

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

“JÚLIO MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

POSMAT

Marcelo Marques da Silva

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO COM
TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COMO DIELÉTRICO PARA
CAPACITORES MIS E OFETs

PRESIDENTE PRUDENTE/SP

2017

Marcelo Marques da Silva

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO COM
TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COMO DIELÉTRICO PARA
CAPACITORES MIS E OFETs

Tese apresentada como requisito à obtenção
do título de Doutor em Ciência e Tecnologia
de Materiais à Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Neri
Alves.

PRESIDENTE PRUDENTE/SP

2017

Silva, Marcelo Marques.

Avaliação do desempenho do óxido de alumínio com tratamento de superfície como dielétrico para capacitores Mis e Ofets / Marcelo Marques da Silva, 2017 115 f.

Orientador: Neri Alves

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Anodização. 2. Óxido de alumínio. 3. Tratamento de superfície. 4. Capacitor Mis. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCELO MARQUES DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de abril do ano de 2017, às 14:00 horas, no(a) UNESP - Câmpus de Presidente Prudente (Anfiteatro II), reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES - Orientador(a) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Profª Drª CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Dr. RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA do(a) Laboratório Nacional de Nanotecnologia / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM, Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARCELO MARQUES DA SILVA, intitulada **Avaliação do desempenho do óxido de alumínio, com tratamento de superfície, como dielétrico para capacitores MIS e OFETs**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. NERI ALVES

Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO

Profª Drª CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI

Dr. RAFAEL FURLAN DE OLIVEIRA

Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI

Sem palavras pra dizer

O quanto eu preciso de você meu pai

É uma fonte de esperança

A força que não se cansa de lutar por mim

Não sei onde seu pai está

Aqui na Terra ou com Deus já foi morar

Só sei que onde ele estiver

Sempre vai te abençoar

Nem ouro, nem riquezas, nada nessa vida

Pode ser maior que o meu amor

Pai, meu pai

É imenso o amor que sinto por você

Me deste a vida, agradeço tanto a Deus

Por me amar assim e me fazer feliz

(Manoel Batista)

A meu pai Benedito Marques da Silva Neto(In memoriam)

com muito orgulho e saudades

"A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda".

(Confúcio)

DEDICATÓRIA

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

Agradecimento

Agradeço a Deus pela vida e por saúde.

Agradeço a minha família por ter dado força até hoje.

Agradeço aos meus amigos de laboratório, Tiago, Gabriel, Maykel, Rogério, Glenda, Maiza, Aline, Maike, Douglas e Natália, pela convivência e amizade e ajuda no laboratório.

Agradeço ao Dr. Prof. Neri Alves pelo a orientação e amizade nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos membros da banca por aceite do convite.

Agradeço ao Jessé, ao grupo da Professora Dra. Clarissa e do Professor Deuber e seus alunos Bruno e o André pela ajuda no laboratório e pela amizade.

Silva, M.M. **Avaliação do desempenho do óxido de alumínio com tratamento de superfície como dielétrico para capacitores MIS e OFETs**, 115f, Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2017.

RESUMO

Foi realizado um estudo sobre as propriedades elétricas de filmes finos de óxido de alumínio (Al_2O_3) obtidos por anodização em solução eletrolítica preparada com ácido tartárico, etileno glicol e água. Filmes de Al_2O_3 com espessuras entre 20 e 70 nm foram crescidos sobre camadas de alumínio as quais foram depositadas por evaporação em vácuo sobre lâminas de vidro. Utilizou-se o processo de anodização em duas etapas, sendo que na primeira etapa aplica-se uma corrente constante de $0,48 \text{ mA/cm}^2$ e monitora a tensão até alcançar o valor final, programado conforme a espessura desejada; e então, na segunda etapa, mantém-se se a tensão final durante 2 minutos, enquanto mede-se a corrente. Os filmes de Al_2O_3 apresentam constante dielétrica média de aproximadamente sete ($\epsilon = 7$), $\tan \delta$ da ordem de 10^{-3} e resistividade elétrica da ordem de $10^{13} \Omega\text{cm}$. Estudou-se o efeito do tratamento de superfície pela a deposição de monocamadas dos silanos, octadecil triclorosilano (OTS), hexametildisilazano (HMDS) e do ácido fosfônico (OPA) nas características elétricas. O tratamento com HMDS se mostrou o mais efetivo, diminuindo a corrente de fuga e aumentando campo de ruptura dielétrica. Também foi estudado o efeito do recobrimento, da superfície dos filmes de Al_2O_3 , com filmes dos polímeros isolantes poliestireno (PS), polivinil álcool (PVA), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polimetilmetacrilato (PMMA). A deposição de um filme de PMMA foi a que apresentou os melhores resultados, com redução da corrente de fuga em torno de duas ordens de grandeza em relação aos filmes não tratados. Dispositivos com estrutura metal isolante e semiconductor (MIS) tendo o poli(3-hexyltiofeno) (P3HT) como semiconductor, também foram estudados com a finalidade de avaliar a aplicabilidade do Al_2O_3 como dielétrico em eletrônica orgânica. Conclui-se que filmes de Al_2O_3 preparados pela técnica de anodização com tratamento de superfície por deposição de uma monocamada de HMDS ou recoberto com um filme de PMMA é uma boa opção de dielétrico para eletrônica orgânica.

Palavras-chave: Anodização, óxido de alumínio, Al_2O_3 , tratamento de superfície, capacitor MIS.

ABSTRACT

A study about electric properties of aluminum oxide (Al_2O_3) obtained by anodization of aluminum in a electrolytic solution prepared with tartaric acid, ethylene glycol and water was performed. Thin Al_2O_3 films from 20 to 70 nm were grown on aluminum layer which were deposited on glass slides by vacuum metallization. It was used the anodization process in two stages, being that in first stage applies a constant current of $0,48 \text{ mA/cm}^2$ and monitory the voltage until reach the final value, programmed in according to the desired thickness; and in the second stage, the final voltage is maintained for two minutes, while the current is measured. The Al_2O_3 films present medium dielectric constant about seven ($\epsilon = 7$), $\tan \delta$ in order of 10^{-3} and resistivity in order of $10^{13} \Omega\text{cm}$. It was studied the surface treatment effect by monolayers depositions of octadecyl trichlorosilane (OTS), hexamethyldisilazane (HMDS) and phosphonic acid (OPA) on the electrical characteristics. The HMDS treatment proved to be the most effective, reducing the leakage current and increasing the dielectric rupture field. The effect of the addition of polystyrene (PS), polyvinyl alcohol (PVA), polyvinylidene fluoride (PVDF) and polymethylmethacrylate (PMMA) films on the oxide surface was also studied. The deposition of a PMMA film presented the best results, with reduction of the leakage current around two orders of magnitude in relation to pristine oxide. Devices with metal-insulator-semiconductor (MIS) structure, using the polymeric (3-hexyothiophene) (P3HT) as semiconductors, also have been studied in order to evaluate the applicability of Al_2O_3 films as dielectric in organic electronics. It was concluded that Al_2O_3 films prepared by anodization, coated with a monolayer of HMDS or a thin PMMA film, are an excellent choice for apply as dielectric in organic electronics.

Keywords: Anodizing, aluminum oxide, surface treatment, MIS capacitor.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1: Desenho esquemático de uma célula eletrolítica de anodização. Fonte: próprio autor	6
Figura 2.2: Desenho esquemático do circuito elétrico do sistema de anodização. Fonte: do próprio autor	9
Figura 2.3: a) Esboço das curva de corrente, e b) esboço da curva de tensão, ilustrando a Etapa I e II, durante o crescimento do filme de Al_2O_3 por anodização. Fonte do próprio autor	13
Figura 2.4: Diagrama ilustrando a arquitetura típica de um capacitor MIS	14
Figura 2.5: a) Esboço de um capacitor MIS em regime de acumulação e b) O circuito equivalente de um capacitor MIS em regime de acumulação. Fonte: adaptada da Ref. [68].	15
Figura 2.6: a) Esboço de um capacitor MIS e b) O circuito equivalente de um capacitor MIS em regime de depleção. Fonte: Figura adaptada da Ref. [68].	17
Figura 2.7: Curvas de (a) capacitância <i>versus</i> frequência e (b) perda <i>versus</i> frequência. Fonte: Figura adaptada da Ref [68]	19
Figura 2.8: a) Capacitância <i>versus</i> tensão e b) Perda <i>versus</i> tensão. Fonte: Figura adaptada da Ref.[68].	19
Figura 2.9: Diagrama esquemático de um OFET polarizado negativamente ilustrando a camada de acumulação na interface do isolante com o semicondutor. Fonte: Figura adaptada Ref.[68].	23
Figura 2.10: Diagrama esquemático ilustrando cargas fixas e estados interfaciais no isolante e na interface com o semicondutor. Fonte: Figura adaptada de Ref.[77].	25
Figura 2.11: a) Diagrama esquemático ilustrando as cargas efetivas no <i>gate</i> compensando as cargas fixas e as cargas na região de depleção, e b) diagrama esquemático ilustrando o deslocamento na curva de capacitância em função da tensão devido às cargas fixas no isolante num capacitor MIS. Fonte: Figura adaptada de Ref. [65]	26
Figura 2.12: Diagrama de bandas do capacitor MIS em depleção mostrando estados interfaciais distribuídos uniformemente na banda de energia proibida, onde E_C , E_{Fb} , E_F , E_V e V_G são energia da banda de condução, energia de Fermi intrínseco, energia de Fermi no equilíbrio, energia da banda de valência e tensão no <i>gate</i> , respectivamente. Fonte: Ref. [75]	28
Figura 2.13: Estrutura química de substâncias usadas para formação de SAM sobre o Al_2O_3	29
Figura 2.14: Diagrama ilustrando forças entre moléculas e seus vizinhos no interior e na superfície de um líquido. Fonte: próprio autor.	34
Figura 2.15: Ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida. Fonte: próprio autor.	36
Figura 2.16: Diagrama esquemático de um líquido se espalha pela a superfície sólida. Figura adaptada Ref. [91].	36
Figura 2.17: Diagramas de bandas de energia do contato de um metal e um dielétrico: a) diagramas de bandas de energia do metal e do dielétrico antes do contato (ϕ_m é a função trabalho do metal, χ é afinidade eletrônica do dielétrico,	

E_F é o nível de Fermi e E_C e E_V são respectivamente as energias das bandas de condução e de valência); b) diagrama após o contato, sendo ϕ_B a altura da barreira de injeção. Fonte: Ref.[68].	36
Figura 2.18:Diagrama ilustrando o abaixamento da barreira de potencial pelo efeito de Poole-Frenkel. Fonte: Ref. [68]	36
Figura 3.1: Estrutura química do Al_2O_3 . Fonte: próprio autor	39
Figura 3.2: Estrutura química do PMMA. Fonte: próprio autor	40
Figura 3.3: Estrutura química do PS. Fonte: próprio autor	41
Figura 3.4: Estrutura química do PVDF. Fonte: próprio autor	42
Figura 3.5: Estrutura química do PVA. Fonte: próprio autor	43
Figura 3.6: Estrutura química do P3HT régio-regular. Fonte: próprio autor	43
Figura 3.7: Fotografia da evaporadora da Edwards Auto 306. Fonte: próprio autor	45
Figura 3.8: a) Diagrama esquemático da montagem usada para se realizar o processo de anodização – reapresentação da Figura 2.1. . b) fotografia do sistema experimental. Fonte: próprio autor.	47
Figura 3.9: Gráfico do fator de anodização versus densidade de corrente. Figura adaptada da Ref. [120]	48
Figura 3.10: Estrutura do capacitor MIS.	51
Figura 3.11: Diagrama ilustrando as etapas do processo de fabricação de filme por spin-coating: a) A solução é depositada sobre o substrato; b) a centrifugação espalha a solução uniformemente por todo o substrato e c) o filme se forma após a evaporação do solvente. Fonte: Ref. [117].	52
Figura 3.12: a) Desenho esquemático da cuba de Langmuir. Fonte: Ref. [120] e b) Cuba de Langmuir, KSV, modelo 5000. Fonte do próprio autor.	53
Figura 3.13: Representação esquemática do processo de transferência do filme de Langmuir para um substrato usando a técnica de Langmuir-Schaefer. Fonte: Ref.[120]	54
Figura 3.14: Representação esquemática do processo de Deposição por Spray Pirólise Pressurizado a Ar adaptado da Ref. [123].	55
Figura 3.15: a) Diagrama de máscaras de transistores máscara usada para transistores ; foto de um transistor ilustrando deposição de eletrodos de ouro; c) foto de uma lâmina com óxido onde se metalizou eletrodos circulares. Fonte: próprio autor.	56
Figura 3.16: Fotografia do analisador de impedância 1260 (Solartron) com o criostato e o monitor do micro computador de controle. Fonte: Próprio autor	57
Figura 3.17: Foto da montagem experimental para realizar as medidas de corrente elétrica. Fonte: Próprio autor .	58
Figura 3.18: a) Foto do equipamento de AFM, marca Nanosurf modelo easyScan 2 Controller e b) foto do Microscópio Eletrônico de Varredura marca Zeiss modelo EVO LS15. Fonte: Próprio autor	58
Figura 3.19: a)Foto do Sistema de Microscopia Óptica da Carl Zeiss, com câmera digital AxioCam MRc5 e aumento nominal de até 1500x. Fonte: Próprio autor .	59
Figura 3.20: Foto de gotas depositadas sobre a)vidro. b)alumínio e c) óxido de alumínio anodizado, com as indicações do respectivos ângulos de contato. Fonte: Próprio autor .	59

- Figura 4.1: a) Curva da tensão em função do tempo e b) Curva da corrente em função do tempo, obtidas durante o crescimento de um filme de Al_2O_3 de 20nm, com corrente de anodização de 2,0 mA. 61
- Figura 4.2: a) Curva da tensão em função do tempo, obtidas durante o crescimento de filmes de Al_2O_3 de 20, 30, 40, 50, 60 e 70nm usando corrente de anodização de $0,48\text{mA}/\text{cm}^2$; b) Curva de decaimento da corrente em função do tempo, correspondente às curvas de tensão da figura a. 62
- Figura 4.3: Correntes de anodização na etapa II para 28 amostras distintas, com diferentes tempo de cura (60, 120, 180, 240, 300 e 1000 s). Obs.:1. O tempo de cura coincide com o tempo final de cada curva; 2. Usam-se as cores neste gráfico apenas para possibilitar a observação de cada curva. 64
- Figura 4.4: Corrente em função do recíproco do tempo, para filmes de Al_2O_3 de 30 nm e tempo de cura de 300s. A inserção mostra a curva em escala logarítmica. O início do comportamento exponencial, em $t = 20$ s, está indicado com uma seta 71
- Figura 4.5: Correntes de anodização na etapa II em função do recíproco do tempo, em escala logarítmica, para 28 amostras distintas, com diferentes tempo de cura (60, 120, 180, 240, 300 e 1000 s). Obs.:1) O tempo de cura coincide com o tempo final de cada curva; 2) Usam-se as cores neste gráfico apenas para possibilitar a observação de cada curva; 3) trata-se dos mesmos dados da Figura 4.3. 72
- Figura 4.6: Simulação da curva de corrente em função do tempo de cura, para filme de Al_2O_3 de 30 nm e tempo de cura de 300s, usando a Equação $I = 2,1 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{t}\right) - 2,0 \times 10^{-3} e^{-13,3 t}$. 73
- Figura 4.7: a) Capacitância; b) Campo de ruptura dielétrica (E_{BK}); c) $\tan \delta$ a 1 kHz; d) resistividade a 1 kHz. Valores médios para 6 amostras com espessura de 30 nm de lâminas diferentes. 74
- Figura 4.8: Imagens de AFM de filmes de Al_2O_3 para espessuras de 30, 40, 50 e 60 nm, numa área de $10 \mu \times 10 \mu$. Obs. Em cada imagem mostra-se o valor de rugosidade RMS correspondente. 75
- Figura 4.9: Imagem de MEV de um filme de 50 nm Al_2O_3 de Al_2O_3 , com magnificação de 30 000X. 76
- Figura 4.10: Foto de uma lâmina de vidro com filme de Al_2O_3 crescido numa região circular (área transparente no centro da lâmina), sobre a qual foi metalizado eletrodos de ouro. 76
- Figura 4.11: Dependência do inverso da capacitância a 1 kHz com a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 . Todos os valores plotados correspondem à média e desvio padrão encontrado para 5 lâminas diferentes. Obs.: No ponto em 50 nm o erro é muito pequeno e a barra de erro não se torna visível. 78
- Figura 4.12: Dependência de $\tan \delta$ a 1 kHz com a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 para 5 lâminas diferentes. 81
- Figura 4.13: Capacitância versus frequência de filmes de Al_2O_3 de espessuras de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 nm. 83
- Figura 4.14: $\tan \delta$ versus frequência de filmes de Al_2O_3 de espessuras de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 nm 84
- Figura 4.15: Condutividade AC versus frequência para filmes de Al_2O_3 de espessuras de 20, 30, 40 e 50nm. 86

- Figura 4.16: a) Densidade de corrente *versus* campo elétrico em escala semi-log; b) densidade de corrente média *versus* campo elétrico, para campos < 2 MV/m, em escala linear, em filmes de 20 nm, e, ajuste linear com os parâmetros obtidos. Obs.: 1) Os pontos plotados na figura b correspondem à média das 10 curvas, de amostras distintas com características similares, mostradas na figura a; 2) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras. 89
- Figura 4.17: Densidade de corrente *versus* campo elétrico em escala semi-log e b) densidade de corrente *versus* campo elétrico para baixos campos elétrico, < 2 MV/m em escala linear. Obs.: 1) Os pontos plotados na figura b correspondem à média das 7 curvas, das amostras distintas com características similares mostradas na figura a; 2) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras. 91
- Figura 4.18: Gráfico do logaritmo natural da densidade de corrente *versus* a raiz quadrada do campo elétrico em filmes de Al_2O_3 de 20,30,40 e 50nm 92
- Figura 4.19: Ângulo de contato para vidro, alumínio, Al_2O_3 e Al_2O_3 com diferentes tratamentos de superfície. 94
- Figura 4.20: a) Densidade de corrente *versus* campo elétrico em escala semi- log e, b) densidade de corrente *versus* campo elétrico de ruptura em escala semi- log, para cinco amostras de óxidos tratados com HMDS. Obs.: 1) Os pontos plotados na figura b correspondem ao primeiro salto de cada curva de corrente da figura a, como indicado pelos asteriscos; 2) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras. 95
- Figura 4.21: Imagens de microscopia ótica dos filmes de Al_2O_3 recobertos com polímeros PMMA, PS, PVDF e PVA, com aumento 1500X. 96
- Figura 4.22: Ângulo de contato médio de cinco amostras de filmes de Al_2O_3 e Al_2O_3 recobertos com os isolantes poliméricos PS, PMMA, PVDF e PVA. 97
- Figura 4.23: a) Gráfico de densidade de corrente *versus* do campo elétrico para amostras de Al_2O_3 recoberto com PMMA. b) PS. c) PVDF e d) PVA. Obs.: 1) As cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras. 100
- Figura 4.24: a) Curvas de corrente em função campo para amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 recoberto com PMMA, PS, PVDF e PVA e b) Média das correntes obtida com 10 amostras de Al_2O_3 e 10 amostras de Al_2O_3 recoberto com PMMA 101
- Figura 4.25: Medida de capacitância e perda dielétrica *versus* frequência, variando a tensão no *gate* em capacitor MIS de Al_2O_3 sem tratamento de superfície e P3HT. Obs. Estas curvas foram obtidas com medidas realizadas usando eletrodos metalizados com a máscara de transistor, como mostra a Figura 3.15 102
- Figura 4.26: Medidas de capacitância *versus* tensão em um capacitor MIS, com isolante de Al_2O_3 de 30 nm, em frequência fixa de 1 kHz. Obs. Esta medida foi realizada em amostras com eletrodos metalizados com a máscara para transistor mostrada na Figura 3.15 103
- Figura 4.27: a) Capacitância, b) densidade de portadores, c) tensão de *flat Band*, d) comprimento de Debye e, e) campo de ruptura (E_{BK}) em capacitores MIS preparados com Al_2O_3 , e óxidos tratados com HMDS, OPA e OTS, em 6 amostras diferentes numa mesma lâmina; f) Capacitância, g) densidade de portadores, h) tensão de *flat Band*, i) comprimento de Debye e j) campo de ruptura (E_{BK}) em capacitores MIS preparados com Al_2O_3 , e óxidos tratados com HMDS, OPA e OTS, em 6 amostras de lâminas diferentes. 104

- Figura 4.28:** Densidade de corrente em função do campo para cinco capacitores MIS de Al_2O_3 e Al_2O_3 tratado com HMDS, OPA e OTS. Obs.: 1) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras. 105
- Figura 4.29:** Capacitância *versus* tensão para um capacitor MIS de Al_2O_3 de 30 nm e P3HT durante um ciclo (ida e volta) de variação de tensão desde -5 a 2 V a uma taxa de 0,5V/s. 105
- Figura 4.30:** Medidas de capacitância *versus* tensão para um capacitor MIS usando filmes de Al_2O_3 de 30 nm e P3HT, sendo o Al_2O_3 recoberto com o polímero isolante, a) PMMA, b) PS, c) PVDF e d) PVA. A medida foi realizada durante um ciclo (ida e volta) de variação de tensão desde -5 a 2V a uma taxa de 0,5V/s. 105
- Figura 4.31:** Curva de saída para um transistor o Al_2O_3 de 30 nm espessura e P3HT, para tensões de *gate* variando de de 3V a -10V com variação de 1V. 105
- Figura 4.32:** a) Curva de transferência, b) Raiz quadrada da corrente *versus* a tensão. 105

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1: Valores de V_f utilizados nos experimentos e as espessuras nominais dos filmes de Al_2O_3 .	61
Tabela 4.2 Espessura nominal, valores da tensão final, carga elétrica na Etapa I (Q_p), carga total (Q_{Total}), derivada da reta tensão x tempo ($dvdt$), carga elétrica total do processo de anodização e espessura do filme calculada pela Lei de Faraday.	63
Tabela 4.3: Constante dielétrica média, variação percentual da capacitância, $\tan \delta$, Variação percentual de $\tan \delta$ de filmes de óxido de alumínio de diferentes espessuras para várias lâminas.	73
Tabela 4.4: Medidas de resistividade filmes de Al_2O_3 a 1 kHz Hz.	77
Tabela 4.5: Valores da constante dielétrica, resistividade e $\tan \delta$ encontrados na literatura para dielétricos considerados ideais para o uso em dispositivos.	79
Tabela 4.6: Comparação da constante dielétrica e resistividade entre filmes de óxidos.	79
Tabela 4.7: $\tan \delta$ de alguns materiais dielétricos encontrados na literatura.	79
Tabela 4.8: Comparação da corrente elétrica de fuga e resistividade sob aplicação de campo elétrico de 0,3 MV/cm em filmes de Al_2O_3 obtidos por diferentes técnicas de crescimento com suas espessuras típicas.	80
Tabela 4.9: Valores da barreira de potencial obtido pelo modelo de injeção Shottky através do gráfico da Figura 4.15.	85
Tabela 4.10: Capacitância, $\tan \delta$ e campo de ruptura para filmes de 30 nm com eletrodo de alumínio e de ouro.	85
Tabela 4.11: Valores de ângulos de contato para 5 lâminas em diferentes superfícies, com diversos tratamentos	86
Tabela 4.12: Valores de ϵ , $\tan \delta$ e E_{BK} para filmes de Al_2O_3 de 30 nm e não tratados e tratados com HMDS.	87
Tabela 4.13: Capacitância, $\tan \delta$ e E_{BK} para amostras de Al_2O_3 não tratadas e tratadas com HMDS, nas mesmas lâminas, e, na última coluna a diferença entre ambas.	88
Tabela 4.14: Capacitância, $\tan \delta$ e E_{BK} com filmes recobertos com os isolantes poliméricos. Obs.: A espessura foi estimada através de medidas de capacitância do polímero.	92
Tabela 4.15: Parâmetros calculados para o capacitor MIS de Al_2O_3 de 30 nm com P3HT.	97
Tabela 4.16: Densidade de estados, tensão de <i>flat band</i> , densidade de portadores, comprimento de Debye, capacitância em acumulação e espessura do filme isolante recobrindo o óxido.	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC: *Alternate Current* .

AFM: *Atomic force Microscopy* .

ALD: *Atomic Layer Deposition*.

ALCVD: *Atomic Layer Chemical Vapor Deposition*

CVD: *Chemical vapor deposition*

Cxf: Capacitância em função da frequência

CxV: Capacitância em função da tensão

DC: *Direct Current*

FET: *Field-effect transistor*.

GPO :*Gas Phase Oxidation*

HMDS: *Hexamethyldisilazane*

ITO: *Indium Tin Oxide*

LEDs: *Light Emitting Diodes*.

LS: Langmuir-Schaefer,

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MIM: Metal–Isolante-Metal

MIS: Metal-Isolante-Semicondutor.

OLEDs: *Organic Light-Emitting Diode*

OFETs: *Organic Field Effect Transistors*

OPA: *Octadecyl phosphonic Acid*

OTS: *octadecyltrichlorosilane*

PS: Poliestireno

P.A: Alta pureza.

PET: Polietileno.

pH: Potencial Hidrogeniônico

P3HT: Poly (3-hexylthiophene)

PVD *Physical vapor deposition*

PVA: Polivinil álcool.

PVCS: Photo voltaic cells

PVDF: Fluoreto de polivinilideno

PVP :Poli (vinil fenol)

PMMA: Poli metil-metacrilato.

PSQ: Polisilsesquioxano.

PAI: Poli (amida-imida)

RFIDs: *Radio frequency identification*

RMS: *Root mean square.*

SAM: *Self assembled monolayer*

SCLC: Corrente limitada por carga especial (*Space Charge Limited.Current*)

Tan δ : Tangente de delta (fator de perda).

TFT: *Thin Films Transistors.*

TG: Transição vítrea

U.V: Ultra violeta

V_{th}: Tensão limiar (*threshold Voltage*)

LISTA DE SÍMBOLOS

I_{on} : Corrente elétrica no estado ligado
 I_{off} : Corrente elétrica no estado desligado
 E° : Potencial Padrão de redução.
 V : Tensão
 V_a : Tensão na parte superior da interface de anodização do alumínio
 R_s : Resistência da solução
 I : Corrente elétrica
 d : Espessura
 c : Relação de anodização
 E_B : Campo elétrico de ruptura
 M : Massa molar
 Q : Carga elétrica
 F : Constante de Faraday
 n : Grau de oxidação
 N_A : Densidade de dopagem
 μ : Mobilidade dos portadores
 C_I : Capacitância do isolante
 R_B : Resistência do volume do semicondutor
 C_B : Capacitância do volume do semicondutor
 C_D : Capacitância na depleção
 ω : Frequência angular.
 τ : Tempo de relaxação
 j : Número imaginário ($j = \sqrt{-1}$).
 f_R : Frequência de relaxação
 C_S : Capacitância do semicondutor
 C_{med} : Capacitância medida
 ρ_S : Resistividade do semicondutor
 ϵ : Constante dielétrica.
 ϵ_0 : Constante de permissividade do vácuo
 σ : Condutividade
 l : Largura

A: Área

D_{Max} : Deslocamento elétrico

Q_f :Carga fixa no isolante

ΔV :Variação de tensão

Q_{it}: Quantidade máxima de carga que pode ficar retida nas armadilhas

N_{ss}: Densidade de estados interfaciais

E_G : Energia da banda proibida

V*: Tensão complexa.

I*: Corrente complexa.

V₀:Amplitude da tensão.

I₀: Amplitude da corrente elétrica.

φ: Angulo de fase entre a corrente e a tensão.

Z*: Impedância complexa.

C: Capacitância.

C*: Capacitância complexa

k : Constante de Boltzmann

I_C(t) : Corrente de condução

C $\frac{dV(t)}{dt}$: Corrente de deslocamento

B :Constante de Richardson-Dushman

T :Temperatura em Kelvin,

Φ_B :Altura da barreira Schottky

E : Campo elétrico

e : Carga do elétron

W : Largura do canal

L: Comprimento do canal

V_f : Tensão final

φ :Barreira de potencial

Al: Alumínio.

Al³⁺:Cátion alumínio.

O²⁻:Ânion oxigênio.

OH:Ânion hidroxila.

J: Densidade de corrente.

i: Corrente elétrica.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	ASPECTOS TEÓRICOS	6
	2.1. Anodização de alumínio	6
	2.2. Dispositivos MIS	12
	2.3. Estados interfaciais e cargas fixas.....	23
	2.4. Tratamentos de superfície	27
	2.5. Ângulo de contato	28
	2.6. Caracterização elétrica de filmes e dispositivos	30
	2.7. Microscopia de varredura de força atômica (AFM).....	37
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
	3.1. Materiais	39
	3.2. Fabricação dos filmes	44
	3.3. Tratamento de superfície.....	48
	3.4. Deposição de camada polimérica.....	50
	3.5. Fabricação de capacitor MIS e OFETs	50
	3.6. Medidas elétricas e morfológicas.....	57
	3.7. Medida de ângulo de contato	59
4.	RESULTADOS.....	60
	4.1. Crescimento de filmes de Al_2O_3 por anodização.	60
	4.2. Caracterização elétrica e morfológica de filmes de Al_2O_3	70
	4.3. Estudo de tratamento de superfície nos filmes de Al_2O_3 com SAMs	85
	4.4. Caracterização de filmes de Al_2O_3 recobertos com polímeros isolantes	90
	4.5. Estudo de dispositivos MIS usando filmes de Al_2O_3	95
	4.6. Transistor	1044
5.	CONCLUSÃO	106
6.	BIBLIOGRAFIA.....	108

1. INTRODUÇÃO

No início dos anos 60, Pope, Kallmanne e Magnante revelaram que cristais orgânicos de antraceno emitiam luz ao se aplicar uma tensão de 400 V^{1,2}. Em 1964, Helfrich e Schneider, utilizando o mesmo cristal, conseguiram emissão de luz com tensões mais baixas³. Esses foram os primeiros experimentos que demonstraram aplicações de materiais orgânicos como semicondutor em dispositivos.

Em 1976, Hideki Shirakawa, Alan Heeger e Alan MacDiarmid produziram o primeiro “metal orgânico”, ao descobrirem que a condutividade elétrica do poliacetileno poderia ser aumentada cerca de 10 ordens de grandeza por meio de sua oxidação com cloro, bromo ou vapor de iodo⁴. Entretanto, somente em 1987 foi apresentado o primeiro dispositivo emissor de luz utilizando semicondutor orgânico, por C. Tang e S. Van Slyke da Eastman Kodak⁵. O prêmio Nobel de 2000, em química, foi concedido a Shirakawa, Heeger e McDiarmid pela descoberta dos polímeros condutores, o que fez aumentar o interesse da comunidade científica por estes novos materiais. Assim, iniciava a eletrônica orgânica.

Nos últimos anos, os polímeros condutores têm atraído atenção devido à possibilidade de serem utilizados como camada ativa em dispositivos eletrônicos. Os principais atrativos desses polímeros condutores são a possibilidade de produzir circuitos flexíveis em grandes áreas e a facilidade de processamento⁶⁻⁹. Polímeros condutores são materiais viáveis para a fabricação de dispositivos tais como, diodos emissores de luz (LEDs)¹⁰, células fotovoltaicas (PVCs)¹¹⁻¹³ e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs)^{14,15}.

Para que a produção de circuitos completos com polímeros orgânicos seja viável comercialmente é de suma importância que haja o desenvolvimento e o

aprimoramento de diferentes dispositivos como os capacitores, transistores, memórias e fototransistores. Neste contexto, os OFETs são os elementos de maior importância estratégica, pois são essenciais para quase todos os circuitos eletrônicos. Ressalta-se que já existem disponíveis no mercado ¹⁶⁻¹⁸ dispositivos que são fabricados usando semicondutores orgânicos, combinado com materiais inorgânicos.

Atualmente, os OFETs demonstram ser dispositivos promissores para aplicações práticas, contudo ainda é necessário melhorar a capacidade de chaveamento de corrente e a estabilidade com relação as camadas ativas orgânicas. A operação eficiente destes dispositivos depende fortemente do uso de bons dielétricos de *gate*¹ que exigem uma série de propriedades adequadas ¹⁹. As mais importantes são:

- i) grande capacitância por unidade de área para minimizar a tensão de operação - geralmente conseguida usando camadas finas de material com alta constante dielétrica;
- ii) baixas correntes de fuga para alcançar alta relação entre as correntes dos estados ligado e desligado ($I_{on} - I_{off}$);
- iii) rugosidade superficial baixa para minimizar a dispersão da corrente e, conseqüentemente, melhorar a mobilidade dos portadores no canal de acumulação entre fonte e dreno;
- iv) baixa densidade de armadilhas interfaciais para minimizar instabilidades na tensão limiar de chaveamento .

No entanto, ainda são grandes os desafios científicos e tecnológicos para aumentar a capacidade de chaveamento de corrente e melhorar a estabilidade do

¹ Neste trabalho será usada a palavra *gate*, ao invés da tradução, por parecer mais adequado e mais comum na linguagem técnica.

dispositivo. Estes desafios estão em grande parte ligados às características específicas dos semicondutores orgânicos, mas também dependem fortemente das características dos isolantes e das interfaces do dispositivo.

OFETs têm como estrutura fundamental uma arquitetura do tipo capacitor MIS (metal-isolante-semicondutor)²⁰, onde um filme dielétrico tem a função de isolar elétrica e espacialmente o filme semicondutor do eletrodo de *gate*. Embora o filme dielétrico seja um elemento passivo, a sua qualidade e as suas propriedades dielétricas são de grande importância para o desempenho desses dispositivos.

