (Cotonete), Kubo, Danilo, Fada, Breno e Felipe.

Não poderia deixar de agradecer também aos meus amigos do RPG: Daniel X, Rique, André e Jepeto. Aqueles domingos de seção de RPG eram verdadeiros refúgios da loucura acadêmica, onde nossas agendas raramente se alinhavam, mas quando acontecia... era épico!

Agradeço aos docentes e funcionários do IBILCE/UNESP, em especial do departamento da Física, por sua valiosa contribuição em minha formação acadêmica. Também gostaria de agradecer aos docentes e os técnicos do André, Geraldo e Leandro do departamento de Física do IGCE/UNESP pelo apoio e suporte durante minha jornada.

Agradeço também as agências de fomento CAPES, FAPESP e INEO, pelo apoio financeiro que proporcionou a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Por último, mas não menos importante, expresso minha sincera gratidão ao meu orientador Lucas Fugikawa Santos pelo apoio, incentivo, amizade, conselhos, confiança e ensinamentos, tanto no âmbito acadêmico quanto pessoal. Gostaria de agradecer por me guiar desde o início da minha jornada científica, quando entrei em um laboratório de eletrônica sem ter a menor ideia de como manipular um ferro de solda e, na verdade, desconhecendo até mesmo

o nome de uma chave "Phillips". Vejo-o como uma figura paterna, que, mesmo quando me dava alguns "puxões de orelha", o fazia visando meu crescimento como pesquisador e indivíduo. Portanto, expresso aqui meu mais sincero e profundo agradecimento.

*“O tempo que passa não passa depressa. O que passa depressa é o tempo que passou.”*

*FERREIRA, V., Pensar, Bertrand, 1992*

.

## RESUMO

Esta tese de doutorado é o resultado de alguns trabalhos realizados em estudos de dispositivos eletrônicos à base de óxidos metálicos processados por solução. O primeiro trabalho apresenta um estudo comparativo de como o método de deposição (spray-pirólise e spin-coating) da camada ativa de transistores de filme fino (TFT) afeta as propriedades físicas e o desempenho dos dispositivos. As propriedades dos filmes foram analisadas através de técnicas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-x (DRX), espectroscopia UV-Vis e Elipsometria, enquanto as propriedades elétricas foram analisadas através das curvas características de um TFT, analisando a mobilidade dos portadores de carga, tensão limiar e da resistência elétrica dos filmes. O segundo trabalho apresentado nessa tese analisa os efeitos de defeitos intrínsecos na interface entre o semicondutor/isolante em TFT nas propriedades elétricas dos dispositivos através da variação da espessura da camada dielétrica (100, 200 e 300 nm) e da temperatura (80 – 350K). A influência de parâmetros como a estrutura e temperatura permitiram uma análise mais detalhada do transporte de carga de dispositivos TFT, fornecendo, dessa forma, um maior conhecimento das propriedades físicas dos materiais estudados.

**Palavras-chaves:** Transistor de ZnO. Spray-pirólise. Spin-coating. Defeitos intrínsecos de interface. Dispositivos eletrônicos.

## ABSTRACT

*This doctoral thesis results from some work carried out in the study of electronic devices based on metallic oxides processed by solution. The first part of the work presents a comparative study of how the deposition method (spray-pyrolysis and spin-coating) of the active layer of thin film transistors (TFT) affects both the physical properties and the performance of the devices. The properties of the films were analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TG), scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, and ellipsometry, while the electrical properties were analyzed through the characteristic curves of a TFT, analyzing the mobility of charge carriers, threshold voltage and electrical resistance of the films. The second work presented in this thesis analyzes the effects of intrinsic defects at the interface between the semiconductor/insulator in TFT on the electrical properties of the devices by varying the thickness of the dielectric layer (100, 200 and 300 nm) and temperature (80 – 350K). The influence structure and temperature allowed a more detailed analysis of the charge transport of TFT devices, providing greater knowledge of the physical properties of the studied materials.*

**Keywords:** ZnO transistor. Spray-pyrolysis. Spin-coating. Interface intrinsic defects. Electronic devices.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1. Figura típica de um transistor de filme fino.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 22 |
| Figura 2.2 Estruturas possíveis de transistores de filmes finos (TFTs) de acordo com a posição relativa dos eletrodos de porta, fonte e dreno: <i>top-gate</i> (a) <i>bottom-contact</i> ou (b) <i>top-contact</i> e <i>bottom-gate</i> (c) <i>bottom contact</i> ou (d) <i>top contact</i> .....                                                                                                                 | 24 |
| Figura 2.3: A esquerda temos uma imagem 2D de um FET (transistor de efeito de campo) em funcionamento com uma camada ativa do tipo -n, em uma estrutura do tipo BG/TC (barreira de potencial/contato de túnel). A direita há uma imagem mais detalhada da interface entre o metal, o isolante e o semicondutor, formando um capacitor do tipo MOS (metal-óxido-semicondutor) .....                                | 25 |
| Figura 2.4: Diagrama de bandas em capacitor do tipo MOS, para as 3 possíveis condições de trabalho.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 26 |
| Figura 2.5: Curvas típicas (A) saída e (B) transferência para um TFT com óxido metálico do tipo-n.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 28 |
| Figura 2.4: Estrutura cristalina do ZnO do tipo wurtzita.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 35 |
| Figura 3.1 – Representações das estruturas químicas do (a) precursor do óxido de Zinco, e (b) do solvente orgânico álcool metílico.....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 38 |
| Figura 3.2 Representação esquemática do sistema automatizado personalizado para a deposição de filmes finos de óxidos metálicos por spray-pirólise.....                                                                                                                                                                                                                                                           | 39 |
| Figura 3.3 – Representações das estruturas químicas do (a) 2-Metoxietanol, e (b) Etalonamina.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 40 |
| Figura 3.4 – Representação esquemática do método de deposição pela técnica de <i>spin-coating</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 40 |
| Figura 3.5 –(a) Máscara com os padrões de W/L, (b) foto de um TFT de ZnO utilizado nesse estudo e (c) representação de estrutura do tipo <i>bottom-gate</i> , <i>top-contact</i> .....                                                                                                                                                                                                                            | 41 |
| Figura 3.6 Esquema da configuração utilizada para a determinação da resistência de folha e da resistividade dos filmes semicondutores produzidos.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 42 |
| Figura 4.1: O gráfico apresenta a análise de TG-SDTA do acetato de zinco di-hidratado para avaliar a perda de massa em função da temperatura. (A) A variação de temperatura foi de 23 a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min. Além disso, foram realizadas análises de TG-SDTA da solução de acetato de zinco di-hidratado para duas variações de temperatura distintas: (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| °C. As escalas dos gráficos apresentam a porcentagem de perda de massa, sendo a curva de TG em preto e a curva de SDTA em vermelho.....                                                                                                                                                       | 51 |
| Figura 4.2 Varreduras da ponta do perfilômetro através de um degrau obtido pela remoção seletiva do filme de ZnO depositados pela técnica de spray e <i>spin pirólise</i> , com temperatura de cura dos filmes de 350 °C, para a determinação da espessura e rugosidade média.....            | 54 |
| Figura 4.3: Em (a) temos gráficos de transmitância em (b),(c),(d) e (e) temos gráficos de Tauc provenientes dos espectros de absorção no UV-vis utilizados na determinação da energia do band gap de filmes de ZnO produzidos.....                                                            | 57 |
| Figura 4.4: Micrografias de MEV/FEG de filmes de ZnO depositados sobre substratos de Si/SiO <sub>2</sub> . a) spray-pirólise, a 300°C; b) spray-pirólise, a 500°C; c) <i>spin-coating</i> , a 300°C; d) <i>spin-coating</i> , a 500°C.....                                                    | 59 |
| Figura 4.5- Difractogramas dos filmes de ZnO obtidos pela técnica de <i>spin-coating</i> (a) e spray-pirólise (b), para diferentes temperaturas de tratamento.....                                                                                                                            | 61 |
| Figura 4.6: XPS “survey” dos filmes de ZnO para os filmes depositados por <i>spin-coating</i> e spray-pirólise tratados a 300 °C e 500 °C.....                                                                                                                                                | 62 |
| Figura 4.7: Espectros de alta resolução para elétrons Zn 2p obtidos para filmes depositados por <i>spin-coating</i> e spray-pirólise tratados a 500°C. b) Espectros de elétrons Auger (Zn LMM) para filmes depositados por spray, tratados a 500°C.....                                       | 64 |
| Figura 4.8: Espectros de alta resolução do O 1s de filmes de ZnO depositados por spray-pirólise e <i>spin-coating</i> com tratamento térmico de 300°C e 500°C.....                                                                                                                            | 65 |
| Figura 4.9: Curvas de saída de TFTs de ZnO depositados por spin-coating e spray-pirólise tratados a 300 °C e a 500 °C.....                                                                                                                                                                    | 66 |
| Figura 4.10: Curvas de transferência de TFTs fabricados usando filmes de ZnO depositados por spin-coating e spray-pirólise tratados a 300 °C e a 500 °C.....                                                                                                                                  | 68 |
| Figura 4.11: Medidas de resistência de folha e de resistividade de filmes de ZnO depositados por spin-coating e spray-pirólise. Com tratamento térmico de 300°C.....                                                                                                                          | 69 |
| Figura 4.12: Espectros de reflectância obtidos pela técnica de elipsometria, dos filmes de ZnO produzidos pela técnica de spin-coating e spray-pirólise, as duas amostras foram tratadas em uma temperatura de 300 °C, as amostras foram produzidas em substrato de Si/SiO <sub>2</sub> ..... | 71 |
| Figura 4.13: Resultados experimentais da amostra depositada pela técnica de spin-coating em substrato de Si/SiO <sub>2</sub> , e melhores ajustes para $\theta = 75^\circ$ utilizando o modelo DTL.....                                                                                       | 72 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.14: Resultados experimentais da amostra depositada pela técnica de spray-pirólise em substrato de Si/SiO <sub>2</sub> , e melhores ajustes para $\theta = 75^\circ$ utilizando o modelo DTL.....                                                                                                                                    | 73 |
| Figura 4.15 – Foto do criostato Janis (modelo VPF 1000).....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 74 |
| Figura 4.16: Dependência da temperatura na curva de saída TFT para transistores de ZnO usando diferentes espessuras de camada dielétrica (100 nm, 200 nm e 300 nm).....                                                                                                                                                                      | 78 |
| Figura 4.17: Dependência com a temperatura na curva de transferência TFT para transistores de ZnO usando diferentes espessuras de camada dielétrica (100 nm, 200 nm e 300 nm).....                                                                                                                                                           | 80 |
| Figura 4.18: Dependência com a temperatura na corrente para TFTs de ZnO com diferentes espessuras de camada dielétrica. (a) $V_{DS} = V_G = 25$ V; (b) $V_{DS} = 25$ V e valores de $V_G$ aplicados resultando na mesma condição de campo elétrico ( $F = 200$ MV/m).....                                                                    | 81 |
| Figura 4.19: Dependência com a temperatura (gráficos de Arrhenius) na mobilidade do TFT (a) no regime de saturação; (b) no regime linear. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas tracejadas são ajustes usando a Eq. 4.1....                                                                                     | 82 |
| Figura 4.20: (a) Dependência da temperatura no parâmetro <i>subthreshold swing</i> para TFTs com diferentes espessuras de camada dielétrica; (b) Densidade de armadilha de interface calculada a partir dos resultados de SS. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas tracejadas são ajustes usando a Eq. 4.2.... | 83 |
| Figura 4.21: (a) Dependência de $V_{Th}$ com a temperatura para TFTs com diferentes espessuras de camada dielétrica; (b) Densidade total de armadilha de carga fixa calculada a partir dos resultados do $V_{Th}$ . Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas tracejadas são ajustes usando a Eq. 4.5.....          | 86 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1: Características elétricas de óxidos metálicos semicondutores de acordo com o método de processo de fabricação.....                                                                         | 32 |
| Tabela 4.1: Porcentagem de massa experimental e porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato de zinco di-hidratado.....                                                              | 55 |
| Tabela 4.2: Valores médios obtidos por perfilometria para a espessura e rugosidade de filmes de ZnO, depositado pela técnica de spray-pirólise e <i>spin-coating</i> .....                             | 58 |
| Tabela 4.3: Valores de band gap para os filmes de ZnO, depositados pela técnica de spray-pirólise e <i>spin-coating</i> , extraídos dos resultados de UV-vis.....                                      | 60 |
| Tabela 4.4: Tamanho médio dos cristalitos estimados pela aplicação da equação de Scherrer aos dados de DRX.....                                                                                        | 63 |
| Tabela 4.5: Composição e estequiometria dos filmes de ZnO depositados pela técnica de <i>spin-coating</i> e spray-pirólise.....                                                                        | 64 |
| Tabela 4.6: Análise dos espectros de alta resolução dos elétrons O 1s.....                                                                                                                             | 67 |
| Tabela 4.7: Parâmetros de desempenho dos TFTs obtidos a partir das curvas de transferência.....                                                                                                        | 70 |
| Tabela 4.8: Valores de resistência de folha e de resistividade para filmes de ZnO depositado por <i>spin-coating</i> e spray-pirólise.....                                                             | 72 |
| Tabela 4.9: Parâmetros obtidos aplicando o modelo DTL nos resultados experimentais de espectroscopia de elipsometria obtidos para filmes depositados por <i>spin-coating</i> e por spray-pirólise..... | 75 |
| Tabela 4.10: Parâmetros de ajuste obtidos usando a Eq. 4.1 para os resultados de mobilidade no regime linear da Fig. 4.19 (b).....                                                                     | 84 |
| Tabela 4.11: Parâmetros de ajuste obtidos a partir da Eq. 4.2 para ajustar a densidade de armadilha de interface resulta da Fig. 4-20.....                                                             | 87 |
| Tabela 4.12: Parâmetros de ajuste obtidos usando a Eq. 4.4 para ajustar os resultados de densidade de armadilha de carga fixa da Fig. 4.21 (b).....                                                    | 89 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                         |                                                                 |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | Óxido de alumínio                                               |
| Ci                      | Circuito integrado                                              |
| $C_{ox}$                | Capacitância por unidade de área                                |
| ddp                     | Diferença de potencial                                          |
| $E_c$                   | Energias da banda de condução                                   |
| $E_{fm}$                | Nível de Fermi do Metal                                         |
| $E_{fs}$                | Nível de Fermi                                                  |
| $E_i$                   | Nível de Fermi intrínseco                                       |
| $E_g$                   | Energia de banda proibida                                       |
| $E_v$                   | Energia de banda de valência                                    |
| FET                     | Transistor de Efeito de Campo                                   |
| GZO                     | Óxido de zinco índio gálio                                      |
| $I_{DS}$                | Corrente entre fonte e dreno                                    |
| $\text{In}_2\text{O}_3$ | Óxido de Índio                                                  |
| $I_{off}$               | Corrente elétrica no estado desligado                           |
| $I_{on}$                | Corrente elétrica no estado ligado                              |
| ITO                     | Óxido de índio dopado com estanho                               |
| ITZO                    | Óxido de índio estanho e zinco                                  |
| L                       | Largura do canal do transistor                                  |
| MOSFET                  | Transistor de efeito de campo de semicondutor de óxido metálico |
| $N_f$                   | Densidade total de armadilha de carga fixa                      |
| $N_{ss}$                | Densidade de armadilha de interface                             |
| $\text{Si}$             | Silício                                                         |
| $\text{SiO}_2$          | Dióxido de silício                                              |
| SS                      | <i>Subthreshold swing</i>                                       |
| TCO                     | Óxidos metálicos condutores transparentes                       |
| TFT                     | Transistor de filme fino                                        |
| $\text{TiO}_2$          | Dióxido de titânio                                              |
| $\mu_{ef}$              | Mobilidade de efeito de campo                                   |
| $\mu_{eff}$             | Mobilidade efetiva                                              |
| $\mu_{sat}$             | Mobilidade na saturação                                         |
| $V_{DS}$                | Tensão de fonte e dreno                                         |
| $V_G$                   | Tensão de porta                                                 |
| $V_{Th}$                | Tensão limiar                                                   |
| W                       | Comprimento do canal do transistor                              |
| ZnO                     | Óxido de zinco                                                  |
| $\phi_m$                | Funções trabalho do metal                                       |
| $\phi_s$                | Função trabalho do semicondutor                                 |

## SUMÁRIO

|            |                                                                                                                                                     |           |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                                                              | <b>16</b> |
| <b>2</b>   | <b>TRANSISTORES DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS METÁLICOS.....</b>                                                                                        | <b>20</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Transistor de Efeito de Campo (Field Effect Transistor “FET”).....</b>                                                                           | <b>22</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Modos de operação de FETs.....</b>                                                                                                               | <b>24</b> |
| <b>2.3</b> | <b>Óxidos metálicos processados por solução.....</b>                                                                                                | <b>30</b> |
| 2.3.1      | Óxido de Zinco.....                                                                                                                                 | 33        |
| <b>3</b>   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                                                                                     | <b>36</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Limpeza dos substratos.....</b>                                                                                                                  | <b>36</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Preparação dos filmes finos.....</b>                                                                                                             | <b>37</b> |
| 3.2.1      | Spray-pirólise.....                                                                                                                                 | 37        |
| 3.2.2      | <i>Spin-coating</i> .....                                                                                                                           | 40        |
| <b>3.3</b> | <b>Estrutura utilizada para a fabricação dos TFTs.....</b>                                                                                          | <b>41</b> |
| <b>3.4</b> | <b>Técnicas de caracterização.....</b>                                                                                                              | <b>42</b> |
| 3.4.1      | Análise termogravimétrica (TG).....                                                                                                                 | 42        |
| 3.4.2      | Espectroscopia de absorção na região do UV-visível.....                                                                                             | 43        |
| 3.4.3      | Perfilometria.....                                                                                                                                  | 44        |
| 3.4.4      | Microscopia eletrônica de varredura.....                                                                                                            | 45        |
| 3.4.5      | Difração de raios-X.....                                                                                                                            | 46        |
| 3.4.6      | Espectroscopia de fotoemissão eletrônica por raios-X.....                                                                                           | 47        |
| 3.4.7      | Espectroscopia de elipsometria.....                                                                                                                 | 48        |
| <b>3.5</b> | <b>Caracterização elétrica dos dispositivos.....</b>                                                                                                | <b>51</b> |
| 3.5.1      | Caracterização dc de transistores.....                                                                                                              | 51        |
| 3.5.2      | Resistência de folha e resistividade dos filmes de ZnO.....                                                                                         | 51        |
| <b>4</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                                                  | <b>53</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Comparação entre o desempenho elétrico dos transistores de filme finos depositados pela técnica de spray pirólise e <i>spin-coating</i>.....</b> | <b>53</b> |
| 4.1.1      | Análise termogravimétrica (TG) do precursor metálico de zinco.....                                                                                  | 53        |
| 4.1.2      | Medidas de espessura e rugosidade dos filmes de ZnO.....                                                                                            | 56        |
| 4.1.3      | Análise de espectroscopia UV-Vis.....                                                                                                               | 58        |
| 4.1.4      | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                                                                                                      | 60        |
| 4.1.5      | Difração de raio – X.....                                                                                                                           | 61        |
| 4.1.6      | Espectroscopia de fotoemissão eletrônica por raios-X (XPS).....                                                                                     | 63        |

|                                                                                                                                                            |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1.7 Caracterização elétrica.....                                                                                                                         | 67         |
| 4.1.7.1 Caracterização de transistores.....                                                                                                                | 67         |
| 4.1.7.2 Medidas de resistência de folha e de resistividade dc.....                                                                                         | 70         |
| 4.1.7.3 Análise de espectroscopia de elipsometria.....                                                                                                     | 72         |
| 4.1.8 Discussão e conclusões.....                                                                                                                          | 75         |
| <b>4.2 Estudo de defeitos na interface semiconductor/isolante no desempenho elétrico de transistores de filme fino depositados por spray-pirólise.....</b> | <b>77</b>  |
| 4.2.1 Materiais e métodos.....                                                                                                                             | 77         |
| 4.2.2 Caracterização elétrica dos dispositivos.....                                                                                                        | 78         |
| <b>4.3 Resultados.....</b>                                                                                                                                 | <b>79</b>  |
| <b>4.4 Discussões.....</b>                                                                                                                                 | <b>89</b>  |
| <b>5 Considerações Finais e Perspectivas Futuras.....</b>                                                                                                  | <b>91</b>  |
| 5.1 Perspectivas Futuras.....                                                                                                                              | 94         |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                                                                                   | <b>96</b>  |
| <b>Trabalhos publicados no período do doutorado.....</b>                                                                                                   | <b>109</b> |

## 1- INTRODUÇÃO

A eletrônica é uma das áreas da tecnologia que mais influenciou a humanidade ao longo dos anos. Desde a sua invenção, a eletrônica tem sido utilizada para melhorar a nossa qualidade de vida, e o transistor é um dispositivo eletrônico que teve um impacto significativo no avanço da eletrônica e tecnologia moderna. O transistor é considerado um dos principais avanços tecnológicos do século XX e sua invenção no início dos anos 1950 substituiu as válvulas termiônicas, que eram grandes, caras, consumiam muita energia e eram propensas a falhas. O transistor é menor, mais barato, consome menos energia e é mais confiável do que as válvulas termiônicas, permitindo a criação de dispositivos eletrônicos menores, mais baratos e mais eficientes.

O avanço tecnológico e a evolução dos dispositivos eletrônicos são aspectos que têm impactado de forma significativa a sociedade, abrindo novas possibilidades e impulsionando o desenvolvimento em diversas áreas. Novos materiais semicondutores são continuamente desenvolvidos e aprimorados, criando novas aplicações e possibilitando o surgimento de novas tecnologias [1-10].

Uma das descobertas mais significativas na área de semicondutores, foi a identificação de materiais semicondutores orgânicos [12]. A partir desse marco, foram realizados diversos estudos com o objetivo de aprimorar a fabricação de dispositivos eletrônicos utilizando essa nova classe de materiais. Um dos exemplos mais notáveis foi a fabricação do primeiro transistor de filme fino orgânico, em 1986 [13]. Outra importante contribuição para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos foi a fabricação de transistores de filme fino, utilizando semicondutores de óxido metálico obtidos a partir de soluções de precursores orgânicos. Essa técnica apresenta

diversas vantagens em relação aos processos convencionais, como a redução de custos e a possibilidade de produzir dispositivos eletrônicos de forma mais eficiente e com maior flexibilidade [14-18]. A evolução contínua de novos materiais semicondutores e a fabricação de novos dispositivos eletrônicos por diferentes vias de deposição têm implicações significativas para a sociedade, possibilitando avanços em diversas áreas, como a medicina/biologia [19-24], química [25-27] e comunicações [28-30]. A utilização dos óxidos metálicos na produção de transistores também possibilitou a produção de dispositivos transparentes [16,34] e ou flexíveis [14,17-18,30].

Com o avanço nas pesquisas de óxidos metálicos semicondutores, diversas técnicas vêm sendo utilizadas na produção de transistores de filme finos, tais como, spray-pirólise [31-33], *spin-coating* [34-36], *RF magnetron sputtering* [37-39], *drop casting* [40-41], *roll – to – roll* [42-43], impressão por jato de tinta [44-46].

Nos últimos anos, a eletrônica por solução tem se mostrado uma área de pesquisa promissora, com amplas aplicações comerciais em dispositivos como *displays* flexíveis e células fotovoltaicas [14,17-18,30,47-48]. No entanto, o próximo passo em direção ao crescimento dessa área será a fabricação de circuitos totalmente impressos, o que exigirá uma capacidade maior de produzir transistores de filme fino (TFT) a partir de soluções estáveis e duradouras. Os TFT têm sido amplamente estudados por sua alta flexibilidade, baixo consumo de energia e baixo custo de produção em comparação com outros tipos de transistores. No entanto, sua fabricação a partir de soluções ainda apresenta desafios, como a estabilidade a longo prazo. Para alcançar esse objetivo, é necessário desenvolver novos materiais semicondutores solúveis e métodos de fabricação para transistores de filme fino.

Estudos recentes têm investigado a utilização de materiais semicondutores orgânicos e inorgânicos para a produção de TFTs de alta performance [49-50].

Em 2008, foi demonstrado pelo grupo da professora Elvira Fortunato e colaboradores, o primeiro transistor produzido em uma folha de papel (celulose), onde o papel servia tanto como substrato, quanto camada dielétrica/isolante. Com uma camada ativa de GIZO (óxido de gálio, índio e zinco) depositada por *RF magnetron sputtering*, o dispositivo apresentou mobilidade de saturação superior a  $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e uma relação on/off de aproximadamente  $10^4$ . Esse trabalho foi um marco na eletrônica, especialmente em aplicações que demandam dispositivos flexíveis e biodegradáveis, como em eletrônica portátil e dispositivos médicos. Além disso, o uso de celulose em dispositivos eletrônicos oferece uma alternativa mais sustentável e ecológica aos materiais convencionais, como o silício [51].

Outra grande aplicação dos transistores de filme finos é na área de sensores para diagnóstico médico [19-24]. Em 2020 a Organização Mundial da Saúde (OMS) declarou estado de pandemia, causada pelo coronavírus SARS-CoV-2 (COVID-19). Uma das estratégias de combate a disseminação do vírus é a realização de testagem em massa [52-53]. Diversos trabalhos surgiram na literatura demonstrando a utilização destes dispositivos como uma opção no diagnóstico da COVID-19, sendo uma solução geralmente depositadas em um substrato flexível, que podem ser facilmente integrados em dispositivos portáteis e de baixo custo [54-57].

Este trabalho é voltado ao estudo das propriedades estruturais e elétrica de filmes finos de óxido de zinco (ZnO) aplicado em dispositivos eletrônicos do tipo transistores de filme fino (TFT). O estudo das propriedades elétricas e morfológicas dos transistores de filme fino é essencial para entender e otimizar seu desempenho. As propriedades elétricas, como mobilidade dos portadores de carga, condutividade e

densidade de portadores, são cruciais para determinar a eficiência de TFTs. Além disso, a morfologia da camada ativa do transistor, como a rugosidade da superfície, e a uniformidade da camada, também afeta suas propriedades elétricas.

Nessa tese foi produzido filmes de ZnO por duas vias distintas de deposição, spray-pirólise e *spin-coating*, passando por estudos da absorção da luz visível, difração de raios x, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X, curvas característica de transistores (saída e transferência), e condutividade dos filmes e dispositivos fabricados. Com o dispositivo produzido e caracterizado, foi possível estudar e compreender o transporte de carga em TFTs de ZnO com diferentes espessuras da camada dielétrica, caracterizados em diferentes temperaturas.

No capítulo 2. São apresentadas as características elétricas de transistores de filme fino e as características do óxido de zinco. No capítulo 3, são descritos os métodos de deposição utilizados assim como a preparação dos filmes e substratos. São descritas no capítulo 4 as caracterizações estruturais e elétricas dos filmes e dispositivos, onde descrevemos as curvas de saída, transferência e medidas de 4-pontas, e estruturais como análise termogravimétrica, absorção de luz visível, perfilometria, difração de raios x, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x e elipsometria, e os equipamentos utilizados nesse trabalho. Também no capítulo 4, apresentamos as caracterizações elétricas dos transistores em diferentes faixas de temperaturas, para diferentes espessuras da camada isolante, onde foi possível estudar a influência de defeitos no transporte de cargas de transistores de filme fino. Por último, no capítulo 5, apresentamos as conclusões dessa Tese e as perspectivas de trabalho futuro.

## 2. TRANSISTORES DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS METÁLICOS

Nesta tese, estudou-se as propriedades elétricas dos Transistores de Filme fino (TFT -*Thin Film Transistor*) inorgânico. Esses dispositivos possuem um grande potencial para aplicações tecnológicas, como em displays transparentes e flexíveis, além de serem utilizados em áreas como química e biologia, em que podem atuar como sensores de gases ou em diagnósticos médicos. [58-62]. A criação do transistor foi o resultado de esforços colaborativos de vários cientistas e engenheiros em diferentes partes do mundo. Em 1947, John Bardeen e Walter Brattain, físicos da Bell Labs nos Estados Unidos, criaram o primeiro transistor, usando um cristal de germânio e duas pontas de metal para criar um dispositivo que amplificava sinais elétricos. William Shockley, trabalhou para melhorar o transistor de Bardeen e Brattain. Em 1951, ele desenvolveu o primeiro transistor de junção, que usava um cristal de silício em vez de germânio e tinha melhor desempenho. O transistor de junção foi patenteado pela Bell Labs em 1952 e logo se tornou o padrão da indústria eletrônica mundial.

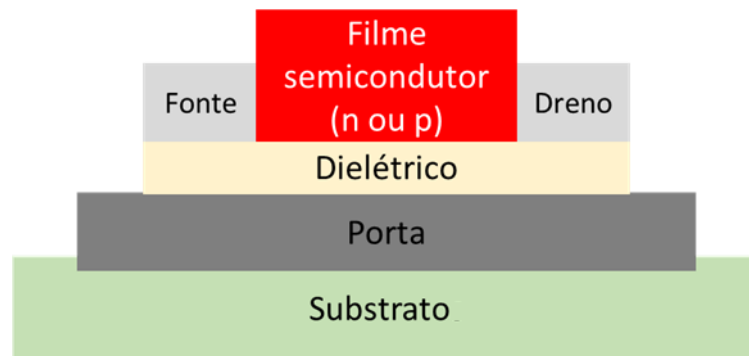
A invenção do transistor revolucionou a eletrônica e a tecnologia de comunicação, permitindo a criação de dispositivos eletrônicos menores, como rádios portáteis, televisores, calculadoras e computadores pessoais. O transistor também tornou a eletrônica mais acessível e barata, permitindo que as pessoas em todo o mundo tivessem acesso a dispositivos eletrônicos. Desde sua invenção, o transistor evoluiu muito, dando origem a diferentes tipos, como o transistor bipolar, o transistor de efeito de campo (FET) e o Transistor de Efeito de Campo de Metal-Óxido-Semicondutor (MOSFET), cada um com suas próprias características e aplicações.

A era moderna da eletrônica de semicondutor deve sua rápida existência à expansão do transistor de efeito de campo semicondutor de óxido metálico

(MOSFET), proposto pela primeira vez em 1930 por Lilienfield e desenvolvido para uso prático em 1960 por Kahng e Atalla. Os MOSFETs apresentavam diversas vantagens em relações aos longos tubos de vácuo utilizados anteriormente, sendo alguma delas a redução do tamanho dos dispositivos, redução dos custos de produção e maior vida útil operacional. Os MOSFETs são os dispositivos mais importante para circuitos integrados (CIs) de grande escala usados em dispositivos de memória lógica. Uma característica única da tecnologia de CIs é sua complexa integração de milhares de dispositivos ativos e passivos feitos principalmente em um único *wafer* de silício, permitindo novas aplicações para eletrônica em comunicação, controle e processamento de dados que não são possíveis com componentes discretos.

O primeiro transistor de filme fino foi produzido por Weimer em 1965. Esse TFT era composto por um eletrodo de porta feito de ouro, sulfato de cadmio microcristalino (CdS) tipo-n como semicondutor, monóxido de silício como dielétrico/isolante e eletrodos de dreno e fonte de ouro na figura 2.1 temos um típico TFT em condições normais de. A aplicação de uma tensão positiva ao eletrodo de porta induz o acúmulo de elétrons isso para o caso de um semicondutor do tipo n. Ao mesmo tempo, uma tensão de entrada positiva no dreno leva a um fluxo de corrente à medida que os elétrons fluem da fonte para o dreno (voltagens de eletrodo reversas para um semicondutor tipo p).

