UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "Júlio de Mesquita Filho"
UNESP

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

Natália Virag Domenici

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO ANODIZADO SOBRE SUBSTRATOS TRANSPARENTES

PRESIDENTE PRUDENTE/SP
2015

Natália Virag Domenici

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO ANODIZADO SOBRE SUBSTRATOS TRANSPARENTES

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Neri Alves.

PRESIDENTE PRUDENTE/SP
2015

Domenici, Natália Virag.
Preparação e caracterização de óxido de alumínio anodizado sobre substratos transparentes / Natália Virag Domenici, 2015
79f.: 47il.

Orientador: Neri Alves

Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NATALIA VIRAG DOMENICI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de agosto do ano de 2015, ás 14:00 horas, no(a) Anfiteatro VII do Campus da Unesp de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. MAURO MIGUEL COSTA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Mato Grosso, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de NATALIA VIRAG DOMENICI, intitulada "Preparação e caracterização de óxidos de alumínio anodizado sobre substratos transparentes". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. NERI ALVES

Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

Prof. Dr. MAURO MIGUEL COSTA

Aos meus pais Luiz Carlos e Elisabeth

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e pelas bênçãos todos os dias, pois sem Ele nada teria sido possível.

Ao prof. Dr. Neri Alves por sua paciência, dedicação, profissionalismo e excelente orientação ao longo deste mestrado.

À minha família, que desde sempre investiu em minha educação, acreditou em mim e me deu forças para continuar.

Ao meu companheiro e amado Pablo por fazer parte da minha vida e deixar meus dias mais bonitos.

À querida Camila, amiga de todas as horas, por ser esta pessoa tão especial, por me ouvir e aconselhar.

Aos queridos amigos de grupo: Marcelo, Tiago, Rafael, Maykel, Aline e Douglas pelos momentos de descontração que tornaram o ambiente de trabalho delicioso, em especial à Maiza, Gabriel e Rogério, pela colaboração todos os dias e apoio nos momentos em que mais precisei.

Aos professores e amigos colaboradores: Ao Prof. Dr. Giacometti pelas sugestões neste trabalho, à Prof. Dra. Clarissa por ceder gentilmente seus equipamentos para a complementação dos resultados desta dissertação e à Glenda pelo capricho e minucioso trabalho nas imagens de AFM.

Aos demais amigos que direta ou indiretamente tiveram participação na conclusão deste projeto.

“.... Eu posso estar completamente enganado
Eu posso estar correndo pro lado errado
Mas a dúvida é o preço da pureza
E é inútil ter certeza...”

Humberto Gessinger

DOMENICI, N. V. **Preparação e caracterização de óxido de alumínio anodizado sobre substratos transparentes.** 2015. 79f. Dissertação (Mestre em ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

RESUMO

Neste trabalho, é apresentada a preparação de filmes finos de Al_2O_3 por anodização usando a solução eletrolítica contendo etileno glicol e ácido tartárico. Os filmes de Al_2O_3 foram crescidos por anodização de filmes de alumínio, depositados previamente por evaporação em vácuo em dois tipos de substratos, vidro e ITO, utilizando corrente constante de 0,63 mA/cm^2. Filmes de Al_2O_3 sobre vidro variando a espessura da camada residual de alumínio, e filmes de Al_2O_3 com 10 nm de camada residual de alumínio sobre ITO foram obtidos visando possíveis aplicações em dispositivos transparentes. Os filmes foram caracterizados através de medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência, microscopia de força atômica (AFM) e transmitância ótica. Os resultados mostram que as constantes dielétricas obtidas para os óxidos estão entre 5,4 e 7,8 e a *tan δ* está entre $5{,}0 \times 10^{-3}$ e $1{,}4 \times 10^{-2}$. Os valores de constante dielétrica dependem da rugosidade de superfície do óxido e imagens de AFM mostram que esta depende da rugosidade do alumínio evaporado. A partir dos espectros de transmitância ótica, verificou-se que os óxidos obtidos com uma camada residual de alumínio de 20 nm apresentam uma transmitância de 80%.

Palavras-chaves: Anodização, Óxido de alumínio, Eletrônica transparente.

DOMENICI, N. V. **Preparação e caracterização de óxido de alumínio anodizado sobre substratos transparentes.** 2015. 79f. Dissertação (Mestre em ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2015.

ABSTRACT

In this work, it is presented the preparation of thin films of Al_2O_3 by anodization using the electrolyte solution containing ethylene glycol and tartaric acid. The Al_2O_3 films were grown by anodization of aluminum films previously deposited by vacuum evaporation on two types of substrates, glass and ITO using constant current of 0,63 mA/cm^2. Al_2O_3 films on glass with thickness variation of the residual aluminum layer, and Al_2O_3 films with 10 nm residual layer of aluminum on ITO were obtained in order to have possible applications in transparent devices. The films were characterized by capacitance measurements and dielectric loss versus frequency, atomic force microscopy (AFM) and optical transmittance. The results show that the dielectric constant obtained for the oxides are between 5.4 and 7.8 and tan δ is from $5{,}0\times10^{-3}$ and $1{,}4\times10^{-2}$. The dielectric constant values depend on the oxide surface roughness and AFM images show that this depends on the roughness of evaporated aluminum. From the optical transmittance spectra, it was found that the oxides obtained with a residual layer of 20 nm of aluminum have a transmittance of 80%.

Keywords: Anodization, Aluminum oxide, transparent electronics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura cristalina do coríndon na célula cristalina hexagonal, indicando as posições dos átomos de oxigênio e alumínio. 22
Figura 2: Estrutura iônica do Al_2O_3. 23
Figura 3: Diagrama esquemático do processo de anodização**.** Adaptado de (MAJEWSKI; GRELL, 2003a). 26
Figura 4: Diagrama esquemático mostrando as interfaces presentes durante o crescimento dos óxidos. Adaptado de (OXIDES, [s.d.]). 27
Figura 5: Estrutura mostrando a formação do poro no Al_2O_3 31
Figura 6: Diferentes espessuras do óxido dependendo de cada interface. Em (a) o oxido cresce na superfície metálica. Em (b) o crescimento da película é entre a interface oxido natural/ eletrólito. Em (c) óxido é formado nas duas interfaces, a difusão é simultânea. 32
Figura 7: Etapas de formação do óxido poroso a partir do óxido barreira de (a) à (d). 33
Figura 8: Processos elementares que ocorrem nas interfaces durante o processo de anodização. Adaptado de (OXIDES, [s.d.]). 35
Figura 9: Representação de uma superfície entre dois eletrodos. 39
Figura 10: Circuito equivalente paralelo. 40
Figura 11: Fotografia da evaporadora da Edwards. 44
Figura 12: a) Alumínio evaporado na área de 2,5cm^2, em todo o substrato; b) Alumínio evaporado sobre o substrato na área retangular de 0,36cm^2; c) Corte transversal do alumínio evaporado sobre o substrato nas duas áreas. 45
Figura 13: a) Sistema de anodização, Notebook, Keithley 2420 e porta-amostra conectados entre si; b) Detalhe do porta-amostra para óxido de área circular; c) Detalhe do porta-amostra para óxido de área retangular; d) Óxido retangular retirado da solução após o final do processo. 46
Figura 14: Perfil das curvas de crescimento dos óxidos. *Vxt* (preta) e *ixt* (azul). 47
Figura 15: a) Óxido de Alumínio na área de 3,14cm^2; b) Óxido de Alumínio na área de 0,36cm^2; c) Corte transversal do conjunto nas duas áreas. 48
Figura 16: Corte transversal mostrando somente o óxido acima do substrato, correspondente a oxidação completa do alumínio. 49
Figura 17: Eletrodos de ouro de área 3,14mm^2; b) Eletrodos de área de 6,2x$10^{-7}m^2$; c) Corte transversal do dispositivo nas duas áreas. 49
Figura 18: a) Foto do dispositivo circular. b) Foto do dispositivo retangular. 50
Figura 19: Fotografia do medidor de impedância elétrica com o criostato e o monitor do microcomputador de controle. 50
Figura 20: Aparelho de medidas de AFM Nanosurfeasy Scan 2 Controller. 50
Figura 21: Escala de correspondência entre absorbância e transmitância. 51
Figura 22: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida. A letra "t" representa a espessura da amostra. 52
Figura 23: Curvas de caracterização do crescimento de óxidos com diferentes espessuras. a) Curvas *Vxt* para óxidos b) *ixt* correspondente aos gráficos de mostrados no item a. 53
Figura 24: Curvas de caracterização do crescimento de óxidos, *Vxt* e *ixt*, consumindo toda a camada de alumínio. 56
Figura 25: Curvas de caracterização do crescimento de óxidos com diferentes espessuras. a) Curvas *Vxt* para óxidos b) *ixt* correspondente aos gráficos de mostrados no item a. 57

Figura 26: a) Curvas de capacitância e b) perda dielétrica em função da frequência para diferentes espessuras. 57
Figura 27: a) Curvas do inverso da capacitância em função da espessura e b) perda dielétrica em função da espessura, a 1kHz. 58
Figura 28: *Tan δ* em função da espessura a 1kHz. 59
Figura 29: Espectros de transmitância ótica para óxidos de diferentes espessuras sobre camada de alumínio de 51nm. 60
Figura 30: Imagens de AFM (Área = 10μ x 10μ) em diferentes espessuras de óxidos. 61
Figura 31: a) Imagem de AFM do vidro. Rugosidade RMS = 0,88 nm e b) Imagem de AFM do alumínio. Rugosidade RMS = 1,05 nm. 61
Figura 32: a) Curvas de capacitância e b) perda dielétrica em função da frequência para diferentes espessuras em óxidos com 80% de transmitância. 62
Figura 33: a) Curvas do inverso da capacitância em função da espessura e b) perda dielétrica em função da espessura, a 1kHz espessuras em óxidos com 80% de transmitância. 63
Figura 34: Espectros de transmitância ótica para óxidos com camada de alumínio remanescente de 20nm aproximadamente. 64
Figura 35: Gráficos de *V x I* obtido em camada residual de alumínio de 20nm com o método de 4 pontas com espaçamento de 2,5mm. 65
Figura 36: Imagem de microscópio óptico no modo luz refletida. Aumento de 400 vezes. 66
Figura 37: a) Curva *Vx*t mostrando o crescimento linear da voltagem de cinco amostras de óxido de mesma espessura. b) *ixt* correspondente aos gráficos do item a. 67
Figura 38: a) Curvas de capacitância em função da frequência e b) perda dielétrica para cinco eletrodos de amostras de10nm de óxido sobre camada de 20nm de alumínio. 68
Figura 39: a) Curvas de capacitância em função da frequência e b) perda dielétrica para três eletrodos de amostras de10nm de óxido sobre camada de 20nm de alumínio. 69
Figura 40: a) Curva Vxt mostrando o crescimento linear da voltagem de três amostras de óxido de mesma espessura. b) *ixt* correspondente aos gráficos do item a. 69
Figura 41: a) Curvas de capacitância em função da frequência e b) Perda dielétrica para três eletrodos do óxido da Figura 40. 70
Figura 42: Imagem de AFM do ITO. Rugosidade RMS = 2,4nm. 71
Figura 43: Imagem de AFM do vidro. Rugosidade RMS = 4,31 nm. 71
Figura 44: Imagens de AFM dos filmes de alumínio (espessura 200nm) sobre vidro. a) Rugosidade RMS = 16,6nm e b) rugosidade RMS = 25,4nm. 72
Figura 45: Imagem de AFM do Filme de alumínio sobre ITO. a) Alumínio com espessura de 20 nm. Rugosidade RMS = 2,8nm. b) Imagem de AFM do Filme de alumínio de 30 nm sobre ITO. Rugosidade RMS = 1,8nm. 72
Figura 46: a) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 10 nm sobre ITO. Rugosidade RMS = 2,5nm. b) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 10 nm sobre vidro. Rugosidade RMS = 22,6nm. 73
Figura 47: a) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 20 nm sobre ITO. Rugosidade RMS = 1,7nm; b) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 20 nm sobre vidro. Rugosidade RMS = 19,5nm. 73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC: Corrente alternada.
AFM: Microscopia de força atômica.
ALD: *Atomic layer deposition.*
Al_2O_3: Óxido de alumínio.
ATO: Óxido de titânio anódico.
CVD: *Chemical vapor deposition*
***Cxf*:** Capacitância em função da frequência
DC: Corrente continua.
DDP: Diferença de potencial.
E.I: Espectroscopia de impedância.
F.a: Fator de anodização.
FET: Transístor de efeito de campo.
GdO_2: Óxido de gadolínio.
HfO_2: Óxido de háfnio.
ITO: Óxido de índio dopado com estanho.
ixt: Corrente elétrica em função do tempo.
LaDSOr: Laboratório de dispositivos e sensores orgânicos.
LEDs: Diodos emissores de luz.
MIS: Metal-Isolante-Semicontudor.
OAA: Oxido de alumínio anódico
OLEDs: Diodos emissores de luz orgânicos.
P.A: Alta pureza.
PET: Polietileno.
pH: Potencial Hidrogeniônico.
PVA: Polivinil álcool.
PVD: *Physical vapor deposition.*
PMMA: Poli metil-metacrilato.
PSQ: Polisilsesquioxano.
RMS: *Root mean square*.
SiO_2: Dióxido de silício.
Tan δ: Tangente de delta.
T.F: Temperatura de fusão.
V_A: Voltagem de anodização.
***Vxt*:** Potencial elétrico em função do tempo.

LISTA DE SÍMBOLOS

A: Ampère.
mA: Miliampère.
cm^2: Centímetros quadrados.
m^2: Metro quadrado.
mm: Milímetro.
nm: Nanômetro.
μ: Micro.
g: Grama.
mL: Mililitro.
ε: Constante dielétrica.
E°: Potencial Padrão de redução.
***(s)*:** Sólido.
***(aq)*:** Aquoso.
***(g)*:** Gasoso.
Al: Alumínio.
Al^{3+}: Cátion alumínio.
O^{2-}: Ânion oxigênio.
OH^-: Ânion hidroxila.
V: Voltagem / Potencial
df: Espessura do filme.
Q: Carga.
M: Massa molar.
n: Número de elétrons.
ρ: Resistividade.
F: Constante de Faraday.
***A*:** Área.
PO_4^{3-}: Ânion fosfato.
W: Tungstênio.
E: Campo elétrico.
J: Densidade de corrente.
R: Resistência elétrica.
***i*:** Corrente elétrica.
L: Comprimento.
Ω: Ohm.
σ: Condutividade.
V*: Voltagem complexa.
I*: Corrente complexa.
***V_0*:** Amplitude da tensão.
***I_0*:** Amplitude da corrente elétrica.
ω: Frequência angular.
f: Frequência.
***j*:** Número imaginário $(j = \sqrt{-1})$.
φ: Angulo de fase entre a corrente e a voltagem.

Z*: Impedância complexa.
C: Capacitância.
C*: Capacitância complexa.
°C: Grau Celsius
Torr: Torricelli
Hz: Hertz.
MHz: Mega-hertz.
T: Transmitância ótica.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
2. OBJETIVOS 19
3. FUNDAMENTOS BÁSICOS 20
3.1 Dielétricos para aplicações em dispositivos eletrônicos 20
3.2 Características gerais do óxido de alumínio 21
3.3 Técnicas de obtenção de óxidos 24
3.4 Processo de anodização 26
3.5 Fatores que influenciam na obtenção dos óxidos 30
3.5.1 Eletrólito 30
3.5.2 Aderência 35
3.6 Deposição do alumínio por evaporação 36
3.7 Caracterização morfológica – Microscopia de força atômica (AFM) 37
3.8 Resistividade elétrica 38
3.9 Resistência de Superfície 39
3.10 Espectroscopia de impedância 40
4. DETALHES EXPERIMENTAIS 43
4.1 Substratos e Limpeza 43
4.2 Evaporação 44
4.3 Anodização e caracterização elétrica 45
4.4 Microscopia de força atômica (AFM) 50
4.5 Medidas de transmitância 51
4.6 Método das quatro pontas 51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 53
5.1 Resultados sobre vidro 53
5.1.1 Caracterização do crescimento de filmes de Al_2O_3 53
5.1.2 Caracterização de óxidos com camada residual de alumínio de diferentes espessuras. 55
5.1.3 Óxido com 80% de transmitância 61
5.2 Resultados sobre ITO 65
6. CONCLUSÕES 75
REFERÊNCIAS 77

1. INTRODUÇÃO

O crescente avanço da nanotecnologia tem sido responsável pela produção de novos materiais para aplicações em diversas áreas, um exemplo é o desenvolvimento de circuitos eletrônicos transparentes e flexíveis (PARC, 2004; QUINA, 2004). Filmes finos, de espessura nanométrica, transparentes, baseados em materiais com propriedades condutoras e dielétricas, têm grande potencial para a confecção de transistores destinados ao uso em matrizes de displays a base de LEDs e células fotovoltaicas, para fabricação de janelas inteligentes (*Smart Windows*) (GRANQVIST et al., 1998).

Nas matrizes de displays, além de transistores, também é importante o uso de capacitores de filmes finos transparente, logo, a fabricação e aperfeiçoamento destes capacitores tem se tornado tema importante, relacionado a nova geração de displays e dispositivos optoeletrônicos (ZHANG et al., 2014). Para este fim, necessita-se estudar as propriedades elétricas, ópticas, morfológicas e estruturais dos materiais e, além disso, deve-se também aperfeiçoar a fabricação associando alta qualidade e baixo custo de produção (CGEE, 2011).

Para a fabricação de dispositivos transparentes é necessário que todos os materiais que o compõem sejam transparentes, isto é, os condutores, os semicondutores e os dielétricos. Com este propósito, destacam-se como material condutor os óxidos, entre eles o ITO (óxido de índio dopado com estanho); como semicondutor o TIPs-Pentaceno e o óxido de zinco; como isolante os polímeros polivinil álcool (PVA), polisilsesquioxano (PSQ), dióxido de silício (SiO_2) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) (LAN; PENG, 2011; MAJEWSKI; GRELL, 2003a).

O ITO é um dos óxidos condutores transparentes mais utilizados, devido sua estabilidade química e física, e alta condutividade, que é função do grau de dopagem. Em geral, a dopagem do ITO deve ser feita de forma a combinar alta condutividade elétrica e

baixa absorção óptica (CHEN et al., 2011). Muitas publicações citam a utilização do ITO como substrato condutor para matrizes de displays OLEDs, transistores, sensores, células solares, entre outros (DAMIANI, 2010; FRAGA, 2012; LIU; SINGH; RAJAPUTRA, 2010).

O Al_2O_3, em particular, é um material interessante em dispositivos eletrônicos devido a sua alta constante dielétrica e baixíssima corrente de fuga (KALB et al., 2004). Trata-se de um isolante bastante usado em dispositivos do tipo metal-isolante-semicondutor (MIS) em eletrônica orgânica, tais como capacitores, transistores, memórias e foto dispositivos. A combinação do Al_2O_3 com o ITO é interessante quando a finalidade é produzir dispositivos transparentes como os transistores e capacitores (CGEE, 2011; CHEN et al., 2011).

Os principais processos de produção de filmes finos de óxidos de alumínio são: pulverização catódica, tratamento térmico, *atomic layer deposition* (ALD), *chemical vapor deposition* (CVD), *physical vapor deposition* (PVD) e anodização. Dentre estes, destaca-se a anodização, que é especialmente interessante, pois é um processo simples, sem etapas a vácuo e que permite produzir filmes da ordem de dezenas de nanômetros sobre diversos tipos de substratos, inclusive flexíveis (JÚNIOR, 2010; LEE; KIM; 2013; MAJEWSKI; SCHROEDER; GRELL, 2005; VOIGT; SOKOLOWSKI, 2004b). No processo de anodização as propriedades estruturais e morfológicas do Al_2O_3 estão diretamente ligadas aos parâmetros da solução eletrolítica, o que permite conduzir a síntese do Al_2O_3 de acordo com as aplicações desejadas. Variando-se as componentes da solução de anodização, é possível obter dois tipos de óxido: o poroso e o barreira.

O óxido poroso tem uma estrutura celular hexagonal com um poro central em cada célula. As dimensões das células e dos poros dependem além da composição do banho, da temperatura e da tensão, mas o resultado é sempre uma alta densidade de poros finos. Geralmente são utilizados como molde para fabricar nanofios e natubos de diversos materiais, assim como sensores de gás (HENRY et al., 2001). Na base do óxido poroso existe uma

camada compacta, muito mais fina e sem estrutura porosa, denominado de barreira. O óxido barreira tem uma estrutura mais densa e uniforme, e apresenta-se como se fosse uma continuação da camada de óxido formada naturalmente na estrutura metálica na presença de oxigênio atmosférico. Outra característica importante é que a estrutura barreira pode ser obtida sem a camada porosa (LAN; PENG, 2011)·(HOLZLE, 2005)·(BUSTAMANTE, 2012).

