



---

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

# PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

---

**Produção e caracterização de transistores  
de filmes de óxidos metálicos depositados  
por pulverização ultrassônica**

**Bruno Farias da Silva**

---

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

Bruno Farias da Silva

**Produção e caracterização de transistores de filmes de  
óxidos metálicos depositados por pulverização  
ultrassônica**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Instituto de Geociências e Ciências  
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho”, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Física.

Orientador: Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro - SP  
2024

S586p

Silva, Bruno Farias da

Produção e caracterização de transistores de filmes de óxidos metálicos depositados por pulverização ultrassônica / Bruno Farias da Silva. -- Rio Claro, 2024

71 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientadora: Lucas Fugikawa Santos

1. Física. 2. Óxidos metálicos. 3. Transistor de efeito de campo. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"Júlio de Mesquita Filho"  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

Bruno Farias da Silva

## Produção e caracterização de transistores de filmes de óxidos metálicos depositados por pulverização ultrassônica

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora  
Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos  
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Antonio Riul Júnior  
IFGW / Unicamp/São Paulo (SP)

Prof. Dr. Carlos César Bof Bufon  
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 02 de agosto de 2024.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador Lucas Fugikawa Santos e aos meus colegas de pesquisa João Paulo Braga e João Victor Mendes, por toda a ajuda e apoio que me deram durante todo o processo de realização deste trabalho. Ao departamento de física pela estrutura e equipe técnica. Agradeço também a toda a minha família e amigos que possibilitaram toda a jornada até a conclusão desta dissertação. E agradeço às agências de fomento FAPESP, CAPES e CNPq.

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

## RESUMO

Nesta dissertação de mestrado foi realizado o planejamento e construção de um protótipo para um sistema de deposição automatizada, controlando a temperatura, tempo de deposição, fluxo de solução, número de ciclos e posição da ponta ultrassônica, de filmes finos de óxidos metálicos pela técnica de spray ultrassônico pirólise, a fim de estudar o impacto de diferentes fatores de confecção no comportamento elétrico dos filmes depositados usando soluções aquosas que são mais amigáveis ao meio ambiente. Para analisar a qualidade dos filmes, foi feita a produção e a caracterização de transistores de filmes finos (TFT do inglês thin film transistors) de óxido de zinco e óxido de cobre sobre substratos de silício ou lamínula de vidro com gate de óxido de silício e de gel iônico, verificando a qualidade do sistema desenvolvido, a influência de parâmetros de confecção como solvente, fluxo de solução e fluxo laminar nas características físicas e elétricas dos filmes de óxido depositados de forma automatizada. As propriedades dos filmes foram analisadas por medidas elétricas da curva de saída e de transferência e a espessura através de medidas de perfilometria, que proporcionaram uma maior compreensão da influência do substrato no processo de deposição e da importância de um fluxo laminar para o transporte da nuvem de solução pulverizada a fim de alcançar filmes com comportamento homogêneo. Com as caracterizações elétricas foi possível demonstrar a capacidade do sistema de depositar diferentes óxidos metálicos por meio de soluções precursoras aquosas com propriedades próximas às de filmes depositados por spray pirólise com pulverização por aerógrafo.

**Palavras-chave:** Transistor de filme fino; Óxido metálico; Spray pirólise; Semicondutor.

## ABSTRACT

For this master's degree thesis, it was carried out the planning and construction of a prototype for an automated deposition system, controlling the temperature, deposition time, solution flow, number of cycles and position of the ultrasonic tip, for the deposition of thin films of metallic oxides using the spray pyrolysis technique by pulverization ultrasonic, in order to study the impact of different confection factors on the electrical behavior of films deposited using aqueous solutions, that are more environmentally friendly. As well as the production and characterization of zinc oxide and copper oxide thin film transistors (TFT), with different solvents, on silicon or quartz substrates with silicon oxide and ionic gel gates, in order to verify and improve the quality of the developed system and the influence of manufacturing parameters such as solvent, solution flow and laminar flow on the physical and electrical characteristics of oxide films deposited in an automated way. The properties of the films were analyzed by electrical measurements of the output current and transfer curve and the thickness through profilometry measurements, which provided a greater understanding of the influence of the substrate on the deposition process, the importance of a laminar flow for the transport of the cloud sprayed solution to achieve films with homogeneous behavior, and we demonstrate the system's ability to deposit different metal oxides with aqueous precursor solutions with properties close to those of films deposited by spray pyrolysis with airbrush spraying.

**Keywords:** Thin film transistors; Metal oxide; Spray pyrolysis; Semiconductor.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
1.1 Transistores de filmes finos.....	8
1.2 Óxidos metálicos.....	9
1.3 Spray pirólise.....	11
1.4 Gel iônico.....	12
<b>2 PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO DO SISTEMA DE SPRAY ULTRASSÔNICO.....</b>	<b>14</b>
2.1 Montagem do protótipo do sistema de spray ultrassônico.....	14
2.1.1 Sistema de aquecimento do substrato.....	15
2.1.2 Sistema de injeção de solução.....	21
2.1.3 Movimento da ponta ultrassônica.....	24
2.1.4 Interface de usuário.....	26
2.1.5 Fluxo laminar.....	28
2.2 Processo de deposição.....	29
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
3.1 Confeção das amostras.....	31
3.2 Preparo do gel iônico.....	33
3.3 Teste visual de qualidade.....	34
3.4 Análise Termogravimétrica.....	34
3.5 Caracterização elétrica.....	36
3.6 Perfilometria.....	39
<b>4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
4.1 Ajuste dos parâmetros de deposição.....	42
4.2 Influência da utilização do fluxo laminar.....	44
4.3 Influência do solvente.....	45
4.4 Influência da espessura.....	48
4.5 Transistores com gate de gel iônico.....	52
4.6 Montagem do protótipo do sistema de spray ultrassônico.....	54
4.7 Deposição em movimento.....	59
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>66</b>
REFERÊNCIAS.....	67

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de semicondutores continua de grande interesse no meio científico, uma vez que materiais com essa propriedade são amplamente aplicados em instrumentos eletrônicos de todos os tipos, computadores, celulares, equipamento de laboratório e instrumentos médicos, entre outros. Desta forma, óxidos metálicos, que possuem comportamento de semicondutores, e seus processos de confecção continuam a ser estudados em busca de melhorar as características de dispositivos, buscando fabricar componentes mais compactos com igual ou melhores qualidades morfológicas e elétricas, como maior resistência fora do regime de operação e maior mobilidade em regime [1-10].

Existem inúmeras técnicas para a deposição de filmes de óxidos metálicos, como *RF sputtering*, laser pulsado, deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD), *spin-coating*, spray pirólise, entre outras, sendo as últimas duas citadas técnicas de deposição por solução. Técnicas de deposição por solução dependem de reações químicas específicas que podem ter seu processo refinado, com uso de catalisadores [11], também requerem equipamentos menos sofisticados dispensando, por exemplo, a necessidade de vácuo durante o processo de deposição ou altas temperaturas, como em técnicas como CVD.

A técnica de spray pirólise ainda pode ser subdividida de acordo com a forma que a pulverização é efetuada. Métodos como o uso de aerógrafo tem a vantagem de ser mais simples, apesar do volume da gotícula depender da viscosidade da solução, enquanto métodos como a pulverização ultrassônica tem maior controle sobre a nebulização da solução, e dependem de um equipamento mais sofisticado capaz de gerar tal vibração.

No sentido de contribuir para a área de técnicas de produção de filmes finos semicondutores, este trabalho tem como objetivo a construção e automatização de um sistema de spray pirólise por pulverização ultrassônica para a deposição de filmes de óxidos metálicos e uma análise inicial da dependência de fatores de confecção nas características elétricas e morfológicas dos filmes depositados. Visando refinar uma técnica de deposição energeticamente eficiente, por não precisar de vácuo ou uso de altas temperaturas, e usando solução aquosa, que é mais amigável ao meio ambiente e está de acordo com os objetivos da agenda 2030 da ONU [12]. Os filmes depositados foram usados como parte de transistores de

filme fino, TFT do inglês *thin film transistor*, que foram analisados eletricamente para aperfeiçoarmos o sistema e tornar possível uma deposição de filmes homogêneos e com características elétricas comparáveis a filmes depositados por outras técnicas.

No capítulo 1 iremos apresentar uma breve introdução aos assuntos que serão discutidos ao longo do trabalho por meio de uma revisão bibliográfica para que, no capítulo 2, seja detalhado o processo de planejamento e construção do protótipo que foi desenvolvido e usado no decorrer de todo o trabalho para a deposição dos filmes de óxidos metálicos, no capítulo 3, as técnicas usadas para a confecção das camadas ativas que compuseram os transistores que analisaremos. Ainda no capítulo 3, estão presentes as técnicas de análise usadas para caracterização, tanto elétrica por meio de medidas de curvas de saída e transferência quanto morfológicas através de medidas de perfilometria e análise termogravimétrica, que foram usadas no capítulo 4, onde interpretamos os dados obtidos, levando a alterações do sistemas e maior compreensão de alguns dos parâmetros de confecção. Por fim, no capítulo 5, serão apresentadas as conclusões deste trabalho e perspectivas futuras para o estudo da técnica usando o sistema desenvolvido.

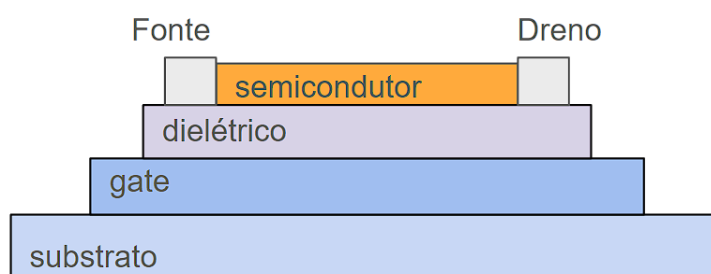
## **1.1 Transistores de filmes finos**

Transistores são dispositivos com três contatos, que são capazes de regular a corrente que passa através do seu canal (dreno e fonte ou coletor e emissor) de acordo com um determinado sinal na base, ou gate, possibilitando a amplificação do sinal ou chaveamento de uma corrente. O primeiro tipo de transistor a ser inventado foi o transistor de junção PNP ou NPN, denotando a junção de três semicondutores sendo o intermediário, a base, de tipo diferente dos contatos, fazendo com que a barreira de potencial impossibilite a passagem de corrente, porém, ao aplicar uma tensão na base a corrente entre a base e o emissor, essa barreira diminui possibilitando a passagem de corrente entre o emissor e o coletor.

Apesar de ter sido primeiramente produzido por Weimer em 1965, o transistor de filme fino por efeito de campo, a princípio usando sulfato de cádmio como semiconductor tipo n, só teve sua maior difusão e uso pela indústria em 2004 após sua vasta aplicação em dispositivos LCD (display de cristal líquido) ao possibilitar uma maior resolução ao controlar cada pixel de maneira independente. Mesmo que

essa tenha sido a aplicação que popularizou o uso deste tipo de componente eletrônico, existem muitos exemplos de sua aplicação em sensores químicos e biológicos [13-17], onde a camada semicondutora tem alguma interação com o analito, levando a uma alteração da corrente.

Figura 1 – Esquema de camadas em um transistor de filme fino , TFT, do tipo *bottom gate, top contact*, sendo as camadas dispostas sobre um substrato, de baixo para cima, o contato do *gate*, dielétrico, e canal, compostos pelo contatos de dreno e fonte e o semicondutor entre eles



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 1 representa as camadas presentes neste tipo de dispositivo, onde a tensão aplicada no *gate* irá induzir os portadores de cargas no semicondutor, daí o nome transistor de efeito de campo, uma vez que os portadores de carga são induzidos por um campo elétrico no *gate* ao invés de uma corrente como em transistores de junção. A carga induzida deve levar a uma mudança de comportamento da corrente elétrica entre o dreno e fonte para que ele execute a função de um transistor ao chavear ou ampliar a corrente no canal.

Algumas das vantagens dos TFTs envolvem a flexibilidade dos dispositivos, alta mobilidade de portadores de carga, atingindo valores superiores a  $1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ , e a possibilidade de ser processado por solução em baixas temperaturas[18-20], quando comparadas a técnicas convencionais como evaporação térmica.

## 1.2 Óxidos metálicos

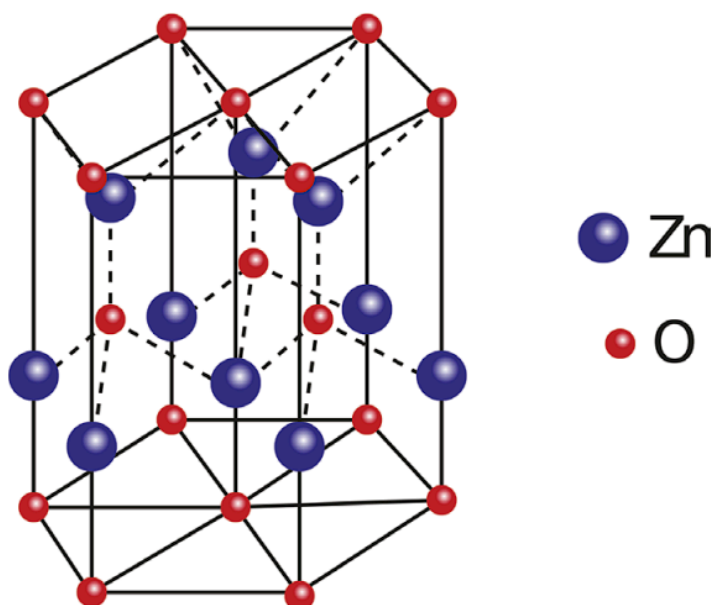
Os óxidos metálicos semicondutores, como o ZnO ou  $\text{In}_2\text{O}_3$ , têm se destacado nos últimos 15 anos como possíveis substitutos de silício amorfo (a-Si) e silício policristalino (poly-Si) em aplicações como circuitos de acionamento de monitores de matriz ativa de tela plana. Devido a características como alta transmitância óptica do espectro visível, alta mobilidade eletrônica, baixo custo de fabricação e

compatibilidade com aplicações de áreas amplas através do uso de técnicas de deposição que não dependam de vácuo como a técnica de spray pirólise.

Comparando esses filmes em termos de mobilidade, óxidos metálicos semicondutores atingem mobilidades da ordem de  $10 \text{ cm}^2/\text{V s}$  [21] usando técnicas como *RF sputtering* ou deposição por laser pulsante (com casos reportados em  $200 \text{ cm}^2/\text{V s}$  [22]), enquanto dispositivos de a-Si chegam por volta de  $1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . Por outro lado, apesar das dificuldades de processamento e uniformidade dos filmes, poly-Si apresenta mobilidades superiores a  $100 \text{ cm}^2/\text{V s}$ .

Um dos óxidos metálicos semicondutores mais estudados atualmente é o ZnO e compostos relacionados, para o uso em camadas ativas de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos como transistores de filme fino, LEDs, detectores e sensores UV. O interesse se deve a sua estabilidade química e propriedades físicas e eletrônicas como alta mobilidade e transparência para luz visível, com largura de banda de aproximadamente 3,37 eV. Podendo cristalizar em estrutura cúbica e hexagonal, com a hexagonal sendo termodinamicamente mais estável em temperatura ambiente.

Figura 2 – Representação da estrutura cristalina hexagonal, a configuração mais estável do óxido de zinco em temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado [23]

O óxido de zinco é conhecido por se comportar como um semicondutor dopado do tipo n, devido a presença de imperfeições intrínsecas da formação

cristalina. Esses defeitos podem ser vacâncias (átomos faltando na cadeia cristalina), intersticiais (átomos a mais ocupando espaços intermediários na rede) ou substitucional (um ânion ocupando a posição de um catodo ou o contrário) [24]. Apesar deste tópico ser controverso, uma vez que ainda existe discordância entre cálculos teóricos que indica a substituição de posição dentro da formação cristalina por átomos de hidrogênio como maior causador dos portadores do tipo n [25, 26] e medidas experimentais indicando vacâncias da rede como sendo a causa [27-29].

### 1.3 Spray pirólise

A técnica de spray pirólise consiste na pulverização de uma solução que será direcionada para um substrato previamente aquecido, onde irá sofrer diferentes processos químicos, como evaporação do solvente, queima do sal (acetato, nitrato etc) e oxidação do metal, deixando sobre o substrato apenas o composto desejado. Essa técnica de deposição de filmes é considerada simples por não depender, por exemplo, de vácuo como a técnica de pulverização catódica (*sputtering*), ou outros equipamentos com construção complexa. É uma técnica de baixo custo, com possibilidade de recobrir uma área ampla e com grande variedade de filmes semicondutores presentes na literatura, que são vantagens para uma vasta gama de aplicações[30-34].

O processo de pulverização da solução pode ocorrer de diferentes maneiras, sendo as técnicas mais comuns ar comprimido, pulverização eletrostática ou ultrassônica. Para a realização deste trabalho escolhemos a ultrassônica, que tem como vantagem sobre a técnica com ar comprimido uma menor dependência do solvente. No caso do ar comprimido, a viscosidade da solução será um fator determinante para o volume das gotículas formadas levando a uma grande dependência de solventes com baixa viscosidade, como 2-metoxietanol que é uma substância tóxica. Com o uso de uma ponta ultrassônica, o tamanho das gotículas passam a depender da frequência e potência da ponta ultrassônica, possibilitando o uso de solventes menos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, como a água.

A Tabela 1 sumariza algumas das vantagens e desvantagens de cada uma das diferentes técnicas citadas anteriormente para a melhor visualização do leitor.

Tabela 1 – Comparação resumida das diferentes técnicas de deposição de filmes finos de óxidos metálicos

Técnica	Vácuo	Área ampla	Efeito de borda	Dependência de solvente
<i>Sputtering</i>	sim	não	não	não se aplica
<i>Spin coating</i>	não	não	sim	sim
<i>Spray aerógrafo</i>	não	sim	não	sim
<i>Spray ultrassom</i>	não	sim	não	não

Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar da simplicidade da técnica, por um ponto de vista de engenharia, o refino pode apresentar alta complexidade devido ao número de variáveis que afetam o produto final, como tempo de *spray*, fluxo de solução, temperatura do substrato, tamanho da gotícula, formato da nuvem, interações com os substratos, etc [35-38]. É também por esse motivo que a técnica de *spray* é dependente da automação para que seja possível atingir a reprodutibilidade dos filmes depositados.

#### 1.4 Gel iônico

Quando se fala de alternativa para o uso de SiO<sub>2</sub> como porta de transistores de efeito de campo, geralmente a solução remete ao uso de materiais dielétricos inorgânicos como AlO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> [39,40] que possuem constantes dielétricas mais altas que o SiO<sub>2</sub>, mas que assim como o SiO<sub>2</sub> são de difícil produção para que tenham qualidades como alta resistência elétrica e homogeneidade para aplicação como dielétrico. Por outro lado, géis iônicos vêm ganhando espaço entre as aplicações para transistores baseados em tubos de carbono de parede única por sua capacidade em diminuir a tensão de operação [41] e demonstrarem alta capacitância [42] se comparados com filme óxido de silício.

Um gel iônico é um composto semi-sólido que pode reter carga elétrica, essa propriedade é devido a inserção de um líquido iônico em um polímero durante seu processo de cura, que pode se reorganizar na presença de um campo elétrico. Para a aplicação em dispositivos eletrônicos o polímero usado é geralmente um copolímeros tribloco ou dibloco, auto-organizados, tais como *poly(styrene-block-ethylene oxideblock-styrene)* (SOS), *poly(styrene-b-methylmethacrylate-b-styrene)* (SMS), e *poly(ε-decalactone)-b-poly(DL-lactide)-b-poly(ε-decalactone)* (DLD) [43-45].

Líquidos iônicos são compostos líquidos, em temperatura ambiente, constituídos exclusivamente de íons. Esta classe de materiais tem ganho mais

destaque desde 1992 quando John S. Wilkes obteve *1-ethyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate* ([EMIM][BF<sub>4</sub>]), um líquido iônico com boa estabilidade sem a necessidade de atmosfera controlada, baixa pressão de vapor e alta condutividade iônica. Assim como o polímero, os líquidos iônicos também tem uma variedade de opções quando se trata da aplicação para confecção de géis iônicos, por exemplo [EMIM][TFSI], [BMIM][PF<sub>6</sub>] e [EMIM][TFSA] [46-49].

Outra vantagem do *gate* iônico está relacionado à facilidade ao confeccionar o dispositivo [49], possibilitando posicionar o gel iônico sobre a superfície do filme semiconductor após sua cura. Este tipo de confecção possibilita uma grande compatibilidade com diferentes substratos, inclusive flexíveis uma vez que o filme se mantém maleável, e tamanhos de dispositivos, podendo variar sua espessura de acordo com a quantidade de solução depositada por área de superfície e uma ampla superfície pode ser recoberta pelo polímero, possibilitando filmes extensos.

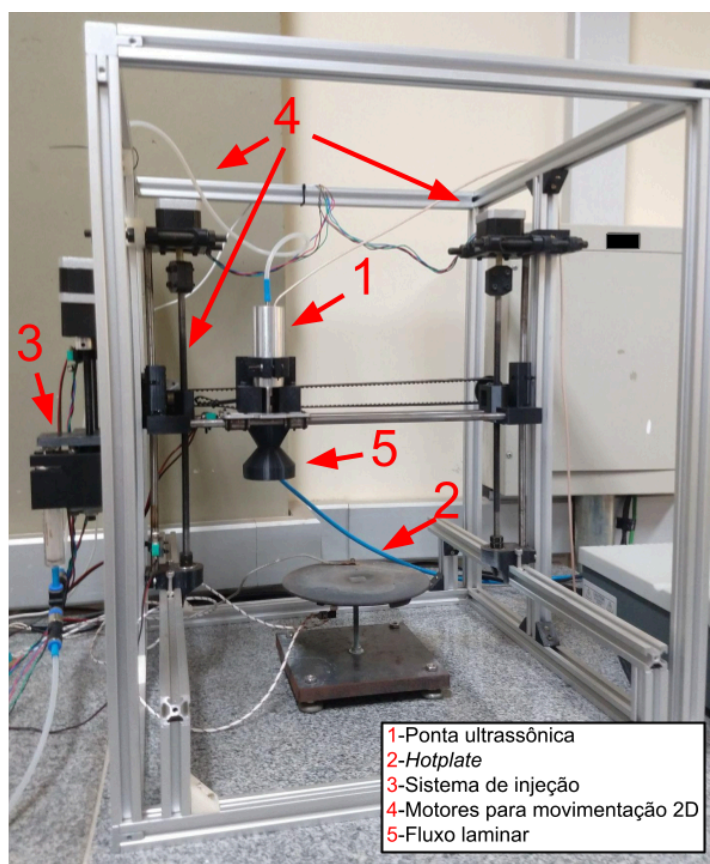
## 2 PROCESSO DE DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO DO SISTEMA DE SPRAY ULTRASSÔNICO

Serão detalhados no capítulo 2 a construção do protótipo de *spray* ultrassônico, incluindo os detalhes de cada um dos módulos controlados pelo controlador Arduino e motivos para as alterações feitas durante o processo de aperfeiçoamento do protótipo.