Na microeletrônica tradicional baseada no silício, as propriedades elétricas e dielétricas de filmes ultrafinos de isolantes, como o óxido de silício (SiO_2), são bem estabelecidas para filmes de espessuras de até alguns nanômetros. Embora o SiO_2 seja um isolante padrão na eletrônica convencional, sua síntese *in-situ* a altas temperaturas não condiz com a demanda da eletrônica orgânica por materiais que permitam a produção de filmes dielétricos finos com alta qualidade capazes de cobrirem grandes áreas e que sejam preferencialmente flexíveis. Desta forma, outros materiais têm sido investigados para aplicações em isolantes de *gate*, tais como, polisilsesquioxano (PSQ)²¹, poli (vinil fenol) (PVP)²², poli (amida-imida) (PAI)²³ e o óxido de alumínio (Al_2O_3)^{24,25}, entre outros.

Entre os materiais dielétricos o Al_2O_3 é um dos mais promissores, por proporcionar uma alta constante dielétrica, entre 7,5 a 15²⁶, fácil processabilidade^{27,28} e também pode ser preparado em diferentes tipos de substratos, inclusive os flexíveis^{29,30}. Devido a estas características, o Al_2O_3 tem sido utilizado em aplicações tais como capacitores flexíveis^{31,32}, OFETs^{33,34}, memórias^{35,36}, diodos^{37,38} e displays de cristal líquido^{39,40}. Estudos sobre o uso de filmes de Al_2O_3 como dielétrico para eletrônica

orgânica têm sido explorados para várias arquiteturas e semicondutores, como o pentaceno^{41,42} e poli(3-hexiltiofeno)(P3HT)⁴³.

Filmes finos de Al_2O_3 podem ser crescidos através de vários métodos. Entre eles tem-se a anodização que é simples, barato^{44,45} e estável^{46,47}. Esta técnica permite crescer filmes sobre polímeros metalizados com alumínio e se aplica muito bem à eletrônica flexível e impressa. Além disso, o processo de anodização não requer vácuo, permite controlar com precisão a espessura e fornece filmes com baixa corrente de fuga e alto campo de ruptura. Portanto, é vantajoso quando comparados a outras técnicas, tais como, sol-gel, deposição de vapor químico (CVD), deposição a vapor químico por camada atômica (ALCVD)⁴⁸, oxidação de fase-gasosa (GPO), e método de deposição física de vapor (PVD)⁴⁹.

Como mencionado anteriormente, há dois principais desafios para o desenvolvimento dos OFETs: a capacidade de drenagem de corrente e a instabilidade da tensão de chaveamento. Estes fenômenos são fortemente influenciados pelas características do isolante de tal forma que os avanços na eletrônica orgânica dependem do desenvolvimento destes materiais com as propriedades adequadas. Também ressalta-se que as características da interface têm forte influência sobre a estabilidade, devido a existência de estados interfaciais e defeitos.

O tratamento de superfície do dielétrico por deposição de monocamadas auto-montadas (*self-assembled monolayers* – SAM) é um método usualmente empregado para melhorar as propriedades das superfícies, desde a aderência da camada superior até as propriedades elétricas como os efeitos causados pelos estados interfaciais. Estudos mostram que o aumento da mobilidade é um dos efeitos que ocorre quando a superfície do filme de Al_2O_3 é tratada com a deposição de uma mono-camada de octadeciltriclorossilano (OTS)^{50, 51}, hexametildisilazano (HMDS)⁵² ou ácido n-

octadecilfosfônico (OPA)⁵³. Visando melhorar as propriedades dos filmes de Al_2O_3 é também usual depositar um dielétrico orgânico sobre o mesmo⁵⁴.

A obtenção de um bom isolante para eletrônica orgânica é a principal motivação para o presente trabalho. Portanto, além da caracterização de filmes de Al_2O_3 propõe-se o estudo detalhado do efeito do tratamento de superfície por deposição de monocamadas auto-montadas (*self-assembled monolayers* – SAMs), utilizando HMDS e OTS e OPA, bem como pelo recobrimento com polímeros orgânicos poli metil-metacrilato (PMMA), poliestireno (PS), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polivinil álcool (PVA). Usou-se o HMDS, OTS e OPA, pois são os materiais mais largamente utilizados para esta finalidade. Quanto aos polímeros para recobrimento, foram utilizados dois de baixa constante dielétrica, PS e PMMA, com $\varepsilon \approx 3$ e dois de elevada constante dielétrica, PVA e PVDF, com $\varepsilon \approx 10$. Esta escolha foi motivada pelos valores da constante dielétrica, associada a rugosidade da interface e os estados interfaciais pois esta tem grande influência sobre a mobilidade dos portadores e no desempenho de OFETs.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Anodização do alumínio

O alumínio tem alta afinidade para ligar-se com oxigênio e, em contato com o ar, produzir uma camada natural de óxido com espessura de 2 a 3 nm, que dá ao material proteção contra sua corrosão⁵⁵. Para se conseguir filmes finos de Al_2O_3 com controle de espessura, pode-se fazer o uso da anodização, a qual consiste de uma ação eletroquímica em eletrólitos apropriados. Na Figura 2.1 apresenta-se um esboço de uma célula eletrolítica onde se realiza o procedimento de anodização na superfície de uma lâmina de alumínio. A lâmina de alumínio é conectada a um terminal positivo (anodo) da fonte de tensão e o outro eletrodo é conectado ao terminal negativo (catodo). Uma observação importante é que o catodo deve ser constituído por materiais inertes⁵⁶. Alguns exemplos de materiais usados como catodos são: grafite, platina, ouro e aço inoxidável.

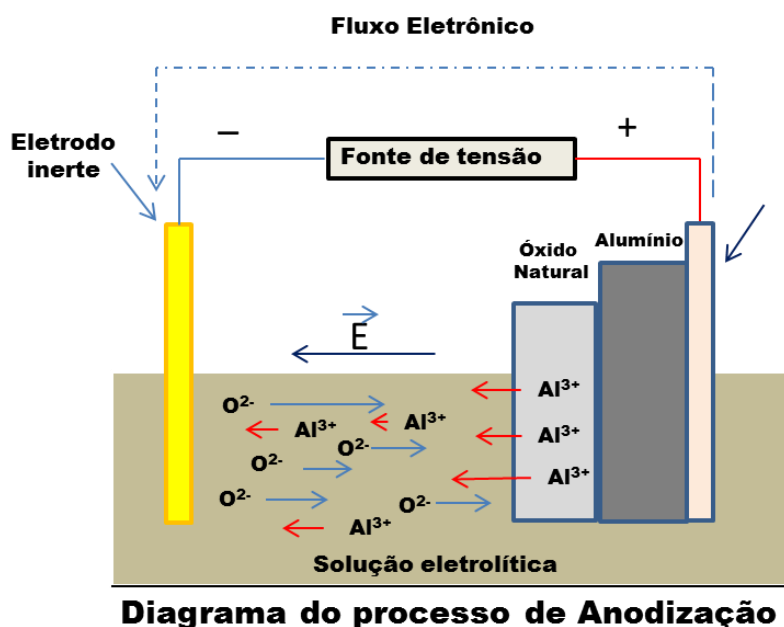
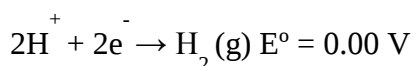
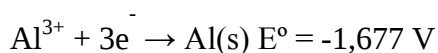


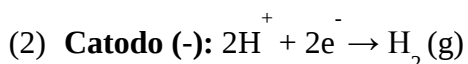
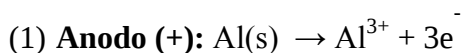
Figura 2.1: Desenho esquemático de uma célula eletrolítica de anodização. Fonte: próprio autor

A tensão é fornecida a partir de um circuito externo. O desenho da Figura 2.1 fornece uma ilustração da polarização dos eletrodos. No momento em que a fonte de tensão é ligada, elétrons são removidos do anodo deixando a superfície carregada de íons positivos, e estes reagem com íons negativos presentes na solução eletrolítica. A reação com íons positivos da solução é realizada pelo excesso de elétrons presentes no catodo.

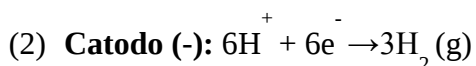
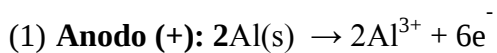
Os valores para os potenciais padrão de redução (E°) para o alumínio e o hidrogênio são descritos de acordo com as reações:



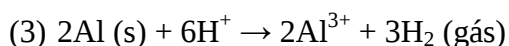
De acordo com os valores de E° , observa-se que o alumínio em comparação com o hidrogênio possui menor tendência em reduzir. As semi-reações que ocorrem no anodo (oxidação) e catodo (redução), de forma geral, podem ser escritas da seguinte forma:



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



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



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

A composição e concentração do eletrólito adotado no processo de anodização determinam o tipo de filmes de Al_2O_3 que será crescido e também suas propriedades dielétricas⁵⁷. No caso do Al_2O_3 ser completamente insolúvel no eletrólito, ocorre à formação de filmes do tipo barreira. Este tipo de filmes de Al_2O_3 é utilizado na indústria para a fabricação de condensador eletrolítico⁵⁸, sendo caracterizados por uma condutividade iônica e eletrônica muito baixa⁵⁹.

O filme do tipo barreira é obtido com a oxidação do alumínio em uma solução quase neutra, pH entre 5 e 7, de ácidos orgânicos fracos. O ácido cítrico, maleico e glicólico são os principais exemplos de ácidos orgânicos fracos, com baixa capacidade para dissolver o Al_2O_3 , usados no crescimento do óxido barreira.

O processo de anodização também pode ser produzido em água de elevada pureza, no entanto, precisa-se de altas tensões para ultrapassar a grande resistência elétrica da água pura, cuja resistividade elétrica é da ordem de $18\text{M } \Omega\text{cm}$. Logo, é muito mais conveniente conduzir o processo de anodização em um ácido fraco diluído. Além do mais, é notado que não há diferença apreciável nas propriedades elétricas dos filmes de Al_2O_3 quando se utiliza a água pura ou ácido cítrico como eletrólito⁶⁰. Isto é, a influência da espécie iônica da solução nas propriedades elétricas é irrelevante.

O circuito elétrico formado durante o processo de anodização inclui duas partes importantes: a interface do filme de Al_2O_3 com a solução e o volume da solução. A tensão aplicada (V) entre o anodo e o catodo é dada por:

$$V = V_A + R_S I \quad (2.1)$$

onde V_A é a diferença de tensão entre o alumínio e a solução eletrolítica, ou seja, a tensão sobre o filme de Al_2O_3 , R_S é a resistência da solução e I a corrente elétrica de anodização. Na Figura 2.2 ilustra-se os elementos elétricos do circuito de anodização, onde se aplica a Equação 2.1.

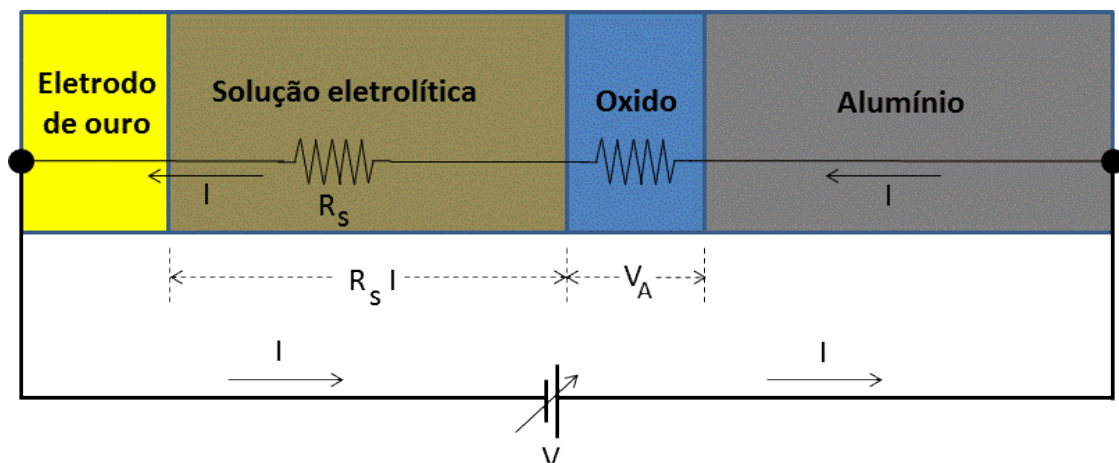


Figura 2.2: Desenho esquemático do circuito elétrico do sistema de anodização. Fonte: próprio autor

O valor da tensão V_A depende da resistência elétrica do filme de Al_2O_3 , e, portanto, da espessura deste. Na Equação 2.1, observa-se que, se R_s e I forem constantes, a tensão V acompanhará a variação de V_A . Em termos práticos despreza-se a queda de tensão na solução eletrolítica pois R_s é muito menor a resistência do óxido.

O procedimento de anodização para produzir filmes finos de Al_2O_3 do tipo barreira é conduzido em duas fases. Como ilustrado na Figura 2.3, o procedimento é iniciado com a aplicação de uma corrente constante na célula eletrolítica. Nesta etapa, denominada **Etapa I**, aplica-se uma corrente constante e mede-se a evolução do potencial. Após alcançar a tensão pré-determinada, de acordo com a espessura de Al_2O_3 desejada, muda-se o regime para tensão constante e mede-se o decaimento da corrente em função do tempo. Esta segunda etapa é referida como **Etapa II**.

Na **Etapa II** a corrente decresce rapidamente, pois há um processo de densificação do filme de Al_2O_3 . Durante o crescimento do filme de Al_2O_3 os átomos de oxigênio atravessavam “microcanais” para encontrar os átomos de alumínio e, nesta etapa de tensão constante os “microcanais” são fechados.

Na Etapa I, a espessura (d) dos filmes de Al_2O_3 pode ser controlada através da tensão de anodização V_A . Ressalta-se que a espessura depende somente da tensão final (V_f) na célula, dada pela expressão:⁶¹

$$d = cV_A \quad (2.2)$$

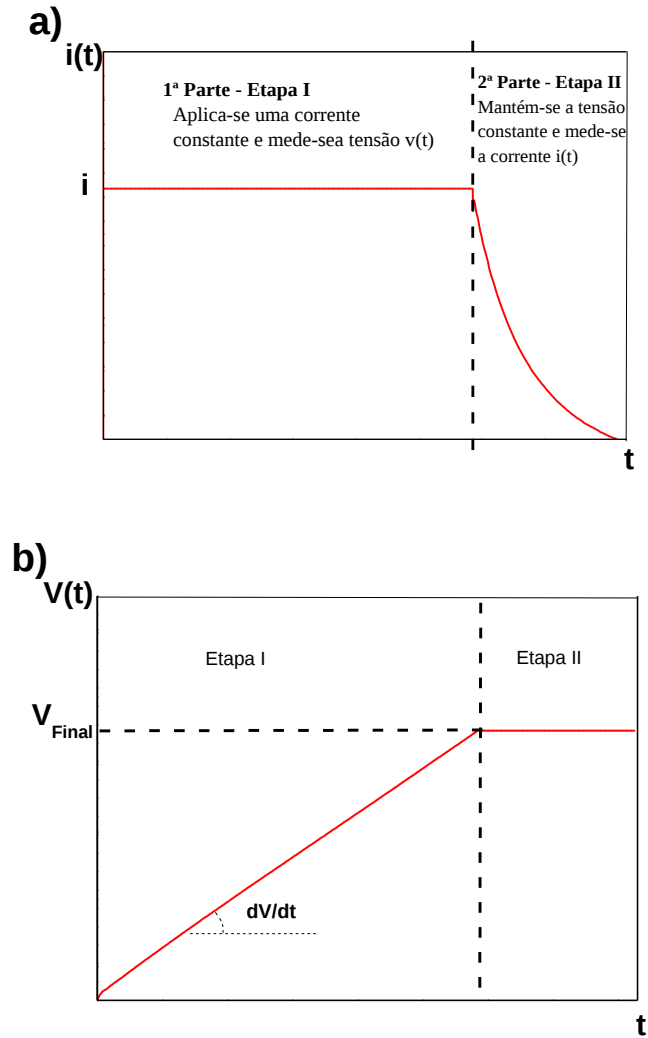


Figura 2.3: a) Esboço das curva de corrente, e b) esboço da curva de tensão, ilustrando a Etapa I e II, durante o crescimento do filme de Al_2O_3 por anodização. Fonte: próprio autor.

Nesta equação, utiliza-se a tensão aplicada (V) entre o anodo e catodo, ao invés de V_A . Pode-se adotar esta aproximação porque, como mencionado anteriormente, o valor de R_s é muito menor que o valor da resistência do filme de Al_2O_3 em crescimento. A constante c denominada de *relação de anodização* corresponde ao

recíproco do campo elétrico de ruptura (E_B), $E_B \approx c^{-1}$. Pode-se afirmar que o crescimento do filme de Al_2O_3 ocorre devido a um processo contínuo e controlado de ruptura dielétrica. Isto porque os átomos de oxigênio na interface do filme de Al_2O_3 com a solução têm que romper a sua estrutura e atravessá-lo, para encontrar os átomos de alumínio na outra interface.

A espessura do filme fino de Al_2O_3 pode ser estimada utilizando-se a Lei de Faraday. A massa total de Al_2O_3 formada durante a anodização é proporcional à carga elétrica, Q , que circula durante o seu crescimento. Segundo essa lei, 96.500 Coulombs é a carga necessária para obter a formação de um grama de Al_2O_3 e a massa total, m , é obtida através da relação⁵⁹.

$$m = \frac{QM}{Fn} \quad (2.3)$$

onde M é massa molar do Al_2O_3 ($M = 101,96$ g/mol), Q é a carga elétrica, F é a constante de Faraday ($F = 96.500$ C) e n é o número de moléculas cujo valor para o Al_2O_3 é $n = 6$. Logo, da Equação 2.3, conhecendo a carga Q e a área A do filme anodizado pode se estimar a espessura. Esta espessura, segundo a lei de Faraday para o filme de Al_2O_3 é dada como:

$$d = \frac{QM}{6F\rho A} \quad (2.4)$$

onde ρ a densidade do Al_2O_3 e A é a área do filme. Conforme J.R. Morlidge e colaboradores a densidade do filme de Al_2O_3 crescido por anodização pode ser obtida pela Equação⁶²:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{EJM}{\rho nAF} \quad (2.5)$$

onde $\frac{dV}{dt}$ é obtido da curva *tensão versus tempo*, na *Etapa I* do crescimento, E o campo elétrico e J a densidade de corrente. Os parâmetros M , ρ , n e F são os usuais, e foram

definidos anteriormente. O campo elétrico é calculado pela expressão de Harkness e Young⁶³ :

$$J = J_o e^{\frac{-(W-qaE)}{KT}} \quad (2.6)$$

que fornece a relação entre a densidade de corrente (J) e o campo elétrico (E), onde, a densidade de corrente $J_o = 2,24 \times 10^{11} \text{ Am}^{-2}$, $W = 1,3 \text{ eV}$, carga q é 3 x carga do elétron, $a = 0,295 \text{ nm}$, k é a constante de Boltzmann's e T é temperatura em Kelvin. Como, experimentalmente fixa-se a corrente em um valor constante e mede-se a evolução temporal do potencial, pode-se calcular o campo E na superfície do filme de Al_2O_3 usando a Equação 2.6. Assim, tendo determinado o valor de E, pode-se calcular a densidade usando a Equação 2.5 e a seguir a espessura usando a Equação 2.4.

2.2. Dispositivos MIS

Será abordado neste tópico os dispositivos MIS: capacitores e transistores de efeito de campo orgânico (OFETs). O funcionamento destes dispositivos, como mencionados anteriormente, depende de bons filmes isolantes com boas propriedades dielétricas e morfológicas.

2.2.1. Capacitores MIS

O capacitor MIS consiste da estrutura ilustrada na Figura 2.4 (Metal-Isolante-Semicondutor) e é um dispositivo essencial para o desenvolvimento da eletrônica orgânica. Trata-se de uma estrutura simples que permite entender o OFET, e sua notável peculiaridade é apresentar capacitância elétrica variável, pela aplicação de uma tensão DC. O capacitor MIS também é muito vantajoso como ferramenta para estudo dos materiais que o compõe e suas interfaces⁶⁴

Através de medidas de espectroscopia de impedância elétrica é possível determinar nestes dispositivos, entre vários parâmetros, a densidade de dopagem do semicondutor (N_A), a mobilidade dos portadores (μ), a densidade de cargas presas em armadilhas no isolante ou na interface do isolante com o semicondutor.⁶⁵

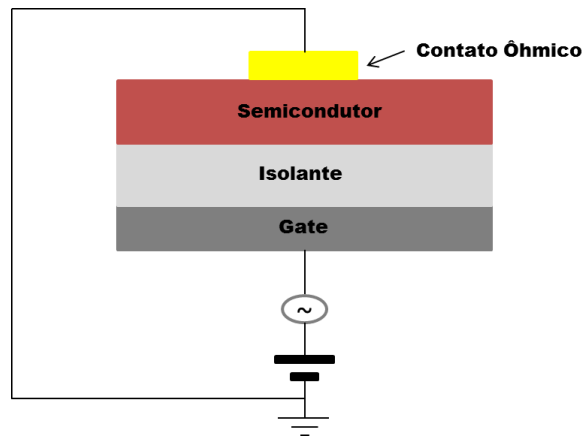


Figura 2.4: Diagrama ilustrando a arquitetura típica de um capacitor MIS.

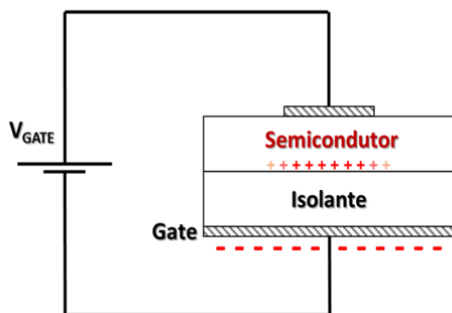
Quando a tensão DC é aplicada ao eletrodo metálico (*gate*) em contato com o isolante dois regimes de operação podem ocorrer: ⁶⁶, i) regime de acumulação, quando a tensão no *gate* for negativa e ii) regime de depleção, quando a tensão for positiva. Considera-se nestes casos um semicondutor orgânico do tipo p.

Quando a tensão aplicada ao *gate* for negativa, os portadores de carga positivos do semicondutor são atraídos para a interface semicondutor/isolante, criando assim uma região de acúmulo de cargas, e dessa forma, o semicondutor atua como um eletrodo. Diz-se então que o capacitor MIS está em acumulação conforme ilustra a Figura 2.5a. Na Figura 2.5b, mostra-se o circuito equivalente para o dispositivo em acumulação, o qual é útil para interpretações das curvas de capacitância em função da frequência. Neste circuito, considera-se que filme isolante é ideal, portanto, é representado apenas pela capacitância (C_I). No filme semicondutor considera-se a existência de perdas de energia devido à passagem de corrente elétrica e por isso ele é

representado por R_s em paralelo com C_s , que são respectivamente a resistência e a capacitância do volume do semicondutor, sendo que a perda dielétrica ocorre no resistor⁶⁶. Será mostrado no item 4 (resultados) que experimentalmente mede-se a impedância, a partir da qual pode se calcular a capacitância real e a imaginária, sendo esta última comumente denominado perda dielétrica, e assim será referida nesta tese.

a)

Acumulação



b)

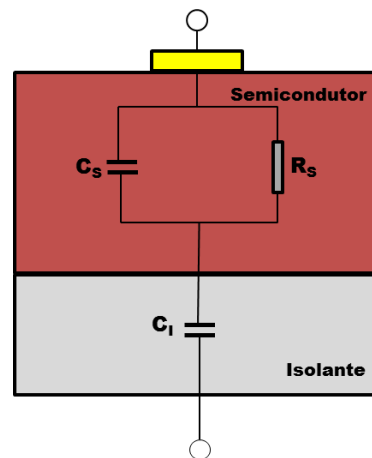


Figura 2.5: a) Esboço de um capacitor MIS em regime de acumulação e b) O circuito equivalente de um capacitor MIS no regime de acumulação. Fonte: Figura adaptada da Ref.[67]

Ao aplicar uma tensão positiva no *gate*, os portadores de carga positiva do semicondutor são repelidos da interface semicondutor/isolante. É importante ressaltar que portadores de carga negativa não se acumulam junto ao isolante devido à sua baixa mobilidade, sendo o equilíbrio estabelecido por cargas negativas fixas distribuídas numa região próxima à interface, denominado camada de depleção. Assim, quanto maior a tensão, maior é a região de depleção. Então, neste caso, diz-se que o capacitor MIS está em depleção, conforme a Figura 2.6. Em materiais poliméricos, a camada de depleção pode ocupar toda a espessura do filme.

Para se representar o capacitor MIS no regime de depleção, adiciona-se ao circuito equivalente o efeito da camada de depleção, da qual os portadores positivos foram repelidos. Assume-se que não há perda na camada de depleção e ela é representada pelo capacitor C_D no circuito mostrado na Figura 2.6b. Neste caso a perda só ocorre na região além da depleção, isto é, no volume do semicondutor.

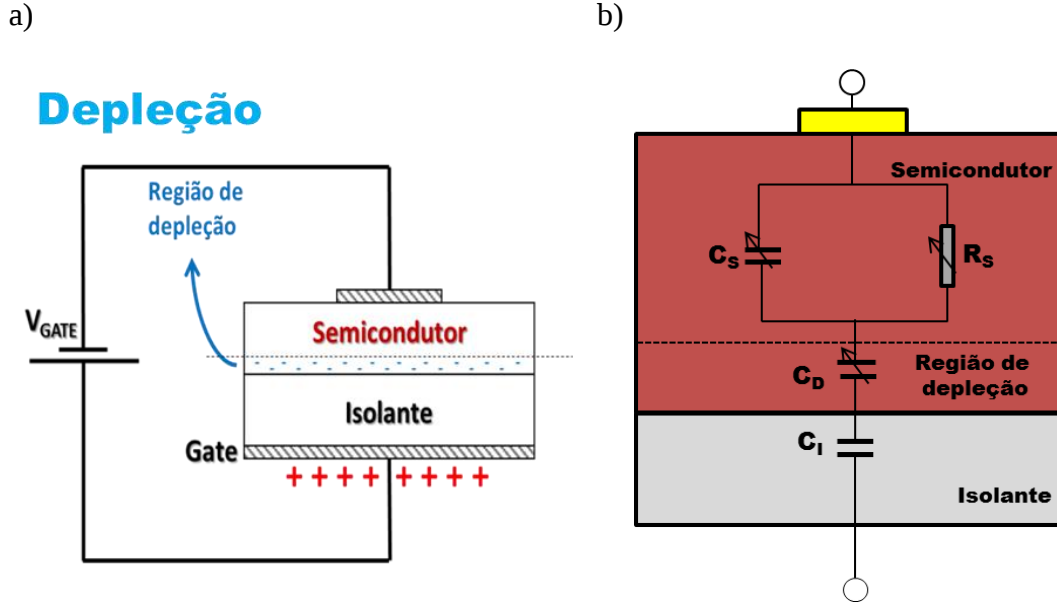


Figura 2.6: a) Esboço de um capacitor MIS e b) O circuito equivalente de um capacitor MIS em regime de depleção. Fonte: Figura adaptada da Ref. [67].

Capacitância e perda dielétrica no capacitor MIS em função da frequência

Além da polarização elétrica DC no dispositivo MIS, é comum analisar seu comportamento elétrico em função da frequência de um sinal AC aplicada a ele. O comportamento do capacitor MIS com a variação de frequência AC é representado pelos circuitos equivalentes, esquematizado nas Figuras 2.5 e 2.6.

Dois materiais com condutividades e constantes dielétricas diferentes em contato, conforme a representação do capacitor MIS na Figura 2.7, apresentam uma dependência geral da capacitância real e da capacitância imaginária com a frequência da tensão AC. Este fenômeno é conhecido como dispersão Maxwell-Wagner⁶⁸. As curvas

de capacitância e perda dielétrica podem ser simuladas usando os circuitos equivalentes das Figuras 2.5b e 2.6b. onde representa-se o isolante como um capacitor de capacitância C_I , e o semiconductor por resistor R_S em paralelo com um capacitor C_S . Estes parâmetros estão relacionados com a perda e armazenamento de energia no semiconductor, respectivamente. No circuito equivalente para o regime de depleção, conforme a Figura 2.6.b é adicionado um capacitor C_D respectivamente, referente a capacitância da camada de depleção.

Para a região de baixas frequências, onde $\omega\tau \ll 1$, a reatância $\frac{1}{j\omega C}$ de C_S é muito alta e a resistência R_S produz o curto circuito C_S . Consequentemente, a capacitância no regime de acumulação corresponde à C_I . Com o aumento da frequência a contribuição da capacitância do semiconductor se torna mais importante, pois se aproxima da frequência de relaxação do circuito (f_R), dada por:

$$f_R = \frac{1}{2\pi R_S(C_S + C_I)} \quad (2.7)$$

onde, a reatância de C_S torna-se comparável à R_S . Como C_S está em série com C_I , a capacitância total diminui de seu valor máximo quando a frequência aumenta.

Quando o dispositivo está operando em regime de depleção, a capacitância em baixas frequências corresponderá à soma em série de C_I , com C_D . Com o aumento da frequência, passa a prevalecer à impedância do capacitor e a capacitância medida (C_m) é a soma em série da capacitância do isolante com a do semiconductor dada pela Equação 2.8.

$$C_m = \frac{C_S C_I}{C_S + C_I} \quad (2.8)$$

A perda dielétrica do dispositivo é pequena para baixas frequências, em virtude do movimento dos portadores de carga positivos não acompanhar a variação do campo elétrico. O aumento da frequência ocasiona o crescimento da perda dielétrica,

atingindo um ponto de máximo quando $\omega\tau = 1$, seguido de uma queda intensa da perda.

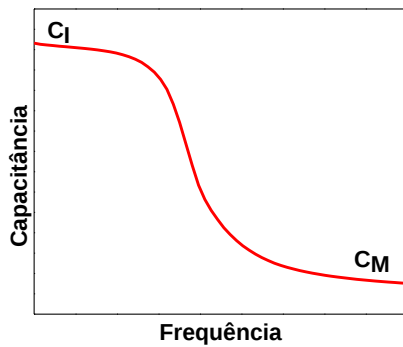
No capacitor MIS em regime de acumulação, o tempo de relaxação é dado por:

$$\tau = R_S(C_I + C_S). \quad (2.9)$$

Este ponto de máximo corresponde a frequência associada ao tempo de relaxação dos portadores. Se o aumento da frequência continuar os portadores positivos não conseguem acompanhar a oscilação do campo AC, logo, a contribuição para a perda diminui. Consequentemente a perda de energia G/ω decresce para $\omega\tau > 1$, isto é acompanhado por uma redução na capacitância total com C_S dominando a resposta capacitiva do semiconductor e diminuindo a importância de R_S . Para frequências suficientemente altas, onde $\omega\tau \gg 1$, não há processo de perda associado com portadores positivos dentro do semiconductor. O semiconductor neste caso pode ser tratado como isolante; e a capacitância C_M é o resultado da soma em serie de C_I com C_S .

A Figura 2.7 ilustra as curvas típicas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência para um capacitor MIS.

a)



b)

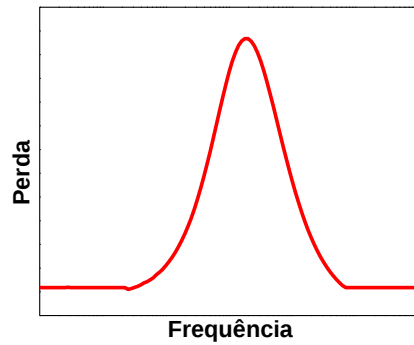


Figura 2.7: Curvas de (a) capacitância versus frequência e (b) perda versus frequência. Fonte: Figura adaptada da Ref.[67]

As equações de 2.7 até 2.9 serão utilizadas para calcular os valores dos parâmetros obtidos a partir dos gráficos. A partir da curva de capacitância e perda

dielétrica, cujo esboço é mostrado na Figura 2.7, serão extraídos os seguintes parâmetros: resistividade do semicondutor (ρ_S), densidade de dopagem (N_A) e a mobilidade de portadores (μ). É necessário o uso da equação da capacitância (2.10), para estimar a espessura dos filmes tanto do semicondutor como o do isolante.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon A}{d} \quad (2.10)$$

onde, ε_0 é permissividade elétrica do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ Kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$), ε é a constante dielétrica do material, A é a área do eletrodo e d é a espessura do material.

A equação acima pode ser reescrita em função da espessura, tanto do isolante quanto do semicondutor.

$$d_I = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_I A}{C_I} \quad (2.11)$$

e,

$$d_S = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_S A}{C_S} \quad (2.12)$$

Sendo ε_I, d_I constante dielétrica e espessura do isolante e ε_S, d_S constante dielétrica e espessura do semicondutor.