Há na literatura poucos estudos relativos ao crescimento de Al_2O_3 sobre ITO. Só se encontrou referência sobre preparação de óxido tipo barreira sobre ITO usando a técnica de *sputtering*. Com relação ao Al_2O_3 sobre ITO, crescido por anodização, encontra-se estudos visando apenas a preparação de óxido poroso para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Para estas aplicações o interesse é produzir poros (canais) que se comunique com o ITO e que sirvam de molde (*template*) para a deposição de polímeros ativos e neste caso as propriedades elétricas do óxido não são relevantes (FOONG; SELLINGER; HU, 2008; VOIGT; SOKOLOWSKI, 2004b).

Além da utilização do ITO, o Al_2O_3 pode ser crescido em diferentes substratos, entre estes, a vasta classe dos plásticos, como por exemplo o polietileno (PET), o policarbonato, o poli metil-metacrilato (PMMA) ou acrílico, entre outros. Na eletrônica orgânica, os substratos de plástico são combinados com camadas de filmes finos metálicos, dielétricos e semicondutores para formar *displays* flexíveis, células solares, e até sensores para detecção biomédica. Entre os elementos do circuito básico incluem os transistores, diodos, e também os elementos passivos como os condutores, resistores e capacitores. Neste contexto, o óxido de alumíniotipo barreira, crescido por anodização, desponta como um dos materiais que apresentam as características adequadas, principalmente para aplicação em capacitores e transistores (MARDARE et al., 2012).

A morfologia de um filme fino varia de acordo com as condições de deposição, pois quando uma camada de filme fino (de espessura manométrica) é depositada sobre um substrato, este segue a morfologia do substrato. O óxido crescido por anodização reproduz

em certo grau a rugosidade do filme de alumínio sobre o qual é produzido. Os átomos metálicos depositados por evaporação tendem a nuclear e formar agregados. Geralmente, quando os átomos chegam a uma superfície mais rugosa, tendem a ocupar regiões mais baixas devido à maior energia potencial no topo. Em adição, a rugosidade é diminuída quando os átomos metálicos se fixam em regiões mais uniformes. Este mecanismo de difusão descendente melhora o crescimento do filme camada por camada. Assim, condições experimentais como utilização dos substratos à baixas temperaturas e altas taxas de evaporação são mecanismos que podem variar a rugosidade dos filmes metálicos e consequentemente dos óxidos (LIN, 2012).

Neste trabalho são investigadas as propriedades dielétricas do óxido anódico tipo barreira crescido sobre diferentes substratos transparentes e caracteriza-se suas propriedades elétricas, ópticas (transmitância), morfológicas e estruturais, visando em última instância aplicações em fotodispositivos orgânicos.

2. OBJETIVOS

Nesta dissertação são abordados temas que têm como objetivos gerais a preparação e caracterização de óxido de alumínio anodizado, sobre substratos transparentes, visando aplicações como fotodispositivos orgânicos.

Os objetivos específicos foram:

- Produzir filmes de óxidos de alumínio crescido por anodização sobre substrato de vidro e ITO, investigando a melhor metodologia de preparo;
- Caracterizar os filmes em relação à morfologia, transparência e propriedades elétricas em função das condições de preparação e da espessura;

3. FUNDAMENTOS BÁSICOS

3.1 Dielétricos para aplicações em dispositivos eletrônicos

Os dielétricos são materiais nos quais suas propriedades de isolamento elétrico são diretamente atribuídas a grande diferença de energia entre suas bandas de valência e condução (Bartnikas, R. "Dielectrics and Insulators," 2000). O processo principal, característico para qualquer dielétrico é a polarização, que se produz quando sobre ele atua um campo elétrico. Trata-se do deslocamento limitado de cargas ou a orientação das moléculas dipolares sob efeito do campo elétrico. Os fenômenos devido a polarização de um dielétrico podem ser avaliados através do valor da constante dielétrica e pelos ângulos de perdas dielétricas. Ao fenômeno de polarização está associado a dissipação de energia a qual é avaliada pelo aparecimento de uma corrente de fuga através do dielétrico. Após a remoção do campo, o tempo necessário para a reorganização dos dipolos no material é chamado de tempo de relaxação (GOMES, 2008)·(EMPHASIS; CONCEPTS; PROCESSES, [s.d.]).

Mecanismos responsáveis pela polarização podem estar relacionados à orientação de dipolos permanentes, ou deslocamentos de distribuições de cargas e até mesmo por descontinuidades de fase no material. Sendo assim, as polarizações são classificadas como: eletrônica, atômica, dipolar, interfacial e por cargas espaciais. Os estudos da polarização podem ser feitos no domínio do tempo e da frequência.

Uma das importantes aplicações de materiais dielétricos é a utilização destes em dispositivos eletrônicos, como capacitores MIS (Metal- Isolante- Semicondutor) e transistores de efeito de campo (FET), que são fundamentais para a fabricação de circuitos. Para o funcionamento destes dispositivos, é necessária uma camada dielétrica, entre o eletrodo de *gate* e a camada semicondutora. Como dielétrico, utiliza-se frequentemente o dióxido de silício (SiO_2) (VOIGT; SOKOLOWSKI, 2004a)·(A. J. MOULSON, 2003).

A escolha de um dielétrico apropriado para o funcionamento de um OFET não é trivial. Por exemplo, as propriedades da superfície da camada dielétrica têm forte impacto

sobre o desempenho dos OFETs. No caso de semicondutores (poli) cristalinos, a rugosidade da camada dielétrica apresenta alterações desfavoráveis na morfologia da camada ativa. Por outro lado, os semicondutores amorfos sofrem do aumento do nível de desordem energética quando depositados sobre isolantes altamente polares (alta ε). Comumente, os problemas acima mencionados com as camadas dielétricas levam a altas tensões de ruptura, bem como, mobilidade reduzida. Além disso, a camada dielétrica pode também afetar a estabilidade e longevidade dos dispositivos (BAO; LOCKLIN, 2007).

O estudo dos dispositivos MIS é uma área de interesse da eletrônica orgânica, na qual ao menos o semicondutor é um material orgânico. Os dielétricos podem ser inorgânicos, como SiO_2 e Al_2O_3, ou orgânicos, como os polímeros (PMMA), (PS) e (PVA). Em um OFET, o dielétrico deve ser compatível com substratos de plástico (flexíveis) e, idealmente, evitar etapas à vácuo na sua preparação, dispendiosas na fabricação, porém deve ser insolúvel no solvente utilizado para a deposição de semicondutores orgânicos. Neste contexto o óxido de alumínio por anodização se destaca como material com bom potencial para uso em eletrônica orgânica.

3.2 Características gerais do óxido de alumínio

O óxido de alumínio (Al_2O_3), também conhecido como alumina, é um óxido anfótero, formado por ligações iônicas, sólido à temperatura ambiente e possui altos pontos de fusão e ebulição. De uma maneira geral, os metais possuem a característica de sofrer o processo de oxidação e os elétrons gerados por cada átomo metálico que é oxidado devem ser transferidos para outra espécie química – redução. As reações que envolvem transferência de elétrons são denominadas redox. A oxidação pode ocorrer em três circunstâncias: quando se adiciona oxigênio à substância; quando uma substância perde hidrogênio; ou quando a substância perde elétrons. Abaixo são descritas separadamente as semi-reações de oxidação

Eq.1, e redução Eq.2 para um metal hipotético M. O número de elétrons que cada metal pode ganhar ou perder é representado por n.

$$M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + ne \quad \text{(Eq.1)}$$

$$M^{n+}(aq) + ne \rightarrow M(s) \quad \text{(Eq.2)}$$

O potencial padrão de redução, E°, é a medida da tendência das espécies químicas de adquirir elétrons e, portanto, serem reduzidas com base no potencial padrão de redução do hidrogênio, que é igual a zero. Cada espécie possui um potencial de redução intrínseco, quanto mais positivo for esse valor maior será a sua tendência para adquirir elétrons e ser reduzida. O potencial padrão de redução do alumínio e do hidrogênio são descritos pelas semi – reações das Eq.3 e Eq.4 respectivamente mostradas a seguir:

$$Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al(s)\ E° = -1.66\text{V} \quad \text{(Eq.3)}$$

$$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})\ \text{E}° = 0{,}0\text{V} \quad \text{(Eq.4)}$$

Os metais inertes não sofrem reação de redox e assim a platina, ouro, e o paládio, por exemplo, atuam apenas como fontes ou depósito de elétrons transferidos a partir do sistema de óxido-redução presente na solução.

O Al_2O_3 pode se apresentar em diferentes formas cristalográficas, porém a forma mais estável, formada espontaneamente na natureza, corresponde à alumina tipo alfa: α-Al_2O_3. Nestes casos, cristais estão organizados em um sistema cristalino hexagonal, comumente denominado *coríndon*.

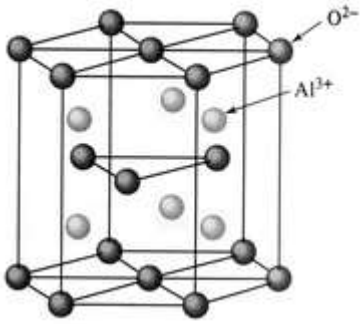


Figura 1: Estrutura cristalina do coríndon na célula cristalina hexagonal, indicando as posições dos átomos de oxigênio e alumínio.

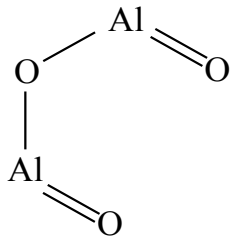


Figura 2: Estrutura iônica doAl_2O_3.

O alumínio possui alta afinidade química com o oxigênio e, por isso, mesmo em condições ambientais, um filme fino de 'óxido natural' é formado sobre sua superfície. Este é ultrafino, da ordem de 2 a 3 nm, e possui uma estrutura compacta que forma uma película protetora (passiva) na superfície do alumínio, impedindo sua corrosão generalizada (SU; ZHOU, 2008) Na presença de umidade, o filme de óxido natural é mais espesso e na sua superfície pode ser formada uma segunda camada, hidratada e por vezes mais porosa, de óxidos cristalinos e hidróxidos de alumínio. Este processo gera diferentes estruturas cristalográficas como a *boehmita*: γ-AlO(OH), de estrutura ortorrômbica e a *bayerita:* $Al(OH)_3$ de estrutura monoclínica. Conforme as condições de formação, esta camada de produtos da oxidação natural pode atingir espessuras de até várias dezenas de nanômetros. Estes produtos da oxidação são muito aderentes e compactos, formando uma barreira que protege o alumínio do avanço da oxidação, conferindo-lhe uma boa resistência à corrosão atmosférica. Este processo é denominado passivação e é estável na faixa de pH variando entre 4 e 8,5. Fora desta faixa, o óxido dissolve-se e ocorre a corrosão generalizada do alumínio (CIVIL, 2004).

As reações químicas a seguir referem-se à formação de óxido natural do alumínio em condições ambientais. A Eq.5 descreve a reação de oxidação do alumínio em contato com o oxigênio do ar, e a Eq.6 refere-se à oxidação do alumínio na presença de umidade.

$$2\,Al\,(s) + \frac{3}{2}O_2\,(g) \rightarrow\ Al_2\,O_3(s) \quad \text{(Eq.5)}$$

$$2Al(s) + 3H_2\,O\,(aq)\ \rightarrow 2\,Al(OH)_3(s) \quad \text{(Eq.6)}$$

Outra observação importante sobre a camada de Al_2O_3 natural, é que ela pode ser convertida de amorfa para cristalina quando expostas a altas temperaturas. Quando aquecido na presença de ar, em temperaturas acima de 550°C, o filme de óxido natural se cristaliza e torna ligeiramente mais espesso (OXIDES, [s.d.]).

3.3 Técnicas de obtenção de óxidos

Óxidos como Al_2O_3 (óxido de alumínio), Gd_2O_3 (óxido de gadolínio), HfO_2 (óxido de háfnio) e Ta_2O_5 (óxido de tântalo), podem ser produzidos por anodização, e outras técnicas de deposição como: evaporação térmica ou por *Sputtering* (pulverização catódica), com a desvantagem de que os processos térmicos e *Sputtering* são muito caros e precisam ser realizada em vácuo ou em atmosfera de gás inerte, respectivamente (BAO; LOCKLIN, 2007).

Entre as técnicas, citam-se as baseadas em métodos físicos e químicos. Nos métodos físicos, os filmes são formados por átomos que são diretamente transportados de uma fonte para o substrato através de uma fase gasosa. Um exemplo desta técnica é o *Sputtering*, que é um método PVD de filmes finos por pulverização catódica, no qual ejeta-se o material a partir de um "alvo", que é a fonte, e em seguida, deposita-se em um "substrato". Nos métodos químicos, os filmes são formados por reações químicas sobre a superfície do substrato. As técnicas mais importantes desta categoria são: CVD e ALD (LEE; KIM; KIM, 2013).

O processo de CVD permite a formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o filme sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor. O processo de CVD é atomístico por natureza, onde as espécies depositadas são átomos ou moléculas ou a combinação desses. O processo de CVD se distingue do processo de PVD em vários aspectos, a começar pela essência dos mesmos. Enquanto no CVD ocorre uma reação química no decorrer da deposição, no processo de PVD observa-se o mecanismo de adsorção dos átomos e moléculas. No PVD, assim como na CVD, as espécies precursoras da reação encontram-se na fase de vapor. Apesar de similares os processos de CVD e PVD não competem entre si. Ao contrário

disso, nas plataformas mais modernas de produção de filmes ultrafinos, os processos são empregados de forma integrada potencializando as vantagens que cada técnica tem intrinsecamente e conseqüentemente minimizando os fatores desfavoráveis.

Os equipamentos utilizados para CVD não requerem alto vácuo e são bastante versáteis, possibilitando a mudança de composição durante a deposição e a co-deposição de elementos ou compostos. No entanto tem algumas desvantagens, e a maior delas são as altas temperaturas necessárias para promover o processo de maneira eficiente, que em muitos casos destroem a superfície de deposição, pois os substratos são termicamente instáveis, e o uso de precursores com alta pressão de vapor, que são freqüentemente perigosos e algumas vezes altamente tóxicos. Para minimizar o impacto dos processos em alta temperatura foram desenvolvidas novas tecnologias de vaporização de precursores e novos tipos de precursores baseados na integração entre CVD e PVD resultando, por exemplo, no desenvolvimento dos processos de Plasma-CVD e de Oganometálico-CVD. A técnica ALD permite a deposição individual de monocamadas de vários materiais eletroativos, permitindo a deposição de filmes muito finos (poucas camadas atômicas) onde a espessura é determinada pelo número de ciclos utilizados. É uma técnica de deposição de fase de vapor, mas tem diferenças importantes em relação à CVD: i) as moléculas dos precursores reagem apenas com o substrato (e não com elas mesmas); ii) o crescimento é feito camada por camada. (MAJEWSKI; SCHROEDER; GRELL, 2005)

Os processos citados acima permitem o crescimento de filmes de Al_2O_3 sobre diferentes substratos. O crescimento de um filme deAl_2O_3 diretamente sobre o alumínio pode ser obtido pelo tratamento térmico em diferentes ambientes, na presença de oxigênio e pelos processos de anodização (JÚNIOR, 2010). Alternativamente, entre as muitas técnicas disponíveis para a obtenção de camadas de óxidos metálicos de alta qualidade, os óxidos anodizados são os mais promissores para a fabricação de dielétricos de baixo custo na eletrônica orgânica (BAO; LOCKLIN, 2007).

3.4 Processo de anodização

A anodização é o processo eletroquímico em que promove o crescimento artificial e controlado da camada de óxido de vários metais como citado anteriormente: alumínio, tântalo, háfnio além de outros metais, como por exemplo: nióbio, titânio, tungstênio, zircônio, magnésio, vanádio, itrio, zinco, etc. O processo eletrolítico da oxidação anódica é promovido pela corrente elétrica quando o metal é imerso numa solução apropriada. O metal é ligado ao pólo positivo de uma fonte de tensão, transformando-o no anododa célula eletrolítica e um contra-eletrodo de um metal inerte como ouro ou platina é ligado ao pólo negativo e funciona como cátodo. A anodização pode ser conduzida sob duas condições distintas: sob tensão constante ou corrente constante. Na Figura 3 apresenta-se o diagrama de um sistema de anodização usando corrente constante.

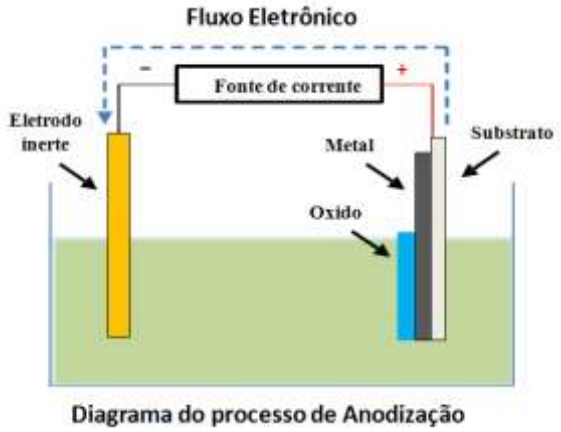


Figura 3: Diagrama esquemático do processo de anodização**.** Adaptado de (MAJEWSKI; GRELL, 2003a).

As reações químicas que ocorrem no processo de anodização podem ser entendidas estudando-se duas interfaces separadamente: i) a interface presente entre o eletrólito e o óxido natural; e ii) a interface presente entre o oxido natural e o metal (SU; ZHOU, 2008). Na Figura 4 mostra-se o diagrama das interfaces do óxido natural com o

eletrólito e com o alumínio, indicando o sentido do campo elétrico e a migração das espécies iônicas.

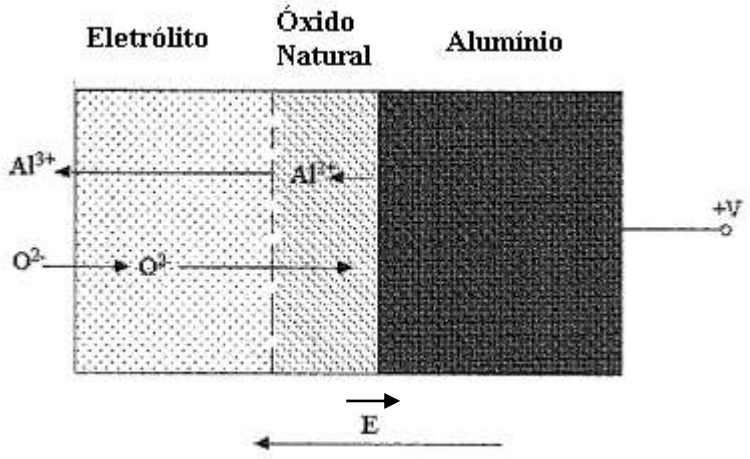


Figura 4: Diagrama esquemático mostrando as interfaces presentes durante o crescimento dos óxidos. Adaptado de (OXIDES, [s.d.]).

Quando o campo elétrico é estabelecido sobre óxido natural devido a aplicação de uma diferença de potencial entre o alumínio e o eletrólito, o alumínio, na interface com o óxido natural, oxida formando cátions de Al^{3+}, conforme a reação Eq.7:

$$Al\ (s) \rightarrow\ Al^{3+}\ (aq) +\ 3e \text{ (Eq.7)}$$

O campo elétrico apresenta valores extremamente elevados e faz com que ânions de oxigênio oriundos do eletrólito se movam para dentro da camada de óxido até chegar à superfície metálica, onde reage com o cátion de Al^{3+}e forma o óxido. As reações das Eq. de 8 a 10 descrevem o que ocorre nos eletrodos da célula eletroquímica.

$$2\ Al^{3+}\ (aq) + 3O^{2-}(aq) \rightarrow Al_2\ O_3(s) +\ 6e\ \ Reação\ no\ ânodo \text{..(Eq.8)}$$

$$6H^{+}\ (aq) +\ 6e\ \rightarrow 3H_2\ \ (g)\ \ Reação\ no\ cátodo \text{ ..(Eq.9)}$$

$$2\ Al^{3+}\ (aq) + 3\ H_2\ O\ (aq) \rightarrow\ Al_2\ O_3(s) + 3H_2\ (g)\ \ Reação\ global\ da\ anodização \text{ .(Eq.10)}$$

Há um problema em relação a reação no ânodo, referida acima, ou seja, a forma dos ânions contendo oxigênio é incerta, o que poderia ser de O^{2-}ou OH^{-}. Estudos na anodização do titânio, mostram que a parede de nanotubos de óxido de titânio anódico (ATO) contém duas camadas, sendo a camada exterior de hidróxido de titânio, o que implica que alguns ânions deve ser OH^{-}. No caso do óxido de alumínio anódico (OAA), os hidróxidos de

alumínio formados como fase intermediária, irão decompor-se muito rapidamente e o resultado é o óxido de alumínio sem camada de hidróxido apreciável. No sentido contrário, alguns destes cations Al^{3+} migram através da camada de óxido natural e ao atingir a interface ou são dissolvidos no eletrólito (no caso do óxido de alumínio poroso) ou forma óxido nesta interface. Alguns dos cátions Al^{3+} ficam na interface do óxido natural com o metal, formando óxido com os ânions de oxigênio que migraram a partir da interface com o eletrólito/óxido (CHEN, 2011).