**Figura 2.1.** Figura típica de um transistor de filme fino



Fonte: Elaborado pelo autor

Devido às técnicas de processamento já pré-estabelecidas para a tecnologia de silício, os MOSFETs se desenvolveram mais rapidamente do que os TFTs. No entanto, um novo campo da microeletrônica está surgindo para filmes finos. Os transístores de filme fino vêm recebendo atenção especial tanto na área acadêmica quanto na indústria, tendo em vista sua vasta possibilidade de aplicação em sensores, *displays*, processadores. Os TFTs oferecem um amplo leque de vantagens em comparação ao silício amorfo (base da eletrônica atual) e dispositivos orgânicos como alta mobilidade dos portadores de carga (superior  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), possibilidade de se processar por solução e baixas temperatura de processamento [63-67].

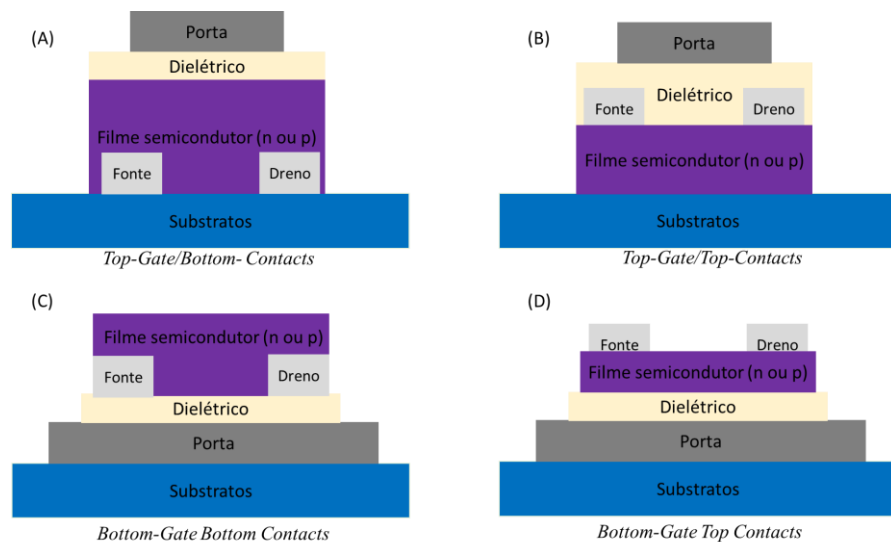
### **2.1 Transistor de Efeito de Campo (*Field Effect Transistor "FET"*)**

Transistor é um componente eletrônico com três terminais que é utilizado para controlar correntes elétricas. Um sinal variável aplicado aos dois terminais de entrada é capaz de controlar eletronicamente o sinal que flui nos dois terminais de saída, sendo um deles compartilhado com a entrada. Esses três terminais são conhecidos como porta, fonte e dreno. O transistor é amplamente utilizado para duas funções de controle: amplificação e chaveamento de sinais [68], que são realizados através da modulação da corrente que flui pelo canal de um semicondutor no interior do transistor. O canal é a região que fica entre os contatos metálicos de fonte e dreno, separados

por uma distância  $W$  e com largura  $L$ . A fabricação de transistores de filme fino (TFTs) envolve a deposição de três componentes fundamentais: semicondutor, isolante e eletrodos metálicos.

Em nosso laboratório conseguimos produzir quatro diferentes tipos de estruturas para um transistor de efeito de campo (FET), separadas em dois grupos distintos, onde a posição do eletrodo de dreno, da fonte e da porta, em relação ao semicondutor, define a configuração. O primeiro grupo é chamado de *Top-Gate* (TG), no qual a porta do dispositivo é depositada sobre todas as outras camadas do dispositivo. Nessa arquitetura, o semicondutor é depositado sobre a superfície do substrato que pode ter os contatos de dreno e fonte previamente depositados (ou não). No caso dos contatos de dreno e fonte já estiverem sido depositados sobre o substrato, temos uma estrutura do tipo (*Top-Gate/Bottom-Contacts*), se o dreno e fonte foram depositados sobre o semicondutor, ficando entre o semicondutor e isolante temos (*Top-Gate/Top-Contacts*). No segundo grupo temos o eletrodo de porta localizado na parte inferior do dispositivo, onde esses transistores são denominados de *Bottom-Gate* (BG), ficando a camada isolante sobre a camada semicondutora, igual ao grupo anterior. Pode-se ter os contatos de dreno e fonte depositados entre o semicondutor e o isolante (*Bottom-Gate Bottom Contacts*), ou depositado sobre a superfície contendo o semicondutor (*Bottom-Gate Top Contacts*). A figura 2.2 apresenta os quatros tipos de dispositivos citados anteriormente.

**Figura 2.2** Estruturas possíveis de transistores de filmes finos (TFTs) de acordo com a posição relativa dos eletrodos de porta, fonte e dreno: *top-gate* (a) *bottom-contact* ou (b) *top-contact* e *bottom-gate* (c) *bottom contact* ou (d) *top contact*.



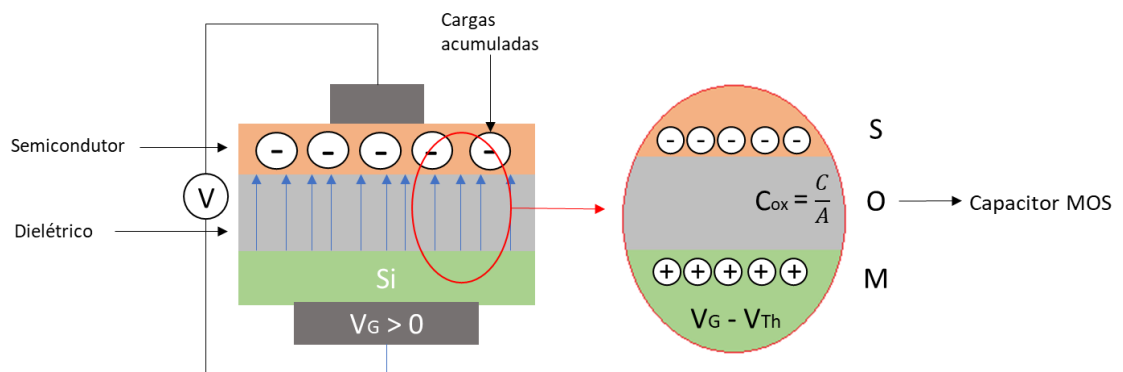
Fonte: Elaborado pelo autor

## 2.2 Modos de operação de FETs

Transistores de óxidos metálicos funcionam em modo de acumulação no qual uma camada de cargas é formada na interface entre o dielétrico e o semicondutor. Existem dois tipos de semicondutores, os semicondutores do tipo-n, que transportam majoritariamente elétrons (cargas negativas) e os semicondutores do tipo-p, que realizam o transporte majoritário de buracos (cargas positivas). Em um FET do tipo-n, quando se aplica uma diferença de potencial (ddp) negativa na porta do dispositivo, buracos serão atraídos na superfície semicondutora, próximos a região dielétrica, passando uma ínfima corrente, ou seja, o dispositivo funciona quase como circuito aberto. Aplicar uma ddp positiva na porta do TFT acarreta no acúmulo de elétrons no filme semicondutor, onde esse acúmulo de carga pode ser modulado. Aplicando-se uma tensão entre o dreno/fonte é possível causar um deslocamento de carga no canal,

ou seja, gerar uma corrente elétrica, onde a intensidade da corrente no canal condutor pode ser modulada de acordo com as tensões aplicadas na porta do dispositivo. O aparecimento desse canal condutor se dá pela formação de um capacitor entre as interfaces do metal, do dielétrico e do semicondutor, recebendo a denominação de MOS (do inglês Metal Oxide Semiconductor), a Figura 2.3 exemplifica o fenômeno acima.

**Figura 2.3:** À esquerda, temos uma imagem 2D de um FET (transistor de efeito de campo) em funcionamento com uma camada ativa do tipo -n, em uma estrutura do tipo BG/TC (barreira de potencial/contato de túnel). À direita, há uma imagem mais detalhada da interface entre o metal, o isolante e o semicondutor, formando um capacitor do tipo MOS (metal-óxido-semicondutor).



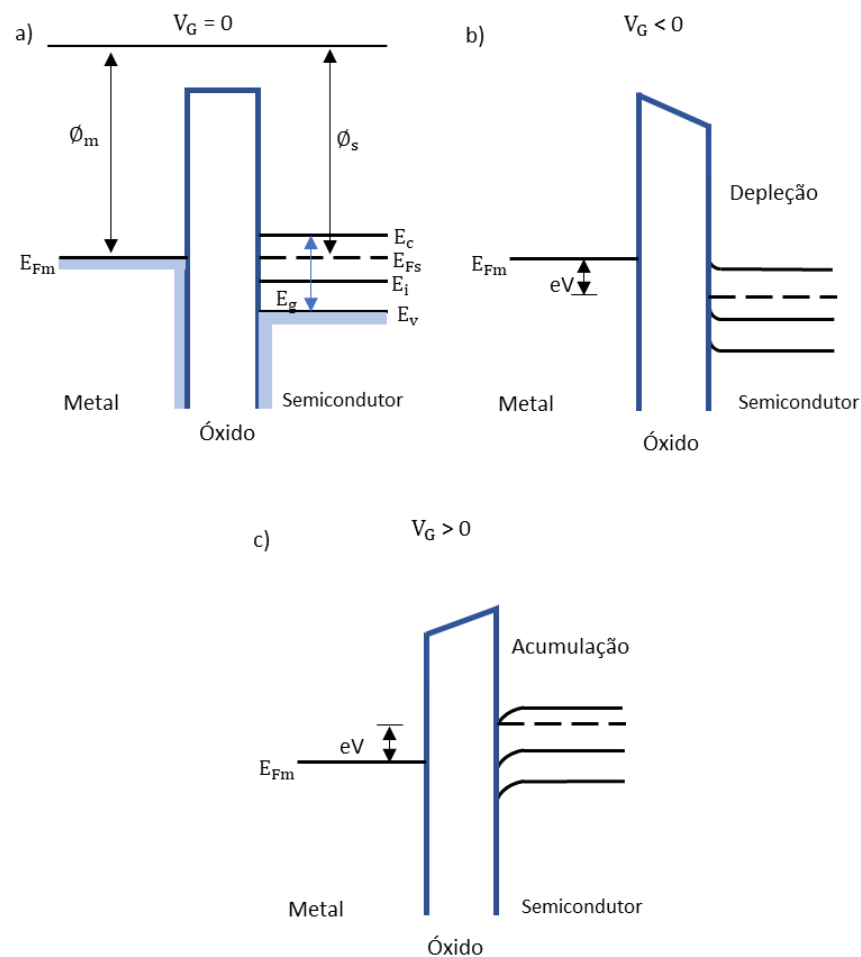
Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 2.4 apresenta os diagramas de energia de um capacitor MOS, onde é possível visualizar as funções trabalho do metal ( $\phi_m$ ) e do semicondutor ( $\phi_s$ ). É importante ressaltar que, estando o metal e o semicondutor em contato com o isolante, as funções trabalho são definidas em relação ao nível do vácuo. Além disso, a figura também representa o nível de Fermi do Metal ( $E_{Fm}$ ) para o metal e as energias limite da banda de condução ( $E_c$ ), a banda de valência ( $E_v$ ), o nível de Fermi ( $E_{Fs}$ ), o nível de Fermi intrínseco ( $E_i$ ) e a banda proibida ( $E_g$ ) para o semicondutor [68].

Na Figura 2.4 (a), é apresentado o caso onde o potencial aplicado na porta do dispositivo é nulo ( $V_g = 0$ ). Nessa situação, os níveis de Fermi do metal e do semicondutor são iguais, e não há região de depleção. No entanto, ao aplicar uma

tensão negativa no eletrodo ( $V_g < 0$ ), ocorre a repulsão dos portadores majoritários (elétrons) do semicondutor tipo-n, formando uma região de depleção de portadores na superfície. Nessa condição, ocorre o dobramento das bandas para cima, e o nível de Fermi intrínseco se aproxima do nível de Fermi do semicondutor. Os portadores de cargas majoritários são repelidos do filme semicondutor, causando uma depleção perto da interface óxido-semicondutor [69].

**Figura 2.4:** Diagrama de bandas em capacitor do tipo MOS, para as 3 possíveis condições de trabalho.



Fonte: Adaptada [69]

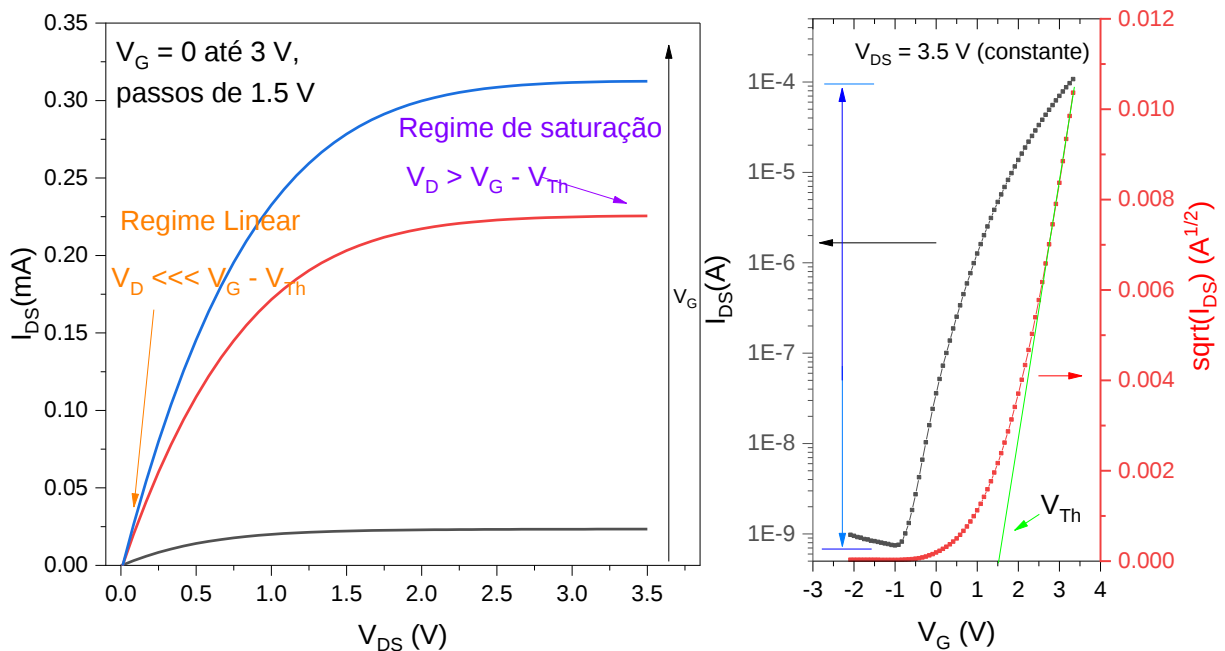
Já no regime apresentado em (c), ao aplicar uma tensão positiva no eletrodo ( $V_G > 0$ ), os elétrons, que são os portadores majoritários, são atraídos à interface óxido/semicondutor. A concentração de elétrons aumenta na superfície do substrato,

formando-se uma região de acumulação de portadores majoritários. Nessa condição, as bandas se dobram para baixo, e o nível de condução cruza o nível de Fermi do semiconductor nas proximidades da interface óxido-semiconductor [68-69]. É importante lembrar que essas informações são cruciais para entender o funcionamento de um capacitor MOS.

As curvas características de saída e de transferência de um TFT, apresentadas na figura 2.5 em (a) e (b), respectivamente, são fontes valiosas de informações acerca de suas propriedades mais importantes. Dentre elas, destacam-se a mobilidade dos portadores de carga ( $\mu$ ), a relação  $I_{on/off}$  e a tensão limiar ( $V_{TH}$ ). A relação  $I_{on/off}$  consiste na razão entre a corrente máxima e mínima ( $I_{DS}$ ) do dispositivo. Um transistor de boa qualidade apresenta valores acima de  $10^5$  para essa relação, sendo esse requisito fundamental para sua aplicação como chave eletrônica [107]. É imprescindível, portanto, que sejam avaliadas as características do TFT por meio de suas curvas de saída e de transferência, a fim de se obter um desempenho adequado em suas aplicações.

A tensão de *threshold* ( $V_{TH}$ ) representa o valor mínimo de  $V_g$  necessário para que seja formada uma camada de acumulação ou um canal condutor próximo à interface semiconductor/dielétrico. Há diversas técnicas que permitem a obtenção do valor de  $V_{TH}$ , dentre as quais destacam-se a extrapolação de uma reta em um gráfico de  $I_{DS} \times V_g$  para valores reduzidos de  $V_{DS}$ , ou a extrapolação de uma reta em um gráfico de  $I_{DS}^{1/2} \times V_g$  para valores elevados de  $V_{DS}$ . Esses métodos são úteis para a determinação da tensão limiar de um TFT, a qual desempenha um papel crucial em sua operação como chave eletrônica.

**Figura 2.5:** Curvas típicas (A) saída e (B) transferência para um TFT com óxido metálico do tipo-n.



Fonte: Elaborado pelo autor

A mobilidade ( $\mu$ ) está relacionada à eficiência do transporte de carga em materiais e possui um impacto direto no valor máximo de  $I_{DS}$  e na frequência de operação do dispositivo [65]. No entanto, a mobilidade dos portadores em um material é influenciada por vários fatores, tais como a vibração da rede cristalina, impurezas em sua rede cristalina, tamanho dos grãos e outros defeitos estruturais [66]. É importante destacar que existem três definições de mobilidade de portadores em um dispositivo: mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ ), mobilidade de efeito de campo ( $\mu_{EF}$ ) e mobilidade na saturação ( $\mu_{sat}$ ). Esses conceitos são fundamentais para o entendimento das propriedades dos TFTs e sua aplicação em dispositivos eletrônicos.

É possível obter a mobilidade efetiva ( $\mu_{eff}$ ) por meio da equação da condutância ( $g_d$ ) para baixas tensões entre o dreno e a fonte, em que  $V_{DS} \ll V_G - V_{Th}$ , mantendo-se o valor de  $V_G$  constante.

$$I_{DS} = \frac{W\mu_n C_{ox}}{L} \left( V_G - V_{Th} - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad (2.1)$$

A mobilidade dos portadores é representada por  $\mu_n$ , enquanto o comprimento e a largura do canal são, respectivamente,  $w$  e  $L$ . A capacitância do capacitor MOS por unidade de área é dada por  $C_{ox}$ .

$$C_{ox} = \frac{C}{A} = \frac{k\epsilon_0}{d} \quad (2.2)$$

A constante dielétrica do material é representada por  $K$ , enquanto  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo e  $d$  é a espessura do dielétrico.

A corrente  $I_{DS}$  (equação 2.1) vem da análise da curva de saída de um FET realizada por meio do modelo de aproximação de canal gradual. Esse modelo adota as seguintes aproximações:

- i) O campo elétrico entre os eletrodos dreno e fonte é paralelo à interface, resultando em uma corrente estacionária no canal que é independente da distância  $x$  ao longo do canal.
- ii) Considera-se a mobilidade de efeito de campo como uma constante, não variando com o comprimento do canal ou outros fatores.
- iii) O campo perpendicular gerado pelo eletrodo de porta é significativamente maior do que aquele gerado pelos eletrodos dreno e fonte.
- iv) A densidade de cargas na interface semiconductor/isolante pode ser equacionada como:

$$\rho(x) = C_{ox} [V(x) - (V_G - V_{Th})] \quad (2.2)$$

assumindo que o canal é formado por efeitos capacitivos. Na equação 2.2 temos que  $V(x)$  é o potencial local na região do canal. A corrente de dreno  $I_{DS}$  no regime linear pode ser calculada pela corrente de *drift* dos portadores induzidos pela tensão de porta  $V_G$ :

$$I_{DS} = \mu_n W \rho(x) \frac{dV(x)}{dx} \quad (2.3)$$

$dV(x)/dx$  é o campo elétrico lateral dentro do canal. Substituindo a eq. 2.2 na eq. 2.3 e usando as condições de contorno,  $V(x = 0) = 0$  e  $V(x = L) = V_{DS}$  para

integração, obtêm-se a corrente no estado estacionário, representada pela equação 2.1.

É possível determinar o valor da mobilidade no regime de saturação por meio da aplicação da equação 2.4 na equação 2.1.

$$g_D = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} \approx \frac{W \mu_{eff} C_{ox} (V_g - V_{Th})}{L} \quad (2.4)$$

desta maneira:

$$\mu_{eff} \approx \frac{L g_D}{W C_{ox} (V_g - V_{Th})} \quad (2.5)$$

A mobilidade de efeito de campo pode ser encontrada pela transcondutância, para  $V_{DS}$  constante, onde a transcondutância é dada pela equação 2.6.

$$g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_g} \quad (2.6)$$

Substituindo a equação 2.1 em 2.6 temos:

$$g_m = \frac{W \mu_n C_{ox}}{L} V_{DS} \quad (2.7)$$

Isolando  $\mu_n$  obtemos o valor da mobilidade de efeito de campo  $\mu_{EF}$ .

$$\mu_{EF} = \frac{L g_m}{W C_{ox} V_{DS}} \quad (2.8)$$

Em um transistor que atinge o regime de saturação, a corrente que flui no canal, é dada pela equação 2.9,

$$I_{DSat} = \frac{W \mu_n C_{ox}}{L} (V_G - V_{Th})^2 \quad (2.9)$$

e sua mobilidade pode ser determinada a partir da transcondutância:

$$g_m = \left( \frac{\partial \sqrt{I_{DSat}}}{\partial V_g} \right) \quad (2.10)$$

resultando em:

$$g_m = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{sat} \frac{W C_{ox}}{L}} = \mu_{sat} = \frac{2L \left( \frac{\partial \sqrt{I_{DSat}}}{\partial V_g} \right)^2}{W C_{ox}} \quad (2.11)$$

O *subswing threshold* (SS) se refere ao valor mínimo de tensão necessária para que o transistor comece a conduzir corrente. É uma medida da sensibilidade do transistor a variações de tensão na região abaixo do limiar de condução. Quantificando o quanto uma determinada tensão aplicada no *gate* gera uma variação na corrente do dispositivo, sendo a sua unidade de medida dada em *volts/década*, o SS pode ser calculado da seguinte maneira:

$$SS = \left[ \frac{\partial V_g}{\partial \log(I_{DS})} \right] \quad (2.12)$$

Cada uma das metodologias mencionadas apresenta seus próprios prós e contras. Embora  $\mu_{eff}$  leve em conta o efeito de  $V_g$ , sua determinação requer o conhecimento de  $V_{th}$  e é altamente sensível à resistência de contato (quando  $V_{DS}$  é baixo). O efeito mencionado também é presente na  $\mu_{EF}$ , mas nesse caso, a determinação de  $V_{th}$  não é necessária e pode ser facilmente calculada através da derivada da curva de transferência. Finalmente, a  $\mu_{sat}$  é uma opção que não requer a determinação de  $V_{th}$  e é menos sensível à resistência de contato [67].

### 2.3 Óxidos metálicos processados por solução

Óxidos metálicos condutores transparentes (TCOs) são materiais condutores que possuem baixos valores de absorção de luz na região do visível [70-77]. Normalmente, esses materiais são preparados na forma de filmes finos e são utilizados em dispositivos optoeletrônicos como células solares, displays, e transistores entre outras aplicações. TCOs apresentam uma alta flexibilidade e sua condutividade encontra-se entre isolante e semicondutor, sua transparência na região do visível também pode ser manipulada variando a composição do óxido metálico. Um determinado grupo com propriedades bastantes únicas, são os óxidos metálicos semicondutores de gap largo, esses materiais apresentam propriedades

semicondutoras e, ao mesmo tempo, um grande intervalo de banda de energia (gap), geralmente acima de 3 eV. Esses materiais têm atraído atenção em aplicações como fotocatálise [78-79], sensores [19-24] e dispositivos eletrônicos [14,-16,28]. Alguns exemplos de óxidos metálicos semicondutores de gap largo são o óxido de zinco (ZnO), o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esses materiais são geralmente compostos por íons metálicos e íons oxigênio, dispostos em uma estrutura cristalina.

Os óxidos metálicos semicondutores de gap largo têm algumas características interessantes. Eles apresentam alta estabilidade química e térmica, além de serem relativamente fáceis de produzir em larga escala. Além disso, são materiais relativamente baratos e abundantes na natureza [80].

Os TCOs podem ser produzidos como condutores do tipo (p e n), dependendo de sua composição. Os óxidos condutores transparentes são geralmente semicondutores compostos – onde a parte não metálica é o oxigênio, distribuídos ao longo de seus elementos metálicos. Os metais são utilizados como materiais compostos ou dopantes (com apenas alguns percentuais de conteúdo). Uma das grandes vantagens da utilização dos óxidos metálicos é poder processá-los por via úmida (por solução), e em temperaturas relativamente baixas, podendo fazer uso de substratos flexíveis e ou transparentes [14,17-18,51].

A tabela 2.1, resume as características elétricas de transistores de óxidos metálicos por diversos métodos de fabricação reportados na literatura.

Emanuel Carlos e colaboradores apresentam na referência [81] transistores com camada ativa de óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) produzidos por inkjet, utilizando substrato flexível (poliamida) e como dielétrico óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) também processado por solução.

**Tabela 2.1.** Características elétricas de óxidos metálicos semicondutores de acordo com o método de processo de fabricação.

| Material                                      | Deposição                 | Mobilidade<br>( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) | Tensão<br>limiar<br>(V) | Subthreshold<br>voltage swing<br>( $\text{Vdec}^{-1}$ ) | Ref  |
|-----------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------|------|
| Óxido de Índio<br>( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) | <i>inkjet</i>             | 3.66                                                      | 0.12                    | 0.168                                                   | [81] |
| Óxido de Índio e<br>zinco<br>IZI              | <i>Blade-<br/>coating</i> | 34.5                                                      | -18                     | 2.6                                                     | [82] |
| Óxido de Índio<br>Galeio e Zinco<br>(IGZO)    | ALD                       | 36.6                                                      | -0.51                   | 0.41                                                    | [83] |
| Óxido de Índio<br>Galeio e Zinco<br>(IGZO)    | <i>sputtering</i>         | 20.1                                                      | 0.52                    | 0.49                                                    | [84] |
| Óxido de estanho<br>(K-SnO)                   | <i>spin-coating</i>       | 2.3                                                       | -                       | -                                                       | [85] |
| Óxido de zinco<br>(ZnO)                       | <i>spin-coating</i>       | 1.09                                                      | 12.5                    | 23.5                                                    | [86] |
| Óxido de zinco<br>(ZnO)                       | spray pirólise            | 0.58                                                      | 17.4                    | -                                                       | [87] |
| Óxido de Índio<br>estanho e zinco<br>(ITZO)   | spray<br>ultrassônico     | 43.84                                                     | -1.1                    | 0.1                                                     | [88] |

Fonte: Elaborado pelo autor

É valido ressaltar que a utilização de técnicas de deposição simples, que dispense etapa de vácuo e altas temperaturas é de suma importância para produção de dispositivos em larga escala industrial. Tianyu Tang e colaboradores reportaram em [82] a utilização do método de *blad-coating* na produção de TFT de IZI, onde inicialmente é depositado uma camada de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , seguido de uma camada de ZnO e por fim uma segunda camada de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Na referência [84] Sooji Nam e colaboradores,

demonstram a produção de um transistor do tipo-p pela técnica de *spin-coating*, esses dispositivos apresentaram alta mobilidade de portadores ( nesse caso buracos), essa alta mobilidade foi alcançada dopando o SnO com potássio. Essa descoberta não apenas fornece um passo significativo em direção ao desenvolvimento de circuitos semicondutores de óxido de metal complementares, mas também representa uma abordagem viável para eletrônica de óxidos metálicos tipo p, flexível e de baixo custo. Outro trabalho muito importante é apresentado por Guilherme R. Lima e colaboradores na referência [86], utilizando da técnica de deposição por spray pirólise automatizada para produção de filmes de ZnO como camada ativa de transistores, nesse trabalho os autores mostram que a automatização do processo de deposição resulta em um alto grau de reprodutividade dos dispositivos, apresentando diferenças em suas propriedades elétricas inferiores a 10% entre os dispositivos produzidos.

### 2.3.1 Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor tipo-n que vem sendo amplamente estudado por mais de 60 anos. É um dos semicondutores mais interessante para aplicações em TFTs, pois apresenta valores de mobilidade superiores às do silício amorfo ( $\sim 1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )[88]. O ZnO apresenta um gap entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução da ordem de 3.4 eV, uma característica ímpar para aplicações tecnológicas na região do ultravioleta (UV), como lasers UV, células solares e fotodetectores [89-90]. O ZnO também apresenta alta estabilidade química e alta transparência ótica na região do visível [91-92]. Apresentando elevado potencial de utilização em displays e sensores de gás [93-94] e na área da biomedicina [95-96]. O óxido de zinco também vem sendo amplamente estudado, devido sua baixa toxicidade, e por ser um material biocompatível e biodegradável [97-98]. O ZnO também é considerado um material luminóforo, que quando excitado com um

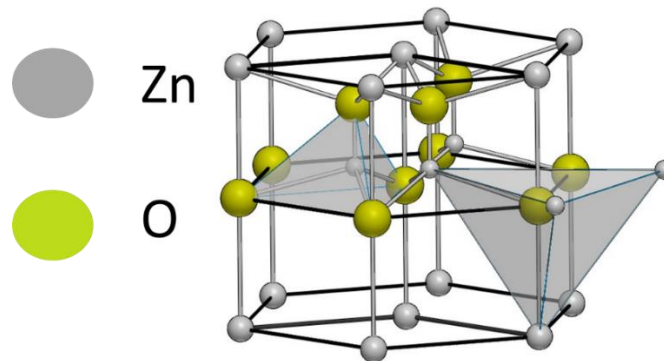
comprimento de onda menor que 385 nm (comprimentos de onda abaixo do violeta), apresenta emissão de luz verde. Além disso, na mesma condição de temperatura ele apresenta uma alta energia excitônica de 60 meV [99] que é consideravelmente maior do que de outros semicondutores de gap largo como ZnSe (22 meV) [100], garantindo uma emissão excitônica eficiente em temperatura ambiente.

O óxido de zinco é encontrado principalmente em uma estrutura do tipo wurtzita hexagonal, figura 2.1. Nessas conformações, os átomos de zinco e de oxigênio são os centros de um tetraedro. Na estrutura do tipo wurtzita cada ânion é cercado por quatro cátions nos cantos de um tetraedro, e para estrutura do tipo cúbica temos o inverso. Esse tipo de estrutura tetraédrica é típico da natureza da ligação covalente  $sp^3$ , mas esses materiais também possuem um caráter iônico substancial que tende a aumentar o bandgap além do esperado da ligação covalente. ZnO é um semicondutor composto II-VI cuja ionicidade reside na fronteira entre os semicondutores covalentes e iônicos. Em condições ambientes, a fase wurtzita tem uma maior estabilidade termodinâmica em relação às outras fases, por isso ela é encontrada em grande quantidade na natureza [101]. A estrutura wurtzita tem uma célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede  $a$  e  $c$  na proporção de  $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$  (em uma estrutura wurtzita ideal) e pertence ao grupo espacial  $C_{6v}^4$  na notação Schoenflies e  $P6_3mc$  na notação de Hermann-Mauguin. Sua forma tetraédrica resulta em uma estrutura simétrica, não central e, conseqüentemente, piezeletricidade e piroeletricidade [101]. Outra característica a se destacar do ZnO são as superfícies polares [101]. Essa propriedade é importante porque a condutividade elétrica nessas superfícies pode mudar por adsorção de hidrogênio atômico ou de oxigênio.