### 2.1 Montagem do protótipo do sistema de spray ultrassônico

O funcionamento apropriado da técnica de *spray* ultrassônico pirólise é dependente de um fluxo constante de solução através da ponta ultrassônica (1) e uma superfície aquecida (2) onde as gotículas de solução irão sofrer o processo de pirólise sobre o substrato.

Figura 3 – Foto do sistema de spray pirólise por pulverização ultrassônica que desenvolvemos para este trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor

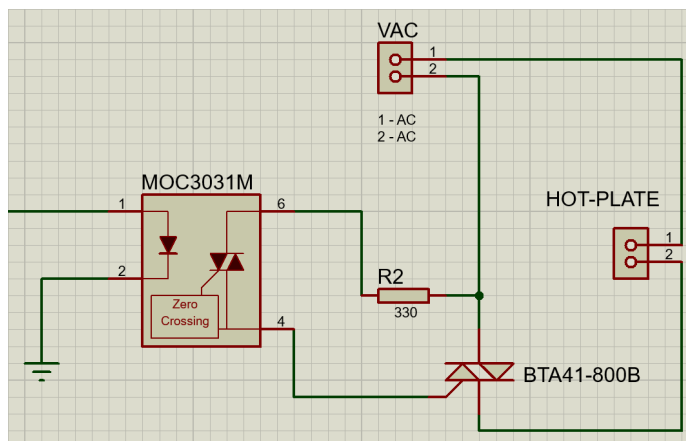
A Figura 3 tem o propósito de elucidar o posicionamento e montagem dos módulos que compõem o protótipo desenvolvido para a completa automação do processo de deposição de filmes finos de óxidos metálicos. Os módulos de controle planejados foram, controle PID (Proporcional, Integral, Derivativo) do sistema de aquecimento da *hotplate* (2), sistema de injeção de solução (3), movimento em duas dimensões da ponta ultrassônica (4), fluxo laminar (5), e interface de controle pelo usuário, que serão detalhados a seguir.

O código fonte do controlador e para o aplicativo podem ser encontrados hospedados no seguinte *link*, disponível apenas sob a aprovação do autor. [github.com/BrunoF-S/SprayUltra](https://github.com/BrunoF-S/SprayUltra)

### 2.1.1 Sistema de aquecimento do substrato

Usando o circuito representado na Figura 4, aplicamos um sinal PWM (*Pulse Width Modulation*) do arduino no MOC 1 para modular um sinal alternado de até 110 V aplicados na resistência sob uma placa de ferro, sem que o arduino seja afetado pela corrente alternada graças ao optoacoplador MOC3031M.

Figura 4 – Circuito para o controle de temperatura da *hotplate* através do sinal PWM do arduino aplicado no canal 1 do optoacoplador



Fonte: Elaborado pelo autor

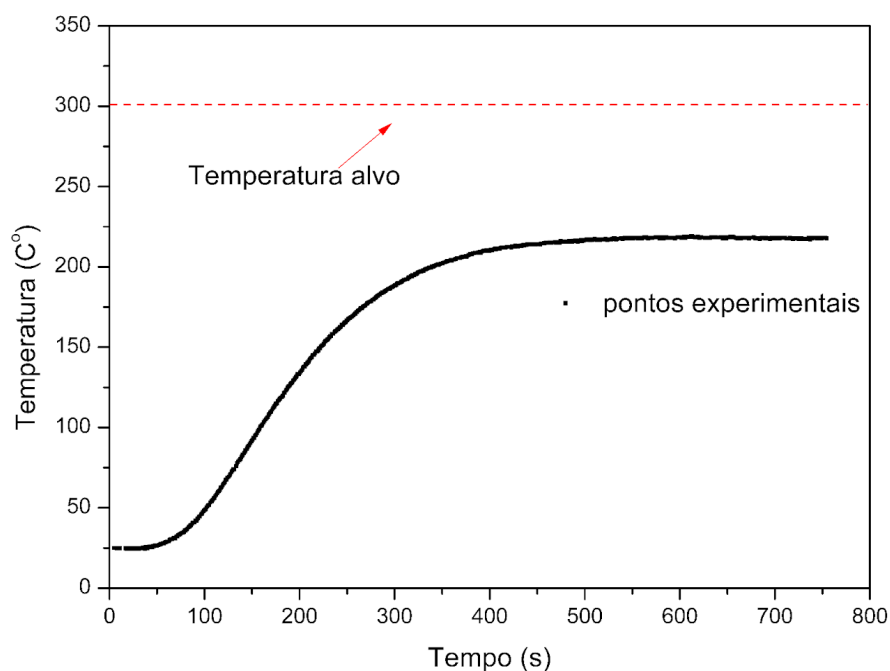
O ciclo de trabalho do PWM dita a tensão aplicada na resistência através do TRIAC BTA41-800B de modo que podemos variar a tensão em passos de aproximadamente 0,4V uma vez que o *duty cycle* do PWM do arduino nano pode ser variado entre 0 e 255, onde 0 ele se mantém constantemente desligado e 255 constantemente ligado.

Para determinar a potência a ser aplicada foi usada uma técnica conhecida como controle PID, onde através de uma função proporcional, integral e derivativa no tempo (t) de um dado parâmetro erro que deve ser minimizado, retorna um valor de ação. Para este sistema, o erro (e(T)) é a diferença entre a temperatura atual (T), medida através de um termopar na superfície da placa de ferro, e a temperatura alvo, e o valor de ação P(T) será o *duty cycle* do PWM que deve variar de 0 à 255, de acordo com a equação (1). Vale ressaltar que  $C_p$ ,  $C_i$  e  $C_d$ , são as constantes proporcional, integrativa e derivativa respectivamente.

$$P(T) = C_p e(T) + C_i \int_0^t e(T) dt + C_d \frac{de(T)}{dt} \quad (1)$$

Para destacarmos a importância de cada parcela da equação (1) iremos relacioná-la às suas funções no processo de aquecimento. A parcela proporcional é a mais básica, fazendo com que seja aplicada uma maior tensão quanto mais distante a temperatura medida esteja da temperatura alvo, ou seja, aquecendo a placa de ferro caso esteja mais fria que o desejado. Uma vez que o nosso sistema está constantemente perdendo calor para o meio a função proporcional por si só não é o suficiente para atingir a temperatura alvo, mas sim atingindo uma temperatura de equilíbrio uma vez que o fluxo de calor para o ambiente seja igual a potência dissipada na resistência, como representado na Figura 5.

Figura 5 – Curva experimental de temperatura em função do tempo para a *hotplate* com controle proporcional



Fonte: Elaborado pelo autor

Para solucionar o problema destacado anteriormente temos a parcela integral da equação (1), onde ao integrar a função erro ao longo do tempo adicionamos um fator que quando a temperatura for menor que a temperatura alvo fará com que a potência aumente gradativamente, e quando for maior com que diminua, compensando assim a perda de calor para o ambiente.

Por último temos a parcela derivativa da equação (1) que, em geral, tem o efeito de suavizar a mudança da função erro, porém para o caso que estamos analisando esse efeito já acontece naturalmente uma vez que a temperatura medida não reage de forma imediata à mudança de potência. É necessário que a placa seja aquecida para que a mudança seja detectada pelo termopar. Por outro lado, podemos empregar essa parcela para solucionar o problema de picos de tensão na resistência da *hotplate*.

Um fator que poderia diminuir a vida útil do sistema são picos de tensão, causando o estresse eletromecânico da resistência de aquecimento da *hotplate*. Usando a parcela derivativa da função podemos suavizar a mudança de potência ao invés da função erro, fazendo com que a potência não tenha alterações bruscas que prejudicam a resistência.

Figura 6 – Representação do do *loop* para o cálculo iterativo da potência aplicada usando PID

```
C/C++
    e = temperatura_alvo - temperatura_atual;
    Se = e + Se;
    p = Cp * e + Ci * Se;
    p = Cd * (p - p_inicial) + p;
    p_inicial = p;
```

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 6 traz o código usado para implementar o controle PID de maneira iterativa onde o código representado na Figura 6 é executado uma vez por segundo pelo controlador Arduino. Dessa forma a variável “e” carrega a informação do erro entre a temperatura atual e a temperatura alvo, “Se” é a somatória de cada uma dessas parcelas em cada segundo, p é a potência calculada neste ciclo, e “p\_inicial” armazena o valor calculado para o ciclo anterior de modo a fazer o cálculo de variação entre o ciclo anterior e o valor calculado pelas parcelas integral e proporcional.

Apesar da implementação de um algoritmo iterativos para a função ser simples, como o demonstrado acima no formato do bloco de código que será executado uma vez por segundo, ainda é necessário ajustar as constantes relacionadas à cada parte da equação (1) para que a função se mantenha dentro do intervalo adequado e para que a temperatura seja ajustada da melhor forma possível para diferentes temperaturas alvo.

$$C_p = 255 / (\text{temperatura\_alvo} - \text{temperatura\_atual}) \quad (2)$$

$$C_i = \text{temperatura\_alvo} / C \quad (3)$$

$$C_d = -0.75 \quad (4)$$

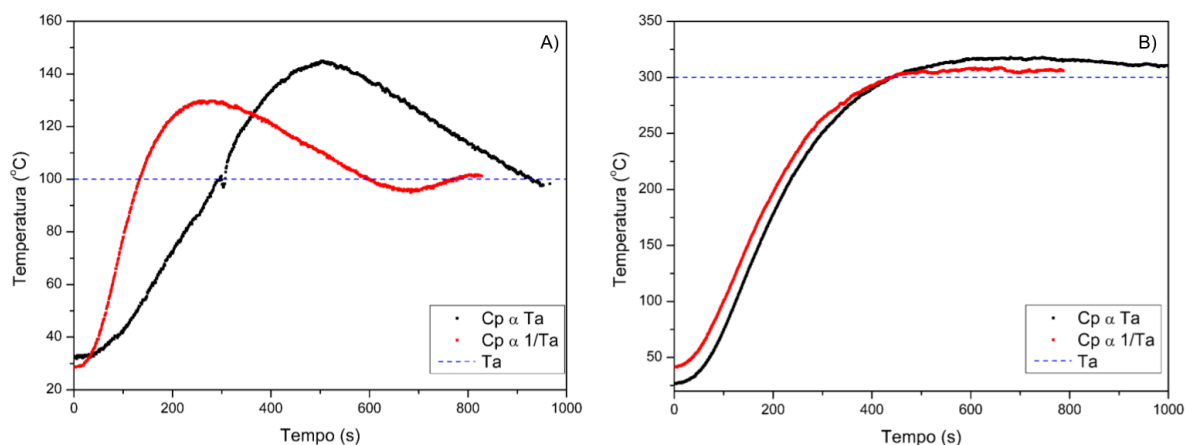
Como é possível ver na equação (2) a constante proporcional faz com que o *duty cycle* inicialmente seja igual à 100%, ou seja, 255, fazendo com que independente da temperatura escolhida inicialmente a placa irá esquentar o mais rápido possível. Pela equação (3) vemos que quanto maior a temperatura alvo maior

deve ser a relevância da parcela integral, já que quanto maior a temperatura maior será a troca de calor que precisará ser compensada, e C é apenas uma constante ajustada experimentalmente a partir do tempo que leva para a *hotplate* esquentar.

A equação (4) faz com que a cada segundo seja aplicada uma parcela igual a 25% da diferença entre a potência atual e a potência alvo calculada pelas partes proporcional e integral, descontando 75% do valor calculado antes de aplicar a parcela derivativa por isso o “-0,75”. Vale ressaltar que o valor de 25% foi escolhido empiricamente.

Podemos ainda comparar a eficiência e observar os efeitos das constantes discutidas anteriormente ao considerar alguns erros comuns. Os gráficos a seguir são da temperatura ao longo do tempo se a constante da parcela proporcional for calculada de forma diretamente proporcional à temperatura alvo e a diferencial por relacionada a temperatura.

Figura 7 – Curvas experimentais de temperatura em função do tempo para a *hotplate* com controle PID onde a parcela proporcional é calculada de forma diretamente proporcional e inversamente proporcional à temperatura em preto e em vermelho com duas temperaturas alvo diferentes A) 100°C e B) 300°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Como podemos observar em ambos os casos, para 100 °C e 300 °C em preto, onde a constante é calculada diretamente proporcional à temperatura, ocorre o efeito de *overshoot*, que é o nome dado ao ajustar a temperatura para cima da temperatura alvo. Esse efeito é geralmente relacionado à parcela integral da função, onde devido ao tempo que leva para a *hotplate* ser aquecida a parcela integral da função PID se torna maior do que o necessário para manter a temperatura alvo.

Ao compararmos o comportamento apresentado na Figura 7, o efeito de *overshoot*, diminuiu consideravelmente para ambos os casos e o tempo de aquecimento foi drasticamente reduzido para o caso onde a temperatura alvo é 100 °C e estão resumidos na Tabela 2, onde o *overshoot* foi representado pela porcentagem que a temperatura mais alta atingida representa a mais que a temperatura alvo, e o tempo de aquecimento pela primeira vez que a temperatura alvo é atingida.

Tabela 2 – Análise quantitativa do *overshooting*, a partir da porcentagem que a temperatura máxima atingida em relação a temperatura alvo e o tempo necessário para atingir a temperatura alvo

	$C_p \propto T_a = 100$	$C_p \propto 1/T_a = 100$	$C_p \propto T_a = 300$	$C_p \propto 1/T_a = 300$
<i>Overshoot</i> (% $T_a$ )	45%	29,5%	5,3%	2,5%
Tempo (s)	295 s	134 s	300 s	300 s

Fonte: Elaborado pelo autor

O mesmo efeito é menos visível em 300 °C já que está próximo ao limite de temperatura estipulado, ou seja, uma vez que a constante para o exemplo proporcional a temperatura foi ajustada de modo que a partir da temperatura ambiente com a temperatura alvo sendo 300 °C a tensão aplicada deve ser próxima a 110 V. Esse comportamento é similar ao caso em vermelho, porém o caso em vermelho não tem a limitação da temperatura alvo ser em 300 °C para tal.

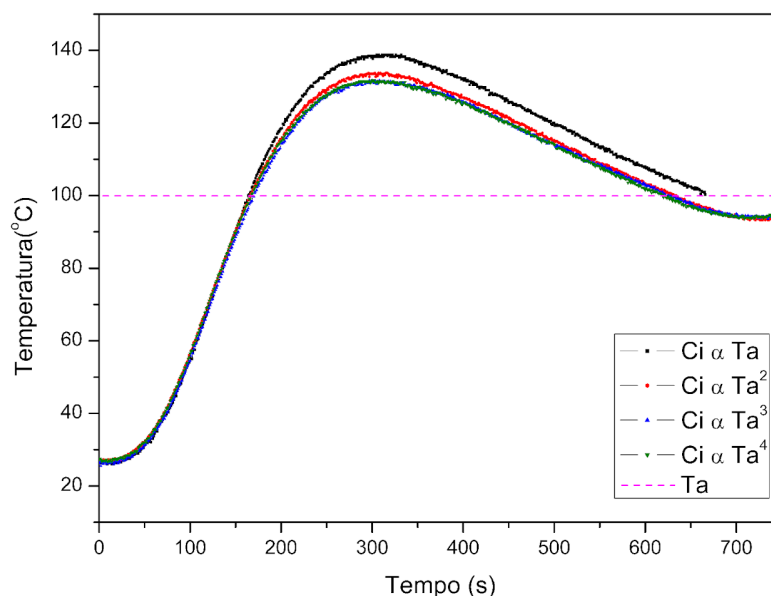
Logo, o *overshoot* que acontece na Figura 7 B) para a curva em preto é maior que a em vermelho devido a diferença de temperatura em que iniciam o aquecimento, ou seja, o tempo de aquecimento é bem próximo devido a maior contribuição da integral, que pode ser vista através da área entre as linhas vermelha e preta, porém ao atingir a temperatura alvo o valor para a potência aplicada é maior que a necessária para manter a temperatura, causando o *overshoot*.

De maneira semelhante podemos testar variar a dependência do cálculo da constante relacionada a parcela integral ( $C_i$ ), buscando identificar se é possível minimizar o *overshoot* para temperaturas mais baixas (próximas da temperatura ambiente) sem alterar a resposta em temperaturas mais altas (próximas de 350 °C que é o limite encontrado para esta *hotplate*).

As medidas na Figura 8 tem como temperatura alvo 100 °C e todas as medidas partem de uma temperatura bem similar para que possamos avaliar o

comportamento da parcela integral. As parcelas proporcional e derivativa da função usada no PID foram mantidas como demonstrado anteriormente pela implementação do código.

Figura 8 – Curvas experimentais de temperatura em função do tempo para a *hotplate* com controle PID onde a parcela integral é calculada de forma diferente em relação a temperatura, proporcional a T, T2, T3 e T4



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao diminuir a constante calculada para 100 °C, o *overshoot* diminui, como esperado, porém ainda se mantém em uma porcentagem alta em relação a temperatura alvo. Isso porque o efeito observado não tem apenas relação com a componente integral, mas também com o gradiente de temperatura que existe entre resistência que aquece a *hotplate* e o sensor de temperatura, uma vez que quando a temperatura alvo é atingida no sensor o sistema ainda não atingiu o equilíbrio térmico, ou seja, uma vez que a temperatura alvo é atingida, mesmo que pare de ser aplicada tensão ainda seria medida um aumento na temperatura.

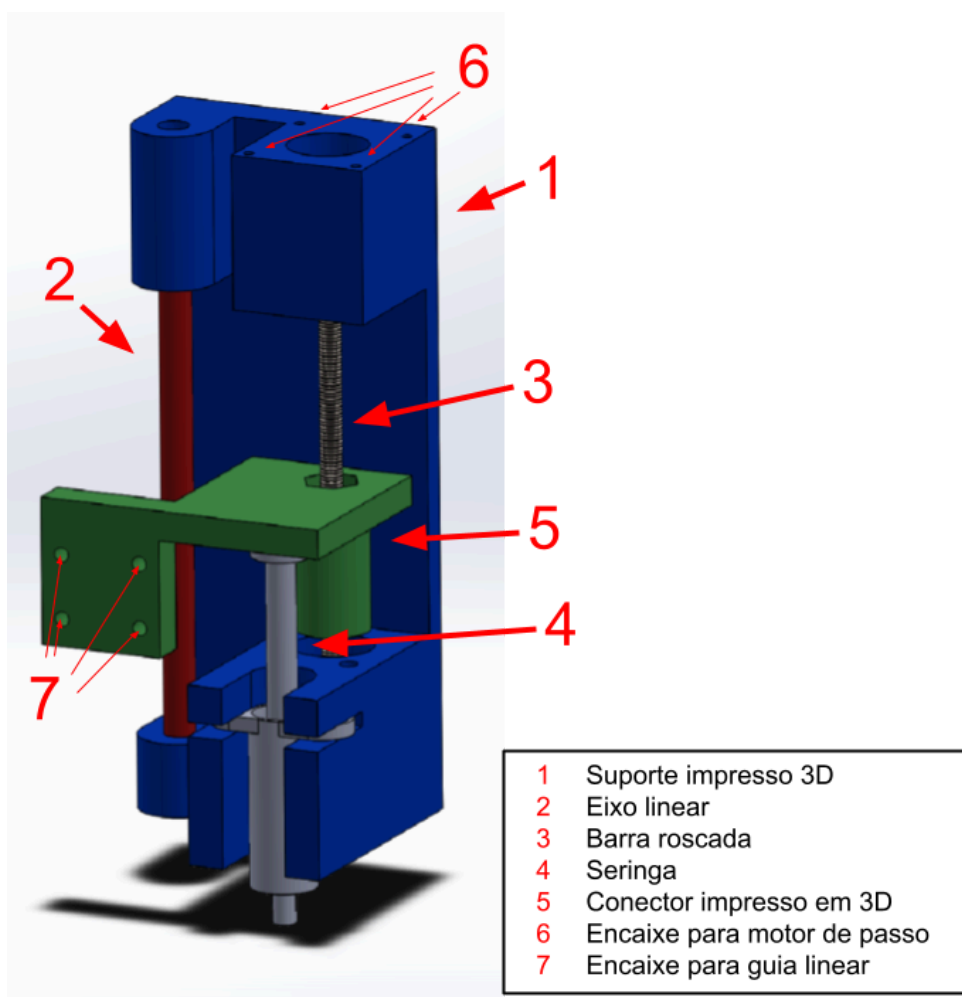
Estes exemplos servem para demonstrar como uma escolha mais cuidadosa das constantes da função PID pode levar a um melhor funcionamento do sistema para casos mais gerais.

### 2.1.2 Sistema de injeção de solução

O método usual para a injeção de solução neste tipo de sistema é usar pequenos recipientes para armazenar solução acima da ponta ultrassônica de forma

que o líquido irá fluir com a força da gravidade e é possível controlar esse fluxo alterando a bitola do tubo de saída. Mesmo que tal configuração tenha vantagens pela sua simplicidade, o controle do sistema se torna limitado, tendo que mudar o recipiente toda vez que seja necessário a mudança de fluxo limitando em variedade e dificultando a determinação do mesmo uma vez que ele estará relacionado com a viscosidade da solução.

Figura 9 – Modelo 3D para representação do sistema de injeção de solução



Fonte: Elaborado pelo autor

Para o sistema construído neste trabalho, usando a peça representada na Figura 9 que foi projetada para impressão 3D, foi acoplado um motor de passo à uma seringa (representada em cinza). Apesar do motor de passo não ter um movimento contínuo é possível diminuir o tamanho de cada passo e aumentar o número de passos por segundo de modo que possa ser considerado contínuo. Para

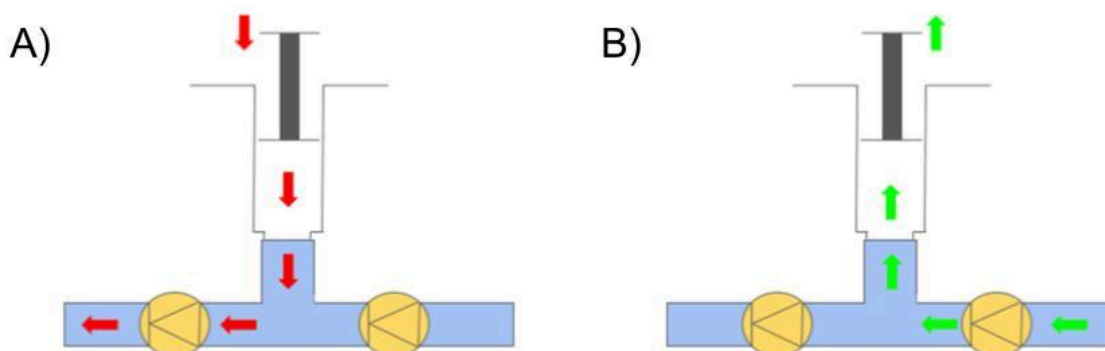
tal usamos o sistema de semi-passo do *driver* A4988 passando de 200 passos por revolução para 800 passos por revolução.