Porém, somente quando o campo elétrico se aproxima do limiar de ruptura dielétrica do óxido natural é que os íons de oxigênio e alumínio efetivamente se deslocam através do óxido. Esta corrente dentro do óxido é iônica e os íons reagem nas interfaces como descrito acima. A compreensão do processo de condução de íons através da camada de óxido promovido por campos elétricos intensos é de fundamental importância para se entender a anodização. O óxido se forma em ambas as interfaces e a taxa de formação é proporcional a densidade de corrente (A/cm²). O campo elétrico no óxido não se altera com a mudança na espessura da camada de óxido, e tem apenas pequena dependência da densidade de corrente e da temperatura. Sob condições de elevado campo, a densidade de corrente iônica e o campo elétrico estão relacionados através de uma lei exponencial descrita na Eq.11:

$$i_+ = A_+ \exp(B_+ E) \quad \text{(Eq.11)}$$

Onde A_+ e B_+ são constantes dependentes da temperatura envolvendo parâmetros de transporte iônicos (GOULDING, 1968).

Quando se estabelece a corrente constante sobre o óxido, a tensão deve aumentar proporcionalmente ao aumento da espessura para manter a corrente. Isto porque a resistência é proporcional a espessura e, neste caso, à temperatura ambiente, a razão entre a espessura e a voltagem é próxima de 1,2 nm/V. A espessura da camada é uniforme porque em toda a superfície a queda de tensão é a mesma.

O valor aproximado da espessura da camada de óxido pode ser calculado utilizando-se a lei de Faraday. Esta lei relaciona as cargas elétricas quando os átomos do metal reagem para formar óxido com a quantidade de moléculas formadas. A lei Faraday propõe que certa quantidade de elétrons flui através da interface eletrólito/metal, tendo quantidade equivalente em gramas que será oxidada ou reduzida na superfície do metal. Desta forma, pode-se estimar a espessura do filme de óxido de alumínio anódico através da Eq.12:

$$d_f = \frac{M}{n\rho FA} Q \quad \text{(Eq.12)}$$

Onde d_f é a espessura do filme dada pela lei de Faraday, Q é a carga obtida da integral da curva experimental de corrente elétrica em função do tempo *(ixt)*, M (102 g/mol) é massa molar do Al_2O_3, n é o número de elétrons envolvidos na reação redox (aqui n é igual a 6), ρ é a densidade do Al_2O_3 (3,94 g/cm^3), F é a constante de Faraday (96500 C) e A é a área de anodização do filme. Observa-se que a lei de Faraday prevê a relação linear entre a espessura e a carga. Em eletrólitos neutros ou fracamente alcalinos pode-se ter quase 100% de eficiência farádica. Visto que a corrente iônica é maior que a corrente eletrônica, tem se que cerca de 30 a 40% do OAA é formado na interface óxido/eletrólito devido a migração de Al^{+3}para fora do alumínio e cerca de 60 a 70% é formado na interface Al/oxido devido a migração de íons O^{-2} e OH^- através do volume de OAA que reagem com o Al^{3+} (GOMES, 2013).

3.5 Fatores que influenciam na obtenção dos óxidos

3.5.1 Eletrólito

Conforme já foi explicado na introdução desta dissertação, o processo de anodização possibilita a produção de dois tipos de óxido de alumínio: **o tipo poroso e o tipo barreira**. A formação de óxido poroso ou barreira depende principalmente do eletrólito.

Os eletrólitos são compostos por um solvente que pode ser de natureza orgânica e um soluto que confere a condutividade iônica ao meio, podendo este ser de natureza ácida ou básica(ROSS, 2014). Para a obtenção do óxido tipo barreira, o alumínio é oxidado em soluções quase neutras ou de ácidos orgânicos, que possuem fraca capacidade para dissolver o óxido de alumínio (MAJEWSKI; GRELL, 2003a). As principais características do óxido barreira é que suas camadas são mais finas em relação aos porosos, são densos e compactos. A espessura é relativamente uniforme em todo o material além do fato de ser altamente resistente à passagem de corrente elétrica.

Para obtenção do óxido tipo poroso é necessário utilizar um ácido inorgânico na composição do eletrólito aparecendo na sua superfície pontos de ataque, que são consequência da dissolução do óxido pelo eletrólito (banho ácido), formando assim os poros. A formação de poros (ponto de ataque) pode ser entendida como uma fonte de corrente local devido a liberação de íons do óxido para a solução (GRONER et al., 2002).

O óxido tipo poroso tem importante aplicação na indústria do alumínio para fins decorativos e também tem sido muito explorado dentro do espectro da nanotecnologia. Uma camada de óxido poroso sobre o alumínio pode ser obtida utilizando soluções eletrolíticas contendo ácido sulfúrico, crômico ou oxálico. Para a coloração do óxido de alumínio trata-se, o mesmo, em imersão numa solução ácida contendo sais dissolvidos, onde partículas metálicas são precipitadas nos poros. Quanto maior o tempo de tratamento, maior será a deposição de metal nos poros e, consequentemente, a intensidade da cor será mais escura (“1.

Aluminum anodization," 1990; ANODIZAÇÃO, 2002). A Figura 5 a seguir mostra a morfologia de um poro formado por anodização em eletrólitos ácidos.

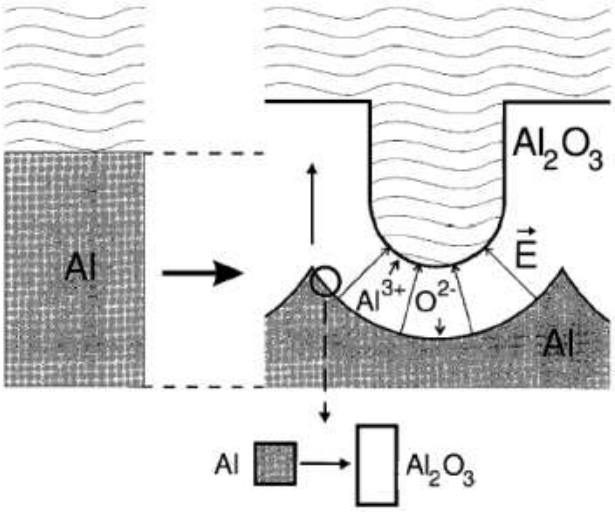


Figura 5: Estrutura mostrando a formação do poro no Al_2O_3

Inicialmente, uma fina barreira de óxido se forma na base de cada poro. O caminho mais curto entre o metal e o eletrólito é através desta região onde o campo é uniforme e tem valor máximo. Os ânions de oxigênio do eletrólito penetram na camada de óxido natural e lá se combinam com o alumínio, engrossando a camada de óxido. Os cátions de alumínio são movidos pelo campo elétrico até o eletrólito no poro, onde passam à solução, portanto, a formação de óxido é limitada à interface metal/óxido natural na base do poro. A medida que o alumínio é oxidado, a interface metal/óxido natural se desloca para o interior do metal. A parede da célula e o poro aumentam em altura, isto é, o filme engrossa, enquanto a célula e o diâmetro do poro permanecem fixos. Uma vez que a barreira de óxido permanece com espessura constante no fundo do poro, a tensão da célula e a corrente permanecem constantes enquanto o filme ganha espessura. Na Figura 6, tem-se uma relação entre as espessuras das camadas de óxido e metal. As setas indicam o fluxo de íons dependendo da interface que o oxido é formado, e como consequência, a razão entre as espessuras modifica-se. Em (a) ânions O^{2-} atravessam à camada barreira de óxido natural e chegam à superfície metálica. Neste caso observa-se que a camada de óxido formada se torna bem mais espessa que a camada de alumínio remanescente, pois a migração dos ânions é no sentido de difusão

pelo interior do metal. Em (b) os cátions Al^{3+} atravessam a barreira de óxido natural e encontram-se com os ânions O^{2-} na solução. Neste sentido, o óxido cresce para fora da superfície metálica, e a razão entre a espessura da camada metálica antes e depois da oxidação praticamente não é alterada. Em (c) o processo de difusão é mostrado nos dois sentidos, e resume o que de fato ocorre na oxidação. Como resultado deste processo, tem-se o aumento da espessura de óxido, e diminuição da espessura de alumínio remanescente, o que torna o filme mais resistivo, menos rugoso, e mais transparente.

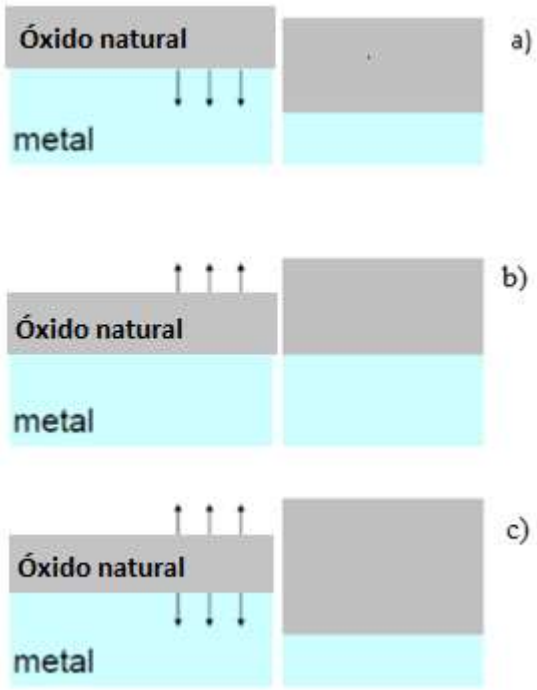


Figura 6: Diferentes espessuras do óxido dependendo de cada interface. Em (a) o oxido cresce na superfície metálica. Em (b) o crescimento da película é entre a interface oxido natural/ eletrólito. Em (c) óxido é formado nas duas interfaces, a difusão é simultânea.

O processo envolvendo a formação de óxido poroso a partir do óxido barreira pode ser resumido através das quatro etapas mostradas na Figura 7. Em eletrólitos de ácidos fortes, ou mesmo em ácidos orgânicos, a formação de poros é favorecida se a anodização ocorrer muito lentamente. Da esquerda para a direita. Em (a) tem-se somente o óxido barreira desejado, porém, a camada porosa forma-se em eletrólitos nos quais o óxido formado apresenta solubilidade. Ela se forma através da dissolução da camada barreira pelo eletrólito

provocando milhares de pontos de ataque na superfície da mesma. A formação dos pontos de ataque se inicia em (b), estes defeitos são produzidos no centro das células hexagonais iniciando o começo dos poros (c). Cada poro pode ser considerado uma fonte de corrente. O fechamento dos poros pode ser obtido por um processo denominado selagem e é representado em (d).

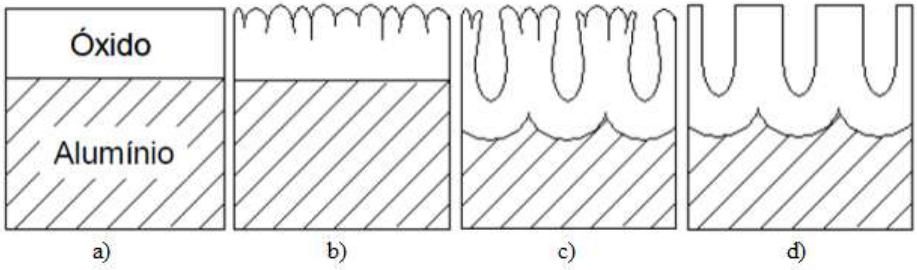


Figura 7: Etapas de formação do óxido poroso a partir do óxido barreira de (a) à (d).

Outras condições experimentais como, por exemplo, temperatura, tensão, corrente, agitação do eletrólito e o tempo de anodização também são importantes para se determinar o tipo de óxido, bem como suas características.

A dissociação de água, não só fornece ânions para a camada de óxido, mas também desempenha papel importante na porosidade dos filmes, e a reação global na interface eletrólito/óxido pode ser escrita de acordo com a Eq.13:

$$Al_2O_3\,(s) + n\,H_2\,O\,(l) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + (3+n-x)O^{2-} + xOH^- + (2n-x)H^+ \text{ (Eq.13)}$$

Onde *n* é introduzido para indicar a relação entre a taxa de dissociação da água para a taxa de dissolução de Al_2O_3 e x indica a proporção de O^{2-}e OH^-. Além dos principais elementos presentes nas reações acima, alguns ânions do eletrólito também podem ser incorporados na camada de óxido de alumínio. Por exemplo, uma película de óxido crescido num eletrólito de ácido fosfórico provavelmente contem ânions fosfato PO_4^{3-} . Como estes grandes ânions migram muito mais lentamente do que ânions O^{2-}/OH^- são incapazes de aproximar-se para a interface óxido/metal.

Na Figura 8 é representado o mecanismo de migração das espécies iônicas que ocorrem durante a anodização entre as interfaces do eletrolito, do óxido natural e do alumínio. Os processos são: (1) formação de óxidos nas duas interfaces. Na interface entre o eletrólito e o óxido cátions Al^{3+} que percorreram a bareira do óxido natural combinam-se com ânions O^{2-} provenientes do eletrólito. Na outra interface, o óxido é formado por anions O^{2-} que atravessaram a barreira e combinaram-se com os cátions Al^{3+}; (2) fluxo dos íons O^{2-} antes de chegar à inteface do alumínio; (3) fluxo contrário dos íons Al^{3+} antes de chegar à interface do eletrólito; (4) migração de elétrons ejetados no óxido oriundos da oxidação do alumínio; (5) anions O^{2-}são gerados pela decomposição da água; (6) ânions de outros ácidos que podem estar presentes no eletrólito são incorporados à estrutura do óxido, como por exemplo ânions PO_4^{3-}provenientes do ácido fosfórico H_3PO_4, mencionados acima; (7) Por fim, se o oxido for deixado muito tempo em solução para o selamento dos poros, pode haver a dissolução do óxido pelo eletrólito no caso do óxido poroso.

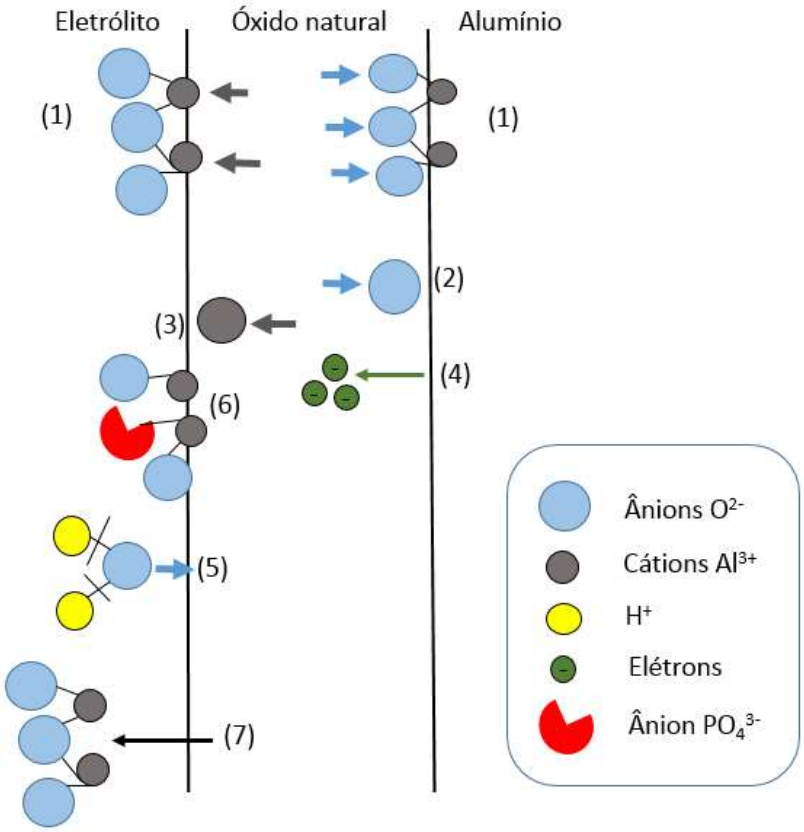


Figura 8: Processos elementares que ocorrem nas interfaces durante o processo de anodização. Adaptado de (OXIDES, [s.d.]).

A água no eletrólito é a principal fonte de oxigénio para a formação dos filmes de óxido. Para eletrólitos neutros onde o óxido é insolúvel, forma-se a camada do tipo barreira com perto de 100% de eficiência, isto é,quase todos os cátions Al^{3+} migram a partir da interface óxido/metal que contribuem para a formação de Al_2O_3 na interface eletrólito/óxido(SU; ZHOU, 2008).

3.5.2 Aderência

Quando se deseja depositar filmes metálicos sobre diferentes substratos a aderência do mesmo é um fator muito importante, pois o metal pode desprender do substrato e produzir falhas. Portanto, a aderência depende principalmente do tipo de substrato e também dos procedimentos de limpeza e da rugosidade.

Rugosidades moderadas podem aumentar a aderência devido a maior área de contato com o filme, porém, se a rugosidade for excessiva, defeitos de cobertura são gerados prejudicando a adesão.

A aderência de filmes de metais como prata, alumínio e ouro sobre vidro pode ser melhorada pela deposição de uma fina camada de cromo sobre o substrato. O cromo tem grande aplicação como revestimentos metálicos, pois tem a propriedade eletroquimica de oxidar mais dificilmente que outros metais, atuando como uma película protetora.A adesão de cromo no vidro é consideravelmente melhor do que a de prata ou de alumínio nesse sustrato (HEAVENS, 1950).Como a anodização é um processo de formação de óxidos a partir do metal depositado previamente, se a aderência do metal não for boa, conseqüentemente, a aderência do óxido também não será satisfatória.

3.6 Deposição do alumínio por evaporação

A deposição de filmes finos pode ser realizada pelo aquecimento do material a ser depositado em um ambiente de alto vácuo. O material aquecido evapora e deposita-se nos substratos e nas paredes da câmara de vácuo. As temperaturas necessárias para se atingir a pressão de vapor variam de 1200 °C para o Al até 3230 °C para o W. O processo de evaporação permite altas taxas de deposição (como 0.5 μm/min para o Al) sem causar danos à superfície do substrato com contaminação mínima do filme. Podem-se evaporar ligas diretamente ou formá-las durante a deposição pela evaporação simultânea de dois ou mais materiais. Filmes de multicamadas podem ser obtidos pela evaporação sequencial dos materiais que compõe o filme. A pressão residual na câmara de um sistema convencional de evaporação, antes a deposição, é da ordem de $5x10^{-7}$ torr.

Existem basicamente três tipos de sistemas de evaporação, que diferem pelo seu método de aquecimento: aquecimento resistivo, aquecimento por feixe de elétrons e aquecimento indutivo. Na evaporação por aquecimento resistivo coloca-se o metal em um cadinho metálico ou suspenso por um filamento de tungstênio. Por efeito Joule (passagem de corrente) processa-se então o aquecimento do suporte fundindo o metal. Embora muito simples, a evaporação por aquecimento resistivo apresenta várias restrições: a) metais refratários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão; b) evaporação do material do filamento pode contaminar o filme; c) não se consegue controlar com precisão a espessura do filme; d) não se consegue controlar a composição de ligas. O método utilizado para a evaporação dos metais cromo e alumínio neste trabalho são feitos por **aquecimento resistivo** com um sistema de controle de espessura através de um cristal piezoelétrico.

3.7 Caracterização morfológica – Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) tem sido amplamente utilizada no estudo de filmes poliméricos. No AFM uma haste flexível (*cantilever*), em que é colocada uma ponta de dimensão micrométrica, faz a varredura da amostra de forma a se obter a curva topográfica através das forças de interação entre a ponta e a superfície. Geralmente é utilizado um sistema de posicionamento com cerâmica piezoelétrica capaz de realizar movimentos nas três direções (*xyz*), com precisão de angstroms.

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

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

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(y_i)^2} \quad \text{(Eq.14)}$$

Outras definições também são usadas para descrever a rugosidade, porém, para filmes utilizados na eletrônica orgânica, é mais comum encontrar na literatura apenas o valor *RMS* para indicar a uniformidade de um filme. Assim, neste trabalho, esse parâmetro será adotado para a caracterização dos filmes.

3.8 Resistividade elétrica

A resistividade é uma propriedade intrínseca da matéria e é definida pelo módulo do vetor campo elétrico (*E)* dividido pela densidade de corrente (*J*):

$$\rho = \frac{E}{J} \quad \text{(Eq.15)}$$

A medida da resistividade elétrica é independente da geometria. Materiais que apresentam uma resistividade independente do campo, em uma dada temperatura, são denominados ôhmicos e a corrente (i) será linearmente proporcional a diferença de potencial (V) aplicada.

$$R = \frac{V}{i} \quad \text{(Eq.16)}$$

Onde, por exemplo, para um corpo cilíndrico tem se:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{(Eq.17)}$$

Sendo L é o comprimento do material e A a área da secção transversal do mesmo. A unidade de medida da resistência elétrica é o ohm (Ω).