O ZnO possuir uma estrutura aberta, onde mais de um quarto de seu volume é vazio, sendo facilmente possível incorporar dopantes ou impurezas em sua estrutura

[102]. Por fim, uma das grandes vantagens da utilização do óxido de zinco é seu baixo custo na obtenção, e a facilidade de se encontrar esse material na natureza, devido sua abundância.

**Figura 2.4:** Estrutura cristalina do ZnO do tipo wurtzita.



*Fonte: Adaptado M. Samadi et al.*

O ZnO pode ser usado como um eletrodo transparente, assim como um semicondutor onde a concentração de portadores é um fator importante na determinação de suas características elétricas. Locais de vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ) são poços de potenciais que podem prender um ou dois elétrons, e essas vacâncias de oxigênio criam níveis profundos na estrutura do *bandgap*. A remoção das vacâncias de oxigênio diminui a concentração de portadores de carga [101] (ou seja,  $e^-$  no ZnO) e, por sua vez, reduz a corrente que pode fluir através dos eletrodos de dreno e fonte. Uma maior vacância intrínseca de oxigênio indica uma maior concentração dos portadores de carga. O comportamento do transporte eletrônico é dado pela forma como as vacâncias são geradas e compensadas. De fato, no caso dos filmes de ZnO, a estrutura  $Zn_{1-x}O_x$  dá origem a  $ZnO \rightarrow Zn^{2+} + O^{2-}$  e, portanto, o número de portadores livres é altamente dependente do estado do íon metálico Zn [101].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção iremos abordar e descrever os materiais e métodos experimentais utilizados nesse trabalho, assim como os métodos de análise dos resultados experimentais obtidos.

#### 3.1 – Limpeza dos substratos

Para produzir a camada ativa, composta de óxidos metálicos, é essencial que a superfície do substrato seja limpa corretamente. Neste trabalho, utilizou-se substratos de silício com uma fina camada de dióxido de silício (100 nm). A limpeza e o tratamento da superfície dos substratos são fundamentais para garantir filmes reproduzíveis e de alta qualidade. A presença de resíduos orgânicos ou inorgânicos pode resultar em uma formação irregular dos filmes, impactando negativamente em suas propriedades elétricas. As etapas de limpeza adotadas foram:

I – Imersão do substrato em uma solução contendo 1 M de HCl em ultrassom por 20 minutos.

II – Enxague com água destilada em seguida secagem com ar seco.

III – Imersão do substrato em uma solução de 10% de detergente alcalino em água destilada a 60 °C.

IV – Enxague com água destilada e secagem com ar seco.

V - Imersão em acetona em banho ultrassônico por 15 minutos, posteriormente é realizado um processo de secagem com ar seco.

VI- Imersão em álcool isopropílico em banho ultrassônico por 15 minutos

VII – Secagem com ar seco.

Após a realização da limpeza dos substratos, uma etapa de tratamento com plasma frio é executada em sua superfície. O objetivo da limpeza de superfícies utilizando a técnica de plasma a vácuo é remover impurezas, tais como resíduos

líquidos, poeira, pequenas partículas, entre outros contaminantes. Além disso, a técnica melhora a adesão do material depositado na superfície do substrato, uma vez que o plasma ioniza a superfície, tornando-a hidrofílica. A limpeza ocorre devido à reação entre o gás altamente reativo do plasma e os contaminantes presentes na superfície do substrato. De acordo com o manual do equipamento, a taxa máxima de remoção de impurezas da superfície é de cerca de 10 nm/min.

### **3.2 Preparação dos filmes finos**

Os filmes de óxidos metálicos, utilizados na confecção de transistores de filme fino, são obtidos por um processo de pirólise (spray-pirólise e *spin-coating*) com temperaturas variando entre 300 °C e 500 °C, para os óxidos metálicos.

#### **3.2.1 Spray-pirólise**

Durante o processo de deposição por spray, gotículas da solução do precursor atingem a superfície do substrato previamente aquecido à temperatura de pirólise, que, em geral, é muito superior à temperatura de evaporação do solvente, formando uma camada de vapor do solvente que evita que as gotículas subsequentes toquem a superfície quente do substrato, causando uma distribuição aleatória de partículas nanométricas do precursor sobre a superfície. Como o substrato já se encontra a uma temperatura superior à temperatura de pirólise, o óxido se forma praticamente imediatamente sobre a superfície, formando, filmes muito mais homogêneos e com melhores qualidades óticas e elétricas. Por se tratar de um processo automatizado de deposição, isso garante uma reprodutividade ímpar na fabricação dos dispositivos, onde o desvio em suas propriedades elétricas é inferior a 10% entre diferentes amostras [86].

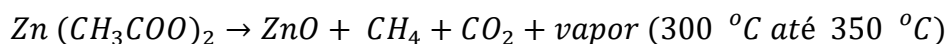
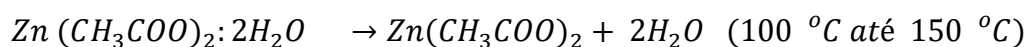
O precursor metálico utilizado para a produção dos filmes de ZnO depositados pela técnica de spray-pirólise foi o acetato de zinco di-hidratado. O acetato foi obtido

comercialmente (Sigma Aldrich), e como solvente álcool metílico (Synth). A concentração do precursor metálico na solução foi de 0,1M. Após o preparo da solução, a mesma foi agitada por 1 hora antes de sua utilização, para garantir completa dissolução. As estruturas químicas do precursor metálico de zinco e do solvente orgânico utilizado para o preparo da solução contendo o precursor metálico estão representadas na Figura 3.1.

A formação do óxido de zinco (ZnO) a partir do acetato de zinco dihidratado ocorre através de um processo de decomposição térmica. O acetato de zinco dihidratado, com a fórmula química  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , é um composto sólido que contém íons de zinco ligados a íons acetato e moléculas de água. Ao submeter o acetato de zinco dihidratado a um aquecimento controlado, observamos uma série de transformações químicas. A primeira etapa consiste na perda das moléculas de água de hidratação, resultando na formação do acetato de zinco anidro ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). Nesse estágio, o composto não possui mais as moléculas de água, mas mantém a ligação entre os íons de zinco e os íons acetato, essa reação ocorre entre 100 °C até 150 °C.[110]

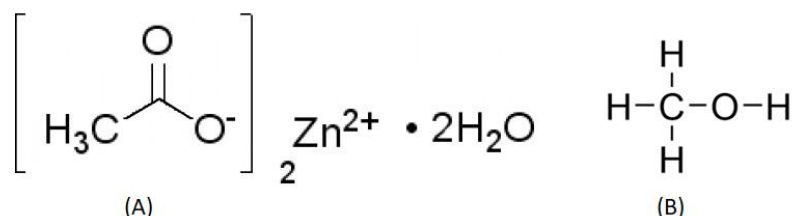
Em seguida, ocorre a decomposição térmica do acetato de zinco anidro. A elevação da temperatura provoca a quebra das ligações químicas no composto, levando à formação do óxido de zinco (ZnO) como produto principal, essa etapa ocorre entre 300 °C até 350 °C. [110]

A reação é geralmente representada pela seguinte equação química simplificada:



Dessa forma, o óxido de zinco é gerado durante a decomposição do acetato de zinco anidro.

**Figura 3.1** – Representações das estruturas químicas do (a) precursor do óxido de Zinco e (b) do solvente orgânico álcool metílico.



*Fonte:* Elaborado pelo autor

Na deposição dos filmes por spray, utilizou-se um aerógrafo controlado via microcontrolador (Arduíno), conforme apresentado na figura 3.2. Múltiplos fatores podem influenciar na formação do filme fino, como a distância entre o bico do aerógrafo e a amostra, pressão de entrada no aerógrafo, tempo de deposição, temperatura da placa de aquecimento, concentração da solução, número de camadas e viscosidade da solução.

A deposição do filme ocorre por meio do acionamento do aerógrafo, que expelle uma nuvem de solução, contendo o percurso metálico sobre o substrato colocado em uma placa de aquecimento pré-aquecida a uma temperatura de 300°C. A essa temperatura, espera-se que o solvente evapore antes mesmo de entrar em contato com a superfície da amostra, e que o precursor degrade rapidamente, formando uma fina camada do óxido metálico. Utilizou de uma máscara mecânica em cima do substrato, para que ocorra uma deposição seletiva, somente na área desejada.

O processo de deposição foi realizado em três etapas, fazendo uso dos seguintes parâmetros:

I - Pressão de saída: 10 psi (0,7 bar).

II - Tempo de deposição: 5 segundos.

III - Número de camadas: 3.

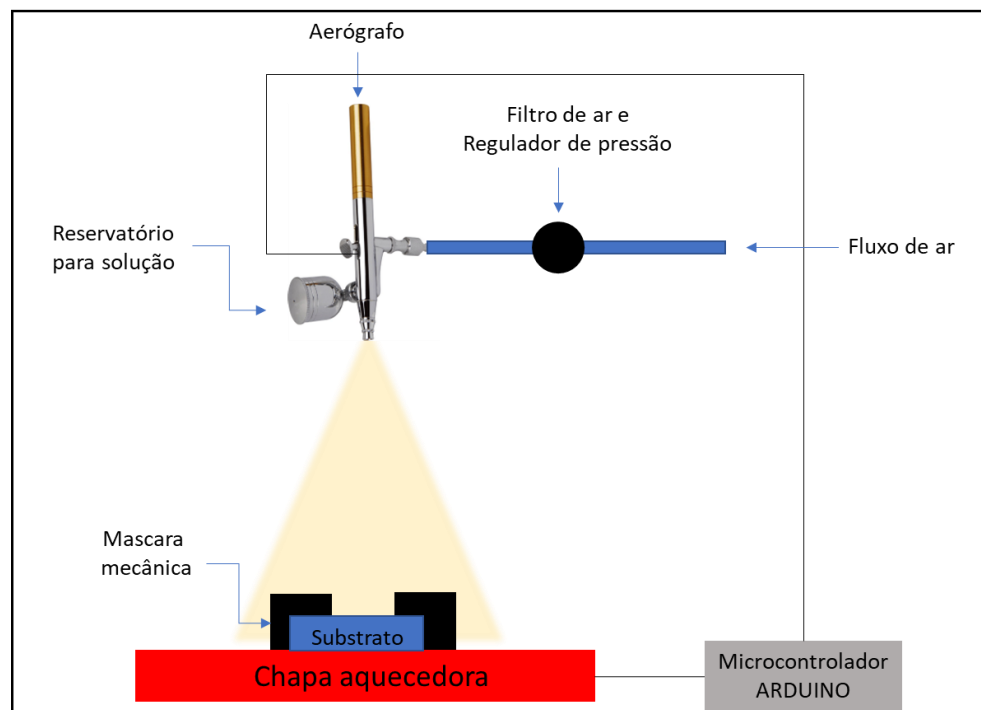
IV - Intervalo de tempo entre as camadas: 60 s.

V - Temperatura da amostra e da placa de aquecimento: 300 °C.

VI - Distância entre o bico do aerógrafo e a superfície da amostra: 200 mm.

Após a deposição das três camadas, as amostras são levadas para o interior de uma mufla, onde é realizado um processo de calcinação. A temperatura utilizada nesse tratamento foi de 300 e 500°C, por um período de uma hora

**Figura 3.2** Representação esquemática do sistema automatizado personalizado para a deposição de filmes finos de óxidos metálicos por spray-pirólise



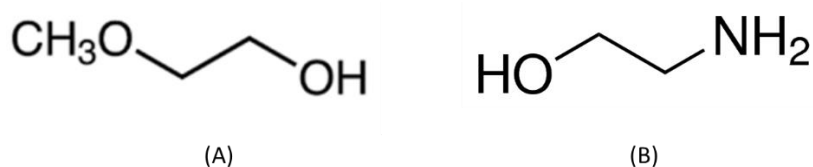
Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.2 Spin-coating

A técnica de deposição por *spin-coating* é um método em que a solução precursora é depositada uniformemente em toda a superfície do substrato e, em seguida, rotacionada em uma velocidade específica por um intervalo de tempo determinado. As variáveis que influenciam na espessura dos filmes resultantes incluem a concentração da solução, a velocidade de rotação da amostra, a viscosidade da solução, o tempo de rotação da amostra e a volatilidade do solvente. É importante considerar esses fatores para obter filmes com as características desejadas.

Na produção dos TFTs de óxido de zinco, processados pela técnica de *spin-coating*, utilizou-se como solvente orgânico 2-Metoxietanol (Sigma Aldrich), ao qual se adicionou uma pequena fração de etalonamina (0.1M) como estabilizante. O precursor metálico utilizado foi o mesmo utilizada pela técnica de spray-pirólise. Após o preparo da solução, a mesma foi aquecida a uma temperatura de 60°C e posta em agitação por uma hora. Posteriormente, a solução ficou em repouso a temperatura ambiente por 24 horas ante de sua utilização, para garantir completa dissolução. A estrutura química do solvente e do estabilizante utilizados estão representadas na Figura 3.3.

**Figura 3.3** – Representações das estruturas químicas do (a) 2-Metoxietanol e (b) Etalonamina.

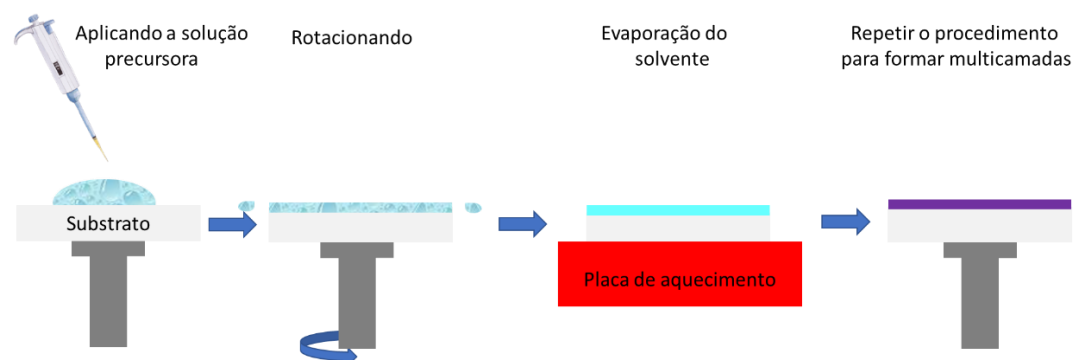


Fonte: Elaborado pelo autor

Na composição dos dispositivos com camada ativa de óxido de zinco, o processo de deposição por *spin-coating* foi realizado em três etapas. As amostras

foram rotacionada a 3000 rpm por um período de 30 segundos e, em seguida, foram rotacionadas novamente por um período de 30 segundos, porém com uma rotação de 6000 rpm. Após a deposição, as amostras foram colocadas em uma placa de aquecimento, pré-aquecida a uma temperatura de 80°C e, após 5 minutos, foram postas em outra placa de aquecimento a uma temperatura de 300°C por 10 minutos. Esse processo foi então repetido por mais duas vezes, para a obtenção da camada de ZnO. Com o filme depositado, as amostras passaram por um tratamento térmico no interior de uma mufla (temperaturas entre 300°C e 500°C). Na figura 3.4 temos uma representação do método de *spin-coating* para deposição de filmes finos.

**Figura 3.4** – Representação esquemática do método de deposição pela técnica de *spin-coating*.



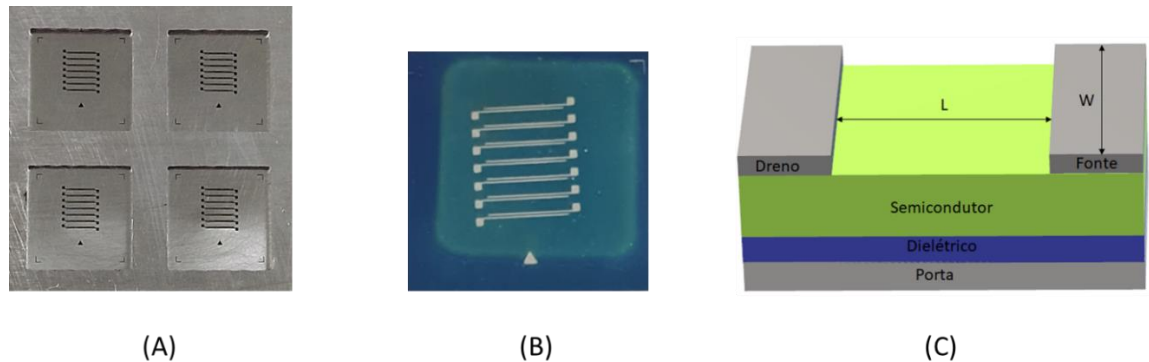
Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.3 ESTRUTURA UTILIZADA PARA A FABRICAÇÃO DOS TFTs.

Após a deposição do filme semicondutor, são depositados eletrodos metálicos de dreno e fonte, por evaporação térmica, para definição do canal do transistor. Para tal, através de uma máscara mecânica, 100 nm de alumínio foi evaporado na superfície do substrato, fazendo uso de uma metalizadora de metais em alto vácuo. Em uma geometria do tipo *bottom-gate*, *top-contact*, os dispositivos obtidos apresentam comprimento ( $W$ ) de 5mm e largura ( $L$ ) de 100  $\mu\text{m}$ , tendo então uma relação  $W/L$  de 50.

Na figura 3.5 em (a) temos a máscara mecânica utilizada na deposição dos eletrodos de dreno e fonte, (b) uma foto de um transistor utilizado nessa tese (c) a representação da estrutura do tipo *bottom-gate, top-contact*.

**Figura 3.5** –(a) máscara com os padrões de W/L, (b) foto de um TFT de ZnO utilizado nesse estudo e (c) representação de estrutura do tipo *bottom-gate, top-contact*



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termo analítica que se baseia na medição da variação da massa de uma amostra enquanto ela é submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento. A análise da variação da massa permite a identificação de eventos térmicos, tais como a decomposição térmica de um material ou a perda de solvente. Na TG, a amostra é geralmente aquecida em uma atmosfera controlada, como nitrogênio ou ar, e a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. Com base na curva de perda de massa obtida, é possível determinar a temperatura de decomposição, a estabilidade térmica, a pureza e a composição de uma amostra. A TG é amplamente utilizada na caracterização de materiais, incluindo polímeros, metais, minerais, biomateriais e compostos orgânicos.

A termografia derivativa (DTG) é uma técnica que se baseia na análise da primeira derivada da curva de perda de massa obtida na TG. A DTG permite uma

melhor resolução dos eventos térmicos e uma maior sensibilidade na detecção de mudanças na taxa de decomposição. A DTG é particularmente útil na identificação de eventos térmicos sobrepostos e na determinação da cinética de decomposição de uma amostra. DTG é comumente usada em conjunto com a ATG para uma análise mais completa de uma amostra. A técnica é amplamente utilizada em diversas áreas, incluindo ciência de materiais, engenharia química, química analítica, farmacologia e biotecnologia. Vale ressaltar que a curva DTG não contém mais informação que a curva do TG, apenas apresenta os dados de forma visualmente mais acessível.

Os experimentos de termogravimétrica foram conduzidos usando um equipamento TGA-50 da marca SHIMADZU, que possui capacidade máxima de 20 mg de amostra. Foram medidos dados para o precursor metálico acetato de zinco di-hidratado. Para preparar as soluções contendo esses precursores metálicos, dissolvemos 20% (massa/massa) em álcool metílico. As análises foram realizadas em um ambiente de ar sintético com uma vazão de 20 mL/min e com rampas de temperatura de 1°C/min, variando de 25°C até 500°C.

#### 3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do UV-visível.

A espectroscopia de absorção óptica na região do UV-visível foi realizada para comprovar a alta transmitância óptica dos filmes na região do visível e também para determinar a energia do *band gap* óptico a partir da banda absorção que surge na região do ultravioleta. O modelo proposto por Tauc, na qual fótons com frequências maiores do que as frequências de ressonância do filme são fortemente absorvidos promovendo os elétrons da banda de valência (estado fundamental) para a banda de condução (estado excitado). Este processo está relacionado com o coeficiente de absorção  $\alpha$  e pode ser dado por:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

$h$  é a constante de Planck,  $A$  é a inclinação do gráfico de Tauc na região linear,  $\nu$  é a frequência do fóton,  $E_g$  é a energia do *gap* ótico do filme e  $n$  é um número real associado a natureza da transação eletrônica do semicondutor, que pode ter valores de 1/2, 1, 3/2 ou 2. Pela relação de Tauc, um material com banda de *gap* direto como ZnO, utiliza-se  $n = 1/2$ . Ter um *gap* direto significa que o momento cristalino dos elétrons e buracos é o mesmo, tanto na banda de condução quanto na banda de valência [103]. Permitindo, portanto, a determinação da energia do *gap* ótico. Utilizamos em tais experimentos um espectrofotômetro Varian Cary 50.

#### 3.4.3. Perfilometria.

A perfilometria é uma técnica utilizada para medir a rugosidade superficial de um material, que é definida como a irregularidade presente na superfície em uma escala microscópica. Em filmes finos, a rugosidade superficial é uma propriedade crítica que pode afetar o desempenho do material em várias aplicações. A perfilometria de filmes finos é realizada tipicamente utilizando um instrumento de perfilometria que consiste em uma sonda mecânica que é deslocada pela superfície do filme e mede as variações de altura com alta precisão. O perfilmetro pode operar em diferentes modos, como contato ou sem contato, dependendo da natureza do material e da técnica de medição.

A análise dos dados de perfilometria permite quantificar vários parâmetros de rugosidade, como a rugosidade média, a profundidade máxima de rugosidade, a densidade de rugosidade, entre outros. Esses parâmetros são importantes para caracterizar a qualidade da superfície de um filme fino e podem ser usados para controlar o processo de fabricação e otimizar as propriedades do material. Além da espessura do filme, a técnica também foi utilizada para determinar a rugosidade média dos filmes de ZnO.

Para a realização de medidas de espessura, cobriu-se parte do filme com fita adesiva para proteção e realizou-se uma remoção seletiva do filme (“*etching*”) através da exposição a uma solução ácida (HCl 1M) por alguns minutos até que a região não protegida fosse removida. Em seguida, a fita adesiva foi removida e a amostra lavada com álcool isopropílico para remoção de impurezas. A medida da espessura do filme foi realizada com um Veeco Dektak modelo 150.

#### 3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica avançada de caracterização de materiais que utiliza um feixe de elétrons de alta energia para produzir imagens de alta resolução da superfície de um material. Na MEV, o feixe de elétrons é produzido por um filamento ou por uma fonte de elétrons de emissão de campo e é focado em um ponto na superfície do material. Os elétrons interagem com a superfície do material, produzindo sinais secundários e retroespalhados, que são coletados por detectores especiais. Esses sinais são processados e usados para gerar uma imagem da superfície do material em alta resolução.

Uma das vantagens da MEV é que ela permite obter imagens de alta resolução em escala microscópica, tornando possível visualizar detalhes da superfície do material que não seriam detectados por outras técnicas de caracterização.

MEV é amplamente utilizada em pesquisa e desenvolvimento de materiais, nanotecnologia, eletrônica e outras áreas que requerem a análise de superfícies de materiais em escala microscópica. A técnica é valiosa para a análise de microestruturas, topografia de superfície, morfologia, e outras propriedades superficiais.

Para a microscopia eletrônica de varredura os elétrons secundários e os retroespalhados são os de maior interesse. À medida que o feixe de elétrons do

microscópio (elétrons primários) vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície.

O estudo da morfologia dos filmes, pode nos fornecer diversas informações importantes a respeito de suas propriedades elétricas. Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, podemos extrair informações sobre homogeneidades e uniformidade dos filmes estudados. Para tanto, utilizamos um microscópio MEV/FEG JEOL modelo JEOL-JMS-6701F.

#### 3.4.5. Difração de raios-X.

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica experimental, não destrutiva, muito importante para caracterização cristalográfica de sólidos. A análise estrutural de filmes finos com recurso a esta técnica permite identificar as fases presentes no material, obter informação acerca da orientação, tensões e estado policristalino dos materiais. Como mencionando anteriormente, o óxido de zinco encontra-se em uma estrutura cristalina, do tipo wurzita, que poderá ser confirmada através da técnica de DRX, também estudaremos a influência do método de deposição na formação do filme fino, através do estudo de DRX.

A determinação do tamanho dos cristalitos formados, pode-se obtidos aplicando a equação de Scherrer.

$$D_{hkl} = \frac{Y\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

D é o diâmetro médio dos cristalitos, Y é uma constante adimensional que está relacionado com a forma dos cristalitos,  $\lambda$ , o comprimento de onda dos raios-X utilizados,  $\beta$ , a largura a meia altura do máximo (FWHM) e  $\theta$ , o ângulo de Bragg que dá a posição do pico.

As amostras utilizadas para fazer as análises de difração de raio-x foram preparadas em substrato de silício, com camada dielétrica de SiO<sub>2</sub>, onde o processo

de deposição da camada semicondutora foi o de *spray-pirólise e spin-coating*, a temperatura da placa de aquecimento utilizada foi de 300°C, e a quantidade ciclo utilizados foi de 20 ciclos. Após a deposição das 20 camadas de ZnO, foi realizado um tratamento térmico no interior de uma mufra em temperaturas entre 300 e 500 °C, por um período de 1 hora.

O equipamento utilizado em nossas análises é um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000.

#### 3.4.6. Espectroscopia de fotoemissão eletrônica por raios-X.

A Espectroscopia de Fotoemissão Eletrônica por Raios-X (XPS) é uma técnica de análise de superfícies que utiliza raios-X para excitar elétrons da camada mais externa dos átomos presentes na superfície do material, e mede as energias cinéticas e de ligação dos elétrons emitidos para determinar a composição química, estados de oxidação e distribuição química dos elementos na superfície.

Na técnica de XPS, um feixe de raios-X de alta energia é direcionado para a superfície do material, o que causa a emissão de elétrons fotoelétricos da camada mais externa dos átomos presentes na superfície. Esses elétrons são coletados por um detector de elétrons e sua energia é medida, permitindo a determinação da energia cinética e, a partir daí, a energia de ligação dos elétrons emitidos.

Os elétrons emitidos podem também sofrer interações secundárias com o material, gerando novos elétrons secundários e Auger, que podem ser detectados e analisados por meio de espectroscopia de elétrons Auger (AES), como mencionado anteriormente. Isso permite que a técnica de XPS seja combinada com a técnica de AES para análise da superfície do material em maior profundidade.

A XPS é uma técnica extremamente sensível, podendo detectar elementos presentes na superfície do material em concentrações tão baixas quanto 0,1%, e

também é seletiva para os elétrons de camada mais externa, o que a torna particularmente útil na análise de superfícies de materiais. A técnica de XPS tem diversas aplicações em ciência de materiais, ciência de superfícies, física, química e outras áreas que requerem a análise de superfícies de materiais em escala microscópica.

Para a análise da composição química dos diferentes elementos presentes na superfície dos filmes foi utilizado a técnica de espectroscopia de fotoemissão eletrônica por raios-X (XPS), com equipamento da marca Thermo Scientific K-Alpha. A técnica de XPS é uma ferramenta robusta, que fornece informações não somente da composição, mas também informações sobre as energias de ligação dos elétrons e o estado químico dos elétrons que compõem o analito estudado. Essa técnica também pode ser utilizada para confirmar a conversão dos precursores orgânicos nos óxidos metálicos correspondentes, não necessitando que o material deva ser cristalino.

#### 3.4.7. Espectroscopia de elipsometria.

A técnica de espectroscopia de elipsometria (EE) é uma forma de caracterização não destrutiva e não invasiva de materiais, podendo extrair propriedades óticas de materiais sólidos e líquidos, sem a necessidade de qualquer contato. Essa técnica possui larga aplicação na determinação de constantes óticas de materiais como o índice de refração, coeficiente de extinção, profundidade de penetração e outras funções dielétricas [104]. Ela também é bastante útil na determinação de parâmetros microestruturais, como a rugosidade ótica e a porosidade de superfícies. A caracterização por EE ocorre pela detecção de uma luz incidente polarizada após interagir com a amostra, quando ocorre uma mudança na amplitude e na fase da onda. Essa mudança é quantificada (entre incidente e detectada após interação), gerando medidas que são traduzidas no próprio

equipamento, uma vez que o sinal obtido depende das propriedades do material e da espessura do filme.

Essencialmente, a elipsometria determina dois parâmetros: a razão de amplitude ( $\psi$ ) e a diferença de fase ( $\Delta$ ) da luz antes e após a reflexão. Ambas são relacionadas pelo campo elétrico complexo incidente ( $\tilde{E}_j$ ) e o refletido ( $\tilde{E}_{j0}$ ), onde  $j$  representa os dois estados possíveis de polarização (s ou p) da onda incidente (perpendicular ou paralela ao plano de incidência) [105]. Essa relação é dada por:

$$\rho(N_0, N_1, N_2, d, \theta) \equiv \frac{\tilde{E}_p/\tilde{E}_{0p}}{\tilde{E}_s/\tilde{E}_{0s}} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (3.3)$$

onde  $\rho$  é a razão entre as componentes p e s das refletâncias complexas,  $\tilde{r}_p$  e  $\tilde{r}_s$ , respectivamente;  $d$  é a espessura do filme;  $\theta$  é o ângulo de incidência;  $d$  é a espessura do filme,  $N_i$  é o índice de refração do meio de propagação da luz (vários índices de refração podem ser utilizados, dependendo do modelo). Dessa forma,  $\tan(\Psi)$  e  $\cos(\Delta)$  equivalem ao módulo e à diferença de fase de  $\rho$ .