Inicialmente usamos um fuso próprio para impressora 3D, que garante uma maior precisão e firmeza para o deslocamento, porém o passo da rosca se mostrou grande demais para o propósito, de forma que aliado a uma seringa de 10 ml resultava em um fluxo mínimo de 6 ml/min se considerarmos 20 passos por segundo como uma velocidade aceitável para o motor de passo ter um movimento considerado contínuo.

Outro problema observado na configuração inicial foi o uso de uma seringa de plástico. Apesar do movimento contínuo do êmbolo era possível notar a nuvem do *spray* sair em pequenas borrifadas, que ao inspecionar mais de perto foi constatado que a borracha na ponta do êmbolo que veda o cilindro durante o processo de ejetar solução, devido ao seu atrito com o cilindro, é comprimida sem empurrar a solução até atingir um limite fazendo ela se mover com a energia elástica acumulada em um grande passo, fazendo assim pequenos avanços ao invés do avanço contínuo pretendido.

Após os primeiros testes foi trocado o fuso por uma barra roscada M8 e a seringa de plástico foi substituída por uma de vidro, de forma que diminuímos o fluxo mínimo que poderíamos atingir e eliminamos os problemas relacionados a flexibilidade do êmbolo, uma vez que a seringa de vidro não tem nenhuma borracha para a vedação. Outro detalhe que devemos nos atentar é que a seringa de vidro tem as paredes do cilindro mais espessas de forma que uma seringa de vidro com o mesmo diâmetro da de plástico para encaixar no sistema tem seu interior mais estreito fazendo que o mesmo movimento do êmbolo se traduza em uma quantidade menor de solução a ser expelida. Levando a uma resolução do fluxo de 1,05  $\mu$ l/passos e um fluxo mínimo de 2 ml/min considerando aproximadamente 32 passos do motor por segundo.

Figura 10 – Esquema para passagem de solução através das válvulas de retenção:  
A) Esvaziando a seringa. B) Enchendo a seringa



Fonte: Elaborado pelo autor

Vale a pena ressaltar a desvantagem dessa montagem em relação a primeira citada, onde é possível ir gradualmente reabastecendo o recipiente, a seringa por outro lado é fechada e necessita parar o *spray* para ser reabastecida, esse processo não é um grande impedimento uma vez que a seringa é grande o suficiente para completar uma camada do processo de deposição sem interrupção e durante o tempo de espera entre camadas é possível executar o processo de reabastecimento com a ajuda das válvulas de retenção representadas na Figura 10. Desta forma, quando a seringa puxa solução ela flui pelo lado direito de um recipiente externo, como representado pelas setas em verde na Figura 10 B, e quando o motor empurra o êmbolo ela flui pela esquerda em direção a ponta ultrassônica, como representado pelas setas em vermelho.

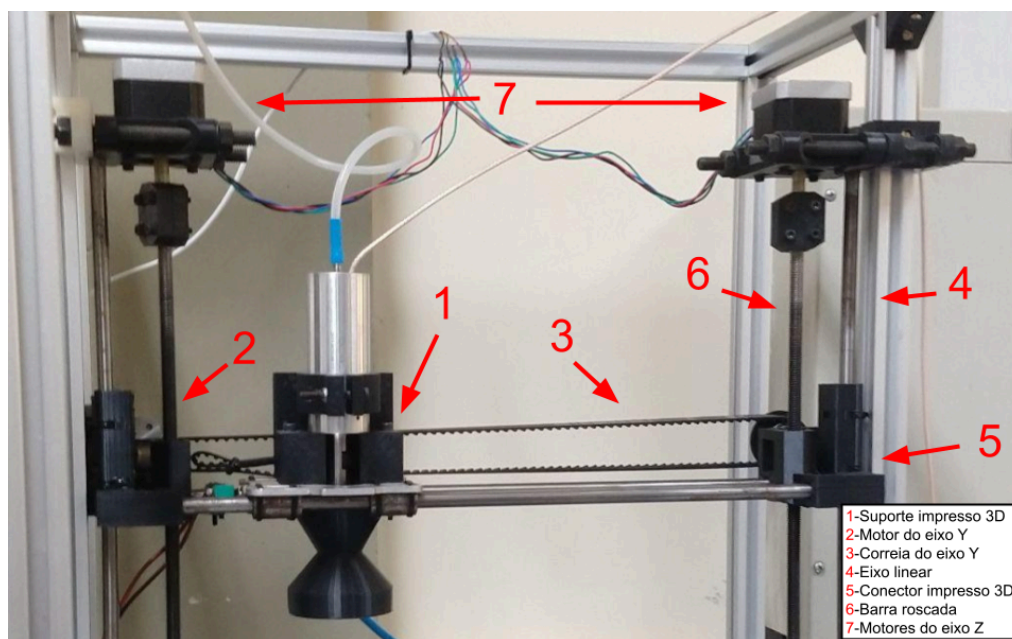
### 2.1.3 Movimento da ponta ultrassônica

A movimentação da ponta ultrassônica possibilita fazermos deposições em movimento, permitindo depositarmos filmes sobre uma região maior do que a área determinada pela nuvem nebulizada, porém as vantagens não estão limitadas a esta. Um problema comum a sistemas de deposição por *spray* está relacionado ao início da nebulização. Uma vez que a nuvem pode ser pouco homogênea, iniciando mais forte, ou mesmo gotejar solução sobre o substrato. Isso ocorre devido a acumulação de solução na ponta ultrassônica ou uma falta de sincronização com o fluxo de solução através da ponta com a ativação do ultrassom.

Desta forma a possibilidade de mover a ponta ultrassônica é uma oportunidade para o refino da técnica de deposição por *spray*. A ponta é movida

para fora da área de deposição, e inicia o processo de *spray* antes do processo de deposição começar. Da mesma forma, após o tempo de deposição ter sido concluído a ponta ultrassônica pode ser movida para fora da área de deposição antes de desativar a ponta ultrassônica cessando o *spray*. Esta sequência de ações previne acidentes como os citados anteriormente.

Figura 11 – Foto do sistema de deposição focado na montagem dos motores que controlam o movimento da ponta ultrassônica



Fonte: Elaborado pelo autor

Como indicado na Figura 11, a ponta ultrassônica foi posicionada em um suporte (1) que pode correr horizontalmente sobre dois eixos lineares de 6 mm. Os eixos têm as funções de dar suporte para a ponta ultrassônica e guiar o seu movimento efetuado usando um motor de passo Nema 17 (2) e uma correia (3).

Para realizar o movimento na vertical, o sistema descrito anteriormente corre por dois eixos lineares (4) em suas extremidades de maneira espelhada, desta maneira seguiremos com a numeração apontado no lado direito da Figura 11 que deve ser espelhado ao lado esquerdo. Com auxílio de peças impressas em PLA em uma impressora 3D (5) é apoiado em porcas sextavadas, conectadas à barras roscadas (6) que giram de acordo com dois motores de passo Nema 17 (7) ligados em paralelo. Como os motores estão ligados em paralelo ambos se movem com o mesmo sinal gerado por um driver A4988, tal montagem evita que os motores fiquem dessincronizados e a ponta ultrassônica fique inclinada.

Para um posicionamento preciso da ponta ultrassônica durante o processo de deposição todos os eixos tem seu próprio sistema de calibragem. Quando o sistema de movimento é ligado, o eixo se move em uma direção pré definida até um fim de curso. O controlador então mantém registrada a posição atual como origem e se move apenas dentro de um intervalo pré definido. Vale ressaltar que a origem do eixo vertical é definida pela ponta ultrassônica levemente encostada sobre o *hotplate*.

#### 2.1.4 Interface de usuário

O controlador escolhido para garantir que todos os processos estejam constantemente trabalhando em conjunto paralelamente foi um Arduino nano, que apesar das inúmeras vantagens como custo, número de portas lógicas e módulos prontos pré fabricados, este controlador não tem suporte para *multithreading*, ou seja, impossibilita que múltiplas tarefas sejam executadas ao mesmo tempo. Existem algumas soluções que possibilitam simular tal função, como por exemplo a que usamos para o controle PID onde fazemos uso do timer interno do arduino para contar o tempo entre execuções do bloco de código, fazendo com que ele não atualize o *duty cycle* em todos os ciclos do programa, mas o PWM continua constantemente em ação, este tipo de ação diminuindo a quantidade de comandos por ciclo e agilizando processos que são mais sensíveis ao tempo como o controle dos motores de passo. Desta forma estamos aquecendo a *hotplate* ao mesmo tempo que controlamos o motor de passo, mesmo que ambos os códigos não estejam sendo executados simultaneamente.

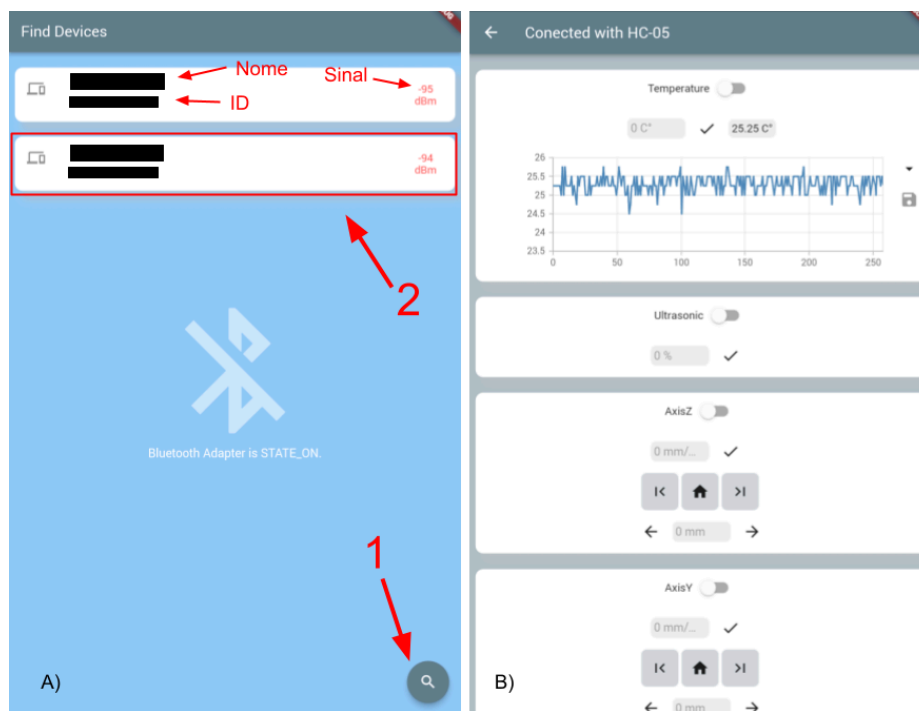
Mesmo que possamos otimizar os processos a partir do código, não é interessante deixar o controlador com mais encargos que seja necessário. Pensando em melhorar a experiência de usuário sem impactar a performance do sistemas, optamos por implementar uma comunicação bluetooth com um módulo HC-05 no controlador, e criamos a interface em dart/flutter para dispositivos mobile.

Flutter é um framework baseado em dart, linguagem de programação voltada para aplicativos multiplataforma, possibilitando que o controle do sistema seja feito por celulares ou tablets, Android e IOS.

O aplicativo de controle desenvolvido consiste em duas telas, a primeira, na Figura 12 A), para a conexão com o equipamento, onde é possível buscar por

dispositivos *bluetooth* próximos ao pressionar o botão 1, parear com novos dispositivos ao segurar pressionada a área marcada por 2 e iniciar a comunicação ao clicar na área 2.

Figura 12 – Telas do programa de controle do sistema ultrassônico, para A) conexão e B) controle.



Fonte: Elaborado pelo autor

A segunda tela, na Figura 12 B), é destinada para o controle do sistema, onde é possível ligar os diferentes módulos e estabelecer valores para diferentes funções, como também observar a mudança de parâmetros como temperatura. A comunicação com o controlador é feita de forma serial, mas funciona nas duas vias, ou seja, o controlador recebe as instruções para serem executadas, mas retorna os recebimentos e valores esperados frequentemente.

Essa solução impacta pouco no tempo de *loop* do programa do controlador, mas principalmente tira a necessidade de processar uma interface com o usuário do lado do controlador. Aliado com a função em que o sistema executa uma série de comandos para a deposição de filmes sem a necessidade de comunicação por parte do usuário durante o processo, essa solução para interface exige muito pouco do controlador durante o processo de *spray* onde o tempo de resposta é de grande importância.

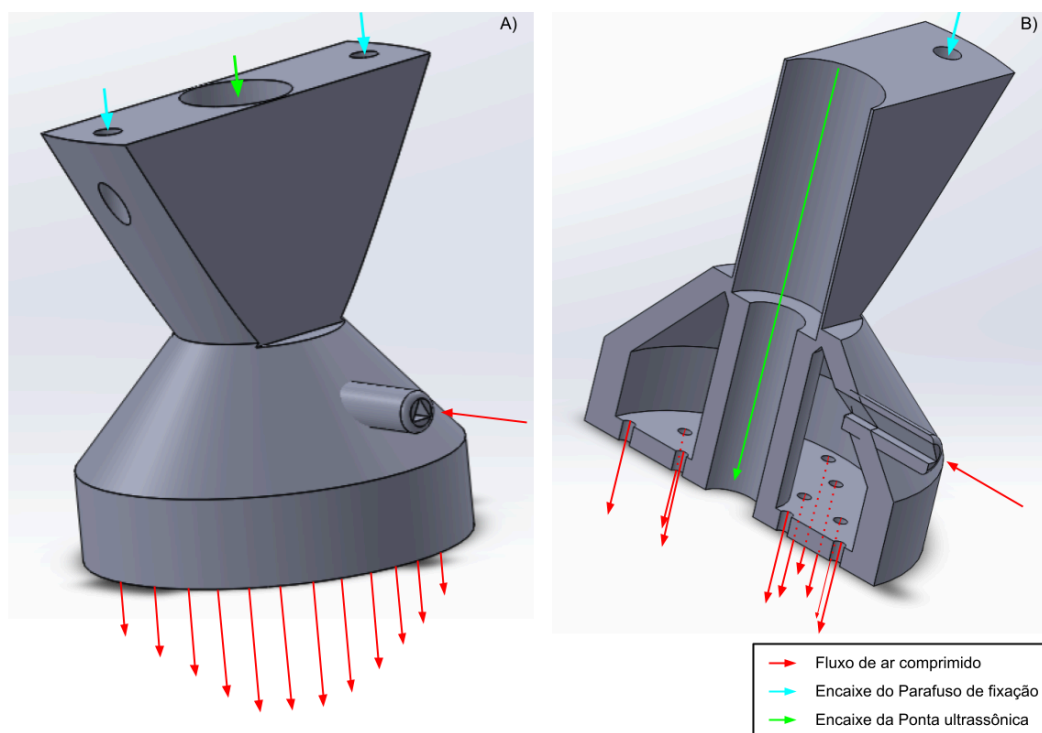
### 2.1.5 Fluxo laminar

Diferente do método de pulverização por aerógrafo, onde as gotículas são ejetadas em alta velocidade e empurradas para a superfície do substrato pela pressão do ar comprimido, na pulverização por ultrassom as gotículas são empurradas para fora da ponta ultrassônica com o fluxo de solução e caem lentamente sobre o substrato. Apesar da gravidade guiar a solução pulverizada para o substrato logo abaixo da ponta, uma corrente de convecção criada pelo aquecimento da *hotplate* dificulta o processo, fazendo que grande parte das gotículas se espalhe para fora do substrato no processo.

Para evitar o processo citado anteriormente, projetamos uma nova peça para ser impressa em 3D usando ABS e instalar na ponta ultrassônica que servirá para guiar um fluxo de ar comprimido gerando um fluxo laminar.

Como demonstrado na Figura 13, a peça foi projetada de forma que encaixe na ponta ultrassônica, mas ela é presa ao suporte, que segura a ponta, com dois parafusos, fazendo com que a peça não tenha contato direto com a ponta que deve ter liberdade para vibrar e realizar o processo de pulverização.

Figura 13 – Modelo 3D da ponta de fluxo laminar com corte transversal e modelo da ponta de fluxo laminar.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para que a peça possa ser impressa inteira, o que diminui a chance de haver vazamentos do ar comprimido por pontos indesejados, ela foi projetada com uma câmara interna. Como é possível observar pelo modelo do lado esquerdo graças ao corte transversal, a câmara foi projetada para que suas paredes tenham um ângulo que a impressora 3D possa imprimir sem suportes, uma vez que não seria possível retirar os restos de material de dentro da câmara. Da mesma forma, o tubo onde deve ser feito o encaixe da mangueira de ar comprimido tem seu interior em formato triangular, dispensando os suportes internos para a sua impressão.

Para controlar o ar comprimido injetado através do componente anterior foi instalado um manômetro ao tubo que leva o ar comprimido para o encaixe de interior triangular.

## 2.2 Processo de deposição

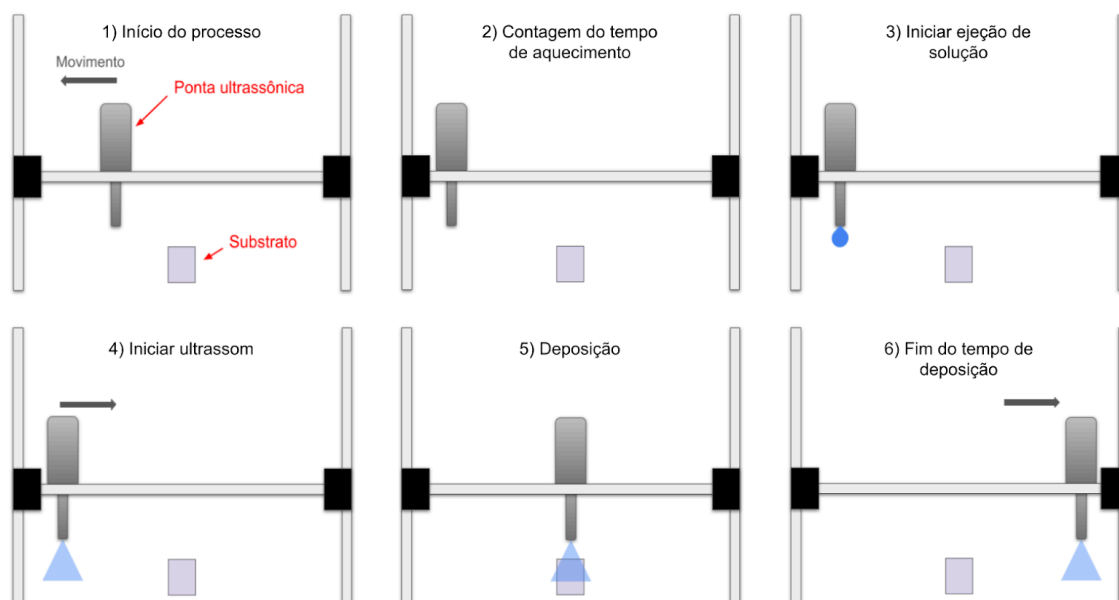
Para aumentar a reprodutibilidade dos filmes a serem produzidos com o equipamento, desenvolvemos um processo de múltiplas operações que são realizadas de maneira automatizada.

Após toda a devida configuração do sistema para a deposição, como a ativação dos eixos de movimento, aquecimento da *hotplate* e preenchimento do sistema de injeção, é possível iniciar o processo de deposição. O processo acontecerá na repetição de duas etapas, uma etapa de aquecimento do substrato, onde é garantido que todo o solvente é evaporado a completa pirólise do filme deve acontecer, e uma etapa de *spray* onde uma nova camada de solução é lançada sobre o substrato. Esse ciclo será repetido um número de vezes igual ao número de camadas determinada via o aplicativo de controle, bem como o tempo de duração de cada uma das etapas.

Ao iniciar o processo de deposição é realizada uma etapa de aquecimento, onde o primeiro passo é levar a ponta ultrassônica para uma das extremidades do eixo horizontal, como demonstrado na Figura 14.1. É executado o reabastecimento do sistema de injeção com um fluxo de 60 ml/min, caso necessário, e a ponta permanecerá nesta posição por todo tempo de aquecimento, como representado na Figura 14.2, porém antes do fim desse tempo iniciará a ejeção de solução para compensar qualquer *backlash* do sistema de injeção, representado pela Figura 14.3,

será ejetado 1 ml de solução com fluxo igual ao configurado para o processo de deposição.

Figura 14 – Esquema representando as diferentes etapas do ciclo de deposição realizado automaticamente pelo equipamento desenvolvido para este trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a conclusão do tempo de aquecimento é ativado o ultrassom, onde causando a nebulização da solução, e a ponta se move em direção ao centro do eixo horizontal, representado na Figura 14.4. Como representado na Figura 14.5, o *spray* permanece sobre a amostra durante o tempo configurado pela interface de usuário no aplicativo, e caso tenha sido ativada a opção de deposição com movimento, a ponta ultrassônica irá oscilar com uma amplitude de 20 mm entorno do centro do eixo horizontal à uma velocidade igual a configurada para o eixo horizontal via interface de usuário.

Com o tempo de deposição concluído a ponta ultrassônica será movida para a extremidade oposta à do início deste ciclo de deposição, representada na Figura 14.6, então desativando novamente o ultrassom. Caso existam mais ciclos para serem feitos, o programa retoma da etapa 2 do esquema porém com o movimento espelhado de modo que entre a etapa 6 e 2 não exista necessidade do movimento da ponta ultrassônica.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão detalhados os métodos usados para a confecção dos dispositivos sobre diferentes substratos e com diferentes solventes usando o protótipo desenvolvido, e as técnicas para a caracterização aplicada nos filmes.

#### 3.1 Confecção das amostras

Para a confecção das amostras a serem analisadas usaremos como base substratos de Si/SiO<sub>2</sub> com 100 nm de SiO<sub>2</sub>, onde foi depositado 100 nm de alumínio por evaporação térmica (usando o modelo AUTO 306 da HHV) do lado com silício dopado com boro a fim de melhorar o contato do lado condutor de substrato, cortados em tamanho padronizado de 18 mm por 18 mm, limpos em banho ultrassônico com detergente alcalino, em seguida com álcool isopropílico e por fim mantido durante 10 minutos em plasma de oxigênio como processo final de limpeza e para deixar a superfície hidrofílica.

As soluções precursoras foram preparadas no mesmo dia em que ocorreu a deposição, sendo em massa 99,5% solvente (etanol ou água destilada) e 0,5% do sal (acetato de zinco dihidratado ou acetato de cobre mono-hidratado).