A resistividade (ρ_S) do filme de P3HT pode ser calculada utilizando a Equação 2.13, sendo A a área do eletrodo e d_S a espessura do filme de P3HT.

$$\rho_S = \frac{R_S A}{d_S} \quad (2.13)$$

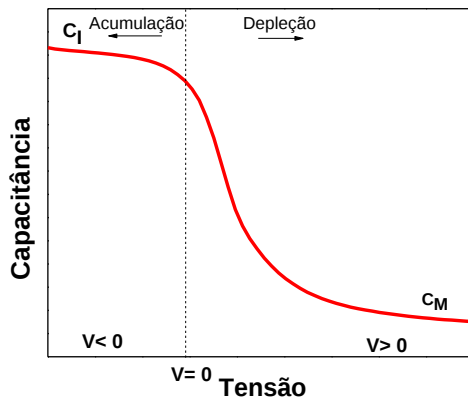
Capacitância e perda dielétrica no capacitor MIS em função da tensão

Como afirmado anteriormente, a característica principal de um dispositivo MIS é a variação de sua capacitância com a tensão de polarização do *gate*. Aplicando-se um pequeno sinal alternado em série com a polarização, com uma frequência fixa, consegue-se medir a capacitância em função desta polarização⁶⁹. Em tensões negativas

o dispositivo encontra-se no regime de acumulação, logo a capacitância deste é C_I , como pode ser visto na Figura 2.5a. Quando a tensão do *gate* tende a valores positivos (originando a camada de depleção), a capacitância é uma soma em série de C_I com C_D , (Figura 2.6a). Mostra-se, na Figura 2.8a, um gráfico típico de capacitância e na Figura 2.8b, o gráfico da perda dielétrica *versus* tensão.

No regime de depleção mostrado na Figura 2.6b, quando a camada de depleção aumenta, a contribuição de R_s para a perda dielétrica torna-se menor.

a)



b)

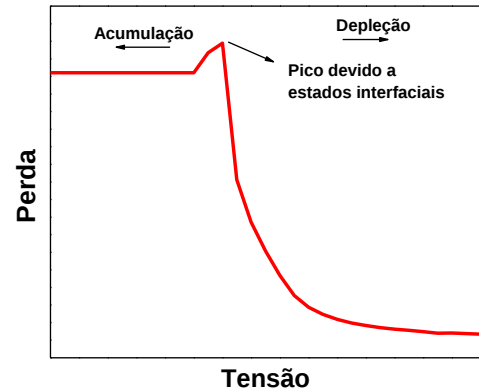


Figura 2.8: a) Capacitância *versus* tensão e b) Perda *versus* tensão. Fonte: Figura adaptada da Ref.[67]

Em um dispositivo ideal, a mudança do regime de acumulação para o de depleção, ou seja, o *flat-band*, ocorre a 0 V como mostrado na Figura 2.8. No entanto, cargas fixas no isolante podem deslocar a curva fazendo com que o *flat-band* ocorra em outros valores de tensão. A presença de estados interfaciais na superfície do isolante com o semiconductor alonga a curva de capacitância e produz um pico característico na curva de perda.

A intensidade do pico de perda, em função da tensão do *gate*, se relaciona com a densidade de estados interfaciais (N_{ss})^{70,71}, e a largura do pico com a dispersão

do potencial de superfície. Esta dispersão ocorre devido à distribuição aleatória das cargas sobre a interface e também devido à rugosidade da mesma, que produz flutuações no potencial de superfície do semiconductor ⁷².

O cálculo de N_A pode ser feito através da equação:

$$N_A = \frac{2}{e\epsilon_S\epsilon_0 A^2} \left[\frac{d}{dV_G} \left(\frac{1}{C} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.14)$$

onde $e = 1,6 \times 10^{-19} C$ é a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade elétrica de vácuo, A a área efetiva do eletrodo e C_D a capacitância da região da depleção. A partir da curva de capacitância *versus* tensão, em frequências muito menores que a de relaxação Maxwell-Wagner, plota-se o gráfico de $\frac{1}{C^2}$ *versus* V_G . Através da inclinação da curva, ou seja, sua derivada, calcula-se o valor de N_A . Utiliza-se a Equação 2.15 para determinar a mobilidade dos portadores de carga, sendo ρ_S a resistividade do semiconductor, N_A a densidade de dopagem e (e) a carga fundamental.

$$\mu = \frac{1}{e N_A \rho_S} \quad (2.15)$$

A condutividade (σ) do semiconductor pode ser calculada, através de:

$$\sigma = \mu e N_A \quad (2.16)$$

2.2.2. Transistores Orgânicos de Efeito de Campo (OFETs)

Os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) são fabricados usando a arquitetura de filmes finos (*Thin Films Transistors -TFT*). Isto é, numa arquitetura planar formada por um metal (M), um isolante (I) e um semiconductor (S) e por isso é também um dispositivos MIS. Na Figura 2.9 mostra-se um digrama de um OFET.

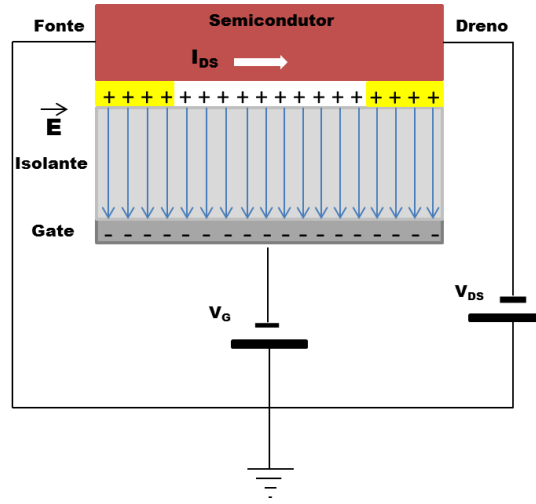


Figura 2.9: Diagrama esquemático de um OFET polarizado negativamente ilustrando a camada de acumulação na interface do isolante com o semicondutor. Fonte: Figura adaptada Ref.[67].

Num OFET a condução entre os eletrodos de dreno e fonte ocorre quando o *gate*, em um semicondutor tipo p, está polarizado negativamente e os portadores majoritários são atraídos para a superfície do isolante, como ilustra a Figura 2.9. A capacidade de drenagem de corrente dos OFETs é limitada porque a mobilidade nos semicondutores orgânicos é muito baixa, com valores normalmente entre 10^{-6} e 10^{-1} cm^2/Vs ⁷³. A corrente entre fonte e dreno (I_{DS}), no regime linear é dada pela Equação:

$$I_{DS} = \left(\frac{W}{L}\right) \mu C_I (V_{GS} - V_{th} - \frac{V_{DS}}{2}) V_{DS} \quad (2.17)$$

e na saturação por

$$I_{DS} = \left(\frac{W}{2L}\right) \mu C_I (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (2.18)$$

onde, W e L são largura e comprimento do canal, respectivamente, C_I é a capacitância do isolante, V_{th} é a tensão de limiar, V_{DS} é a tensão aplicada entre fonte e dreno, e V_{GS} é a tensão aplicada no *gate*. Os OFETs tipo p operam em acumulação. Para baixos valores de tensão entre os eletrodos de fonte e dreno ($|V_{DS}| < |V_{GS} - V_T|$), um regime linear de corrente (Equação 2.17) é observado⁷⁴. Conforme V_{DS} é elevado e a desigualdade é mantida a $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_T|$, a corrente dada pela Equação 2.18 atinge a saturação.

A corrente que pode ser drenada pelo dispositivo depende da resistência do canal (R) que é dada por

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (2.19)$$

onde l é a largura, A é a área do canal e ρ é a resistividade. No entanto, a resistividade depende da densidade de portadores N_A , e da mobilidade no semiconductor fornecida pela expressão 2.14.

Para aumentar a corrente em OFETs devem-se preparar dispositivos com canais muito estreitos. Por exemplo, para chavear correntes suficientes para alimentar um LED necessita-se de comprimentos da ordem de micrometros. Ocorre que para preparar canais tão estreitos são necessários processos de litografia que não são compatíveis com a ideia de uma eletrônica impressa produzida por técnicas de baixo custo.

Para uma dada tensão de polarização, a quantidade de cargas disponível no canal para condução depende da capacitância do *gate* e é dada por:

$$Q = C_{gate} V = \epsilon_I \epsilon_0 \frac{A}{d_I} V \quad (2.20)$$

onde d_I é a espessura e ϵ_I é a constante dielétrica do isolante. Portanto, isolantes finos e com alta constante dielétrica produzem altas capacitâncias resultando em maiores correntes.

Outra questão importante relacionada com a espessura do isolante é a faixa de tensão necessária para que o dispositivo vá da acumulação para a depleção. Quando se usa isolante orgânico de baixa constante dielétrica e com espessura da ordem de 300 nm é necessário variar a tensão entre valores na faixa de -30 a 30 V⁷⁵. Como tensões tão altas não são desejáveis para circuitos de uso prático, busca-se diminuir este valor produzindo isolantes mais finos e que apresentem alta constante dielétrica. Assim,

as figuras de mérito principais são: i) o máximo deslocamento elétrico, D_{Max} , que o isolante do *gate* pode suportar

$$D_{Max} = \varepsilon \varepsilon_0 E_B \quad (2.21)$$

onde ε é a constante dielétrica e E_B é o campo de ruptura dielétrica, e ii) a capacitância por unidade de área a qual depende da constante dielétrica e da espessura do isolante.

Espera-se que o material dielétrico tenha excelentes propriedades isolantes, ou seja, que apresente baixa corrente de fuga. No entanto, como se tratam de filmes finos isto pode não ser tão simples. A porosidade, os defeitos e contaminações podem alterar estas propriedades.

2.3. Estados interfaciais e cargas Fixas.

Outro aspecto importante com relação aos isolantes é a presença de armadilhas, no volume ou na superfície, que podem reter cargas. As armadilhas que retêm cargas com valores de energia que coincidem com a banda proibida são denominadas de estados interfaciais⁶⁷. As cargas presas no isolante com energia fora da banda proibida são denominadas de cargas fixas. Na Figura 2.10 ilustram-se os tipos de cargas que podem existir no isolante e na interface com o semicondutor.

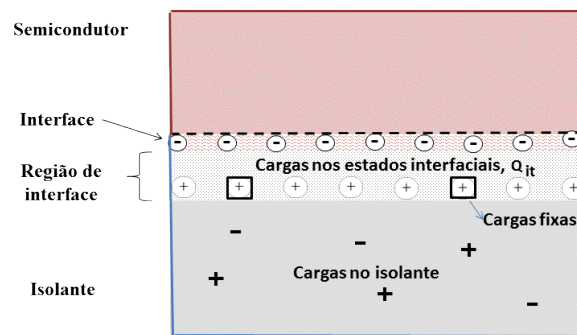


Figura 2.10: Diagrama esquemático ilustrando cargas fixas e estados interfaciais no isolante e na interface com o semicondutor. Fonte: Figura adaptada de Ref.[76].

Quando existem cargas fixas no isolante, a compensação de cargas no *gate* deve também incluir as cargas fixas, como ilustrado na Figura 2.10. Portanto, mesmo na situação em que as bandas não estão inclinadas (*flat-band*), deve haver uma carga efetiva no *gate* equivalente à carga fixa no isolante Q_f .

Cargas fixas positivas produzem uma variação de tensão, ΔV , para a esquerda (valores de V mais negativos), enquanto cargas negativas deslocam para a direita (valores mais positivos). O valor da variação na tensão é dado por:

$$\Delta V = \frac{Q_F}{C_{FB}} \quad (2.22)$$

onde C_{FB} é a capacitância no *flat-band* sem a existência das cargas fixas. O valor C_{FB} é definido como⁷⁷:

$$C_{FB} = \frac{C_{OX}.C_{SFB}}{C_{OX} + C_{SFB}} \quad (2.23)$$

onde C_{OX} é a capacitância por área, C_{SFB} é a capacitância de superfície semicondutora por área. O valor de C_{SFB} é calculado através da seguinte expressão:

$$C_{SFB} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_D} \quad (2.24)$$

onde ϵ_s é a permissividade elétrica do semicondutor, ϵ_0 é permissividade elétrica do vácuo e L_D é o comprimento de Debye. O valor de L_D pode ser expresso por:

$$L_D = \sqrt{\frac{KT\epsilon_s \epsilon_0}{q^2 N_A}} \quad (2.25)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T temperatura em Kelvin, q a carga do elétron e N_A a densidade de portadores.

O comprimento de Debye refere-se à distância no semicondutor, a partir da interface com o dielétrico, onde estão distribuídos os portadores de carga. Armadilhas

na interface reduz a densidade de portadores livres (N_A) o que causa o aumento no comprimento de Debye bem como na mobilidade de portadores.

Na Figura 2.11b, ilustra-se o deslocamento produzido na curva $C \times V$ devido à existência das cargas fixas. Enfatiza-se que o efeito das cargas fixas é o deslocamento da curva como um todo, sem ocorrer a sua deformação e, que num OFET esta variação corresponde à instabilidade da tensão de chaveamento (*threshold voltage*).

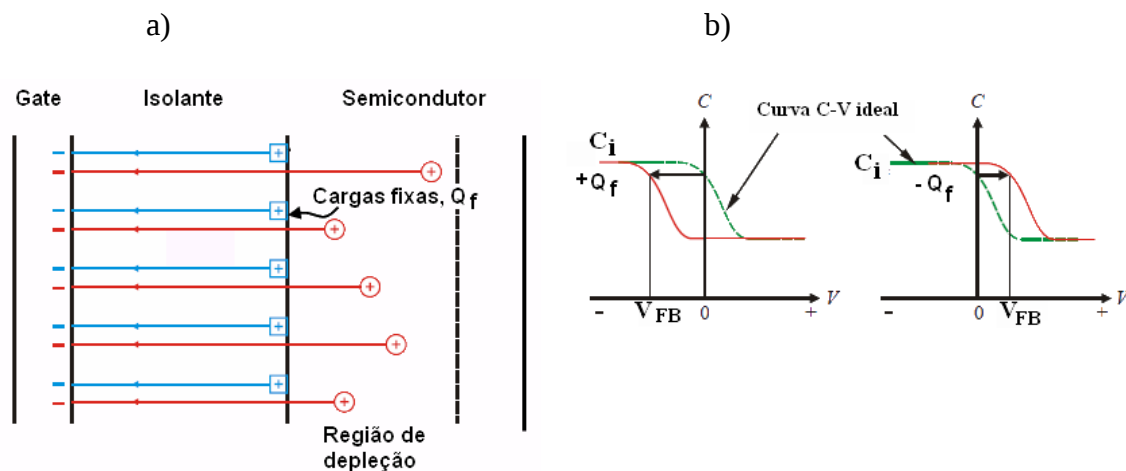


Figura 2.11: a) Diagrama esquemático ilustrando as cargas efetivas no *gate* compensando as cargas fixas e as cargas na região de depleção, e b) diagrama esquemático ilustrando o deslocamento na curva de capacitância em função da tensão devido às cargas fixas no isolante num capacitor MIS. Fonte: Figura adaptada de Ref. [65].

Estados interfaciais são defeitos localizados na interface semicondutor-insolante, usualmente relacionado às falhas na estrutura, física e química, contaminações e impurezas. Cada nível de energia pode ser considerado um estado doador ou um estado aceitador.⁷⁴

Os estados doadores têm nível de energia próximo à banda de condução enquanto os estados aceitadores têm nível de energia próximo à banda de valência. Devido ao fato de que os estados doadores são armadilhas com nível de energia muito rasos, eles podem ser ionizados à temperatura ambiente, contribuindo com as cargas móveis no semicondutor.⁷⁸

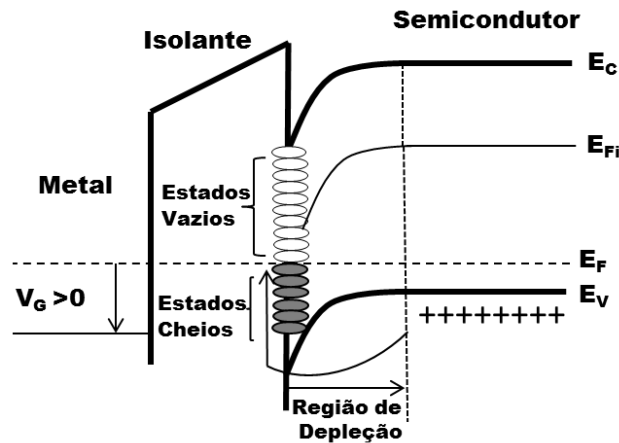


Figura 2.12: Diagrama de bandas do capacitor MIS em depleção mostrando estados interfaciais distribuídos uniformemente na banda de energia proibida, onde E_C , E_{Fi} , E_F , E_V e V_G são energia da banda de condução, energia de Fermi intrínseco, energia de Fermi no equilíbrio, energia da banda de valência e tensão no *gate*, respectivamente. Fonte: Ref. [75]

Quando uma tensão alternada é aplicada ao *gate*, o nível de Fermi se move para cima ou para baixo em relação aos níveis das armadilhas interfaciais, variando a carga que está retida nas mesmas. Este efeito de alteração na carga afeta as curvas do capacitor MIS. Na Figura 2.12 mostra-se o diagrama de bandas do capacitor MIS em depleção com estados interfaciais distribuídos uniformemente na banda proibida, sendo que eles estão cheios abaixo do nível de Fermi e vazios acima.

A contribuição dos estados interfaciais é especialmente importante na depleção, quando o nível de Fermi é levado das proximidades da borda da banda dos portadores majoritários para o meio da banda proibida. Eles afetam o desempenho do dispositivo, pois nem toda carga colocada no *gate* é compensada por um portador de carga livre adicional. Pois, algumas são compensadas pelas cargas presas nas armadilhas interfaciais. Portanto, devido ao fato dos estados interfaciais variarem sua ocupação com a polarização do *gate*, ocorre um alongamento da curva de capacitância em função da tensão.

A quantidade máxima de carga que pode ficar retida nas armadilhas é dado pela Equação:

$$Q_{it} = q \int_{E_C}^{E_v} N_{ss} dE \quad (2.26)$$

onde, N_{ss} é a densidade de estados interfaciais.

Como a densidade de estados interfaciais é considerada constante em toda a banda proibida, tem-se:

$$Q_{it} = qN_{ss}E_G \quad (2.27)$$

onde E_G é a energia da banda proibida e é equivalente a diferença de energia entre a base da banda de condução e o topo da banda de valência.

2.4. Tratamentos de superfície

O uso de monocamadas auto-montadas (*self-assembled monolayers* – SAM) sobre o Al_2O_3 melhora consideravelmente a mobilidade, reduz a densidade de estados interfaciais, a histerese e a corrente de fuga nos transistores⁷⁹. A deposição de uma monocamada de n-octadeciltriclorosilano (OTS) no Al_2O_3 , utilizando P3HT como semicondutor, permite obter mobilidades (μ) em OFETs de até $0,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁸⁰ que é um resultado comparável com aqueles obtidos para transistores usando o SiO_2 .⁸¹

Os materiais mais utilizados para depositar SAM tem sido os alquil-silanos e os ácidos alquil-fosfônicos, Os silanos e o ácido fosfônico de uso mais comum são:

- i. n-octadeciltriclorosilano (OTS);
- ii. ácido n-octadecilfosfônico (OPA) ;
- iii. hexametildisilazano (HMDS).

cujas estruturas químicas são ilustradas na Figura 2.13.

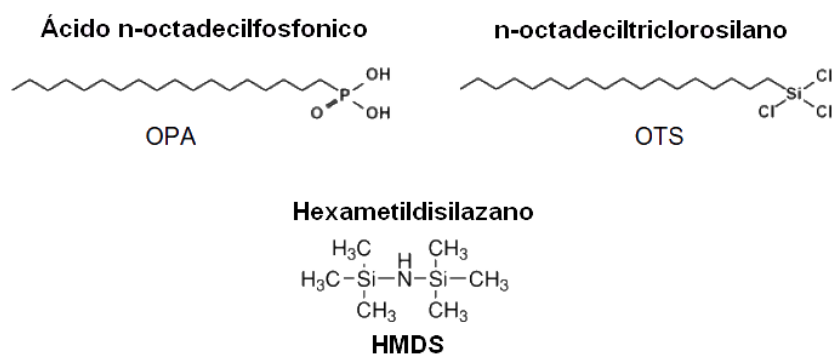


Figura 2.13: Estrutura química de substâncias usadas para formação de SAM sobre o Al_2O_3 .

Como afirmado anteriormente, os OFETs conduzem correntes no regime de acumulação, quando os portadores majoritários se acumulam na interface do semicondutor com o isolante. Portanto, a corrente flui principalmente nesta interface e, por isso, seus aspectos morfológicos são muito importantes.^{82,83} Assim, quando se trata de OFETs, visa-se com o tratamento de superfície um duplo papel: melhorar as propriedades dielétricas do isolante e modificar as condições da interface para melhorar também a condutividade.

2.5. Ângulo de contato

As moléculas que se encontram na superfície de um líquido possuem forças de interação diferentes das que estão no volume. As que estão na superfície estão sujeitas apenas às forças dirigidas para o seu volume⁸⁴. Assim, as moléculas nas superfícies possuem maior energia. A energia de superfície, ou tensão superficial, refere-se à diferença entre as energias das moléculas na superfície e no interior do material. Devido às diferenças entre as energias no volume e na superfície surge as tensões superficiais, e daí a formação das gotas de líquidos. Na Figura 2.14 estão ilustradas esquematicamente as forças em uma molécula no volume e na superfície.

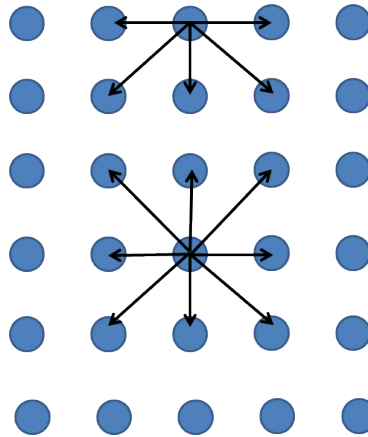


Figura 2.14: Diagrama ilustrando forças entre moléculas e seus vizinhos no interior e na superfície de um líquido. Fonte: próprio autor.

Quando uma gota de um líquido é colocada sobre uma superfície sólida, o formato da gota depende da interação das tensões superficiais com esta superfície⁸⁵. Estas interações definem o ângulo de contato da gota. A Figura 2.15 mostra um diagrama que ilustra forças nas interfaces de um sólido com um líquido e vapor.

O ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida resulta da relação entre as forças adesivas, que tendem a espalhar a gota sobre a superfície, e as forças coesivas do líquido, que contraem a gota tendendo a formar uma esfera com mínima área superficial. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, em equilíbrio, o ângulo de contato é definido como o ângulo formado pelo contato entre o líquido e a superfície sólida no ponto onde as três fases se encontram: o sólido, o líquido e o vapor; conforme ilustrado na Figura 2.15.

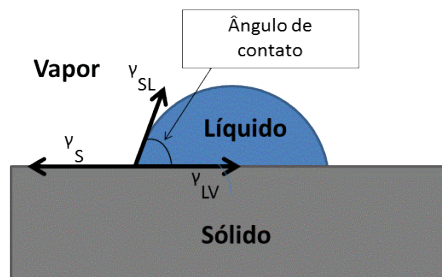


Figura 2.25: Ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida. Fonte: próprio autor

A tendência de um fluído aderir ou espalhar-se, sobre uma superfície sólida pode ser avaliada pela sua molhabilidade^{86,87}, a qual é determinada pela medida do ângulo de contato de uma gota de água sobre o sólido. A molhabilidade difere em substratos tais como: óxido de índio dopado com estanho (ITO), vidro, alumínio e outros^{88,89}. A Figura 2.16 ilustra superfícies com diferentes graus de molhabilidade

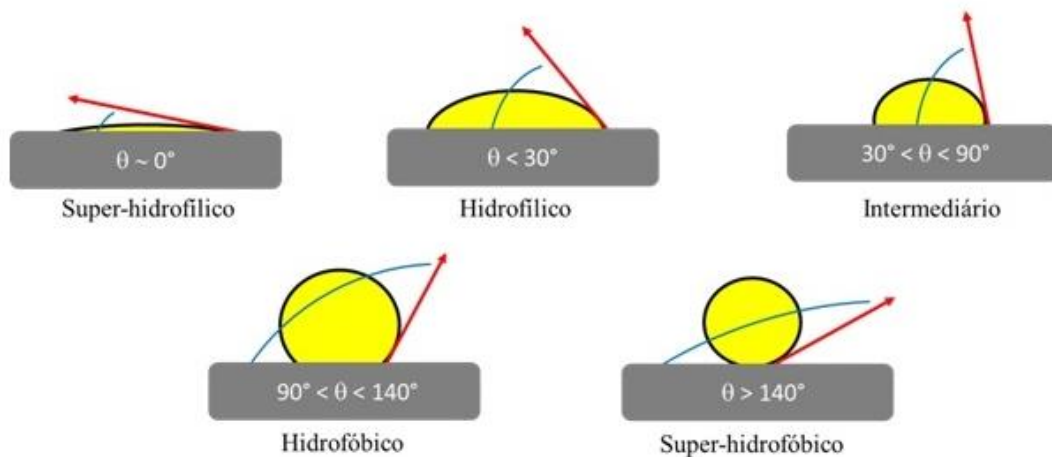


Figura 2.16:Diagrama esquemático de um líquido se espalha pela a superfície sólida. Figura adaptada Ref. [91]

2.6. Caracterização elétrica de filmes e dispositivos

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

2.6.1. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é muito utilizada no estudo de processos elétricos em materiais, circuitos, dispositivos eletrônicos, processos eletroquímicos, entre outros⁹⁰. Para a realização das medidas, em geral, aplica-se na amostra uma tensão alternada,

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (2.28)$$

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

$$I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t + \theta)} \quad (2.29)$$

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

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

$$Z^* = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} = Z' + jZ'' \quad (2.30)$$

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

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

$$C^* = C' - jC'' \quad (2.31)$$

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

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (2.32)$$

e

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (2.33)$$

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

$$\tan \delta = \frac{C''}{C'} \quad (2.34)$$

sendo δ o ângulo complementar ao ângulo de fase (θ) na Equação 2.29. A grandeza $\tan \delta$ é uma grandeza que não depende das dimensões da amostra.

A $\tan \delta$ tem como significado físico a relação entre a energia dissipada e a energia armazenada no capacitor para cada ciclo da tensão aplicada. Para isolantes ideais, o ângulo θ é igual a -90° e por consequência, δ deve ser 0, logo $\tan \delta$ também será nula.

2.6.2. Medidas elétricas de corrente de condução

A condução elétrica DC de uma amostra pode ser avaliada aplicando uma tensão constante aos eletrodos e medindo a corrente elétrica I , dada por :

$$I(t) = I_C(t) + C \frac{dV(t)}{dt} \quad (2.35)$$

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

Para medir a corrente de condução aplica-se uma tensão constante e aguarda-se que a corrente elétrica através da amostra atinja um valor estacionário, ou seja, aguarda o desaparecimento da corrente capacitiva ($C \frac{dV(t)}{dt}$), ou de outras contribuições transitórias. Repetindo-se o procedimento descrito, variando a tensão, obtém-se as curvas de corrente de condução *versus* tensão, denominadas simplesmente de curvas I *versus* V .

2.6.3. Modelos de condução eletrônica em dielétricos

A seguir será apresentada uma breve descrição dos modelos de condução ôhmica, corrente limitada por carga espacial (*space charge limited current* - SCLC), injeção de cargas por efeito Schottky e de condução Poole-Frenkel.

Condução ôhmica

A condução ôhmica é caracterizada pela situação física em que a amostra é eletricamente neutra e a condução elétrica diminui à medida que se aumenta a temperatura. Por exemplo, nos metais, onde a condução de elétrons é determinada por colisões de elétrons livres com os átomos observa-se uma condução ôhmica⁹¹. A dependência da corrente com a tensão é dada pela conhecida lei de Ohm:

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.36)$$

onde R é a resistência elétrica da amostra, diretamente proporcional a resistividade elétrica ρ , dada pela expressão 2.19

Corrente limitada por carga espacial- SCLC

Nesse processo de condução as cargas elétricas são injetadas através dos eletrodos em contato com o dielétrico e se acumulam no interior do material. As cargas acumuladas, chamadas de cargas espaciais, influenciam o campo elétrico no interior do material modificando a corrente elétrica⁹².

No caso de SCLC a amostra não é neutra e os portadores de carga elétrica de ambas as polaridades podem ser injetados através dos eletrodos da amostra. No caso em que ocorre a injeção de apenas um tipo de portador a densidade de corrente elétrica depende da tensão, V , como:⁹³

$$J = \frac{8 \epsilon_0 \epsilon \mu V^2}{9 d^3} \quad (2.37)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de carga e d é a espessura da amostra.

Essa equação é para o caso mais simples onde :

- i. em que não há captura de cargas elétricas em armadilhas do dielétrico;
- ii. e o eletrodo de injeção é ôhmico.

Injeção de cargas por efeito Schottky

No modelo de injeção de cargas por efeito Schottky o processo de condução é dominado pela interface entre o metal e o dielétrico, onde os portadores que ultrapassam a interface são conduzidos através do volume do material.

Na Figura 2.19a, mostra-se o diagrama de bandas de um metal e um dielétrico que possuem funções de trabalho de valores diferentes. Quando o metal entra em contato com o filme dielétrico, em virtude das diferenças dos níveis de Fermi, os portadores de carga do metal se movem para o dielétrico até alcançar o equilíbrio, igualando os níveis de Fermi dos dois materiais⁹⁴, como ilustrado na Figura 2.17b

Contudo, após o equilíbrio existe uma diferença entre a função trabalho do metal ϕ_M e a afinidade eletrônica do dielétrico χ , criando uma barreira ϕ_B que dificulta a injeção do portador de carga para o interior do filme dielétrico. Quando uma tensão for aplicada, a injeção de portadores do metal para o dielétrico é facilitada ou dificultada. Esse efeito é conhecido como efeito Schottky.

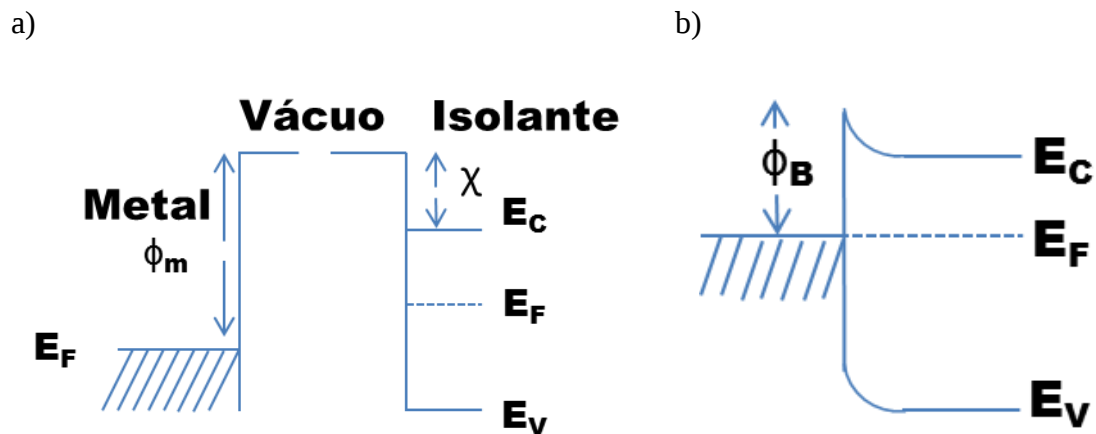


Figura 2.17: Diagramas de bandas de energia do contato de um metal e um dielétrico: a) diagramas de bandas de energia do metal e do dielétrico antes do contato (ϕ_m é a função trabalho do metal, χ é afinidade eletrônica do dielétrico, E_F é o nível de Fermi e E_C e E_V são respectivamente as energias das bandas de condução e de valência); b) diagrama após o contato, sendo ϕ_B a altura da barreira de injeção. Fonte: Ref.[68]

A equação que descreve a densidade de corrente (J) de injeção de cargas por efeito Schottky é dada por⁹⁵:

$$J = BT^2 e^{\frac{-(\Phi_B - \beta\sqrt{E})}{KT}} \quad (2.38)$$

onde $\beta = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}$, B é constante de Richardson-Dushman ($B = 1,2 \times 10^6 \text{ A/m}^2\text{K}^2$), T é temperatura em Kelvin, K é a constante de Boltzmann, Φ_B é a altura da barreira Schottky, q é a carga dos portadores, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do material e E é o campo elétrico no dielétrico dado por:

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.39)$$

sendo V a tensão e d a espessura do filme.

Assim, para uma temperatura T , quando se constrói um gráfico do logaritmo da corrente *versus* a raiz quadrada do campo elétrico se terá uma dependência linear, do qual pode-se obter o valor de β e a altura Φ_B da barreira.

Efeito Poole-Frenkel.

Em 1938, Yakov Frenkel postulou que os átomos no volume do dielétrico, inicialmente neutros, podem ser termicamente ionizados e os elétrons se movimentariam próximo ao íon estando ainda presos ao seu núcleo por forças coulombianas com uma energia potencial $-\frac{e^2}{\epsilon x}$.⁹⁶

Na estrutura de bandas de energia esses elétrons se situam em níveis proibidos (armadilhas) logo abaixo da banda de condução. Para que esses elétrons alcancem a banda de condução, devem receber no mínimo a energia correspondente à altura da barreira de potencial.

Na presença de um campo elétrico externo, a barreira de energia potencial criada pela atração do elétron ao íon é diminuída por um fator, $-eEx$ de forma análoga à barreira de Schottky, conforme a Figura 2.18.