A relação entre as grandezas físicas medidas ( $\Psi$  e  $\Delta$ ) e propriedades físicas como a condutividade, a mobilidade eletrônica e a energia de *band gap* é geralmente não-linear, precisando ser determinada através de um ajuste com um modelo teórico. No caso específico dos resultados obtidos para o ZnO, consideramos um filme de ZnO depositado sobre um filme de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), que é o substrato utilizado. Para o substrato, foi considerada uma inversão direta das equações de Fresnell, enquanto que para o ZnO, foi utilizado o modelo de Drude-Tanguy-Lorenz (DTL)[106], descrito pelas equações abaixo:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{\text{Drude}} + \varepsilon_{\text{Lorentz}} + \varepsilon_{\text{Tanguy}} \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_1(E) = \frac{-(E_P/E)^2}{1+(E_\Gamma/E)^2}; \varepsilon_2(E) = \frac{E_\Gamma}{E} \frac{(E_P/E)^2}{1+(E_\Gamma/E)^2} \quad \text{Drude} \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_1(E) = \frac{fE_0^2(E_0^2-E^2)}{(E_0^2-E^2)+\Gamma^2E^2}; \varepsilon_2(E) = \frac{fE_0^2\Gamma E}{(E_0^2-E^2)+\Gamma^2E^2} \quad \text{Lorentz} \quad (3.6)$$

$$\varepsilon^{(\gamma)}(E) = \frac{A\sqrt{R}}{(E+i\gamma)^2} [\tilde{g}(\xi(E+i\gamma)) + \tilde{g}(\xi(-E-i\gamma)) - 2\tilde{g}(\xi(0))] \quad \text{Tanguy} \quad (3.7)$$

$$\xi(z) = \frac{2}{(\frac{Eg-z}{R})^{\frac{1}{2}} + (\frac{Eg-z}{R} + \frac{4}{g})^{\frac{1}{2}}}; \tilde{g}(\xi) = -2\psi(\frac{g}{\xi}) - \frac{\xi}{g} - 2\psi(1-\xi) - \frac{1}{\xi} \quad (3.8)$$

No modelo de Drude (3.5),  $E_P$  e  $E_\Gamma$ , representam as energias de plasma e de alargamento, respectivamente. No modelo de Lorentz (3.6),  $f$  é a força de oscilador,  $E_0$ , é a posição do oscilador e  $\Gamma$  é a largura do oscilador. No modelo de Tanguy (3.7),  $A$  é coeficiente de absorção entre bandas clássico,  $R$  é a energia de ligação dos elétrons não-blindados,  $\gamma$  é a largura de linha dos níveis,  $E_g$  é a energia de band gap e  $g$  é um parâmetro adimensional inversamente proporcional ao número de onda de blindagem. A definição da função digama  $\psi = d\ln\Gamma(z)/dz$ , onde  $z = g/2(k \pm \sqrt{k^2 - 4/g})$ . Um único parâmetro  $g$  é usado para descrever a transição entre  $g \rightarrow \infty$ , e  $g = 0$ , para o qual toda a interação entre o elétron e o buraco foi suprimida,  $k$  é o número de onda de Thomas-Fermi ou Debye-Hückel.

Os experimentos de espectroscopia de elipsometria foram realizados utilizando um elipsômetro a GES-5E da Semilab. Os ajustes com os modelos teóricos propostos foram feitos pelo grupo do Prof. Angel Hidalgo, do DF/UFPI.

### 3.5 Caracterização elétrica dos dispositivos.

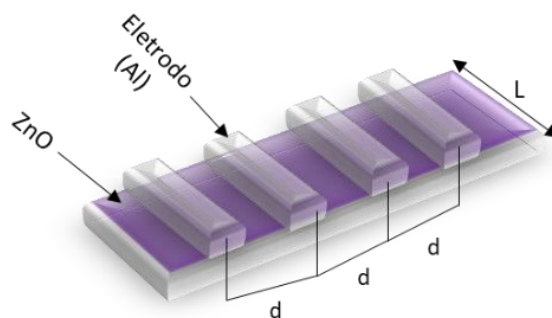
#### 3.5.1 Caracterização dc de transistores

Afim de extrair os parâmetros característico de um transistor, tais como, mobilidade dos portadores de carga, tensão limiar, relação  $I_{on/off}$ , fez-se uso de uma unidade de medida/fonte de corrente e voltagem Keithley modelo 2612B. Este equipamento possui dois canais para aplicação de corrente/voltagem e para a realização das medidas elétricas (Voltagem/corrente), sendo, em nosso aparato experimental, o canal A utilizado para aplicar a tensão entre o dreno e a fonte do dispositivo ( $V_{DS}$ ) e também para a medida da corrente no canal ( $I_{DS}$ ). O canal B foi utilizado para aplicar a tensão na porta do dispositivo ( $V_g$ ) e também para a corrente de fuga ( $I_G$ ) através do dielétrico. Todas as medidas foram realizadas no interior de uma caixa que protegia os transistores de radiação externa.

#### 3.5.2 Resistência de folha e resistividade dos filmes de ZnO

Para realizar as medidas da resistência de folha e da resistividade dos filmes de ZnO foi utilizado uma configuração de amostra conforme a figura 3.6.

**Figura 3.6** Esquema da configuração utilizada para a determinação da resistência de folha e da resistividade dos filmes semicondutores produzidos.



*Fonte:* Elaborado pelo autor

As medidas de corrente são realizadas para diferentes espaçamentos e variando os valores de tensão aplicado em cada eletrodo, o comportamento esperado

é um comportamento linear, nos dois casos. Através do coeficiente angular da reta  $V \times I$ , pode-se determinar o valor de resistência  $R$ , onde o valor da resistência de folha é dado por:

$$R_s = \frac{RL}{nd} \quad (3.9)$$

onde  $n$  é o número de espaçamentos  $d$  entre os eletrodos e  $L$ , a largura da faixa de superposição entre os eletrodos e o filme semicondutor. Vale ressaltar que a resistência de folha não deve variar com o número de espaçamentos, razão pela qual realizamos a medida variando  $n$ . A resistividade do filme pode ser obtida por:

$$\rho = R_s t \quad (3.10)$$

onde  $t$  é a espessura do filme.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção analisaremos a diferença no desempenho elétrico dos transistores de filme fino construídos por duas técnicas de deposição distintas, sendo elas a técnicas de *spin-coating* e a técnica de *spray-pirólise*, ambas as técnicas de deposição são comparadas e correlacionadas com as propriedades das microestruturas analisadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-x (DRX), Espectroscopia UV-Vis e espectroscopia de elipsometria. Na subseção 2, iremos estudar o efeito de defeitos intrínsecos na interface semicondutor/isolante, em dispositivos do tipo TFTs, com camada ativa de ZnO, depositados pela técnica de *spray-pirólise*. O estudo foi conduzido variando a temperatura durante a caracterização elétrica, assim como a espessura da camada dielétrica de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Através das medidas elétricas em diferentes temperaturas foi possível realizar uma comparação da energia de ativação para a densidade de defeitos de interface e para densidade de carga superficial aprisionada, avaliada a partir da variação da tensão limiar, essa abordagem foi utilizada para explicar o comportamento da mobilidade dos portadores com a temperatura para diferentes espessuras da camada dielétrica.

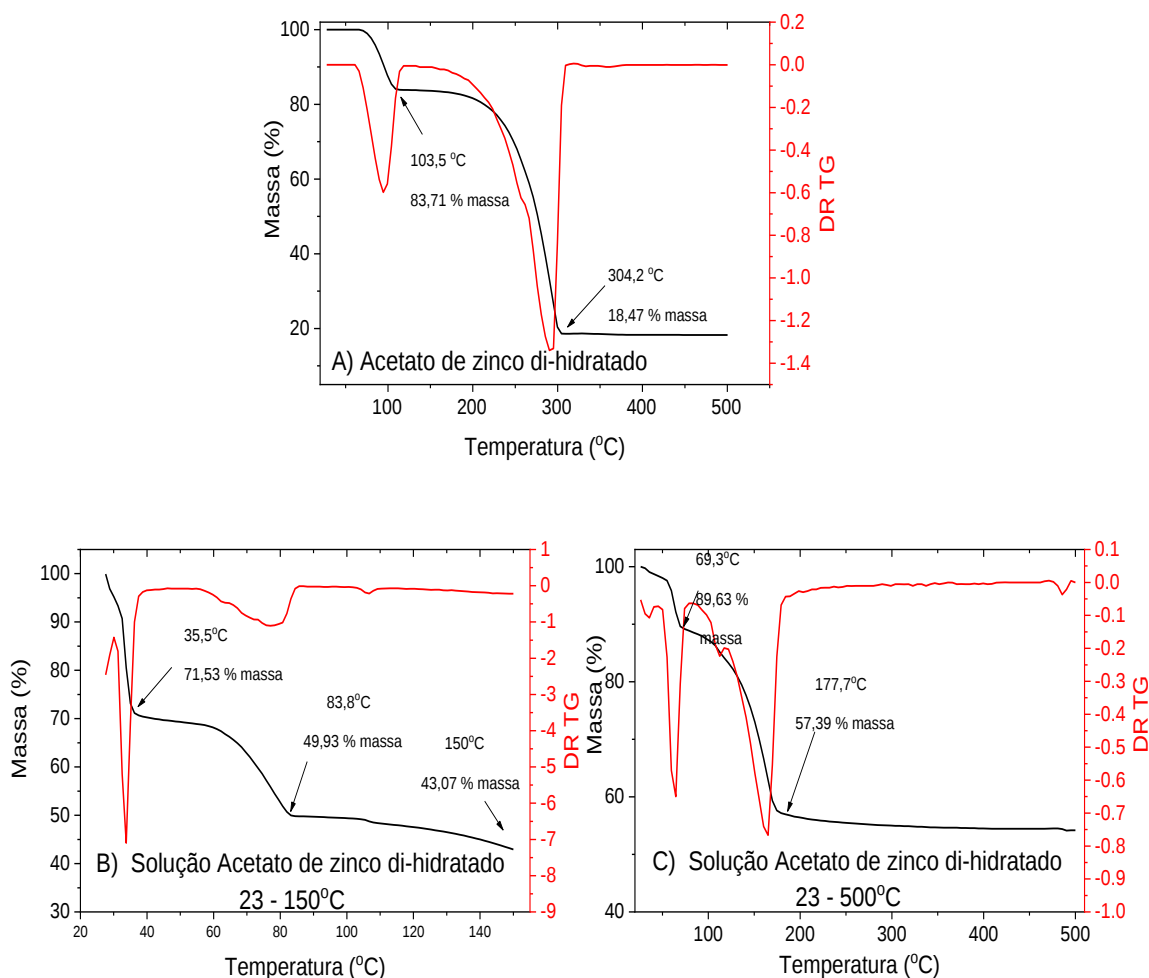
### 4.1 Comparação entre o desempenho elétrico dos transistores de filme finos depositados pela técnica de *spray pirólise* e *spin-coating*

#### 4.1.1 Análise termogravimétrica (TG) do precursor metálico de zinco

A Figura 4.1 apresenta os resultados da perda de massa em função da temperatura para o acetato de zinco di-hidratado ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn\* 2 H<sub>2</sub>O). Observa-se que a perda de massa do precursor ocorre em duas etapas distintas. Na primeira etapa, compreendida entre 65 °C – 105 °C, ocorre uma perda de massa de cerca de 16,29%. Já na segunda etapa, que ocorre entre 180 °C – 305 °C, ocorre uma perda

de massa de 67%, como indicado na Tabela 4.1. A primeira perda de massa é atribuída à perda das duas moléculas de água de hidratação do acetato de zinco, enquanto a segunda perda de massa se deve à degradação da parte orgânica do composto.

**Figura 4.1:** O gráfico apresenta a análise de TG-SDTA do acetato de zinco di-hidratado para avaliar a perda de massa em função da temperatura. (A) A variação de temperatura foi de 23 a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min. Além disso, foram realizadas análises de TG-SDTA da solução de acetato de zinco di-hidratado para duas variações de temperatura distintas: (B) 23 - 150 °C e (C) 23 - 500 °C. As escalas dos gráficos apresentam a porcentagem de perda de massa, sendo a curva de TG em preto e a curva de SDTA em vermelho.



Fonte: Elaborado pelo autor

A porcentagem de massa de ZnO remanescente na estrutura do acetato de zinco di-hidratado é de apenas 18,5%, enquanto a porcentagem teórica esperada

seria de 37,1%. Essa perda de massa pode estar relacionada ao processo de sublimação do acetato de zinco [108]. As curvas de TG da solução contendo o acetato de zinco são apresentadas nas Figuras 4.1b e 4.1c. As análises foram realizadas em duas regiões distintas para permitir uma melhor visualização da perda do solvente e da parte orgânica. Na Figura 4.1b, a análise foi feita a partir da temperatura ambiente até 150°C, e é possível observar três grandes perdas de massa. A primeira perda ocorre entre 32°C - 36°C, na qual o analito perde 28,47% de sua massa. A segunda perda ocorre entre 59°C - 83°C, com uma perda de 21,6% de sua massa, e a terceira perda ocorre entre 104°C - 150°C, com uma perda de 6,86%. Esses picos estão relacionados à perda de solvente e das moléculas de água presentes na solução contendo o acetato.

**Tabela 4.1:** Porcentagem de massa experimental e porcentagem de massa teórica dos compostos químicos do acetato de zinco di-hidratado.

| Faixa de temperatura °C | Compostos químicos                           | Massa teórico (%) | Massa experimental (%) |
|-------------------------|----------------------------------------------|-------------------|------------------------|
| 0 - 105                 | 2 (H <sub>2</sub> O)                         | 16,4              | 16,3                   |
| 107 - 300               | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> | 46,5              | 65,2                   |
| 300 - 500               | ZnO                                          | 37,1              | 18,5                   |

Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura 4.1C, esperou-se o analito esfriar até a temperatura ambiente e novamente realizou-se a análise termogravimétrica, desta vez com um intervalo de temperatura indo da temperatura ambiente até a 500°C. A curva de TG apresenta duas grandes perdas de massa, sendo elas em 51°C - 70°C correspondendo a uma perda de 10,37% em massa, e em 96°C - 180°C correspondendo a uma perda de massa de 32,24%. O primeiro pico da figura 4.1C ilustra que ainda haviam moléculas do solvente e água, e o segundo pico corresponde à perda de sua fase orgânica.

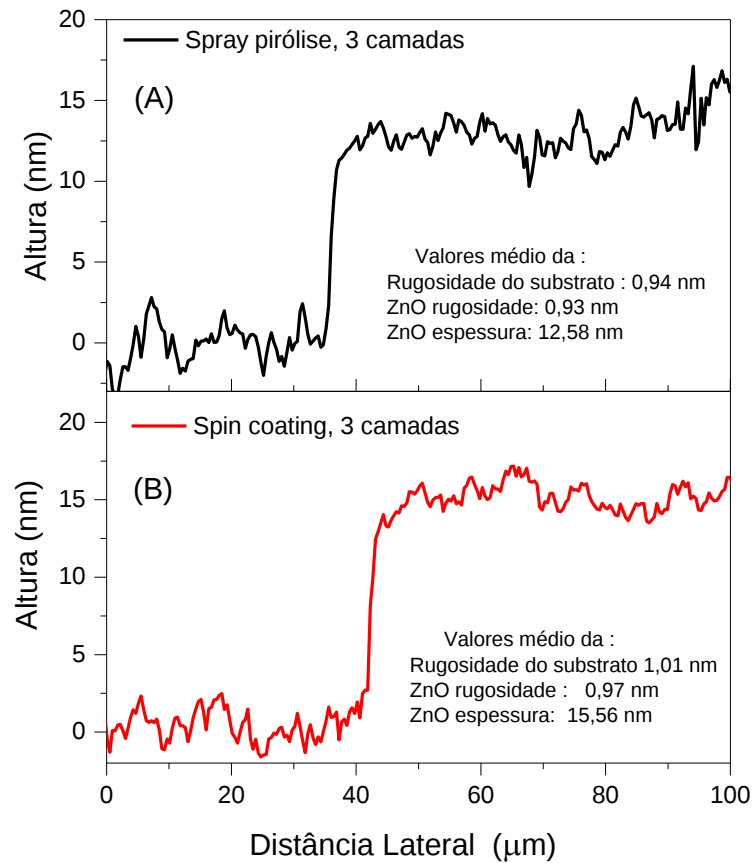
Após esperar o analito esfriar até a temperatura ambiente, realizou-se uma nova análise termogravimétrica na Figura 4.1C, com um intervalo de temperatura indo da temperatura ambiente até 500°C. A curva de TG apresenta duas grandes perdas de massa: a primeira ocorre em 51°C - 70°C, correspondendo a uma perda de 10,37% em massa, e a segunda ocorre em 96°C - 180°C, correspondendo a uma perda de massa de 32,24%. O primeiro pico da Figura 4.1C ilustra que ainda haviam moléculas do solvente e água, e o segundo pico corresponde à perda da fase orgânica.

#### 4.1.2 Medidas de espessura e rugosidade dos filmes de ZnO

A espessura e rugosidade média dos filmes de ZnO depositados pela técnica de *spin-coating* e *spray-pirólise*, foi determinada pela técnica de perfilometria, que fornece os valores da espessura e rugosidade, esses valores são necessários para calcular a condutividade do material e monitorar a qualidade e reprodutibilidade do processo de deposição do filme. A Figura 4.2 mostra as linhas de perfil para um filme depositado por *spray-pirólise* (a) e por *spin-coating* (b).

Em ambas as técnicas de deposição, os filmes apresentaram praticamente mesma espessura e rugosidade média inferior a 1nm, indicando que os filmes são extremamente uniformes, o que é de suma importância para o bom desempenho e reprodutibilidade do TFTs.

**Figura 4.2** Varreduras da ponta do perfilômetro através de um degrau obtido pela remoção seletiva do filme de ZnO depositados pela técnica de (A) spray e (B) *spin* pirólise com temperatura de cura dos filmes de 350 °C, para a determinação da espessura e rugosidade média.



Fonte: Elaborado pelo autor

As medidas de perfilometria foram realizadas para filmes de ZnO com 3 e 6 camadas, utilizando os dois métodos de deposição, para calcular a rugosidade e espessura média dos filmes. Todas as amostras foram feitas em duplicatas, as medidas foram realizadas em 3 diferentes pontos da amostra. Na tabela 4.2, tem-se os resultados obtidos para essa caracterização.

**Tabela 4.2:** Valores médios obtidos por perfilometria para a espessura e rugosidade de filmes de ZnO, depositado pela técnica de spray-pirólise e *spin-coating*.

| Método de Deposição | Número de camada | Espessura (nm) | Rugosidade (nm) |
|---------------------|------------------|----------------|-----------------|
| Spray-pirólise      | 3                | 12.44 ± 1.00   | 0.96 ± 0.04     |
| Spray-pirólise      | 6                | 28.18 ± 1.19   | 0.98 ± 0.29     |
| <i>Spin-coating</i> | 3                | 16.04 ± 0.41   | 0.96 ± 0.17     |
| <i>Spin-coating</i> | 6                | 43.55 ± 1.95   | 0.74 ± 0.19     |

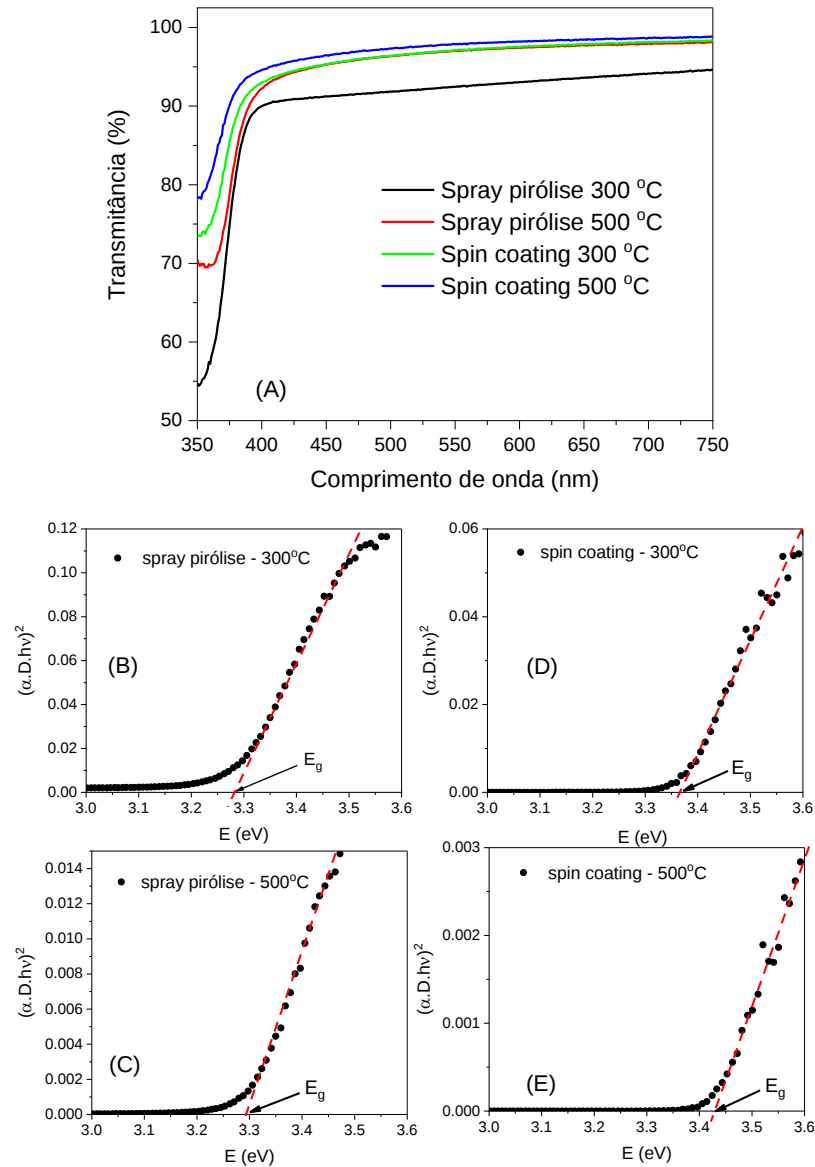
Fonte: Elaborado pelo autor

Analisando os valores que se encontra na tabela 4.2, pode-se notar que para os filmes de ZnO depositados por spray-pirólise, a espessura apresenta um aumento aproximadamente linear com o número de camadas depositadas, mas o mesmo não é observado para os filmes de ZnO depositados por *spin-coating*. Também é possível notar uma maior variância na rugosidade média dos filmes depositados de *spin-coating* e se atribuir esse comportamento ao fato da deposição por spray ser realizada completamente automatizada, reduzindo qualquer interferência humana durante a deposição.

#### 4.1.3 Análise de espectroscopia UV-Vis

Os filmes de ZnO depositado por ambas as técnicas (spray e *spin-coating*), apresentaram uma alta transmitância óptica, com valores superiores a 80% em todo o espectro visível. Conforme a figura 4.3 (a), observa-se um aumento expressivo na absorção óptica na região inferior a 380 nm, esse aumento já é esperado, pois o *band gap* do ZnO é por volta de 3.37eV. O valor do *band gap* óptico dos filmes de ZnO pode ser calculado realizando um gráfico de Tauc.

**Figura 4.3:** Em (a) temos gráficos de transmitância em (b),(c),(d) e (e) temos gráficos de Tauc provenientes dos espectros de absorção no UV-vis utilizados na determinação da energia do band gap de filmes de ZnO produzidos.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 4.3 mostra os gráficos de Tauc construindo aplicando  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  nos resultados experimentais obtidos de filmes de ZnO produzidos por spray-pirólise e spin-coating tratados uma temperatura de 300°C e a 500°C. a energia de band gap é determinada pela intersecção do prolongamento do crescimento linear de  $(\alpha h\nu)^2$  com o eixo horizontal.

**Tabela 4.3:** Valores de band gap para os filmes de ZnO, depositados pela técnica de spray-pirólise e *spin-coating*, extraídos dos resultados de UV-vis.

| <b>Método de Deposição</b> | <b>Temperatura de annealing (°C)</b> | <b>Band gap (eV)</b> |
|----------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| <i>Spin-coating</i>        | 300                                  | 3.37± 0.05           |
| <i>Spin-coating</i>        | 500                                  | 3.43± 0.07           |
| Spray-pirólise             | 300                                  | 3.28± 0.04           |
| Spray-pirólise             | 500                                  | 3.30± 0.05           |

Fonte: Elaborado pelo autor

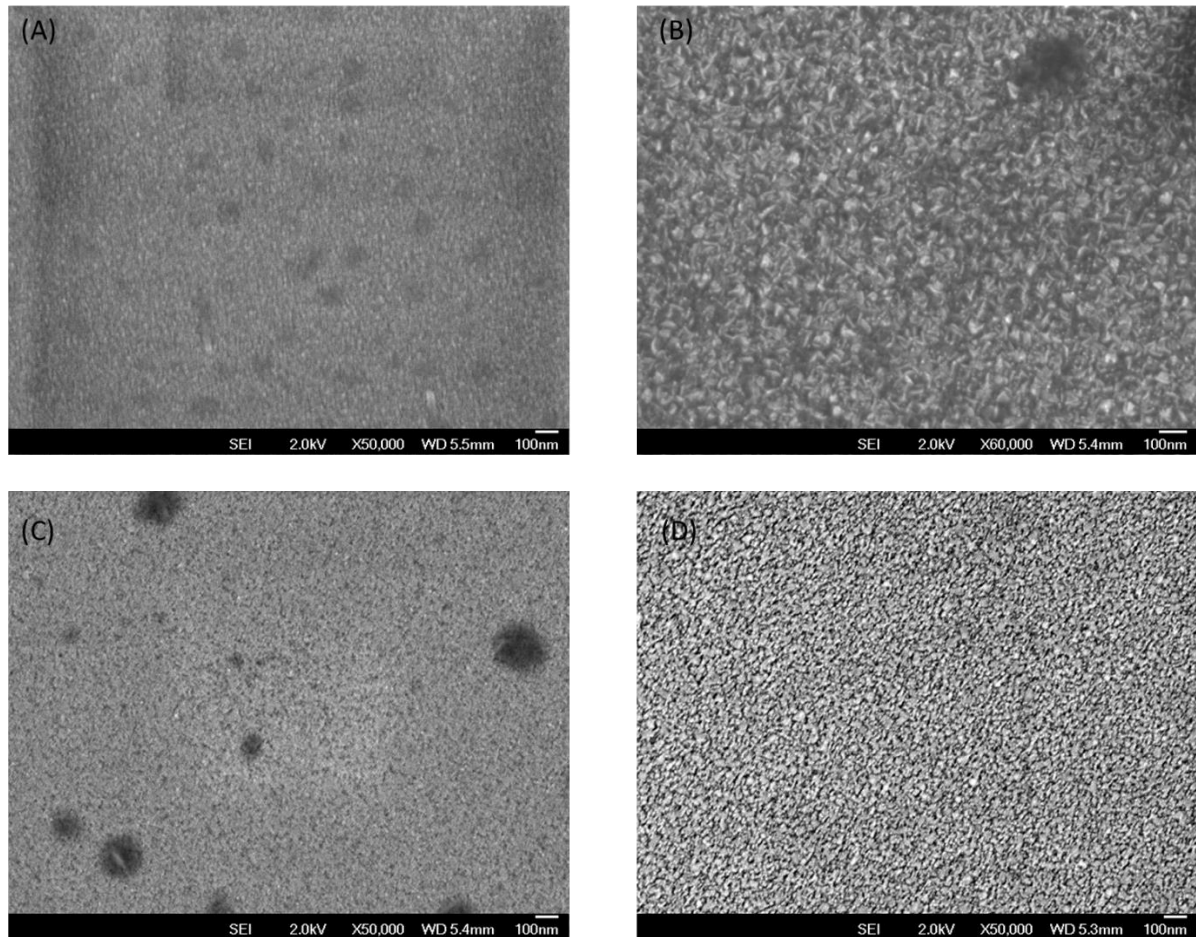
Os valores de *bandgap* determinados a partir dos gráficos de Tauc estão resumidos na Tabela 4.3. Pequenas mudanças na energia do band gap foram observadas alterando o método de deposição e a temperatura de deposição, variando de 3,30 a 3,37 eV, corroborando com os valores encontrados na literatura para ZnO [109].

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nos gráficos da figura 4.4 temos micrografias obtidas por MEV de filmes de ZnO depositados por *spin-coating* e spray-pirólise tratados a 300°C e 500°C.

Os filmes foram depositados sob substrato de silício com uma camada de dióxido de silício. Os filmes apresentaram uma boa homogeneidade dentro da escala apresentada, apresentando domínios de dimensões inferiores a 100 nm, que podem ser mais bem visualizados nos filmes tratados a 500°C.

**Figura 4.4:** Micrografias de MEV/FEG de filmes de ZnO depositados sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>. a) spray-pirólise a 300°C b) spray-pirólise a 500°C; c) *spin-coating* a 300°C; d) *spin-coating* a 500°C.



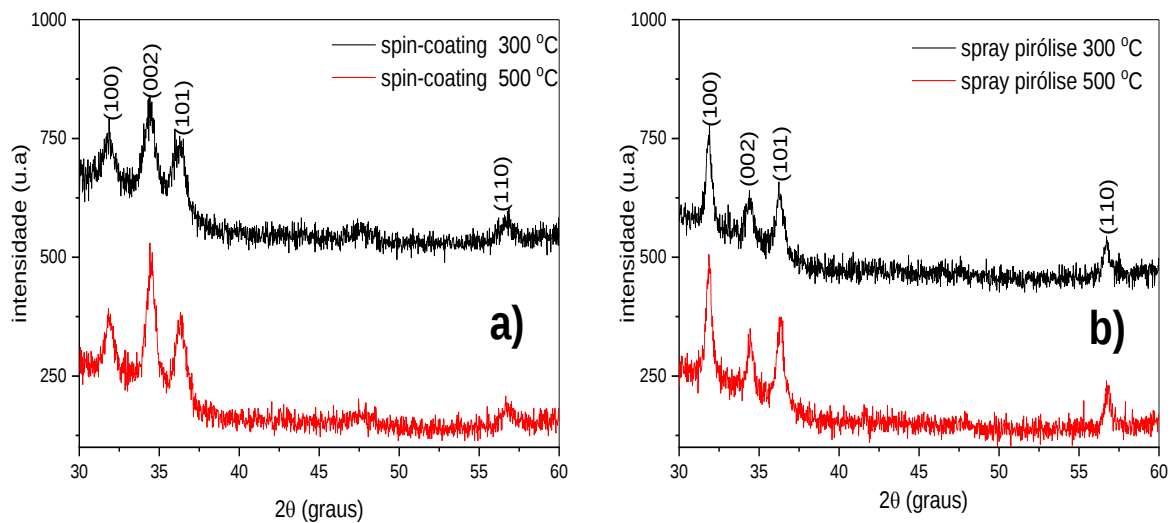
Fonte: Elaborado pelo autor

As micrografias também mostram que os filmes depositados pela técnica de *spin-coating* têm aparência diferente dos filmes de spray-pirólise.

#### 4.1.5 Difração de raio – X

Analisando os resultados obtidos para as amostras de ZnO, depositadas por spray-pirólise e *spin-coating*, em substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, a temperatura do tratamento térmico foi de 300°C e 500°C, percebe-se que os padrões de difração de raios-X apresentam picos de difração característicos de uma estrutura do tipo wurtzita hexagonal para o ZnO, esses picos se encontram nos seguintes ângulos (31.80°, 34.16°, 36.44° e 61.76°). [110]

**Figura 4.5-** Difratomogramas dos filmes de ZnO obtidos pela técnica de *spin-coating* (a) e spray-pirólise (b), para diferentes temperaturas de tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor

Outra informação relevante que podemos observar através do difratograma é um crescimento preferencial diferente para as diferentes técnicas de deposição analisadas. No difratograma observamos um crescimento preferencial (pico mais intenso) no plano (002) para os filmes produzidos por *spin-coating*, e para os filmes produzidos por spray-pirólise temos esse crescimento preferencial no plano (100). Além disso, pode-se observar que com o aumento da temperatura de tratamento térmico os picos de difração dos filmes produzidos por ambos os métodos se tornam mais intensos e definidos, mostrando que a temperatura de tratamento melhora a cristalinidade dos filmes. Os filmes de ZnO produzidos por spray-pirólise também apresentaram picos mais estreitos, sendo indicio de uma melhor cristalinidade dos filmes.