A preparação do sistema foi realizada previamente, onde a temperatura do *hotplate* foi ajustada para 300°C e é aguardado aproximadamente 10 minutos para que a temperatura estabilize. O sistema de injeção foi limpo com o solvente da solução que será usado (água destilada ou etanol), passando 100 ml pelo sistema para tirar qualquer resíduo de deposições anteriores, o solvente para limpeza é despejado e então a tubulação é preenchida com a solução para a deposição.

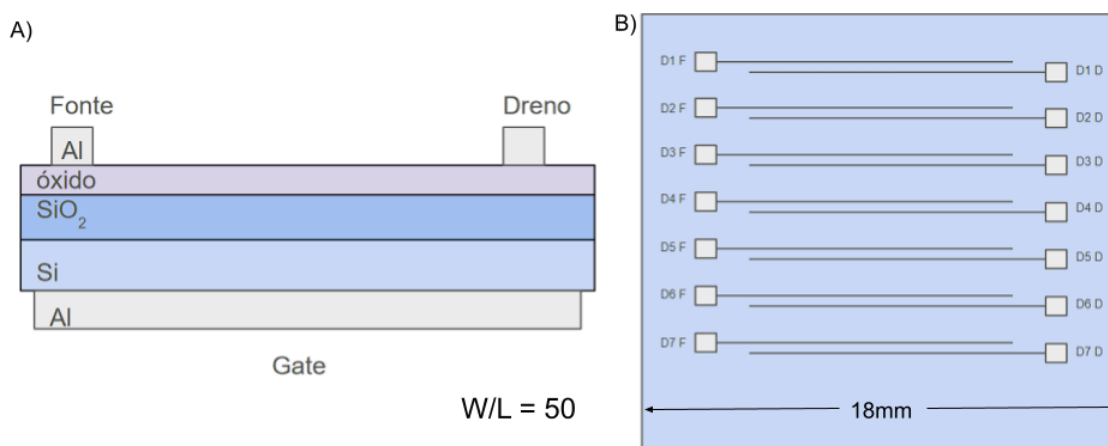
Após ser feito o ajuste da altura, e a velocidade de movimento horizontal para 55 mm/s, é depositada sobre o substrato camada semicondutora, controlando o fluxo de solução, tempo de exposição, número de ciclos e pressão do fluxo laminar que é ajustada manualmente com a ajuda de um manômetro.

Com todas as deposições completas, ou para a troca de solução, foi feita uma limpeza do sistema de seringa. Primeiro é ejetado toda a solução restante na tubulação do sistema, para então correr 100 ml do mesmo solvente usado para a solução, que então é ejetado. Esse procedimento evita não só a mistura de diferentes solutos, mas também a mistura de diferentes solventes, já que, mesmo em pequenas quantidades, a mistura de solventes pode levar a uma menor

solubilidade, fazendo com que o sal precipite dentro do sistema de injeção, podendo travar o êmbolo da seringa e entupir as válvulas de retenção.

Sobre a camada semicondutora foi depositada uma camada de 100 nm de alumínio por evaporação térmica, resultando em um conjunto de dispositivos como indicado na Figura 15.

Figura 15 – A) Representação das camadas da amostra que formam o transistor sobre o *wafer* de silício, e B) Disposição dos dispositivos na superfície de uma amostra

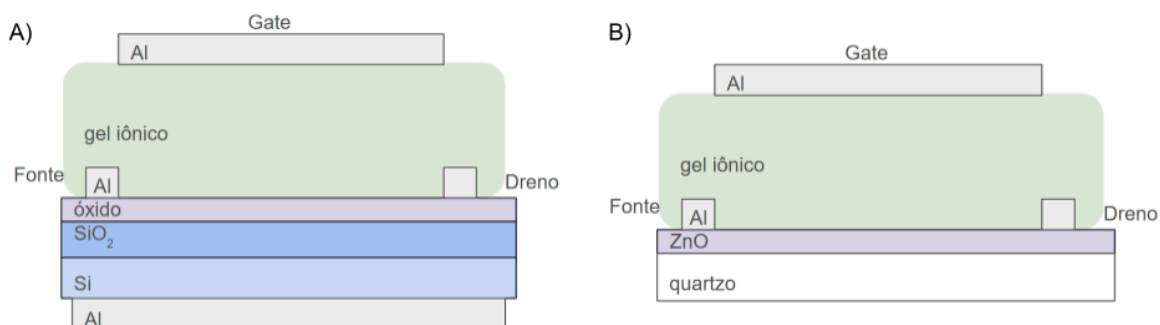


Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 15 A podemos observar as camadas da amostra que formam o transistor de efeito de campo proposto, sendo apenas a camada marcada como “óxido” depositada pela técnica de *spray* pirólise, e a direita a representação dos sete dispositivos sobre o substrato. Os contatos estão nomeados na Figura 15 B para facilitar a identificação, sendo o final F ou D para identificar fonte ou dreno, respectivamente, e de D1 a D7 para identificar se o contato é relativo ao dispositivo 1 ao 7.

Outra montagem usada é variando o *gate* ao colocar um gel iônico sobre o filme semicondutor. A estrutura dos dispositivos segue a do esquema na Figura 16, onde mantivemos os contatos do dispositivo sobre lamínulas de vidro como substrato entre o filme de ZnO e o gel iônico para que tivéssemos uma comparação mais próxima da estrutura sobre o substrato de silício, onde podemos comparar o desempenho do mesmo filme com o *gate* sob o silício e o *gate* de gel iônico sobre o filme de ZnO.

Figura 16 – Esquema representativo das camadas para dispositivos com gate de gel iônico sobre A) Si/SiO<sub>2</sub> e sobre o substrato de B) lamínula de vidro respectivamente



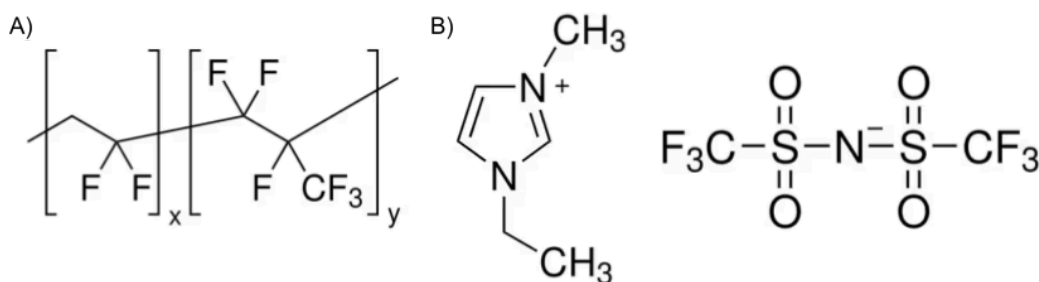
Fonte: Elaborado pelo autor

A limpeza do substrato de lamínula de vidro foi feita da mesma maneira que o de Si/SiO<sub>2</sub>, em banho ultrassônico com detergente alcalino por 10 minutos, em seguida em álcool isopropílico pelo mesmo tempo e por fim mantido durante 10 minutos em plasma de oxigênio como processo final de limpeza e para deixar a superfície hidrofílica.

### 3.2 Preparo do gel iônico

O preparo da solução para a deposição por *dropcast* foi feito ao dissolver Poly(fluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno), P(VDF-HFP), em acetona agitando vigorosamente com o auxílio de um agitador magnético. Após a solução se tornar homogênea foi adicionado Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio [EMI][TFSA] que servirá como os íons dentro do gel. Essa sequência é importante para a completa solubilização do P(VDF-HFP). A razão da massa usada para os filmes neste trabalho foi de 1:4:7 de polímero, líquido iônico e solvente.

Figura 17 – Estrutura química do A) copolímero P(VDF-HFP) e B) [EMI][TFSA]



Fonte: Adaptada [49]

Sobre um substrato de vidro de 26 mm por 38 mm foram espalhadas 2 ml da solução preparada como descrito anteriormente. Os substratos foram então levados para uma estufa onde permaneceram por 24 horas em vácuo à 70°C para a completa remoção do solvente.

Por fim, os filmes completamente curados foram cortados com o uso de um estilete e posicionados sobre os filmes semicondutores como descrito na seção anterior.

### **3.3 Teste visual de qualidade**

Os filmes de óxido de zinco sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub> apresentam diferentes colorações dependendo da espessura da camada de óxido de silício e a espessura da camada de óxido de zinco, devido a um processo de difração. Para determinar, inicialmente, quais faixas seria interessante variar os parâmetros de confecção, nos valendo das qualidades visuais do filme, observando a coloração e uniformidade do mesmo.

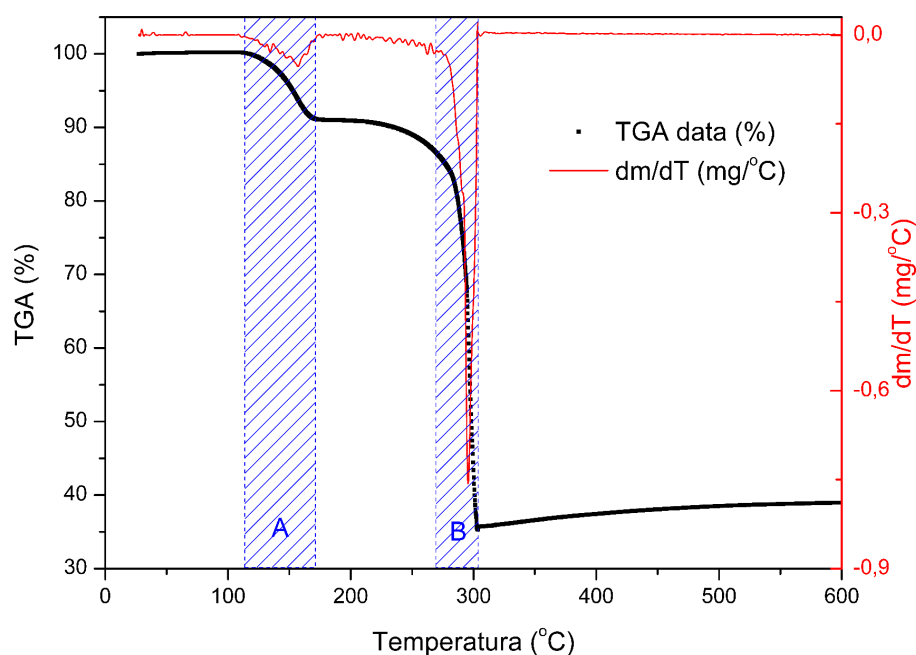
Posteriormente, para validar nossas suspeitas, depositamos 3 filmes pela técnica de *spray* pirólise onde uma solução de acetato de zinco dihidratado dissolvido em água foi pulverizada com o uso de uma ponta ultrassônica. A principal diferença entre os filmes foi a espessura sendo a mais fina, com 8,1 nm em média, e a mais espessa, com 26,8 nm em média, essas espessuras foram determinadas usando um perfilômetro e, apesar de sutil, é possível diferenciar cada um dos substratos. Mesmo que não seja possível de maneira conclusiva determinar a espessura do filme pela cor, é possível enxergar suas não uniformidades. Ou seja, como demonstraremos no capítulo 4, é possível discernir pela cor, trechos mais espessos do filme, ou mesmo aglomerações pontuais, a partir da cor apresentada, e com isso buscar parâmetros que formem filmes mais homogêneos.

### **3.4 Análise Termogravimétrica**

Em busca de compreender o processo de pirólise pelo qual os filmes depositados passaram, pode ser conveniente realizar uma análise termogravimétrica. Este tipo de análise extrai a mudança de massa de uma dada amostra em relação a temperatura, possibilitando determinar qual a temperatura necessária para diferentes fenômenos físico-químicos. Durante a análise uma

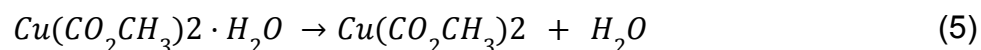
porção do sal é constantemente pesado, enquanto aquecido em uma atmosfera controlada para que seja possível observar a mudança da massa, a Figura 18 demonstra as medidas feitas através deste método.

Figura 18 – Gráfico de análise termogravimétrica, onde os pontos em preto representam os dados de porcentagem de massa da amostra inicial em função da temperatura, a linha em vermelho a derivada da massa em função da temperatura e as regiões delimitadas em azul a faixa de temperatura onde é possível observar eventos físico-químicos



Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados representados pelo grupo de pontos em preto na Figura 18 foram extraídos ao colocar 14,02 mg de acetato de cobre monohidratado para ser aquecido da temperatura ambiente até 600 °C em uma taxa de 10 °C por minuto, à uma taxa de aquisição de dados de uma medida por segundo e uma atmosfera abundante em oxigênio. Para destacar as mudanças de massa da amostra de sal fizemos a derivada dos pontos e fizemos uma suavização da curva, utilizando uma técnica conhecida como FFT filter, do inglês *Fast Fourier Transforms*, ou filtragem por transformada rápida de Fourier, para tirar parte do ruído do sinal. As regiões em azul destacam os eventos de mudança de massa que podem ser explicados analisando sua composição química. Por exemplo, a equação química (5) representa o evento da região denotada por A, onde as moléculas de água se soltam da molécula de acetato de cobre, sendo liberada na forma de vapor.

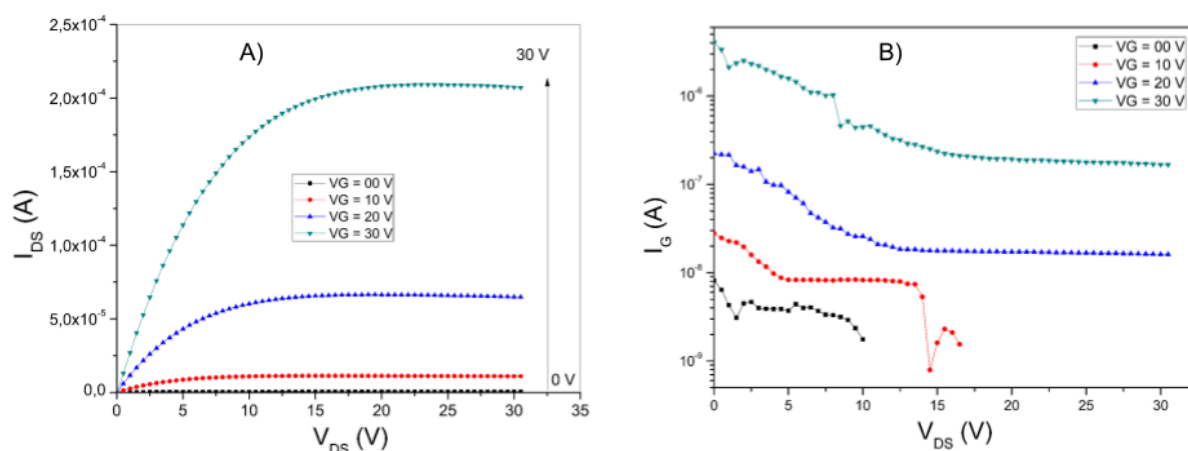


Comparando os resultados teóricos da massa de água que deveria ter sido evaporada de acordo com a equação (5) e a massa medida logo após a área A na Figura 18, podemos validar esta hipótese. Para a massa de 14,02 mg de sal temos um resultado teórico para a massa de água igual a 1,26 mg em comparação com a massa de 1,25 mg obtida pela diferença de massa logo em seguida da área demarcada, demonstrando a capacidade da técnica uma vez que a diferença está da mesma ordem do erro do equipamento, 0,01mg.

### 3.5 Caracterização elétrica

Foram usadas duas fontes Keithley, ambas têm a função de aplicar tensão e medir corrente, a Keithley 2430 para agir entre o gate e o emissor ( $V_g$ ), e a Keithley 2410 C entre o coletor e o emissor ( $V_{ds}$ ). Ressaltando que ambas as fontes têm o negativo em comum no emissor. Desta maneira podemos verificar a corrente de fuga entre o canal e o *gate* e a variação do *gate* de acordo com os sinais de tensão aplicados. Variando a tensão aplicada no coletor enquanto mantemos fixa a tensão do *gate* executamos uma curva de saída representada na Figura 19 A.

Figura 19 – Esquema de camadas em um transistor de filme fino, TFT, do tipo *bottom gate, top contact*, sendo as camadas dispostas sobre um substrato, de baixo para cima, o contato do *gate*, dielétrico, e canal, compostos pelo contatos de dreno e fonte e o semicondutor entre eles



Fonte: Elaborado pelo autor

A seta em preto na Figura 19 A aponta a tendência do aumento da corrente conforme a tensão aplicada no gate aumenta. Ela proporciona uma visualização

clara da resposta da corrente do transistor, bem como a tensão necessária no canal para que o mesmo esteja em estado de saturação de acordo com a tensão do *gate*.

Comparando a Figura 19 A com a Figura 19 B, que representa a corrente de fuga durante as medidas na Figura 19 A. Podemos saber se o transistor em questão se comporta da maneira esperada para um transistor de efeito de campo, onde pouca corrente “vaza” do *gate* para o canal ou vice e versa. Como podemos observar pelas curvas em vermelho ou preto na Figura 19 B onde ela acaba subitamente, onde na verdade ela está medindo uma corrente com sinal negativo (no sentido contrário), já que a corrente flui do canal para o *gate* devido a grande diferença de potencial.

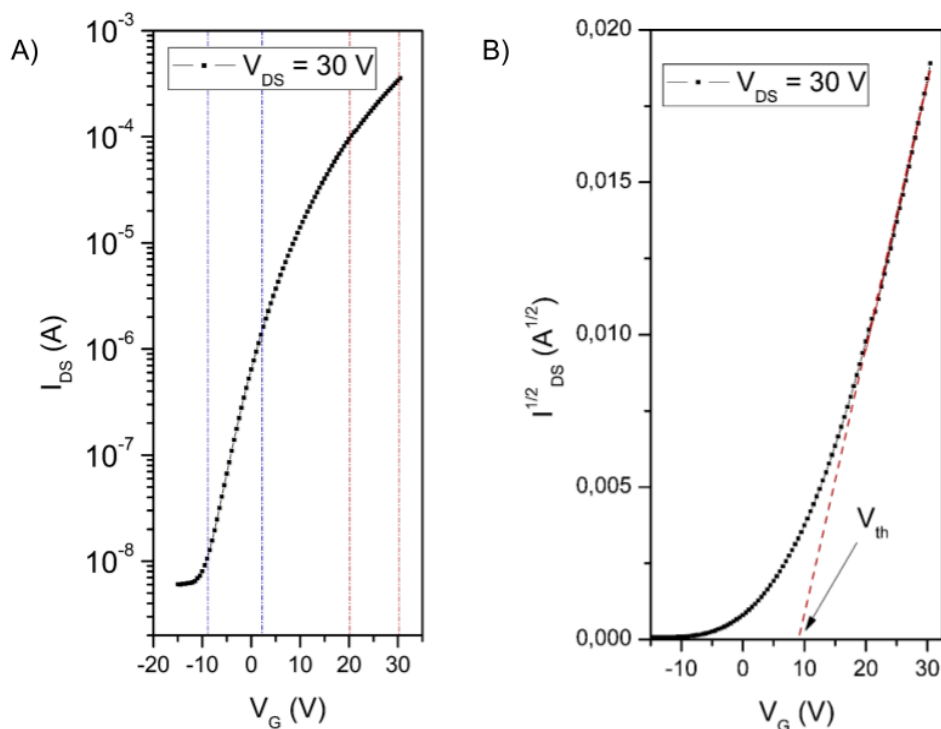
Outro efeito que pode ser visível com essa comparação é o caso onde a corrente de fuga é tão alta em comparação com a corrente do canal que as curvas de saída ou transferência param de representar os efeitos esperados. Nestes casos simplesmente consideramos como um dispositivo não funcional, que serão citados algumas vezes ao longo deste trabalho, seja por uma corrente de fuga muito alta ou uma corrente medida no canal muito baixa.

A corrente no canal em regime de saturação é dada pela equação (6) a seguir, que como podemos ver depende da tensão aplicada no *gate* “ $V_g$ ”, de forma que se quisermos acessar informações como a mobilidade da região de saturação “ $\mu$ ”, precisamos primeiro fazer uma curva das corrente no canal em função da tensão aplicada no *gate*, chama curva de transferência. “ $L$ ” é o comprimento do canal, “ $w$ ” a largura do canal, e “ $C_{ox}$ ” é a capacitância da camada isolante do transistor. [23]

$$I_{DS} = \frac{w\mu C_{ox}}{L} (V_G - V_{th})^2 \text{ para } V_{DS} \gg (V_G - V_{th}) \quad (6)$$

Para a execução da curva de transferência variamos a tensão aplicada no *gate* enquanto mantemos fixa a tensão do coletor, onde observamos a mobilização dos portadores de carga no canal, variando a resistência do dispositivo e consequentemente a corrente medida.

Figura 20 – A) Curva de transferência do segundo dispositivo da amostra de ZnO depositado por spray ultrassônico solução de etanol e 0,5% de acetato de zinco dihidratado com taxa de 3 ml/min em 3 ciclos de 25 segundos depositando e 60 segundos aquecendo e B) curva para o *fitting* da transcondutância



Fonte: Elaborado pelo autor

Tendo os dados da Figura 20 podemos usar a transcondutância ( $g_m$ ) representada na equação (7) que é calculada a partir do ajuste linear, pelo método de mínimos quadrados, da raiz dos valores de corrente (Figura 20 B) na curva de transferência na região destacada pelas linhas tracejadas em vermelho, onde a intersecção desta reta com o eixo das abscissas nos dá a tensão de *threshold* ( $V_{th}$ ) como indicado em B da Figura 20.

$$g_m = \frac{d\sqrt{I_{DS}}}{dV_G} \quad (7)$$

Usando a equação (7), podemos reescrever a equação (6), como a equação (8), onde temos a mobilidade em evidência.

$$\mu = 2 * \left( \frac{d\sqrt{I_{DS}}}{dV_G} \right)^2 / \left( \frac{w}{L} * \frac{k\epsilon_0}{d} \right) \quad (8)$$

O aspecto “W/L” diz respeito à largura por comprimento do canal, enquanto o último termo está relacionada às características do dielétrico, sendo “k” a constante

dielétrica, “ $\epsilon_0$ ” a constante de permissividade do vácuo e “d” a espessura do dielétrico.

Outra característica importante que podemos extrair é em relação à resposta do canal de acordo à tensão aplicada no *gate*, ou quantos volts são necessários para ampliar a corrente em uma década. Para tal, usamos a tensão aplicada no *gate* pelo logaritmos natural da corrente ( $I_{ds}$ ) e analisamos a inclinação relativa a região destacada em azul.