3.9 Resistência de Superfície

Em filmes finos, uma das técnicas utilizadas no estudo das propriedades elétricas dos materiais consiste no emprego da medida da resistência de superfície. Esta é definida como a razão, entre a voltagem *DC* (*V*) por unidade de comprimento (*L*), e a corrente (*i*) por unidade de largura (*D*). Na Figura 9 ilustra-se uma superfície entre dois eletrodos, destacando o comprimento e largura. Relacionando estas grandezas matematicamente temos:

$$R_s = \frac{V}{L}.\frac{D}{i} \rightarrow R_s = \frac{V}{i}.\frac{D}{L} \text{(Eq.18)}$$

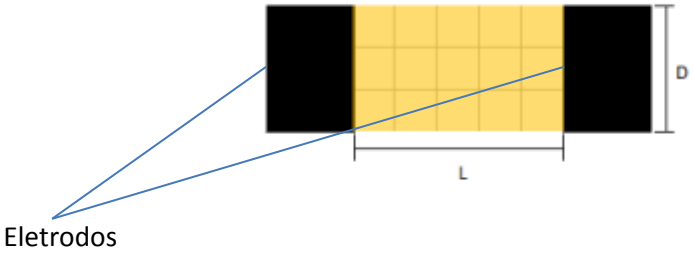


Figura 9: Representação de uma superfície entre dois eletrodos.

Devido a razão *V/i* ser a resistência elétrica (*R*) do material e *D/L* ser o inverso do número de quadrados de lado *D* na superfície (n_{sq}), como mostra a Figura 9, podemos escrever a Eq.18 do seguinte modo:

$$R_s = R.\frac{D}{L} \rightarrow R_s = R.\frac{1}{n_{sq}} \text{(Eq.19)}$$

De acordo com a Eq.19 temos que a resistência de superfície tem unidade de Ω/sq. Ao substituir o valor de R pela Eq.17 e multiplicar a Eq.19 pela espessura do filme depositado (*t*) obtemos o valor da condutividade do material.

$$\rho = R_s.t \text{(Eq.20)}$$

3.10 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica de medidas elétricas que podem fornecer informações detalhadas sobre o sistema, como por exemplo, propriedades dielétricas e até informações sobre a microestrutura do material. O conceito de impedância elétrica foi introduzido por Heaviside em 1880 e logo foi desenvolvida em termos de diagramas vetoriais e representações complexas por Kennelly e Steinmetz. (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005)

Na EI aplica-se geralmente uma perturbação no sistema que consiste na tensão alternada e mede-se a corrente através da amostra (AC). A partir desta corrente avalia-se a resposta dielétrica a tensões aplicadas em função da freqüência. Desta forma, as medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma ampla faixa de frequência resultando na construção de um espectro de impedância. A partir da medida de impedância pode se calcular a capacitância e a perda dielétrica da amostra, representado-a pela combinação de um resistor em paralelo com um capacitor, como mostra a Figura 10.

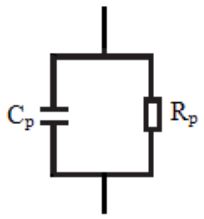


Figura 10: Circuito equivalente paralelo.

Sobre o conceito de impedância, quando se passa de um circuito DC para um circuito AC, a noção de resistência como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida, pois, além dos resistores, os capacitores também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada. As resistências que esses elementos opõem à corrente alternada são denominadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que numa resistência a energia é dissipada

unicamente na forma de calor enquanto que numa reatância a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância e a voltagem e corrente elétrica alternadas são escritas como grandezas complexas, da seguinte forma:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \text{ (Eq.21)}$$

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)} \text{ (Eq.22)}$$

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

$$Z^*(t) = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \text{ (Eq.23)}$$

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

$$\varphi = tan^{-1}\left(\frac{Z''(t)}{Z'(t)}\right) \text{(Eq.24)}$$

A capacitância complexa é definida como:

$$C* = C' - jC'' \text{ (Eq.25)}$$

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

$$C' = \frac{1}{\omega}\left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}\right) \text{ (Eq.26)}$$

e

$$C'' = \frac{1}{\omega}\left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}\right) \text{ (Eq.27)}$$

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

$$tan\,\delta = \frac{C''}{C'} \text{ (Eq.28)}$$

Sendo δ o ângulo complementar ao ângulo θ.

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

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

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \text{ (Eq.29)}$$

Onde *A* é a área, ε_0 é permissividade elétrica do vácuo, $\mathcal{E}$ é a constante dielétrica do material e *d* a espessura do filme (TECNOLOGIA; FREITAS, 2012).

4. DETALHES EXPERIMENTAIS

4.1 Substratos e Limpeza

Os óxidos foram produzidos sobre lâminas de vidro para microscopia da marca *Knittel– Gläser*, e com as dimensões laterais de 76 x 26mm. E também sobre lâminas de vidro recobertas com ITO da marca *Delta-Technologies*. A limpeza das lâminas de vidro e ITO são feitas de acordo com o procedimento descrito abaixo:

1. Inicialmente lava-se lâminas com água deionizada e com detergente neutro, esfregando-se sua superfície em uma única direção e enxaguando em água deionizada (aproximadamente 5 minutos);

2. As lâminas são imersas em um béquer com solução de 90% de água Milli-Q e 10% de detergente neutro e submetidas ao banho ultrassônico (Ultracleaner 1400 A), durante 10 minutos. Retira-se as lâminas do béquer, enxaguando-as cuidadosamente em água Milli-Q e a seguir são secas com ar comprimido;

3. As lâminas secas são submetidas a novo banho de ultrassom em água Milli-Q por 10 minutos. Ao concluir o banho de ultrassom as lâminas são enxaguadas e secas sob jato de ar sintético. Repete-se este processo por três vezes;

4. As lâminas são mergulhadas em acetona, submetidas a outro banho de ultrassom e novamente secas sob fluxo de ar sintético;

5. Finalmente, as lâminas são mergulhadas em álcool absoluto e aí mantidas até serem utilizadas.

Antes de serem retiradas do recipiente com álcool para a evaporação do filme de alumínio, as lâminas são postas novamente no banho de ultrassom por alguns minutos e secas com ar comprimido.

4.2 Evaporação

Para a deposição das camadas metálicas sobre os substratos limpos conforme descrito no item 4.1 utilizou-se uma evaporadora marca *Edwards*, modelo Auto 306 FTM6, mostrada na Figura 11. As evaporações de cromo e posteriormente do alumínio foram realizadas a uma pressão de aproximadamente $1x10^{-6}$ Torr.



Figura 11: Fotografia da evaporadora da Edwards.

O cromo em pó é evaporado utilizando-se um cadinho de molibdênio. O alumínio evaporado consiste de uma liga metálica utilizada em fios da rede elétrica. O fio é cortado em pequenos pedaços e colocado em um filamento de tungstênio. A temperatura de fusão (T.F) do molibdênio é 2623°C e a do tungstênio é 3422°C isto permite evaporar o cromo, pois sua T.F é 1907°C e também evaporar o alumínio que possui T.F aproximadamente de 660°C.

As lâminas são colocadas na câmara da evaporadora em um suporte acima do filamento. Antes da evaporação, a uma pressão de $\sim10^{-2}$ Torr gera-se plasma na câmara com a finalidade de melhorar a aderência do alumínio na superfície. O procedimento de plasma é realizado nos substratos antes da evaporação para modificar a superfície. Após aplicação de 1 minuto de plasma sobre os substratos, o cadinho de molibdênio com o cromo é aquecido aplicando uma diferença de potencial (ddp) para promover sua evaporação. A evaporação de uma fina camada de cromo é feita somente no substrato de ITO e é realizada após aplicar o plasma. Por fim, abre-se a evaporadora e o alumínio é evaporado sobre a camada de cromo[39].

Após a evaporação do cromo, coloca-se o filamento com o alumínio. A quantidade de alumínio evaporada é controlada através da pesagem da massa colocada no filamento e também do cristal de quartzo presente na evaporadora. O processo é concluído quando todo alumínio do filamento é evaporado. Na Figura 12 são apresentadas figuras mostrando o design do alumínio evaporado em dois tipos de áreas.

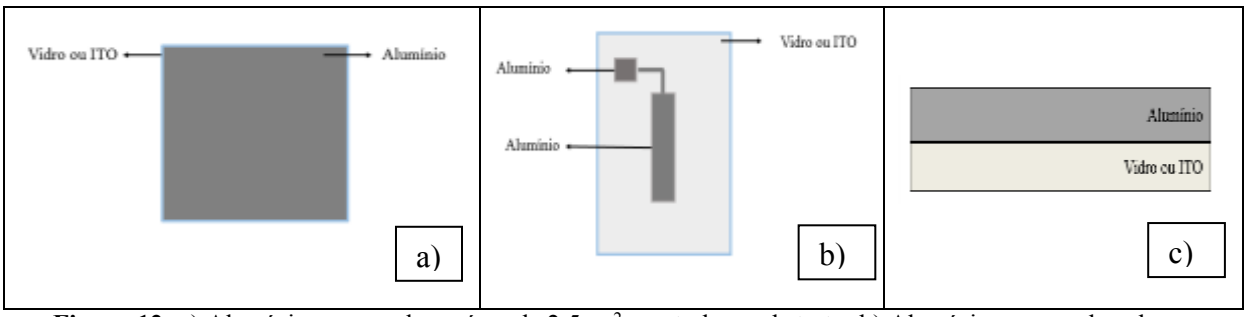


Figura 12: a) Alumínio evaporado na área de 2,5cm^2, em todo o substrato; b) Alumínio evaporado sobre o substrato na área retangular de 0,36cm^2; c) Corte transversal do alumínio evaporado sobre o substrato nas duas áreas.

4.3 Anodização e caracterização elétrica

Os reagentes utilizados para o preparo da solução eletrolítica, tais como os solventes e os ácidos são de alta pureza P.A. São eles: ácido tartárico (Synth); etilenoglicol (Synth); hidróxido de amônio (Merck); acetona (Synth) e etanol (álcool absoluto) (Synth).

A proporção dos reagentes utilizados é de 0,3g de ácido tartárico diluído em 10 mL de água Milli-Q e 50 mL de etileno glicol. A preparação da solução eletrolítica é feita através do seguinte procedimento: mistura-se o ácido tartárico com a água em um béquer sob agitação até o ácido tartárico ser diluído completamente. Após a dissolução, o etileno glicol é adicionado à solução que continua a ser agitada para homogeneizar. Hidróxido de amônio é adicionado à solução, sob agitação, para aumentar o pH até o valor pH = 6 (MAJEWSKI; GRELL, 2003a).

No processo de anodização utiliza-se como eletrodo inerte (cátodo) uma lâmina de ouro dentro do porta amostra e uma fonte de corrente Keithley 2420. A lâmina de vidro ou

vidro recoberto com ITO, com o filme de alumínio evaporado sobre elas, foram colocadas no respectivo porta amostra e a solução eletrolítica foi adicionada. Na Figura 13 mostra-se fotos da montagem do sistema para o processo de anodização.

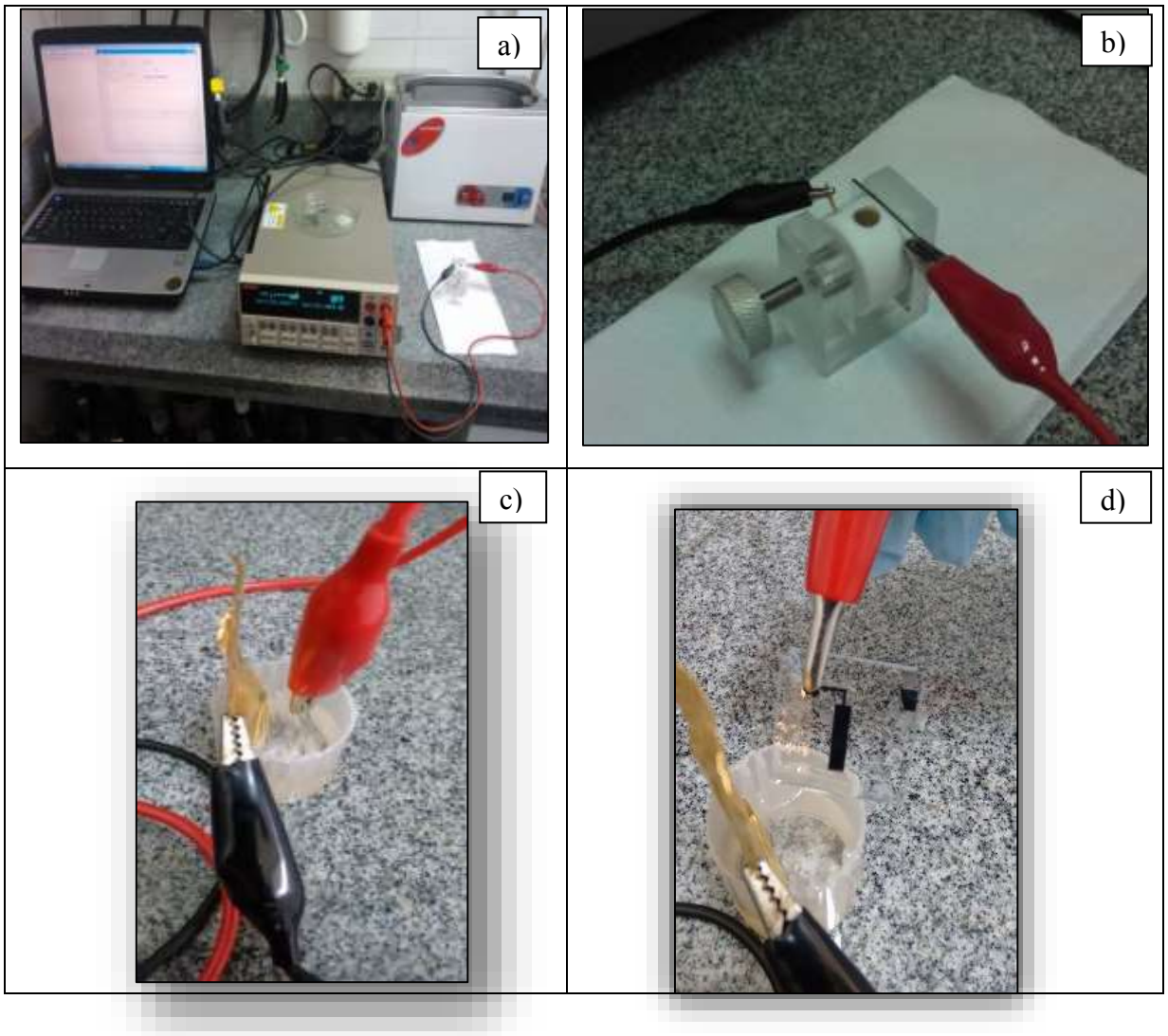


Figura 13: a) Sistema de anodização, Notebook, Keithley 2420 e porta-amostra conectados entre si; b) Detalhe do porta-amostra para óxido de área circular; c) Detalhe do porta-amostra para óxido de área retangular; d) Óxido retangular retirado da solução após o final do processo.

Após a montagem, inicia-se o processo de anodização o qual ocorrem em duas etapas: a de corrente constante e de tensão constante. O processo de anodização é controlado através do software MatLab que permite determinar o valor da corrente, da voltagem final e o tempo de aplicação da voltagem constante. A transição do uso da corrente constante para a voltagem constante é feita automaticamente por este programa. Além disso, o microcomputador registra a voltagem e a corrente elétrica durante todo o processo de

anodização, gerando curvas com o perfil representado pela Figura 14, as quais permitem avaliar o processo de crescimento do filme de Al_2O_3.

i) **Etapa de corrente constante**. Aplica-se inicialmente uma corrente constante de 0,63mA/ cm^2 e registra-se o potencial fornecido pela fonte de corrente em função do tempo (*Vxt*). O potencial cresce linearmente com o tempo pois conforme aumenta-se a espessura da camada de óxido que vai se formando durante esta etapa, aumenta-se também a resistência elétrica no circuito, pois dificulta a passagem de novos íons para o filme de alumínio. Ao atingir a voltagem final desejada, muda-se o modo de operação do sistema o qual passa a manter o potencial constante.

ii) **Etapa com potencial constante.** O potencial é mantido constante durante o intervalo de tempo de dois minutos, durante o qual a corrente elétrica cai para valores muito menores que o inicial (*ixt*). Essa etapa, com potencial constante, é importante para a homogeneização no filme de óxido.

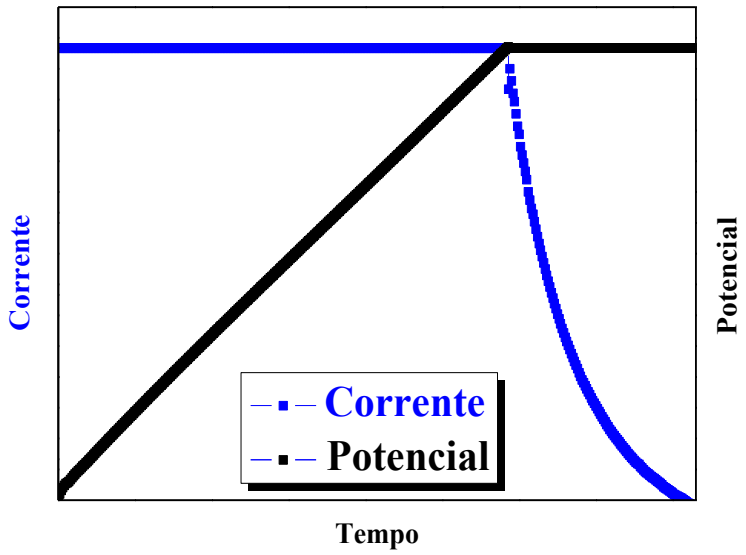


Figura 14: Perfil das curvas de crescimento dos óxidos. *Vxt* (preta) e *ixt* (azul).

O processo de anodização permite estimar a espessura do filme de Al_2O_3, pois a cada 1V aplicado no circuito o filme cresce 1,2 nm de espessura. No modo corrente constante,

esta relação entre espessura e voltagem é conhecida como *fator de anodização (f.a)*. Dado pela relação:

$$d = (f.a)V_A \quad \text{(Eq.30)}$$

onde d é a espessura do filme de óxido e V_A é a tensão de anodização. Por exemplo, se a voltagem final for 20 V teremos no final do processo de crescimento um filme de Al_2O_3 com aproximadamente 24 nm. Uma vez que a fonte Keithley 2420 produz uma voltagem máxima de 60 V, pode-se crescer de filmes de Al_2O_3 que produz um filme com espessura máxima da ordem de 72 nm.

A Figura15.a corresponde ao óxido de área de 3,14 cm^2, crescidos em laminas de vidros de 2,5cm^2. A Figura 15.b corresponde aos óxidos na área retangular de 0,36cm^2. A Figura 15.c refere-se à arquitetura das camadas de alumínio e óxido dispostas verticalmente.

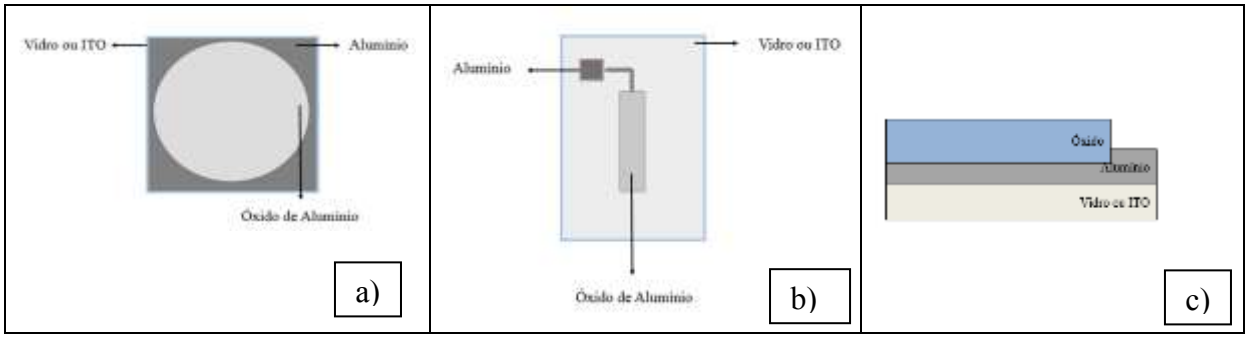


Figura 15: a) Óxido de Alumínio na área de 3,14cm^2; b) Óxido de Alumínio na área de 0,36cm^2; c) Corte transversal do conjunto nas duas áreas.