Os valores do tamanho médio dos cristalitos foram calculados conforme a equação  $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$  e seus valores se encontram na tabela 4.4

**Tabela 4.4:** Tamanho médio dos cristalitos estimados pela aplicação da equação de Scherrer aos dados de DRX.

| <b>Método de Deposição</b> | <b>Temperatura de tratamento (°C)</b> | <b>Tamanho médio dos cristalitos (nm)</b> | <b>Desvio padrão (nm)</b> |
|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|
| Spray-pirólise             | 300                                   | 15.24                                     | 0.44                      |
| Spray-pirólise             | 500                                   | 17.82                                     | 0.75                      |
| <i>Spin-coating</i>        | 300                                   | 10.28                                     | 0.64                      |
| <i>Spin-coating</i>        | 500                                   | 12.56                                     | 0.23                      |

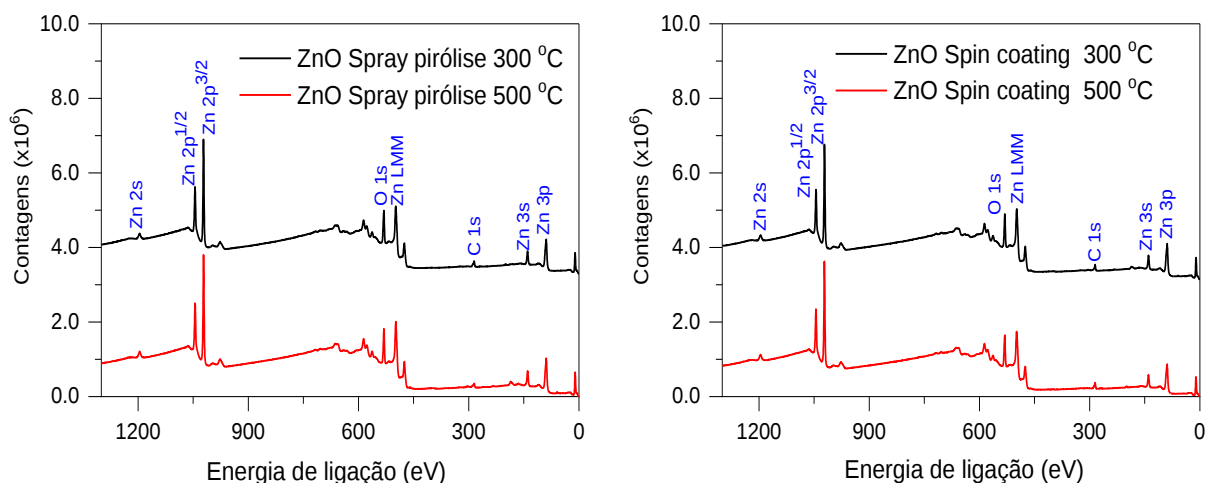
Fonte: Elaborado pelo autor

Analisando os dados contidos na tabela 4.4, podemos observar que os filmes de ZnO produzidos pela técnica de spray-pirólise apresenta um tamanho médio dos cristalitos (15.24 nm para 300°C, e 17.82 nm para 500°C) superior aos filmes produzidos por *spin-coating* (10.28 nm para 300°C, e 12.56 nm para 500°C), também podemos observar um aumento no tamanho dos cristalitos conforme a temperatura aumenta. Essa tendência no aumento dos cristalitos corrobora as micrografias de MEV.

#### 4.1.6 Espectroscopia de fotoemissão eletrônica por raios-X (XPS)

Na Figura 4.6 temos os espectros no modo “*survey*” (baixa resolução) das amostras depositadas por *spin-coating* e por spray-pirólise, tratadas a 300°C e 500°C, onde é possível observar principalmente a presença dos elementos Zn, O e C. A linha 1s do C (284.8 eV) foi utilizada como referência em todos os espectros de XPS. Fazendo uso do software CasaXPS, foi possível analisar a composição e a quantificação químicas dos compostos presente nos filmes finos de ZnO. Os resultados dessa análise se encontram na Tabela 4.5, onde é possível observar uma elevada quantidade de carbono nas amostras (entre 22% e 27%).

**Figura 4.6:** XPS “survy” dos filmes de ZnO para os filmes depositados por *spin-coating* e spray-pirólise tratados a 300°C e 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Essa elevada quantidade de carbono pode estar relacionada com a exposição da amostra à atmosfera ambiente, e também pode ser inferida ao processo de combustão do precursor orgânico. Outra informação que pode ser observada é uma maior quantidade de oxigênio em relação ao zinco, e esperava-se uma estequiometria aproximada de 1:1 para se formar ZnO cristalino.

**Tabela 4.5:** Composição e estequiometria dos filmes de ZnO depositados pela técnica de *spin-coating* e spray-pirólise.

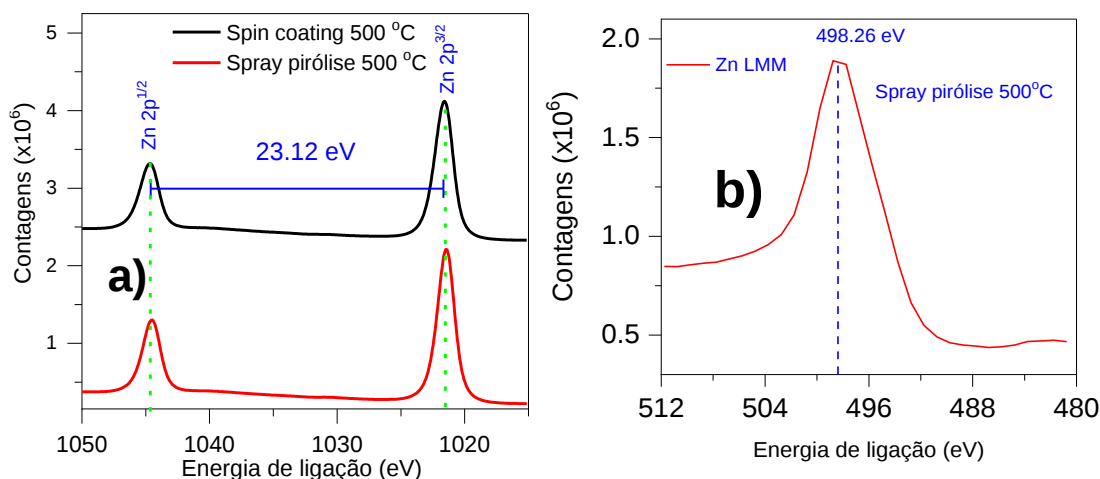
| Elementos | Posição (eV) | Método de deposição, tratamento térmico e concentração atômica (%) |       |              |       |
|-----------|--------------|--------------------------------------------------------------------|-------|--------------|-------|
|           |              | Spray-pirólise                                                     |       | Spin-coating |       |
|           |              | 300°C                                                              | 500°C | 300°C        | 500°C |
| O 1s      | 531.32       | 47.72                                                              | 49.4  | 46.52        | 47.56 |
| C 1s      | 285.08       | 26.58                                                              | 22.45 | 26.88        | 25.18 |
| Zn 2p     | 1022.08      | 25.69                                                              | 28.15 | 26.59        | 27.26 |

Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura 4.7 temos espectros de alta resolução de Zn 2p, onde é possível observar um desdobramento spin-órbita ( $2p^{3/2}$  e  $2p^{1/2}$ ), separados por uma energia de aproximada de 23.1 eV, onde a menor energia se encontra em torno de 1022.08 eV.

Esses picos são relacionados com íons de  $\text{Zn}^{2+}$  na rede cristalina, que está relacionado com a formação de ZnO, sendo um indício da fase inorgânica esperada.

**Figura 4.7:** Espectros de alta resolução para elétrons Zn 2p obtidos para filmes depositados por *spin-coating* e spray-pirólise tratados a 500°C. b) Espectros de elétrons Auger (Zn LMM) para filmes depositados por spray, tratados a 500°C.

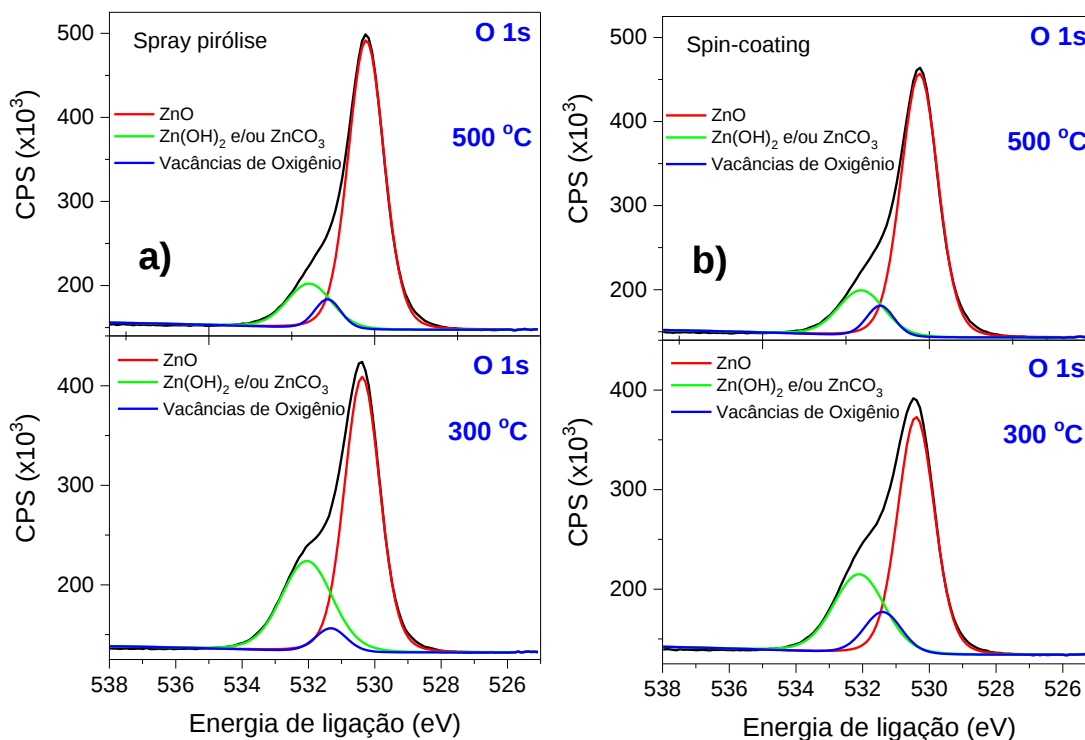


Fonte: Elaborado pelo autor

Olhando para a figura 4.7 também fica evidente que não ocorreu nenhuma mudança nos picos em relação ao método de deposição utilizado. Uma outra evidência que corrobora com a formação de ZnO é a componentes do espectro Auger (Zn LMM) com energias cinéticas de aproximadamente 988.4 eV (energia de ligação equivalente a 498.2 eV).

O gráfico que se encontra na figura 4.8 apresenta o espectro de alta resolução para O 1s. Nesses gráficos, observa-se um pico central mais intenso em torno de 530.4 eV, associado a átomos de oxigênio ocupando posições na rede cristalina na formação de ZnO. Em 531.3 eV e 532.0 eV encontram duas outras componentes com menor intensidade, essas componentes podem ser associadas às vacâncias de oxigênio e a compostos orgânicos de zinco como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ou  $\text{ZnCO}_3$ , respectivamente.[108]

**Figura 4.8:** Espectros de alta resolução do O 1s de filmes de ZnO depositados por spray-pirólise e *spin-coating* com tratamento térmico de 300°C e 500°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores contidos na tabela 4.6 apresentam a composição quantitativa de O 1s. Um aumento na quantidade de oxigênio pode ser observado com a temperatura que o tratamento térmico foi realizado, e inversamente pode-se observar uma diminuição do oxigênio associado com a presença de compostos orgânicos de zinco. Esse resultando também foi observado nos dados de difração de raio-x apresentado anteriormente, e essa constatação pode ser relacionada com uma maior conversão térmica do precursor metálico em ZnO e de uma maior cristalinidade nos filmes, conforme o aumento na temperatura do tratamento térmico de 300 °C para 500°C. Outro dado que pode ser observado é o aumento percentual de oxigênio na rede cristalina dos filmes de ZnO depositados pela técnica de spray-pirólise para as 2 temperaturas analisadas.

**Tabela 4.6:** Análise dos espectros de alta resolução dos elétrons O 1s.

|             |                     | <b>Método de deposição, tratamento térmico e concentração atômica (%)</b> |              |                     |              |
|-------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| <b>O 1s</b> | <b>Posição (eV)</b> | <b>Spray-pirólise</b>                                                     |              | <b>Spin-coating</b> |              |
|             |                     | <b>300°C</b>                                                              | <b>500°C</b> | <b>300°C</b>        | <b>300°C</b> |
| O 1s (1)    | 530.38              | 64.69                                                                     | 79.04        | 60.96               | 76.91        |
| O 1s (2)    | 531.32              | 4.84                                                                      | 5.86         | 10.88               | 6.64         |
| O 1s (3)    | 532.04              | 30.47                                                                     | 15.1         | 28.16               | 16.45        |

Fonte: Elaborado pelo autor

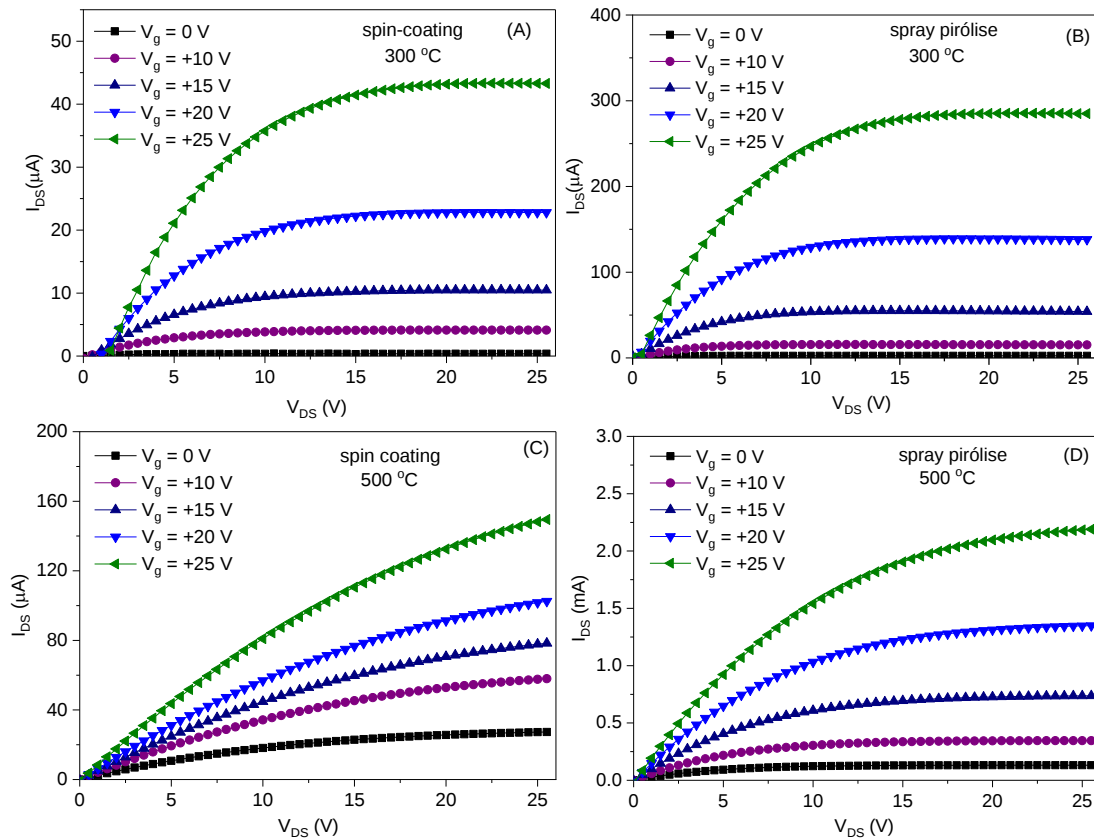
#### 4.1.7 Caracterização elétrica

##### 4.1.7.1 Caracterização de transistores

Na figura 4.9 encontra-se 4 curvas de transistores confeccionados sobre um substrato de silício com óxido de silício como camada dielétrica (100 nm), os transistores foram produzidos utilizando dois métodos distintos de deposição, *spin-coating* e spray-pirólise, em duas temperaturas distintas de tratamento térmico (300 e 500 °C). O tratamento térmico foi realizado no interior de uma mufla, com rampa de 1 °C por minuto, e ao atingir essas temperaturas, o substrato ficou por 1 hora nessa temperatura. Todas as medidas foram realizadas no escuro, após 12 horas da implantação do dreno e fonte no dispositivo, as medidas foram realizadas em atmosfera ambiente, para se obter as curvas características (curva de saída e curva de transferência) utilizou-se de uma fonte Keithley 2612B. Após o decorrer das 12 horas do dispositivo em atmosfera ambiente, suas propriedades elétricas são bem estáveis, não ocorrendo variações significativas em suas propriedades. Todas as curvas apresentaram regime de saturação em uma determinada tensão aplicada entre o eletrodo de dreno e fonte, e modulação com a tensão de *gate*, comportamento esperado para um transistor de efeito de campo. Todos os dispositivos foram fabricados utilizando substratos e parâmetros geométricos essencialmente idênticos,

para diminuir os efeitos de parâmetros que não sejam associados às variáveis de processamento da camada ativa.

**Figura 4.9:** Curvas de saída de TFTs de ZnO depositados por *spin-coating* e spray-pirólise tratados a 300 °C e a 500 °C



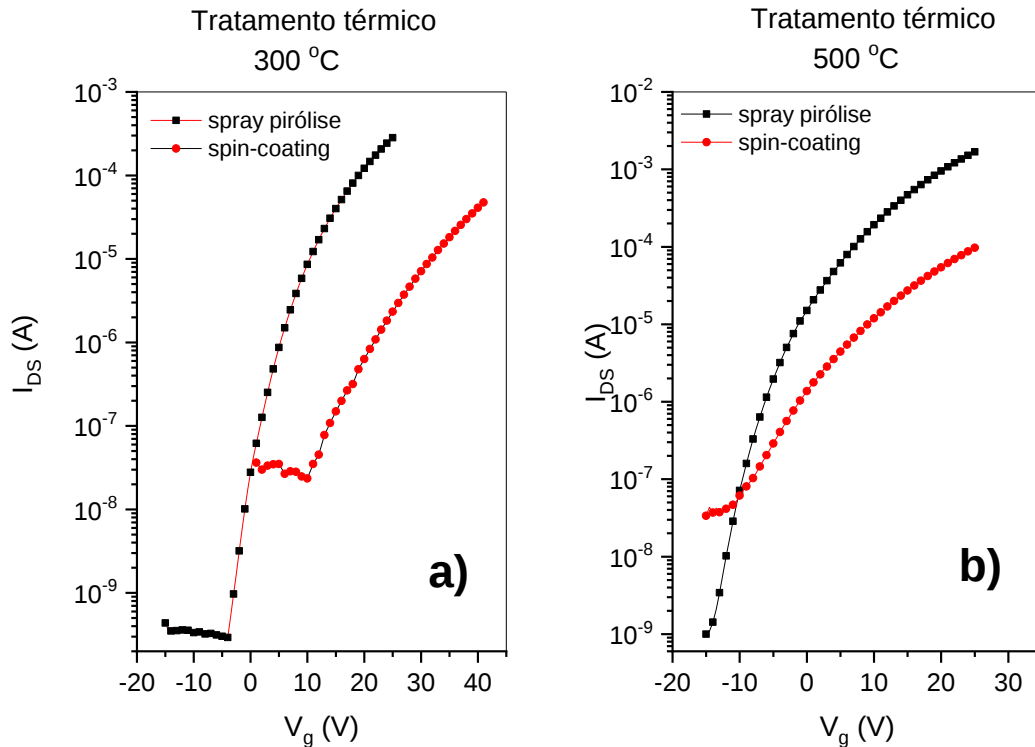
Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura 4.9, pode-se observar que os dispositivos fabricados por spray-pirólise apresentam uma maior corrente no canal ( $I_{DS}$ ) do transistor, um aumento de uma ordem de grandeza superior aos dispositivos fabricados por *spin-coating*, na mesma temperatura de tratamento térmico. Também foi possível notar um aumento significativo em ambos os métodos de deposição em relação a temperatura de tratamento térmico, e esse acréscimo na corrente  $I_{DS}$  também foi superior em uma ordem de grandeza. Esse resultado está de acordo com todos os resultados apresentados anteriormente pelas técnicas de MEV, DRX e XPS. Esse aumento em sua corrente  $I_{DS}$  pode ser relacionada com a maior taxa de conversão do precursor

orgânico em ZnO, com um maior grau de cristalinidade e um maior tamanho dos grãos, e essas variáveis devem aumentar positivamente suas propriedades elétricas. Os parâmetros característicos dos TFTs, podem ser obtidos através de sua curva de transferência, as curvas de transferência se encontram na figura 4.10.

A mobilidade no regime de saturação e a  $V_{th}$  são obtidas a partir da curva  $\sqrt{I_{DS}}$  x  $V_G$  no regime de saturação,  $|V_{DS}| > |V_G - V_{Th}|$ , a relação On/Off é calculada através da curva  $I_{DS}$  x  $V_G$ ,  $I_{on}$  é corrente de funcionamento do transistor para valores de  $V_{DS}$  e  $V_G$  definidos,  $I_{off}$  representa a corrente do transistor em corte. O subswing threshold (SS) pode ser obtido  $SS = \left[ \frac{\partial V_g}{\partial \log(I_{DS})} \right]$ .

**Figura 4.10:** Curvas de transferência de TFTs fabricados usando filmes de ZnO depositados por *spin-coating* e spray-pirólise tratados a 300 °C e a 500 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores das propriedades elétricas estão expostos na tabela 4.7, comparando os dispositivos fabricados por spin e spray, uma notável discrepância no valor da relação on/off (aproximadamente 3 ordens de grandeza) e na mobilidade de uma ordem de grandeza é observado nos dispositivos de spray para os dispositivos fabricados por *spin-coating*. Em um TFTs, quanto maior os valores de  $\mu_{\text{sat}}$  e  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  e quanto menores os valores de  $V_{\text{Th}}$  e SS, melhor é o desempenho desse transistor. Seguindo esses critérios os TFTs fabricados pela técnica de spray-pirólise com tratamento térmico a 500°C apresentou os melhores valores. Esses valores estão em concordância com os resultados apresentados anteriormente das caracterizações estruturais dos filmes de ZnO.

**Tabela 4.7:** Parâmetros de desempenho dos TFTs obtidos a partir das curvas de transferência.

| Método de deposição | Tratamento térmico (°C) | $\mu_{\text{sat}}$ ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{S}^{-1}$ ) | $V_{\text{th}}$ (V) | $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ relação | SS (V/dec) |
|---------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|------------|
| <i>Spin-coating</i> | 300                     | 0.14                                                             | +10.0               | $1.3 \times 10^3$                      | 2.91       |
| <i>Spin-coating</i> | 500                     | 0.36                                                             | +4.5                | $3.0 \times 10^3$                      | 6.37       |
| Spray-pirólise      | 300                     | 1.29                                                             | +10.0               | $1.3 \times 10^6$                      | 2.00       |
| Spray-pirólise      | 500                     | 5.55                                                             | +4.5                | $2.1 \times 10^6$                      | 2.13       |

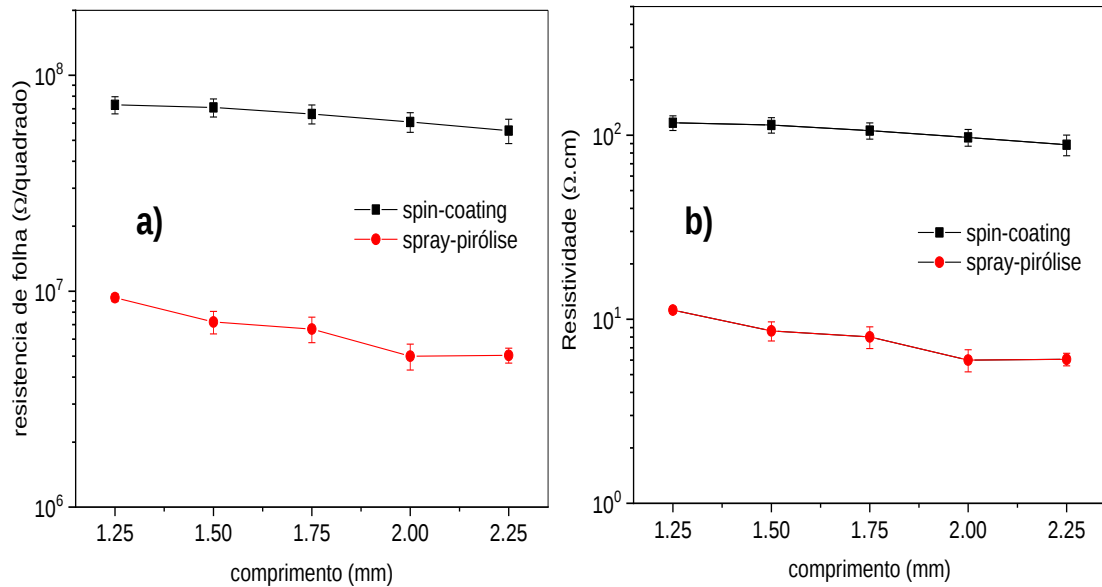
Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1.7.2 Medidas de resistência de folha e de resistividade dc

Medidas de resistência de folha e de resistividade para os filmes de ZnO produzidos por ambas as técnicas de deposição foram realizadas com caracterização elétrica suplementar a caracterização típicas de um transistor. As medidas foram realizadas em faixas de ZnO de 4 mm de largura com eletrodos cujos espaçamentos

poderiam variar entre 1.25 mm e 2.25 mm. A Figura 4.11 ilustra os resultados para dois filmes, depositados pelas duas técnicas, que foram tratados a 300°C.

**Figura 4.11:** Medidas de resistência de folha e de resistividade de filmes de ZnO depositados por *spin-coating* e spray-pirólise. Com tratamento térmico de 300°C.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados apresentados na tabela 4.8 nos mostra que os dispositivos produzidos pela técnica de spray-pirólise, apresentaram um valor de resistividade e resistência de folha uma ordem de grandeza inferior aos dispositivos produzidos por *spin-coating*, se demonstrando mais uma vez superiores em desempenho e performance elétrica.

**Tabela 4.8:** Valores de resistência de folha e de resistividade para filmes de ZnO depositado por *spin-coating* e spray-pirólise.

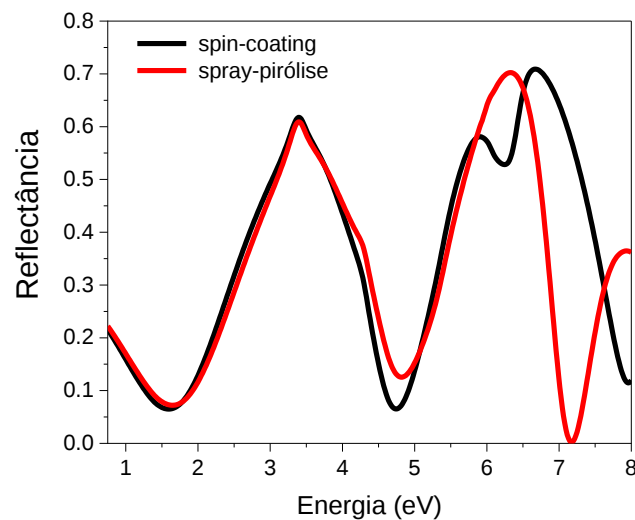
| Método de deposição   | Resistência de folha (M $\Omega$ /quadrado) |                | Espessura (nm) |                | Resistividade ( $\Omega$ .cm) |                |
|-----------------------|---------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|
|                       | Média                                       | Desvio padrão. | Média          | Desvio padrão. | Média                         | Desvio padrão. |
| <b>Spray-pirólise</b> | 6.65                                        | 1.79           | 12.46          | 0.928          | 8.29                          | 2.23           |
| <b>Spin-coating</b>   | 66.8                                        | 7.49           | 16.04          | 0.908          | 107.16                        | 12.01          |

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.1.7.3 Análise de espectroscopia de elipsometria

Na figura 4.12 temos um gráfico obtido pela técnica de elipsometria, onde encontra-se os espectros de refletância para os filmes de ZnO depositados pelas técnicas de *spin-coating* (linha em preto) e spray-pirólise (linha em vermelho), analisando o espectro é possível observar que para energias inferiores a 5 eV os espectros são praticamente idênticos.

**Figura 4.12:** Espectros de reflectância obtidos pela técnica de elipsometria, dos filmes de ZnO produzidos pela técnica de *spin-coating* e spray-pirólise, as duas amostras foram tratadas em uma temperatura de 300 °C, as amostras foram produzidas em substrato de Si/SiO<sub>2</sub>.



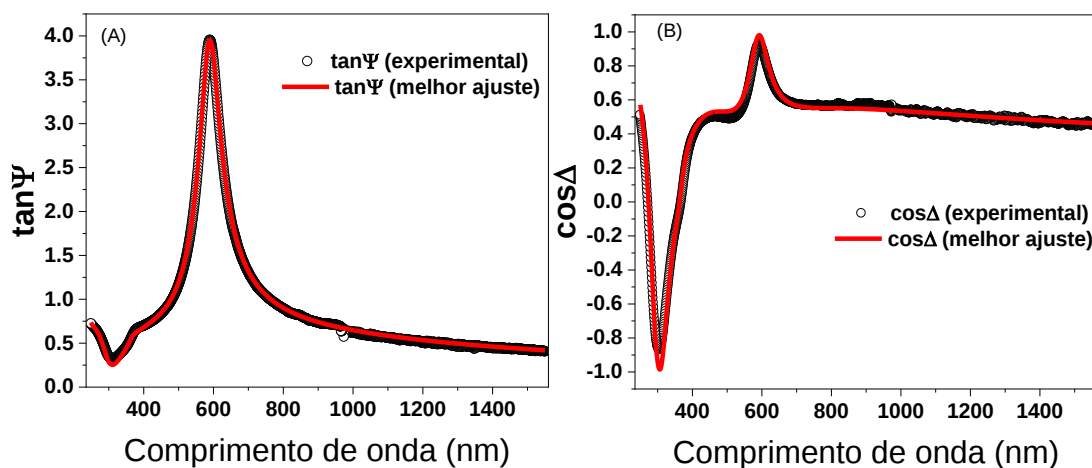
Fonte: Elaborado pelo autor

A partir de 4 eV, os espectros de reflectância apresentam diferenças significativas entre eles, o que pode estar relacionado com a diferença entre os tamanhos dos domínios observados pelos resultados de MEV.

Os gráficos presentes na figura 4.13 e 4.14 mostram, respectivamente, os resultados experimentais do módulo da razão da reflectância complexa  $\tan(\psi)$  e a sua diferença de fase  $\cos(\Delta)$  em função do comprimento de onda, para um filme de ZnO depositado por *spin-coating* (figura 4.13) e spray-pirólise (figura 4.14). Em preto temos os resultados experimentais, na linha em vermelho temos os resultados dos ajustes considerando o modelo de Drude-Tanguy-Lorentz (DTL), dados pelas equações de 3.5 e 3.6.

O modelo de Drude (equação 3.5) representa as propriedades provenientes dos portadores de carga livres, permitindo que sejam extraídas propriedades como a condutividade, a resistividade e a resistência de folha dos filmes. Os resultados destes ajustes podem ser observados na Tabela 4.9.