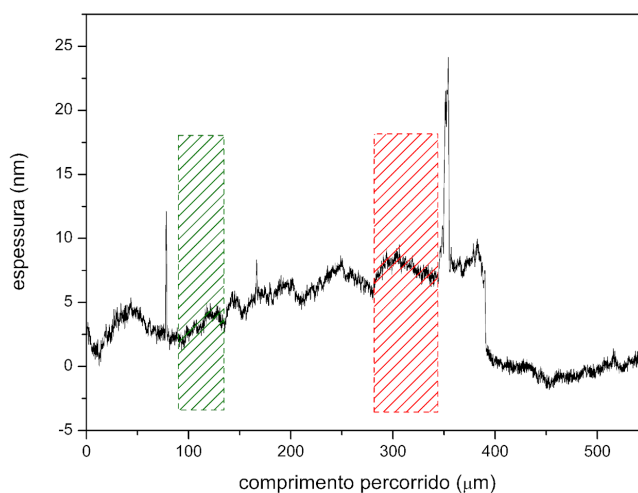
### 3.6 Perfilometria

Para a realização das medidas relacionadas a rugosidade e espessura do filme foi escolhido o método de perfilometria de contato usando um dektak 150, com resolução vertical de 1 angstrom.

As amostras foram preparadas com um dia de antecedência e foi feita a remoção química de uma parte do filme usando ácido clorídrico, essa remoção se faz necessária uma vez que a espessura do filme é calculada a partir da diferença de espessura da superfície com filme e sem o filme.

Os dados obtidos pelo equipamento estão representados na Figura 21, e precisam passar por um tratamento onde é extraído uma função linear, devido a uma possível inclinação da amostra em relação ao eixo que a ponta percorre. Esta função linear é calculada a partir da média de duas regiões como representada na Figura 21 pelas cores verde e vermelho.

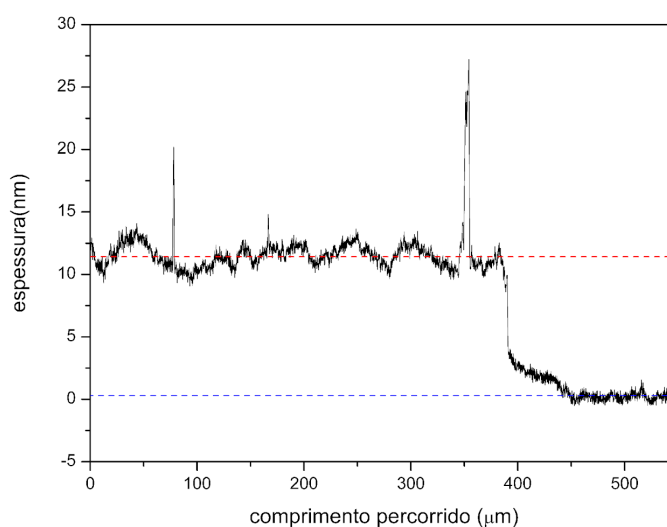
Figura 21 – medidas de espessura pelo método de perfilometria antes do tratamento



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a extração da função linear os dados de perfilometria podem ser representados como a Figura 22, onde destacamos a região que representa a superfície do substrato pela linha tracejada em azul e a região do filme pela linha tracejada em vermelho. Foi calculado o desvio padrão dos dados que compõem a linha em vermelho, para que possamos, posteriormente, obter uma relação da rugosidade da superfície do filme. A diferença entre as médias de cada curva são os resultados apresentados para a espessura dos filmes.

Figura 22 – Medidas de espessura pelo método de perfilometria após o tratamento com linhas horizontais para demarcar a superfície do substrato de Si/SiO<sub>2</sub> e a superfície do filme de ZnO



Fonte: Elaborado pelo autor

Outra grandeza que pode ser extraída destas medidas é a rugosidade da superfície dos filmes. Rugosidade é a irregularidade sobre uma superfície e pode ser calculada pela integral da variação ao longo de uma distância, como na equação (9).

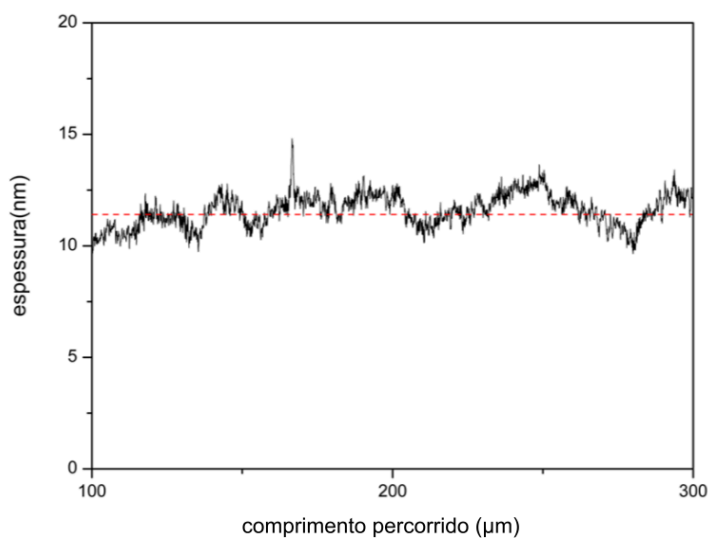
$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z| dx \quad (9)$$

“R<sub>a</sub>” é o símbolo para rugosidade, “L” a distância total percorrida, “Z” a variação e “dx” o diferencial de distância percorrido para a medida.

Como demonstrado anteriormente, a técnica de perfilometria nos fornece medidas de espessura em intervalos bem definidos, no caso a cada 50 nm. A Figura

23 demonstra a variação da espessura de um filme de óxido de zinco em torno da espessura calculada.

Figura 23 – Medidas de espessura pelo método de perfilometria sobre o filme de óxido de zinco após o tratamento para demonstrar o desvio das medidas em relação a espessura determinada representada pela linha tracejada em vermelho



Fonte: Elaborado pelo autor

Desta forma basta aplicar a integral, considerando a diferença entre o valor calculado de espessura e o ponto experimental como “Z” e a distância total percorrida sobre o substrato como “L” para adquirir os valores de rugosidade da superfície.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste capítulo detalhamos os resultados que obtivemos a partir das técnicas descritas anteriormente, e as mudanças no sistema de deposição instigadas por eles, bem como os efeitos das mudanças sobre as características elétricas e morfológicas dos filmes finos depositados pela técnica de *spray* pirólise por pulverização ultrassônica.

### 4.1 Ajuste dos parâmetros de deposição

Como dito anteriormente na seção 3.3, os filmes de óxido de zinco sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub> apresentam diferentes colorações dependendo da espessura da camada não dopada de óxido de silício e a espessura da camada de óxido de zinco formada em sua superfície. Para determinar quais faixas seria interessante variar os parâmetros de confecção, iniciamos os testes visuais utilizando substratos reutilizados de Si/SiO<sub>2</sub> com 100 nm de SiO<sub>2</sub>. Os substratos anteriormente usados em outros estudos foram limpos usando ácido clorídrico para retirar qualquer camada ativa depositada anteriormente.

Nos valendo apenas das qualidades visuais do filme, observando a coloração e uniformidade do mesmo, buscando qualidades semelhantes às dos filmes depositados por *spray* pirólise usando aerógrafo.

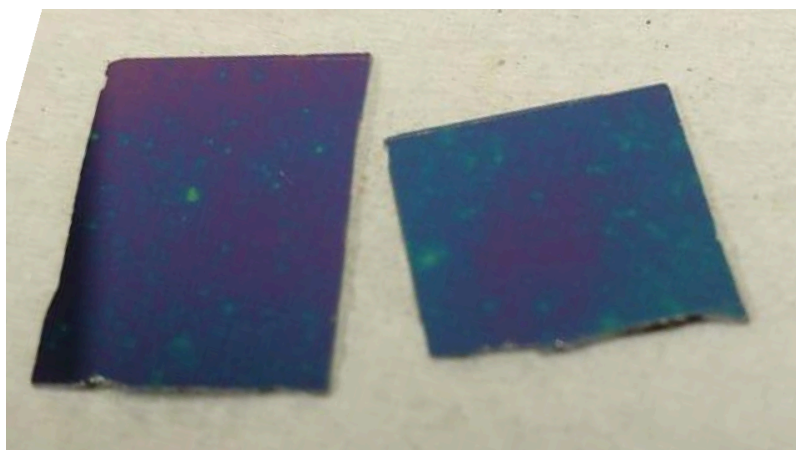
Como as primeiras tentativas foram feitas sobre substrato com camada de SiO<sub>2</sub> de 100 nm de espessura, era esperado que o filme tivesse uma cor levemente roxa azulada e homogênea. Usando etanol ou água destilada como solvente em uma proporção em massa de 95% solvente e 5% sal, o recomendado para a pulverização com aerógrafo usando metanol. A limpeza do substrato foi feita com banho ultrassônico com detergente alcalino e em seguida com álcool isopropílico.

Como observamos que a nuvem formada pela ponta ultrassônica se dispersava com facilidade mantivemos a ponta bem próxima do substrato, a 3 cm de distância, onde a nuvem estava dispersa, mas não havia se deslocado, com um fluxo de 4 ml/min. A deposição foi feita em 3 ciclos de 25 segundos depositando e 60 segundos de espera.

Neste primeiro teste todos os filmes mostraram baixa homogeneidade, sendo os da solução com água destilada com pontos bem definidos e os de etanol apresentavam pontos menores e mais nebulosos, menos definidos. A Figura 24 é

uma foto de duas amostras feitas com água como solvente, como explicaremos com mais detalhes adiante, porém ela serve para demonstrar esta diferença, onde à esquerda temos concentrações pontuais bem definidas, enquanto à direita temos pontos menores e enevoados.

Figura 24 – Foto das primeiras amostras de filmes de ZnO depositadas com solução precursora usando água como solvente (esquerda 5% de acetato de zinco dihidratado e direita 0,5% acetato de zinco dihidratado) sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> pelo sistema de spray ultrassônico desenvolvido para esta dissertação



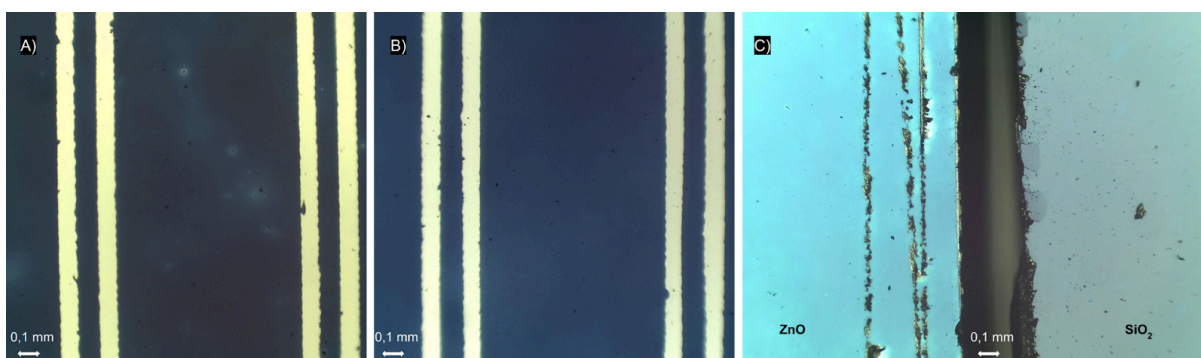
Fonte: Elaborado pelo autor

Usando uma solução com concentração mais baixa de 99,5% solvente e 0,5% sal, os pontos se tornaram menores e mais dispersos, dando uma aparência mais homogênea, porém ainda com pontos bem distintos. A Figura 24, onde temos duas amostras usando água como solvente, porém usando diferente concentração do sal, demonstra a mudança onde a amostra com água e 0,5% de acetato passou a ter uma aparência similar a com a confeccionada usando álcool e 5% de acetato.

Em busca de deixar a superfície hidrofílica, mantivemos os substratos durante 10 minutos em plasma de oxigênio como processo final de limpeza. A ideia por trás dessa tentativa é que a superfície de contato da gotícula de solução com o substrato seja maximizada durante o processo de evaporação do solvente. A implementação do plasma no processo foi de grande impacto para os filmes com etanol, uma vez que os pontos passaram a ser enevoados, onde ainda era possível observar a não homogeneidade do filme, mas eram poucos pontos bem definidos. Enquanto os filmes depositados a partir da solução com água destilada como solvente passaram a apresentar concentração menos pontuais, mas ainda bem definidas, representada na Figura 25 A.

A Figura 25 traz as fotos de diferentes dispositivos tiradas usando um microscópio. A foto da Figura 25 A) mostra os dispositivos depositados como descrito anteriormente, onde com a ajuda de um microscópio óptico podemos ver as formações pontuais rodeadas por uma nuvem mais clara, que são os pontos onde o filme é mais espesso. Em contrapartida, podemos ver na Figura 25 B) flutuações na cor do filme, mas não identificamos as mesmas formações pontuais. Essa diferença se dá graças ao fluxo laminar que discutiremos na seção 4.2, onde a ponta ultrassônica foi colocada a 12,5 cm de distância do substrato e com uma pressão do gás de arraste de 10 psi.

Figura 25 – Microscopia de amostras de ZnO depositado sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, A) sem uso de gás de arraste, B) usando uma pressão de 10 psi para o fluxo laminar e C) comparação entre amostra usando 10 psi no fluxo laminar e substrato sem filme depositado



Fonte: Elaborado pelo autor

Vale ressaltar que a diferença de cor na Figura 25 A) para Figura 25 B) não é representativa, uma vez que a câmera acoplada ao microscópio tem uma calibragem de cor automática. Para que possamos ver a diferença da cor de um substrato com filme para um substrato sem filme observamos a Figura 25 C), onde temos dois substratos lado a lado para a foto. É possível identificar pela cor mais clara e homogênea do substrato da esquerda, um filme com alta homogeneidade recobrendo toda a superfície.

## 4.2 Influência da utilização do fluxo laminar

Após os testes preliminares ficou claro que para obter bons filmes usando água como solvente seria necessário um método para guiar as gotículas de solução e dispersá-las de maneira mais eficiente. Por essa razão, instalamos na ponta ultrassônica o fluxo laminar projetado e descrito na seção 2.5.

Após a instalação do fluxo laminar foram feitas novas amostras de ZnO usando 3 ciclos de 25 segundos depositando e 60 segundos aquecendo com fluxo de 10 ml/min, solução de 99,5% água e 0,5% acetato de zinco dihidratado. Porém variando a pressão do fluxo como indicado na Tabela 3 junto aos seus resultados de mobilidade média dos dispositivos dentro de uma amostra, e a porcentagem que o desvio padrão da mobilidade dos dispositivos dentro de uma mesma amostra representa em relação a média.

Tabela 3 – Resultados de mobilidade para três amostras com mesmos parâmetros (solução com 99,5% de água e 0,5% acetato de zinco dihidratado depositado a 300 °C em 3 ciclos por 25 segundos cada e 60 segundos entre cada ciclo e um fluxo de solução de 10 ml/min), com exceção da pressão do fluxo laminar indicado na tabela

amostra	pressão (psi)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> / V s)	desvio padrão	porcentagem (%)
1	5	1,497	0,776	51,87%
2	10	1,108	0,453	40,91%
3	15	0,392	0,094	23,89%

Fonte: Elaborado pelo autor

Como veremos mais adiante, podemos associar os resultados de mobilidade à espessura do filme, nos dando um parâmetro para avaliar como o fluxo laminar pode estar interferindo no método de deposição. Os dados da Tabela 3 apontam a tendência da diminuição da mobilidade conforme o aumento da pressão.

Apesar da diminuição da mobilidade com o aumento da pressão do fluxo laminar, como demonstrado na Tabela 3, observamos uma diminuição da porcentagem do desvio padrão aproximadamente pela metade, se compararmos 5 psi com 15 psi representando a maior uniformidade do filme, como foi visível para o caso sem fluxo laminar representado na seção 4.1. Sendo que o erro relacionado ao ajuste da reta para a derivada é por volta de 1%, o desvio apresentado na Tabela 3 representa de fato a diferença da resposta elétrica entre os dispositivos de uma mesma amostra.

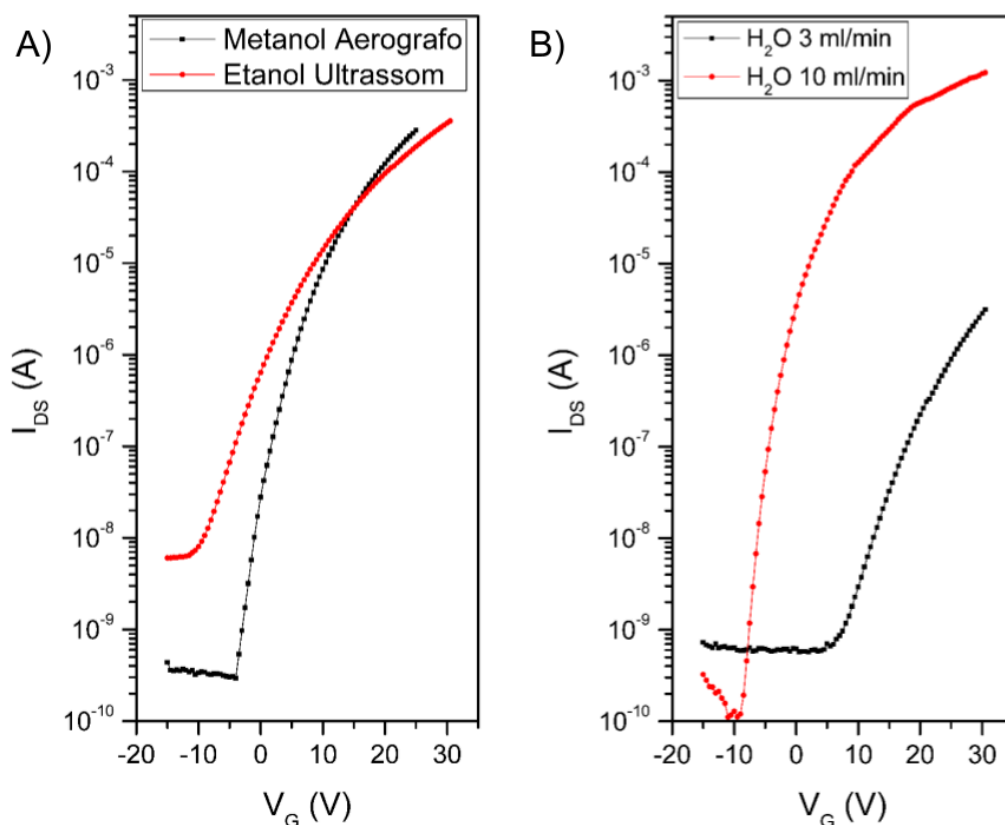
### 4.3 Influência do solvente

Como dito anteriormente, uma das grandes vantagens da pulverização por ultrassom em comparação com a pulverização por aerógrafo é a menor dependência do solvente para a formação de pequenas gotículas. Para analisar a sua

dependência na técnica de ultrassom vamos usar alguns dispositivos de ZnO que foram depositados usando acetato de zinco dihidratado como precursor da solução.

Já demonstramos o funcionamento de alguns dispositivos confeccionados usando o equipamento desenvolvido para este trabalho, porém comparar os resultados para diferentes solventes é uma tarefa difícil já que para que seja possível formar filmes os parâmetros necessitam ser muito diferentes, o que por si só é um resultado importante mostrado na seção anterior. Podemos ver alguns exemplos disso nos diferentes resultados para as curvas de transferência na Figura 26.

Figura 26 – Curvas de transferência de transistores de óxido de zinco depositados por A) aerógrafo e metanol como solvente e ultrassom e etanol como solvente e B) por ultrassom com água como solvente e diferentes fluxos de solução



Fonte: Elaborado pelo autor

Temos na Figura 26 A a demonstração da diferença de resposta entre um dispositivo confeccionado usando solução de metanol com a técnica por aerografo e etanol pela técnica de ultrassom. Este resultado de etanol foi obtido após os testes preliminares e representa pouco refino da técnica, ainda assim foi possível obter um

transistor com características comparáveis com a técnica por aerografo que já dominamos.

Na tentativa de fazer uma amostra usando água como solvente com uma taxa similar à depositada com etanol obtivemos a curva em preto na Figura 26 B. Vale ressaltar que a amostra com água, diferente da de etanol, foi depositada usando o fluxo laminar com pressão de 15 psi. Além da visível diferença de resposta entre eles, poucos dispositivos da amostra com água formaram dispositivos funcionais. Esse resultado demonstra a dificuldade de comparação entre diferentes solventes, uma vez que para a otimização do processo outros parâmetros precisam ser modificados para atingir uma resposta elétrica similar.

Na Tabela 4 temos uma sumarização dos resultados. Através dos desvios padrão calculados pela diferença entre os dispositivos em uma mesma amostra podemos também comparar a não homogeneidade dos filmes. A Tabela 4 também carrega as informações para a curva em vermelho da Figura 26 B que representa o filme de ZnO com água como solvente após o processo de refino da técnica.

Tabela 4 – Resultado extraídos das curvas de transferência para 3 amostras de ZnO depositados por spray ultrassônico com diferentes parâmetros de confecção como solvente da solução, pressão do fluxo laminar e fluxo de solução (taxa)

solvente	taxa (ml/min)	ss (V/dec)	$V_{th}$ (V)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> / V s)
etanol	3	4,3 ± 0,7	14,0 ± 4,7	0,26 ± 0,21
água	3	7,3 ± 2,4	13,6 ± 9,7	0,009 ± 0,012
água	10	1,6 ± 0,1	0,9 ± 2,1	1,14 ± 0,39

Fonte: Elaborado pelo autor

Através da Tabela 4 fica mais claro a diferença de qualidade do filme com o avanço deste trabalho representada pela última amostra da Tabela 4, e a diferença de comportamento do solvente na deposição levando a necessidade de reajustar os parâmetros. A última amostra foi depositada usando 10 ml/min de fluxo de solução usando água como solvente e 0,5% da concentração do sal na solução, 15 psi de pressão no gás de arraste. A deposição foi feita em 3 ciclos de 25 segundos depositando e 60 segundos aquecendo com uma distância de 10 cm entre o hotplate e a ponta ultrassônica.