O crescimento dos óxidos é feito de forma a deixar uma camada residual de alumínio sob o mesmo que serve como eletrodo inferior para medidas elétricas. Dependendo da espessura do óxido. Para uso em dispositivos transparentes os eletrodos também devem ser transparentes. Nesta dissertação estudou-se a deposição de óxido sobre vidro e sobre ITO buscando uma configuração em que obtivesse a maior transparência possível sem prejudicar as propriedades elétricas do contato, para o conjunto eletrodo inferior, de alumínio ou de ITO, e óxido. Óxidos nos quais gastou-se todo o alumínio, sem sobrar camadas remanescentes do mesmo, está representado na Figura 16.



Figura 16: Corte transversal mostrando somente o óxido acima do substrato, correspondente a oxidação completa do alumínio.

Apenas para facilitar o entendimento de alguns termos, neste texto classifica-se por amostra ou *slide*, o conjunto: alumínio e óxido em uma determinada área. E classifica-se por eletrodos, os contatos evaporados onde foram realizadas as medidas elétricas representados pela Figura 17.

Para a Figura 17.a as dimensões dos eletrodos de ouro com área de 3,14mm^2 e na Figura 17.b eletrodos de ouro com área de 6,26x10^{-7}m^2. As amostras foram acondicionandas em um criostato, sistema metálico fechado com controle de atmosfera e temperatura, que permite aquecê-las e mantê-las em vácuo através de uma bomba turbo da marca *Pfeiffer*. As caracterizações AC foram realizadas através de medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência, obtidas com um analisador de impedância elétrica da marca SOLARTRON ® 1260, mostrado na fotografia da Figura 19, no qual as medidas realizadas foram feitas no intervalo de frequência de 1 Hz à 1 MHz.

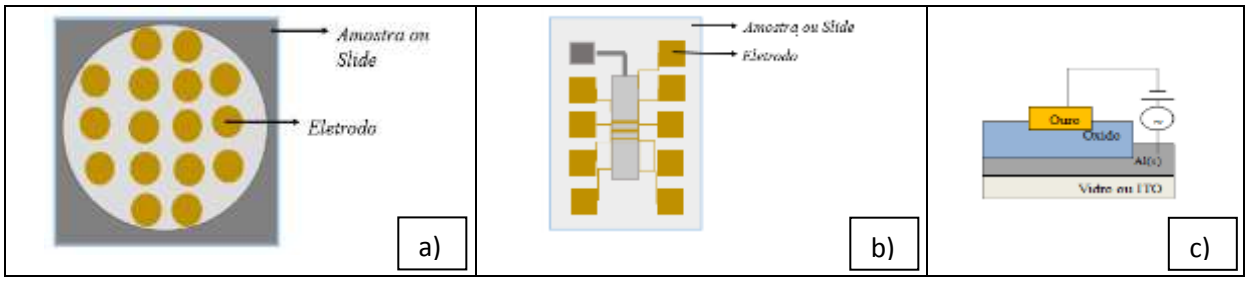


Figura 17: Eletrodos de ouro de área 3,14mm^2; b) Eletrodos de área de 6,2x10^{-7}m^2; c) Corte transversal do dispositivo nas duas áreas.

Na Figura 18 tem-se fotos reais do dispositivo. Esclarece-se que esta é a configuração usada para fabricar transistores neste grupo de pesquisa, nomeado como: Laboratório de Dispositivo e Sensores Orgânicos (LaDSOr).

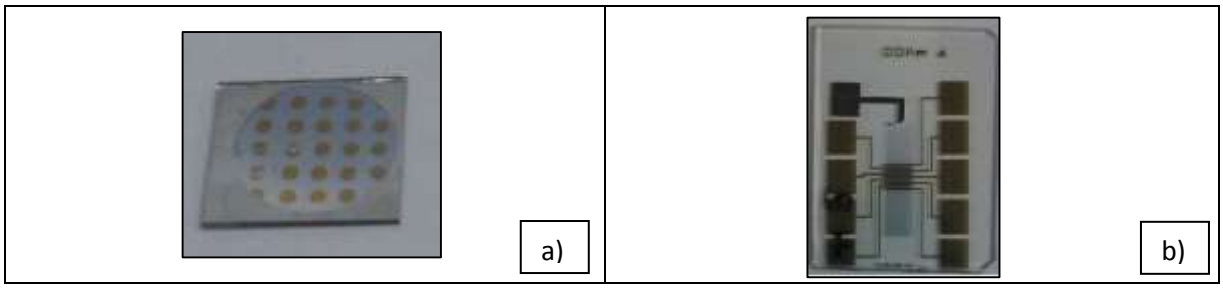


Figura 18: a) Foto do dispositivo circular. b) Foto do dispositivo retangular.



Figura 19: Fotografia do medidor de impedância elétrica com o criostato e o monitor do microcomputador de controle.

4.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Para a caracterização morfológica, utilizou-se o aparelho Nanosurfeasy Scan 2 Controller mostrado fotografia da Figura 20 abaixo.



Figura 20: Aparelho de medidas de AFM Nanosurfeasy Scan 2 Controller.

4.5 Medidas de transmitância

Se a luz passa através de um material sem absorção nenhuma, a absorbância é zero, e a transmitância percentual é 100%. No caso em que toda a luz é absorvida, a transmitância percentual é zero e a absorbância é infinita. A relação entre absorbância e transmitância porcentual é dada pela Eq.31:

$$A = 2 - log_{10}(T) \text{ (Eq.31)}$$

E para melhor visualização desta relação mostra a escala de correspondência entre as duas grandezas na Figura 21.

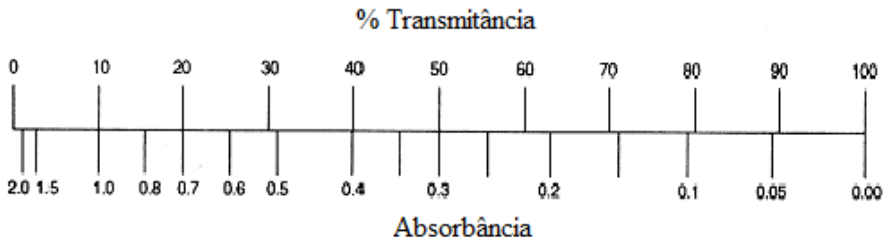


Figura 21: Escala de correspondência entre absorbância e transmitância.

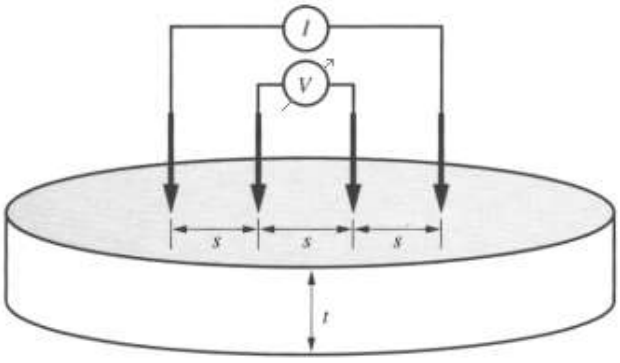
As medidas de absorbância foram realizadas no Espectrofotômetro UV-Vis da marca *Cary 100*. As curvas de transmitância óptica foram convertidas pela Eq. 31 com o auxílio do programa Origin.

4.6 Método das quatro pontas

Neste método, duas das pontas servem para "transportar" a corrente (i) e as outras duas para monitorar a tensão (V). Embora as duas pontas que transportam a corrente ainda possuam resistências elétricas associadas com a propagação da corrente e com os contatos, o mesmo não ocorre nas outras duas pontas, pois nestas, a tensão é medida com um potenciômetro (o qual não extrai corrente) ou com um voltímetro de alta impedância (que

extrai muito pouca corrente). Assim, as duas resistências Rc e Rpr, que também são chamadas de resistências parasitas, são muito pequenas e podem ser desprezadas no cálculo da resistividade elétrica. Sem dúvida, o método quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato/ amostra (filmes finos depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante). O método das quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados.

A Figura 22 ilustra o arranjo experimental para a sonda quatro pontas. Sendo este o método l mais utilizado para caracterização elétrica de metais e semicondutores, é também a técnica que mais provoca confusões quanto ao uso das equações matemáticas utilizadas nos cálculos de resistividade, pois, para cada formato diferente de amostra (não somente o formato, mas como ela está arranjada: sobre substratos condutores ou isolantes) têm-se uma equação diferente. Para a utilização do método quatro pontas, faz-se necessário a utilização de "fatores de correção" que estão relacionados ao formato e arranjo das amostras. Tais fatores de correção são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas (GIROTTO et al., 2002).



.

Figura 22: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida. A letra "t" representa a espessura da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados sobre vidro

5.1.1 Caracterização do crescimento de filmes de Al_2O_3

Na Figura 23 apresentam se as curvas que caracterizam o crescimento do óxido sobre vidro, com uma espessa camada de alumínio. Inicialmente metalizou-se uma camada de alumínio de aproximadamente 200 nm, e cresceu-se óxidos com espessuras entre 10 e 70 nm, portanto, resta sempre mais que 100 nm de alumínio abaixo do óxido. Na Figura 23.a mostra-se as curvasde *Vxt* e na Figura 23.b as curvas de *ixt* para as diferentes espessuras. Todas as curvas mostram os regimes de corrente constante e de tensão constante. No regime de corrente constante o potencial cresce linearmente com o tempo enquanto no regime de potencial constante a corrente decai exponencialmente para, aproximadamente, um décimo do valor inicial.

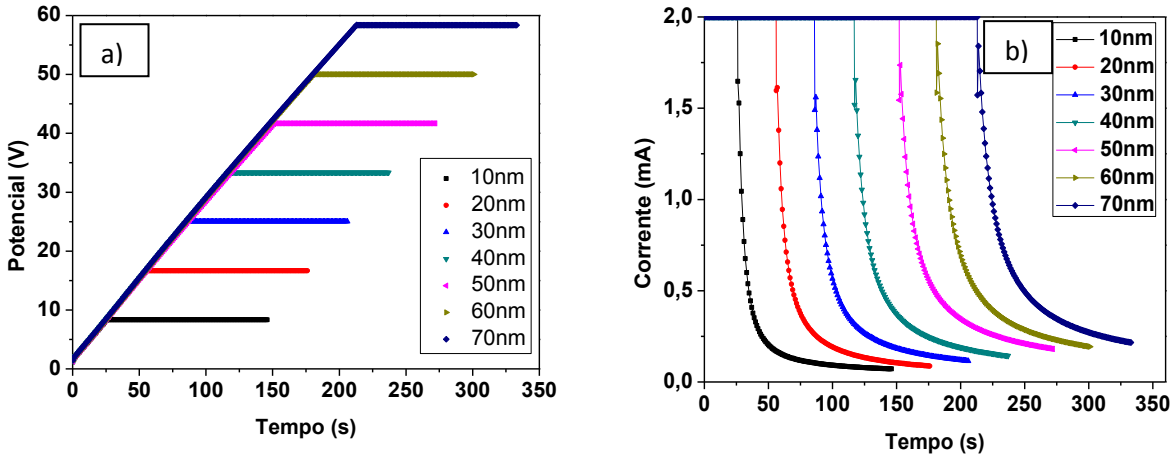


Figura 23: Curvas de caracterização do crescimento de óxidos com diferentes espessuras. a) Curvas *Vxt* para óxidos b) *ixt* correspondente aos gráficos de mostrados no item a.

As curvas são todas similares. A tensão inicial não é zero, pois no início do crescimento já existe a camada de óxido natural. Observa-se que o valor médio da tensão inicial é (1,31 ± 0,10) V, o que corresponde à espessura de (1,57± 0,12) nm de óxido natural

existente previamente ao crescimento por anodização. É conhecido que existe naturalmente uma camada de óxido em superfícies de alumínio, mas a espessura depende da morfologia da superfície e aumenta com a pureza do alumínio.

Durante a fase de corrente constante todas as curvas mostram uma variação linear com o tempo com o mesmo coeficiente angular. Isto evidencia que as perdas são baixas, pois o crescimento linear resulta do aumento na resistência à passagem de corrente devido ao aumento da espessura do óxido. Na fase de tensão constante a corrente decai exponencialmente para valores da ordem de um décimo do valor inicial, ou seja, a resistência elétrica do óxido aumenta uma ordem de grandeza. Segundo a lei de Faraday, se há uma corrente, que não seja devido às perdas, há uma agregação de material no filme e uma consequente compactação, uma vez que nesta etapa não há aumento na espessura. Assim, associa-se a esta queda de corrente a uma homogeneização do filme, selando, compactando e consequentemente melhorando a qualidade dos mesmos. No entanto, se o tempo de permanência na fase em corrente constante for grande, a dissolução do óxido concorre com a melhoria na qualidade. Assim, padronizou-se para todos os óxidos o tempo de dois minutos na fase de corrente constante.

Na Tabela 1 mostra-se a voltagem final V_f programada para que resultasse na espessura esperada (espessura nominal), considerando o fator (f.a) = 1,2 nm/V e a espessura calculada pela lei de Faraday (Eq.12). A diferença entre a espessura nominal e a calculada pela lei de Faraday é apenas de (2,0±1,8) %. Isto comprova que a carga que circulou durante a anodização foi devido ao transporte de íons resultando no crescimento do óxido. Se houvesse perda significativa, esta deveria ser proporcional ao tempo de anodização e, portanto, a integral da corrente iria apresentar valores maiores para os óxidos mais espessos.

Tabela 1: Relação entre espessura e voltagem utilizando o fator de anodização*(f.a)*.

Espessuras nominal (d_a) **(nm)**	**Voltagem** (V_f) **(V)**	**Valores de espessura calculados pela Lei de Faraday (nm)**
10	8,3	10,6
20	16,6	20,2
30	25,0	29,5
40	33,3	39,4
50	41,6	50,4
60	50,0	59,0
70	58,3	69,0

Nas curvas *ixt* da Figura 23.b, mostra-se que a corrente cai aproximadamente 10 vezes no período de aplicação de tensão constante, indicando o aumento na resistência do filme. Este aumento na resistência é atribuído à compactação, uniformização e homogeneização do filme de óxido. Este valor da corrente, embora baseada na literatura, foi ajustada empiricamente em relação às condições do eletrólito utilizado, de modo que pudesse se obter o crescimento linear da voltagem (Figura 23.a).

5.1.2 Caracterização de óxidos com camada residual de alumínio de diferentes espessuras.

Nesta seção usou-se óxidos no formato retangulares. As características gerais do crescimento dos óxidos no formato circulares e retangulares são as mesmas. Embora, visualmente observa-se que os óxidos retangulares têm um aspecto melhor, aparentando melhor uniformidade e melhor controle de qualidade. A opção pelo formato retangular se deu basicamente pela facilidade do uso em dispositivo e de realização de medidas elétricas.

Filmes de óxidos sobre vidro foram crescidos controlando a espessura da camada residual de alumínio. Inicialmente depositou-se alumínio com uma espessura de 50 nm. Uma forma de aferir a espessura do filme de alumínio com o fator de anodização é programar o crescimento do óxido para consumir todo a alumínio depositado. Na Figura 24mostra-se a curva de *Vxt*e *ixt* durante o crescimento de óxido programado para a tensão de 50V (60nm). No entanto, neste caso foi metalizado apenas 50nm e, assim espera consumir todo o alumino

abaixo do óxido. Quando isto ocorre cessa a passagem de corrente e o potencial aumenta abruptamente para o valor simultaneamente com a queda de corrente. O valor do potencial nesta transição deve corresponder à espessura da camada de alumínio, que neste caso é de 42,5V (51,0 nm). Este resultado mostra que o fator de anodização (*f.a)* = 1,2 nm/V está coerente com os valores medidos na metalizadora.

Na Figura 25 mostra-se as curvas de crescimento para óxidos de espessuras de10nm, 20nm, 30nm 40nm e 50nm crescidos sobre uma camada de alumínio de 51,0 nm, conferidos como explicado acima. Assim, tem-se que a camada residual de alumino de 41nm, 31nm, 21nm, 11nm e 1nm respectivamente.

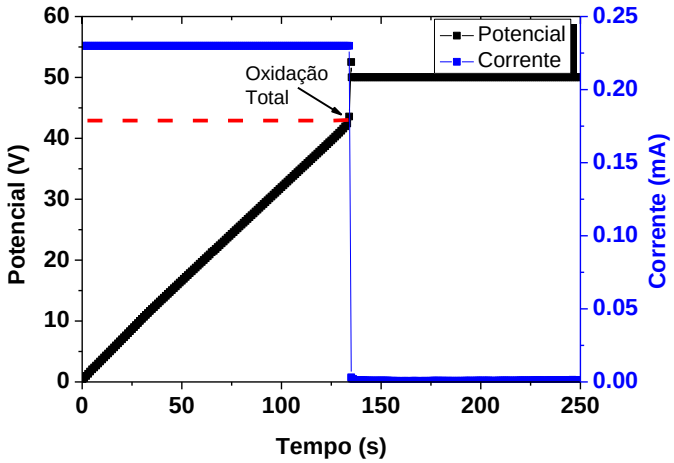


Figura 24: Curvas de caracterização do crescimento de óxidos, *Vxt* e *ixt*, consumindo toda a camada de alumínio.

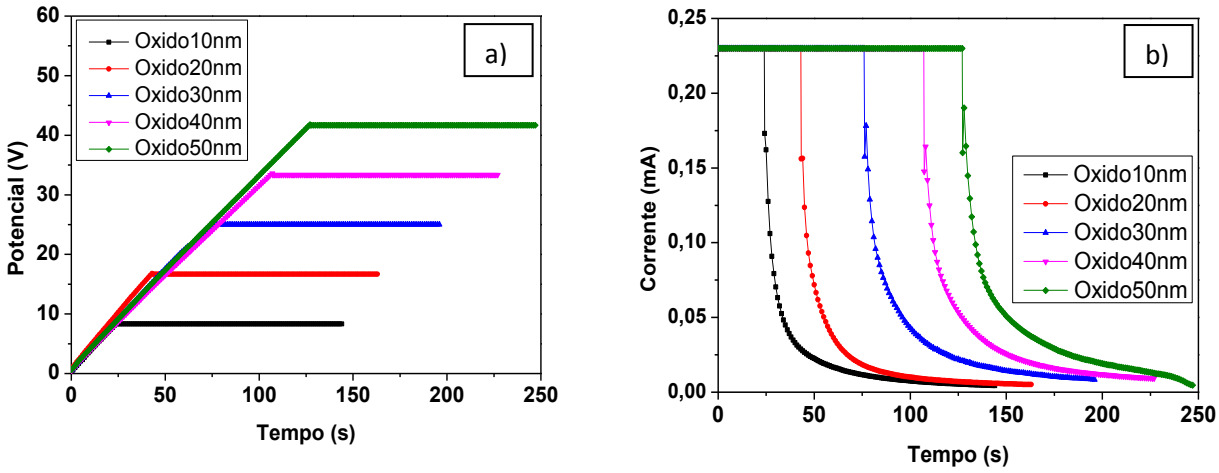


Figura 25: Curvas de caracterização do crescimento de óxidos com diferentes espessuras. a) Curvas *Vxt* para óxidos b) *ixt* correspondente aos gráficos de mostrados no item a.

Na Figura 26.a apresentam-se medidas elétricas de *Cxf* e na Figura 26.b a perda dielétrica para os óxidos de 10 até 50 nm. Observa-se que, como esperado, que a capacitância diminui com o aumento da espessura da camada de óxido. Não se apresenta medidas de capacitância com óxido de 50 nm, pois neste caso, o eletrodo abaixo é de apenas um nanômetro, e não foi possível realizar as medidas. Exceto para este caso, todas as curvas de capacitância e perda apresentam o mesmo perfil no intervalo de frequência de 1 a 10^5 Hz. Isto nos mostra que uma camada de alumínio de 10 nm abaixo do óxido não prejudica as medidas elétricas em função da frequência.