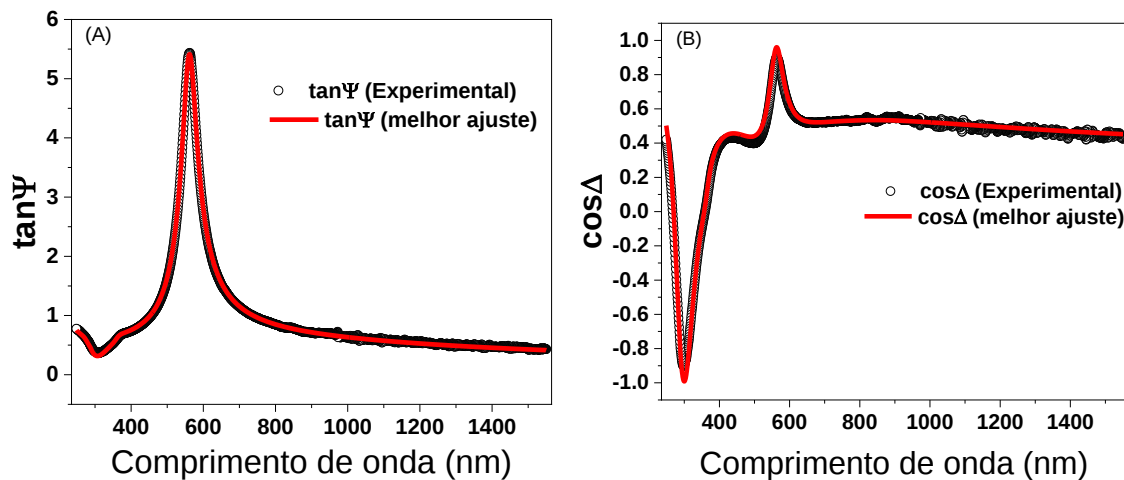
**Figura 4.13:** Resultados experimentais da amostra depositada pela técnica de *spin-coating* em substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, e melhores ajustes para  $\theta = 75^\circ$  utilizando o modelo DTL.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os valores obtidos pelos ajustes referentes à resistência de folha, a resistividade e a espessura dos filmes estão em concordância com os resultados obtidos através das medidas elétricas. O modelo de Tanguy (equação 3.6), fornece informações sobre a constante dielétrica e as propriedades ópticas do material próximo ao *band gap* do material, quando existe uma alta densidade de portadores de carga [106]. Um valor de *band gap* igual a 3.2 eV foi obtida através desse método, esse valor é um valor próximo ao valor obtidos pelas medidas de espectroscopia de UV-vis (3.4eV). Os parâmetros no modelo de Tanguy não sofreram uma variação significativa como o método de deposição. Mostrando que o método de deposição não afeta a energia de *band gap* do material, assim como observado nos resultados de UV-vis.

**Figura 4.14:** Resultados experimentais da amostra depositada pela técnica de spray-pirólise em substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, e melhores ajustes para  $\theta = 75^\circ$  utilizando o modelo DTL.



Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, o último termo a ser considerado provém do modelo de Lorentz (equação 3.7), que é usado para descrever bandas de energia em materiais não-condutores, especificamente, as bandas de absorção na região do ultravioleta mais energético.

**Tabela 4.9:** Parâmetros obtidos aplicando o modelo DTL nos resultados experimentais de espectroscopia de elipsometria obtidos para filmes depositados por *spin-coating* e por spray-pirólise.

| Amostra               | Resistência de folha (M $\Omega$ / quadrado) | Resistividade ( $\Omega$ .cm) | Espessura (nm) |
|-----------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| <b>Spin-coating</b>   | 67.4                                         | 107.22                        | 15.9           |
| <b>Spray-pirólise</b> | 6.16                                         | 8.30                          | 13.5           |

Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, o último termo a ser considerado provém do modelo de Lorentz (equação 3.7), que é usado para descrever bandas de energia em materiais não-condutores, especificamente, as bandas de absorção na região do ultravioleta mais energético.

Os resultados de elipsometria estão em concordância com as técnicas de caracterização utilizada anteriormente, como resistência de folha, espessura (perfilometria) e absorção no UV-Vis. Assim como os outros resultados relatados anteriormente nesse trabalho, os dispositivos produzidos pela técnica de spray-pirólise apresentaram melhores propriedades elétricas, implicando diretamente em um melhor transistor.

#### 4.1.8 DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Nessa subseção, foram apresentados os resultados provenientes de diversas técnicas de caracterização, morfológica, físico-química, óticas e elétrica de filmes finos e TFTs de ZnO confeccionados utilizando duas técnicas distintas de deposição, sendo elas spray-pirólise e *spin-coating*, onde atreves dessas caracterizações foi possível realizar uma composição entre os métodos de deposição.

A deposição *por spin-coating* é utilizada na confecção de transistores de filme a mais de duas décadas, é uma técnica já consolidada, que resulta em filme ultrafinos,

podendo variar a espessura dos filmes desde poucos nanômetros até poucos micrômetros. Essa técnica vem sendo utilizada com sucesso na formação de filmes orgânicos, poliméricos e também de matérias inorgânicos. Nessa tese, adotamos a técnica de *spin-coating* para depositar camadas de precursores metálicos, após o processo de deposição, um processo de pirólise é realizado para a evaporação do solvente, ocorrendo a formação do óxido metálico desejado. Nesse processo de pirólise é necessário a utilização de temperaturas superiores a 300 °C, essa temperatura é suficiente para degradar o precursor orgânico, formando o óxido metálico desejado (Óxido de Zinco), conforme confirmado pelos resultados de TGA, UV-vis, DRX e XPS. Após a decomposição térmica da fase orgânica do precursor, são formados aglomerados de ZnO intermediados por espaços vazios na estrutura, devido à evaporação de compostos voláteis formados durante o processo de pirólise. Para construção de filmes homogêneos e contínuos de ZnO, o processo de *spin-coating* é realizado em três camadas. A construção de um filme fino de ZnO leva aproximadamente 45 minutos (15 minutos por camada).

A técnica de spray-pirólise, vem sendo utilizada na última década como uma alternativa para a deposição de filmes finos, seja eles, orgânicos, poliméricos e matérias inorgânicos. Spray-pirólise é um método de deposição bastante simples que não requer nem um processo intermediário, tais como os descritos para o *spin-coating*, podendo ser realizados em larga escala, de forma automatizada, onde não há necessidade de se fazer vácuo para prender as amostras, como no caso do *spin-coating*. Outra vantagem que facilita uma produção em escala industrial para o método de spray-pirólise é a possibilidade de se realizar uma deposição seletiva dos filmes.

Além disso, o processo de deposição por spray é dividido em etapas simplesmente para se evitar que a atmosfera dentro da câmara de deposição fique

saturada de solvente, razão pela qual se espera 60 s entre a deposição de uma camada e outra. Portanto, para se obter um filme com 3 camadas, leva-se um tempo pouco superior a 5 minutos, em um processo totalmente automatizado, controlado por um microcontrolador. Após o decorrer de todas essas análises, é possível infundir uma superioridade no método de spray-pirólise em relação ao método de *spin-coating* para a produção de transistor de filmes finos.

#### **4.2- Estudo de defeitos na interface semiconductor/isolante no desempenho elétrico de transistores de filme fino depositados por spray pirólise**

O presente estudo relatado nessa subseção mostra que parâmetros absolutos do dispositivo, como mobilidade na saturação e  $I_{on}$  pode ocultar o efeito do dielétrico nos estados de interface no transporte elétrico em TFTs, sendo importante então analisar os resultados das características elétricas no regime linear de operação, onde a densidade de portadores de carga no canal do transistor é mais uniforme e os efeitos do campo elétrico pode ser parametrizado.

##### **4.2.1 Materiais e métodos**

Como foi mostrando anteriormente, no capítulo 3, a produção de transistores de filmes finos pela técnica de spray-pirólise foi superior nos quesitos de propriedades elétricas em relação a técnica de *spin-coating*, desta forma, o estudo apresentado nessa seção foi realizado utilizando de TFTs de ZnO, com camada ativa depositada por spray-pirólise. O processo de limpeza, deposição, geometria e estrutura dos transistores foram os mesmos descritos no capítulo 3.

##### **4.2.2 Caracterização elétrica dos dispositivos.**

A caracterização elétrica foi realizada em dispositivos utilizando substratos de Si/SiO<sub>2</sub> com diferentes espessuras de camada dielétrica (100, 200 e 300 nm),

mantendo exatamente os mesmos parâmetros de processamento para a deposição da camada de ZnO, bem como as mesmas características de construção do dispositivo para permitir a determinação da influência da camada isolante de porta. Os substratos com SiO<sub>2</sub> foram obtidos comercialmente óxidos de 200 nm e 300 nm, proveniente de um processo oxidação úmida, enquanto os substratos com óxido de 100 nm foram processados a seco.

A temperatura dos dispositivos durante as medidas *I-V* também será estudada de modo a se determinar a sua influência na mobilidade dos portadores de carga. As medidas em diferentes temperaturas foram realizadas com as amostras colocadas dentro de um criostato Janis (modelo VPF 1000) sob vácuo ( $10^{-3}$  mbar), a faixa de temperatura analisada foi de 80 K – 350 K, controlado por um controlador de temperatura Lakeshore (modelo 325). Na figura 4.15 temos uma foto do criostato utilizado.

**Figura 4.15** – Foto do criostato Janis (modelo VPF 1000)



*Fonte:* Elaborado pelo autor

Antes do início da caracterização térmica, a temperatura foi elevada para 350 K e, em seguida, o reservatório de nitrogênio líquido foi preenchido, resfriando o sistema para 80 K. Em sequência, a temperatura foi novamente aumentada para 350 K, mantendo estável nesse valor por uma hora em vácuo e resfriado novamente a 80 K. Tal procedimento foi importante para obter resultados reprodutíveis para os

parâmetros de TFT. Um tempo de espera de ao menos 5 minutos foi usado para estabilização térmica antes de cada medida da curva de transferência.

### **4.3 Resultados da caracterização em diferentes temperaturas**

Nessa subseção, encontra-se os resultados da caracterização elétrica em diferentes faixas de temperatura para transistores de ZnO fabricados por spray-pirólise, em substratos de Si com diferentes espessuras da camada dielétrica SiO<sub>2</sub> (100, 200 e 300 nm), as medidas foram realizadas no interior de um criostato, variando a temperatura de caracterização entre 80 K até 350 K

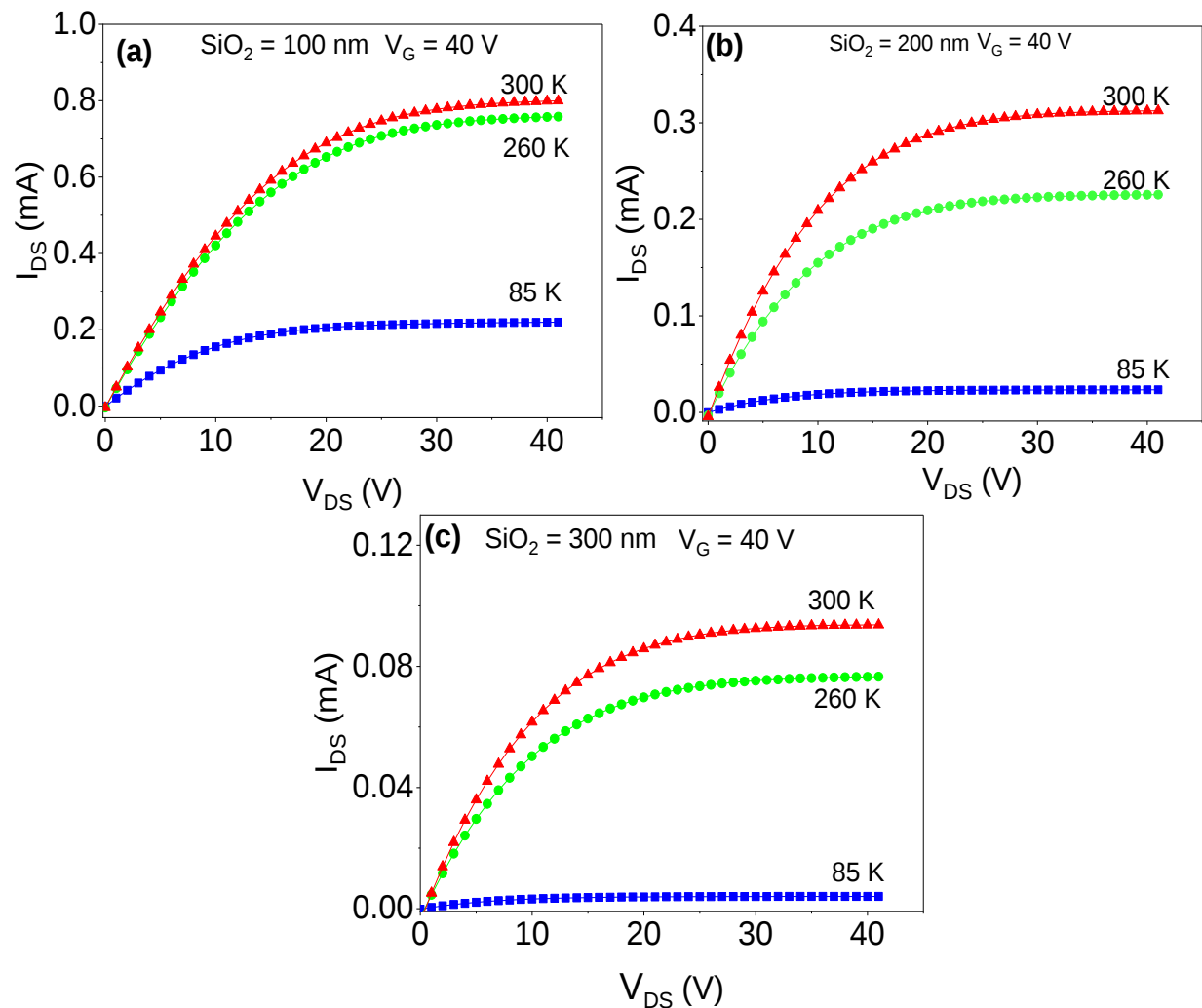
#### **4.3.1 Propriedades elétricas de transistores em diferentes temperaturas.**

A Figura 4.16 mostra as curvas de saída ( $I_{DS}$  vs.  $V_{DS}$ ) para 3 TFTs com camada ativa de ZnO, em diferentes temperaturas de caracterização, fabricados com a mesma geometria de dreno-fonte, mas com diferentes espessuras de camada dielétrica de SiO<sub>2</sub> (100 nm, 200 nm e 300nm). Todos os transistores apresentaram saturação e modulação na faixa de temperatura e tensão analisada. A reprodutibilidade do nosso processo de fabricação por spray-pirólise foi relatada anteriormente [86], resultando em parâmetros elétricos de TFTs com desvio médio abaixo de 10% para diferentes dispositivos (de diferentes lotes) A reprodutibilidade da resposta elétrica dos dispositivos utilizando diferentes lotes foi de extrema importância para o presente trabalho, pois precisávamos ter resultados estatisticamente significativos para comparar diferentes dispositivos produzidos com características semelhantes, exceto pela espessura da camada dielétrica.

Observa-se que o transistor fabricado com a camada dielétrica mais fina (100 nm) apresenta maiores correntes de saída nas mesmas condições de temperatura e tensão de porta ( $V_G$ ), devido à maior densidade de portadores de carga acumulada no canal do dispositivo sob maior regime de campo elétrico. Além disso, a corrente de

saída apresentou uma forte dependência da temperatura, aumentando até 2 ordens de grandeza quando a temperatura passou de 85 K para 300 K.

**Figura 4.16:** Dependência da temperatura na curva de saída TFT para transistores de ZnO usando diferentes espessuras de camada dielétrica (100 nm, 200 nm e 300 nm).

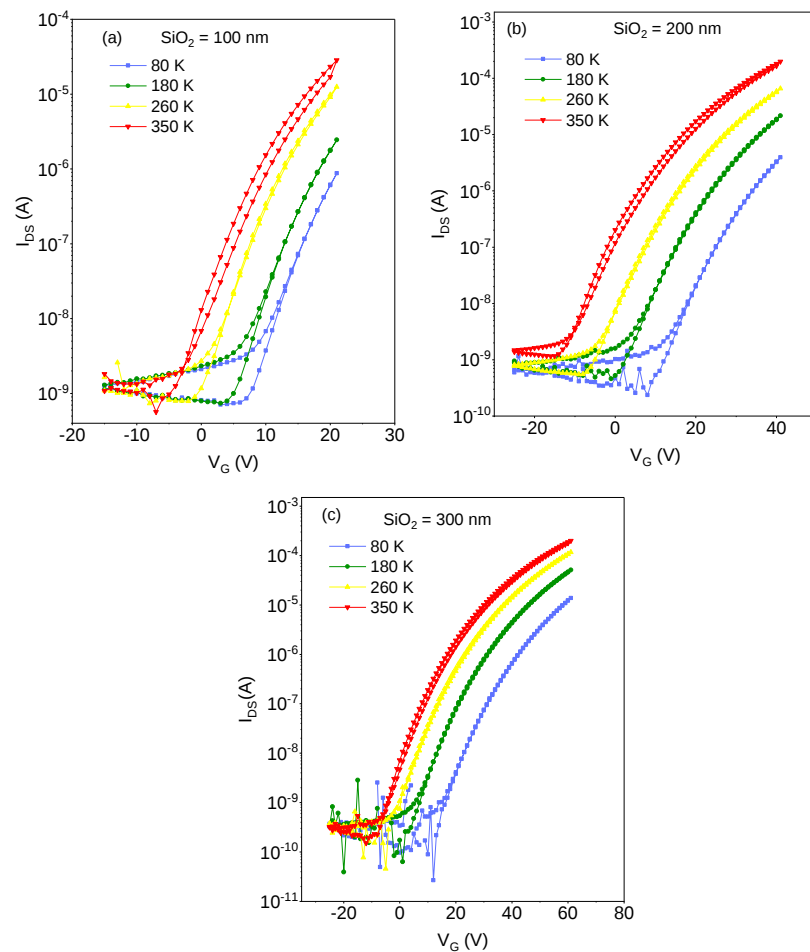


Fonte: Elaborado pelo autor

Para extrair os parâmetros elétricos quantitativos dos dispositivos, as curvas de transferência ( $I_{DS}$  vs.  $V_G$ ) dos dispositivos foram obtidas na faixa de temperatura de 80 K – 350 K (Figura 4.17). As curvas de transferência também apresentaram uma forte dependência com a temperatura, conforme observado na Figura 4.17. Uma pequena histerese na direção de varredura da tensão da porta foi observada em temperaturas mais altas, mas não o suficiente para comprometer a avaliação dos principais

parâmetros de um TFT. Para minimizar as mudanças nos parâmetros elétricos devido ao estresse elétrico, limitamos as condições do campo elétrico da porta a  $200 \text{ MV.m}^{-1}$  durante o ciclo de temperatura e as medições de TFT.

**Figura 4.17:** Dependência da temperatura na curva de transferência TFT para transistores de ZnO usando diferentes espessuras de camada dielétrica (100 nm, 200 nm e 300 nm).

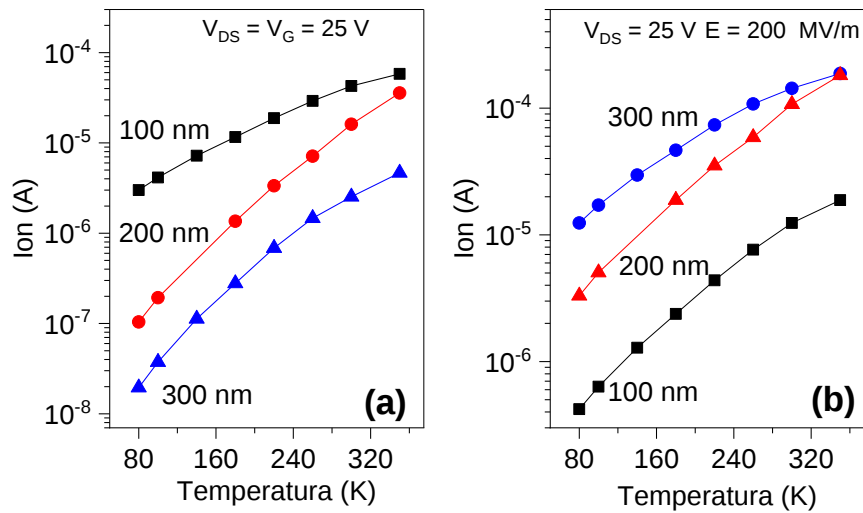


Fonte: Elaborado pelo autor

À primeira vista, o TFT fabricado com a camada dielétrica mais fina (100 nm) apresentou melhores características elétricas, apresentando maiores valores de corrente para a mesma tensão de porta aplicada (Figura 4.18-a, onde  $V_G = V_{DS} = 25 \text{ V}$ ). No entanto, comparando os resultados considerando o mesmo campo elétrico ( $F = 200 \text{ MV/m}$ ) na camada dielétrica, o TFT com a camada dielétrica mais espessa (300 nm) apresenta, em geral, valores de corrente mais elevados em relação aos

dispositivos com camada dielétrica mais fina. Considerando que, nas mesmas condições de campo elétrico, a distribuição do espaço livre de portadores tem que ser a mesma para todos os dispositivos, tal comportamento deve ser atribuído à influência da espessura da camada dielétrica na mobilidade eletrônica, que é dependente de fenômenos como dispersão de portadores ou captura de carga no canal do dispositivo [98].

**Figura 4.18:** Dependência da temperatura na corrente para TFTs de ZnO com diferentes espessuras de camada dielétrica. (a)  $V_{DS} = V_G = 25$  V; (b)  $V_{DS} = 25$  V e valores de  $V_G$  aplicados resultando na mesma condição de campo elétrico ( $F = 200$  MV/m).



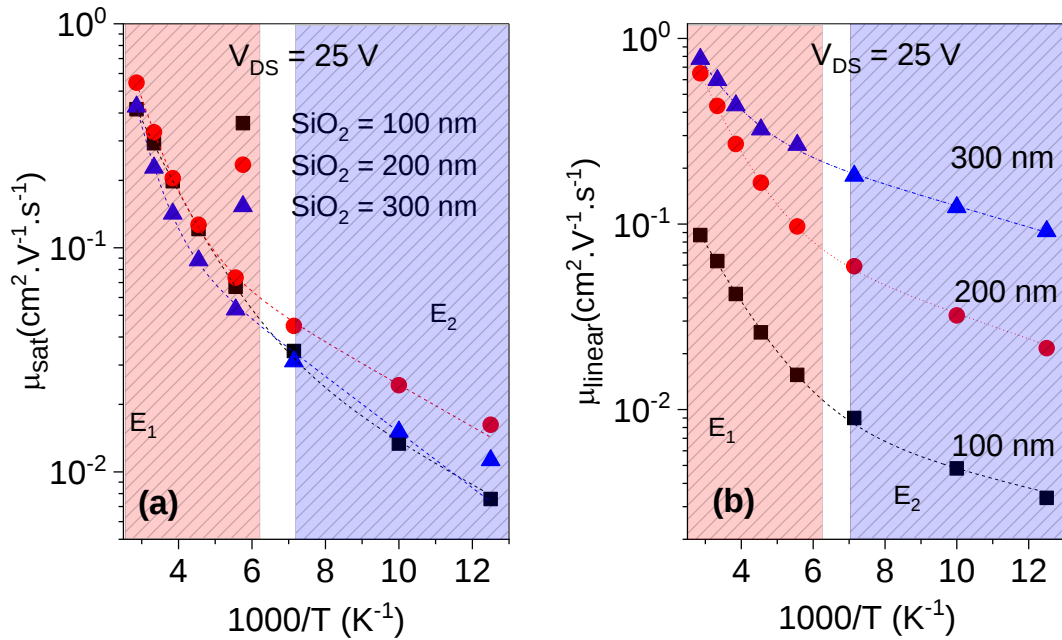
Fonte: Elaborado pelo autor

O efeito da temperatura e do campo elétrico na mobilidade eletrônica dos portadores pode ser analisado avaliando as mobilidades das curvas de transferência

da Figura 4.19 usando  $\mu_{FE} = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} \frac{L}{W \cdot C_{ox} \cdot V_{DS}}$  e  $\mu_{sat} = \frac{\partial (I_{DS})^{1/2}}{\partial V_G} \frac{2L}{W \cdot C_{ox}}$ . As Figuras 4.19-(a) e 4.19-(b) mostram a dependência da temperatura (gráfico tipo Arrhenius) na mobilidade nos regimes de saturação e linear (efeito de campo), respectivamente. As curvas podem ser ajustadas por uma função biexponencial:

$$\mu(T) = \mu_1 \exp\left(-E_1/k_B T\right) + \mu_2 \exp\left(-E_2/k_B T\right) \quad (4.1)$$

**Figura 4.19:** Dependência da temperatura (gráficos de Arrhenius) da mobilidade do TFT (a) no regime de saturação; (b) no regime linear. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas tracejadas são ajustes usando a Eq. 4.1



Fonte: Elaborado pelo autor

Podemos observar duas energias de ativação diferentes,  $E_1$  e  $E_2$ . Observa-se que a mobilidade de saturação (Figura. 4.19 (a)) tem quase os mesmos valores e apresenta a mesma dependência da temperatura para todas as espessuras de camada dielétrica. Por outro lado, a mobilidade do efeito de campo (FE) (Figura. 4.19 (b)), é altamente dependente da espessura da camada isolante do dispositivo. As distribuições espaciais de carga em ambas as condições são extremamente diferentes: na saturação, a densidade de portadores de carga entre os eletrodos dreno e fonte é muito maior, mas menos uniforme, quando comparada ao regime linear, indicando que a mobilidade do FE é mais adequada para estudar como a densidade de estados (carregado ou sem carga) afetam o transporte de portadores pelo canal do dispositivo.

As curvas de Arrhenius para a mobilidade FE foram ajustadas usando a Eq. 4.1, e os parâmetros resultantes são apresentados na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10:** Parâmetros de ajuste obtidos usando a Eq. 4.1 para os resultados de mobilidade no regime linear da Fig. 4.19 (b).

| SiO <sub>2</sub><br>espessura<br>(nm) | $\mu_{\text{linear}}$ |                   |                                                               |                                                               |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                                       | $E_{1a}$<br>(meV)     | $E_{2a}$<br>(meV) | $\mu_1$<br>(cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $\mu_2$<br>(cm <sup>2</sup> v <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
| 100                                   | 73,07± 5,67           | 8,59± 1,03        | 8,80x10 <sup>-1</sup> ±<br>1,24x10 <sup>-1</sup>              | 0,13x10 <sup>-1</sup> ±<br>0,031x10 <sup>-1</sup>             |
| 200                                   | 93,92± 5,92           | 11,30 ±<br>1,13   | 12,41 ± 1,86                                                  | 1,78x10 <sup>-1</sup> ±<br>0,38x10 <sup>-1</sup>              |
| 300                                   | 95,69± 8,31           | 12,13±1,71        | 10,34 ± 2,34                                                  | 4,97x10 <sup>-1</sup> ± 0,6x10 <sup>-1</sup>                  |

Fonte: Elaborado pelo autor

Os TFTs utilizando camadas dielétricas com espessura de 200 nm e 300 nm apresentaram valores para as energias de ativação E1 e E2 dentro do desvio experimental calculado a partir dos ajustes da curva, com valores médios de 94,8 meV e 11,7 meV, respectivamente. O pré-fator de mobilidade  $\mu_1$  para ambos os ajustes (200 nm e 300 nm) também coincide dentro do desvio padrão experimental (valor médio de 11,4 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). O pré-fator de mobilidade  $\mu_2$ , no entanto, apresentou uma dependência da espessura da camada dielétrica. Para o TFT usando a camada mais fina de SiO<sub>2</sub> (100 nm), as energias de ativação foram significativamente diferentes (73,1 meV e 8,59 meV para E1 e E2, respectivamente), assim como ambos os pré-fatores de mobilidade (0,88 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> e 0,013 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> para  $\mu_1$  e  $\mu_2$ , respectivamente).

Esses resultados indicam que a mobilidade no regime linear é afetada pelos estados de aprisionamento associados à camada dielétrica da porta, com o TFT fabricado com SiO<sub>2</sub> de 100 nm apresentando um comportamento de temperatura distinto quando comparado aos TFTs fabricados com SiO<sub>2</sub> de 200 nm e 300 nm.

Os estados de aprisionamento em TFTs são comumente originados de duas fontes principais: i) cargas fixas no óxido ou ii) armadilhas de interface. As primeiras são cargas positivas formadas dentro do dielétrico durante o processo de oxidação próximo à interface Si/SiO<sub>2</sub>. A densidade de carga depende das condições do processo de oxidação, como ambiente, temperatura e procedimento de resfriamento, bem como da orientação do Si. Os estados de armadilha de interface, por outro lado, podem ser estados carregados ou descarregados (dependendo do potencial da superfície) e são originados de defeitos estruturais, defeitos induzidos por oxidação ou impurezas metálicas. Eles estão localizados na interface semiconductor/isolante, estando em comunicação elétrica com a camada semicondutora.

A densidade de armadilhas de interface pode ser calculada a partir do subthreshold swing do TFT, usando da equação (4.2).

$$N_{ss} = \left( \frac{SS \cdot \log(e)}{k_B T / q} - 1 \right) \frac{C_{ox}}{q} \quad (4.2)$$

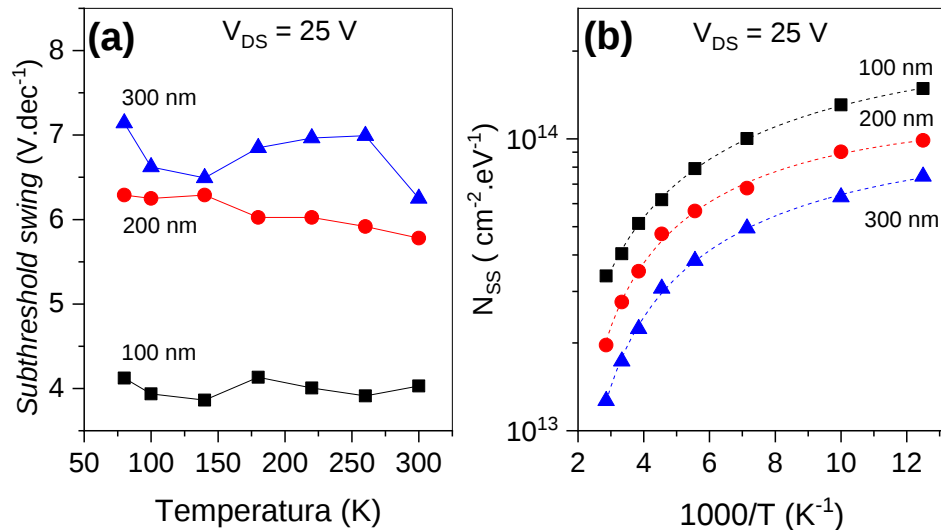
onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $q$  é a carga elementar.