Se compararmos o desvio padrão da última amostra com as outras, fica perceptível a diferença em relação a homogeneidade do filme. Entre essas amostras

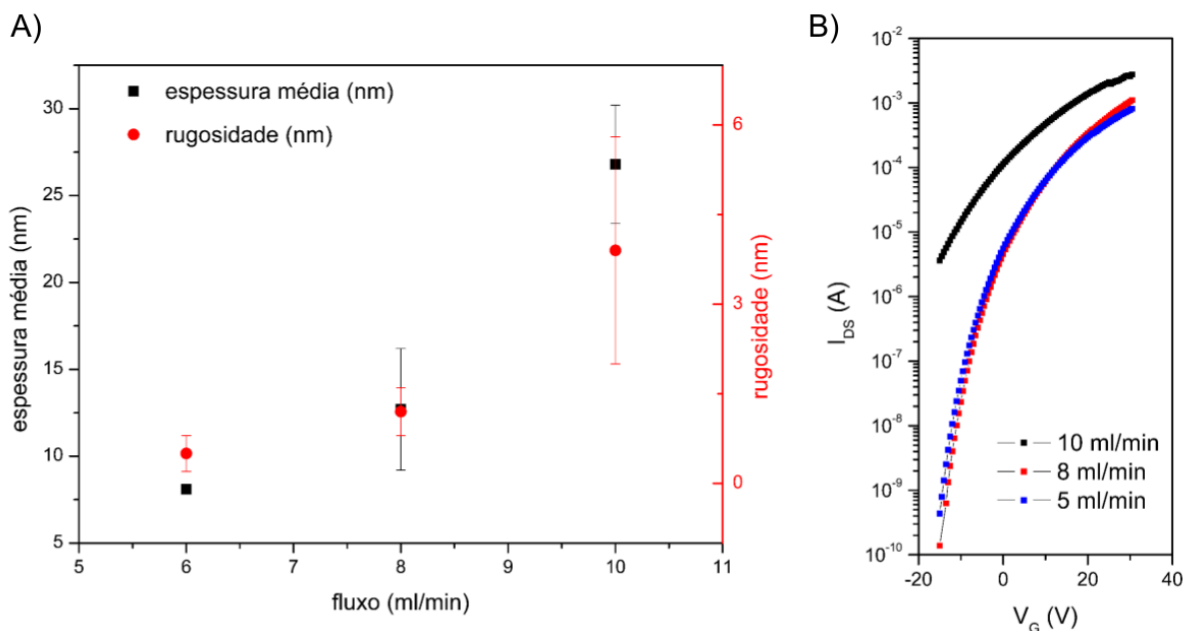
é a com melhor mobilidade e melhor tensão de threshold e comparando a sua curva com a do transistor por aerografo podemos dizer que atingimos o objetivo de fazer um dispositivo comparável usando um solvente não tóxico e menos agressivo ao meio ambiente.

#### **4.4 Influência da espessura**

Uma dificuldade comum da técnica de *spray* pirólise, independente do método de pulverização, é a determinação da espessura dos filmes, uma vez que mesmo sendo possível determinar a quantidade de solução que tenha sido pulverizada e essa quantidade possa ser facilmente relacionada a uma quantidade de composto que pode ser formado após a pirólise, não é garantia de que toda a solução injetada no sistema tenha sido depositada sobre a área determinada para os dispositivos, seja pela perda de gotículas pelo arraste de correntes de convecção ou pelo efeito *leidenfrost* onde as gotículas caminham sobre o substrato e saem de seus limites antes de sua completa evaporação.

Em busca de determinar uma relação entre o fluxo de solução com o óxido de fato depositado, foram usadas as medidas feitas por perfilometria em diferentes amostras de ZnO depositados usando os mesmos parâmetros de confecção, com exceção da taxa de deposição para gerar a Figura 27.

Figura 27 – A) Gráfico de espessura e rugosidade e B) curva de transferência dos filmes de ZnO depositados usando solução precursora com água como solvente e 0,5% de acetato de zinco dihidratado em 3 ciclos de 25 segundos depositando 60 segundos aquecendo, 10 psi no fluxo laminar e variando apenas a taxa de deposição entre as três amostras



Fonte: Elaborado pelo autor

Os parâmetros de confecção escolhidos foram 3 ciclos de 25 segundos depositando e 60 aquecendo e com a pressão do fluxo laminar em 10 psi, usando a solução de 99,5% água e 0,5% acetato de zinco dihidratado. A ponta ultrassônica foi mantida a 10 cm da hotplate aquecida à 300 °C.

Podemos observar pela Figura 27 que ao aumentar o fluxo de solução mais material é depositado, como é o esperado, já que mais material é ejetado. Fazendo um ajuste linear da espessura e transformando a taxa de deposição para depender do volume de solução ejetado chegamos a um valor da taxa de deposição de 4,06 nm/ml. Comparando o resultado da espessura com o análogo para mobilidade vemos que da mesma forma a mobilidade aumenta. A Tabela 5 demonstra o aumento da mobilidade e aumento de espessura, com seus devidos desvios, para o fluxo de 10 e 8 ml/min.

Tabela 5 – Comparação entre a mobilidade e espessura de dois filmes de óxido de zinco depositado sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> com os mesmos parâmetros de confecção com exceção do fluxo de solução como representado na primeira coluna da tabela.

fluxo (ml/min)	mobilidade (cm <sup>2</sup> / V s)	desvio(%)	espessura (nm)	desvio (%)
10	2,24 ± 0,12	5,18%	26,8 ± 3,4	12,75%
8	1,52 ± 0,34	22,47%	12,7 ± 3,5	27,30%

Fonte: Elaborado pelo autor

Como o desvio da espessura foi calculado a partir da diferença entre três medidas de perfilometria sobre o filme de óxido de zinco depositado, ele representa a não uniformidade do filme ao longo da superfície, de forma semelhante, o desvio da mobilidade foi calculado pela diferença da resposta elétrica dos dispositivos distribuídos sobre a superfície do filme. Desta forma, podemos usar esses desvios padrão como indicativo da uniformidade do filme, nos levando a conclusão de que quanto mais espesso o filme, maior a tendência de ter um filme mais homogêneo sobre todo o substrato.

Por outro lado, a rugosidade do filme também aumenta com o aumento do fluxo de solução, como visível na Figura 27 A). Este parâmetro é especialmente relevante quando falamos da possibilidade de fazer dispositivos compostos de múltiplas camadas, ou seja, se viermos a depositar o isolante sobre um substrato de vidro e sobre ele a camada ativa de semiconductor, possibilitando um dispositivo completamente depositado por *spray* pirólise. Como ambos os filmes devem ter espessura na ordem de dezenas de nanômetros, a rugosidade da camada de baixo interfere na qualidade do filme formado em sequência.

Desta forma, devemos considerar um balanço entre um filme espesso e pouco rugoso, ainda buscando baixa corrente de *off* e alta mobilidade.

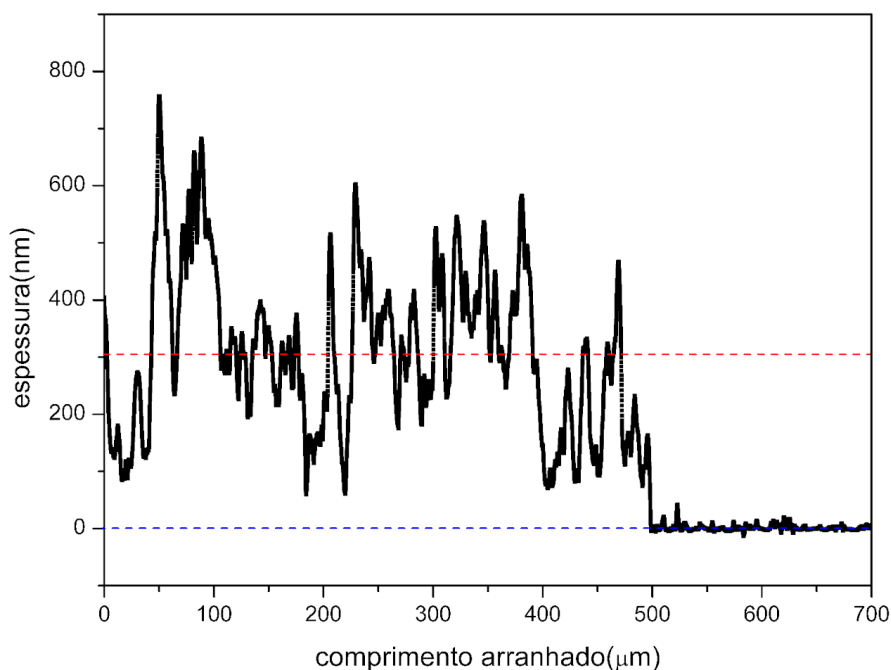
Outro resultado importante advindo das medidas de espessura é em relação a compatibilidade da técnica com outros substratos. Os primeiros testes sobre lâminas de vidro não foram bem sucedidos uma vez que devido a baixa condutividade térmica, ao iniciar a deposição, à superfície onde o solvente é evaporado esfria rapidamente fazendo um gradiente de temperatura grande o suficiente para o solvente não evaporar da maneira eficiente e, em grande parte dos casos, ocorre a quebrar o substrato, este fenômeno é comum a técnica de *spray* ultrassônico e por

aerografo, porém como o ultrassom apresenta um fluxo maior de solução este efeito se mostra de forma mais intensa.

Por esse motivo, optamos por lamínulas de vidro como outra opção de substrato transparente, que por serem mais finas que as de vidro, devem apresentar um menor gradiente de temperatura. Porém, após os primeiros testes, os filmes apresentaram uma aparência fosca, apesar de visualmente uniforme. Como não temos o fator da cor, como nos filmes sobre óxido de silício, para auxiliar na escolha dos parâmetros de fabricação, a perfilometria se mostra uma alternativa para buscar a melhor compreensão dos filmes depositados.

Em busca de investigar essa diferença no efeito foram feitas as medidas de perfilometria em um substrato de lamínula de vidro onde foi depositado ZnO por spray ultrassônico usando um fluxo 3 ml/min de solução de acetato de zinco di-hidratado e água destilada, fluxo laminar com pressão de 10 psi em 3 ciclos de 25 segundos depositando e 60 segundos de espera.

Figura 28 – Perfilometria da lamínula de vidro com filme de ZnO depositado pela técnica de *spray* pirólise por pulverização ultrassônica usando um fluxo de 3 ml/min, em 3 ciclos de 25 segundos e depositando 60 segundos aquecendo a uma temperatura de 300 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 28 demonstra o motivo pelo qual o comportamento do filme de ZnO depositado sobre a lamínula de vidro era tão diferente dos demais, mesmo usando

metade do fluxo de solução do que no exemplo mais fino sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, o filme sobre a lamínula de vidro ficou mais de 40 vezes mais espesso. Da mesma maneira, a rugosidade medida foi 55 vezes maior, chegando a 26,9 nm explicando a aparência fosca do filme. Essa diferença pode estar relacionado a afinidade do substrato com a solução, além da diferença no gradiente de temperatura, como comentado anteriormente. Esse resultado é muito importante para o refino dos parâmetros de fabricação uma vez que se pode depositar um filme mais fino reduzindo o tempo de deposição, o número de ciclos, ou diminuindo a concentração de acetato de zinco na solução.

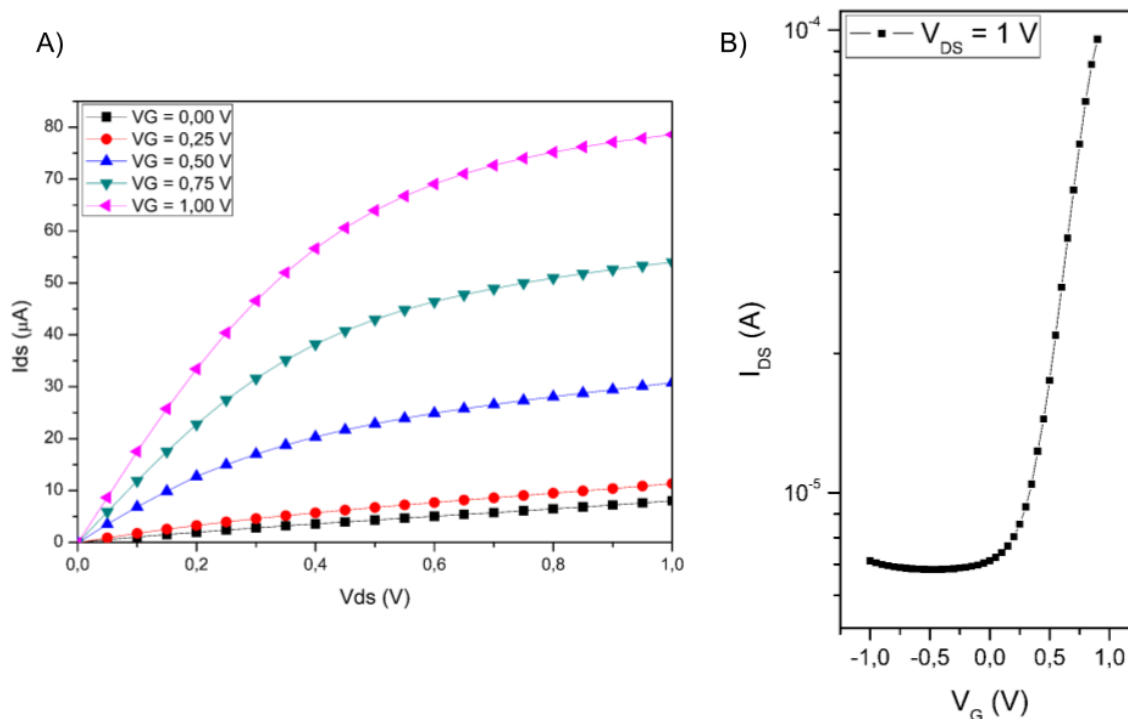
#### 4.5 Transistores com gate de gel iônico

Para que seja possível confeccionar um dispositivo sobre a lamínula de vidro, é necessário uma camada que faça a função da camada isolante do óxido de silício para que tenhamos um transistor funcional sobre um substrato transparente. Para tal precisamos demonstrar o funcionamento do *gate* por gel iônico.

Como dito na seção anterior, o substrato tem grande influência sobre a qualidade dos filmes depositados, de forma que para compararmos nesta seção os resultados sobre a lamínula de vidro, usaremos também os resultados com filmes depositados sobre Si/SiO<sub>2</sub> que, como mencionado na seção 3.1, podemos usar o mesmo filme no transistor com gate de SiO<sub>2</sub> para fazer as medidas do transistor com gel iônico.

Apesar da montagem escolhida com os contatos de dreno e fonte entre o filme semicondutor e o gel iônico, possibilitar uma comparação mais próxima entre os transistores, em contrapartida o contato direto dos terminais de dreno e fonte com o gel aniônico que, diferente da camada isolante de óxido de silício, tem uma condutividade elétrica considerável, aumentando bastante a corrente de fuga. De fato, essa é a primeira observação que podemos fazer ao comprar a corrente de *off* da curva de transferência a seguir que representa o comportamento do dispositivo sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. O filme foi depositado com solução de acetato de zinco dihidratado e água destilada em um fluxo de 10 ml/min em 3 ciclos de 25 segundos e 60 segundos entre os ciclos, com uma pressão do fluxo laminar de 15 psi.

Figura 29 – A) Gráfico de saída do transistor de ZnO, depositado usando um fluxo de 10 ml/min em 3 ciclos de 25 segundos e 60 segundos entre os ciclos com uma pressão do fluxo laminar de 15 psi, com *gate* eletrolítico sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> e B) Curva de transferência do mesmo



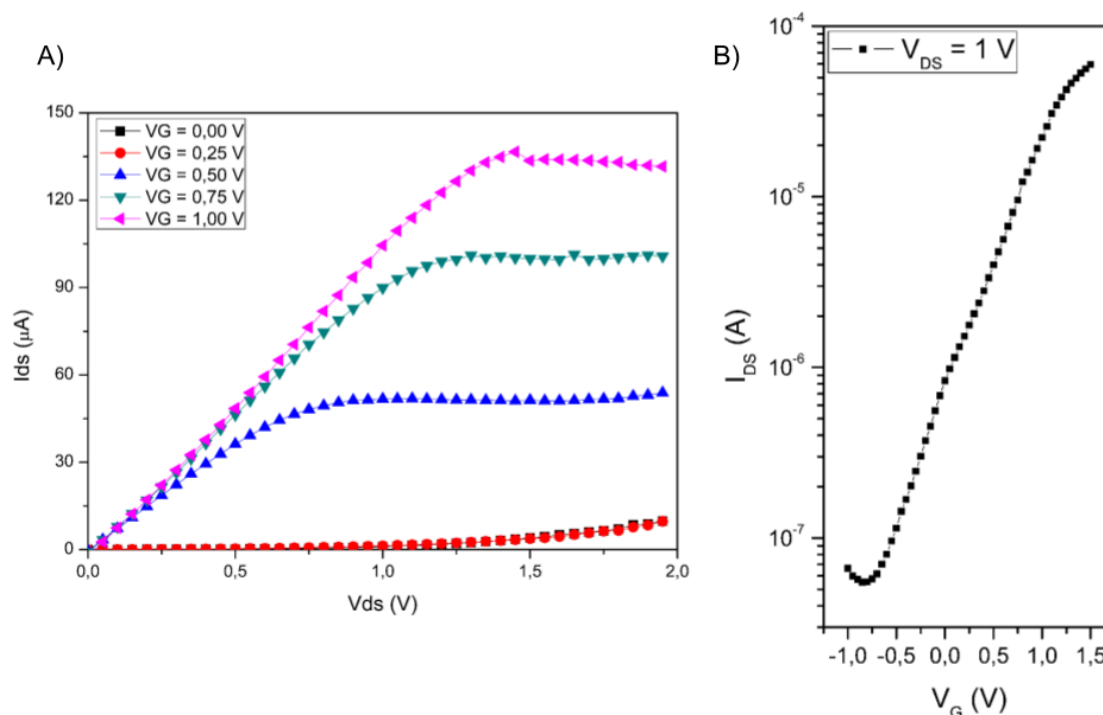
Fonte: Elaborado pelo autor

A corrente de *off* do mesmo dispositivo sem o gel iônico é de 97,5 nA, com o gel iônico ela se torna 6,8  $\mu A$ , ou seja, existe uma parcela da corrente que está sendo conduzida através da interface do gel iônico com o ZnO entre o dreno e a fonte. Porém, se compararmos a resposta da corrente pela mudança de tensão, o gel iônico mostra a sua vantagem por mobilizar as cargas com maior facilidade, resultando em 0,6 V por década em comparação com 15,1 V por década sem o gel iônico.

Apesar de termos diminuído a faixa de tensão que realizamos as medidas, para evitar o rompimento do dielétrico, se comparado com o gate de óxido de silício, a vantagem do aumento de resposta pode ser uma boa troca dependendo da aplicação do transistor em questão.

A fim de manter certa consistência na análise, escolhemos usar os mesmos parâmetros para os quais medimos a espessura do filme sobre a lamínula de vidro para fazer as medidas elétricas presentes na Figura 30.

Figura 30 – A) Gráfico de saída do transistor de ZnO, depositado usando um fluxo de 3 ml/min em 3 ciclos de 25 segundos e 60 segundos entre os ciclos com uma pressão do fluxo laminar de 10 psi, com *gate* eletrolítico sobre lamínula de vidro e B) Curva de transferência do mesmo



Fonte: Elaborado pelo autor

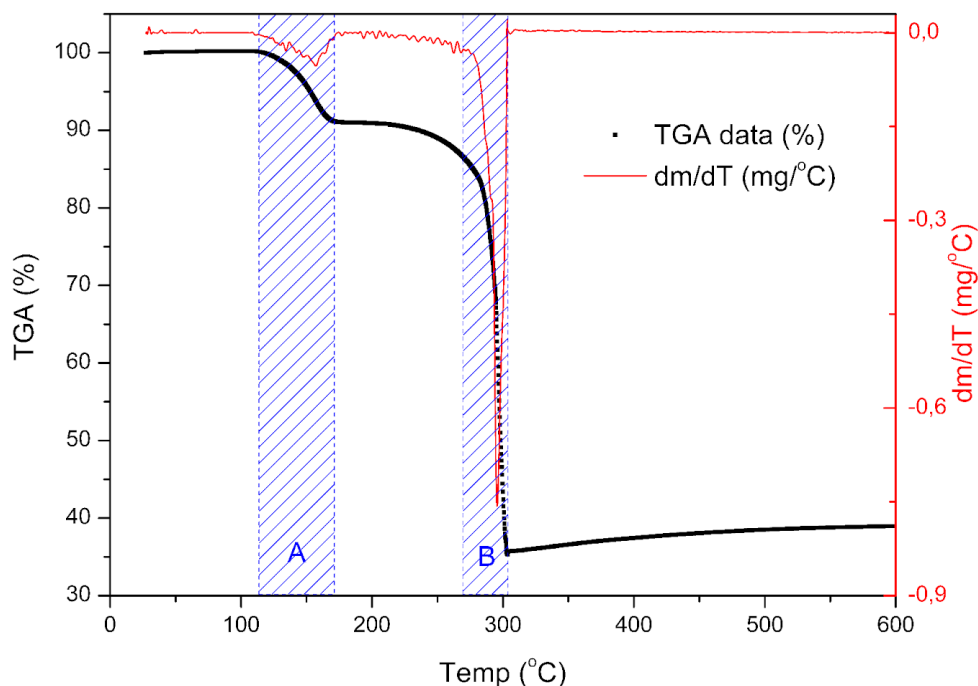
Temos na Figura 30 a curva de saída e transferência que, como destacado no exemplo anterior para o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, tem uma faixa de operação reduzida se comparado com o *gate* por óxido de silício, porém além da vantagem de atingirmos o objetivo de confeccionar um transistor completamente transparente, ele apresenta uma relação *on/off* superior a três ordens de grandeza, com 0,7 volts por década para o *subthreshold swing* e com um  $V_{th}$  mais baixo.

#### 4.6 Montagem do protótipo do sistema de spray ultrassônico

Em busca de outras opções de óxidos metálicos para demonstrar o funcionamento do sistema de *spray* por pulverização ultrassônica desenvolvido, escolhemos o acetato de cobre monohidratado por resultar em um transistor tipo p, diferente do ZnO que demonstramos o funcionamento tipo n.

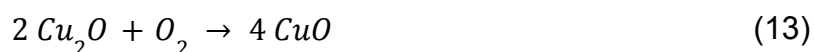
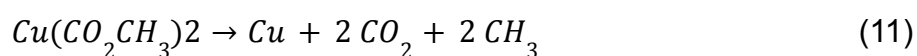
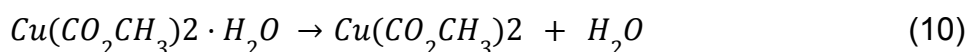
A primeira etapa para determinar os parâmetros a serem usados para a deposição foi a realização de uma análise termogravimétrica, buscando determinar a temperatura que ocorreria a pirólise da molécula de acetato de cobre e tentar determinar o nível de oxidação do cobre de acordo com a temperatura.