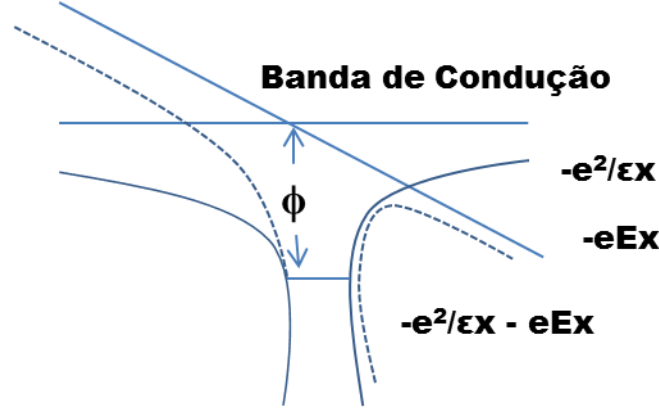


Figura 2.18: Diagrama ilustrando o abaixamento da barreira de potencial pelo efeito de Poole-Frenkel. Fonte: Ref. [68]

Com a diminuição da barreira aumenta-se a probabilidade dos portadores escaparem da armadilha para a banda de condução, promovendo o mecanismo de condução conhecido como Poole-Frenkel. Nesse caso a densidade de corrente elétrica, é dada pela Equação:

$$J = DEe^{\frac{\beta\sqrt{E}}{kT}} \quad (2.40)$$

onde D é a condutividade do sistema a baixos campos e a constante β é a mesma que foi definida na seção anterior e E o campo elétrico da amostra ⁹⁷.

Como na Equação 2.37 o valor do campo é dado por $E = \frac{V}{d}$, quando se constrói o gráfico do logaritmo da densidade da corrente dividido pela tensão *versus* a raiz quadrada da tensão obtém uma linha reta. Deste gráfico linearizado extraem-se os parâmetros D e β . Muitas vezes é necessário recorrer à análise dos resultados experimentais em função da temperatura para separar qual efeito predomina no processo de condução ⁹⁸. Isto, porque tanto o efeito Schottky quanto o Poole-Frenkel apresentam

correntes proporcionais a $e^{\alpha\sqrt{V}}$ como pode ser observado comparando as Equações 2.35 e 2.37.

2.7. Microscopia de varredura de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica AFM (*Atomic Force Microscopy*) tem sido amplamente utilizada no estudo de filmes finos para a análise da morfologia em escala nanométrica. Esta técnica possibilita obter informações tais como, rugosidade, defeitos do filme e espessura.

No AFM uma haste flexível (*cantilever*), cuja parte inferior é colocada uma ponta de nanométrica, varre a amostra de forma a se obter a topografia desta através das forças de interação entre a ponta e a superfície. Geralmente é utilizado um sistema de posicionamento com cerâmica piezoelétrica capaz de realizar movimentos nas três direções (*xyz*), com precisão de angstroms. O AFM pode operar no modo contato e não-contato. No modo contato a ponta do *cantilever* é mantida em “contato” com a amostra a uma distância da ordem de angstroms, e as forças em ação neste modo de operação são de repulsão iônica⁹⁹. No modo não-contato, a distância da ponta do *cantilever* em relação à amostra varia de 10 a 100 nm, e forças como Van Der Waals, eletrostáticas, entre outras, podem ser medidas e assim se obtêm informações sobre a superfície. O modo de operação a ser utilizado depende da natureza da amostra a ser caracterizada, por exemplo, o modo contato não pode ser utilizado em amostras que não sejam rígidas.

A rugosidade de superfície, uma das importantes características avaliadas pelo AFM, pode ser quantificada de diferentes maneiras, sendo uma delas através do valor *RMS* (*root mean square*). A rugosidade *RMS* representa o desvio padrão da distribuição das alturas da superfície em relação à linha que divide o perfil de modo que

a soma dos quadrados dos desvios das alturas do perfil (y_i), em relação a ela, seja nula.

A rugosidade RMS (R_q) é definida como:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i)^2} \quad (2.41)$$

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

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados: i) os materiais empregados na preparação de filmes finos de Al_2O_3 , utilizando a técnica de anodização por corrente constante; ii) a preparação de dispositivos do tipo metal–isolante-metal (MIM), metal-isolante-semicondutor (MIS); iii) e os métodos experimentais utilizados na caracterização de filmes finos de Al_2O_3 e; iv) de transistores.

3.1. Materiais

Óxido de alumínio

O principal material de estudo é o óxido de alumínio (alumina), Al_2O_3 , cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.1. Usa-se óxido de alumínio tipo barreira crescido por anodização por corrente constante. O processo experimental de crescimento está descrito na seção 2.1. O filme de Al_2O_3 foi crescido sobre camadas de alumínio metalizadas sobre substrato de vidro utilizando o alumínio adquirido da Aldrich, com 99,9% de pureza. Estes substratos foram lâminas de vidro para microscopia, da marca *Knittel– Gläser*, com área de 7,5 x 2,5 cm.

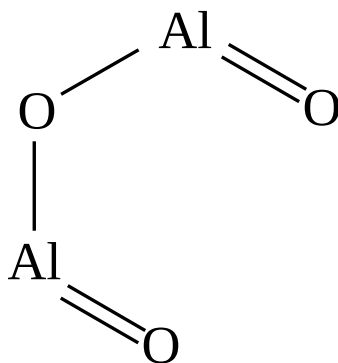


Figura 3.1: Estrutura química do Al_2O_3 . Fonte: próprio autor

Na preparação de filmes de Al_2O_3 e dos dispositivos MIS usou-se os seguintes produtos químicos: ácido tartárico (Vetec); etilenoglicol (Ecibra); hidróxido de amônio (Merck); clorofórmio (Synth); acetona (Synth) e álcool absoluto (Synth). Todos esses produtos foram do tipo PA e foram utilizados conforme recebidos do fabricante.

PMMA

Nas últimas décadas, materiais acrílicos tiveram um significativo interesse por causa de sua resistência a radiação UV, boas propriedades ópticas, e uma ótima compatibilidade com aditivos e plastificantes¹⁰⁰. Entre os polímeros acrílicos, o PMMA (polimetil-metacrilato) tem despertado grande interesse como matriz polimérica devido a algumas características como baixa absorção ótica, alta transparência¹⁰¹, excelente rigidez e boa estabilidade.¹⁰² Entretanto, o PMMA possui algumas desvantagens, tais como, fragilidade a ruptura, alta absorção de água¹⁰³ e baixa tenacidade. O PMMA é um dos materiais mais importante do grupo de termoplásticos acrílicos, tendo como unidade química de repetição a estrutura apresentada na Figura 3.2.

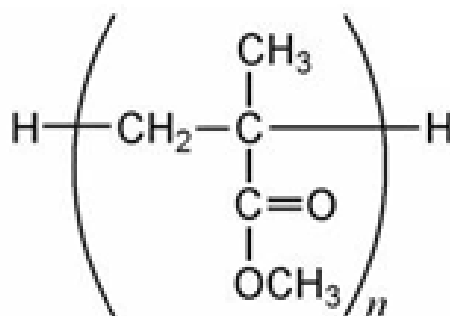


Figura 3.2: Estrutura química do PMMA. Fonte: próprio autor

PS

O poliestireno (PS) é um material termoplástico, duro e frágil, com transparência comparável ao vidro¹⁰⁴. Acima da temperatura de transição vítrea (T_g), o PS exibe movimentos na cadeia, responsáveis pela dissipação da energia absorvida. Quando o PS se encontra com a temperatura abaixo da T_g , este apresenta fraca absorção de energia ao impacto por causa da ausência de mobilidade da cadeia¹⁰⁵. A fórmula estrutural do monômero de PS pode ser observada na Figura 3.3.

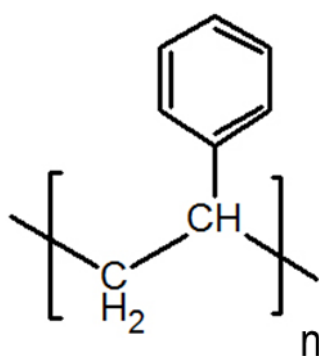


Figura 3.3: Estrutura química do PS. Fonte: próprio autor.

PVDF

O poli fluoreto de vinilideno (PVDF) cuja piezeletricidade, foi descoberto por Kawai em 1969, é altamente piezelétrico após ser mecanicamente estirado e submetido à ação de um campo elétrico. O PVDF tem sido estudado também devido as suas propriedades piro e piezelétrica, bem como por sua excelente estabilidade química e resistência mecânica. Este polímero cristaliza-se formando esferulitas, que são estruturas esféricas constituídas de pilhas de lamelas¹⁰⁶. Estas lamelas apresentam 10^{-8} m de espessura e 10^{-7} m de comprimento, variando as condições de cristalização. O material tem a característica de um líquido superresfriado, com uma T_g , de aproximadamente 50°C. A fração do volume do material cristalino é de

aproximadamente 50%, valor este que depende da história térmica. Além de ser flexível, e relativamente fácil e barato de fabricar. Este polímero pode cristalizar-se em pelo menos quatro fases cristalinas distintas: alfa, beta, gama e delta. É um material semicristalino, de fácil usinagem, múltiplas aplicações e com grande resistência química¹⁰⁷. A Figura 3.4 ilustra a estrutura química do PVDF.

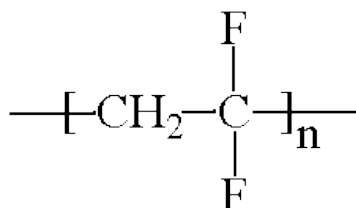


Figura 3.4: Estrutura química do PVDF. Fonte Próprio autor

PVA

O polivinil álcool (PVA) é um polímero sintético, hidrofílico semicristalino solúvel em água e com boa estabilidade química, térmica e que apresenta condutividade elétrica de 10^{-5} S/cm ¹⁰⁸. Por suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos, graxas, e sua resistência a difusão de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido¹⁰⁹. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos para obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de diferentes grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas, como solubilidade¹¹⁰. A Figura 3.5 ilustra a estrutura química do PVA.

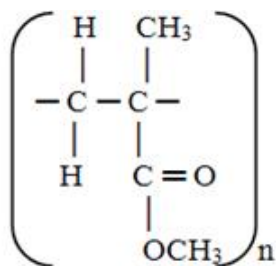


Figura 3.5: Estrutura química do PVA. Fonte: do próprio autor.

P3HT

Para a produção de dispositivos MIS, utilizou-se como semicondutor o polímero poli (3-hexiltiofeno) régio-regular (P3HT). Este polímero faz parte de uma das mais famílias de semicondutores orgânicos, os poli (alquil-tiofenos). Eles possuem como principais propriedades: boa solubilidade, processabilidade e estabilidade ambiental¹¹¹. Além disso, possui uma estrutura bem ordenada quando o filme é depositado a partir de uma solução¹¹², a qual é uma propriedade importante na fabricação de filmes finos. Como mostrado na Figura 3.6, o P3HT possui seis carbonos em grupos laterais alquil ligados no terceiro carbono do anel principal do tiofeno. O P3HT usado neste trabalho é de alta régio-regularidade, maior que 90%, e foi adquirido da Sigma-Aldrich.

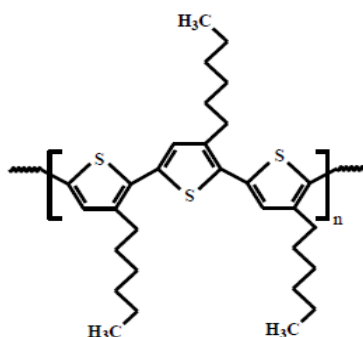


Figura 3.6: Estrutura química do P3HT régio-regular. Fonte: próprio autor

3.2. Fabricação dos filmes

Em seguida são descritas as etapas do processo de produção da camada de alumínio e do filme fino de Al_2O_3 .

3.2.1. *Limpeza do substrato*

Foi realizada a limpeza das lâminas de vidro conforme as seguintes etapas:

- a) para eliminar impurezas e partículas existentes sobre o vidro, as lâminas foram lavadas com água deionizada e detergente neutro, esfregando-se suas superfícies em uma única direção e enxaguando-as em água deionizada por aproximadamente 5 minutos;
- b) na sequência, as lâminas foram imersas em um béquer com solução 90:10 % (v/v) de água Milli-Q e detergente neutro, com temperatura de 85°C e submetidas a um banho ultrassônico (Ultracleaner 1400A) durante 10 minutos;
- c) posteriormente, as lâminas foram enxaguadas em água Milli-Q aquecida a 85°C e submetidas a um fluxo de ar comprimido para secá-las. Este processo de enxague e secagem foi repetido três vezes para cada lâmina;
- d) usando-se um microscópio óptico, ou apenas observando detalhadamente a reflexão da luz branca, verificou-se ainda havia algum resíduo sobre a amostra. No caso em que se constatou que a limpeza não foi realizada adequadamente, o processo foi repetido até que ela ficasse perfeitamente limpa;
- e) as lâminas foram imersas em acetona e submetidas a um novo banho ultrassônico durante 5 minutos, e secas e um fluxo de ar comprimido.
- f) finalmente, foram imersas em álcool absoluto, deixando-as em banho de ultrassom por mais 5 minutos.

Após o processo de limpeza as lâminas foram armazenadas em um porta amostra contendo álcool absoluto. Previamente à deposição do filme de alumínio, as lâminas foram colocadas novamente em um banho de ultrassom por alguns minutos e secas com ar comprimido.

3.2.2. *Evaporação do filme de alumínio*

Para a deposição de uma camada de alumínio sobre os substratos devidamente limpos, utilizou-se uma evaporadora Edwards, modelo Auto 306 FTM6, mostrada na Figura 3.7. A evaporação do alumínio foi realizada a uma pressão de 10^{-7} Torr. Fios de alumínio foram cortados em pequenos pedaços e colocados em um cadinho de molibdênio ou em um filamento de tungstênio que possui temperaturas de fusão $\sim 2600^{\circ}\text{C}$ e $\sim 3400^{\circ}\text{C}$, respectivamente. As lâminas foram postas na câmara da evaporadora em um suporte acima do cadinho. O cadinho é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica para promover a evaporação do alumínio e o processo de evaporação foi continuado até todo o material ter sido evaporado.



Figura 3.7: Fotografia da evaporadora da Edwards Auto 306. Fonte: próprio autor

Foram metalizados filmes de alumínio com espessura da ordem de 200 nm. Usou-se esta espessura para garantir que após o crescimento do filme de Al_2O_3 ainda restasse uma camada de alumínio suficiente espessa, para servir como eletrodo. Pois, estudos mostram que o Al_2O_3 cresce em ambas as direções, para dentro e para fora do Al, na proporção de 75 e 25%, respectivamente³⁰. Portanto, para a obtenção de um eletrodo de Al com espessura maior que 100 nm e o filme de Al_2O_3 de 70 nm, o mais espesso usado neste trabalho, a espessura do alumínio evaporado dever ser no mínimo 120 nm.

3.2.3. *Preparação da solução eletrolítica*

A solução eletrolítica usada para o crescimento dos filmes de Al_2O_3 foi preparada dissolvendo 85 mg de ácido tartárico em 17 mL de água Milli-Q. A esta solução foram adicionados 40 mL de etilenoglicol e ajustado o pH para 6, usando hidróxido de amônio. Este procedimento de preparação da solução eletrolítica está detalhado abaixo:

- a) o ácido tartárico foi dissolvido em água sob agitação. Então, mantendo sob agitação adicionou-se etilenoglicol;
- b) Com auxílio de uma seringa e com o uso de um filtro Millipore (Millex-HV *Hydrophilic* de PVDF - 0,45 μm) filtrou-se a solução.
- c) adicionou-se o hidróxido de amônio à solução, sob agitação, para aumentar o pH de aproximadamente 2,15 até o valor pH = 6, conforme recomendado por Majewski⁴³.

3.2.4. *Crescimento do filme de Al_2O_3 (anodização)*

O desenho esquemático para a realização do processo de anodização da camada de alumínio é mostrado na Figura 3.8a., e na Figura 3.8b é mostrado uma foto do arranjo experimental. No processo de anodização utilizou-se como catodo uma

lâmina de ouro e uma fonte Keithley 2420 para aplicar tensão constante ou corrente constante.

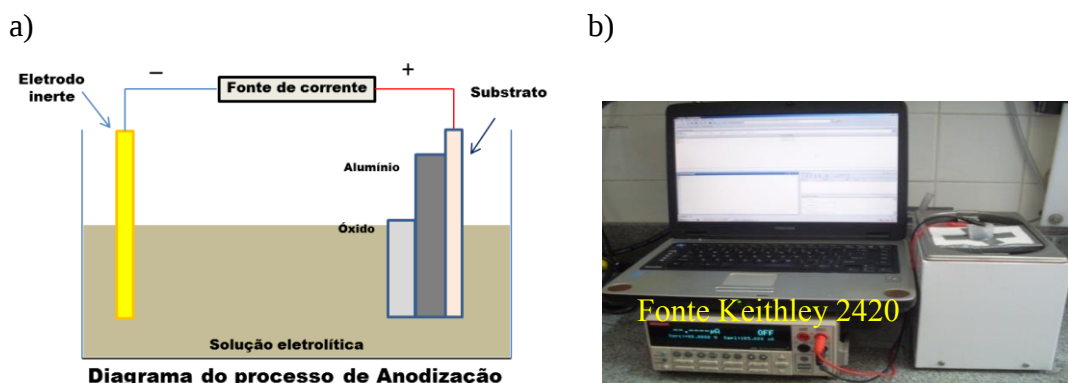


Figura 3.8: a) Diagrama esquemático da montagem usada para se realizar o processo de anodização – reapresentação da Figura 2.1. . b) fotografia do sistema experimental. Fonte: próprio autor.

As lâminas com os alumínio metalizados são parcialmente imersas no eletrólito. Assim, acima da solução permanecerá uma faixa de alumínio não oxidado, necessária para realização de contatos elétricos. A anodização do alumínio é realizada aplicando-se uma corrente de densidade $0,48 \text{ mA/cm}^2$. À medida que o filme de Al_2O_3 é depositado e sua espessura aumenta, cresce a dificuldade para a passagem de novos íons para o filme de alumínio, e a resistência elétrica no circuito aumenta. Assim, na Etapa I, para manter a corrente elétrica constante, a tensão aplicada cresce linearmente com o tempo. Ao se atingir a tensão final programada, a mesma é mantida durante aproximadamente 60 segundos (Etapa II), quando a corrente cai para aproximadamente um décimo da corrente inicial². A etapa II é importante para diminuir as irregularidades e poros que eventualmente tenham se formado no filme de Al_2O_3 .¹¹³

O processo de anodização permite um bom controle da espessura do filme, pois para cada 1 V aplicado no circuito é crescido 1,2 nm de Al_2O_3 .¹¹⁴ Uma vez que a

² O tempo de duração da Etapa II foi objeto de estudo neste trabalho e está descrito no capítulo de resultados. Chegou-se a conclusão que 60s é um tempo adequado.

fonte Keithley 2420 fornece uma tensão máxima de 60 V, pode-se crescer de filmes de Al_2O_3 com espessura máxima de até 72 nm. Neste trabalho usou-se filmes de 20,30,40 50 ,60 e 70 nm de espessura, designada por espessura nominal. Adotou-se a relação de anodização de 1,2 nm/V tendo como base Liang et al.¹¹³ que estudaram a dependência da relação de anodização *versus* a densidade de corrente usando uma solução de 10 g de ácido tartárico, 300 g de água e 400 mL de etileno glicol. Estes estudos são corroborados por Dang et al¹¹⁴. Na Figura 3.9 mostra-se a relação experimental entre o fator de anodização e a densidade de corrente, obtida por Dang et al, e indica-se a condição utilizada neste trabalho.

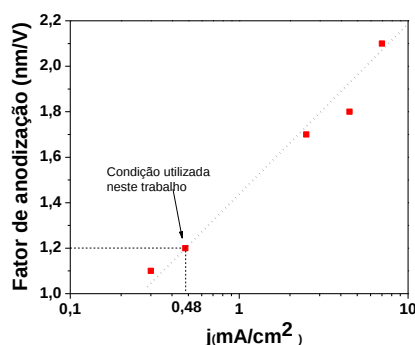


Figura 3.9: Gráfico do fator de anodização *versus* densidade de corrente. Figura adaptada da Ref. [120]

Várias condições inerentes ao processo de anodização influenciam na formação do filme fino de Al_2O_3 , tais como a concentração da solução, corrente usada, tempo de aplicação da tensão constante e qualidade da camada de alumínio³³. Na seção 4 (Resultados) discute-se como esses parâmetros afetam a qualidade do filme de Al_2O_3 .

3.3. Tratamento de superfície

Tratamento com HMDS

A superfície do Al_2O_3 foi tratada com Hexametildisilazano (HMDS), com peso molecular 161,39 g/mol, por diferentes métodos encontrados na literatura, tais como, imersão, *spin coating* e evaporação, conforme os procedimentos escritos a seguir.

- i) **Imersão.** O filme de Al_2O_3 de 30 nm de espessura (será adotada esta espessura para todos os tratamentos de superfície neste trabalho) foi imerso em HMDS numa placa petri, por um período que variou de 5 a 60 minutos;
- ii) **Spin coating.** O HMDS foi depositado sobre a superfície do Al_2O_3 por *spin coating*, com rotação de 1000 rpm por 60 segundos;
- iii) **Spin coating aquecido.** O HMDS foi depositado sobre a superfície do Al_2O_3 por *spin coating*, com rotação de 1000 rpm por 1 minuto, seguido de um tratamento térmico em vácuo a 100 °C com pressão de 10^{-3} Torr durante 30 minutos;
- iv) **Evaporação.** O filme de Al_2O_3 foi colocado em uma placa de petri, a qual é inserida em um recipiente lacrado com um bquer contendo HMDS a temperatura ambiente. Neste ambiente fechado, o Al_2O_3 fica em contato com atmosfera saturada de vapor de HMDS por 24 horas.

Tratamento com OPA

Uma solução de ácido n-octadecilfosfônico (OPA), com peso molecular de 334,47g/mol, 5mM em 2-propanol foi usada para o tratamento da superfície dos filmes de Al_2O_3 . O filme é colocado em uma placa petri, a qual é inserida em um recipiente lacrado com um bquer contendo OPA a temperatura ambiente. Neste ambiente fechado, o filme de Al_2O_3 fica em contato com atmosfera saturada de vapor de OPA por 24 horas, depois é retirado e imerso numa solução de acetona para remover o excesso.

Tratamento com OTS

O filme de Al_2O_3 foi mergulhado no n-octadeciltriclorosilano (OTS), peso molecular de 387,94 g/mol, numa placa petri, durante intervalo de 10 segundos e imerso numa solução de acetona para remover o excesso.

3.4. Deposição de camada polimérica

PS

Os filmes do isolante orgânico PS foi preparado em clorofórmio, na concentração de 1 mg/mL, e foi depositado por *spin coating*, com uma rotação de 4000 rpm por 60 segundos.

PMMA

Os filmes do isolante polimérico PMMA foi preparado na concentração de 1 mg/mL, em clorofórmio e depositado por *spin coating*, com uma rotação de 4000 rpm por 60 segundos.

PVDF

Os filmes do isolante orgânico PVDF foi preparado na concentração de 5 mg/mL em DMF (Dimetilformamida), e depositado por *spin coating*, com uma rotação de 4000 rpm por 60 segundos.

PVA

Os filmes do isolante orgânico PVA foi preparado na concentração de 1 mg/mL em água Milli-Q e depositado pela técnica de “Deposição por Spray Pirólise Pressurizado a Ar” por 5 segundos utilizando uma pressão de 2,5 bar e fluxo de ar de 14 psi.

3.5. Fabricação de capacitor MIS e OFETs

Foram produzidos dispositivos contendo a estrutura do tipo metal-isolante-semicondutor-metal, os denominados capacitores MIS. Como ilustrado na Figura 3.10 essa estrutura é composta da camada isolante, da camada semicondutora e os eletrodos metálicos.

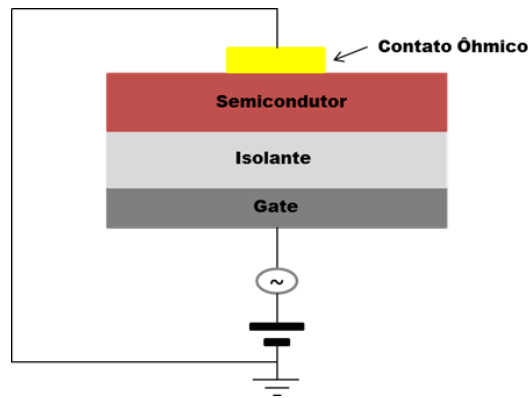


Figura 3.10: Estrutura do capacitor MIS.

3.5.1. Deposição do semicondutor, P3HT

Deposição do semicondutor por spin-coating

O eletrodo metálico inferior é de alumínio depositado sobre a lâmina de vidro por meio do processo de evaporação em vácuo. Como já apresentado, o filme de Al_2O_3 foi obtido através de anodização da camada de alumínio. Na sequência foi depositado o filme de P3HT através da técnica de *spin-coating*. Para terminar a fabricação do dispositivo foi depositado o eletrodo metálico superior evaporando-se ouro em alto vácuo.

A técnica de *spin-coating* apresenta simplicidade, praticidade e também baixo custo, e tem sido extensamente empregada na preparação de filmes poliméricos, com espessura variando de dezenas de nanômetros até uma dezena de microns. A deposição por *spin-coating* é realizada em um equipamento que possui um suporte giratório, onde se prende por sucção um substrato sólido sobre o qual será feita a deposição do filme. Com o substrato preso no suporte giratório, deposita-se um pouco de solução (Figura 3.11a), e girando-o com uma velocidade angular controlável (Figura 3.11b), a solução é espalhada por centrifugação, eliminando o excesso de material e obtendo o filme após a evaporação do solvente, como ilustra a Figura 3.11c.

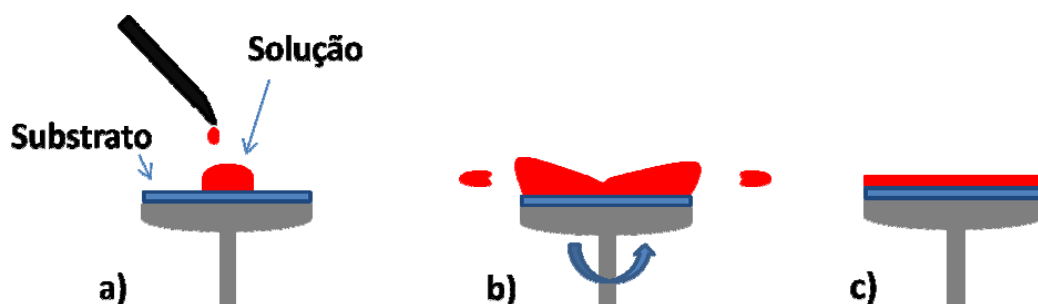


Figura 3.11: Diagrama ilustrando as etapas do processo de fabricação de filme por *spin-coating*: a) A solução é depositada sobre o substrato; b) a centrifugação espalha a solução uniformemente por todo o substrato e c) o filme se forma após a evaporação do solvente. Fonte: Ref. [115]

Os equipamentos para a deposição por *spin-coating* permitem controle da rotação, aceleração e do tempo. Acertando esses parâmetros, simultaneamente com a concentração da solução, é possível obter um bom controle da espessura. Neste trabalho a solução de P3HT foi obtida pela dissolução de 15 mg do polímero em 1 mL de clorofórmio, em agitação no ultrassom por 30 minutos. Esta solução foi depositada por *spin-coating* com rotação de 1000 rpm por 60 segundos.

Deposição do semiconductor por Langmuir-Schaefer, LS

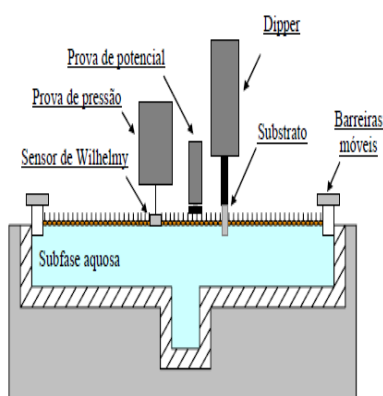
Para a deposição do filme P3HT sobre o filme de Al_2O_3 recoberto por polímeros isolantes, utilizou-se a técnica de LS. Este procedimento foi adotado evitar que o solvente usado para o P3HT dissolvesse o filme do polímero isolante. A seguir, apresenta-se uma breve descrição do processo de preparação do filme de Langmuir e da formação do filme LS.

O equipamento usado para a preparação de filmes Langmuir e LS é denominado de cuba de Langmuir e o seu desenho esquemático é mostrado na Figura 3.12a e a fotografia da cuba utilizada é mostrada na Figura 3.12b. Ela consiste de um recipiente de Teflon, com barreiras móveis para confinar as moléculas do filme de Langmuir e sensores para detectar a presença do filme através da medida da tensão

superficial da água. Quando as moléculas são comprimidas pelas barreiras, atingindo o empacotamento próximo do máximo, pode-se realizar transferência do filme de Langmuir para um substrato sólido para formar o filme de Langmuir-Blodgett ou Langmuir-Schaefer.¹¹⁶

A preparação dos filmes de Langmuir de P3HT é conhecida na literatura¹¹⁷ e consiste basicamente em espalhar a solução polimérica sobre a subfase aquosa e seguir o procedimento de compressão das moléculas sobre a subfase. No caso, o P3HT foi dissolvido em clorofórmio na concentração 0,2 mg/mL e como subfase foi usada água Milli-Q e o processo foi realizado em temperatura ambiente.

a)



b)



Figura 3.12: a) Desenho esquemático da cuba de Langmuir. Fonte: Ref. [120] e b) Cuba de Langmuir, KSV, modelo 5000. Fonte: Próprio autor.

O processo de transferência do filme de Langmuir para formar o filme LS é mostrado na Figura 3.13. Ele é realizado abaixando-se o substrato, na posição horizontal, até que ele toque a superfície da subfase, levantando-o em seguida. Filmes com várias camadas podem ser obtidos repetindo-se o processo de abaixamento e levantamento do substrato.

Na preparação dos filmes de Langmuir e de Langmuir-Schaefer utilizou-se a Cuba de Langmuir, KSV, modelo 5000 equipada com: com *dipper*, sensor de

Wilhelmy, sensor de potencial de superfície e volume de subfase de 1300 mL, que é mostrada na Figura 3.12b.

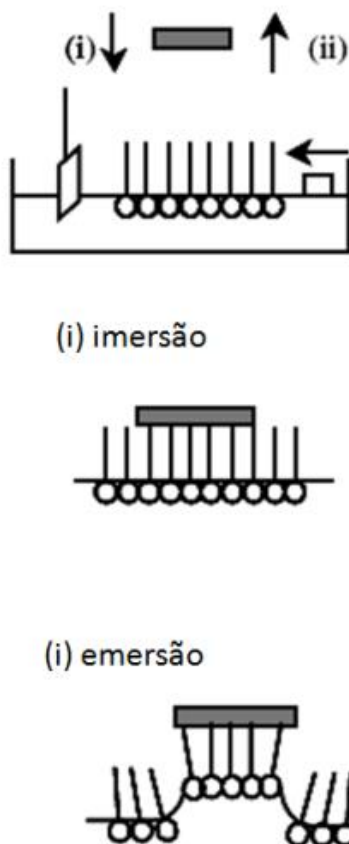


Figura 3.13: Representação esquemática do processo de transferência do filme de Langmuir para um substrato usando a técnica de Langmuir-Schaefer. Fonte: Ref.[120]

Deposição por Spray Pirólise Pressurizado a Ar

O método de Spray Pirólise Pressurizado foi utilizado para depositar PVA sobre o óxido. Este método pode ser considerado um caso particular de CVD, pois, consiste em fazer incidir um “spray” (grande número de gotas, extremamente pequenas, impulsionadas por um gás de arraste) contendo uma solução de interesse contra um substrato previamente aquecido. Ao entrar em contato com esse substrato, as substâncias precursoras sofrem decomposição pirolítica, ocorrendo as reações químicas que dão origem ao composto desejado¹¹⁸. A composição dos filmes formados pode ser controlada pela concentração dos constituintes da solução precursora¹¹⁹. A energia

térmica necessária para que ocorra a reação química, provém do contato das gotículas com o substrato previamente aquecido¹²⁰. De maneira geral, um sistema de deposição de filmes por spray pirólise deve ser constituído das seguintes partes: sistema de aquecimento de substrato, controle de temperatura de substrato e sistema de exaustão.

Na literatura podem ser encontradas variações de construção dos sistemas de deposição com diferentes tipos de bico atomizador, formas de aquecimento do substrato e sistemas de formação de spray. Diferentes tipos de atomizadores podem ser adaptados à técnica de spray pirólise, sendo os mais utilizados: eletrostático, o ultrassônico e o de ar comprimido, conforme a Figura 3.14. A técnica de atomização determinará as propriedades dos filmes pelo controle tamanho da gotícula do spray, a distribuição das gotículas, a taxa de atomização da solução precursora e o ângulo de inclinação do spray.