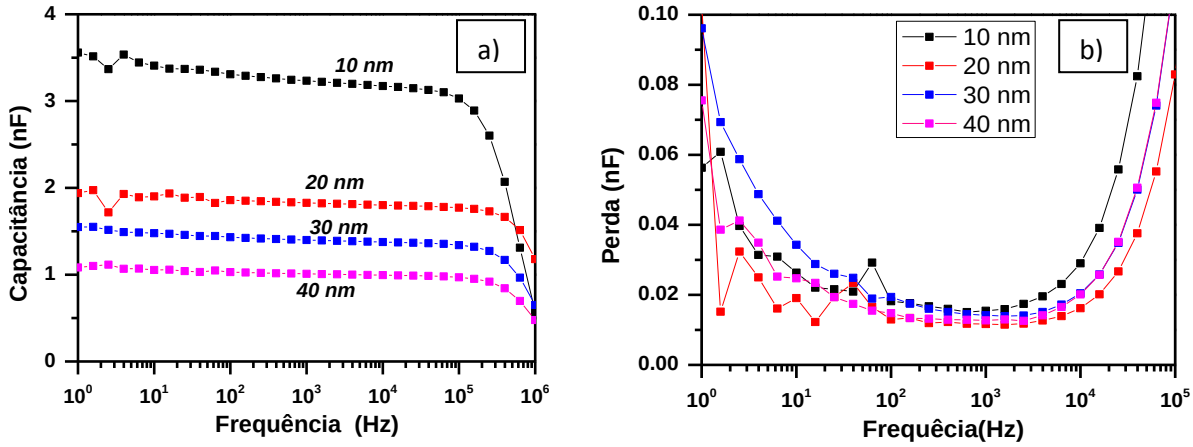


Figura 26: a) Curvas de capacitância e b) perda dielétrica em função da frequência para diferentes espessuras**.**

Na Figura 27.a mostra-se o gráfico do inverso da capacitância obtidas a 1kHz, a partir da Figura 26 em função da espessura do óxido. De acordo com a Eq.32 obtém-se do coeficiente angular da reta, a constante dielétrica média, que neste caso é de 7,8.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0 A} d \quad \text{(Eq.32)}$$

Extrapolando a reta média para espessura zero tem se capacitância de 12,0 nF (1/C = $8{,}4\text{x}10^7 F^{-1}$). Este valor pode ser interpretado como uma capacitância em série devido à efeitos

de polarizações interfaciais. O destaque da Figura 27, ilustra que a capacitância medida é a soma em série das capacitâncias devido aos processos na interface com a capacitância do óxido propriamente dita. A capacitância interfacial pode ter origem em defeitos na superfície bem como adsorção de moléculas polares como agua por exemplo. (VRUBLEVSKY et al., 2007)

Na Figura 27.b tem-se o gráfico de perda em função da espessura. Observa-se que a perda aumenta quando diminui a espessura. No caso há um aumento de 25% entre 40 e 10nm. A *tan δ*, parâmetro que melhor representa a qualidade de um óxido, é mostrada na Figura 28. Os valores da ordem de 10^{-3} são característicos de bons isolantes. Curiosamente, observa-se que *tan δ*, aumenta com espessura, ou seja, os óxidos mais finos apresentam melhores propriedades isolantes. Ressalta-se que neste caso nos óxidos mais espessos existem uma camada de alumínio mais fina, servindo como eletrodo e podemos especular que os efeitos de interface são mais pronunciados.

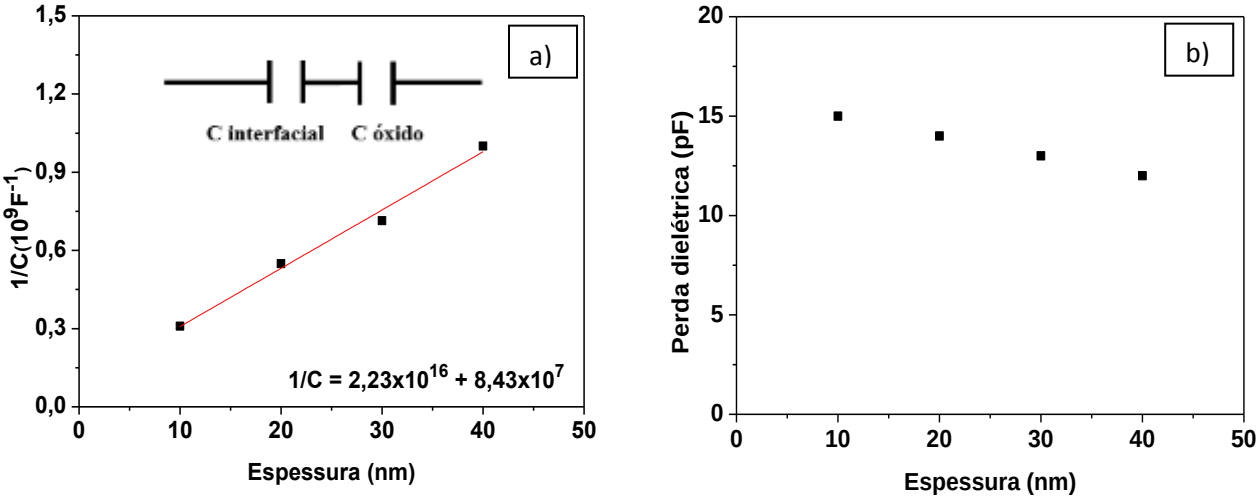


Figura 27: a) Curvas do inverso da capacitância em função da espessura e b) perda dielétrica em função da espessura, a 1kHz.

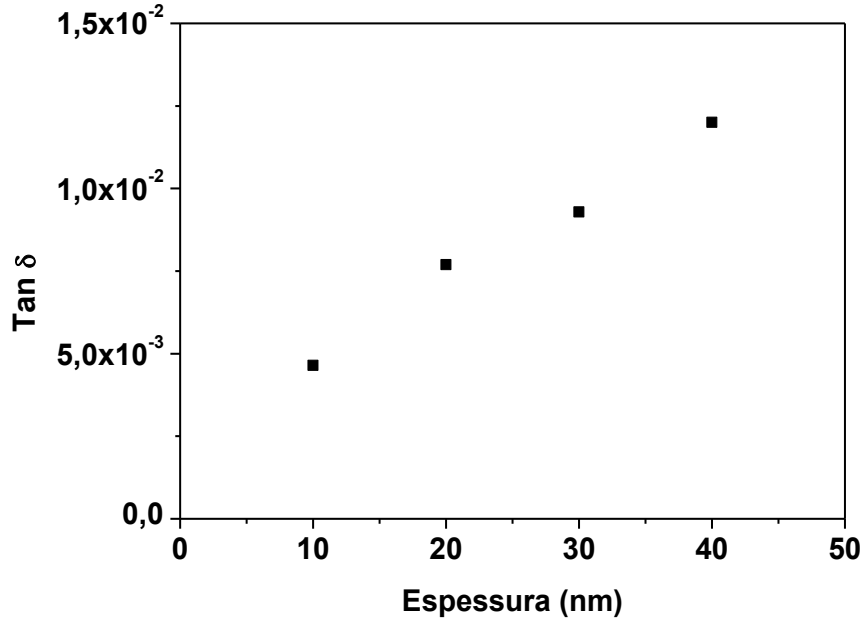


Figura 28: *Tan δ* em função da espessura a 1kHz.

Na Figura 29 apresentam-se medidas de transmitância ótica nos óxidos com diferentes espessuras. A amostra menos transparente apresenta 10% de transmitância ótica. Trata-se da amostra com a camada residual de alumínio mais espessa, de aproximadamente 40nm. Conforme diminuiu-se a espessura da camada residual de alumínio, aumentou-se a transmitância, sendo máxima para a amostra de 51nm, na qual, como discutido acima, houve a oxidação completa do alumínio. Nesta amostra encontra-se transmitância ótica de 90%. De fato, esperara-se 100% de transmitância, mas supões que devido a superfície do vidro não ser totalmente homogênea, os "defeitos" abaixo do óxido, são preenchidos pelo alumínio evaporado. Como se tratam de regiões muito estreitas e de difícil acesso, são difíceis de serem oxidadas e assim, ainda restam alumínio responsável pela absorbância da luz.

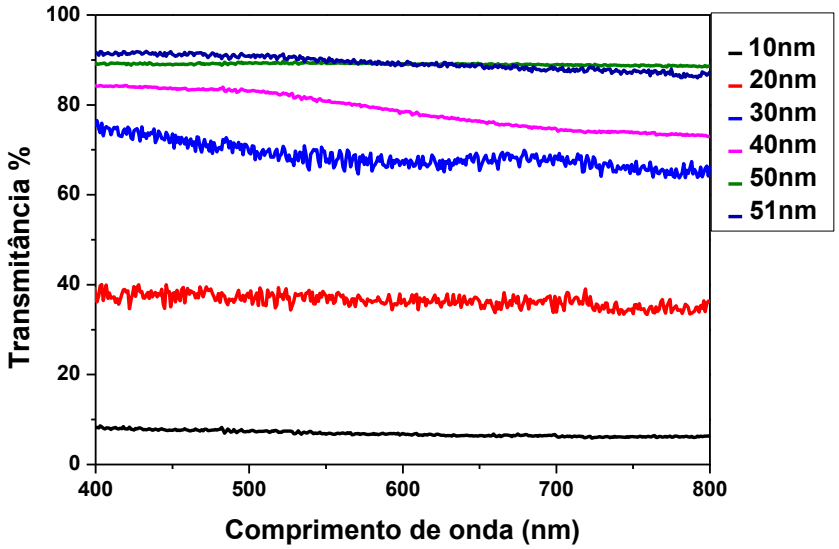


Figura 29: Espectros de transmitância ótica para óxidos de diferentes espessuras sobre camada de alumínio de 51nm.

Na Figura 30 mostra-se imagens de AFM obtidas nos óxidos de 20 nm, 30 nm e 40 nm que apresentam rugosidades RMS de 0,78, 0,76 e 0,68, respectivamente. Embora o óxido de alumínio anódico seja menos rugoso do que os obtidos por outras técnicas, a sua uniformidade depende da homogeneidade do filme de alumínio percussor, e este, obviamente, depende da rugosidade do substrato e também dos procedimentos adotados na deposição. A morfologia dos óxidos segue a morfologia do alumínio percursor, e este, segue a morfologia do substrato. Porém, óxidos mais espessos são ligeiramente menos rugosos do que os mais finos. Isto se deve ao fato de que os defeitos são minimizados com o aumento da espessura, tornando os filmes mais homogêneos. A Figura 31 mostra-se imagens AFM do substrato de vidro e do alumínio metalizado sobre ele, os quais apresentam rugosidade RMS de 0,88 nm e 1,05 nm, respectivamente.

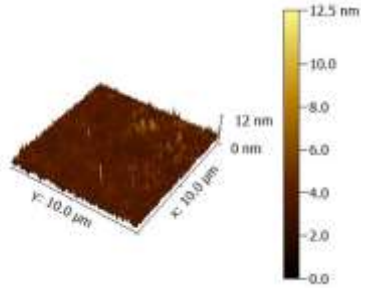
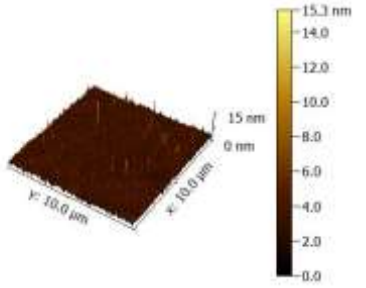
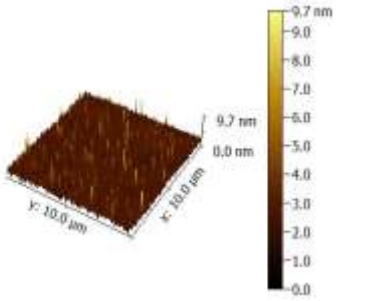
20nm	30nm	40nm
RMS = 0,78	RMS =0,76	RMS =0,68
		

Figura 30: Imagens de AFM (Área = 10µ x 10µ) em diferentes espessuras de óxidos.

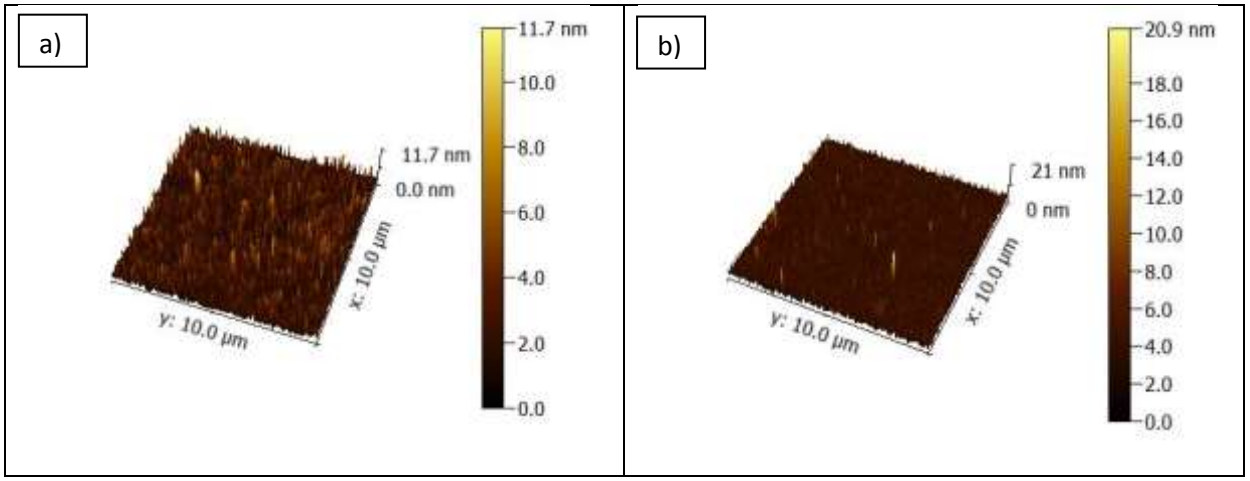


Figura 31: a) Imagem de AFM do vidro. Rugosidade RMS = 0,88 nm e b) Imagem de AFM do alumínio. Rugosidade RMS = 1,05 nm.

5.1.3 Óxido com 80% de transmitância

Tendo-se como objetivo conciliar alta transmitância com boa resposta elétrica, foram realizados testes nos quais fixou-se a espessura da camada de alumínio remanescente. Os resultados apresentados a seguir foram realizados com o intuito de reproduzir amostras com 80% de transmitância. Portanto, variou-se tanto a espessura da camada de alumínio como a do óxido de forma a manter a camada remanescente de alumínio com 20 nm, em todas as amostras. Esta espessura foi escolhida, poisse observa, experimentalmente, que apresenta

melhor reprodutividade. Quando se usa camadas de alumínio mais finas, pode ocorrer falhas no processo de oxidação que danificam o contato elétrico.

Na Figura 32.a mostra-se a capacitância e na Figura 32.b a perda em função da frequência, obtidas nos óxidos preparados para apresentar 80% de transmitância, ou seja, com camada de 20nm de alumínio residual. As curvas relativas à espessura de 20 nm apresentam um perfil um pouco diferente, aparentando mostrar uma relaxação com máximo em torno de 10^6 Hz. Considerando que a amostra pode ser representada aproximadamente por um capacitor, com perdas desprezíveis, em série com um resistor proveniente da resistência de contato, tem-se uma relaxação numa frequência calculada pela Eq.33:

$$f = \frac{1}{2\pi RC} \quad \text{(Eq.33)}$$

Que neste caso corresponde a uma resistência da ordem de 60Ω. Para esta amostra há também um aumento na capacitância, diferente das outras espessuras, em baixas frequências. Isto pode ser proveniente dos efeitos de polarizações interfaciais que é mais pronunciado em amostras finas.

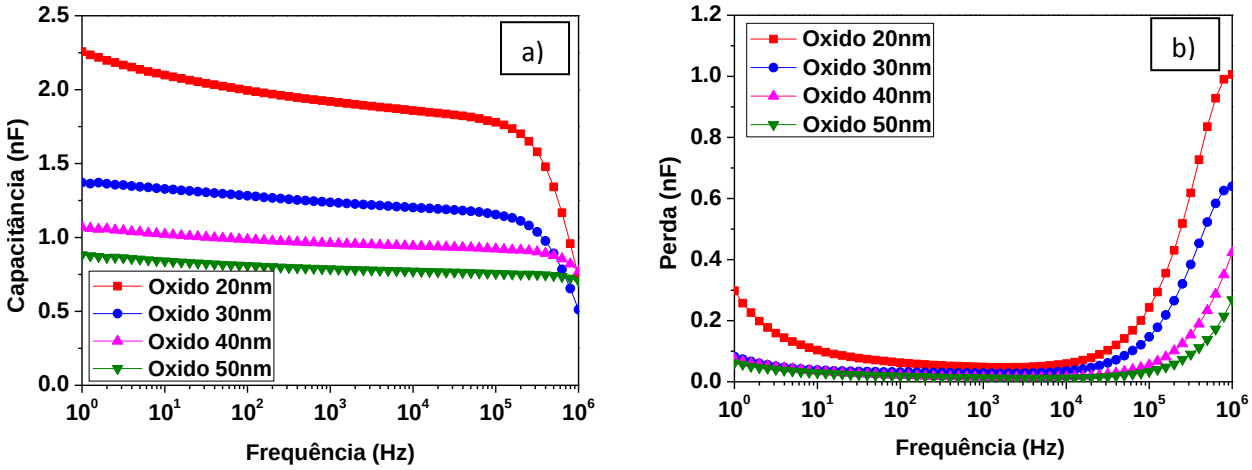


Figura 32: a) Curvas de capacitância e b) perda dielétrica em função da frequência para diferentes espessuras em óxidos com 80% de transmitância.

Na Figura 33.a temos o gráfico de 1/C em função da espessura para as amostras com 80% de transmitância. Neste caso encontra-se uma constante dielétrica média de 7,3 e ao extrapolar a curva para zero temos uma capacitância de aproximadamente 40 nF devido aos processos interfaciais. Na Figura 33.b mostra-se a variação da perda dielétrica e da *tan δ* em função da espessura. Observa-se que tanto a perda como a *tan δ* diminuemcom o aumento da espessura, isto é esperado nos casos em que perdas por polarização no volume são desprezíveis.

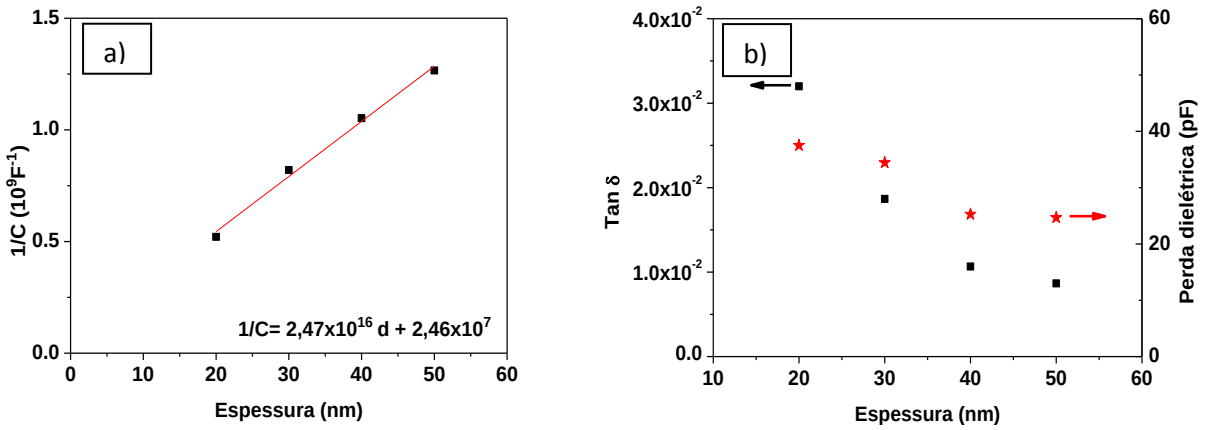


Figura 33: a) Curvas do inverso da capacitância em função da espessura e b) perda dielétrica em função da espessura, a 1kHz espessuras em óxidos com 80% de transmitância.

Como foi ressaltado acima, todos os óxidos analisados nesta seção foram preparados deixando uma camada residual de alumínio com 20 nm de espessura para resultar numa transmitância de 80%. As medidas de transmitância estão apresentadas na Figura 34, onde podemos observar que todas as amostras apresentam valores variando de 70 a 80% (76,1 ± 4,1), tendo uma variação relativa de 5,7% em torno dos valores esperados. Esta variação na transmitância é devida a variações na espessura das camadas de alumínio remanescentes. De fato existe uma variação entre as espessuras devido ao procedimento experimental. No entanto, mostra-se que pelo método de anodização é viável crescer óxidos com boas características elétricas e com elevada transparência (80 % de transmitância).

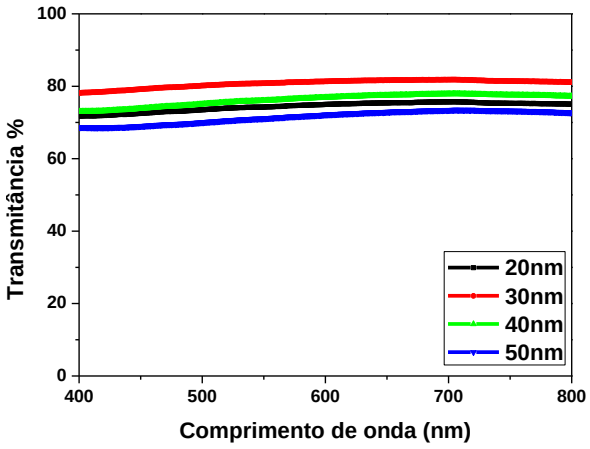


Figura 34: Espectros de transmitância ótica para óxidos com camada de alumínio remanescente de 20nm aproximadamente.