Figura 31 – Gráfico de análise termogravimétrica, onde os pontos em preto representam os dados de porcentagem de massa da amostra inicial em função da temperatura, a linha em vermelho a derivada da massa em função da temperatura e as regiões delimitadas em azul a faixa de temperatura onde é possível observar eventos físico-químicos



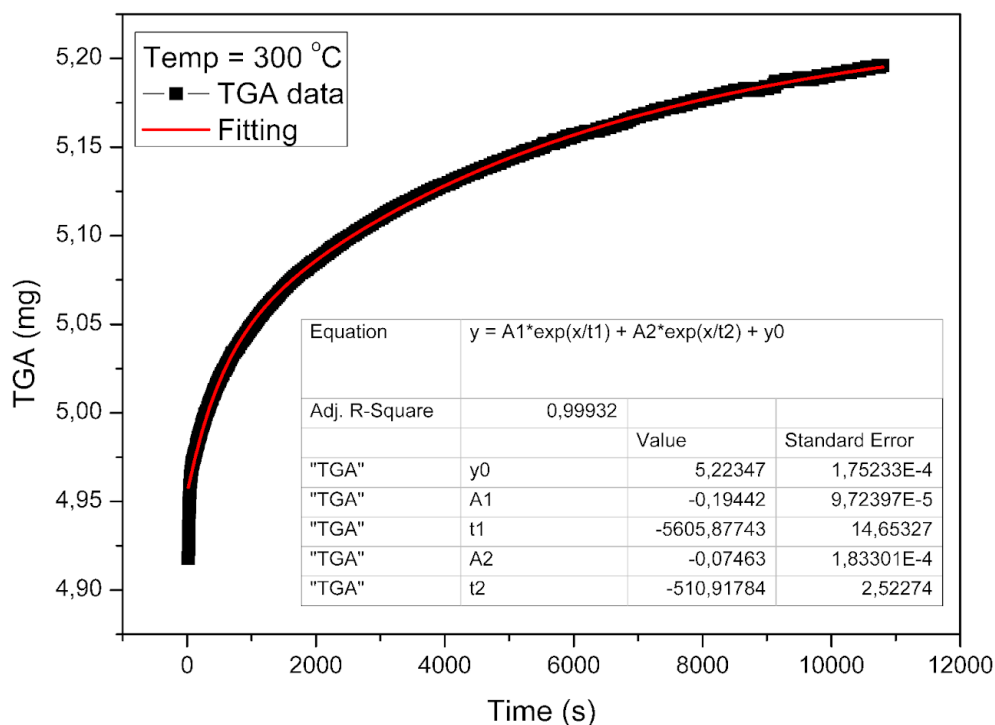
Fonte: Elaborado pelo autor

As equações (10) e (11) representam alguns dos eventos físico-químicos que podem ser observados a partir da mudança de massa presente na Figura 31.



Elas correspondem a evaporação da água presente do acetato de cobre monohidratado, na região denotada por A, e a pirólise do acetato, na região denotada por B, liberando voláteis na forma de gás e permanecendo o cobre metálico que é rapidamente oxidado em cobre(I) e pode vir a aumentar seu nível de oxidação para CuO.

Figura 32 – Gráfico de massa em função do tempo da amostra de 13,92 mg de acetato de cobre monohidratado após chegar a 300 °C e mantendo a temperatura



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a marca dos 300 °C a massa da amostra continua a aumentar graças a contínua oxidação da amostra absorvendo oxigênio, representado pelas equações (12) e (13). Para a melhor compreensão deste processo decidimos por manter uma temperatura constante buscando a relação da oxidação ao longo do tempo e se ela variaria com a temperatura para longos períodos de tempo. O *fitting* na Figura 32 demonstra como que para fazer o ajuste da curva é necessário duas exponenciais cada uma representando a formação de uma espécie de óxido de cobre, uma com menor taxa representado a formação óxido de cobre(II) e uma com maior taxa representando o óxido de cobre(I). Comparando o valor atingido na Figura 32, e o valor máximo que ele deve atingir de acordo com o fitting (representado por y0), com o valor atingido na Figura 31 em uma temperatura de 600 °C, é possível observar uma diferença na porcentagem de massa atingida, ou seja, as amostras atingiram diferentes níveis de oxidação.

Para calcular o valor teórico de oxidação das diferentes amostras, foi primeiramente calculada a massa de cobre presente em cada uma das amostras de

acetato de cobre monohidratado colocado no cadinho para a realização do TGA, que deve ser igual a 31,8% do peso do sal colocado para a análise.

$$Cu(I) + Cu(II) = 1 \quad (14)$$

$$\frac{Cu(I)}{2} + Cu(II) = O/Cu \quad (15)$$

Para determinar o nível de oxidação assumimos que todo o acetato foi queimado por completo e que não existe mais cobre metálico na amostra, que devem ser duas afirmações razoáveis uma vez que o cobre metálico na temperatura indicada é altamente reativo com oxigênio e, como demonstrado pela Figura 32, a temperatura de 300 °C deve ser o necessário para a queima do acetato. As equações (14) e (15) representam as condições, onde Cu(I) é a porcentagem de cobre(I), Cu(II) é a porcentagem de cobre(II) e O/Cu é a relação de oxigênio por cobre metálico.

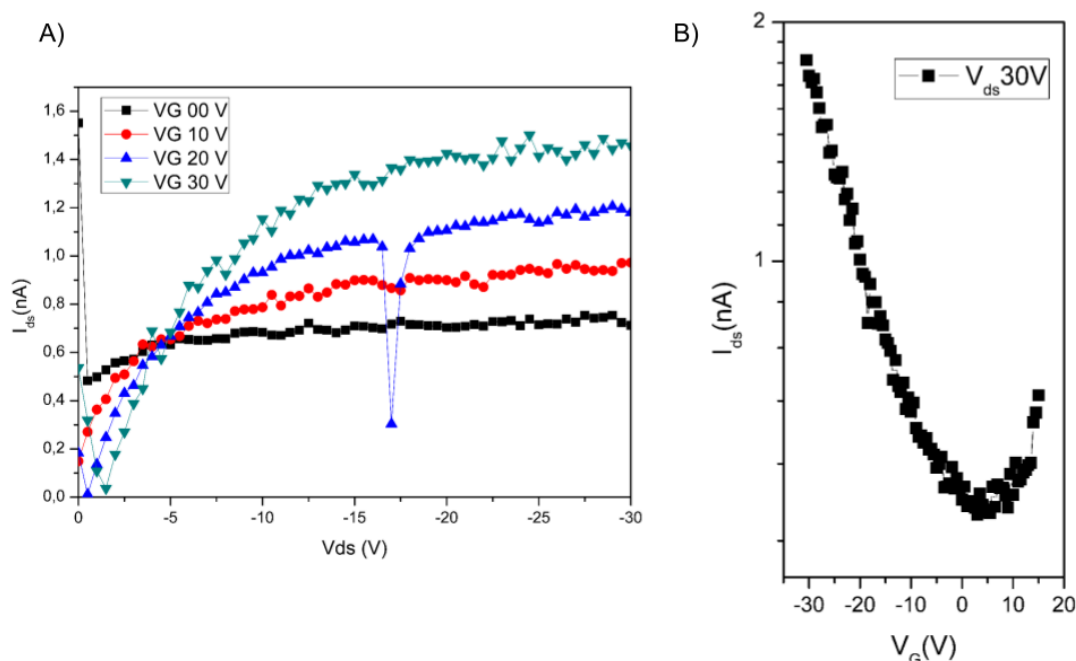
Tabela 6 – Tabela contendo a porcentagem de cada espécie de óxido de cobre para diferentes temperaturas, considerando para 300 °C a massa em que deve estabilizar

Temperatura (°C)	300 (y0)	600	1000
Cu <sub>2</sub> O	58,54%	21,70%	18,78%
CuO	41,54%	78,30%	81,22%

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 6 apresenta os resultados teóricos para a porcentagem de cada uma das espécies de óxido de cobre presente na amostra para diferentes temperaturas. Através destes resultados podemos observar que a quantidade de óxido de cobre(I) diminui conforme a amostra é sujeita a maiores temperaturas. Esse é um resultado importante já que, como é possível encontrar na literatura [50], filmes com maior concentração de óxido de cobre(I) demonstram um comportamento semiconductor com maior mobilidade do que quando comparado com filmes com maior concentração de óxido de cobre(II).

Figura 33 – A) Curva de saída e B) transferência do transistor tipo P de óxido de cobre, sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub> depositado por spray pirólise usando solução com uma concentração de 0,5% do sal e água destilada como solvente, com fluxo de 10 ml/min em 3 ciclos de 25 segundos depositando e 60 segundos aquecendo, e após a deposição passar por *annealing* de 60 minutos a uma temperatura de 300 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Após alguns testes visuais, chegamos aos parâmetros semelhantes aos utilizados para os filmes de ZnO com água como solvente para realizar a deposição representada na Figura 33. Pressão do fluxo laminar de 10 psi, fluxo de solução de 10 ml/min durante 25 segundos em 3 ciclos com tempo de espera entre eles de 60 segundos, com a ponta ultrassônica a 12,5 cm de distância, uma temperatura de 300 °C e com *annealing* de 60 minutos a 300 °C.

É possível observar a modulação da corrente no canal a partir da diferença de potencial no *gate*, porém longe de atingir a mesma mobilidade que atingimos com os dispositivos de óxido de zinco. Para fazer uma comparação com a análise de temperatura feita anteriormente confeccionamos outra amostra com os mesmo parâmetros, porém o *annealing* a 400 °C a fim de constatar a relação do aumento de CuO com uma diminuição na mobilidade.

Tabela 7 – Comparação da resposta elétrica de duas amostras de óxido de cobre com *annealing* em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	SS (V/dec)	$V_{th}$ (V)	Mobilidade ( $cm^2/V s$ )
300	$-47,7 \pm 5,3$	$16,0 \pm 7,0$	$(8,01 \pm 2,77)E-7$
400	$-90,8 \pm 20,4$	$65,6 \pm 41,7$	$(2,82 \pm 1,73)E-7$

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 7 apresenta os resultados da caracterização elétrica extraídos das amostras citadas anteriormente, onde podemos observar não apenas uma menor mobilidade como um aumento na tensão de *threshold* e no *subthreshold swing*. Como não é possível diminuir mais a temperatura de forma que possamos garantir a completa pirólise dos filmes e uma menor taxa de oxidação, uma outra solução é os filmes passarem por *annealing* em vácuo, reduzindo a quantidade de oxigênio presente no filme [50].

Apesar da necessidade de refinar a técnica para deposição deste óxido específico todos os resultados neste capítulo demonstram as possibilidades que se abrem com a construção deste sistema de deposição, além do refino de filmes semicondutores de óxido de cobre. Com a possibilidade de confecção de filmes semicondutores de tipo p, se abre a oportunidade de confecção de diferentes componentes lógicos, como por exemplo um inversor, uma das bases da computação.

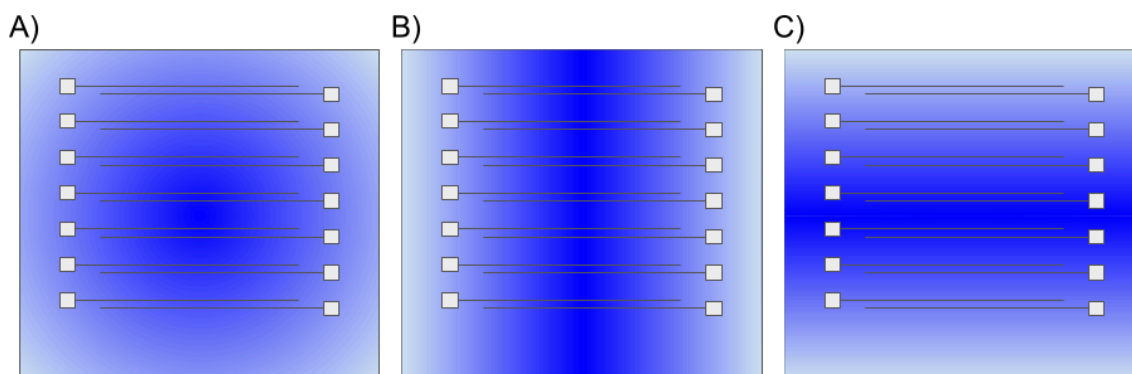
#### 4.7 Deposição em movimento

Como demonstrado na seção 4.4, os filmes depositados tem uma não uniformidade em sua espessura, que é uma das possíveis explicações para a variação de alguns parâmetros como mobilidade entre os dispositivos de uma mesma amostra. Em busca de abordagens para melhorar a uniformidade do filme ao longo de toda a superfície do substrato foi proposto realizar o processo de deposição dos filmes semicondutores com a ponta ultrassônica em movimento, de modo que o centro da nuvem do *spray* se desloque constantemente sobre o substrato.

A Figura 34 é uma representação exagerada para facilitar a visualização, onde temos a deposição sem movimento, em A, onde o centro da nuvem, que pode ter uma maior concentração da solução, produz um filme mais espesso no centro do substrato, desta forma os dispositivos ali presentes devem apresentar, por exemplo,

maior mobilidade, como apresentado na seção 4.4. De forma análoga, ao mover a ponta ultrassônica sobre o substrato, oscilando de uma ponta a outra, fazemos com que a região por onde o centro da nuvem se desloca fique mais espesso.

Figura 34 – Esquema representativo da concentração de óxido de zinco sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub> ao depositar A) sem movimento da ponta ultrassônica, B) com o movimento perpendicular aos contatos, C) com movimento paralelo aos contatos

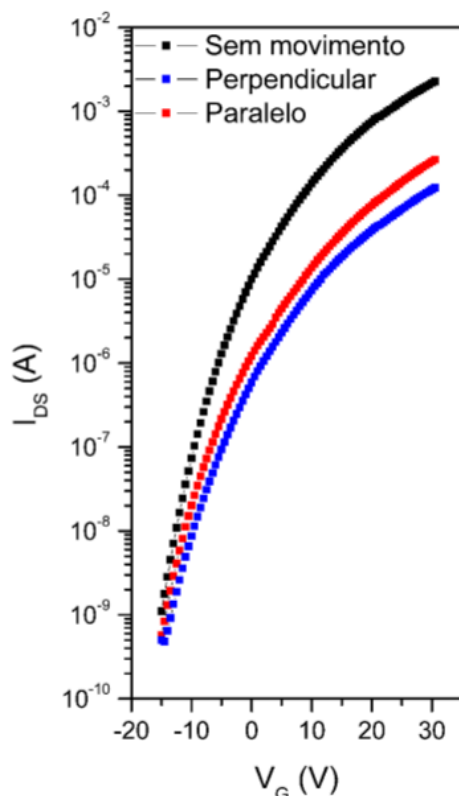


Fonte: Elaborado pelo autor

De acordo com a estratégia adotada para esta análise, é esperado que ao realizar o movimento perpendicular com os contatos, como na Figura 34 B, os dispositivos apresentem uma resposta elétrica mais semelhante. Enquanto que para o movimento paralelo, na Figura 34 C, se espera um maior desvio dos resultados das medidas elétricas.

A Figura 35 traz a comparação dos resultados de três amostras de óxido de zinco depositadas usando o sistema desenvolvido, usando solução aquosa de acetato de zinco dihidratado com concentração de 0.5% usando um fluxo de 10 ml/min durante 25 segundos e aquecendo em 300 °C durante 60 segundos em 3 ciclos e com uma distância de 10 cm da *hotplate* à ponta ultrassônica. É possível ver primeiro que a amostra depositada sem movimento apresentou a maior corrente entre todas as amostras, que era um resultado esperado, já que ao deslocar o centro da nuvem até a borda do substrato maior parte da solução está indo para fora dele, ou seja, em média o filme será mais fino, resultando em uma corrente máxima menor. Por outro lado, como mencionado anteriormente, não era esperado que a amostra cuja deposição foi feita com o movimento em paralelo fosse, não só mais condutora como também apresentasse um menor desvio entre os dispositivos sobre a amostra.

Figura 35 – Curva de transferência e tabela com resultados de mobilidade, tensão de *threshold* e *subthreshold swing*, de amostras de óxido de zinco sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> depositadas com ou sem movimento da ponta ultrassônica, usando 10 ml/min de fluxo de solução aquosa de acetato de zinco durante 25 segundo e 60 segundos aquecendo em 3 ciclos, com distância de 10 cm da *hotplate* e temperatura de 300 °C



Movimento	ss (V/dec)	V <sub>th</sub> (V)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V s)
S/Movimento	3,8 ± 0,8	5,6 ± 1,1	4,54 ± 1,20
Perpendicular	3,6 ± 0,3	7,6 ± 0,9	0,22 ± 0,07
Paralelo	3,5 ± 0,4	8,2 ± 0,6	0,58 ± 0,04

Média dos resultados de *subthreshold swing*, tensão de *threshold* e mobilidade, obtidos dos dispositivos funcionais das amostras representadas no gráfico, com seus respectivos desvios padrão.

Fonte: Elaborado pelo autor

Em busca de garantir que o efeito observado não foi apenas uma anomalia acontecida ao acaso, repetimos o experimento, alterando a altura e realizamos uma análise de variância com esses dois fatores de análise, a direção do movimento durante a deposição e a altura da ponta em relação a *hotplate*.

Análise de variância ou ANOVA, do inglês *analysis of variance*, é uma análise comparativa, que tem como principal função a comparação de dois, ou mais, grupos com alta dispersão, que pode ou não ser aleatória. Através da comparação do valor médio e dispersão dos dados dentro do grupo, usando ANOVA é possível determinar se tal variação tem valor estatisticamente relevante ou se a diferença da média entre grupos está dentro da variação estatística esperada devido a dispersão dos dados. Este tipo de comparação é também conhecido como F-test, pois se trata de comparar o desvio dos fatores por meio de um valor probabilístico de referência. Se o valor de probabilidade do desvio do fator, p-value, for menor que a referência

determinada, geralmente usando 0,01, significa que o efeito do fator em questão é significativo.

No caso do sistema que estamos analisando, sabemos que os nossos filmes não são completamente homogêneos, nos levando a observar a variação entre os dispositivos de uma mesma amostra, dessa forma, mesmo que possamos observar a diferença entre as medidas presentes na Figura 35, não podemos afirmar que existe diferença entre as duas amostras, ou grupo de dispositivos, sem levar em consideração que essa diferença pode se dar apenas à dispersão que observamos. Logo, uma maneira de determinarmos quantitativamente se a variação é significativa estatisticamente é usando a análise ANOVA.

Outro tópico frequentemente discutido junto à análise de variância é *design* de experimentos [51], porque apesar da ANOVA ser uma técnica capaz de tudo que mencionamos anteriormente, ela frequentemente pode levar a conclusões errôneas se os experimentos não forem pensados de antemão. Por exemplo, se levarmos em consideração os dados apresentados na Figura 35 e realizarmos a análise usando os 3 níveis para o fator movimento iremos determinar que o movimento é um fator de grande impacto na mobilidade, muito mais que a altura da ponta ultrassônica. Este resultado é claro, uma vez que a quantidade de solução depositada sobre o substrato é muito maior quando não existe o movimento da ponta, e este efeito por si só é o suficiente para apontar este fator como significativo, mesmo que os resultados entre o movimento perpendicular e paralelo fossem exatamente os mesmos. Este é um exemplo simples que não trata de tópicos mais complexos como o tamanho do grupo amostral necessário para identificar o efeito ou as diferentes formas de cruzar os fatores na realização das amostras para minimizar o número de amostras necessárias, mas pode demonstrar como ambos os assuntos devem ser considerados juntos e com cautela.

As novas amostras usadas para a análise presente na Tabela 8 foram confeccionadas usando os mesmos parâmetros da Figura 35, mudando apenas a altura da ponta ultrassônica de 10 cm para 12,5 cm, e como mencionado anteriormente, desconsiderando os dados para amostras sem movimento da ponta ultrassônica, dessa forma podemos usar a técnica fatorial para confecção de amostras resultando em 4 configurações. Para termos uma boa variedade de medidas que nos possibilite identificar a variância da média, utilizamos 5 dispositivos

dentro de uma mesma amostra confeccionada como réplicas de uma mesma configuração. Resultando na análise presente na tabela 8.

Tabela 8 – Análise de variância considerando 20 dispositivos distribuídos em 4 diferentes configurações de parâmetros de confecção para analisar a significância estatística da direção do movimento de deposição e a altura da ponta ultrassônica em relação a *hotplate*.

Parâmetro	P-value do ss	P-value do Vth	P-value da mobilidade
Direção do movimento	0,0077 (significativo)	0,4285	0,0001 (significativo)
Altura	0,0421	0,3232	< 0,0001 (significativo)

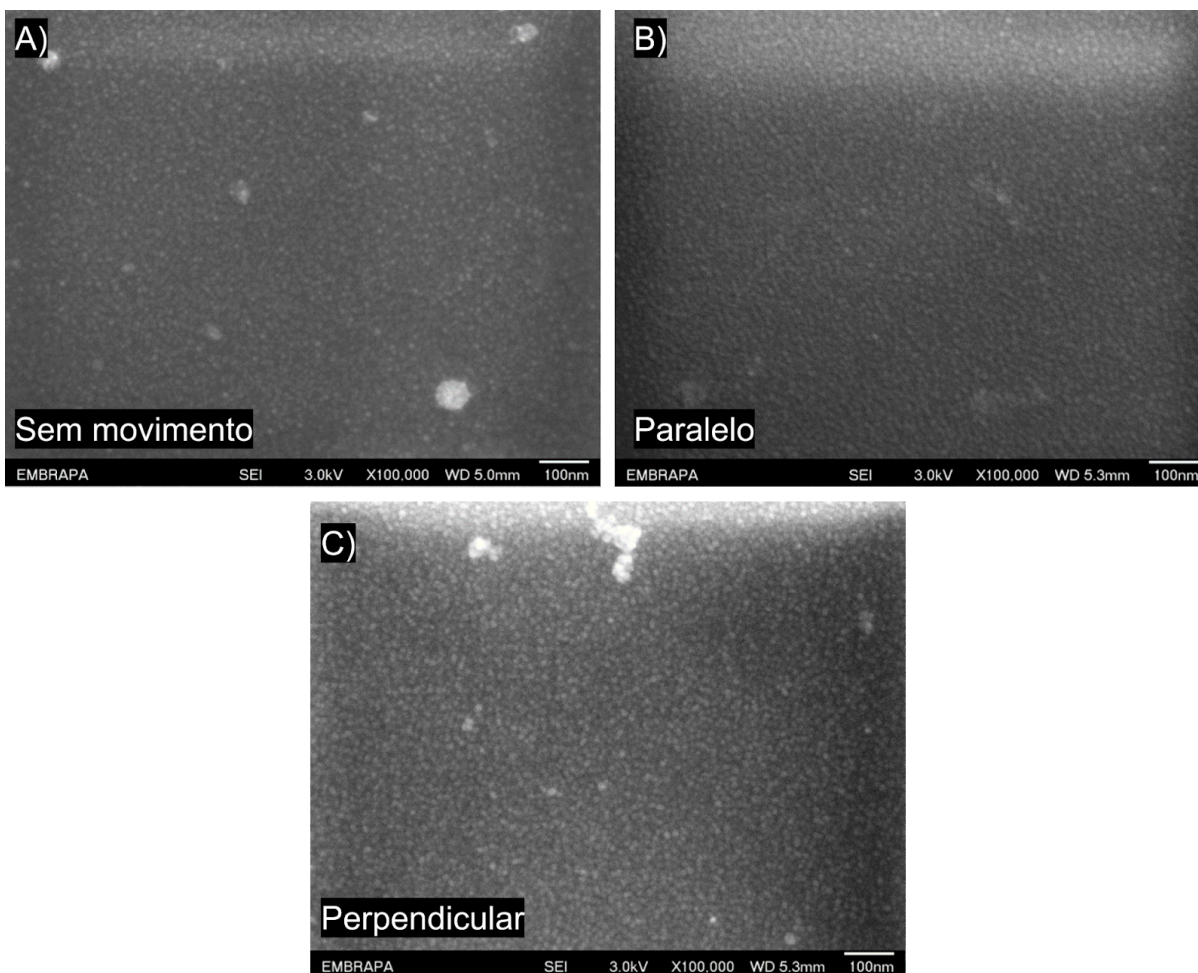
Fonte: Elaborado pelo autor

Como podemos ver na Tabela 8, o movimento da ponta ultrassônica de fato afeta tanto a mobilidade do dispositivo quanto o *subthreshold swing*. Logo os efeitos observados na Figura 35, não são por acaso diferente do que esperávamos, mas sim um efeito de alguma alteração no filme que faz o movimento paralelo aos contatos ter uma mobilidade maior e um *subthreshold swing* menor, um efeito ao qual não encontramos relação na literatura.