A Figura 4.20 (a) mostra a dependência da temperatura no subthreshold swing para os TFTs fabricados com diferentes espessuras da camada dielétrica, sendo elas de 100 nm, 200 nm e 300 nm. As densidades de armadilhas de interface calculadas (DITs) estão representadas na Fig. 4.20 (b). As curvas DIT tendem a um valor quase constante (maiores densidades para TFTs com camada dielétrica mais fina) em baixas temperaturas, diminuindo rapidamente à medida que a temperatura aumenta. As curvas obtidas podem ser ajustadas considerando a seguinte função ativada por energia:[109]

$$N_{ss}(T) = N_{ss0} + N_{ss1} \exp\left(-\frac{E_N}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

Ajustando as curvas de DIT usando a Eq. (4.3), obtivemos os parâmetros apresentados na Tabela 4.11. Os valores da energia de ativação foram, em média, 11,4 meV, DIT ( $N_{SS0}$ ) para baixas temperatura foi de  $2,09 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  e  $0,97 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  para camadas de  $\text{SiO}_2$  de 100 nm e 300 nm, respectivamente. Esses resultados mostram que dielétricos de porta mais finos têm mais estados de armadilha de interface do que os mais espessos e que a energia de ativação das armadilhas é bastante pequena, resultando em uma neutralização substancial do DIT à temperatura ambiente (como pode ser verificado usando a Eq. (4.3)). Vale ressaltar que os DIT são calculados no regime linear (antes da tensão limite), que é exatamente a condição em que a espessura da camada dielétrica influencia a mobilidade dos portadores no TFT observada na Fig. 4.5-(b).

**Figura 4.20:** (a) Dependência da temperatura no parâmetro *subthreshold swing* para TFTs com diferentes espessuras de camada dielétrica; (b) Densidade de armadilha de interface calculada a partir dos resultados de SS. Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas tracejadas são ajustes usando a Eq. 4.2.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 4.11:** Parâmetros de ajuste obtidos a partir da Eq. 4.2 para ajustar a densidade de armadilha de interface resulta da Fig. 4-6

| <b>Densidade de armadilhas de interface <math>N_{ss}</math></b> |                               |                                                                  |                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>SiO<sub>2</sub> (nm)</b>                                     | <b><math>E_N</math> (meV)</b> | <b><math>N_{ss0}(10^{14}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1})</math></b> | <b><math>N_{ss1} (10^{14}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1})</math></b> |
| <b>100</b>                                                      | $9,23 \pm 0,21$               | $2,09 \pm 0,08$                                                  | $- 2,43 \pm 0,05$                                                 |
| <b>200</b>                                                      | $13,95 \pm 0,33$              | $1,18 \pm 0,62$                                                  | $- 1,58 \pm 0,04$                                                 |
| <b>300</b>                                                      | $10,91 \pm 0,27$              | $0,97 \pm 0,05$                                                  | $- 1,24 \pm 0,24$                                                 |

Fonte: Elaborado pelo autor

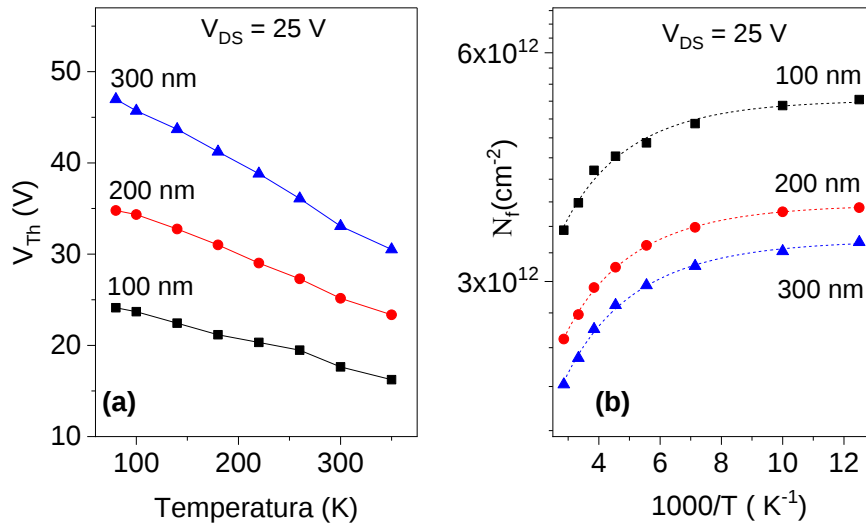
A cargas positivas fixas na camada isolante causam aprisionamento de elétrons acumulados no canal do transistor aplicando tensões de porta positivas (polarização direta), deslocando o  $V_{th}$  para valores mais altos (mais positivos). A Figura 4.19 (a) mostra a dependência da temperatura e da espessura do SiO<sub>2</sub> em relação ao  $V_{th}$ . Os TFT com camadas dielétricas mais espessas apresentam maiores valores de  $V_{th}$ , que diminuem com a temperatura. A densidade total de carga fixa ( $N_f$ ) pode ser extraída da seguinte relação entre  $C_{ox}$  e  $V_{th}$ . [109]

$$N_f = \frac{C_{ox} \cdot V_{th}}{q} \quad (4.4)$$

É importante mencionar que a capacitância por unidade de área  $C_{ox}$  é numericamente igual à permissividade do SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon = \kappa \cdot \epsilon_0$ , onde a constante dielétrica,  $\kappa$ , para SiO<sub>2</sub> foi considerada igual a 3,9) dividida pela espessura dielétrica, o que significa que a tensão limite é dividida por  $L$ , resultando no campo elétrico efetivo devido às cargas fixas na camada de SiO<sub>2</sub>. As densidades de carga fixas resultantes são mostradas na Fig. 4.21 (a), onde observamos que o transistor de SiO<sub>2</sub> de 100 nm tem uma densidade de armadilhas de carga fixa mais alta do que os TFTs fabricados com dielétricos de 200 nm e 300 nm. As densidades fixas de armadilhas para portadores de carga 4.21 (b), apresentam uma dependência da temperatura que pode ser ajustada pela seguinte equação: [109]

$$N_f(T) = N_{f0} \left( 1 - \exp \left( - \frac{E_a}{k_B T} \right) \right) \quad (4.5)$$

**Figura 4.21:** (a) Dependência de  $V_{th}$  com a temperatura para TFTs com diferentes espessuras de camada dielétrica; (b) Densidade total de armadilha de carga fixa calculada a partir dos resultados do  $V_{th}$ . Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto as linhas tracejadas são ajustes usando a Eq. 4.5.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os parâmetros de ajuste usando a Eq. 4.5 sobre os resultados da Fig. 4.21 (b) são apresentados na Tabela 4.13. Os valores de energia de ativação ( $E_a$ ) para a densidade de carga fixa são consideravelmente maiores (valor médio de 33,1 meV) do que os obtidos para os DITs, significando que estão relacionados a diferentes regimes de condução. O TFT com a porta SiO<sub>2</sub> de 100 nm apresenta uma densidade de armadilha de carga fixa ( $N_f$ ) maior do que o transistor com dielétricos mais espessos. Os estados totais de superfície devido às armadilhas de interface podem ser avaliados a partir dos valores na Tabela 2. Para SiO<sub>2</sub> = 100 nm,  $N \approx E_a \times N_{f0} = 0,0093 \text{ eV} \times 2,09 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1} = 1,94 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , que é menor do que a densidade de armadilha de carga fixa de  $5,20 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  obtida a partir dos parâmetros de encaixe na Tabela 4.12.

**Tabela 4.12:** Parâmetros de ajuste obtidos usando a Eq. 4.4 para ajustar os resultados de densidade de armadilha de carga fixa da Fig. 4.7 (b).

| <b>Densidade total de cargas fixas <math>N_f</math></b>       |                               |                                                                        |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <b>Espessura do dielétrico <math>\text{SiO}_2</math> (nm)</b> | <b><math>E_a</math> (meV)</b> | <b><math>N_{f0}</math> (<math>\times 10^{12}\text{cm}^{-2}</math>)</b> |
| <b>100</b>                                                    | $34,41 \pm 1,07$              | $5,20 \pm 0,049$                                                       |
| <b>200</b>                                                    | $33,17 \pm 0,21$              | $3,79 \pm 0,010$                                                       |
| <b>300</b>                                                    | $31,82 \pm 0,52$              | $3,40 \pm 0,018$                                                       |

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados dos ajustes da densidade de armadilha de carga fixa (Tabela 4.13) e da densidade de estados de armadilha de interface (Tabela 4.12) sugerem que a mobilidade do FE é afetada pela presença desses estados de armadilha, sendo o regime de baixa temperatura mais afetado pelo DIT (quase a mesma energia de ativação) e o regime de temperatura mais alto sendo afetado pelos estados de armadilha carregados na camada dielétrica ( $N_f$ ). No entanto, no regime de alta temperatura a mobilidade do FE não é modulada apenas pelos estados de armadilha carregados, pois apresenta energias de ativação consideravelmente maiores (na faixa de 73 meV – 96 meV, conforme Tabela 4.12). Tal comportamento pode ser atribuído a outros efeitos como a ativação térmica de portadores de carga de estados localizados para a banda de condução [99].

#### 4.4 Discussões e conclusões

Fazendo uso da técnica de spray-pirólise, também foi possível produzir transistores extremamente reprodutíveis [86] necessário para o estudo da influência da espessura da camada dielétrica. A variação da espessura da camada dielétrica permitiu determinar a influência dos estados armadilhados na mobilidade do portador em TFTs de ZnO. Observamos que a mobilidade no regime de saturação não foi

influenciada pela espessura da camada dielétrica, para intensidades de campo elétrico mais altas, a maioria dos estados de superfície são neutralizados e as características dos dispositivos são mais fortemente dependentes dos estados de armadilha de volume. No regime linear de operação do transistor, o deslocamento do SS revelou que a densidade de estados de interface tem energias de ativação semelhantes às energias de ativação que dominam a mobilidade FE no regime de baixa temperatura, indicando que a compensação/neutralização de cargas desses estados é responsável pelo baixo aumento da mobilidade FE em função da temperatura. Uma maior densidade de armadilhas (interface e total) foi observada para dielétricos mais finos, esse resultado pode ser explicado se considerarmos que eles são mais abundantes próximo a interface Si/SiO<sub>2</sub>. Portanto, para camadas mais espessas de SiO<sub>2</sub> a distância desses estados para a interface SiO<sub>2</sub>/ZnO é maior, diminuindo a influência no transporte de cargas no semiconductor do TFT. Outra fonte para o aumento da densidade de armadilhas em TFTs fabricados com a camada de SiO<sub>2</sub> de 100 nm pode estar associada ao próprio processo de oxidação da camada dielétrica.

## 5 Considerações Finais e Perspectivas Futuras

Nessa tese apresentou-se o desenvolvimento de transistores de ZnO por duas técnicas distintas de deposição, sendo elas a técnica de spray-pirólise e *spin-coating*, sobre dielétrico de SiO<sub>2</sub> (100nm), obtidos comercialmente. Uma comparação entre os métodos fora realizada analisando tanto as características morfológicas, quanto as características elétricas dos filmes. Fazendo uso da análise termogravimétrica foi possível analisar os processos envolvidos com a perda de massa à medida que se aumentou a temperatura. Observamos dois picos principais de perda de massa, sendo o primeiro pico na região de aproximadamente 100°C, associado à perda de massa de água do percurso de acetato de zinco di-hidratado, o valor dessa perda representa aproximadamente 16% da massa inicial. Uma segunda perda de massa ocorre a partir de 200°C e se estende até atingir um pico em 300°C, e essa perda de massa está relacionada ao processo de decomposição do acetato. Após essa segunda perda de massa, observa-se que resta pouco mais de 18% da massa inicial do acetato de zinco. Entretanto, esperava-se que restassem aproximadamente 37% (valor teórico) da massa inicial, se todo o acetato fosse convertido em ZnO. Essa diferença entre o valor teórico e o valor observado pode ser relacionada com a perda de massa devido a formação de compostos orgânicos de zinco voláteis, ou a um processo de sublimação do acetato de zinco. A espessura e rugosidade média dos filmes foram obtidas através das medidas de perfilometria, onde em ambas as técnicas de deposição, a rugosidade média foi inferior a 1 nm. A espessura dos filmes obtidos por spray-pirólise (3 e 6 camadas) e *spin-coating* (3 e 6 camadas), são respectivamente,  $12.44 \pm 1.00$ ,  $28.18 \pm 1.19$ ,  $16.04 \pm 0.41$  e  $43.55 \pm 1.95$ . Fazendo uso da técnica de espectroscopia na região de visível (UV-Vis), nota-se que em ambas as técnicas os filmes de ZnO apresentaram uma transparência ótica na região do visível superior a 80%. Um

elevado aumento na absorção em regiões inferiores a 380 nm é observado, esse fenômeno está relacionado com o *band gap* do ZnO, que está por volta de 3.37 eV. Fazendo uso do gráfico de Tauc foi possível calcular o valor do *band gap* do ZnO para ambas as técnicas de deposição em duas temperaturas distintas de tratamento térmico (300 e 500 °C), os valores encontrados estão entre 3.30 e 3.70 eV, os valores estão condizentes com a literatura, demonstrando que a temperatura utilizada no processo de calcinação é suficiente para formar ZnO. Utilizando do recurso da técnica de microscopia eletrônica de varredura, observou-se que para ambas as técnicas de deposição, todos os filmes apresentaram uma boa homogeneidade. Fazendo uso da técnica de difração de raio-x, foi possível determinar a estrutura dos filmes de ZnO para ambas as técnicas, os picos de difração apresentaram padrões característicos de uma estrutura do tipo wurtzita hexagonal, e os picos são encontrados nos seguintes ângulos (31.80°, 34.16°, 36.44° e 61.76°). Com a análise dos difratogramas, foi possível observar um crescimento preferencial (pico mais intenso) distinto conforme a técnica de deposição utilizada na produção dos filmes de ZnO, para os filmes produzidos por *spin-coating*, o crescimento preferencial se dá no sentido do plano (100) e para os filmes produzidos por spray-pirólise na direção do plano (002). A técnica de espectroscopia de fotoemissão eletrônica por raios-X, nos forneceu fortes indícios da formação de ZnO na fase inorgânica esperada, através do espectro de alta resolução do Zn 2p, foi possível observar um desdobramento spin-órbita ( $2p^{3/2}$  e  $2p^{1/2}$ ), separados por uma energia de 23.1 eV aproximadamente, onde a energia mais baixa se encontra por volta de 1022.08 eV. Esses picos estão relacionados com íons de  $Zn^{2+}$  na rede cristalina, pico esse relacionado com o ZnO na fase inorgânica. Outro indício que corrobora com a formação de ZnO é a intensa componentes do espectro Auger (Zn LMM).

O resultado da caracterização elétrica mostra que a utilização da técnica de spray-pirólise para produção de filmes de ZnO aplicados em transistores, apresentam melhores valores em todas as propriedades elétricas analisadas, tais como mobilidade no regime de saturação onde os dispositivos produzidos por spray-pirólise apresentaram valores entre (  $1.29$  e  $5.55 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) e os por *spin-coating* (  $0.14$  e  $0.36 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), os maiores valores para ambos os casos, foram obtidos para uma temperatura de tratamento térmico igual a  $500^\circ\text{C}$ . A relação  $I_{\text{on/off}}$  para os dispositivos produzidos por spray-pirólise apresentaram valores 3 ordens de grandeza superiores em comparação aos transistores produzidos por *spin-coating*, esse valor é observado em ambas as temperaturas de tratamento. A resistência de folha dos filmes de *spin-coating* apresentou valores 10 vez superiores aos filmes produzidos por spray-pirólise,  $6.65 \text{ M}\Omega/\text{quadrado}$  para os filmes de spray-pirólise e  $66.8 \text{ M}\Omega/\text{quadrado}$  para os filmes de *spin-coating*. Fazendo uso da análise de espectroscopia de elipsometria, foi possível reafirmar os valores tanto da resistência de folha e resistência de folha, assim como os valores band gap e espessura dos filmes.

Os filmes de ZnO depositados pela técnica de spray-pirólise apresentaram melhores valores em suas propriedades elétricas em relação aos filmes produzidos por *spin-coating*. A técnica de spray-pirólise também apresenta uma vantagem no quesito tempo de preparo dos dispositivos, onde o tempo para a produção por spray é 3 vezes inferior que por *spin*. Outra grande vantagem na utilização da técnica de spray-pirólise em relação a técnica de *spin-coating* é seu baixo custo na produção no equipamento de deposição, além de dispensar etapas a vácuo, facilitando a aplicação em larga escala, requisito esse necessário para produção industrial.

Foi realizado também estudos variando a espessura da camada dielétrica ( $\text{SiO}_2$ ) em transistores com camada ativa de ZnO, os valores da espessura da camada

dielétrica utilizadas foi de 100nm, 200nm e 300nm, os substratos foram obtidos comercialmente. O estudo foi conduzido variando a temperatura de caracterização elétrica, realizada no interior de um criostato a vácuo. A variação da temperatura e da espessura do isolante permitiu determinar a influência dos estados armadilhando as mobilidades dos portadores em transistores de ZnO. Esse estudo nos mostrou que a mobilidade na saturação não foi influenciada pela espessura do isolante, pois para campos elétricos mais intensos grande parte dos estados de superfície são neutralizados, dependendo mais fortemente dos estados de armadilha volumétrico. Observou que o transistor operando no regime linear, as energias de ativação para mobilidade FE são semelhantes para ambas as espessuras da camada dielétrica, onde em regime de baixas temperaturas, a compensação/neutralização de cargas nesse estado é responsável pelo baixo aumento da mobilidade FE em função da temperatura. Em dielétricos mais finos foi possível observar uma maior densidade de armadilhas (total e interface). Esse aumento na densidade de armadilhas pode estar relacionado com o processo de fabricação da camada de SiO<sub>2</sub>.

### 5.1 Perspectivas Futuras

Como trabalhos futuros, pretende-se aprimorar o processo de deposição de camada isolante de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a deposição é realizada por *spin-coating*, utilizando uma solução contendo o precursor metálico de alumínio, dissolvido em um solvente orgânico. Embora não apresentado os resultados nessa tese, foi possível obter transistores de ZnO com mobilidades superiores a 100 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, porém o processo ainda precisa ser depurado, pois apresenta uma baixa reprodutibilidade. Após a depuração do processo de obtenção da camada isolante pirolise, novos estudos poderão ser realizados variando a espessura da camada dielétrica, onde em todas as espessuras analisadas serão construídas pela mesma técnica, diferentemente das

bolachas de Si/SiO<sub>2</sub> onde dependendo da espessura da camada de SiO<sub>2</sub>, temos técnicas distintas em sua fabricação.

## REFERÊNCIAS

- [1] I. A. KIROVSKAYA, A. O. EKKERT, E. N. KOPYLOVA, T. L. BUKASHKINA, and R. V. EKKERT, “Physicochemical Properties of New Semiconductor Materials—Solid Solutions of the InBV–CdTe Systems,” **Inorg. Mater. Appl. Res.**, vol. 13, no. 1, pp. 44–51, 2022, doi: 10.1134/S2075113322010178.
- [2] I. ȘERBAN and A. ENESCA, “Metal Oxides-Based Semiconductors for Biosensors Applications,” **Front. Chem.**, vol. 8, no. May, pp. 1–8, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00354.
- [3] D. CHEN et al., “Donor-Acceptor Compensated ZnO Semiconductor for Photoelectrochemical Biosensors,” **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 13, no. 28, pp. 33006–33014, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c07499.
- [4] A. LENIN et al., “Hybrid Ni-boron nitride nanotube magnetic semiconductor - A new material for spintronics,” **ACS Omega**, vol. 5, no. 32, pp. 20014–20020, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01408.
- [5] W.-H. WENG, C.-H. JHOU, H.-X. XIE, and T.-M. PAN, “Label-Free Detection of AR-V7 mRNA in Prostate Cancer Using Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Based Electrolyte-Insulator-Semiconductor Biosensors,” **J. Electrochem. Soc.**, vol. 163, no. 14, pp. B710–B717, 2016, doi: 10.1149/2.1221614jes.
- [6] Y. ZHAO, L. BOUFFIER, G. XU, G. LOGET, and N. SOJIC, “Electrochemiluminescence with semiconductor (nano)materials,” **Chem. Sci.**, vol. 2022, no. 9, pp. 2528–2550, 2022, doi: 10.1039/D1SC06987J.
- [7] F. WU et al., “Quasi-1D Electronic Transport in a 2D Magnetic Semiconductor,” **Adv. Mater.**, vol. 34, no. 16, 2022, doi: 10.1002/adma.202109759.
- [8] C. KRÄNKEL, D. T. MARZAHN, F. MOGLIA, G. HUBER, and P. W. METZ, “Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers,” **Laser Photonics Rev.**, vol. 10, no. 4, pp. 548–568, 2016, doi: 10.1002/lpor.201500290.

- [9] J. HILLBRAND *et al.*, “Mode-locked short pulses from an 8  $\mu\text{m}$  wavelength semiconductor laser,” **Nat. Commun.**, vol. 11, no. 1, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19592-1.
- [10] Y. KUROKAWA *et al.*, “Low-Power Oxide-Semiconductor Display System,” pp. 197–200, 2017.
- [11] S. JEON, “Nano-Crystalline Oxide Semiconductor Materials for Display and Semiconductor Device Applications,” **ECS Meet. Abstr.**, vol. MA2014-02, no. 47, pp. 1932–1932, 2014, doi: 10.1149/ma2014-02/47/1932.
- [12] A. G. MACDIARMID, “‘Synthetic metals’: A novel role for organic polymers (Nobel lecture),” **Angew. Chemie - Int. Ed.**, vol. 40, no. 14, pp. 2581–2590, 2001, doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2.
- [13] B. G. HOROWITZ, “Organic Field-Effect Transistors,” no. 5, pp. 365–377, 1998.
- [14] J. W. PARK, B. H. KANG, and H. J. KIM, “A Review of Low-Temperature Solution-Processed Metal Oxide Thin-Film Transistors for Flexible Electronics,” **Adv. Funct. Mater.**, vol. 30, no. 20, 2020, doi: 10.1002/adfm.201904632.
- [15] W. J. SCHEIDELER, R. KUMAR, A. R. ZEUMAULT, and V. SUBRAMANIAN, “Low-Temperature-Processed Printed Metal Oxide Transistors Based on Pure Aqueous Inks,” **Adv. Funct. Mater.**, vol. 27, no. 14, 2017, doi: 10.1002/adfm.201606062.
- [16] B. SINGH, J. JASIENIAK, and M. BOWN, “Sol-Gel processed high performance metal oxide thin-film transistors for low-cost and transparent electronics,” **Conf. Optoelectron. Microelectron. Mater. Devices, Proceedings, COMMAD**, pp. 191–192, 2010, doi: 10.1109/COMMAD.2010.5699733.
- [17] Q. J. SUN *et al.*, “Polymer-modified solution-processed metal oxide dielectrics on aluminum foil substrate for flexible organic transistors,” **Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.**, vol. 213, no. 9, pp. 2509–2517, 2016, doi: 10.1002/pssa.201600067.

- [18] X. YU *et al.*, “Ultra-flexible, ‘invisible’ thin-film transistors enabled by amorphous metal oxide/polymer channel layer blends,” **Adv. Mater.**, vol. 27, no. 14, pp. 2390–2399, 2015, doi: 10.1002/adma.201405400.
- [19] J. Y. KIM, J. H. AHN, D. IL MOON, T. J. PARK, S. Y. LEE, and Y. K. CHOI, “Multiplex electrical detection of avian influenza and human immunodeficiency virus with an underlap-embedded silicon nanowire field-effect transistor,” **Biosens. Bioelectron.**, vol. 55, pp. 162–167, 2014, doi: 10.1016/j.bios.2013.12.014.
- [20] E. MACCHIA *et al.*, “Ultra-low HIV-1 p24 detection limits with a bioelectronic sensor,” **Anal. Bioanal. Chem.**, vol. 412, no. 4, pp. 811–818, 2020, doi: 10.1007/s00216-019-02319-7.
- [21] C. H. KAO *et al.*, “Multianalyte Mg-Doped InGaZnO Electrolyte-Insulator-Semiconductor Biosensors and Multiple Material Characterizations of Membrane Nanostructures,” **IEEE Sens. J.**, vol. 20, no. 18, pp. 10653–10663, 2020, doi: 10.1109/JSEN.2020.2994331.
- [22] T. SAKATA AND Y. MATSUSE, “In situ electrical monitoring of cancer cells invading vascular endothelial cells with semiconductor-based biosensor,” **Genes to Cells**, vol. 22, no. 2, pp. 203–209, 2017, doi: 10.1111/gtc.12473.
- [23] C. H. KAO *et al.*, “Fabrication of multianalyte CeO<sub>2</sub> nanograin electrolyte-insulator-semiconductor biosensors by using CF<sub>4</sub> plasma treatment,” **Sens. Bio-Sensing Res.**, vol. 5, pp. 71–77, 2015, doi: 10.1016/j.sbsr.2015.07.001.
- [24] J. ZHENG *et al.*, “Application and prospect of semiconductor biosensors in detection of viral zoonoses,” **J. Semicond.**, vol. 44, no. 2, 2023, doi: 10.1088/1674-4926/44/2/023102.
- [25] A. TRICOLI, M. RIGHETTONI, and A. TELEKI, “Semiconductor gas sensors: Dry synthesis and application,” **Angew. Chemie - Int. Ed.**, vol. 49, no. 42, pp. 7632–7659, 2010, doi: 10.1002/anie.200903801.
- [26] A. H. ALINOORI and S. MASOUM, “Multicapillary Gas Chromatography - Temperature Modulated Metal Oxide Semiconductor Sensors Array Detector for

Monitoring of Volatile Organic Compounds in Closed Atmosphere Using Gaussian Apodization Factor Analysis," ***Anal. Chem.***, vol. 90, no. 11, pp. 6635–6642, 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b00426.

[27] A. BUTTURINI and J. FONOLLOSA, "Use of metal oxide semiconductor sensors to measure methane in aquatic ecosystems in the presence of cross-interfering compounds," ***Limnol. Oceanogr. Methods***, vol. 20, no. 11, pp. 710–720, 2022, doi: 10.1002/lom3.10515.

[28] J. D. WU *et al.*, "Manchester-encoded data transmission circuit integrated by metal-oxide TFTs suitable for 13.56 MHz radio-frequency identification tag application," ***IET Circuits, Devices Syst.***, vol. 12, no. 6, pp. 771–776, 2018, doi: 10.1049/iet-cds.2017.0499.

[29] Y. HARA *et al.*, "IGZO-TFT technology for large-screen 8K display," ***J. Soc. Inf. Disp.***, vol. 26, no. 3, pp. 169–177, 2018, doi: 10.1002/jsid.648.

[30] N. MASATAKA, "Flexiible OLED Display y Using C-Axis-Ali Composite Oxide Semiconductor Technology Separation Technology and Laser Nakada \*, K," pp. 3–4, 2017.

[31] J. P. BRAGA, G. R. DE LIMA, G. GOZZI, and L. F. SANTOS, "Electrical Characterization of Thin-Film Transistors Based on Solution-Processed Metal Oxides," ***Des. Simul. Constr. F. Eff. Transistors***, 2018, doi: 10.5772/intechopen.78221.

[32] G. R. De Lima *et al.*, "Optimization of the Electrical Performance of Metal Oxide Thin-film Transistors by varying Spray Deposition Parameters," ***MRS Adv.***, vol. 357, no. May, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1557/adv.201.

[33] G. R. LIMA, J. P. BRAGA, G. GOZZI, and L. FUGIKAWA-SANTOS, "On the reproducibility of spray-coated ZnO thin-film transistors," doi: 10.1557/adv.20.

[34] Y. YUAN *et al.*, "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method," ***Nat. Commun.***, vol. 5, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1038/ncomms4005.

- [35] F. J. ZHANG *et al.*, "Ultrathin film organic transistors: Precise control of semiconductor thickness via spin-coating," **Adv. Mater.**, vol. 25, no. 10, pp. 1401–1407, 2013, doi: 10.1002/adma.201204075.
- [36] Y. XIE, D. WANG, and H. H. FONG, "High-Performance Solution-Processed Amorphous InGaZnO Thin Film Transistors with a Metal-Organic Decomposition Method," **J. Nanomater.**, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/7423469.
- [37] Y. MA, J. SU, R. LI, L. TIAN, Q. WANG, and X. ZHANG, "High-performance thin film transistors based on amorphous Al–N co-doped InZnO films prepared by RF magnetron sputtering," **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, vol. 30, no. 10, pp. 9872–9876, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01324-x.
- [38] W. XU, M. XU, J. JIANG, S. XU, and X. FENG, "Impact of Sputtering Power on Amorphous In-Al-Zn-O Films and Thin Film Transistors Prepared by RF Magnetron Sputtering," **IEEE Trans. Electron Devices**, vol. 66, no. 5, pp. 2219–2223, 2019, doi: 10.1109/TED.2019.2906892.
- [39] Y. S. JUNG, K. H. LEE, W. J. KIM, W. J. LEE, H. W. CHOI, and K. H. KIM, "Properties of In-Ga-Zn-O thin films for thin film transistor channel layer prepared by facing targets sputtering method," **Ceram. Int.**, vol. 38, no. SUPPL. 1, pp. S601–S604, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.05.106.
- [40] F. CHÁVEZ *et al.*, "Sensing performance of palladium-functionalized WO<sub>3</sub> nanowires by a drop-casting method," **Appl. Surf. Sci.**, vol. 275, pp. 28–35, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.145.
- [41] S. M. CHA, G. NAGARAJU, S. CHANDRA SEKHAR, and J. S. YU, "A facile drop-casting approach to nanostructured copper oxide-painted conductive woven textile as binder-free electrode for improved energy storage performance in redox-additive electrolyte," **J. Mater. Chem. A**, vol. 5, no. 5, pp. 2224–2234, 2017, doi: 10.1039/C6TA10428B.
- [42] S. K. GARLAPATI *et al.*, "Ink-Jet Printed CMOS Electronics from Oxide Semiconductors," **Small**, vol. 11, no. 29, pp. 3591–3596, 2015, doi: 10.1002/smll.201403288.

- [43] D. CHAE, J. KIM, J. SHIN, W. H. LEE, and S. KO, "A low-temperature and short-annealing process for metal oxide thin film transistors using deep ultraviolet light for roll-to-roll processing," **Curr. Appl. Phys.**, vol. 19, no. 8, pp. 954–960, 2019, doi: 10.1016/j.cap.2019.02.004.
- [44] D. T. GILLASPIE, R. C. TENENT, and A. C. DILLON, "Metal-oxide films for electrochromic applications: Present technology and future directions," **J. Mater. Chem.**, vol. 20, no. 43, pp. 9585–9592, 2010, doi: 10.1039/c0jm00604a.
- [45] X. LIU, T. J. TARN, F. HUANG, and J. FAN, "Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides," **Particuology**, vol. 19, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1016/j.partic.2014.05.001.
- [46] P. WALDEN, J. KNEER, S. KNOBELSPIES, W. KRONAST, U. MESCHEDER, and S. PALZER, "Micromachined Hotplate Platform for the Investigation of Ink-Jet Printed, Functionalized Metal Oxide Nanoparticles," **J. Microelectromechanical Syst.**, vol. 24, no. 5, pp. 1384–1390, 2015, doi: 10.1109/JMEMS.2015.2399696.
- [47] M. R. BANKI, M. TATHAVADEKAR, V. CHUNCHU, and S. C. ROY, "Modified photo-electrochemical and photo-voltaic properties of solvothermally crystallised TiO<sub>2</sub> nanotube arrays," **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, vol. 27, no. 12, pp. 12427–12437, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5248-0.
- [48] E. CAMACHO-ESPINOSA, I. RIMMAUDO, I. RIECH, R. MIS-FERNÁNDEZ, and J. L. PEÑA, "Stability of sputter deposited cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) subjected to ageing conditions for photovoltaic applications," **J. Appl. Phys.**, vol. 123, no. 8, 2018, doi: 10.1063/1.5017538.
- [49] J. KIM *et al.*, "Readily Accessible Metallic Micro-Island Arrays for High-Performance Metal Oxide Thin-Film Transistors," **Adv. Mater.**, vol. 34, no. 45, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1002/adma.202205871.
- [50] M. M. ISLAM *et al.*, "Spray-Pyrolyzed High-k Zirconium-Aluminum-Oxide Dielectric for High Performance Metal-Oxide Thin-Film Transistors for Low Power

Displays,” **Adv. Mater. Interfaces**, vol. 8, no. 16, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1002/admi.202100600.