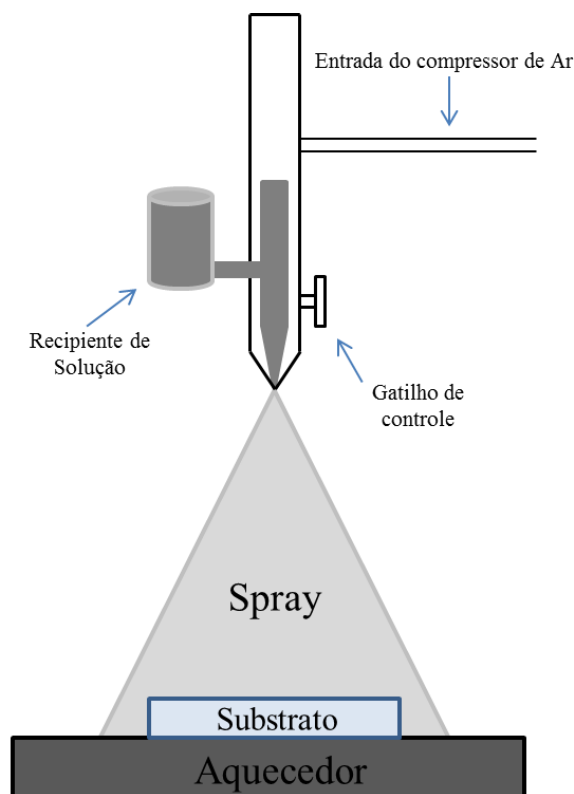


Figura 3.14: Representação esquemática do processo de deposição por spray pirólise pressurizado a Ar adaptado da Ref. [121]

3.5.2. Deposição do eletrodo de ouro

Para finalizar a preparação do dispositivo, foram evaporados os eletrodos circulares de ouro (Au) de 70 nm de espessura e área de $3,14 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, sobre o filme de P3HT por evaporação térmica em vácuo (a evaporadora Edwards, modelo Auto 306). A evaporação do ouro foi realizada em alto vácuo, da ordem de 10^{-7} Torr. Ressalta que nos dispositivos MIM o ouro é depositado diretamente sobre o Al_2O_3 , enquanto MIS e OFETs, o eletrodo de ouro foi depositado sobre o P3HT. Foi utilizado ouro para deposição de eletrodos nos capacitores MIS e OFETs porque o mesmo forma um bom contato ôhmico.

Para a preparação dos capacitores MIS e OFETs usou-se uma máscara de sombra para a deposição de eletrodos de ouro de fonte e dreno. Na Figura 3.15a, mostra-se o esboço da máscara usada para transistores e na Figura 3.15b mostra-se uma foto de um transistor. Ressalta-se que neste caso os eletrodos são retangulares com área de $6,26 \times 10^{-7} \text{ m}^2$, sendo a largura do canal $W = 3 \text{ mm}$ e o comprimento $L = 100 \text{ }\mu\text{m}$

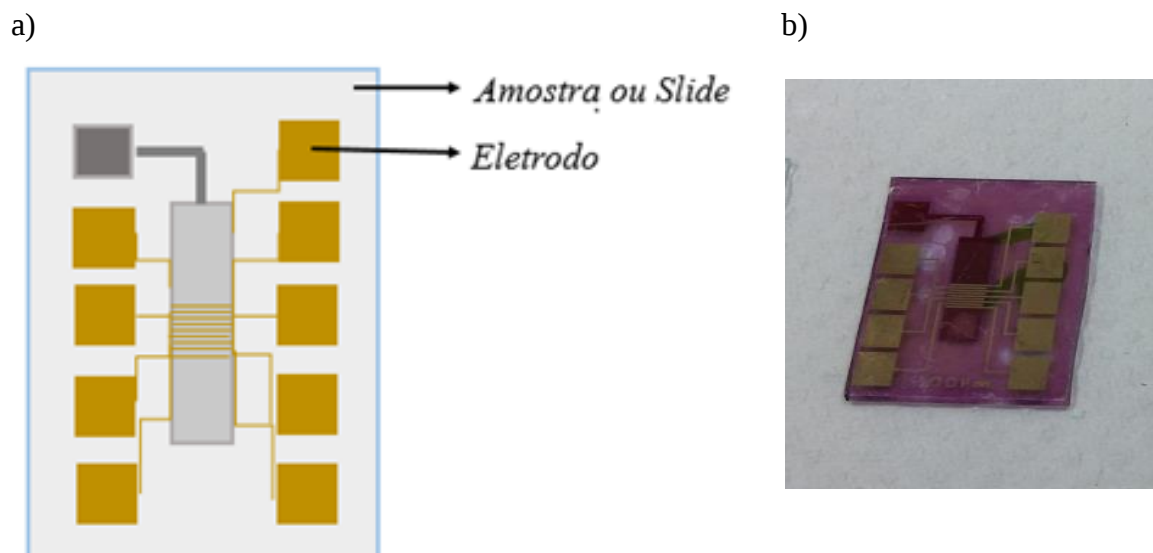


Figura 3.15: a) Diagrama de máscaras de transistores máscara usada para transistores ; b) foto de um transistor ilustrando deposição de eletrodos de ouro. Fonte: próprio autor.

3.6. Medidas elétricas e morfológicas

Medidas AC

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância elétrica com a finalidade de realizar as caracterizações DC. As conexões das amostras ao sistema foram feitas usando um fio de ouro fino que foi colado com tinta de prata. Utilizou-se a frequência do sinal AC de excitação variando desde 10^{-3} Hz até 1 MHz e amplitude de 100 mV, conforme especificado em cada medida. As amostras foram acondicionadas em um criostato, que permite o aquecimento à vácuo. As medidas foram realizadas em pressão de aproximadamente 10^{-3} Torr, à temperatura ambiente, após o filme de Al_2O_3 ter sido mantido em tratamento térmico à temperatura de 120°C , em vácuo, durante uma hora. O tratamento prévio é necessário para se extrair o solvente da tinta prata, pois o mesmo pode interferir nas medidas elétricas.

Foi utilizado o medidor de impedância Solartron 1260A mostrado na fotografia da Figura 3.16, que permite realizar medidas automatizadas no intervalo de frequência entre 10^{-3} Hz e 1 MHz.



Figura 3.16: Fotografia do analisador de impedância 1260 (Solartron) com o criostato e o monitor do micro computador de controle. Fonte: próprio autor

Medidas DC

Para a realização das medidas DC foi utilizado um eletrômetro Keithley modelo 617 para a aplicação de tensão e para medida de corrente. Um foto da montagem experimental usada no trabalho é mostrada na Figura 3.17.



Figura 3.17: Foto da montagem experimental para realizar as medidas de corrente elétrica. Fonte: próprio autor .

Em todas as medidas variou-se a tensão desde 0 até o valor final em degraus de 0,5V com tempo de espera de 1 s antes de realizar cada medida de corrente.

AFM e MEV

Neste trabalho as análises morfológicas foram realizadas utilizando-se o aparelho Nanosurf easyScan 2 Controller e o Microscópio Eletrônico de Varredura Carls Zeiss modelo EVO LS15 como mostra a fotografia da Figura 3.18 abaixo:

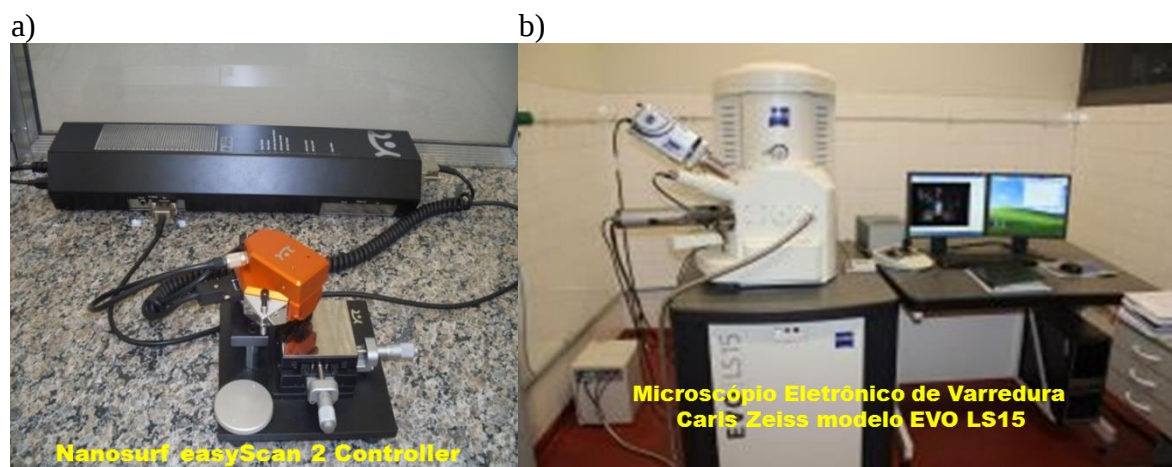


Figura 3.18: a) Foto do equipamento de AFM, marca *Nanosurf* modelo *easyScan 2 Controller* e b) foto do Microscópio Eletrônico de Varredura marca Zeiss modelo EVO LS15. Fonte: próprio autor

Microscopia óptica

Neste trabalho as análises ópticas, foram realizadas utilizando-se o sistema de microscopia óptica Carl Zeiss, com câmera digital AxioCam MRc5 e aumento nominal de até 1500x, como mostra a fotografia da Figura 3.19:



Figura 3.19: a)foto do Sistema de Microscopia Óptica da Carl Zeiss, com câmera digital AxioCam MRc5 e aumento nominal de até 1500x. Fonte: próprio autor .

3.7. Medida de ângulo de contato

Para as medidas de ângulo de contato, uma gota de água foi depositada na superfície, plana e nivelada, do substrato a ser analisado. Usando uma foto da gota e um programa de cálculo gráfico, realizaram-se as medidas de ângulo de contato. Na Figura 3.20, mostram-se imagens de uma gota de água depositada sobre vidro, alumínio e óxido de alumínio, com a finalidade de ilustrar como é medido o ângulo de contato.

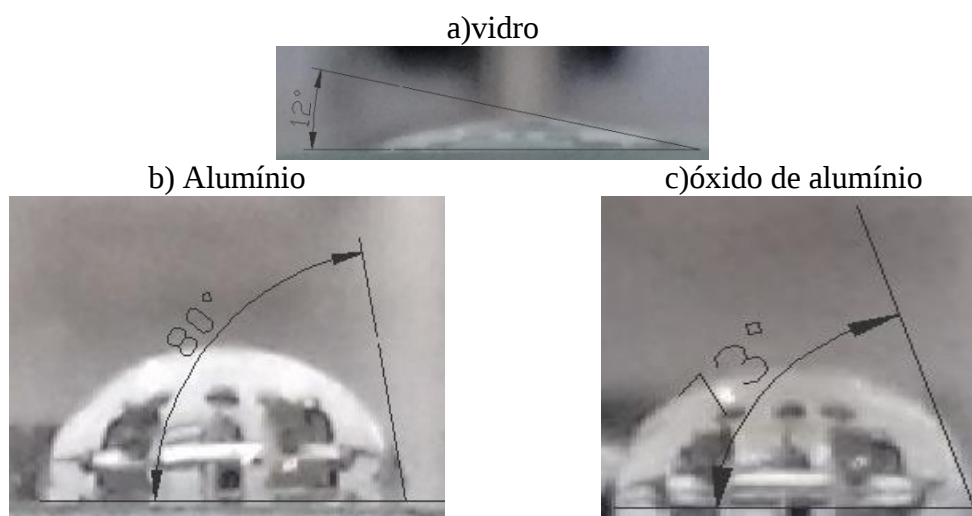


Figura 3.20: Foto de gotas depositadas sobre a)vidro. b)alumínio e c) óxido de alumínio anodizado, com as indicações do respectivos ângulos de contato. Fonte: próprio autor.

4. RESULTADOS

No item 4.1 são apresentados resultados relativos ao estudo do processo de anodização. O principal objetivo desta etapa foi a determinação dos parâmetros a serem usados para obtenção de filmes de Al_2O_3 com melhor qualidade. No item 4.2 apresenta-se a caracterização elétrica e morfológica dos filmes de Al_2O_3 sem tratamento de superfície. No item 4.3 apresenta-se a caracterização elétrica dos filmes com superfície tratada com SAMS (HMDS, OTS e OPA). No item 4.4 é mostrada a caracterização elétrica de filmes recobertos com uma camada de um isolante polimérico (PS, PMMA, PVDF e PVA). No item 4.5 é apresentada a análise dos filmes de Al_2O_3 , com tratamento de superfície e com recobrimento polimérico na aplicação em capacitores MIS. Finalmente, no item 4.6 apresenta-se resultados de um transistor usando o filme de isolante de Al_2O_3 .

4.1. Crescimento de filmes de Al_2O_3 por anodização.

As curvas experimentais de tensão e corrente em função do tempo, obtidas durante a anodização de um filme de Al_2O_3 de 20 nm, são apresentadas na Figura 4.1. Como esperado, durante a aplicação da corrente elétrica constante ($J = 0,48 \text{ mA/cm}^2$, Etapa I) a tensão aumenta de forma linear com o tempo de anodização até alcançar o valor final programado ($V_f = 16,6 \text{ V}$) e, então este valor de tensão é mantida constante³. Na etapa de tensão constante (Etapa II), a corrente decai para aproximadamente 10% do valor inicial, conforme apresenta a Figura 4.1b.

³ O valor de tensão final, referido neste caso ($V_f = 16,6 \text{ V}$), é o correspondente a um filme de Al_2O_3 de espessura de 20 nm.

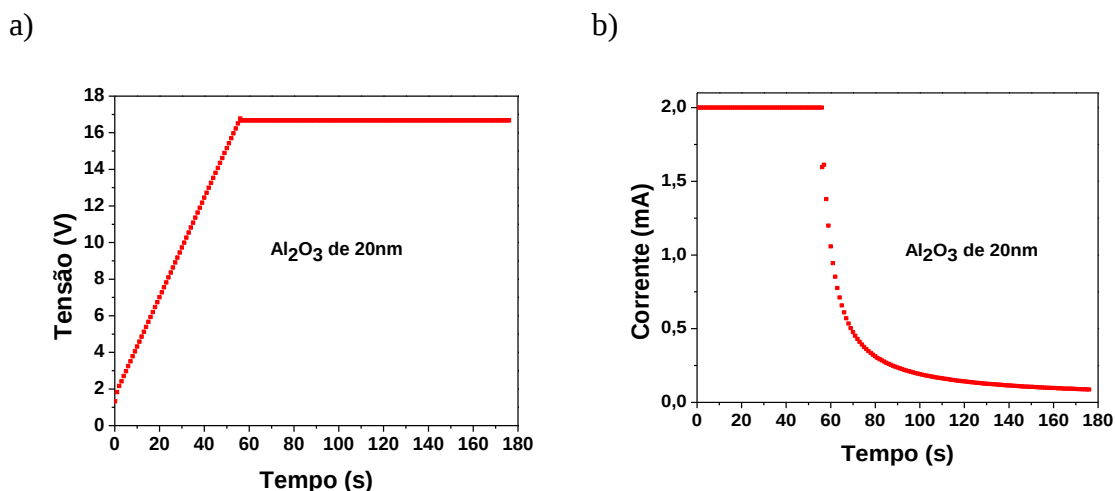


Figura 4.1: a) Curva da tensão em função do tempo e b) Curva da corrente em função do tempo, obtidas durante o crescimento de um filme de Al_2O_3 de 20nm, com corrente de anodização de 2,0 mA.

O valor inicial da tensão na Figura 4.1a, é 1,8 V, e não zero, como esperado. Isto ocorre devido à existência prévia de uma película de Al_2O_3 , chamado de óxido natural, que neste caso estima-se que seja de 2,2 nm. Na Figura 4.1b, observa-se que a corrente da etapa II decai até atingir valores de 86 μA , que corresponde a uma densidade de corrente de aproximadamente de 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Enfatiza-se que ao final da etapa II está aplicada uma tensão de 16,6 V num filme de espessura de 20 nm, correspondendo a um campo aproximadamente de 8,3 MV/cm, quando uma corrente de 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ flui através da amostra. Estes dados serão tomados como referência em análises posteriores.

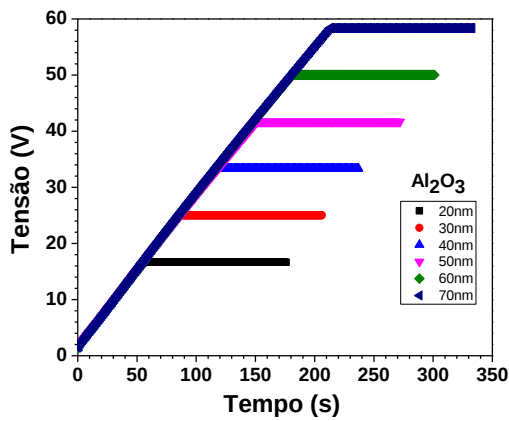
A tensão V_f determina a espessura desejada. Para a preparação dos filmes de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 nm usou-se as tensões mostradas na Tabela 4.1, calculadas da Equação 3.1 e usando um valor de $c = 1,2 \text{ nm/V}$.

Tabela 4.1: Valores de V_f utilizados nos experimentos e as espessuras nominais dos filmes de Al_2O_3 .

Espessura nominal (nm)	Tensão V_f (V)
20	16,66
30	25,00
40	33,33
50	41,66
60	50,00
70	58,33

Na Figura 4.2a, apresenta-se as curvas de tensão para o crescimento dos filmes com espessuras de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 nm. Todas as curvas partem do mesmo ponto e tem o mesmo coeficiente angular. Este fato confirma que se trata de um processo bastante controlado. Na Figura 4.2b são mostrados os decaimentos da corrente durante a Etapa II, tendo como origem o instante no qual se inicia a anodização ($t = 0$). Observa-se que o formato do decaimento da corrente varia com a espessura. Isto parece indicar que a morfologia dos filmes de Al_2O_3 finos é diferente dos espessos. Pois, por exemplo, pode-se admitir que os óxidos mais espessos, os quais apresentam uma corrente final maior, sejam menos compactos.

a)



b)

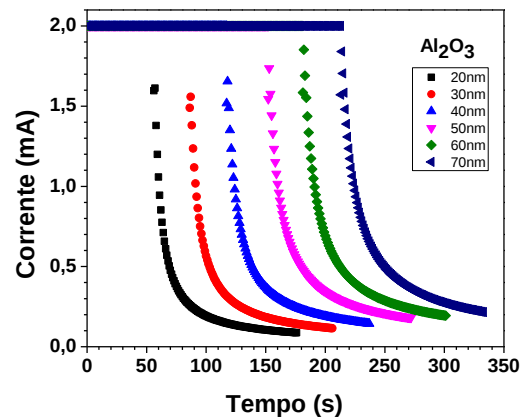


Figura 4.2: a) Curva da tensão em função do tempo, obtidas durante o crescimento de filmes de Al_2O_3 de 20, 30, 40, 50, 60 e 70nm usando corrente de anodização de $0,48\text{mA}/\text{cm}^2$; b) Curva de decaimento da corrente em função do tempo, correspondente às curvas de tensão da figura a.

Na Tabela 4.2 apresentam-se: i) espessura nominal; ii) tensão final (V_{final}); iii) carga na etapa I (Q_{Parcial}), iv) carga total (Q_{Total}). v) inclinação da reta de tensão *versus* tempo ($\frac{dv}{dt}$) e; vi) a espessura calculada pela Equação 2.4 (Lei de Faraday) usando a carga na Etapa I. As cargas foram calculadas pela integral da curva de corrente *versus* tempo e a Q_{Total} corresponde a carga na etapa Etapa I somada à carga na Etapa II. Para o cálculo da espessura pela Lei de Faraday é necessário conhecer a densidade (ρ) do

Al_2O_3 . Este parâmetro foi obtido pela Equação 2.5, onde $\frac{dv}{dt}$ é o valor experimental, mostrado na Tabela 4.2, e o campo elétrico E_s , é obtido pela Equação 2.6, que o relaciona com a densidade de corrente. O valor calculado para a densidade de massa foi $\rho = 3,3 \text{ g/cm}^3$, o que concorda com os valores encontrados na literatura¹²².

Tabela 4.2 Espessura nominal, valores da tensão final, carga elétrica na Etapa I (Q_p), carga total (Q_{Total}), derivada da reta tensão x tempo ($\frac{dv}{dt}$), carga elétrica total do processo de anodização e espessura do filme calculada pela Lei de Faraday.

Espessura nominal (nm)	V_f (V)	Q_{parcial} (C) $i = \text{cte}$	Q_{Total} (C)	$\frac{dv}{dt}$	Espessura, Lei de Faraday (nm)
20	16,66	0,11	0,14	0,19	19,20
30	25,00	0,17	0,21	0,19	29,10
40	33,33	0,23	0,27	0,19	39,09
50	41,66	0,30	0,35	0,19	50,90
60	50,00	0,36	0,41	0,19	61,18
70	58,33	0,42	0,48	0,19	71,37

Os valores de espessuras calculados pela Lei de Faraday são bastante próximos das espessuras nominais. A variação média é de $(2,5 \pm 0,8)\%$ indicando uma boa coerência entre a espessura estipulada e a calculada. Outro aspecto relevante mostrado na Tabela 4.2 é que no cálculo da espessura pela lei de Faraday é levada em consideração apenas a carga parcial. No entanto, a carga total (Q_T) ao final do processo é $(20 \pm 5)\%$ maior que a carga parcial. Isto indica que depois que o filme atingiu a espessura desejada há um adensamento do material, uma vez que mais cargas agregadas significa a formação de mais Al_2O_3 ¹²³.

Análise da curva de corrente na Etapa II

Na Figura 4.3, apresentam-se conjuntamente 28 curvas de decaimento da corrente durante o crescimento de filmes Al_2O_3 de 30 nm, variando a duração da Etapa II de 60 a 1000 s. Esta figura visa ilustrar o comportamento geral do decaimento da corrente. A duração da Etapa II é também referida como tempo de cura. A maioria das curvas apresenta um perfil similar, com queda continua até que a corrente seja da ordem

de um décimo do valor inicial. Entretanto, uma parte delas apresenta um decaimento menor, estabilizando em valores de correntes mais altas (em torno de 50% da corrente inicial), fugindo ao padrão majoritário, provavelmente devido a correntes de fuga.

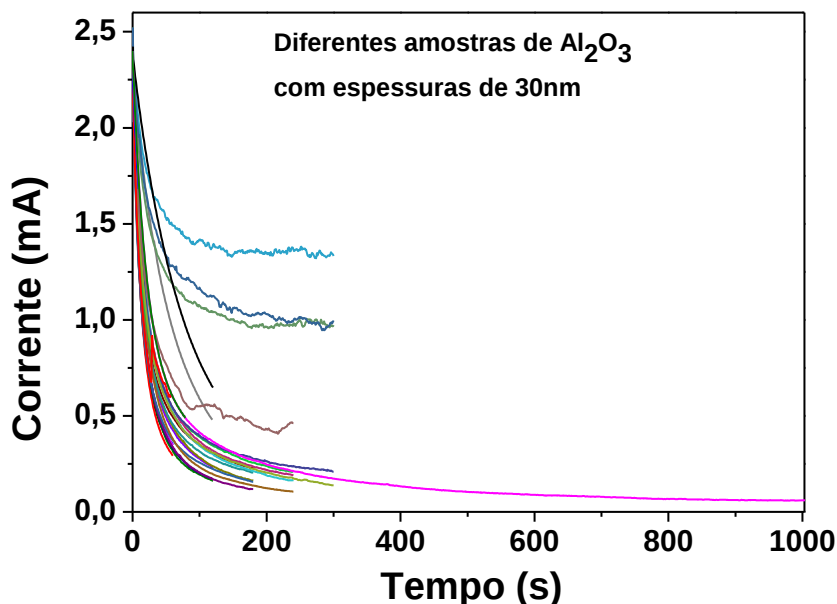


Figura 4.3: Correntes de anodização na etapa II para 28 amostras distintas, com diferentes tempo de cura (60, 120, 180, 240, 300 e 1000 s). Obs.:1. O tempo de cura coincide com o tempo final de cada curva; 2. Usam-se as cores neste gráfico apenas para possibilitar a observação de cada curva.

Durante o trabalho experimental sempre se suspeitou de que haveria corrosão na etapa II competindo com a “densificação” referida no item 2.1 (aspectos teóricos). Assim, sempre se evitou usar tempo de cura maior que 120 s, pois se acreditava que acabaria danificando o filme. A análise desenvolvida neste item visa dar suporte a esta observação e identificar qual o melhor tempo de cura para preparar óxidos de boa qualidade.

Como referido no item anterior na etapa II são acrescentados $(20 \pm 5)\%$ de Al_2O_3 ao filme, para todas as espessuras. Esta afirmação pode ser evidenciada através do cálculo da relação da carga depositada na etapa II pela carga total mostrados na

Tabela 4.2, $\Delta Q = \frac{Q_{final} - Q_{inicial}}{Q_{inicial}}$. Como este processo é regido pela Lei de Faraday, a corrente em função do campo elétrico é dada pela Equação 4.1, transcrita abaixo.

$$J = J_0 e^{\frac{-(W - qaE_s)}{KT}} \quad (4.1)$$

onde E_s é o campo na superfície do filme de Al_2O_3 . Admitindo que no início da Etapa II, existam “microcanais” por onde os átomos de oxigênio atravessavam o filme de Al_2O_3 para encontrar os átomos de alumínio, o campo efetivo poderia ser escrito como $E^* = \frac{V_F}{d^*}$. Este campo deve variar com o passar do tempo, quando os “microcanais” são fechados e as irregularidades diminuem. Assim, o campo tenderá para o valor final $E_s = \frac{V_F}{d_f}$ quando a superfície estiver uniforme. Assim, durante a etapa II, a massa de Al_2O_3 aumenta, mas o volume permanece o mesmo, ou seja, aumenta-se a densidade. Segundo a Lei de Faraday, a densidade do material depende da carga que circula no circuito de anodização, a qual aumenta com o tempo. Portanto, é razoável admitir que a densidade de corrente total possa ser dada por:

$$J = J_0 e^{C_1 \frac{1}{t}} \quad (4.2)$$

onde C_1 é uma constante.

A corrente na etapa II não se deve unicamente à corrente iônica, devido ao transporte de mais moléculas de Al_2O_3 que se agrega ao filme. Também deve ser considerada a corrente de condução eletrônica (ôhmica), dada por $J = \frac{E_s}{\rho}$. Neste caso a resistividade ρ aumenta com o adensamento do Al_2O_3 , e, portanto, também é razoável supor que a corrente ôhmica seja proporcional ao inverso do tempo ($1/t$). Logo, a corrente na Etapa II deve ter duas contribuições, uma iônica e outra eletrônica, e, de uma forma geral pode ser escrita como:

$$J = J_0 e^{C_1 \frac{1}{t}} + C_2 \frac{1}{t} \quad (4.3)$$

Na Figura 4.4 mostra-se uma curva de corrente na Etapa II em função do inverso do tempo de cura ($1/t$) em escala linear, e na inserção mostra-se o mesmo gráfico em escala logarítmica. A curva mostrada corresponde a uma curva típica de crescimento de um filme de Al_2O_3 de 30 nm com tempo de cura de 300 s. Observa-se nestas curvas a existência de dois regimes, corroborando a discussão anterior e a sugestão de que se pode aplicar a Equação 4.2. Na Figura 4.4 indica-se com uma seta o ponto correspondente ao tempo de 20 s, quando inicia o decaimento exponencial. Portanto, neste ponto, a primeira parte da curva, referente ao adensamento do material, perde sua importância e passa a predominar a corrente de decaimento devido à condução eletrônica.

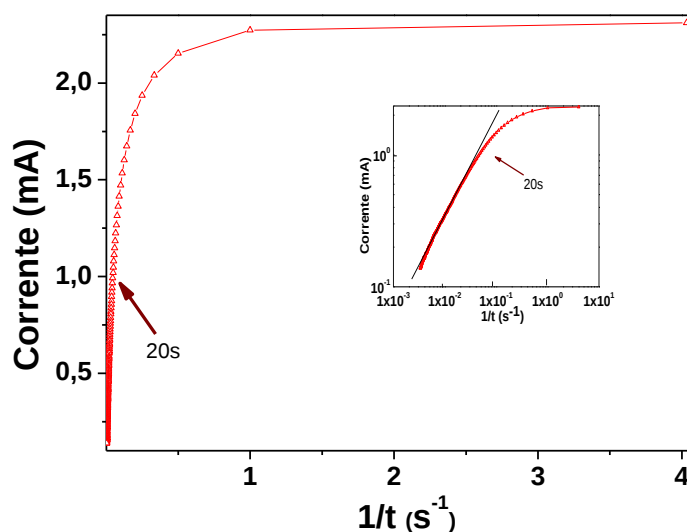


Figura 4.4: Corrente em função do recíproco do tempo, para filmes de Al_2O_3 de 30 nm e tempo de cura de 300s. A inserção mostra a curva em escala logarítmica. O início do comportamento exponencial, em $t = 20$ s, está indicado com uma seta.

Na Figura 4.5 mostram-se várias curvas em função do recíproco do tempo, em escala logarítmica (as mesmas mostradas na Figura 4.3). Em todas as amostras que não apresentam fugas observam-se retas na fase final do tempo de cura. A

maioria das amostras exibe um comportamento linear a partir 20 s. Portanto, tem se o predomínio do segundo termo da Equação 4.3 a partir de 20 s.

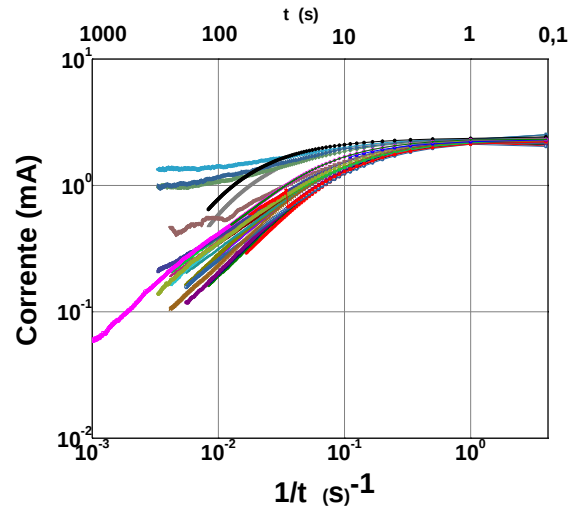


Figura 4.5: Correntes de anodização na etapa II em função do recíproco do tempo, em escala logarítmica, para 28 amostras distintas, com diferentes tempo de cura (60, 120, 180, 240, 300 e 1000 s). Obs.:1) O tempo de cura coincide com o tempo final de cada curva; 2) Usam se as cores neste gráfico apenas para possibilitar a observação de cada curva; 3) trata-se das mesmos dados da Figura 4.3.

Na Figura 4.6 mostra se uma curva de corrente obtida usando a Equação 4.3 juntamente com uma curva experimental. Os parâmetros usados nesta simulação estão apresentados na inserção da figura. Não se trata de um ajuste, apenas uma simulação da curva com o objetivo de ilustrar que a equação empírica apresentada descreve qualitativamente o comportamento geral.

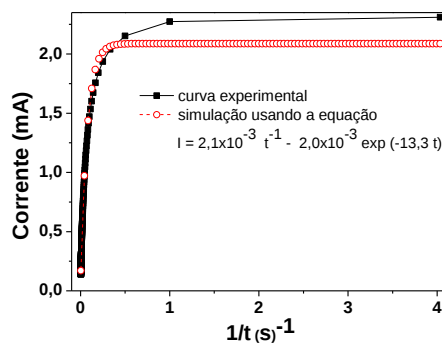


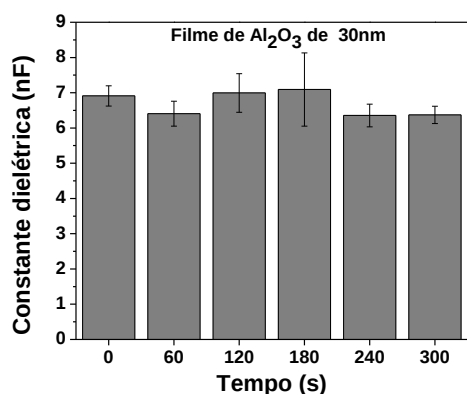
Figura 4.6: Simulação da curva de corrente em função do tempo de cura, para filme de Al_2O_3 de 30 nm e tempo de cura de 300s, usando a Equação $I = 2,1 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{t}\right) - 2,0 \times 10^{-3} e^{-13,3 t}$.

A discussão apresentada acima permite afirmar que na etapa II não predomina nenhum processo de corrosão. É observada apenas a corrente devido ao adensamento do material somada à corrente de condução. Este processo é observado mesmo para períodos longos de aplicação de tensão constante, por exemplo, 1000 s (mostrado na Figura 4.3). Claro que, como mostra a Figura 4.3, há uma variabilidade e, algumas amostras, devido a uma corrente de fuga exagerada, fogem da média.

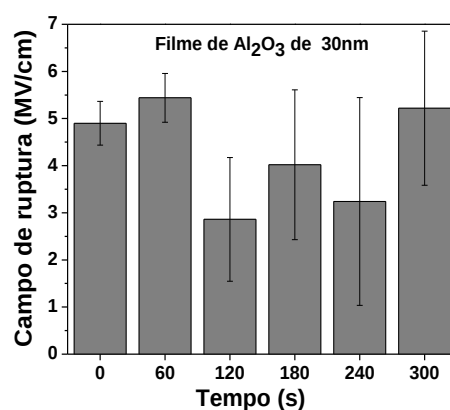
Na Figura 4.7 apresenta-se a constante dielétrica (ϵ), $\tan \delta$ e resistividade (ρ) a 1 kHz, e campo de ruptura (E_{BK}) para filmes de Al_2O_3 de 30 nm com tempos de cura de 0, 60, 120, 180, 240 e 300 s. Cada valor plotado nos gráficos corresponde à media obtida em 6 lâminas diferentes.

A constante dielétrica (Figura 4.7a) calculada a partir das medidas de capacitância, não apresenta variação significativa em função do tempo de cura. Como mostrado anteriormente, durante a cura acresce aproximadamente 20% de massa é acrescida ao filme sem aumento da espessura nominal, e por isso seria esperado um aumento na capacitância. Entretanto, esta regularização da superfície produz um aumento da espessura média e uma diminuição da área superficial, de forma que não há uma variação significativa da relação entre a área e a espessura do filme (A/d). Outro aspecto importante a ser observado é que, como mostrado nas discussões anteriores, o processo de agregação de material, relacionado à corrente iônica da Equação 4.3, predomina somente nos primeiros 20 s e por esta razão não seria esperado alterações na capacitância (ou na constante dielétrica do filme) para tempos de cura maiores.