A hipótese proposta para o efeito observado é um direcionamento dos grão de óxido de zinco formados, e para testar esta hipótese realizamos microscopia eletrônica de alta resolução (MEV-FEG) nos filmes depositados sem movimento, com movimento perpendicular e paralelo. As imagens resultantes da microscopia se encontram na Figura 36.

Com o auxílio de *softwares* de tratamento de imagem é possível tentar estimar o tamanho do grão em torno de 7,5 nm que se compararmos com o valor estimado para as técnicas de *spin-coating* e *spray* aerógrafo usando 2-metoxietanol e metanol, respectivamente, a técnica de *spray* ultrassom demonstrou a capacidade de depositar filmes com grãos de mesmo tamanho ou menores usando água como solvente, porém a imagem não tem resolução ou ampliação o suficiente para que possamos alegar com segurança em relação à existência ou não de uma orientação dos grãos formados.

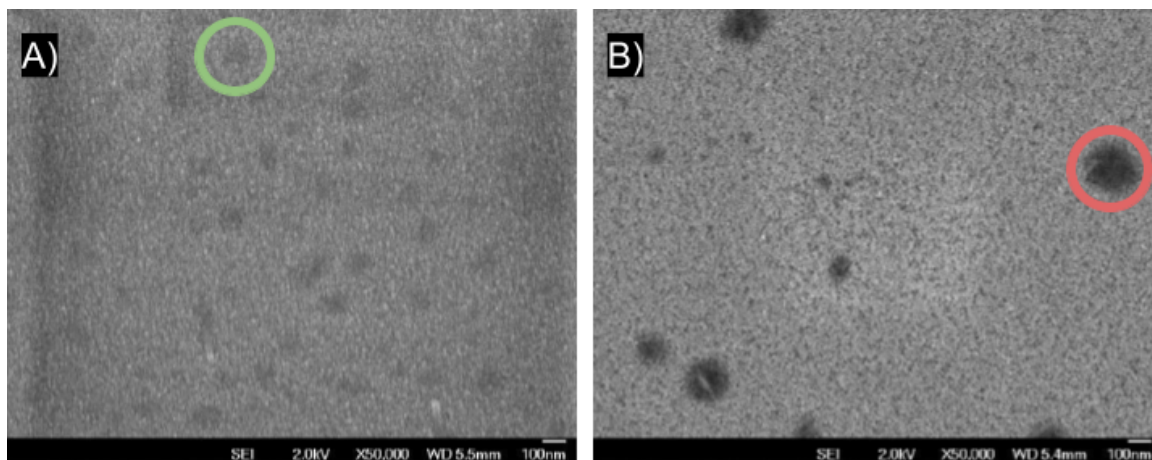
Figura 36 – Micrografia de MEV-FEG de filmes de óxido de zinco depositados por *spray* ultrassônico pirólise usando 10 ml/min de fluxo de solução aquosa de acetato de zinco durante 25 segundo e 60 segundos aquecendo em 3 ciclos, com distância de 10 cm da hotplate e temperatura de 300 °C sendo A) sem movimento da ponta ultrassônica, B) movimento paralelo e C) movimento perpendicular aos contatos dos dispositivos



Fonte: Elaborado pelo autor

É importante ressaltar a relevância de uma menor granulação dos filmes depositados. Uma vez que, como indicado em [52], grãos menores implicam em menos armadilhas de cargas, possibilitando uma maior condutividade para o semicondutor.

Figura 37 – Micrografias de MEV/FEG de filmes de óxido de zinco depositados sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub> a) *spray*-pirólise por aerógrafo c) *spin-coating*, a 300 °C



Fonte: Elaborado pelo autor

Outra observação que pode ser feita é em relação às imperfeições conhecidas dos filmes. Olhando a Figura 37 B podemos, por exemplo, observar a estrutura destacada em vermelho, onde temos a formação de pequenos furos no filme (*pinholes*), que podemos identificar com ajuda de imagens de referência existentes na literatura [53]. Os *pinholes* são formados durante o processo de pirólise do filme, onde durante a evaporação de um grande volume de solvente, pequenas bolhas podem se formar no filme causando regiões com menos material [54]. Este defeito é menos visível nos filmes depositados pela técnica de *spray* aerógrafo, na Figura 37 A, uma vez que a solução é gradualmente depositada sobre o substrato aquecido em camadas, onde cada camada pode preencher o defeito da camada anterior. Nesse aspecto os filmes depositados por *spray* ultrassônico apresentam maior uniformidade, onde as manchas mais claras visíveis na Figura 36 podem ser atribuídas a algum contaminante durante o manejo, uma vez que as mesmas estruturas estão presentes sobre os contatos de alumínio depositados posterior à deposição dos filmes de ZnO. Logo não são visíveis indicações de *pinholes* ou outras imperfeições

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foi possível completar a construção de um sistema automatizado de deposição por *spray* ultrassônico pirólise a partir de uma ponta ultrassônica comercial. Com o qual foi possível depositar diferentes filmes de óxidos metálicos (ZnO e Cu<sub>x</sub>O) controlando a temperatura da *hotplate*, fluxo de solução, posição da ponta, e os tempos de ciclagem sem intervenção do usuário durante o processo de deposição.

Usando as caracterizações elétricas dos filmes depositados como parâmetro, refinamos o processo de deposição fazendo melhorias no instrumento de deposição, como o refinamento do método de injeção de solução e a inclusão de um fluxo laminar, que possibilitou o uso de solução aquosa de acetato de zinco dihidratado para a deposição de filmes que apresentaram qualidades comparáveis aos filmes depositados pela técnica de *spray* pirólise com pulverizado por aerógrafo usando metanol como solvente, atingindo mobilidades superiores a 1 cm<sup>2</sup>/V s. Possibilitando a substituição de solventes tóxicos pelo uso de soluções aquosas que são mais amigáveis ao meio ambiente, objetivo importante para contribuir com a agenda 2030.

Foi observado a importância de alguns dos parâmetros de confecção, como o fluxo de solução, movimento da ponta ultrassônica e a pressão do fluxo laminar, e suas influências nas características elétricas dos filmes, homogeneidade e rugosidade. Dessa forma obtivemos filmes semicondutores de diferentes óxidos metálicos possibilitando a confecção de transistores de efeito de campo, do tipo n e tipo p, e transistores transparentes utilizando *gates* eletrolíticos sobre lamínulas de vidro onde demonstramos a diferença de um mesmo filme ao se utilizar um *gate* eletrolítico e com um substrato de Si/SiO<sub>2</sub>.

Este equipamento ainda possibilitará diferentes pesquisas em um futuro próximo como a possibilidade de deposição de outros óxidos metálicos e a confecção de inversores e outros dispositivos lógicos após o refino da técnica de deposição do óxido de cobre. Análise da influência da potência da ponta ultrassônica nas características elétricas e morfológicas no filme, uma vez que ao diminuir a potência se espera a formação de gotículas maiores.

## REFERÊNCIAS

- [1] Kirovskaya, I. A., Ekkert, A. O., Kopylova, E. N., Bukashkina, T. L., & Ekkert, R. V. (2022). Physicochemical Properties of New Semiconductor Materials—Solid Solutions of the InBV–CdTe Systems. *Inorganic Materials and Applied Research*, 13(1), 44-51. doi: 10.1134/S2075113322010178
- [2] Şerban, I., Enesca, A. (2020). Metal Oxides-Based Semiconductors for Biosensors Applications. *Frontiers in Chemistry*, 8, 1-8. doi: 10.3389/fchem.2020.00354
- [3] Chen, D., et al. (2021). Donor-Acceptor Compensated ZnO Semiconductor for Photoelectrochemical Biosensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(28), 33006-33014. doi: 10.1021/acscami.1c07499
- [4] Lenin, A., et al. (2020). Hybrid Ni-boron nitride nanotube magnetic semiconductor - A new material for spintronics. *ACS Omega*, 5(32), 20014-20020. doi: 10.1021/acsomega.0c01408
- [5] Weng, W.-H., Jhou, C.-H., Xie, H.-X., & Pan, T.-M. (2016). Label-Free Detection of AR-V7 mRNA in Prostate Cancer Using Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Based Electrolyte-Insulator-Semiconductor Biosensors. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(14), B710-B717. doi: 10.1149/2.1221614jes
- [6] Zhao, Y., Bouffier, L., Xu, G., Loget, G., Sojic, N. (2022). Electrochemiluminescence with semiconductor (nano)materials. *Chemical Science*, 9, 2528-2550. doi: 10.1039/D1SC06987J
- [7] Wu, F., et al. (2022). Quasi-1D Electronic Transport in a 2D Magnetic Semiconductor. *Advanced Materials*, 34(16). doi: 10.1002/adma.202109759
- [8] Kränkel, C., Marzahl, D. T., Moglia, F., Huber, G., & Metz, P. W. (2016). Out of the blue: semiconductor laser pumped visible rare-earth doped lasers. *Laser Photonics Reviews*, 10(4), 548-568. doi: 10.1002/lpor.201500290
- [9] Hillbrand, J., et al. (2020). Mode-locked short pulses from an 8 µm wavelength semiconductor laser. *Nature Communications*, 11(1), 1-7. doi: 10.1038/s41467-020-19592-1
- [10] Kurokawa, Y., et al. (2017). Low-Power Oxide-Semiconductor Display System. (pp. 197-200).
- [11] Moreira, M., Carlos, E., Dias, C., Deuermeier, J., Pereira, M., Barquinha, P., Branquinho, R., Martins, R., Fortunato, E. (2019). Tailoring IGZO Composition for Enhanced Fully Solution-Based Thin Film Transistors. *Nanomaterials*, 9(9), 1273. doi: 10.3390/nano9091273
- [12] Nações Unidas. (2015). A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável [The 2030 Agenda for Sustainable Development]. Retrieved from <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>

- [13] Zhang, S., Zhao, Y., Du, X., Chu, Y., Zhang, S., Huang, J. (2019). Gas Sensors Based on Nano/Microstructured Organic Field-Effect Transistors. *Small*, 15(12), 1-16. doi: 10.1002/sml.201805196
- [14] Peng, B., Huang, S., Zhou, Z., Chan, P. K. L. (2017). Solution-Processed Monolayer Organic Crystals for High-Performance Field-Effect Transistors and Ultrasensitive Gas Sensors. *Advanced Functional Materials*, 27(29), 1-8. doi: 10.1002/adfm.201700999
- [15] Cai, B., Wang, S., Huang, L., Ning, Y., Zhang, Z., Zhang, G. J. (2014). Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor. *ACS Nano*, 8(3), 2632-2638. doi: 10.1021/nn4063424
- [16] Wang, C., Li, Y., Zhu, Y., Zhou, X., Lin, Q., & He, M. (2016). High- $\kappa$  Solid-Gate Transistor Configured Graphene Biosensor with Fully Integrated Structure and Enhanced 104 Sensitivity. *Advanced Functional Materials*, 26(42), 7668-7678. doi: 10.1002/adfm.201602960
- [17] Kim, J. Y., Ahn, J. H., Moon, D. II, Park, T. J., Lee, S. Y., & Choi, Y. K. (2014). Multiplex electrical detection of avian influenza and human immunodeficiency virus with an underlap-embedded silicon nanowire field-effect transistor. *Biosensors and Bioelectronics*, 55, 162-167. doi: 10.1016/j.bios.2013.12.014
- [18] Okamura, K., Nikolova, D., Mechau, N., Hahn, H. (2010). Polymer stabilized ZnO nanoparticles for low-temperature and solution-processed field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 20(27), 5651-5658. doi: 10.1039/c0jm00185f
- [19] Banger, K. K., Peterson, R. L., Mori, K., Yamashita, Y., Leedham, T., & Siringhaus, H. (2014). High performance, low temperature solution-processed barium and strontium doped oxide thin film transistors. *Chemistry of Materials*, 26(2), 1195-1203. doi: 10.1021/cm4035837
- [20] Theissmann, R., Bubel, S., Sanlialp, M., Busch, C., Schierner, G., & Schmechel, R. (2011). High performance low temperature solution-processed zinc oxide thin film transistor. *Thin Solid Films*, 519(16), 5623-5628. doi: 10.1016/j.tsf.2011.02.073
- [21] Petti, L., Münzenrieder, N., Vogt, C., Faber, H., Büthe, L., Cantarella, G., Anthopoulos, T. D., Tröster, G. (2016). Organic electronics for flexible electronics applications. *AIP Advances in Applied Physics*, 3(2), 021303. doi: 10.1063/1.4943154
- [22] Bierwagen, O., & Speck, J. S. (2010). III-V semiconductor nitride heterostructures for optoelectronic devices. *Applied Physics Letters*, 97(3), 031114. doi: 10.1063/1.3469222
- [23] Braga, J. P., Lima, G. R. D., Gozzi, G., & Santos, L. F. (2018). Electrical characterization of thin-film transistors based on solution-processed metal oxides. In *Design, simulation and construction of field effect transistors* (pp. 1-17). InTech. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201706364>

- [24] Morkoç, H., & Özgür, Ü. (2009). General properties of ZnO. In *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (pp. 1-76). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. doi: 10.1002/9783527623945.ch1
- [25] Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2007). Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials*, 6(1), 44-47. doi: 10.1038/nmat1795
- [26] Brox-Nilsen, C., Jin, J., Luo, Y., Bao, P., & Song, A. M. (2013). Sputtered ZnO thin-film transistors with carrier mobility over  $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60(12), 3424-3429. doi: 10.1109/TED.2013.2279401
- [27] Meyers, S. T., Anderson, J. T., Hung, C. M., Thompson, J., Wager, J. F., & Keszler, D. A. (2008). Aqueous inorganic inks for low-temperature fabrication of ZnO TFTs. *Journal of the American Chemical Society*, 130(51), 17603-17609. doi: 10.1021/ja808243k
- [28] Martins, R., Barquinha, P., Ferreira, I., Pereira, L., Gonçalves, G., & Fortunato, E. (2007). Role of order and disorder on the electronic performances of oxide semiconductor thin film transistors. *Journal of Applied Physics*, 101(10), 104505. doi: 10.1063/1.2495754
- [29] Tsakonas, C., Kuznetsov, V. L., Cranton, W. M., Kalfagiannis, N., Abusabee, K. M., Koutsogeorgis, D. C., Abeywickrama, N., & Edwards, P. P. (2017). Low temperature sputter-deposited ZnO films with enhanced hall mobility using excimer laser post-processing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(48), 485306. doi: 10.1088/1361-6463/aa9316
- [30] Chou, B.-Y., Lee, C.-S., Yang, C.-L., Hsu, W.-C., Liu, H.-Y., Chiang, M.-H., Sun, W.-C., Wei, S.-Y., & Yu, S.-M. (2014). TiO<sub>2</sub>-Dielectric AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub>/Si Metal-Oxide-Semiconductor High Electron Mobility Transistors by Using Nonvacuum Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposition. *IEEE Electron Device Letters*, 35(11), 1091-1093.
- [31] Faber, H., Lin, Y.-H., Thomas, S. R., Zhao, K., Pliatsikas, N., McLachlan, M. A., Amassian, A., Patsalas, P. A., & Anthopoulos, T. D. (2015). Indium Oxide Thin-Film Transistors Processed at Low Temperature via Ultrasonic Spray Pyrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(1), 782-790.
- [32] Obregón, O., Rosales, P., Luna, J., & Domínguez Jiménez, M. A. (2021). Transistores De Película Delgada Basados En Oxido De Zinc Por Spray Pyrolysis Ultrasónico De Alta Frecuencia a Baja Temperatura. *Revista Mexicana De Física*, 67(4), 1-8.
- [33] Ji, R., Zheng, D., Zhou, C., Cheng, J., Yu, J., & Li, L. (2017). Low-Temperature Preparation of Tungsten Oxide Anode Buffer Layer via Ultrasonic Spray Pyrolysis Method for Large-Area Organic Solar Cells. *Materials*, 10(7), 820.
- [34] Lee, C.-S., Yao, X.-C., Huang, Y.-P., & Hsu, W.-C. (2019). Improved Ultraviolet Detection and Device Performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dielectric In<sub>0.17</sub>Al<sub>0.83</sub>N/AlN/GaN MOS-HFETs. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 7(4), 430-434.

- [35] Isakov, I., Faber, H., Grell, M., Wyatt-Moon, G., Pliatsikas, N., Kehagias, T., Dimitrakopoulos, G. P., Patsalas, P. P., Li, R., & Anthopoulos, T. D. (2017). Exploring the Leidenfrost Effect for the Deposition of High-Quality In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Layers via Spray Pyrolysis at Low Temperatures and Their Application in High Electron Mobility Transistors. *Advanced Functional Materials*, 27(22).
- [36] Domínguez, M. A., Flores, F., Martínez, J., & Orduña-Díaz, A. (2016). Effects of Low-temperature Annealing on Electrical Properties of Thin-film Transistors Based on Zinc Oxide Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Impact of Annealing Time. *Thin Solid Films*, 615, 243-246.
- [37] Obregón, O., Luna-López, J. A., Rosales, P., Moreno, M., Orduña-Díaz, A., & Domínguez, M. A. (2021). Transparent MIS Capacitors on Plastic Substrates Fabricated by High-frequency Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Bulletin of Materials Science*, 44(2), [Article 160] doi: 10.4032/bms.2021.44.2.160
- [38] Petti, L., Münzenrieder, N., Vogt, C., Faber, H., Büthe, L., Cantarella, G., Bottacchi, F., Anthopoulos, T. D., & Tröster, G. (2016). Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. *Applied Physics Reviews*, 3(2), 021303. doi: 10.1063/1.4953034
- [39] Kim, T., Nam, Y., Hur, J., Park, S.-H. K., & Jeon, S. (2016). The Influence of Hydrogen on Defects of In–Ga–Zn–O Semiconductor Thin-Film Transistors With Atomic-Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *IEEE Electron Device Letters*, 37(9), 1131-1134. doi: 10.1109/LED.2016.2594258
- [40] Kim, B., Jang, S., Prabhumirashi, P. L., Geier, M. L., Hersam, M. C., & Dodabalapur, A. (2013). Low voltage, high performance inkjet printed carbon nanotube transistors with solution processed ZrO<sub>2</sub> gate insulator. *Applied Physics Letters*, 103(8), 082119. doi: 10.1063/1.4819465
- [41] Feng, P., Xu, W., Yang, Y., Wan, X., Shi, Y., Wan, Q., Zhao, J., & Cui, Z. (2017). *Advanced Functional Materials*, 27, 1604447.
- [42] Shimamura, K., Chiba, D., Ono, S., Fukami, S., Ishiwata, N., Kawaguchi, M., Kobayashi, K., & Ono, T. (2012, March 19). Electrical control of Curie temperature in cobalt using an ionic liquid film. *Applied Physics Letters*, 100(12), 122402. doi: 10.1063/1.3695160
- [43] Cho, J. H., Lee, J. Y., Heo, Y., Kim, K. S., Lee, C. W., Kang, S. M., & Lee, M. G. (2008). Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic. *Nature Materials*, 7(11), 900-906. doi: 10.1038/nmat2313
- [44] Tang, B., Liu, H., Liu, J., Li, H., Deng, Y., & Yang, Z. (2017). Printable, degradable, and biocompatible ion gels from a renewable ABA triblock polyester and a low toxicity ionic liquid. *ACS Macro Letters*, 6(10), 1083-1088. doi: 10.1021/acsmacrolett.7b00503
- [45] Zhang, S. et al.(2011) Ionic conductivity, capacitance, and viscoelastic properties of block copolymer-based Ion gels. *Macromolecules* 44, 940–949 .

- [46] Lee, J., Kaake, L. G., Cho, J. H., Zhu, X.-Y., Lodge, T. P., & Frisbie, C. D. (2009). Ion gel-gated polymer thin-film transistors: Operating mechanism and characterization of gate dielectric capacitance, switching speed, and stability. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 8972–8981.
- [47] Alquraishi, W., et al. (2019). Hybrid optoelectronic synaptic functionality realized with ion gel-modulated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phototransistors. *Organic Electronics*, 71, 72–78.
- [48] Lee, J., et al. (2007). Ion gel gated polymer thin-film transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 4532–4533.
- [49] Lee, K. H., Kang, M. S., Zhang, S., Gu, Y., Lodge, T. P., & Frisbie, C. D. (2012). “Cut and Stick” Rubbery Ion Gels as High Capacitance Gate Dielectrics. *Advanced Materials*, 24, 4457–4462. <https://doi.org/10.1002/adma.201200950>
- [50] Yu, J., Liu, G., Liu, A., Meng, Y., Shin, B., Shan, F. (2015). Solution-processed p-type copper oxide thin-film transistors fabricated by using a one-step vacuum annealing technique. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 9509–9513. <https://doi.org/10.1039/C5TC02384J>
- [51] Bailey, R. A. (2008). *Design of comparative experiments*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511611483>
- [52] Sinornate, W., Mimura, H., & Pecharapa, W. (2021). Structural, morphological, optical, and electrical properties of sol–gel derived Sb-doped ZnO thin films annealed under different atmospheres. *physica status solidi (a)*, 218(1), 2000233. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000233>
- [53] Valenzuela, C., Carriedo, G., Valenzuela, M., et al. (2013). Solid State Pathways to Complex Shape Evolution and Tunable Porosity during Metallic Crystal Growth. *Scientific Reports*, 3, 2642. <https://doi.org/10.1038/srep02642>
- [54] Sanfelice, R. C., Pavinatto, A., & Corrêa, D. S. (2022). Introdução à nanotecnologia (pp. 27-48). In *Nanotecnologia aplicada a polímeros* (pp. 27-48). Blucher.