[51] E. FORTUNATO, N. CORREIA, P. BARQUINHA, L. PEREIRA, G. GONCALVES, and R. MARTINS, “High-performance flexible hybrid field-effect transistors based on cellulose fiber paper,” **IEEE Electron Device Lett.**, vol. 29, no. 9, pp. 988–990, 2008, doi: 10.1109/LED.2008.2001549.

[52] L. C. LOPES-JÚNIOR, E. BOMFIM, D. S. C. DA SILVEIRA, R. M. PESSANHA, S. I. P. C. SCHUAB, and R. A. G. LIMA, “Effectiveness of mass testing for control of COVID-19: A systematic review protocol,” **BMJ Open**, vol. 10, no. 8, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1136/bmjopen-2020-040413.

[53] M. SHEN, Y. XIAO, G. ZHUANG, Y. LI, and L. ZHANG, “Mass testing—An underexplored strategy for COVID-19 control,” **Innov.**, vol. 2, no. 2, p. 100114, 2021, doi: 10.1016/j.xinn.2021.100114.

[54] C.-W. CHIU *et al.*, “Rapid SARS-CoV-2 diagnosis using disposable strips and a metal-oxide-semiconductor field-effect transistor platform,” **J. Vac. Sci. Technol. B**, vol. 40, no. 2, p. 023204, 2022, doi: 10.1116/6.0001615.

[55] A. K. PAULOSE *et al.*, “A Rapid Detection of COVID-19 Viral RNA in Human Saliva Using Electrical Double Layer-Gated Field-Effect Transistor-Based Biosensors,” **Adv. Mater. Technol.**, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1002/admt.202100842.

[56] Y. H. LIN *et al.*, “A Tri-Channel Oxide Transistor Concept for the Rapid Detection of Biomolecules Including the SARS-CoV-2 Spike Protein,” **Adv. Mater.**, vol. 34, no. 3, pp. 1–14, 2022, doi: 10.1002/adma.202104608.

[57] F. DECATALDO *et al.*, “Fast and real-time electrical transistor assay for quantifying SARS-CoV-2 neutralizing antibodies,” **Commun. Mater.**, vol. 3, no. 1, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1038/s43246-022-00226-6.

[58] S. ZHANG, Y. ZHAO, X. DU, Y. CHU, S. ZHANG, and J. HUANG, “Gas Sensors Based on Nano/Microstructured Organic Field-Effect Transistors,” **Small**, vol. 15, no. 12, pp. 1–16, 2019, doi: 10.1002/smll.201805196.

- [59] B. PENG, S. HUANG, Z. ZHOU, and P. K. L. Chan, "Solution-Processed Monolayer Organic Crystals for High-Performance Field-Effect Transistors and Ultrasensitive Gas Sensors," **Adv. Funct. Mater.**, vol. 27, no. 29, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1002/adfm.201700999.
- [60] B. CAI, S. WANG, L. HUANG, Y. NING, Z. ZHANG, and G. J. ZHANG, "Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor," **ACS Nano**, vol. 8, no. 3, pp. 2632–2638, 2014, doi: 10.1021/nn4063424.
- [61] C. WANG, Y. LI, Y. ZHU, X. ZHOU, Q. LIN, and M. HE, "High- $\kappa$  Solid-Gate Transistor Configured Graphene Biosensor with Fully Integrated Structure and Enhanced Sensitivity," **Adv. Funct. Mater.**, vol. 26, no. 42, pp. 7668–7678, 2016, doi: 10.1002/adfm.201602960.
- [62] J. Y. KIM, J. H. AHN, D. IL MOON, T. J. PARK, S. Y. LEE, and Y. K. CHOI, "Multiplex electrical detection of avian influenza and human immunodeficiency virus with an underlap-embedded silicon nanowire field-effect transistor," **Biosens. Bioelectron.**, vol. 55, pp. 162–167, 2014, doi: 10.1016/j.bios.2013.12.014.
- [63] K. OKAMURA, D. NIKOLOVA, N. MECHAU, and H. HAHN, "Polymer stabilized ZnO nanoparticles for low-temperature and solution-processed field-effect transistors," **J. Mater. Chem.**, vol. 20, no. 27, pp. 5651–5658, 2010, doi: 10.1039/c0jm00185f.
- [64] K. K. BANGER, R. L. PETERSON, K. MORI, Y. YAMASHITA, T. LEEDHAM, and H. SIRRINGHAUS, "High performance, low temperature solution-processed barium and strontium doped oxide thin film transistors," **Chem. Mater.**, vol. 26, no. 2, pp. 1195–1203, 2014, doi: 10.1021/cm4035837.
- [65] R. THEISSMANN, S. BUBEL, M. SANLIALP, C. BUSCH, G. SCHIERNING, and R. SCHMECHEL, "High performance low temperature solution-processed zinc oxide thin film transistor," **Thin Solid Films**, vol. 519, no. 16, pp. 5623–5628, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.02.073.

- [66] S. YOO *et al.*, “Low-temperature-annealed alumina/polyimide gate insulators for solution-processed ZnO thin-film transistors,” **Appl. Surf. Sci.**, vol. 313, pp. 382–388, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.217.
- [67] G. ADAMOPOULOS *et al.*, “Structural and electrical characterization of ZnO films grown by spray pyrolysis and their application in thin-film transistors,” **Adv. Funct. Mater.**, vol. 21, no. 3, pp. 525–531, 2011, doi: 10.1002/adfm.201001089.
- [68] A. ORTIZ-CONDE, F. J. GARCÍA SÁNCHEZ, J. J. LIOU, A. CERDEIRA, M. ESTRADA, and Y. YUE, “A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods,” **Microelectron. Reliab.**, vol. 42, no. 4–5, pp. 583–596, 2002, doi: 10.1016/S0026-2714(02)00027-6.
- [69] SERGIO M. REZENDE; *Materiais & Dispositivos Eletrônicos*. 3ª Ed. São Paulo, **Livraria da física**, 2014.
- [70] A. STADLER, “Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview,” **Materials (Basel)**, vol. 5, no. 12, pp. 661–683, 2012, doi: 10.3390/ma5040661.
- [71] A. I. HOFMANN, E. CLOUTET, and G. HADZIIOANNOU, “Materials for Transparent Electrodes: From Metal Oxides to Organic Alternatives,” **Adv. Electron. Mater.**, vol. 4, no. 10, 2018, doi: 10.1002/aelm.201700412
- [72] S. ABBAS, M. KUMAR, and J. KIM, “All metal oxide-based transparent and flexible photodetector,” **Mater. Sci. Semicond. Process.**, vol. 88, no. June, pp. 86–92, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.07.027.
- [73] Y. CHEN, “Review of ZnO Transparent Conducting Oxides for solar applications,” **IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.**, vol. 423, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/423/1/012170.
- [74] M. L. GRILLI, “Metal oxides,” **Metals (Basel)**, vol. 10, no. 6, pp. 1–3, 2020, doi: 10.3390/met10060820.
- [75] Z. WANG, C. CHEN, K. WU, H. CHONG, and H. YE, “Transparent Conductive Oxides and Their Applications in Near Infrared Plasmonics,” **Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.**, vol. 216, no. 5, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1002/pssa.201700794.

- [76] S. NAGHDI, K. Y. RHEE, D. HUI, and S. J. PARK, "A review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: Different deposition methods and applications," **Coatings**, vol. 8, no. 8, 2018, doi: 10.3390/coatings8080278.
- [77] S.-R. ZHANG and Y. ZHOU, "Introduction to semiconducting metal oxides," **Semicond. Met. Oxide Thin-Film Transistors**, 2020, doi: 10.1088/978-0-7503-2556-1ch1.
- [78] C. KARUNAKARAN and R. DHANALAKSHMI, "Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors," **Cent. Eur. J. Chem.**, vol. 7, no. 1, pp. 134–137, 2009, doi: 10.2478/s11532-008-0083-7.
- [79] H. XU *et al.*, "Metal-Oxide-Mediated Subtractive Manufacturing of Two-Dimensional Carbon Nitride for High-Efficiency and High-Yield Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution," **ACS Nano**, vol. 13, no. 10, pp. 11294–11302, 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b04443.
- [80] Z. ZHANG, J. LIU, J. GU, L. SU, and L. CHENG, "An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells," **Energy Environ. Sci.**, vol. 7, no. 8, pp. 2535–2558, 2014, doi: 10.1039/c3ee43886d.
- [81] E. CARLOS *et al.*, "Printed, Highly Stable Metal Oxide Thin-Film Transistors with Ultra-Thin High- $\kappa$  Oxide Dielectric," **Adv. Electron. Mater.**, vol. 6, no. 3, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1002/aelm.201901071.
- [82] T. TANG *et al.*, "Analysis of the Annealing Budget of Metal Oxide Thin-Film Transistors Prepared by an Aqueous Blade-Coating Process," **Adv. Funct. Mater.**, 2022, doi: 10.1002/adfm.202207966.
- [83] M. H. CHO *et al.*, "Comparative Study on Performance of IGZO Transistors With Sputtered and Atomic Layer Deposited Channel Layer," **IEEE Trans. Electron Devices**, vol. 66, no. 4, pp. 1783–1788, 2019, doi: 10.1109/TED.2019.2899586.

- [84] S. NAM, S. J. LEE, J. E. PI, J. H. YANG, C. S. HWANG, and S. H. CHO, "The Potassium-Assisted P-Type Characteristics of Tin Oxide in Solution-Processed High-Performance Metal Oxide Thin-Film Transistors," **Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.**, vol. 218, no. 18, pp. 1–7, 2021, doi: 10.1002/pssa.202100267.
- [85] Z. N. NG, K. Y. CHAN, C. Y. LOW, S. A. KAMARUDDIN, and M. Z. SAHDAN, "Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol-gel spin coating technique," **Ceram. Int.**, vol. 41, no. S1, pp. S254–S258, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.03.183.
- [86] G. R. LIMA, J. P. BRAGA, G. GOZZI, and L. FUGIKAWA-SANTOS, "On the reproducibility of spray-coated ZnO thin-film transistors," doi: 10.1557/adv.20.
- [87] H. Y. LIU, W. C. HSU, J. H. CHEN, P. H. HSU, and C. S. LEE, "Amorphous ITZO Thin-Film Transistors by Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposition," **IEEE Trans. Electron Devices**, vol. 67, no. 3, pp. 1009–1013, 2020, doi: 10.1109/TED.2020.2965949.
- [88] G. ADAMOPOULOS, A. BASHIR, P. H. WBKENBERG, D. D. C. BRADLEY, and T. D. ANTHOPOULOS, "Electronic properties of ZnO field-effect transistors fabricated by spray pyrolysis in ambient air," **Appl. Phys. Lett.**, vol. 95, no. 13, pp. 2007–2010, 2009, doi: 10.1063/1.3238466.
- [89] S. R. THOMAS, G. ADAMOPOULOS, and T. D. ANTHOPOULOS, "Be-Doped ZnO thin-film transistors and circuits fabricated by spray pyrolysis in air," **IEEE/OSA J. Disp. Technol.**, vol. 9, no. 9, pp. 688–693, 2013, doi: 10.1109/JDT.2012.2222346.
- [90] Z. LI *et al.*, "Electrical Properties in Group IV Elements-Doped ZnO Thin-Film Transistors," **IEEE/OSA J. Disp. Technol.**, vol. 11, no. 8, pp. 670–673, 2015, doi: 10.1109/JDT.2015.2432857.
- [91] B. J. NORRIS, J. ANDERSON, J. F. WAGER, and D. A. KESZLER, "Spin-coated zinc oxide transparent transistors," **J. Phys. D. Appl. Phys.**, vol. 36, no. 20, 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/20/L02.
- [92] D. SEGETS, J. GRADL, R. K. TAYLOR, and V. VASSILEV, "Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility," **ACS Nano**,

vol. 3, no. 7, pp. 1703–1710, 2009, [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19507865>.

[93] M. A. FRANCO, P. P. CONTI, R. S. ANDRE, and D. S. CORREA, “A review on chemiresistive ZnO gas sensors,” **Sensors and Actuators Reports**, vol. 4, no. April, p. 100100, 2022, doi: 10.1016/j.snr.2022.100100.

[94] J. XU, Y. SHUN, Q. PAN, and J. QIN, “Sensing characteristics of double layer film of ZnO,” **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 66, no. 1, pp. 161–163, 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00327-0.

[95] Z. ZHAO, W. LEI, X. ZHANG, B. WANG, and H. JIANG, “ZnO-based amperometric enzyme biosensors,” **Sensors**, vol. 10, no. 2, pp. 1216–1231, 2010, doi: 10.3390/s100201216.

[96] A. TERESHCHENKO *et al.*, “Optical biosensors based on ZnO nanostructures: Advantages and perspectives. A review,” **Sensors Actuators, B Chem.**, vol. 229, pp. 664–677, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.01.099.

[97] J. ZHOU, N. XU, and Z. L. WANG, “Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures,” **Adv. Mater.**, vol. 18, no. 18, pp. 2432–2435, 2006, doi: 10.1002/adma.200600200.

[98] Z. LI, R. YANG, M. YU, F. BAI, C. LI, and Z. L. WANG, “Cellular level biocompatibility and biosafety of ZnO nanowires,” **J. Phys. Chem. C**, vol. 112, no. 51, pp. 20114–20117, 2008, doi: 10.1021/jp808878p.

[99] C. KLINGSHIRN, R. HAUSCHILD, J. FALLERT, and H. KALT, “Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing,” **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, vol. 75, no. 11, pp. 1–9, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.115203.

[100] R. PÄSSLER *et al.*, “Temperature dependence of exciton peak energies in ZnS, ZnSe, and ZnTe epitaxial films,” **J. Appl. Phys.**, vol. 86, no. 8, pp. 4403–4411, 1999, doi: 10.1063/1.371378.

[101] Ü. MORKOC, H.; ÖZGÜR, *Wide Bandgap Light Emitting Materials And Devices Liquid Phase Epitaxy of Electronic , Optical and Optoelectronic Materials*. 2009.

- [102] A. KOŁODZIEJCZAK-RADZIŃSKA and T. JESIONOWSKI, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," **Materials (Basel)**, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014, doi: 10.3390/ma7042833.
- [103] B. L. Zhu *et al.*, "Structural and optical properties of ZnO thin films on glass substrate grown by laser-ablating Zn target in oxygen atmosphere," **Phys. B Condens. Matter**, vol. 396, no. 1–2, pp. 95–101, 2007, doi: 10.1016/j.physb.2007.03.018.
- [104] AZZAM, RASHEED MA; BASHARA, NICHOLAS MITCHELL; BALLARD, STANLEY S. Ellipsometry and polarized light. **Physics Today**, v. 31, n. 11, p. 72, 1978.
- [105] FUJIWARA, HIROYUKI. Spectroscopic ellipsometry: principles and applications. John Wiley & Sons, 2007.
- [106] C. TANGUY, "Analytical expression of the complex dielectric function for the hulthén potential," **Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.**, vol. 60, no. 15, pp. 10660–10663, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.60.10660.
- [107] W. J. PARK *et al.*, "Investigation on doping dependency of solution-processed Ga-doped ZnO thin film transistor," **Appl. Phys. Lett.**, vol. 93, no. 8, 2008, doi: 10.1063/1.2976309.
- [108] R. AL-GAASHANI, S. RADIMAN, A. R. DAUD, N. TABET, and Y. AL-DOURI, "XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods," **Ceram. Int.**, vol. 39, no. 3, pp. 2283–2292, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.08.075.
- [109] JP. BRAGA, C. A. AMORIM, G. R. DE LIMA, G. GOZZI, and L. FUGIKAWA-SANTOS, "**Materials Science in Semiconductor Processing** The role of intrinsic trap states in the semiconductor / insulating interface on the electrical performance of spray-coated thin-film transistors," vol. 151, no. September 2021, 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2022.106984.
- [110] M. R. ISLAM and J. PODDER, "Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor," **Cryst. Res. Technol.**, vol. 44, no. 3, pp. 286–292, 2009, doi: 10.1002/crat.200800326.

# Trabalhos publicados no período do doutorado

Materials Science in Semiconductor Processing 151 (2022) 106984



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mssp](http://www.elsevier.com/locate/mssp)



## The role of intrinsic trap states in the semiconductor/insulating interface on the electrical performance of spray-coated thin-film transistors

João P. Braga<sup>a</sup>, Cleber A. Amorim<sup>b</sup>, Guilherme R. De Lima<sup>a</sup>, Giovani Gozzi<sup>c</sup>, Lucas Fugikawa-Santos<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> São Paulo State University – UNESP, Institute of Biosciences, Letters and Exact Sciences, São José Do Rio Preto, SP, Brazil

<sup>b</sup> São Paulo State University – UNESP, Faculty of Science and Engineering, Tupy, SP, Brazil

<sup>c</sup> São Paulo State University – UNESP, Institute of Geosciences and Exact Sciences, Av. 24A, 1515, Rio Claro, SP, Brazil

### ABSTRACT

The effect of intrinsic defects at the semiconductor/insulating interface of spray-coated zinc oxide (ZnO) thin-film transistors (TFTs) has been studied by analysing the electrical behaviour of devices fabricated using different thicknesses of the silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) dielectric layer, in the 100 – 300 K temperature range. We have observed that, when normalized by the dielectric layer thickness, TFTs produced with thicker dielectrics presented improved performance (higher relative linear mobility), because of lower influence from intrinsic trap states at the semiconductor/insulating interface. A comparison of the activation energy for the density of interface defects and for the trapped surface charge evaluated from the threshold voltage variation and from the subthreshold swing was used to explain the temperature behaviour of the carrier mobility for different dielectric layer thicknesses. The results show that absolute device parameters such as saturation mobility and “on” current can obscure the deleterious effect of interface states on the electrical transport in TFTs, demonstrating the importance of analysing the electrical measurement results in the linear operation regime, where the charge carrier density in the transistor channel is more uniform and electric field effects can be parametrized.

### 1. Introduction

Metal oxides such as zinc oxide (ZnO) and related compounds are wide-bandgap semiconductors that present high thermal stability and electron mobility values ( $>60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). They are strong candidates for new trends in electronic and optoelectronic applications, especially when characteristics such as flexibility, transparency, biocompatibility and environmental friendliness are desired [1–4]. ZnO, which is usually found in a wurtzite crystalline structure [5], has an energy bandgap of 3.37 eV [6], a large exciton binding energy of about 60 meV [7] and an n-type semiconductor character due to naturally formed oxygen vacancies [8]. The electrical properties of ZnO thin films are dominated by different transport mechanisms, such as variable range hopping and diffuse transport [9,10], which are extremely dependent on material properties (grain size, energetic disorder, donor concentration, etc) that cannot be easily controlled [11]. The non-stoichiometric defect structure of ZnO [12] is responsible for the formation of oxygen vacancies and interstitial Zn atoms, which are the most representative surface donor species affecting the semiconductor electrical properties [5,6,13]. Although Janotti and Walle, by using first principle calculations, asserted that oxygen vacancies (Vo) are associated to deep energy levels

around 0.3 eV below the conduction band [14], Liu et al. [8] have demonstrated that Vo dominate the diffusion process in oxygen-isotopic ZnO heterostructures and is probably the dominant donor native point defect in ZnO.

One of the most widely spread applications of ZnO as semiconducting material is as the active layer of thin-film transistors (TFTs), which can achieve high performance (electron mobility above  $60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) using relatively non-sophisticated device structures [15,16]. Thin and uniform ZnO films ( $<100 \text{ nm}$ ) can be obtained using a variety of deposition methods, including chemical vapor deposition (CVD), RF magnetron sputtering, pulsed laser deposition (PLD), sol-gel, ink-jet printing and spray-pyrolysis [17–21]. Solution-processing deposition methods have several advantages when compared to more sophisticated deposition methods (CVD, PLD and sputtering), allowing easier variation of the chemical composition and being compatible to low-cost and large-area coating [20].

The study of the electrical properties of TFTs is of extreme importance in determining the factors which limit the device performance and how processing parameters can be varied in order to improve operation characteristics. The presence of surface states at or in the vicinity of the semiconductor/insulating layer strongly influences the charge transport

\* Corresponding author.

E-mail address: [lucas.fugikawa@unesp.br](mailto:lucas.fugikawa@unesp.br) (L. Fugikawa-Santos).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106984>

Received 9 September 2021; Received in revised form 20 June 2022; Accepted 17 July 2022

Available online 4 August 2022

1369-8001/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.



## Prediction of the electrical response of solution-processed thin-film transistors using multifactorial analysis

João P. Braga<sup>1</sup> · Lucas A. Moises<sup>2</sup> · Giovanni Gozzi<sup>2</sup> · Lucas Fugikawa-Santos<sup>2</sup>

Received: 31 January 2019 / Accepted: 13 June 2019  
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

### Abstract

Thin-film transistors (TFTs) with the active layer composed by zinc oxide (ZnO) deposited via spray-pyrolysis present several advantages such as high electrical performance, high optical transmittance in the visible spectrum, low production cost and the ability to cover large areas. Besides the traditional application in electronic/optoelectronic circuits, ZnO TFTs can also be used in sensing devices due to its responsivity to UV-light. In the present work, we performed a bi-level full multifactorial analysis of TFT performance parameters exposed to UV-light. Characterization conditions like UV-light irradiance and time after UV exposure, as well as processing parameters such as annealing temperature were varied simultaneously, allowing the application of analysis of variance (ANOVA) to investigate the effect of these factors on the electrical performance of the devices. Field-effect mobility, threshold voltage, on/off current ratio and the device intrinsic current were among the parameters used as the responses in the factorial analysis. ANOVA was used to determine the ranking of significance of each factor on the different response parameters by the evaluation of the factor effects. Moreover, the results from ANOVA permitted the construction of linear functions used to predict the device responses in the whole range of the experimental conditions, which were confirmed by independent experimental results. The influence of factor interactions and of the linearization of some response parameters was also studied to improve the accuracy of TFT response prediction.

### 1 Introduction

Thin-film transistors (TFTs) are electronic devices which can be used in a variety of applications: electronic switches, signal transmission, logic circuits, memories, etc. [1–8]. In the past two decades, great interest has been attracted to metal oxides like zinc oxide (ZnO) and related compounds as the active layer of TFTs due to their unique characteristics like high carrier mobility, high optical transmittance in the visible spectrum and low production cost [8]. Besides, solution-processed metal oxides [2, 9–11] are particularly interesting for applications which require coverage of large

areas, production scalability, transparency and flexibility. The use of organic precursor solutions permits the production of extremely uniform and thin metal oxide films by using simple deposition techniques such as spin-coating [12], ink-jet [13, 14] or spray-pyrolysis [15–18].

Zinc oxide is a wide bandgap semiconductor ( $E_g \sim 3.4$  eV) in which the natural occurrence of defects gives rise to n-type conductivity [19] and the relatively high carrier mobility permits the fabrication of high-performance thin-film transistors [20]. Despite the high optical transmittance in the visible spectrum, ZnO strongly absorbs UV radiation at shorter wavelengths (below  $\sim 370$  nm), with remarkable observation of photoconductivity. Moreover, the incidence of UV-light on ZnO changes the configuration of electronic surface states formed by the adsorption/desorption of atmospheric components such as oxygen or water molecules, which cause a persistent photoconductivity effect [21–25]. Such dependence on the incidence of UV-light and the concentration of oxygen/moisture can be applied in the development of sensing devices which can be used, for instance, in the detection of volatile organic compounds (VOCs) [26].

An appropriate sensing device must fulfill some basic requirements such as reproducibility, ease of calibration and

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01695-1>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Lucas Fugikawa-Santos  
[lucas.fugikawa@unesp.br](mailto:lucas.fugikawa@unesp.br)

<sup>1</sup> Physics Department/IBILCE, UNESP – São Paulo State University, São José Do Rio Preto, SP 15054-000, Brazil

<sup>2</sup> Physics Department/IGCE, UNESP – São Paulo State University, Av. 24A, 1515, Rio Claro, SP 13506-900, Brazil

Published online: 21 June 2019

Springer



## On the reproducibility of spray-coated ZnO thin-film transistors

Guilherme R. Lima<sup>1</sup>, João P. Braga<sup>1</sup>, Giovani Gozzi<sup>2</sup>, Lucas Fugikawa-Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Physics Department/IBILCE, – São Paulo State University-UNESP, São José Do Rio Preto, SP 15054 - 000, Brazil

<sup>2</sup>Physics Department/IGCE, – São Paulo State University-UNESP, Av. 24A, 1515, Rio Claro, SP 13506 - 900, Brazil

*Abstract: Recent studies have shown spray-pyrolysis is a low-cost, simple and efficient technique for deposition of metal oxide semiconductors (such as zinc oxide) as the active layer of thin-film transistors (TFTs). However, to allow the translation from laboratory scale to industry the reproducibility of such method needs to be evaluated. We present herein a representative study concerning the reproducibility and uniformity of spray-coated ZnO TFTs using several devices, from different production batches, following the same fabrication protocol. We demonstrate that it is possible to obtain transistors with high performance and reproducibility by controlling the most relevant deposition factors, corroborated by a low deviation rate (below 10%) from the characteristic TFT parameters (mobility in saturation, threshold voltage and on/off ratio), which is compatible to commonly available commercial electronic devices.*

### INTRODUCTION

Thin-film transistors (TFT) using transparent semiconducting oxides (TSOs) as the active material exhibit several advantages, including good chemical stability, high charge carrier mobility, high optical transmittance in the visible spectrum and compatibility to flexible substrates [1-4]. Zinc oxide (ZnO) and its related compounds are particularly interesting in innumerable applications [5-7] because they exhibit charge carrier mobility values even higher than amorphous silicon [1,6], present a wide band gap energy ( $\sim 3.37$  eV) [8-11], are biocompatible and environmentally friendly materials [12-14], and can be synthesized and processed by simple and low-cost methods. Spray-pyrolysis technique is especially advantageous for large-scale and low-cost fabrication when compared to conventional processing techniques, such as RF magnetron sputtering,

## CAPÍTULO 10

### PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TRANSISTORES DE FILME FINO DE ÓXIDOS METÁLICOS PROCESSADOS POR SOLUÇÃO

Data de aceite: 01/10/2020

Data de submissão: 07/07/2020

**João Mendes**

Universidade Estadual Paulista (UNESP)  
Rio Claro - São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/6372793630764553>

**João Paulo Braga**

Universidade Estadual Paulista (UNESP)  
São José do Rio Preto - São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/4334972655859185>

**Giovani Gozzi**

Universidade Estadual Paulista (UNESP)  
Rio Claro - São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/9558766197624072>

**Lucas Fugikawa-Santos**

Universidade Estadual Paulista (UNESP)  
Rio Claro - São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/0101178832675166>

**RESUMO:** Atualmente busca-se a produção de componentes eletrônicos por técnicas de deposição/impressão dos materiais ativos na forma líquida (soluções ou suspensões), visando a redução dos custos de produção, a produção em larga escala e aplicações emergentes, como internet das coisas (IoT), embalagens inteligentes etc. Na presente pesquisa, apresentamos os princípios básicos de operação, os métodos de produção e os resultados da caracterização elétrica de transistores de filme fino (TFTs) com os materiais ativos depositados por técnicas

de deposição na forma líquida (*spin-coating* e pirólise por *spray*). Estudamos a influência da composição de soluções precursoras de nitrato de alumínio nonoidratado e da temperatura de conversão térmica deste precursor em óxido de alumínio nas propriedades de capacitores produzidos com óxido de alumínio depositado por *spin-coating*. Obtivemos capacitores com baixos valores de corrente de fuga ( $< 1$  nA) e capacitâncias por unidade de área entre  $2 \cdot 10^{-3}$  e  $3 \cdot 10^{-3}$  F/m<sup>2</sup> utilizando soluções precursoras aquosas compostas por 0,5 M de nitrato de alumínio nonoidratado e 1,25 M de ureia, que sofreram um processo de combustão a 350 °C, resultando em filmes finos ( $< 100$  nm) óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por combustão foram utilizados como camada dielétrica de TFTs produzidos utilizando a camada ativa composta por óxido de zinco (ZnO) produzido por pirólise via nebulização (*spray*) de um precursor orgânico (acetato de zinco). Os TFTs produzido apresentaram um desvio padrão inferior a 11 % em seus principais parâmetros de desempenho elétrico, como mobilidade de portadores na ordem de 30 cm<sup>2</sup>/V.s, tensão de limiar (*threshold*) em torno de 1,0 V e taxa de variação sub-limiar (*subthreshold swing*, SS) de 0,72 V/década.

**PALAVRAS-CHAVE:** Transistores de filme fino, caracterização elétrica, óxidos metálicos, semicondutores, processamento por solução.

## Electrical Characterization of Thin-Film Transistors Based on Solution-Processed Metal Oxides

João P. Braga, Guilherme R. De Lima,  
Giovani Gozzi and Lucas Fugikawa Santos

Additional information is available at the end of the chapter

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.78221>

### Abstract

This chapter provides a brief introduction to thin-film transistors (TFTs) based on transparent semiconducting metal oxides (SMOs) with a focus on solution-processed devices. The electrical properties of TFTs comprising different active layer compositions (zinc oxide, aluminum-doped zinc oxide and indium-zinc oxide) produced by spin-coating and spray-pyrolysis deposition are presented and compared. The electrical performance of TFTs is evaluated from parameters as the saturation mobility ( $\mu_{sat}$ ), the TFT threshold voltage ( $V_{th}$ ) and the on/off current ( $I_{on}/I_{off}$ ) ratio to demonstrate the dependence on the composition of the device-active layer and on ambient characterization conditions (exposure to UV radiation and to air).

**Keywords:** semiconducting metal oxides, electrical properties, thin-film transistors, spray-pyrolysis, spin-coating

### 1. Introduction

The development of electronic and optoelectronic devices attending the increasing demand of new features like high-resolution, fast response, transparency and flexibility has motivated the pursuit of circuits using new active materials and/or new processing technologies. In this sense, semiconducting metal oxides (SMOs) as zinc oxide (ZnO) [1–9] and related compounds like aluminum-doped zinc oxide (AZO) [10–13], indium zinc oxide (IZO) [14, 15] and indium gallium zinc oxide (IGZO) [16, 17] are promising materials for flexible, transparent and high-performance electronics.

SMOs are particularly interesting to be used as the active layer of thin-film transistors (TFTs), which constitute the basic electronic device for drive circuits of active-matrix displays (AMDs)