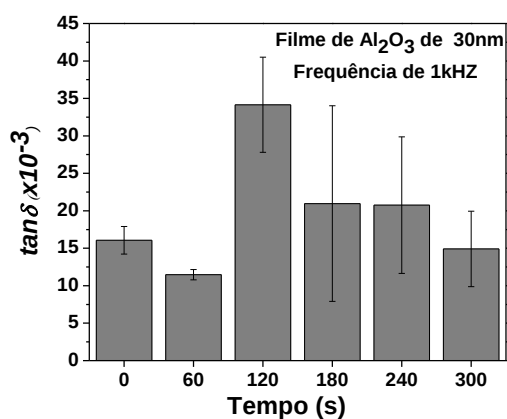
a)



b)



c)



d)

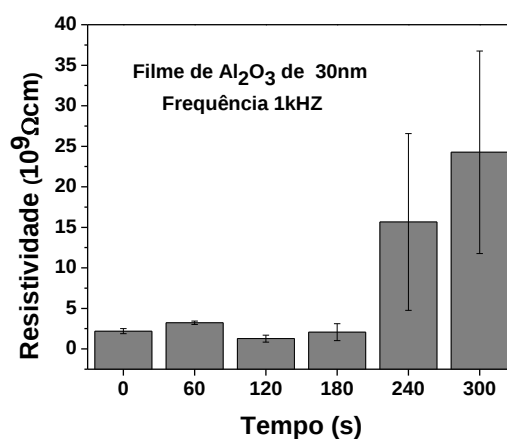


Figura 4.7: a) Capacitância; b) Campo de ruptura dielétrica (E_{BK}); c) $\tan \delta$ a 1 kHz; d) resistividade a 1 kHz. Valores médios para 6 amostras com espessura de 30 nm de lâminas diferentes.

Conforme pode ser observado na Figura 4.7b, amostras com tempo de cura de zero e de 60 s apresentam campo de ruptura dielétrica de $(4,9 \pm 0,5)$ MV/cm e $(5,4 \pm 0,5)$ MV/cm, respectivamente. Estes valores são ligeiramente maiores que os demais e apresentam menor variabilidade. Seria esperado que maiores tempos de cura deixassem as amostras mais uniformes e reduzissem o campo necessário para ruptura dielétrica. Provavelmente isto ocorre para algumas amostras, mas para outras não, fato que pode ser inferido pelo aumento na dispersão dos valores.

A $\tan \delta$ (Figura 4.7c), que é um dos principais indicativos da qualidade de um isolante, apresenta o menor valor $(11,5 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ para tempo de cura de 60 s. O

maior valor de $\tan \delta$ ($34,2 \pm 6,4$) $\times 10^{-3}$ é observado para tempo de cura de 120 s. Para tempos maiores a $\tan \delta$ é menor e mais dispersa.

A resistividade calculada a 1 kHz (Figura 4.7d) aumenta com o aumento do tempo de cura, como esperado. No entanto para tempos de cura de 240 e 300 s há uma grande dispersão nos resultados. Embora a resistividade (ρ), a constante dielétrica (ϵ) e $\tan \delta$ estão relacionadas entre si ($\tan \delta = \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon \rho}$) optou-se por apresentar na Figura 4.7 as três grandezas devido a importância de cada uma delas na caracterização de um isolante.

Os resultados apresentados neste item tiveram como objetivo investigar o melhor tempo de cura para preparar os filmes e, então, fazer a caracterização elétrica e morfológica descrita na próxima seção. Adota-se como padrão o tempo de cura de 60 s para os estudos apresentados na sequência desta dissertação, por praticidade e rapidez de preparo. Isto porque os parâmetros analisados neste item (constante dielétrica, campo de ruptura, $\tan \delta$ e resistividade) não indicam uma melhora significativa nas propriedades que são desejadas para um filme isolante quando aumenta o tempo de cura.

4.2. Caracterização elétrica e morfológica de filmes de Al_2O_3

Neste item apresenta-se: i) a caracterização morfológica da superfície dos filmes dos óxidos; ii) a caracterização elétrica AC e DC em função da espessura dos filmes; iii) medidas de ruptura dielétrica; iv) efeito do metal usado como eletrodo (alumínio e ouro) e v) estudo do campo de ruptura.

4.2.1. Caracterização morfológica da superfície por imagens de AFM, MEV.

Na Figura 4.8 são mostradas imagens de AFM de filmes de Al_2O_3 . A rugosidade RMS obtida da superfície dos filmes de Al_2O_3 , numa área de $10 \times 10 \mu\text{m}$,

foram de 17,4, 20,5, 22,1 e 21,6 nm para os óxidos de 30, 40, 50 e 60 nm, respectivamente. A rugosidade RMS do vidro é 6,5 nm e a do alumínio é de 8 nm. O alumínio metalizado apresenta rugosidade similar à do vidro, mas as superfícies dos filmes de óxidos são mais rugosas (3 a 4 vezes maiores). Além disso, a rugosidade aumenta ligeiramente com a espessura do filme.

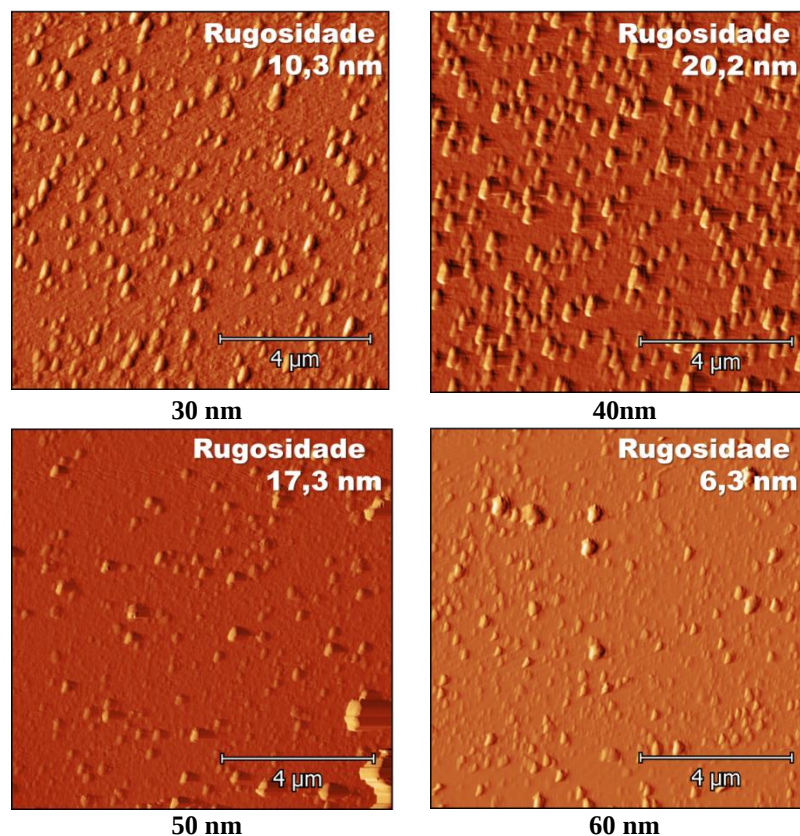


Figura 4.8: Imagens de AFM de filmes de Al_2O_3 para espessuras de 30,40, 50 e 60 nm, numa área de $10 \mu \times 10 \mu$. Obs. Em cada imagem mostra-se o valor de rugosidade RMS correspondente.

Na Figura 4.9, apresenta-se as imagens de MEV da seção transversal de um filme de 50 nm de espessura. Obteve-se a imagem com magnificação de 30.000x com energia de 30KeV. A seta indica a posição do filme, o qual se estende ao longo da superfície do alumínio. Acima do filme observa-se um relevo bastante irregular, com grandes *clusters* esparsos. Associando esta imagem com as de AFM mostradas na Figura 4.8, podemos perceber que os grandes *clusters* estão bastante espaçados.

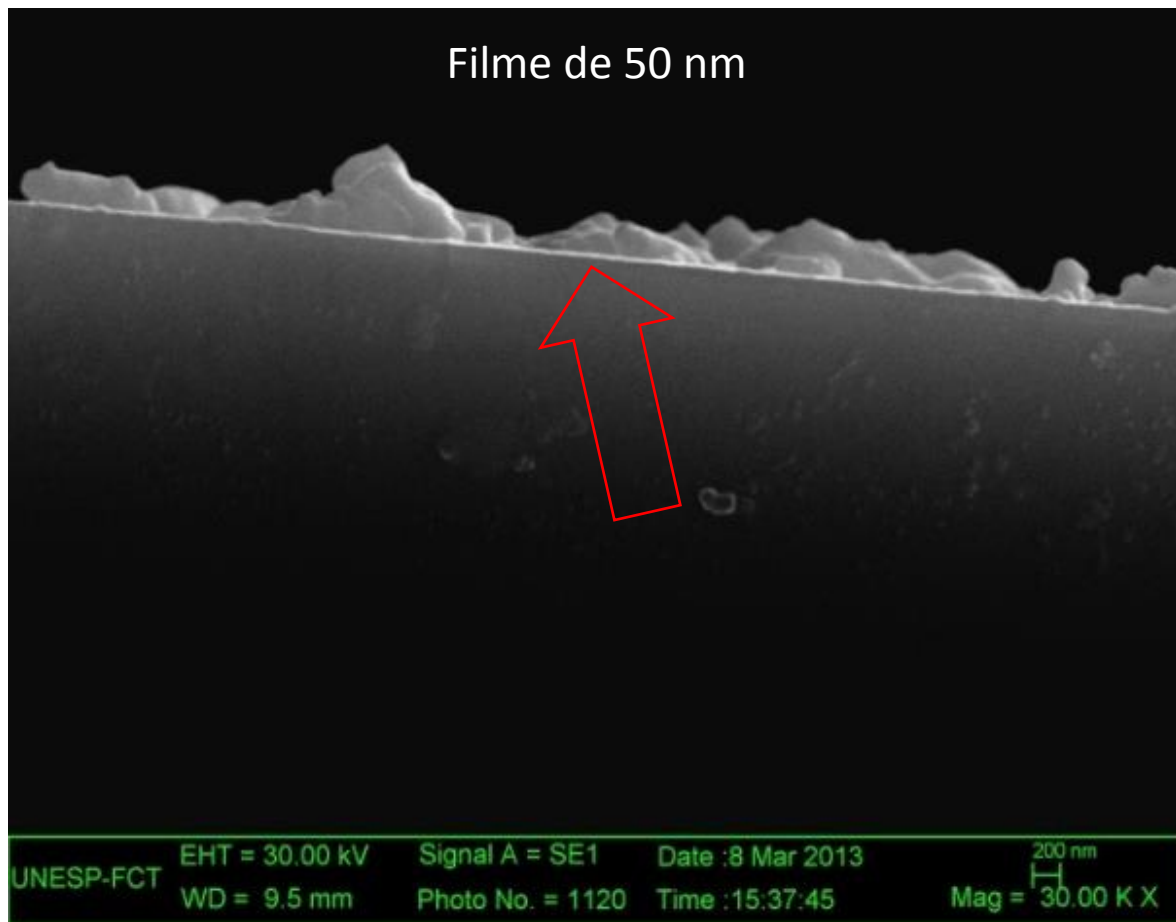


Figura 4.9: Imagem de MEV de um filme de 50 nm Al_2O_3 de Al_2O_3 , com magnificação de 30 000X.

4.2.2. Caracterização elétrica AC de filmes de Al_2O_3

Na Figura 4.10 mostra-se a foto de uma lâmina de vidro com um filme de 30 nm de Al_2O_3 , sobre o qual foram metalizados vários eletrodos circulares de ouro. Os valores médios obtidos para a capacitância e $\tan \delta$ a 1 kHz, em dez amostras de uma mesma lâmina é de $(7,5 \pm 0,1)$ nF e $(8,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$, respectivamente. Estes resultados mostram que o filme de Al_2O_3 sobre uma mesma lâmina de vidro apresenta baixa variabilidade, menor de 0,3%.

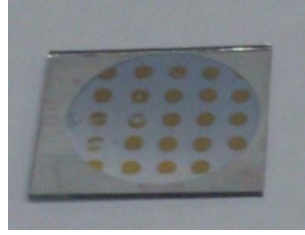


Figura 4.10: Foto de uma lâmina de vidro com filme de Al_2O_3 crescido numa região circular (área transparente no centro da lâmina), sobre a qual foi metalizado eletrodos de ouro.

Na Tabela 4.3 apresentam-se valores médios de capacitância e $\tan \delta$ a 1 kHz, obtidos em 10 amostras, em 10 lâminas diferentes, com espessura de 20, 30, 40, 50 e 60 nm.

Tabela 4.3: Constante dielétrica média, variação percentual da capacitância, $\tan \delta$, Variação percentual de $\tan \delta$ de filmes de Al_2O_3 de alumínio de diferentes espessuras para várias lâminas.

Espessura (nm)	ϵ médio	Capacitância Média (nF)	Variação percentual da capacitância	$\tan \delta (\times 10^{-3})$	Variação percentual de $\tan \delta$
20	$6,1 \pm 0,9$	8 ± 1	16,8%	$6,3 \pm 3$	46,1%
30	$7,1 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,5$	7,8%	$6,6 \pm 2$	25,7%
40	6 ± 1	$4,4 \pm 0,8$	18,6%	$6,4 \pm 0,6$	9,4%
50	$6,9 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	4,0%	6 ± 1	15,6%
60	$5,2 \pm 0,6$	$2,4 \pm 0,3$	13,2%	$6,7 \pm 0,3$	4,5%

A variabilidade dos valores de capacitância entre diferentes lâminas é bem maior que para uma mesma lâmina mostrada anteriormente. Observa-se, na Tabela 4.3, que a variação percentual da capacitância chega a 18,6% para amostra de 40nm, sendo a variação média geral de (12 ± 6) nF.

Na Figura 4.11 mostra-se a dependência linear do inverso da capacitância *versus* a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 . Para um capacitor de placas paralelas tem-se que a dependência de $1/C$ *versus* a espessura apresenta um comportamento linear, isto é:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{A\epsilon\epsilon_0}d \quad (4.4)$$

onde d e A são respectivamente a espessura e a área do eletrodo depositado no filme, ϵ é a constante dielétrica e ϵ_0 a permissividade do vácuo. Utilizando os resultados mostrados na Figura 4.11, obtém-se $\epsilon = 7,2 \pm 0,7$ através de um ajuste linear obtido

através do programa *origin*, cujos parâmetros estão apresentados na inserção da Figura 4.11. Tal valor condiz com os mencionados na literatura¹²⁴, que variam entre 7 e 15, dependendo das condições do filme produzido. Neste ajuste priorizaram-se os filmes mais finos, estando o valor para o filme de 60 nm fora da reta de ajuste (*outline*). Há de fato uma tendência em que filmes mais finos exibam constante dielétrica diferente de filmes espessos. Este fato pode ser originado por efeitos de cargas superficiais¹²⁵ e, também, pela elevada rugosidade que é proporcionalmente mais importante nos filmes finos.

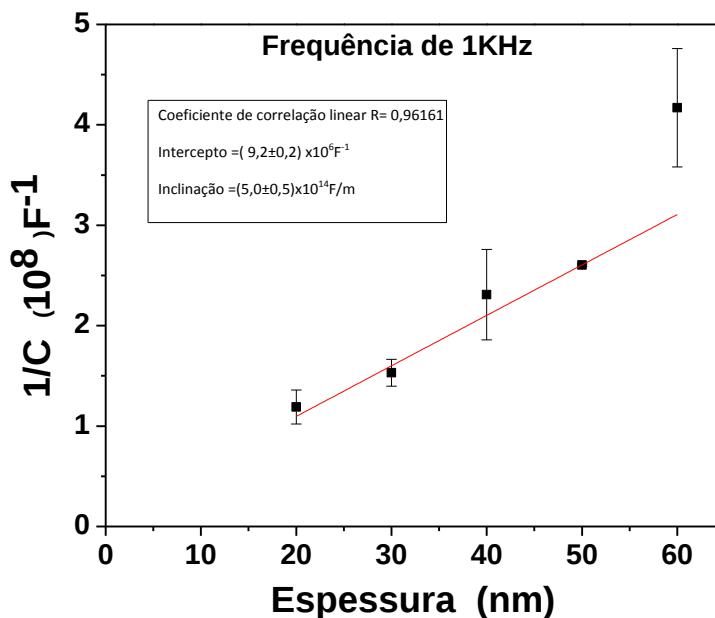


Figura 4.11: Dependência do inverso da capacitância a 1 kHz com a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 . Todos os valores plotados correspondem a média e desvio padrão encontrado para 5 lâminas diferentes. Obs.: No ponto em 50 nm o erro é muito pequeno e a barra de erro não se torna visível.

Na Figura 4.12, mostra-se o gráfico de $\tan \delta$ a 1 kHz para as diferentes espessuras. Observa-se que a variabilidade em $\tan \delta$ é muito menor do que aquela observada para capacitância. Sendo $\tan \delta$ uma grandeza independente da geometria, isto mostra que as diferentes lâminas com filmes de Al_2O_3 são da mesma qualidade.

Observa-se ainda na Figura 4.12 uma maior variabilidade no desvio padrão para amostras mais finas (20 e 30 nm). Isto pode ter origem no fato de que as amostras muito finas são mais susceptíveis a existência de defeitos e irregularidades.

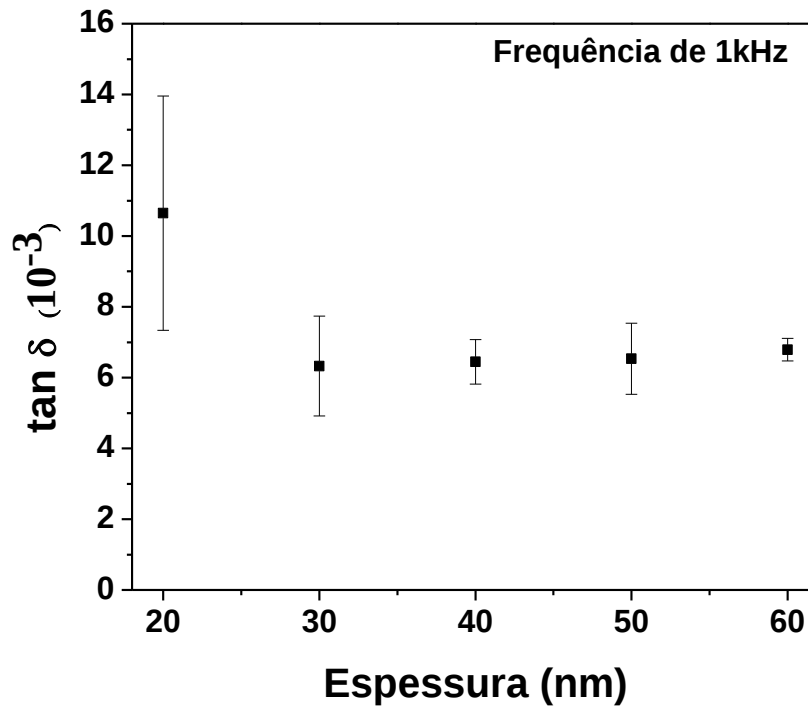


Figura 4.12: Dependência de $\tan \delta$ a 1 kHz com a espessura nominal dos filmes de Al_2O_3 para 5 lâminas diferentes.

Na Figura 4.13, mostra-se medidas de capacitância dos filmes de Al_2O_3 em função da frequência para espessuras de 20 a 70 nm. Os valores de capacitância dos filmes de Al_2O_3 são praticamente independentes da frequência na faixa de 1 Hz a 10 MHz.

Na Figura 4.14, mostra-se as curvas de $\tan \delta$ para os filmes de Al_2O_3 em função da frequência para espessuras de 20 a 70 nm. Observa-se que, em geral, a $\tan \delta$ é ligeiramente maior para filmes mais finos em toda a faixa de frequência. Na região de baixas frequências, < 10 Hz, e também altas frequências, > 20 kHz, há um pequeno aumento no valor de $\tan \delta$, sendo praticamente independente da frequência no intervalo de 10 Hz a 20 kHz. O aumento de $\tan \delta$ observado na região de alta frequência é, em

geral, atribuído a uma resistência de contato. Neste caso, pode ter origem na própria resistência da camada de alumínio.

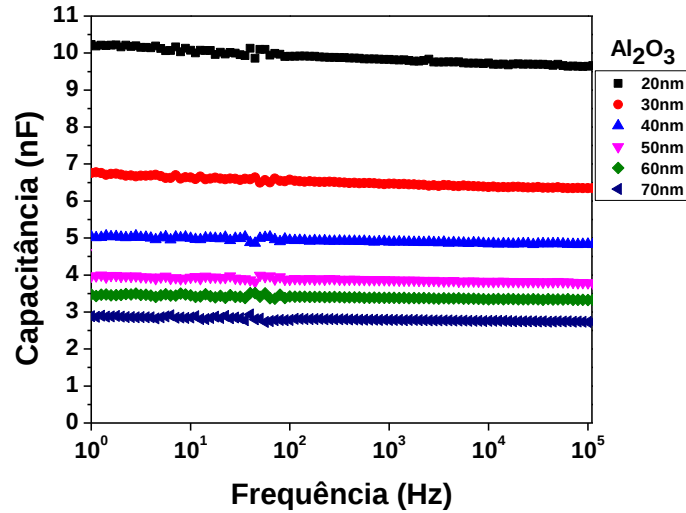


Figura 4.13: Capacitância versus frequência de filmes de Al₂O₃ de espessuras de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 nm.

O valor de $\tan \delta$ é menor que 0,01 para os filmes com espessura maior que 20 nm, o que indica que os filmes de Al₂O₃ são bons isolantes. Soma-se a isto, o fato de que $\tan \delta$ é praticamente independente da frequência na faixa abaixo de 10⁴ Hz .

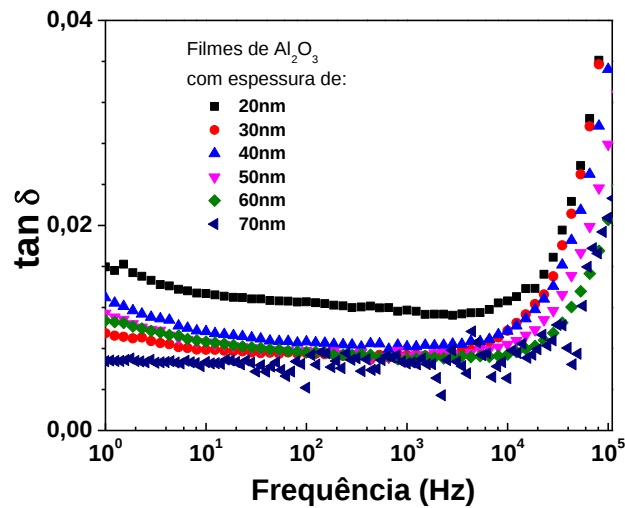


Figura 4.4: $\tan \delta$ versus frequência de filmes de Al₂O₃ de espessuras de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 nm.

Na Figura 4.15, apresenta-se o comportamento da condutividade AC (σ_{AC}) em função da frequência. Um formalismo usado para investigar o comportamento de

σ_{AC} a temperatura constante em uma variedade de materiais está baseado na relação proposta por Jonschaer¹²⁶.

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n \quad 0 < n < 1 \quad (4.5)$$

onde $\sigma_{AC}(\omega)$ é a condutividade total em função da frequência angular. Assim, $\sigma(0)$ é a condutividade independente da frequência, ou seja, σ_{DC} , e A é uma constante que depende da temperatura. O expoente n representa o grau de interação entre portadores de carga e suas vizinhanças na estrutura. Esta lei é observada quando há condução iônica ou por *hopping*.

A condutividade em função da frequência também pode ser expressa por¹²⁶

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + \omega \epsilon''(\omega) \quad (4.6)$$

onde o termo $\omega \epsilon''$ representa a condutivade DC. Desta forma, igualando as equações 4.5 e 4.6 obtém que $\omega \epsilon'' = A\omega^n$, ou seja $\sigma_{AC} = A\omega^n$. Por esta razão, mostra-se na Figura 4.15, o gráfico de $\omega \epsilon''$ em função de ω , em escala logarítmica.

Na Figura 4.15 mostra-se em linhas tracejadas as retas tangentes às curvas (em média) em altas e baixas frequências, cujas inclinações nos fornecem os expoentes n . Encontra-se $n \cong 2,2$ para frequência angular maior que 10^6 rad/s e $n = 0,8$ para frequências mais baixas. O valor de $n = 0,8$ encontrado, para baixas frequências, é típico de isolantes óxidos¹²⁷ em que prevalece condução por *hopping*. Daí pode se inferir que os regimes de condução em altas e baixas frequências são diferentes. No entanto, no intervalo de frequência estudado (10 mHz a 10 MHz), observa-se o decaimento contínuo da condutividade, sem atingir um patamar constante a baixas frequências. Então, a curva não pode ser extrapolada para valores de σ_{DC} . Ou seja, a condutividade em frequências muito baixas é ainda bastante dependente da frequência.

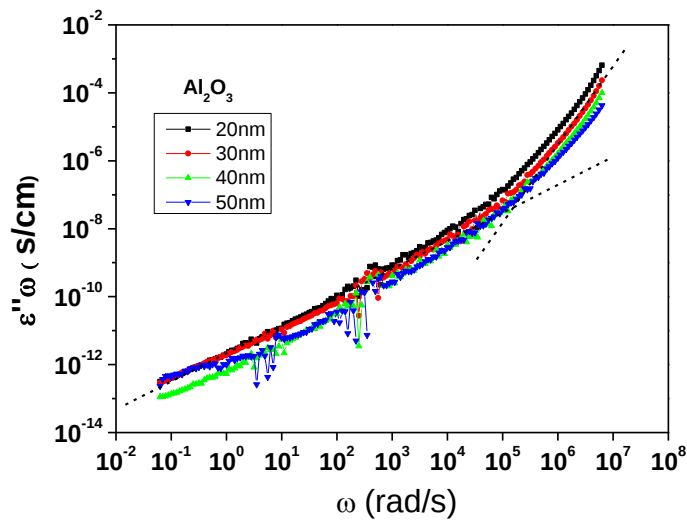


Figura 4.55: Condutividade AC versus frequência para filmes de Al_2O_3 de espessuras de 20, 30, 40 e 50nm.

Na Tabela 4.4 mostra-se a resistividades para diferentes espessuras calculadas, para a frequência de 1 Hz, usando²³:

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega \rho \epsilon} \quad (4.7)$$

onde ρ , ϵ e ω são a resistividade, ϵ constante dielétrica e, ω a frequência angular. Para este cálculo usou-se os valores de ϵ extraídos dos gráficos de capacitâncias da Figura 4.13 e de $\tan \delta$ do gráfico da Figura 4.14.

Tabela 4.4: Medidas de resistividade filmes de Al_2O_3 a 1 Hz.

Espessura (nm)	Resistividade (ρ)(Ωcm)
20	$1,53 \times 10^{13}$
30	$2,59 \times 10^{13}$
40	$1,91 \times 10^{13}$
50	$2,20 \times 10^{13}$
60	$2,26 \times 10^{13}$
70	$7,34 \times 10^{13}$

Na Tabela 4.5, estão apresentadas algumas das propriedades que são consideradas características para um bom dielétrico¹²⁸, para que possamos comparar com os resultados encontrados para os filmes de Al_2O_3 . Como evidenciado pelos dados apresentado anteriormente os filmes crescidos por anodização tem a constante dielétrica

em torno de 7, resistividade da ordem de $10^{13} \Omega \text{ cm}$ e $\tan \delta$ na ordem de 10^{-3} . Na Tabela 4.6 mostra-se valores típicos de constante dielétrica e resistividade para o Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiO_2 , materiais considerado isolantes de excelência. Portanto, exceto pela resistividade a 1 kHz, o Al_2O_3 , crescido por anodização, atende aos requisitos da Tabela 4.5, e as três grandezas analisadas possui valores comparáveis aos de isolantes de excelência, mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.5: Valores da constante dielétrica, resistividade e $\tan \delta$ encontrados na literatura para dielétricos considerados ideais para o uso em dispositivos.

Constante dielétrica (ϵ)	≤ 30
Resistividade elétrica (ρ)	$\geq 10^{14} (\Omega \text{ m})$
$\tan \delta$	$\leq 0,001$

Tabela 4.6: Comparação da constante dielétrica e resistividade entre filmes de óxidos.

Propriedades	Al_2O_3	Si_3N_4	SiO_2
Constante dielétrica	9-10	8 - 9	3,8
Resistividade (Ωcm)	10^{13}	10^{12} - 10^{15}	10^9 - 10^{14}

É importante ressaltar que $\tan \delta$ é comparável aos valores encontrados na literatura para bons dielétricos, porém estes se referem a filmes muito mais espessos. Por exemplo, para o Teflon® encontra-se $\tan \delta$ de 1×10^{-3} a 7×10^{-3} a 1 kHz. No entanto, a espessura desses filmes é maior que 100 nm. Em filmes de PAI é encontrado $\sim 7 \times 10^{-3}$, para as amostras com 200-300 nm de espessura. Embora se espera que $\tan \delta$ seja independente da espessura, geralmente é muito difícil preparar filmes de espessuras menores que 100 nm livres de defeitos e que, portanto, apresentem $\tan \delta$ baixos. Na Tabela 4.7, apresenta-se valores de $\tan \delta$ típicos para alguns materiais dielétricos¹²⁹.

Tabela 4.7: $\tan \delta$ de alguns materiais dielétricos encontrados na literatura.

Material	$\tan \delta (10^{-3})$
Polipropileno	0,6

Polycarbonato	1,2
Poliéster	6,0
Papel	7,0
Mica	20
Vidro temperado	30
Al ₂ O ₃ *	7

*utilizado neste trabalho.

Ressalta-se também que os filmes de Al₂O₃ crescido por anodização apresentam valores $\tan \delta$ que podem ser considerados melhores do que aqueles obtidos para filmes crescidos por outros processos, como por deposição atômica de camadas (ALD) e *sputtering*¹³⁰.

Na Tabela 4.8, são mostrados valores de densidade de corrente obtidas quando se aplica um campo elétrico de 0,3 MV/cm em filmes crescidos por diferentes métodos. Para melhor visualização informa-se também a espessura dos filmes que são típicas de cada técnica. Observa-se que a menor corrente, e a maior resistividade são obtidas para o Al₂O₃ anodizado de 30 nm. Portanto, por essa avaliação, pode se concluir que os filmes finos de Al₂O₃ crescidos por anodização apresentam resistividades melhores que os crescidos por outras técnicas.

Tabela 4.8: Comparação da corrente elétrica de fuga e resistividade sob aplicação de campo elétrico de 0,3 MV/cm em filmes de Al₂O₃ obtidos por diferentes técnicas de crescimento com suas espessuras típicas.

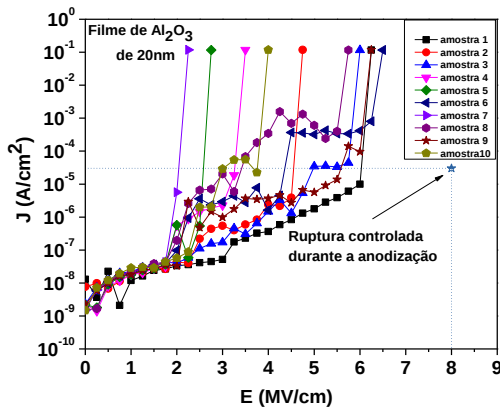
Processo de crescimento de filme de Al ₂ O ₃	Espessura (nm)	Densidade de corrente	Resistividade
Pirosol ¹³¹	202	10 ⁻¹⁰ A/cm ²	3x10 ¹⁴ Ω/cm
<i>Sputtering</i> ¹³⁰	160	10 ⁻¹⁰ A/cm ²	3x10 ¹⁴ Ω/cm
ALD (<i>Atomic Layer deposition</i>) ¹³²	06	10 ⁻⁸ A/cm ²	3x10 ¹³ Ω/cm
Oxidação Térmica ¹³³	90	10 ⁻⁷ A/cm ²	3x10 ¹² Ω/cm
Anodização*	30	10 ⁻¹¹ A/cm ²	3x10 ¹³ Ω/cm

*dados deste encontrados neste trabalho.

4.2.3. Caracterização elétrica DC, ruptura dielétrica e efeito do eletrodo.

Na Figura 4.16a, mostra-se os gráficos de densidade de corrente em função do campo elétrico (J versus E), obtidos em 10 lâminas diferentes de Al_2O_3 de 20 nm. Observa-se que a corrente cresce continuamente até ocorrer a ruptura dielétrica que é caracterizada por um aumento brusco na corrente. Obtêm-se desses resultados que o campo elétrico médio de ruptura é de $E_{\text{BM}} = (4 \pm 1) \text{ MV/cm}$

a)



b)

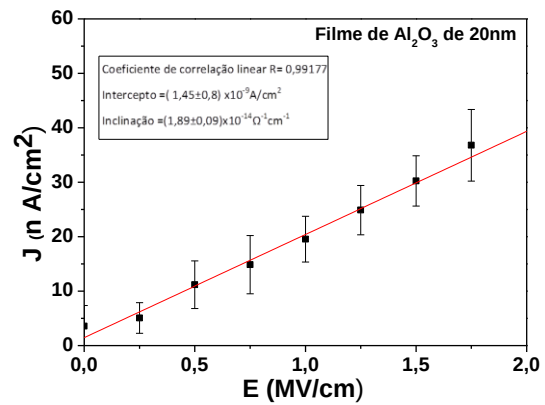


Figura 4.6: a) Densidade de corrente *versus* campo elétrico em escala semi-log; b) densidade de corrente média *versus* campo elétrico, para campos < 2 MV/m, em escala linear, em filmes de 20 nm, e, ajuste linear com os parâmetros obtidos. Obs.: 1) Os pontos plotados na figura b correspondem à média das 10 curvas, de amostras distintas com características similares, mostradas na figura a; 2) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras.