A seguir apresenta-se uma avaliação da resistência de superfície da camada residual de alumínio nos óxidos. Na Figura 35 apresenta-se curvas de *VxI* obtidas em óxidos de 20nm a 50nm, todos com 20nm de alumino na camada residual. Encontra-se que a resistência medida, pelo método de quatro pontas, varia de 8,1 Ω a 14,7 Ω. Considerando a geometria do sistema e a da amostra, obteve-se a resistividade de superfície. A variabilidade dos valores de resistência tem a mesma origem da variabilidade na transparência, ou seja, vêm das flutuações na espessura do filme devido aos procedimentos experimentais. Com este procedimento, a partir da equação 34,

$$\rho = 0{,}725 t \frac{V}{I} \quad \text{(Eq.34)}$$

Encontra-se uma condutividadede $\left(\sigma = \frac{1}{\rho}\right)$ de $(6{,}6\text{x}10^{6} \pm 1{,}8\text{x}10^{6})$ S/m, valor que é uma ordem de grandeza inferior à do alumínio puro ($3{,}4\text{x}10^{7}$ S/m). Na equação 34 o fator de correção usado foi de 0,725 e *t* representa a espessura. (MASSAZUMI; VERS, 2000) Há três fatos que podem justificar esta diferença: *i)* trata-se de um filme muito fino numa superfície altamente rugosa; *ii)* utiliza-se fios de alumínio comercial para evaporação,

portanto deve-se tratar de uma liga; e *iii)* a largura da trilha é muito estreita, o que causa erro no fator de correção considerado.

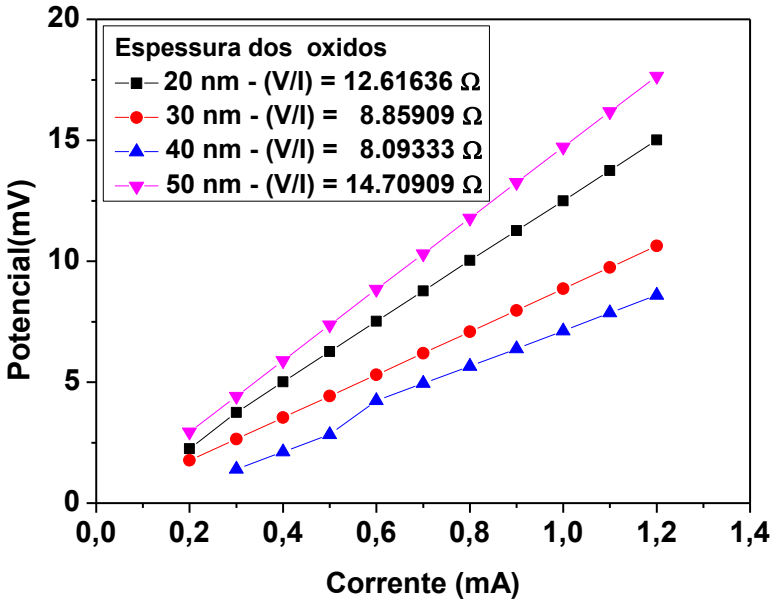


Figura 35: Gráficos de *V x I* obtido em camada residual de alumínio de 20nm com o método de 4 pontas com espaçamento de 2,5mm.

A resistência de superfície média (11,0 Ω), mostrada na Figura 35, foi medida numa distância de 2,5mm. Por isto espera-se que ao longo (1cm) do eletrodo este valor seja de aproximadamente 55Ω, o qual é bastante próximo daquele avaliado pelas medidas elétricas, mostradas na Figura 32, onde encontrou-se uma relaxação em 10^6 Hz que corresponde a uma resistência em série de 60Ω.

5.2 Resultados sobre ITO

O crescimento do óxido sobre ITO apresenta problemas de aderência ocorrendo a formação de buracos no filme de alumínio. Como o ITO é um material condutor, não há apenas o impedimento da formação de óxido no local danificado, mas ocorre um curto circuito do sistema impedindo o crescimento em outras regiões. Na Figura 36 mostra-se uma imagem ótica de óxido crescido numa camada de alumínio metalizado sobre ITO, onde se observa que regiões do óxido se desprendem do substrato.



Figura 36: Imagem de microscópio óptico no modo luz refletida. Aumento de 400 vezes.

Para melhorar a aderência, submeteu-se a lâmina de vidro recoberto om ITO a um tratamento com plasma e depositou-se uma camada muito fina, menor que 1 nm, de cromo sobre o ITO, antes de depositar o alumínio. Mesmo com estes tratamentos, observa-se que ao crescer óxido até consumir o alumínio totalmente, formam se um grande número de "bolhas" e a seguir o óxido se desprende, impedindo a formação de um filme de boa qualidade. No entanto, com o tratamento de plasma e a deposição de cromo é possível crescer óxido uniforme e homogêneo enquanto não se consome todo o alumínio. A seguir descreve a caracterização de óxidos obtidos sobre ITO, deixando sob o filme uma camada residual de alumínio de 10 nm.

Na Figura 37 apresentam-se as curvas de crescimento de óxido com espessura de 10 nm sobre filmes de alumínio de 20 nm para cinco amostras diferentes. Observa-se que o crescimento foi normal, isto é, a subida do potencial é linear (Figura 37a) e a corrente cai exponencialmente para valores menores que um décimo da corrente inicial, como esperado (Fig. 37b).

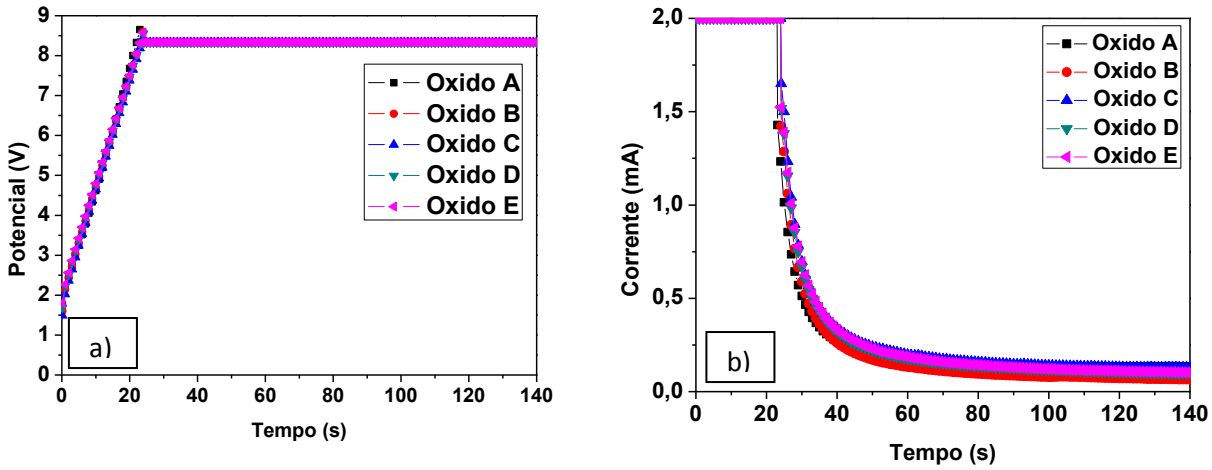


Figura 37: a) Curva *Vx*t mostrando o crescimento linear da voltagem de cinco amostras de óxido de mesma espessura. b) *ixt* correspondente aos gráficos do item a.

Nas medidas *Cxf*, observou-se experimentalmente que ao usar eletrodo de ouro em amostras de 10nm o tratamento térmico a 100^{o}C produzia invariavelmente curto circuito na amostra. Este efeito foi interpretado como sendo devido à difusão do ouro pelo óxido. Então, passou-se a usar eletrodos de alumínio, porém, neste caso, tinha-se circuito aberto após o tratamento, possivelmente devido ao desprendimento do óxido. Em virtude destes problemas experimentais, as medidas elétricas nos óxidos sobre ITO foram realizadas sem tratamento térmico após deixar a amostra por 1 hora em alto vácuo ($1x10^{-6}$ Torr).

Mostra-se, na Figura 38a, as medidas da capacitância e, na Figura 38b, a perda dielétrica nos óxidos sobre ITO. Ressalta-se que neste caso, o ITO é o eletrodo inferior, mas acima dele existe: a camada da ordem de 1nm de cromo, aproximadamente 10 nm de alumínio residual da anodização, o filme de 10 nm de Al_2O_3 e então o eletrodo superior de alumínio.

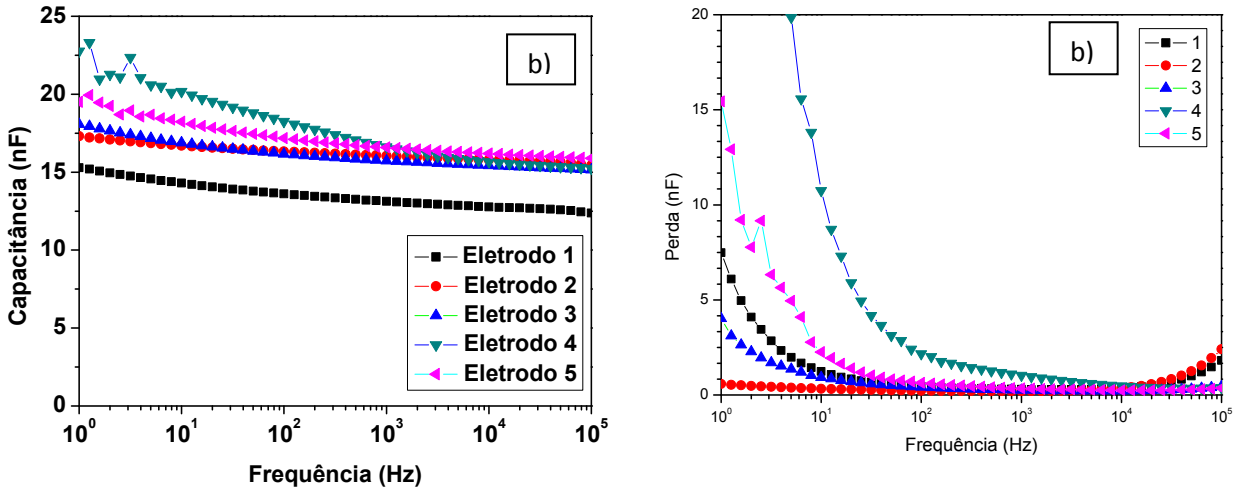


Figura 38: a) Curvas de capacitância em função da frequência e b) perda dielétrica para cinco eletrodos de amostras de10nm de óxido sobre camada de 20nm de alumínio.

Observa-se uma ligeira dispersão da capacitância em baixa frequência (38a) em todas as curvas, porém esta dispersão é bastante pronunciada nas curvas de perda (38b). Na frequência de 10 kHz, onde as curvas são coincidentes (exceto a curva preta), têm-se uma capacitância e uma perda média de 15 nF, ±1,4 nF e 0,35 nF, ± 0.1 nF, respectivamente. A relação entre a perda e capacitância, isto a *tan δ*, é de 0,02 ± 0,01, o que é característico de um bom isolante. Esta variabilidade entre as curvas e a dispersão em baixas frequências pode ser devido ao fato de que a amostra não foi tratada após a conexão com tinta de prata. A partir do cálculo da média das constantes dielétricas dos cinco eletrodos à 1 kHz obteve-se o valor igual a 5,4.

Para efeito de comparação, mostram-se na Figura 39a as curvas de capacitância e 39b perda em outra série de outro slide. As medidas, observações e os valores obtidos são todos similares aos da Figura 38. A principal diferença observada é que em algumas curvas observa-se uma relaxação em altas frequências. Isto pode ser proveniente de diferenças na resistência dos contatos elétricos.

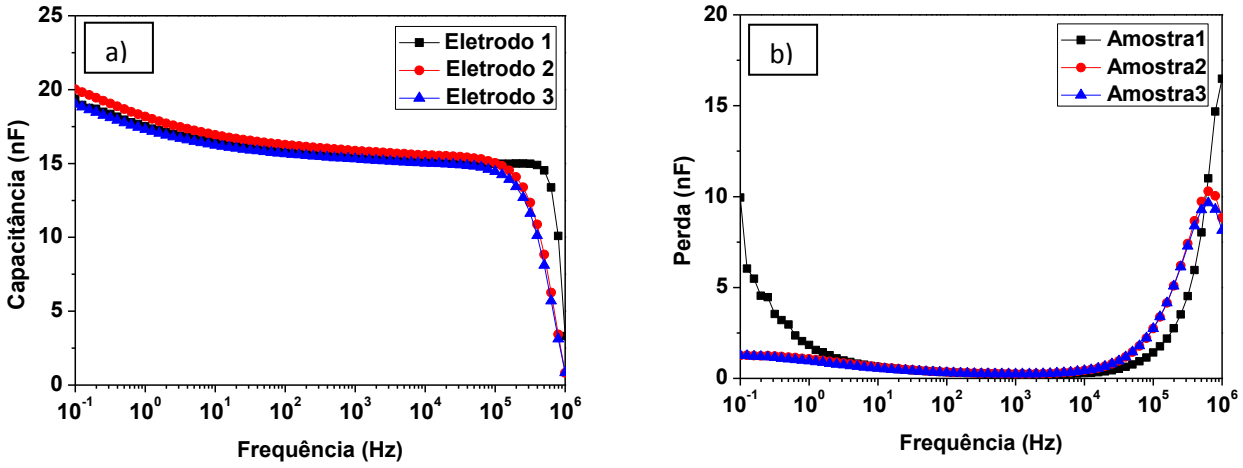


Figura 39: a) Curvas de capacitância em função da frequência e b) perda dielétrica para três eletrodos de amostras de10nm de óxido sobre camada de 20nm de alumínio.

Na Figura 40 são apresentadas três curvas obtidas com diferentes amostras de 20nm de óxido sobre 30nm de alumínio. O crescimento foi normal, com a variação linear do potencial de anodização e uma queda exponencial da corrente, embora em duas das amostras a corrente não caiu para valores de um décimo do inicial como esperado.

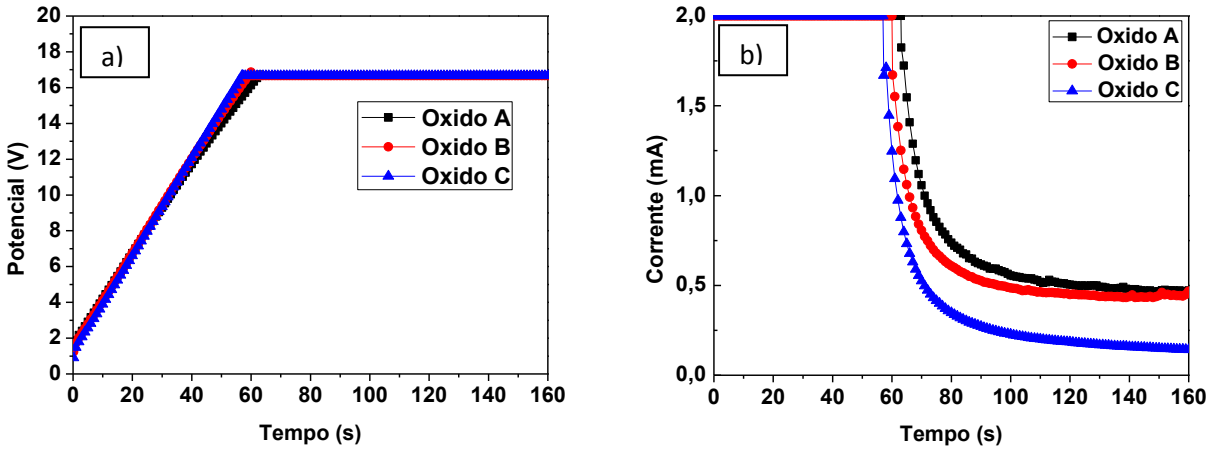


Figura 40: a) Curva Vxt mostrando o crescimento linear da voltagem de três amostras de óxido de mesma espessura. b) *ixt* correspondente aos gráficos do item a.

Na Figura 41 mostram-se as curvas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência para o óxido da Figura 40. Neste caso tem-se uma menor dispersão em função da frequência e os valores médios de capacitância e perda a 10 kHz são 9,6 nF, ±0,65 nF e 0,14 nF, ± 0,016 nF respectivamente. A constante dielétrica calculada para estas amostras a 1 kHz é de 6 e a tan δ é de 0,014, ± 0,001. Como esperado, estes valores são equivalentes aos encontrados para a amostra de 10nm.

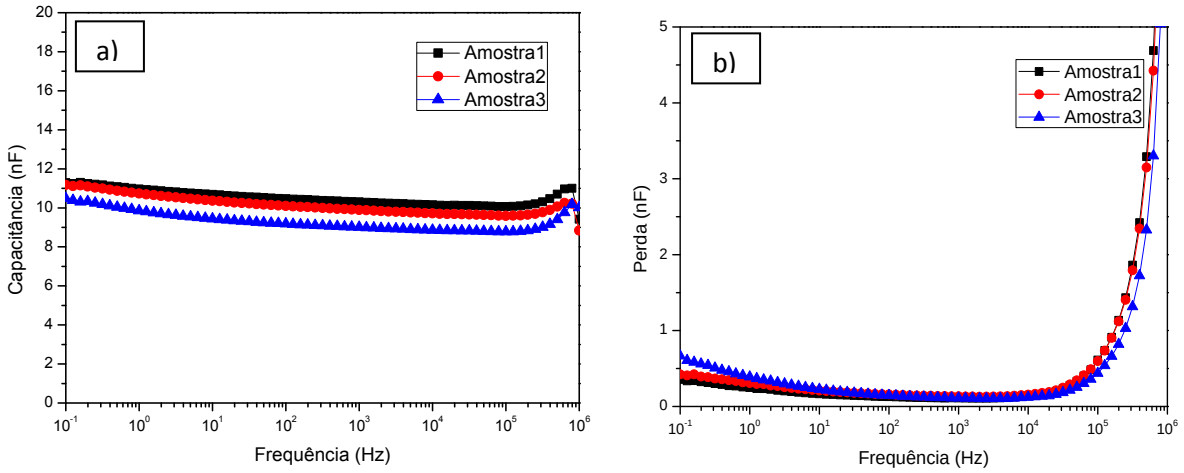


Figura 41: a) Curvas de capacitância em função da frequência e b) Perda dielétrica para três eletrodos do óxido da Figura 40.

Na Figura 42 mostra-se uma imagem da superfície do ITO onde a rugosidade RMS é de 2,4 nm. Na Figura 43 mostra-se imagens de AFM do substrato de vidro e nas Figuras 44a e 44b mostram-se imagens obtidas nas superfícies de alumínio evaporado sobre vidro com espessura da ordem de 200 nm, em duas amostras distintas. Encontrou-se uma rugosidade RMS de 16,6 e 25,4 nm nestes filmes de alumínio espesso sobre vidro enquanto a rugosidade do vidro foi de 4,3 nm. Na Figura 45 são apresentadas imagens de filmes de alumínio de 20 e 30 nm depositadas sobre substrato de ITO. Neste caso, encontrou se uma rugosidade RMS de 2,8 nm e 1,8 nm que é menor, uma ordem de grandeza, do que a rugosidade citada anteriormente para o alumínio evaporado sobre vidro. Ressalta-se que estes filmes de alumínio são evaporados sobre materiais que apresentam rugosidades muito

diferentes. Este fato pode ser uma das razões para a diferença final da rugosidade, mas também o fato de ser relativamente mais espesso, e, portanto, requer um tempo maior para deposição do alumínio por evaporação, que pode favorecer o crescimento de aglomerados, resultando em maior rugosidade. (LIN, 2012)

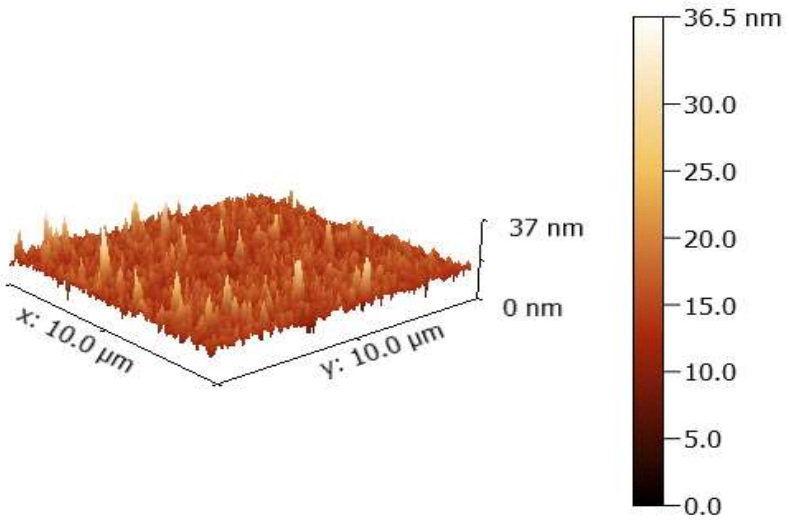


Figura 42: Imagem de AFM do ITO. Rugosidade RMS = 2,4nm.