Antes de alcançar a tensão de ruptura as amostras apresentam um comportamento bastante uniforme na faixa entre 0 e 2 MV/cm, com um regime aproximadamente ôhmico. Na Figura 4.16b mostra-se a curva de valores médios de J versus E , em escala linear para a região uniforme (< 2 MV/cm), obtidos a partir das correntes das dez amostras apresentadas na Figura 4.16. Observa-se uma relação ôhmica, isto é, $J \propto E$, de onde se obtém uma resistividade média de $(5,29 \pm 0,01) \times 10^{13} \Omega$

cm⁴, que está em boa concordância com a resistividade AC apresentado no item anterior.

Como discutido anteriormente, o crescimento de filme de Al₂O₃ é um processo de quase ruptura onde o campo elétrico, que pode ser considerado como campo de ruptura, está relacionado com a constante de crescimento c pela relação $E_{BK} \approx c^{-1}$. Como o valor de c é 1,2 nm/V, o campo de ruptura controlada que ocorre durante a anodização é de 8,3 MV/cm. Observa-se, portanto que os óxidos em estudo apresentam um campo de ruptura médio de aproximadamente de 60% do campo existente no crescimento. Segundo Hicmott³⁰ seria esperado 75% nestas mesmas condições. Especula-se que esta diferença possa ser devido à utilização de ouro como eletrodo de contato, o qual pode difundir com mais facilidade pelos micros defeitos da amostra ou ainda devido à alta rugosidade dos substratos. Ressalta-se que a corrente e o campo utilizado no crescimento ($J=30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $E_B=8,3 \text{ MV}/\text{cm}$) são indicativos da condição limite esperada para um filme de Al₂O₃ com boa qualidade. Ou seja, se ao ser preparado o filme suportava esse campo e apresentava esta corrente, na condição de quase ruptura, necessária ao crescimento, os valores encontrados na caracterização elétrica dos filmes deveriam estar próximos a estes. Por esta razão, para melhor comparação, esse ponto de referência está plotado na Figura 4.16a. No entanto, observa-se que todas as amostras se rompem sob campos menores e com menor corrente.

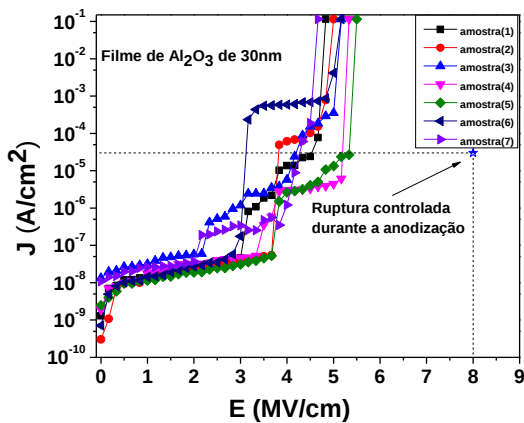
Na Figura 4.17, mostra-se curva de J versus E para 7 amostras de lâminas distintas contendo filmes finos de Al₂O₃ de 30 nm. O campo elétrico médio de ruptura é de $E_{BM}=(4,3 \pm 0,8) \text{ MV}/\text{cm}$. Antes de alcançar a tensão de ruptura, as amostras de 30 nm

⁴ Embora seja uma medida DC a taxa de variação da tensão foi de aproximadamente 0,5V/s.

de Al_2O_3 apresentam também um comportamento linear na faixa entre 0 e $\sim 2,0$ MV/cm. Na Figura 4.17b apresenta-se o gráfico da média da densidade de corrente para as 7 amostras apresentadas na Figura 4.17a, o ajuste linear e os parâmetros do ajuste. Observa-se um regime aproximadamente ôhmico com resistividade média de $(7,69 \pm 0,02) \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$.

O campo de ruptura médio obtido com as amostras de 30 nm, $(4,3 \pm 0,8)$ MV/cm, é equivalente ao observado para as amostras de 20 nm, (4 ± 1) MV/cm. Isto seria esperado, pois o campo de ruptura não depende da espessura, no entanto chama a atenção o fato de que a amostra mais espessa tem menor variabilidade.

a)



b)

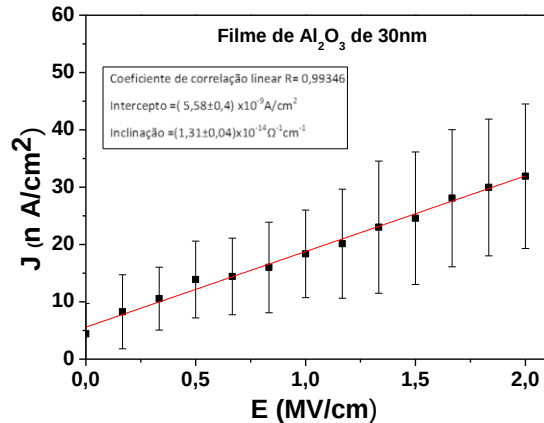


Figura 4.17: a) Densidade de corrente *versus* campo elétrico em escala semi-log e b) densidade de corrente *versus* campo elétrico para baixos campos elétrico, < 2 MV/m em escala linear. Obs.: 1) Os pontos plotados na figura b correspondem à media das 7 curvas, das amostras distintas com características similares mostradas na figura a; 2) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras.

Na Figura 4.18, apresenta-se o gráfico do logaritmo natural da densidade de corrente *versus* a raiz quadrada do campo elétrico para filmes de Al_2O_3 com diferentes espessuras. Como este gráfico apresenta uma relação linear, é um indicativo de que o processo de condução é controlado pela injeção nos eletrodos e é do tipo barreira

Schottky. Os resultados mostrados na Figura 4.18 foram obtidos com a tensão variando muito lentamente com o tempo da ordem de 1 V/hora.

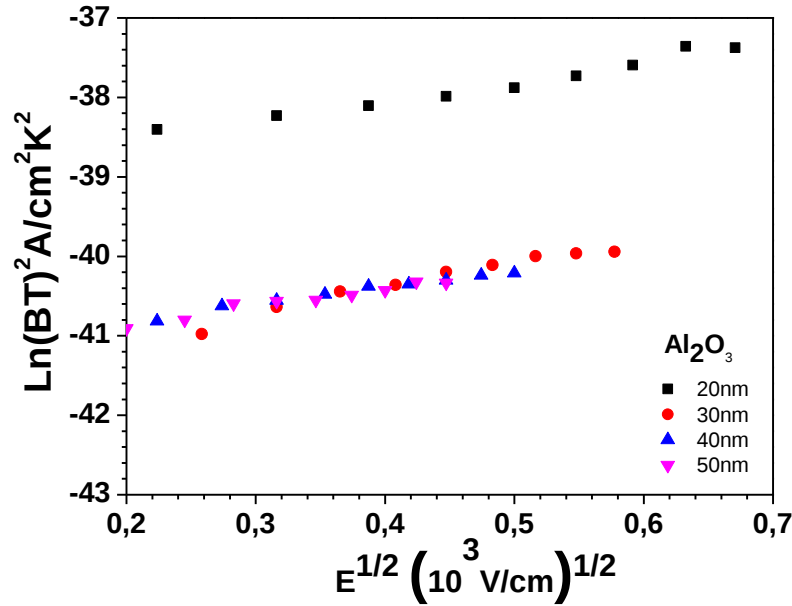


Figura 4.18: Gráfico do logaritmo natural da densidade de corrente *versus* a raiz quadrada do campo elétrico em filmes de Al_2O_3 de 20, 30, 40 e 50nm.

No modelo de injeção de cargas por efeito Schottky o processo é dominado pela interface entre o metal e o dielétrico e os portadores que atravessam a interface são conduzidos através do volume do material. A injeção de portadores por efeito Schottky aumenta com o campo elétrico na interface, devido a injeção termoiônica de elétrons do eletrodo para banda de condução do material. Na Figura 4.18 observa-se que os valores $\ln(BT)^2$ são maiores para as amostras de 20 nm.

Extrapolando os regimes lineares das curvas do gráfico da Figura 4.18 e igualando os valores interceptados com o coeficiente linear da equação (modelo injeção Schottky), pode-se então calcular o valor da barreira de potencial (ϕ), os quais estão mostrados na Tabela 4.9. Os valores encontrados, exceto para 20 nm, são independente da espessura e estão de acordo com os apresentados pela literatura. A diferença

encontrada para óxidos de 20 nm, pode ter origem nos efeitos de cargas espaciais como discutido anteriormente.

Tabela 4.9: Valores da barreira de potencial obtido pelo modelo de injeção Shottky através do gráfico da Figura 4.18.

Espessura (nm)	Barreira de potencial ϕ (eV)
20	1,07
30	1,10
40	1,10
50	1,10

Medidas elétricas foram realizadas utilizando também um eletrodo de alumínio, com o objetivo de compara-lo com medidas usando eletrodos de ouro. Estas medidas foram realizadas devido a suspeita que o baixo valor de campo de ruptura dielétrica pudesse ter origem na difusão do ouro pelo material. Os parâmetros, ϵ , $\tan \delta$ e E_{BK} , obtidos em 10 amostras, mostrados na Tabela 4.10 são muito próximos e, portanto, não se justificam o uso de eletrodos de ouro para um melhor desempenho dos dispositivos. Assim, em todos outros resultados apresentados neste trabalho foram usados eletrodos de alumínio.

Tabela 4.10: Capacitância, $\tan \delta$ e campo de ruptura para filmes de 30 nm com eletrodo de alumínio e de ouro.

	ϵ	$\tan \delta (10^{-3})$	$E_{BK} (MV/cm)$
Eletrodo de ouro	7,5 $\pm$ 0,1	7 $\pm$ 2	5,8 $\pm$ 0,6
Eletrodo de alumínio	7,4 $\pm$ 0,5	19 $\pm$ 5	3,9 $\pm$ 0,6

4.3. Estudo de tratamento de superfície nos filmes de Al_2O_3 com SAMs

Nesta seção apresenta-se um estudo da molhabilidade da superfície de filmes de Al_2O_3 tratados com SAMs; no item 4.3.2 apresenta-se caracterização elétrica de filmes de Al_2O_3 com diferentes tratamentos de superfície.

4.3.1. Medidas de ângulo de contato

O foco deste item é identificar qual a melhor forma de tratar a superfície do filme de Al_2O_3 . Na Tabela 4.11, apresenta-se os ângulos de contatos dos substratos de 5

lâminas diferentes de vidro, e do alumínio metalizado e do óxido de alumínio. A superfície do filme de Al_2O_3 é muito mais hidrofóbica do que a do vidro, pois, o ângulo de contato é 73° para o filme de Al_2O_3 enquanto no vidro é apenas 12° . O HMDS modifica o ângulo de contato e a efetividade depende da forma de deposição. Os valores da Tabela 4.11 são apresentados na forma gráfica na Figura 4.19. Embora a informação seja essencialmente a mesma opta-se pela duplicidade por facilitar a visualização.

Tabela 4.11: Valores de ângulos de contato para 5 lâminas em diferentes superfícies, com diversos tratamentos

Superfície	Valor Médio de ângulo de contato ($^\circ$)*
Vidro, lâmina de microscópio, sem tratamento	12 ± 2
Alumínio, metalizado sem tratamento	80 ± 3
Al_2O_3 sem tratamento	73 ± 3
Al_2O_3 mergulhado em HMDS (5 minutos)	57 ± 6
Al_2O_3 mergulhado em HMDS (15 minutos)	43 ± 4
Al_2O_3 mergulhado em HMDS (30 minutos)	58 ± 7
Al_2O_3 mergulhado em HMDS (60 minutos)	60 ± 1
Al_2O_3 com HMDS depositado por <i>spin coating</i>	70 ± 3
Al_2O_3 com HMDS depositado por <i>spin coating</i> , aquecido (30 min)	69 ± 6
Al_2O_3 com HMDS exposto ao vapor (24 horas)	59 ± 1
Al_2O_3 com OPA	52 ± 2
Al_2O_3 com OTS	63 ± 4

*Os valores correspondem à média e desvio padrão obtidos em 10 amostras.

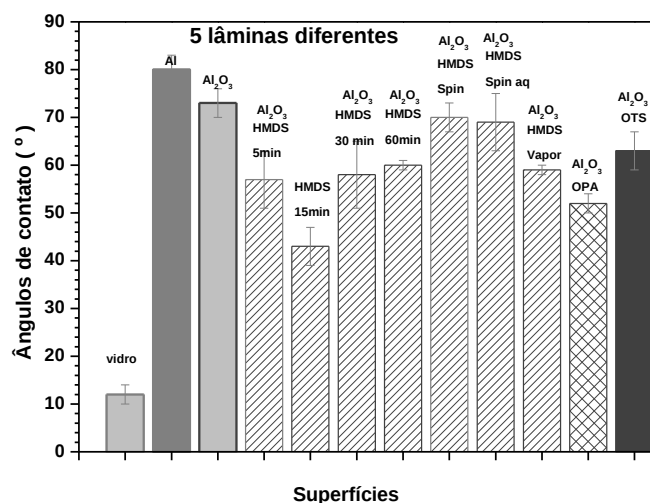


Figura 4.19: Ângulo de contato para vidro, alumínio, Al_2O_3 e Al_2O_3 com diferentes tratamentos de superfície.

O ângulo de contato de todos os óxidos com tratamento de superfície encontra-se na faixa entre 42 a 70°, sendo que os tratamentos diminuiu o ângulo de contato em comparação com o Al₂O₃ não tratado. Apesar de diversos tratamentos com HMDS não proporcionar em uma grande variação de ângulos de contato, na literatura, artigos recomendam¹³⁴ o tratamento por evaporação por possuir uma melhor deposição. Assim adotou-se neste trabalho, o tratamento por evaporação.

Ângulos obtidos em filmes de Al₂O₃ com deposição de OTS são da ordem de 63°±4° e com OPA da ordem 52°±2°, o que representa uma boa redução em comparação ao filme de Al₂O₃ sem tratamento.

4.3.2. Caracterização elétricas de filmes de Al₂O₃ com diferentes tratamentos de superfície.

A seguir, são apresentados os valores de capacitância e $\tan \delta$ a 1 kHz para o filme de Al₂O₃ de 30 nm com e sem tratamento com HMDS por evaporação⁵. Há uma variação discreta na perda dielétrica e no campo de ruptura, em função do tratamento com HMDS.

Tabela 4.12: Valores de ϵ , $\tan \delta$ e E_{BK} para filmes de Al₂O₃ de 30 nm e não tratados e tratados com HMDS.

Amostra	ϵ	$\tan \delta (x10^{-3})$	$E_{BK} (MV/m)$
Al ₂ O ₃	7,4±0,5	18,9±5,3	3,9±0,6
Al ₂ O ₃ + HMDS	7,1±0,5	17,6±2,2	3,8±1,4

Os resultados acima indicam que filmes finos de Al₂O₃ não tratados e com o tratamento de superfície, com HMDS evaporado, são equivalentes. Com finalidade de diminuir a variabilidade entre as amostras, e obter uma avaliação mais segura do efeito

do tratamento com HMDS nas propriedades elétricas, aplicou-se o tratamento com HMDS por exposição ao vapor, cobrindo parte da lâmina com filme de Al_2O_3 de 30 nm com uma fita Teflon. Assim, foi possível comparar o efeito do tratamento na mesma lâmina. A Tabela 4.13 mostra valores de capacitância, $\tan \delta$ e E_{BK} para amostras de um mesmo slide. Na última coluna mostra se as diferenças entre os valores tratados e não tratados. Como as diferenças de E_{BK} e de $\tan \delta$ são positivas (exceto duas amostras) pode-se concluir que houve uma diminuição nestes valores em função do tratamento da superfície com o HMDS. O mesmo não se observou para capacitância.

Tabela 4.13: Capacitância, $\tan \delta$ e E_{BK} para amostras de Al_2O_3 não tratadas e tratadas com HMDS, nas mesmas lâminas, e, na última coluna a diferença entre ambas.

	Com HMDS			Sem HMDS			Diferença		
	C (nF)	$\tan \delta$ (10^{-3})	E_B (MV/cm)	C (nF)	$\tan \delta$ (10^{-3})	E_B (MV/cm)	ΔC (nF)	$\Delta \tan \delta$ (10^{-3})	ΔE_B (MV/cm)
Lâmina 1	6,8	13,6	6,0	6,7	12,8	6,1	0,1	0,8	-0,1
Lâmina 2	5,1	12,0	6,1	6,9	10,1	2,5	-1,9	2,0	3,6
Lâmina 3	5,9	16,3	3,2	7,0	13,0	2,6	-1,0	3,3	0,6
Lâmina 4	6,7	14,2	6,0	6,3	25,5	5,8	0,4	-11,3	0,2
Lâmina 5	6,9	16,1	6,3	7,5	16,9	2,5	-0,6	-0,8	3,8
Valor Médio	6,5±0,5	14±2	5±1	6,8±0,5	16±6	3±1			

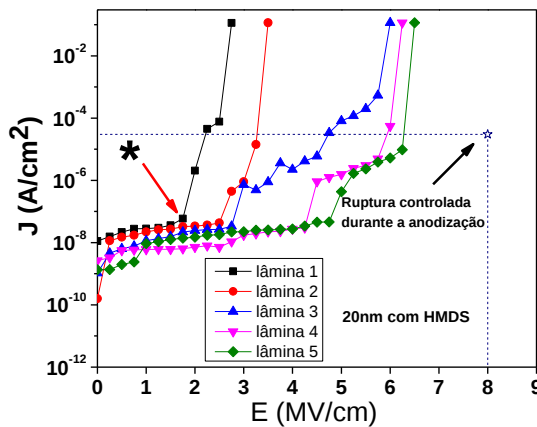
Na Figura 4.20a, apresenta-se gráficos de J versus E para 5 lâminas diferentes de filmes de Al_2O_3 de 20 nm com tratamento da superfície com HMDS por evaporação. O campo de ruptura médio é de $E_{BM}=(5 \pm 2)$ MV/cm, o qual não é diferente do encontrado para o filme de Al_2O_3 sem tratamento. No entanto, observa-se uma maior dispersão das curvas para as amostras tratadas. Esta dispersão ocorre porque há uma redução significativa da densidade de corrente em algumas amostras, a qual é acompanhada por um aumento no campo de ruptura, enquanto que em outras amostras parecem não haver nenhuma alteração.

O valor de corrente apresentado pelas amostras com tratamento de superfície é da mesma ordem daqueles em amostras sem tratamento. Observa-se que nas

amostras em que há redução de corrente, o campo de ruptura aumenta. A menor corrente indica que o filme está mais uniforme e, então, suportará aplicação de maiores campos elétricos sem romper.

Na Figura 4.20b mostra-se o gráfico da densidade de corrente em função do campo de ruptura, obtidos a partir da Figura 4.20a. O valor plotado corresponde ao primeiro salto primeiro da densidade de corrente, indicado com um asterisco na Figura 4.20b. Observa-se uma relação aproximadamente linear da densidade de corrente na ruptura com o campo máximo que a amostra resiste (E_{BK}). Isto mostra que ocorre uma melhora simultânea da corrente de fuga e do campo de ruptura, numa relação aproximadamente linear na escala semi-log em função do tratamento com HMDS.

a)



b)

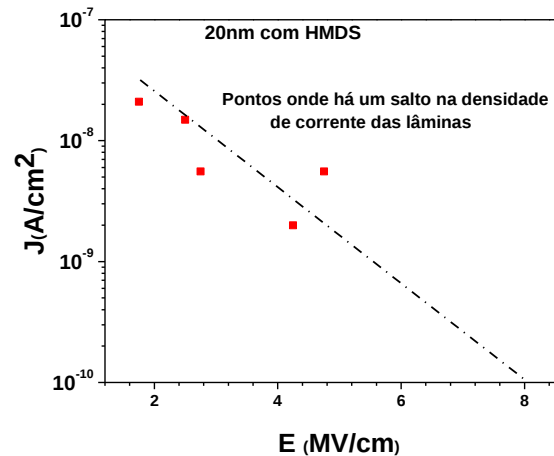


Figura 4.7: a) Densidade de corrente *versus* campo elétrico em escala semi- log e, b) densidade de corrente *versus* campo elétrico de ruptura em escala semi- log, para cinco amostras de óxidos tratados com HMDS. Obs.: 1) Os pontos plotados na figura b correspondem ao primeiro salto de cada curva de corrente da figura a, como indicado pelos asteriscos; 2) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras.

Na Figura 4.20a está indicado o valor do campo elétrico que foram usados no processo de anodização ($J = 30 \mu A/cm^2$ e $E_B = 8,3 MV/cm$). Como já discutido anteriormente, espera que esse valor de campo elétrico seja o limite do que a amostra poderia suportar. Assim extrapolando a reta da Figura 4.20b para o valor de

$E_{BK} = 8,3\text{MV/cm}$, pode se inferir as amostras tratadas, de melhor qualidade, deveria suportar este campo e drenar correntes da ordem de 10^{-10} A/cm^2 . Em virtude e destas análises pode se afirmar que o processo de tratamento com HMDS ainda deve ser melhorado de forma aumentar o campo de ruptura e a capacidade de isolação, diminuindo a corrente de fuga.

4.4. Caracterização de filmes de Al_2O_3 recobertos com polímeros isolantes

Nesta seção apresenta-se a caracterização de filmes de Al_2O_3 de 30 nm que foram recobertos com uma camada de um isolante polimérico, depositado por *spin-coating*. Foram depositadas camadas finas dos isolantes poliméricos, PS, PMMA, PVDF e PVA. A deposição de uma camada de isolante visa melhorar as qualidades do filme de Al_2O_3 e diminuir os estados interfaciais e cargas na interface do isolante com o semicondutor. O isolante polimérico deve ser fina para manter a capacitância elevada..

Na Figura 4.21 apresentam-se imagens de microscopia ótica com aumento de 1500x. O objetivo destas é confirmar a uniformidade da deposição dos filmes orgânicos sobre o Al_2O_3 . Na análise pelo microscópio ótico os filmes orgânicos PS, PMMA e PVA apresentam boa uniformidade, enquanto o PVDF apresenta aglomerados em alguns pontos do filme. Estes podem ser devido a não dissolução completa do PVDF antes da deposição, e consequentemente, a formação de ilhas no filme. Mas, fora os aglomerados o filme de PVDF apresenta uma boa uniformidade.

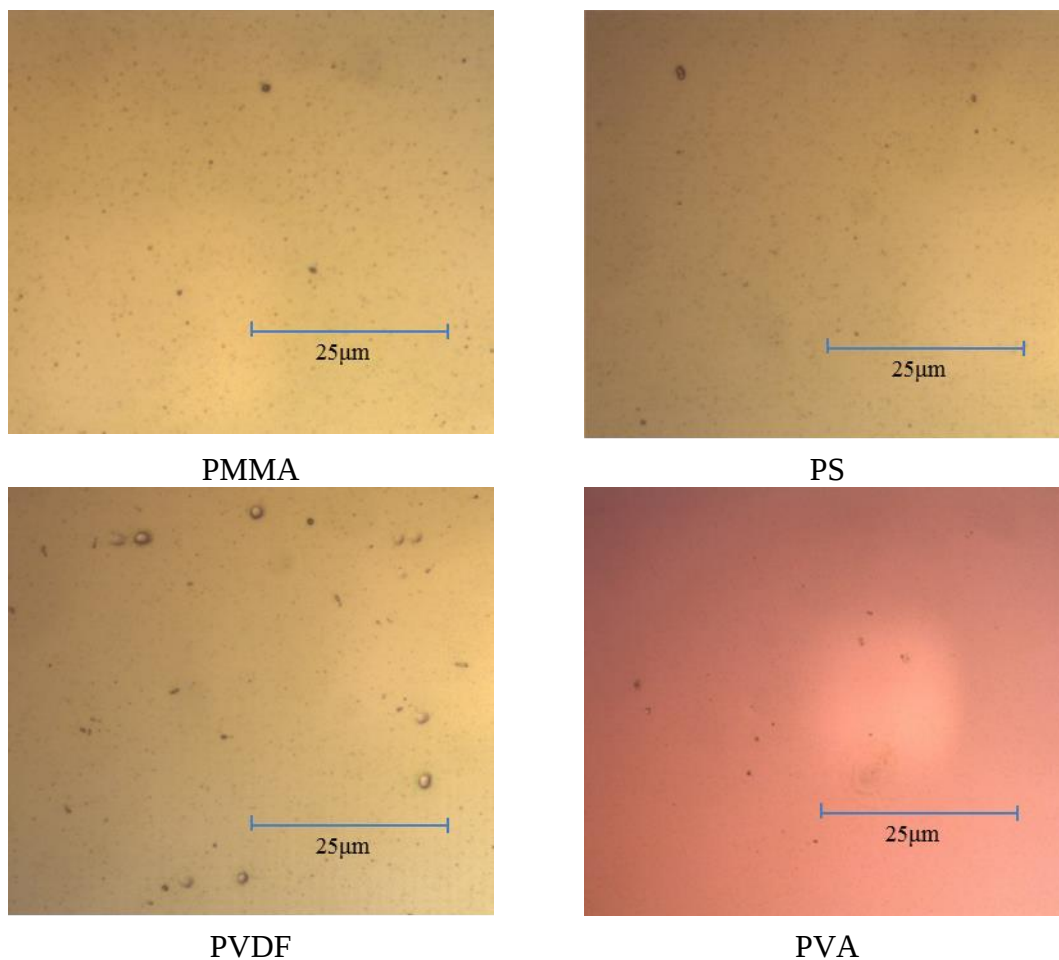


Figura 4.8: Imagens de microscopia ótica dos filmes de Al_2O_3 recobertos com polímeros PMMA, PS, PVDF e PVA, com aumento 1500X.

Na Figura 4.22, mostra-se o gráfico de barra dos ângulos de contatos dos filmes de Al_2O_3 recobertos com os diferentes isolantes poliméricos. Os filmes de PS, PVDF e PMMA apresentam uma superfície hidrofóbica com ângulos de contatos próximos ao do Al_2O_3 . Quando se recobre o filme de Al_2O_3 com PVA, o ângulo de contato diminui-se para metade do valor filme de Al_2O_3 sem nenhum tratamento.

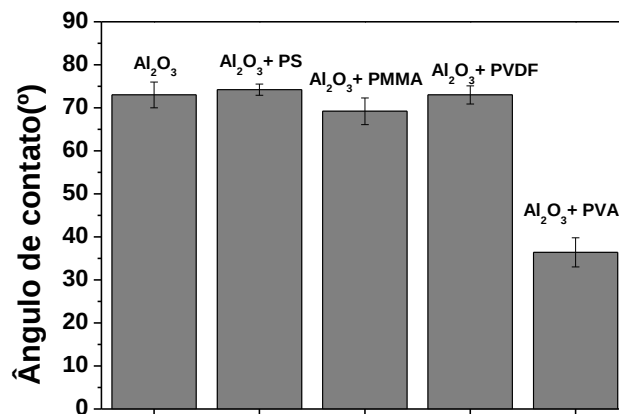


Figura 4.9: Ângulo de contato médio de cinco amostras de filmes de Al₂O₃ e Al₂O₃ recobertos com os isolantes poliméricos PS, PMMA, PVDF e PVA.

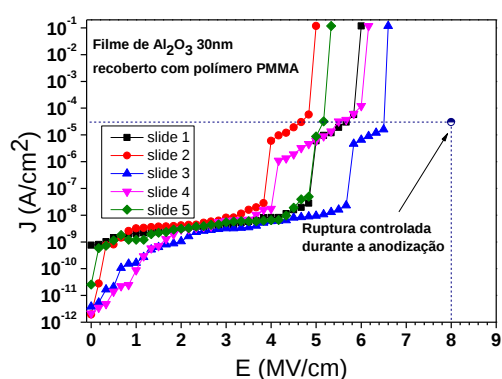
Na Tabela 4.14, apresenta-se os valores de capacitância, $\tan \delta$, E_{BK} para os filmes recobertos com os isolantes poliméricos e para o filme de Al₂O₃ sem nenhuma cobertura. Quando um filme de isolante polimérico é adicionado sobre o filme de Al₂O₃, a capacitância se reduz, pois, tem-se a associação em série de dois capacitores. As constantes dielétricas do PMMA, PS, PVDF e PVA são, 2,5, 3,5, 10 e 10 respectivamente. Usando os valores medidos de capacitância de cada amostra (ver Tabela 4.3) calculou-se as espessuras da camada de isolante sobre o filme de Al₂O₃, que está mostrada na última coluna da Tabela 4.14. Houve uma ligeira redução no campo de ruptura dielétrica em filmes de Al₂O₃ recobertos com PS, PVDF e PVA, no entanto com ligeiro aumento em $\tan \delta$.

Tabela 4.14: Capacitância, $\tan \delta$ e E_{BK} com filmes recobertos com os isolantes poliméricos. Obs.: A espessura foi estimada através de medidas de capacitância do polímero.

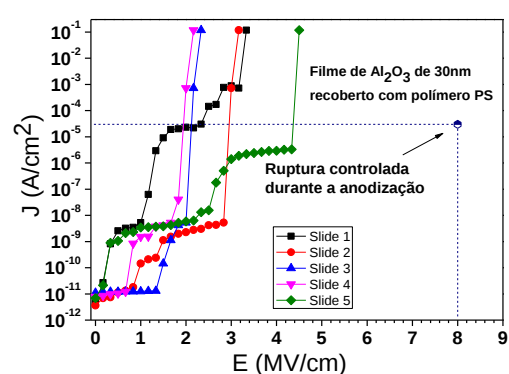
Várias amostras	Capacitância (nF)	$\tan \delta$ (10^{-3})	E_{BK} (MV/cm)	Espessura do polímero (nm)
Al ₂ O ₃	7,4±0,1	18,9±0,1	5,8±0,5	30,0
Al ₂ O ₃ +PMMA	4,9±0,5	27±6	5,7±0,7	5±2
Al ₂ O ₃ + PS	4,8±0,5	19±8	4,0±0,7	4±1
Al ₂ O ₃ +PVDF	5,6±0,7	19±5	4,1±0,5	5±3
Al ₂ O ₃ +PVA	4,8±0,9	75±5	4,1±0,5	17±12

Na Figura 4.23, apresenta-se a densidade de corrente em função do campo para os filmes recobertos com PMMA, PS, PVDF e PVA. O comportamento geral das curvas de J versus E é bastante complicado. Por exemplo, as amostras com PMMA apresentam três patamares. Para os outros isolantes observa se também diferentes patamares, mas de forma mais aleatória. Contudo pode se afirmar que todas as amostras apresentam um comportamento semelhante até um campo elétrico de 1 MV/cm, com uma densidade de corrente na ordem de 10^{-10} A/cm². Este valor é 2 ordens de grandeza menor que o encontrado para os filmes de Al₂O₃ sem recobrimento. Com aumento do campo elétrico, a partir de 1 MV/cm, as amostras recobertas com PS e PVDF e principalmente, PVA, tem um aumento abrupto da densidade de corrente.

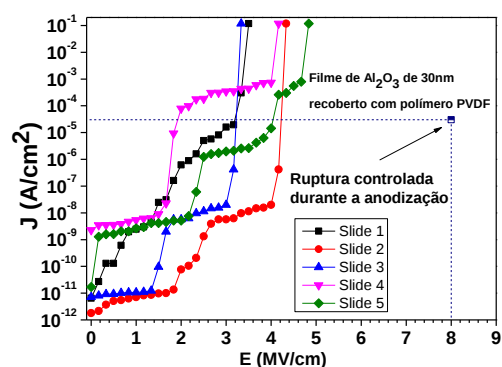
a)



b)



c)



d)

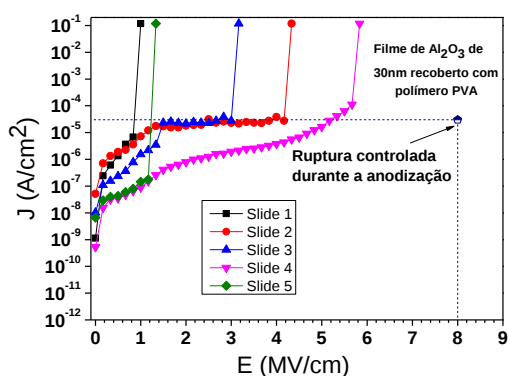


Figura 4.23: a) Gráfico de densidade de corrente versus do campo elétrico para amostras de Al_2O_3 recoberto com PMMA. b) PS. c) PVDF e d) PVA. Obs.: 1) As cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras.

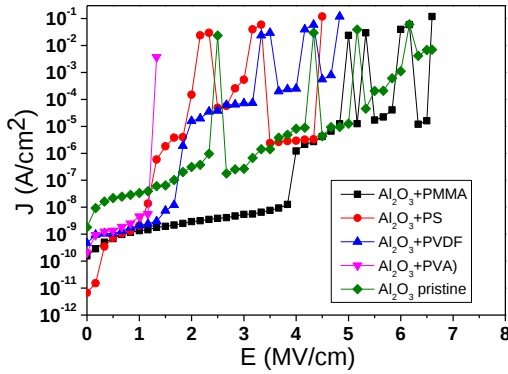
De forma geral pode se afirmar que as curvas mostradas na Figura 4.23 mostram uma dependência exponencial da densidade de corrente com o campo elétrico do tipo $J = Ce^{nE}$. As amostras recobertas com PMMA têm o comportamento mais uniforme, no entanto tem uma variabilidade muito grande. Em variações exponenciais deste tipo, o fator n nos indica o tipo de regime predominante. Por exemplo, se $n = 1$ o regime ôhmico e $n = 2$ tem-se regime de cargas espaciais.