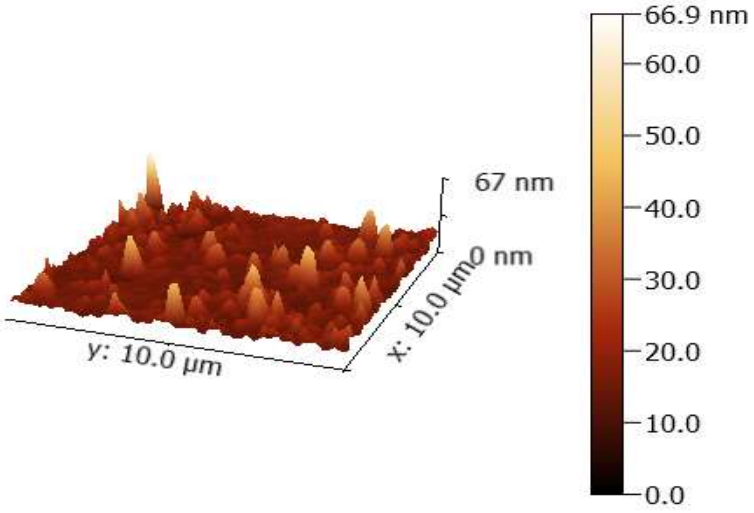


Figura 43: Imagem de AFM do vidro. Rugosidade RMS = 4,31 nm.

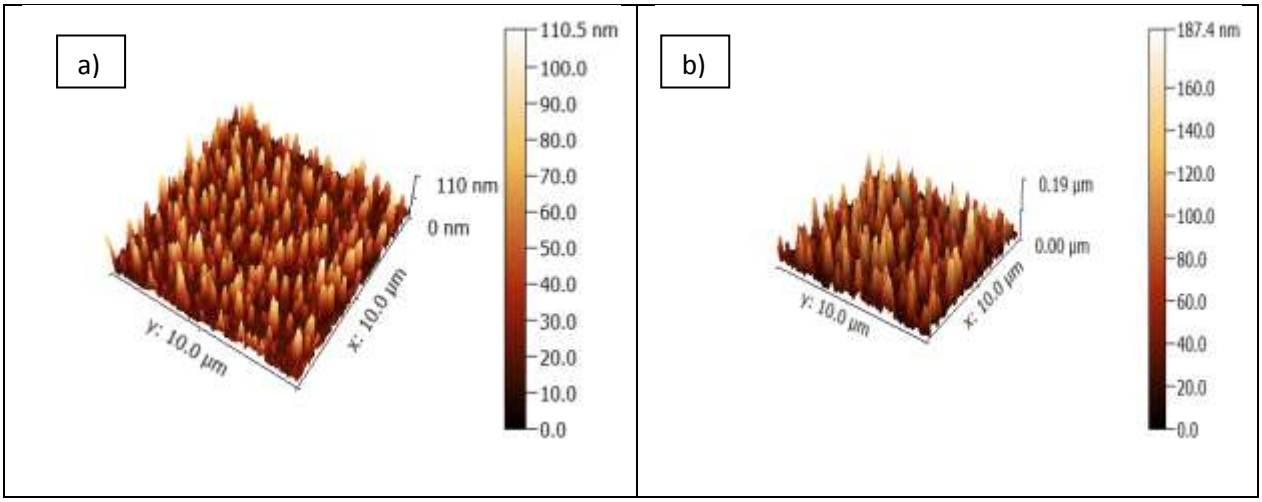


Figura 44: Imagens de AFM dos filmes de alumínio (espessura 200nm) sobre vidro. a) Rugosidade RMS = 16,6nm e b) rugosidade RMS = 25,4nm.

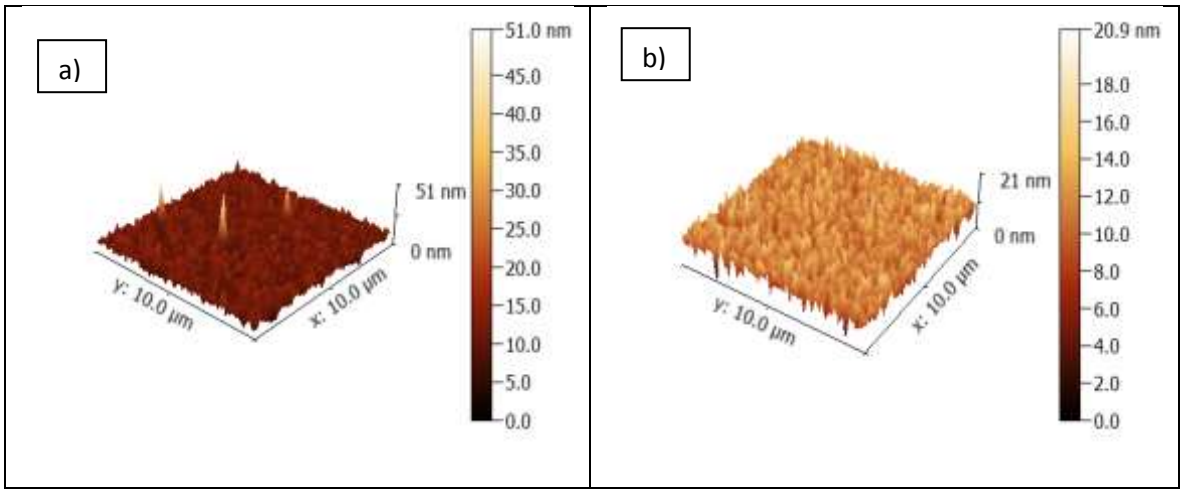


Figura 45: Imagem de AFM do Filme de alumínio sobre ITO. a) Alumínio com espessura de 20 nm. Rugosidade RMS = 2,8nm. b) Imagem de AFM do Filme de alumínio de 30 nm sobre ITO. Rugosidade RMS = 1,8nm.

Na figura 46a e 46b mostram-se imagens de filmes de óxido de alumínio de 10 nm crescido sobre ITO e sobre vidro, os quais apresentam rugosidades de 2,5 nm e 22,5 nm, respectivamente. Como o processo de anodização foram idênticos para os dois óxidos, infere-se que a diferença na rugosidade é proveniente da morfologia do alumínio, que foi mostrada na Figura 44. Resultados semelhantes são encontrados para os óxidos de 20 nm como mostrado na Figura 47.

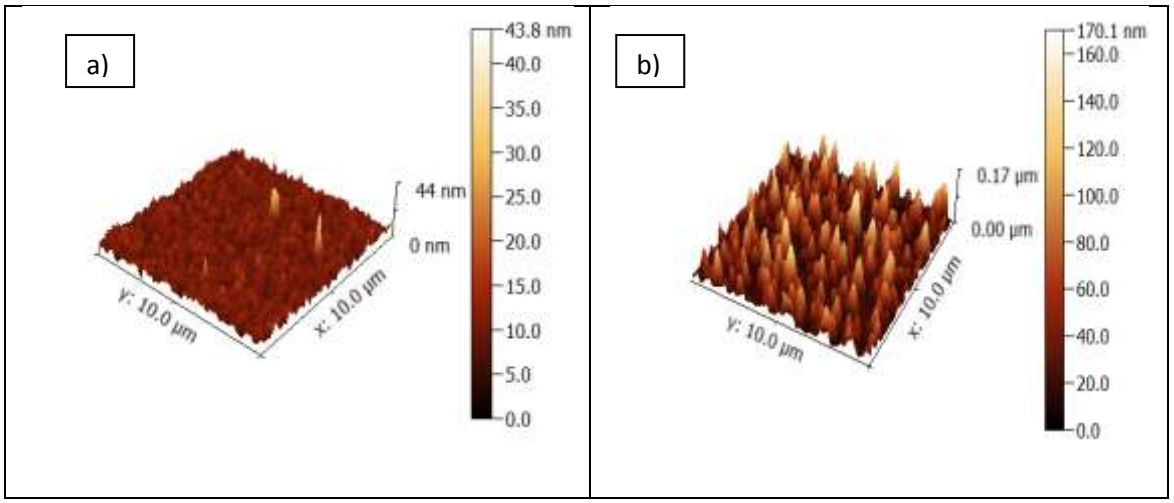


Figura 46: a) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 10 nm sobre ITO. Rugosidade RMS = 2,5nm. b) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 10 nm sobre vidro. Rugosidade RMS = 22,6nm.

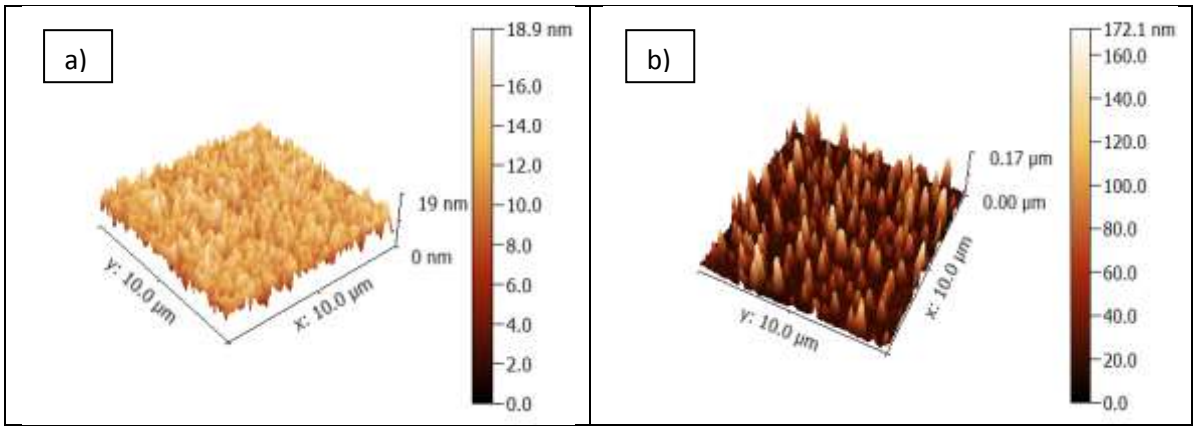


Figura 47: a) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 20 nm sobre ITO. Rugosidade RMS = 1,7nm; b) Imagem de AFM do Filme de Al_2O_3 de 20 nm sobre vidro. Rugosidade RMS = 19,5nm.

Na Tabela 2 mostram-se conjuntamente os valores de rugosidade RMS para as amostras analisadas. De forma geral verificou-se que as morfologias das camadas tanto de alumínio quanto de óxido acompanham a morfologia do substrato. Este é um aspecto importante, pois a rugosidade do óxido crescido sobre o ITO é praticamente uma ordem de grandeza menor que a rugosidade do óxido sobre vidro.

Tabela 2: Rugosidades das amostras

Amostras		Rugosidades RMS (nm) (Área = 10μ x 10μ)
Figura42	ITO	2,38
Figura43	VIDRO	4,31
Figura44	a) Vidro/Al (~200nm)	16,6
	b) Vidro/Al (~200nm)	25,4
Figura45	a) ITO/Al (20 nm)	2,8
	b) ITO/Al (30 nm)	1,81
Figura46	a) ITO/Al_2O_3 (10 nm)	2,52
	b) Vidro/Al_2O_3 (10 nm)	22,6
Figura47	a) ITO/Al_2O_3 (20 nm)	1,72
	b) Vidro/Al_2O_3 (20 nm)	19,5

A rugosidade é um parâmetro que necessita ser controlado e pode influenciar as propriedades elétricas do óxido. Por exemplo, a constante dielétrica de filmes de óxido sobre vidro é da ordem de 8 a 9 enquanto que sobre o ITO é em torno de 6,0 a 6,5. Isto ocorre, pois se a rugosidade é muito elevada, pode haver erros inerentes na área e na espessura, que resultam na alteração do cálculo da constante dielétrica.

Os resultados apresentados nesta sessão mostram que não é viável crescer óxido por anodização diretamente sobre ITO. Várias tentativas foram feitas neste sentido: i) usou uma fina camada cromo e de titânio para melhorar a adesão; ii) aplicou-se tratamento de plasma sobre o ITO; iii) mudou-se a geometria da amostra; iv) variou-se os parâmetros de anodização e v) deixou-se uma camada residual de alumínio. Somente a última tentativa permitiu o crescimento do oxido de forma razoável, conforme descrito acima. No entanto, de forma geral, os óxidos crescidos sobre ITO apresentam maior variabilidade do que óxidos crescidos diretamente sobre o vidro, com a mesma espessura da camada residual de alumínio.

6. CONCLUSÕES

O estudo proposto consistiu de forma geral a preparação e caracterização de óxido de alumínio anodizado sobre diferentes substratos transparentes, visando aplicações como fotodispositivos orgânicos. Nesta dissertação apresentam-se resultados que mostram as dificuldades e as estratégias necessárias para se conseguir este objetivo.

O principal problema encontrado para o crescimento de óxido de alumínio por anodização sobre ITO está relacionado com a adesão do alumínio metalizado ao ITO. A melhora na adesão foi obtida submetendo o ITO a um tratamento de plasma, metalizando uma fina camada de cromo sobre o mesmo. Contudo, não foi possível crescer óxido até consumir todo o alumínio sem que se desprendesse do substrato. Neste trabalho conseguiu-se produzir óxidos com boas características como isolante elétrico promovendo apenas o crescimento parcial, e deixando uma camada residual de alumínio. Assim, cresceram-se óxidos de 10 e 20nm, deixando abaixo uma camada de aproximadamente 10nm de alumínio. Encontra-se para estes óxidos uma constante dielétrica em torno de 5,4 para o óxido de 10 nm e 6,0 para o óxido de 20 nm e tan δ de $2{,}2\times10^{-2}$ e $1{,}4\times10^{-2}$, respectivamente.

Mostrou-se também que a rugosidade da superfície do óxido está relacionada com a rugosidade do alumínio, a qual pode depender do substrato (vidro ou ITO) ou do processo de evaporação. De uma forma geral, sempre se encontra uma constante dielétrica para os óxidos sobre ITO menor do que para aqueles crescidos diretamente sobre vidro. Enquanto os primeiros têm valores na faixa de 5,5 a 6,5 os últimos apresentam valores de 7 a 9.

Conclui-se que é viável preparar filmes de óxido de alumínios crescidos por anodização diretamente sobre vidro de forma a apresentar transmitância de 80% com ótimas características elétricas e morfológicas. Óxidos crescidos de forma a deixar uma camada residual de alumínio, para atuar como eletrodo, da ordem de 20 nm, apresenta transparência

(transmitância de 80%) suficiente para estudos de efeitos fotoelétricos e constante dielétrica ε =7,3, *tan* $\delta = 2x10^{-2}$e sua resistência de contato é da ordem de 60Ω.

REFERÊNCIAS

1. Aluminum anodization. In: [s.l: s.n.]. p. 1–12.

A. J. MOULSON, J. M. H. **Electroceramics: Materials Properties Aplications**. 2. ed. [s.l: s.n.]. p. 547

ANODIZAÇÃO, C. B. DE. **Anodização**. [s.l: s.n.].

BAO, Z.; LOCKLIN, J. **Organic Field-Effect Transistors**. 1. ed. [s.l: s.n.]. p. 640

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. [s.l: s.n.]. p. 606

Bartnikas, R. "Dielectrics and Insulators."[s.l: s.n.].

BUSTAMANTE, R. H. Fabricação de nanoestruturas de alumina anódica porosa e suas aplicações na síntese de nanomateriais. 2012.

CGEE. Eletrônica Orgânica: contexto e proposta de ação para o Brasil. **Centro de Gestão e Estudos Estratéggicos (CGEE)**, v. 12, p. 85, 2011.

CHEN, C. L. E Z. Anodic Aluminum Oxide-Based Nanostructures and Devices. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 235–259, 2011.

CHEN, Q. et al. Opto-electronic characterization of electron traps upon forming polymer oxide memory diodes. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 8, p. 083305, 2011.

CIVIL, L. N. DE E. **Comportamento do alumínio anodizado à corrosão atmosférica**. [s.l: s.n.].

DAMIANI, L. R. **Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2010.

EMPHASIS, W.; CONCEPTS, P.; PROCESSES, E. **With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes**. [s.l: s.n.].

FOONG, T. R. B.; SELLINGER, A.; HU, X. Origin of the Bottlenecks in Preparing Anodized Aluminum Oxide (AAO) Templates on ITO Glass. **ACSNANO**, v. 2, n. 11, p. 2256, 2008.

FRAGA, T. M. **Produção de nanotubos de TiO2 visando sua aplicação em células solares**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2012.

GIROTTO, E. M. et al. MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC EM SÓLIDOS: COMO EFETUÁ-LAS CORRETAMENTE. v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GOMES, D. D. E. M. Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na Borracha Natural Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na Borracha Natural. 2008.

GOMES, T. C. Dispositivos MIS à Base de Ftalocianina e Óxido de Alumínio Produzidos por Impressão Jato de Tinta em Substrato Flexível Dispositivos MIS à Base de Ftalocianina e Óxido de Alumínio Produzidos por Impressão Jato de Tinta em Substrato Flexível. 2013.

GOULDING, C. W. ANODIC OXIDE FILMS ON ALUMINUM. v. 41, n. 1, 1968.

GRANQVIST, C. . et al. Recent advances in electrochromics for smart windows applications. **Solar Energy**, v. 63, n. 4, p. 199–216, out. 1998.

GRONER, M. D. et al. Electrical characterization of thin Al 2 O 3 films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. v. 413, p. 186–197, 2002.

HEAVENS, O. S. Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation. **Le Journal de physique et le radium**, p. 355, 1950.

HENRY, B. M. et al. Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates. **Thin Solid Films**, p. 194–201, 2001.

HOLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

JÚNIOR, J. L. B. M. **Investigação de propriedades de filmes finos de SnO2 e Al2O3 para aplicação em dispositivos**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2010.

KALB, W. et al. Structure–performance relationship in pentacene/Al2O3 thin-film transistors. **Synthetic Metals**, v. 146, n. 3, p. 279–282, nov. 2004.

LAN, L.; PENG, J. High-Performance Indium – Gallium – Zinc Oxide Thin-Film Transistors Based on Anodic Aluminum Oxide. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 58, n. 5, p. 1452–1455, 2011.

LEE, J. G.; KIM, H. G.; KIM, S. S. Enhancement of barrier properties of aluminum oxide layer by optimization of plasma-enhanced atomic layer deposition process. **Thin Solid Films**, v. 534, p. 515–519, maio 2013.

LIN, W. **Anodized aluminum oxide and its application for organic transistors and sensors**. [s.l.] Katholieke Universiteite Leuven, 2012.

LIU, P.; SINGH, V. P.; RAJAPUTRA, S. Barrier layer non-uniformity effects in anodized aluminum oxide nanopores on ITO substrates. **Nanotechnology**, v. 21, n. 11, p. 115303, 19 mar. 2010.

MAJEWSKI, L. A.; GRELL, M. A novel gate insulator for flexible electronics. v. 4, p. 27–32, 2003a.

MAJEWSKI, L. A.; SCHROEDER, R.; GRELL, M. One Volt Organic Transistor. **Advanced Materials**, v. 17, n. 2, p. 192–196, 31 jan. 2005.

MARDARE, A. I. et al. Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics. **Physica Status Solidi (a)**, v. 209, n. 5, p. 813–818, 10 maio 2012.

MASSAZUMI, M.; VERS, O. **Medida de Quatro Pontas**. [s.l: s.n.].

OXIDES, M. Oxide Metalic Introduction. In: **Oxide Metalic Introduction**. [s.l: s.n.]. p. 1–26.

PARC, D. F. Parcerias Estratégicas. **Revista Parcerias Estratégicas**, p. 1–248, 2004.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, 2004.

ROSS, C. A. Properties of radio frequency – sputtered alumina films on flat and grooved substrates Properties of radio frequency – sputtered alumina films on flat and grooved substrates. v. 2511, n. 1996, 2014.

SU, Z.; ZHOU, W. Porous Anodic Metal Oxides. **Science Foundation in China**, v. 16, n. 1, p. 36–53, 1 jan. 2008.

TECNOLOGIA, C. D. E.; FREITAS, D. B. D. E. Universidade federal do ceará centro de tecnologia departamento de engenharia em teleinformática daniel barros de freitas. v. 15, 2012.

VOIGT, M.; SOKOLOWSKI, M. Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films. p. 1–5, 2004a.

VOIGT, M.; SOKOLOWSKI, M. Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 109, n. 1-3, p. 99–103, jun. 2004b.

VRUBLEVSKY, I. et al. Electronic properties of electrolyte / anodic alumina junction during porous anodizing. v. 253, p. 4680–4687, 2007.

ZHANG, G. Z. et al. Transparent capacitors based on nanolaminate Al2O3/TiO2/Al2O3 with H2O and O3 as oxidizers. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 16, p. 163503, 21 abr. 2014.