Observa-se na Figura 4.23 que para campos muito baixo n varia entre 2 e 10, para campos intermediários, onde se observa um patamar tem-se $n \sim 0,2$, e para o terceiro estágio em todas curvas tem-se $n \sim 1$. Para os outros isolantes há ainda uma dispersão maior. Como as correntes variam muitas ordens de grandeza, seria desejável melhor controle experimental para uma análise mais confiável, por exemplo, com o uso de anel de guarda metalizado, permanência da amostra no vácuo por períodos prolongados, “limpeza elétrica” com aplicação de ciclos prévios de polarização, bem como adequação da taxa de variação temporal do campo. Contudo, como o objetivo é avaliar qual isolante produz melhor resultado para uso em eletrônica orgânica, pode-se afirmar que estas medidas cumprem a função esperada.

Para esta avaliação comparativa, mostra-se na Figura 4.24 conjuntamente a melhor curva de cada um dos gráficos da Figura 4.23 (menor corrente e menor variabilidade). Observa-se que todos os polímeros usados na cobertura do Al_2O_3 produziram uma queda na corrente de aproximadamente uma ordem de grandeza em baixos campos. Esta análise comparativa parece indicar que o PMMA apresenta o melhor resultado. Na Figura 4.24b apresenta-se ainda a curva média das correntes em

filmes de Al_2O_3 sem cobertura e com cobertura de PMMA. Observa-se que em média os filmes de Al_2O_3 recoberto com PMMA apresentam correntes de duas ordens de grandeza menores sem nenhum tratamento.

a)



b)

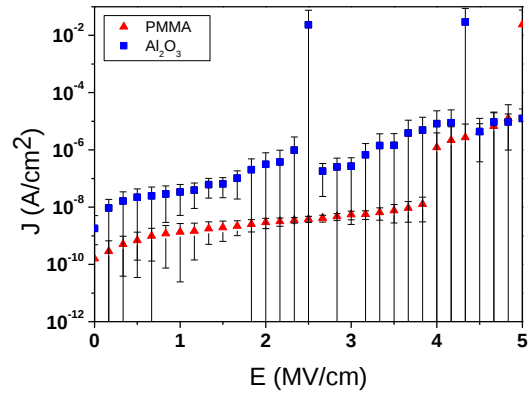


Figura 4.10: a) Curvas de corrente em função campo para amostras de Al_2O_3 e Al_2O_3 recoberto com PMMA, PS, PVDF e PVA e b) Média das correntes obtida com 10 amostras de Al_2O_3 e 10 amostras de Al_2O_3 recoberto com PMMA.

4.5. Estudo de dispositivos MIS usando filmes de Al_2O_3

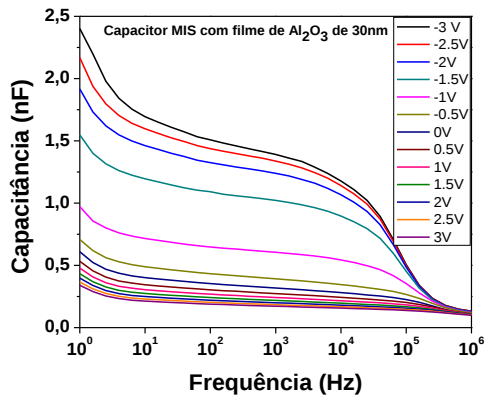
Medidas elétricas foram realizadas em um capacitor MIS, preparados pela deposição de um filme fino de P3HT pela técnica de *spin-coating* sobre um filme de Al_2O_3 de 30 nm. Ressalta-se este dispositivo foi preparado usando-se máscara de sombra para transistor.

Nesta seção são apresentadas as medidas de capacitância e perda dielétrica em função da frequência e da tensão. Os parâmetros mais importantes que serão calculados são: resistividade do P3HT (ρ), densidade de dopagem (N_a) e a mobilidade dos portadores do P3HT (μ).

Na Figura 4.25a representa o gráfico da capacitância em função da frequência e 4.25b o gráfico de perda dielétrica em função da frequência para diferentes

polarizações do *gate*. Observa-se que as curvas de perda *versus* frequência apresentam um pico cujo máximo está na faixa 10^5 Hz. No gráfico de capacitância por frequência, observa-se um patamar em frequências intermediárias. Em baixas frequências tanto a perda dielétrica quanto a capacitância apresentam valores elevados devido a correntes de fuga.

a)



b)

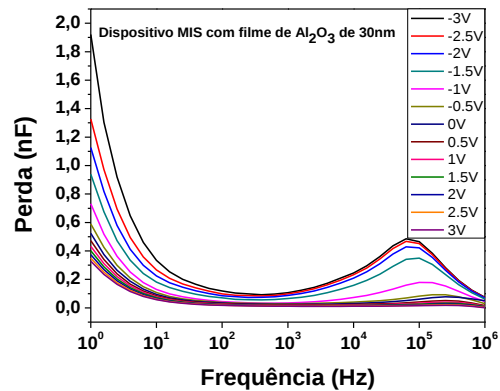


Figura 4.11: Medida de capacitância e perda dielétrica *versus* frequência, variando a tensão no *gate* em capacitor MIS de Al_2O_3 sem tratamento de superfície e P3HT. Obs. Estas curvas foram obtidas com medidas realizadas usando eletrodos metalizados com a máscara de transistor, como mostra a Figura 3.15.

Na Figura 4.26 mostra-se a capacitância em função da tensão obtida a 1 kHz. Observa-se claramente a variação da capacitância indo do regime de acumulação (tensões negativas) para depleção (tensões positivas). Devido à alta constante dielétrica do Al_2O_3 e do fato, de se tratar de filmes muito finos pode se observar a curva inteira com a tensão variando no intervalo de -3 a 3V. As curvas de capacitância e perda dielétrica em função da tensão e da frequência permite calcular a densidade de portador e a mobilidade do semiconductor.

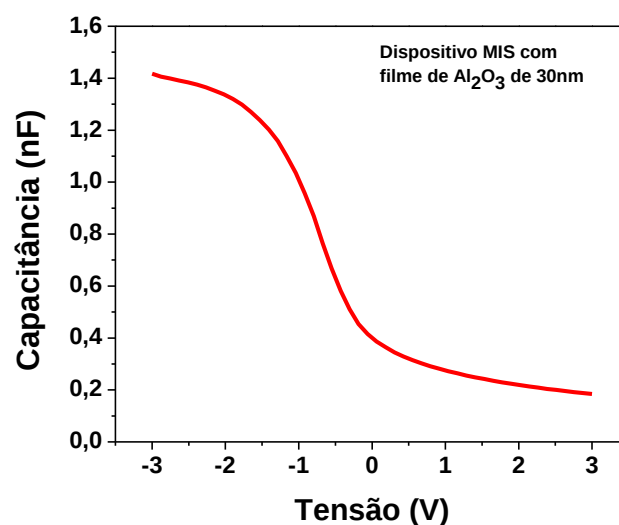


Figura 4.12: Medidas de capacitância versus tensão em um capacitor MIS, com isolante de Al_2O_3 de 30 nm, em frequência fixa de 1 kHz. Obs. Esta medida foi realizada em amostras com eletrodos metalizados com a máscara para transistor mostrada na Figura 3.15.

Na tabela 4.15 são mostrados os valores (C_I , C_S e f_R) obtidos diretamente das curvas experimentais, e os valores de condutividade (σ), mobilidade (μ) que foram calculados pelas expressões mostradas no item 2.

Tabela 4.15: Parâmetros calculados para o capacitor MIS de Al_2O_3 de 30 nm com P3HT.

Parâmetro	Valor	Observações
C_I	1,54 nF *	Obtida da curva de $C \times V$.
C_S	$9,22 \times 10^{-11} \text{ F}$	Obtida da curva de $C \times V$.
d_I	30 nm	Espessura do isolante.
d_S	179 nm	Espessura do semiconductor.
f_R	10^4 Hz	Obtido da curva de perda por frequência Fig. 2.6 b).
τ	10 μs	Calculado da Equação 2.4
R_S	$2,45 \times 10^3 \Omega$	Calculado pela Equação 2.5
σ	$11,6 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$	$R = \rho \frac{d_s}{A} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$
N_A	$4,15 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	Densidade de estados superficiais.
μ	$1,76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	Mobilidade de portadores.

*Obs. Como se trata de medida realizada em amostras com eletrodos metalizados com a máscara para transistor, mostrada na Figura 3.15, a área dos eletrodos é de $6,26 \times 10^{-7} \text{ m}^2$.

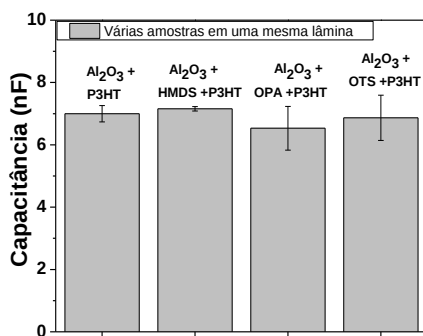
Resultados obtidos acima para o capacitor MIS confirmam que os filmes de Al_2O_3 produzidos podem ser utilizados como camada isolante para a fabricação de dispositivos para eletrônica orgânica. As vantagens do Al_2O_3 são sua alta constante dielétrica e a possibilidade de crescer filmes finos (30 nm de espessura) com boa

qualidade, isto é, tem-se a possibilidade de fabricar dispositivos que podem operar em baixa tensão < 3 V.

Dispositivos MIS usando Al_2O_3 tratado a superfície com SAMs

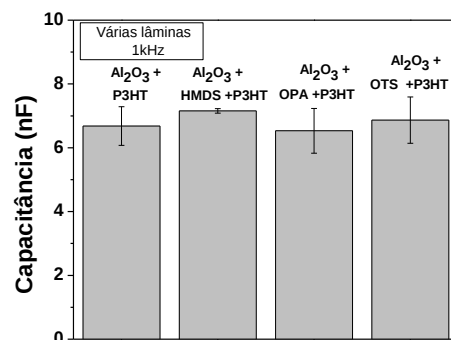
Neste item são analisadas medidas capacitância do isolante (C_I), densidade de portadores (N_a), comprimento de *Debye* (l_D) e capacitância de *flatband* (C_{FB}) obtidas em um capacitor MIS, usando o filmes de Al_2O_3 com aplicação de SAMs de HMDS, OPA e OTS. Também se mediu a densidade de corrente em função do campo e o campo de ruptura (E_{Bk}). O comprimento de Debye foi calculado conforme a Ref.[78], e representa a distância média a partir da interface onde estão distribuídas as cargas e depende da densidade de estados interfaciais. Na Figura 4.27 mostra-se os resultados dos parâmetros citados acima para 6 amostras em uma mesma lâmina (gráficos à esquerda) e para 6 amostras de lâminas diferentes (gráficos a direita). Observa-se que para o capacitor o MIS a variabilidade é similar nos dois conjuntos de dados.

a)

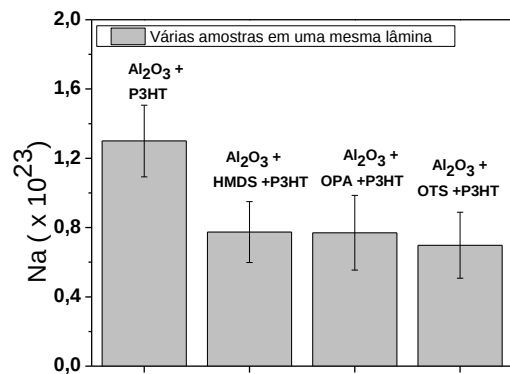


b)

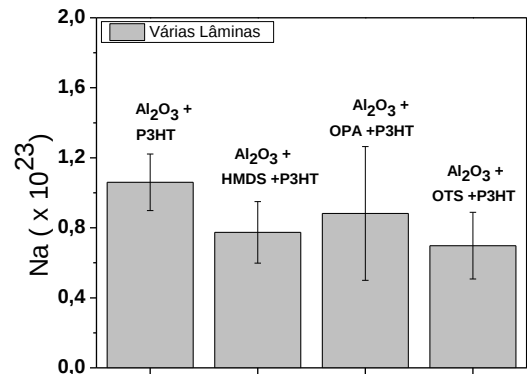
f)



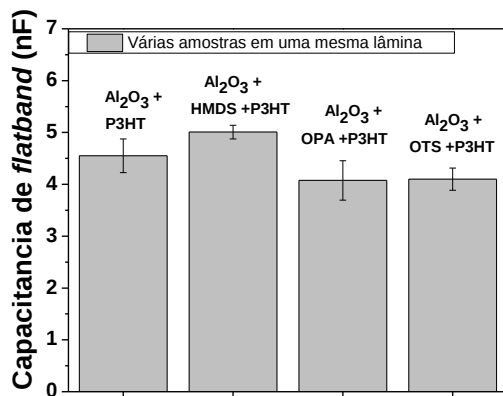
g)



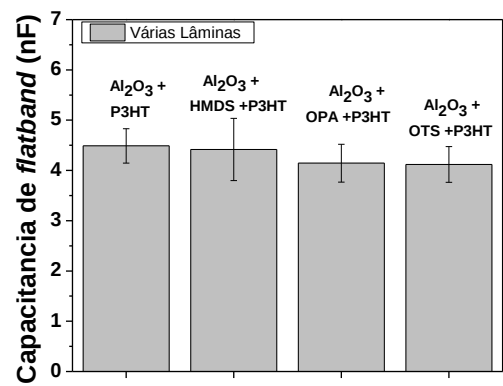
c)



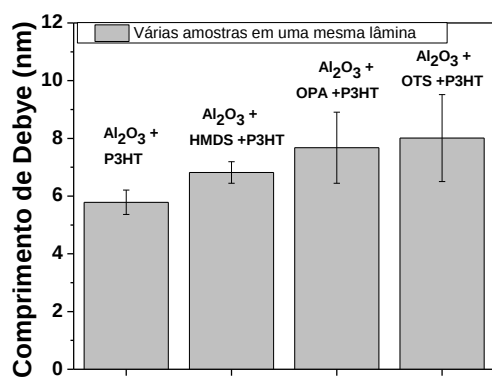
h)



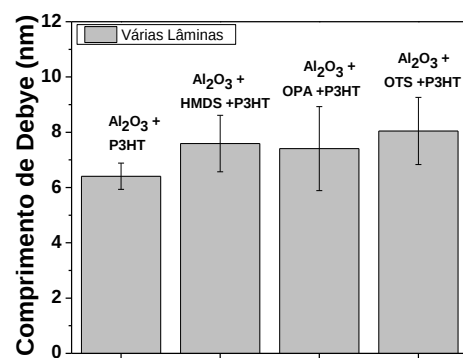
d)



i)



e)



j)

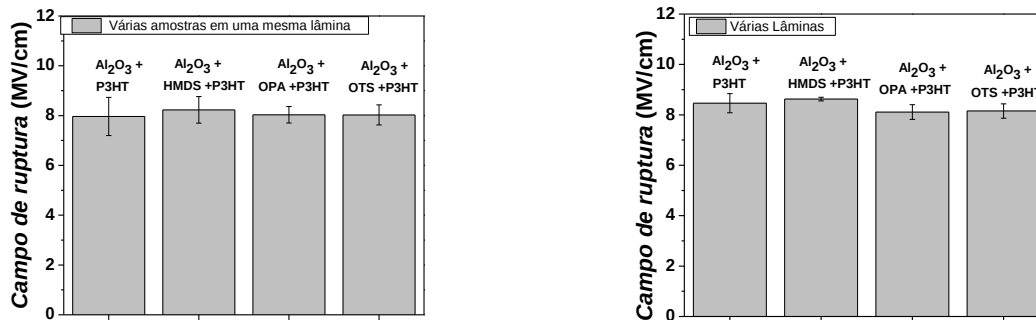
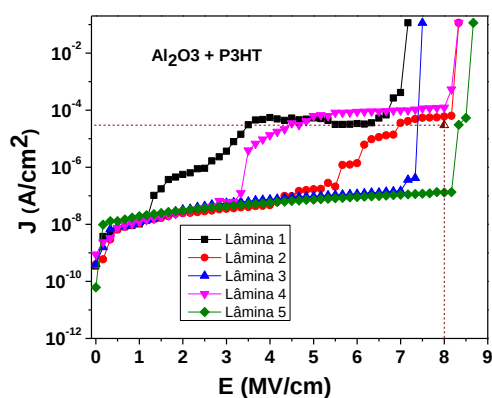


Figura 4.27: a) Capacitância, b) densidade de portadores, c) tensão de *flat Band*, d) comprimento de Debye e, e) campo de ruptura (E_{BK}) em capacitores MIS preparados com Al_2O_3 , e óxidos tratados com HMDS, OPA e OTS, em 6 amostras diferentes numa mesma lâmina; f) Capacitância, g) densidade de portadores, h) tensão de *flat Band*, i) comprimento de Debye e j) campo de ruptura (E_{BK}) em capacitores MIS preparados com Al_2O_3 , e óxidos tratados com HMDS, OPA e OTS, em 6 amostras de lâminas diferentes.

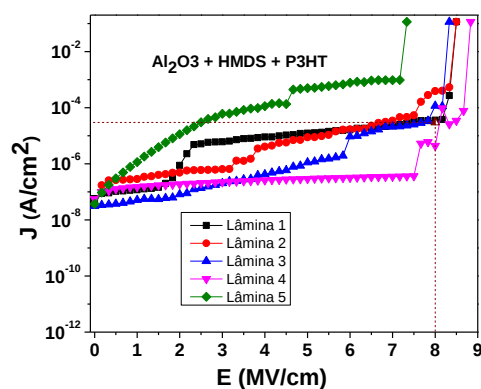
Os resultados mostrados na Figura 4.27 permitem concluir que tratamentos de superfície com HMDS, OPA e OTS não alteram a capacitância, a tensão de *flatband* e nem o campo de ruptura. No entanto, a densidade de portadores e o comprimento de Debye variam com o tratamento de superfície. O tratamento por OTS, também apresentou uma diminuição no número de portadores e um aumento no comprimento de Debye.

Na Figura 4.28 mostra-se a densidade de corrente em função do campo elétrico medida em um capacitor MIS com o Al_2O_3 sem tratamento e tratado com HMDS, OTS e OPA. Neste caso, a medida é feita em acumulação, quando os portadores majoritários se acumulam na interface do semiconductor com o isolante. Pode-se afirmar que a principal diferença observada nestas curvas em relação àquelas obtidas com os capacitores MIM é que o campo de ruptura dielétrica é muito maior para a configuração de capacitor MIS.

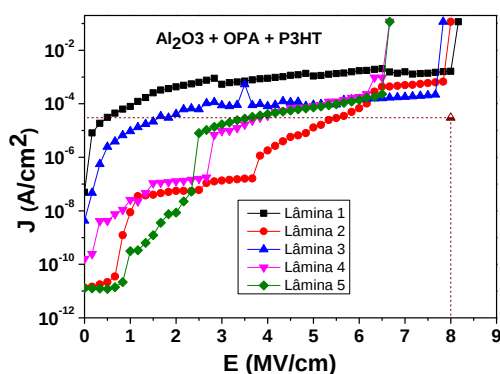
a)



b)



c)



d)

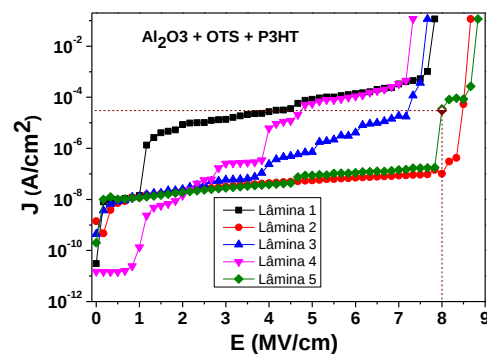


Figura 4.28: Densidade de corrente em função do campo para cinco capacitores MIS de Al_2O_3 e Al_2O_3 tratado com HMDS, OPA e OTS. Obs.: 1) as cores na figura a tem função unicamente de distinguir as diferentes amostras.

Na Figura 4.29 apresenta-se uma curva de capacitância *versus* tensão de um capacitor MIS sem tratamento, variando a tensão em ciclo entre -5 a 2 V. A variação da tensão em ciclo apresenta uma histerese, onde a diferença entre as da curva de capacitância nos dá a carga retida em armadilha durante o ciclo de medidas.

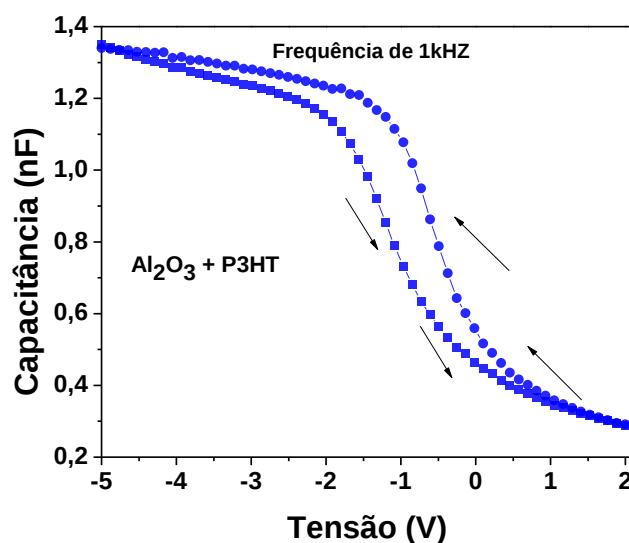


Figura 4.29: Capacitância *versus* tensão para um capacitor MIS de Al_2O_3 de 30 nm e P3HT durante um ciclo (ida e volta) de variação de tensão desde -5 a 2 V a uma taxa de 0,5 V/s.

A seguir apresenta-se na Figura 4.30 medidas em capacitores MIS com filme de Al_2O_3 recoberto com isolante polimérico PMMA, PS, PVDF e PVA. A taxa de variação da tensão foi de 0,5 V/s. Ressalva-se que o semicondutor foi depositado utilizando a técnica de LS, pois o solvente utilizado no semicondutor, neste caso o clorofórmio, dissolve os polímeros PS e PMMA o que dificulta o uso da técnica de *spin-coating*.

Observa-se em todas as curvas de capacitores MIS na Figura 4.30 uma histerese. Mas, esta tem a menor área em amostra de Al_2O_3 recoberto com PMMA e maior área nos recobertos com PVA. Na Tabela 4.14 mostra os parâmetros densidade de portador (N_{SS}), tensão de *flat band* (ida e volta), deslocamento na tensão de *flat band* (ΔV_{FB}) densidade de portadores, comprimento de Debye, capacitância do isolante (filme de Al_2O_3 + isolante polimérico) e espessura do isolante polimérico. Observa-se na tabela que o comprimento de Debye é maior quando a densidade de portadores é menor e pode-se concluir que o isolante usado para recobrir o filme de Al_2O_3 produz grandes modificações na performance do dispositivo.

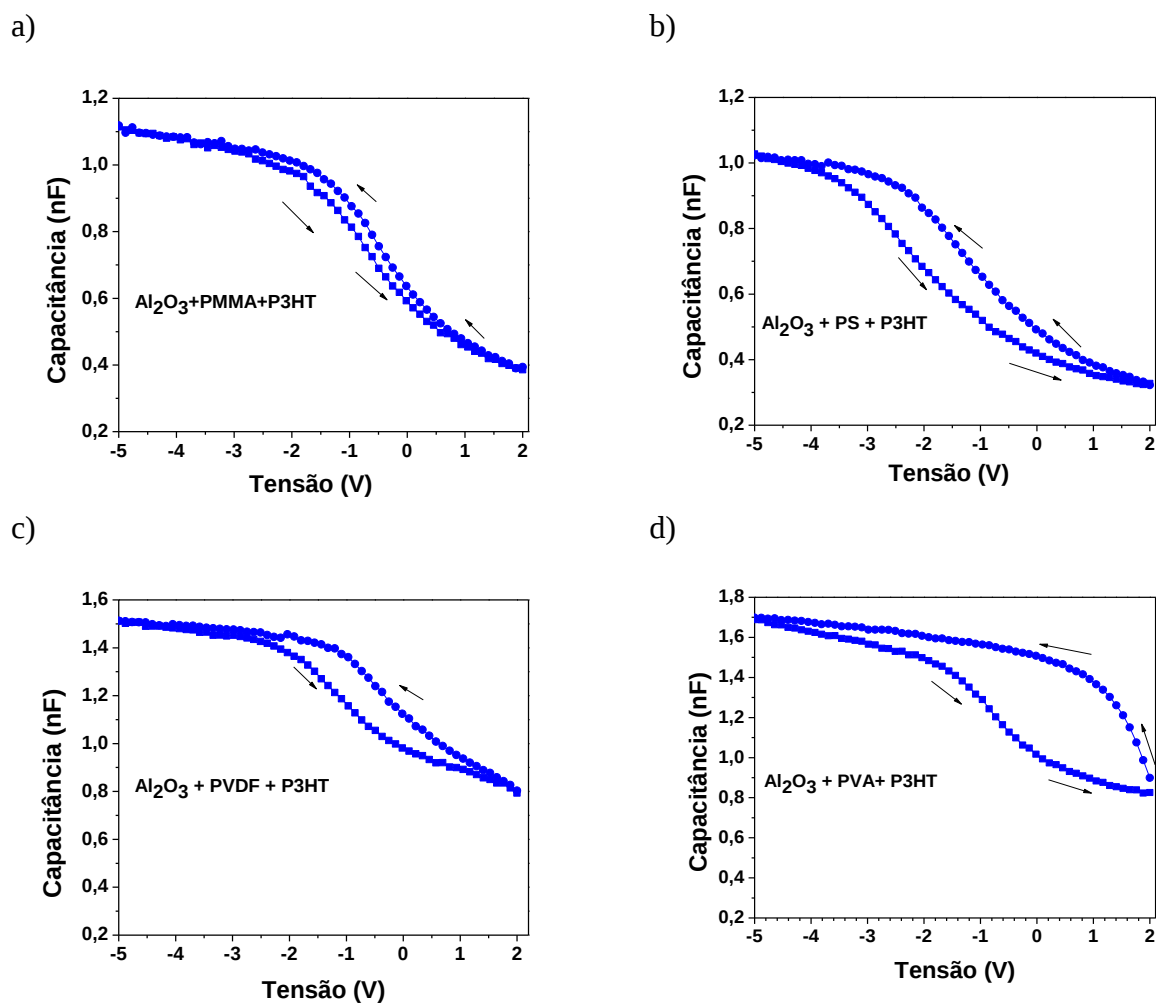


Figura 4.3013: Medidas de capacitância *versus* tensão para um capacitor MIS usando filmes de Al_2O_3 de 30 nm e P3HT, sendo o Al_2O_3 recoberto com o polímero isolante, a) PMMA, b) PS, c) PVDF e d) PVA. A medida foi realizada durante um ciclo (ida e volta) de variação de tensão desde -5 a 2 V a uma taxa de 0,5 V/s.

Tabela 4.16: Densidade de estados, tensão de *flat band*, densidade de portadores, comprimento de Debye, capacitância em acumulação e espessura do filme isolante recobrindo o filme de Al_2O_3 .

	N_{ss} $\times(10^{14})$	V_{FB_ida} (V)	V_{FB_volta} (V)	ΔV_{FB}	$N_A \times$ (10^{23})	λ_D (nm)	$C_{médio}$ (nF)	d (nm)
Al_2O_3	3,27	1,79	1,08	0,71	6,43	2,58	1,35	30,00
PMMA	0,94	0,84	0,61	0,23	6,39	2,60	1,11	03,10
PS	2,93	2,98	2,03	0,95	5,61	2,77	1,03	03,31
PVDF	2,71	1,91	0,96	0,95	0,31	1,16	1,68	*
PVA	8,70	2,7	0,61	2,09	0,01	0,65	1,51	*

*Não foi possível calcular os valores de espessura do filme polimérico devido, provavelmente a fugas por corrente lateral, o que é comum na máscara de transistor usada neste experimento.

4.6. Transistor

Na Figura 4.31, são apresentadas a curva de saída de um transistor preparado sobre filme de Al_2O_3 de 30 nm de espessura conforme descrito no item de materiais e métodos. A curva de saída foi obtida variando a tensão entre o dreno e a fonte de 0 a -10 V e no *gate* de 3 a -3 V, conforme indicado no gráfico. A corrente I_{ds} é da ordem de dezenas nanoampère no estado ligado. Observa-se que o dispositivo vai da acumulação (ligado), para a depleção (desligado) quando a tensão de *gate* varia -10 a 3 V. Esse chaveamento em tensões relativamente baixas é uma das principais vantagens do Al_2O_3 como isolante de *gate* em um dispositivo MIS. Observa-se ainda uma dispersão nas origens das curvas. Isso ocorre devido a corrente de fuga, de condução através do filme de Al_2O_3 , que neste caso varia entre 0 a 3 nA. Embora esta corrente de fuga seja baixa, ela não é desprezível porque a corrente I_{ds} também é baixa.

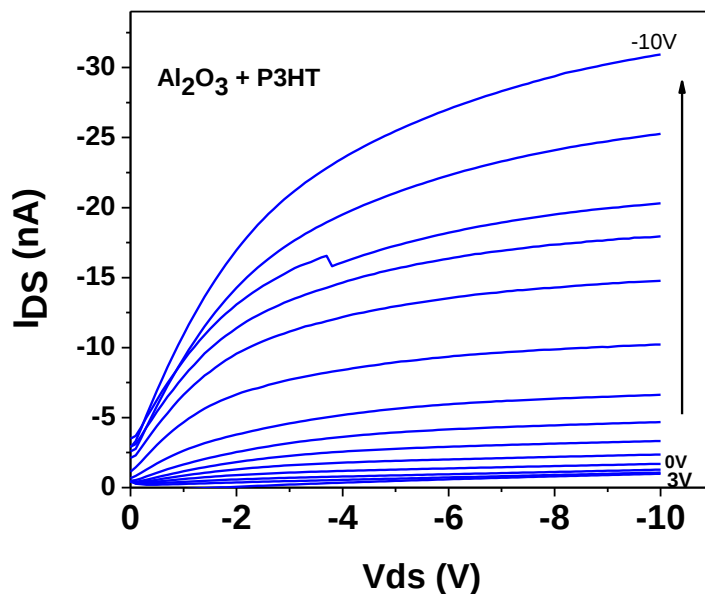
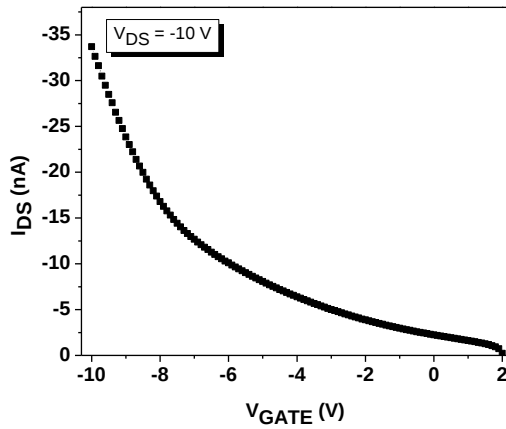


Figura 4.31: Curva de saída para um transistor o Al_2O_3 de 30 nm espessura e P3HT, para tensões de *gate* variando de 3 V a -10 V com variação de 1 V.

Na Figura 4.32a, mostra as curvas de transferência. Na Figura 4.32b mostra-se o gráfico da raiz quadrada da corrente *versus* tensão do *gate*. Nesta curva é traçada

uma reta tangente, extrapolando até o eixo (tensão do *gate*), cujo valor nos dá a tensão na qual o esse dispositivo começa a funcionar, (*Tensão de Theshold*) este é $V_{th} = -6$ V.

a)



b)

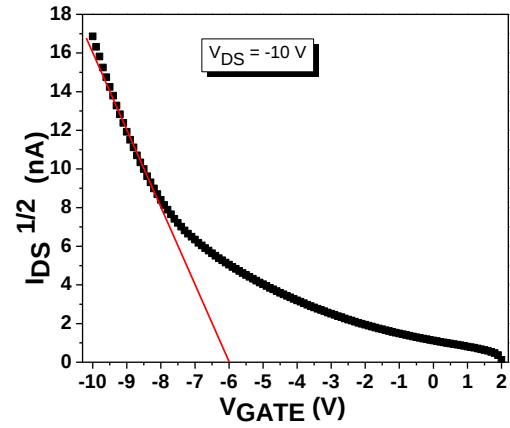


Figura 4.32: a) Curva de transferência. b) Raiz quadrada da corrente versus a tensão.

Os resultados mostrados nesta seção, embora preliminares, comprovam que os filme de Al_2O_3 preparados e caracterizados neste trabalho apresentam bons resultados quando usado como isolante no *gate* em OFETs.

5. CONCLUSÃO

Como conclusão geral pode se dizer que esta tese traz duas contribuições principais. A primeira diz respeito ao estudo do tempo de cura. Mostra-se que o processo de “densificação” só predomina nos primeiros 20 s e que não há corrosão. O segundo refere ao tratamento de superfície nos filmes de Al_2O_3 . O tratamento mais efetivo, para melhorar as características elétricas, é o recobrimento com uma camada de PMMA, que reduz a corrente de fuga em torno de 2 ordem de grandezas e diminuem os estados interfaciais.

No entanto os resultados apresentados abordam diferentes aspectos sobre a preparação e caracterização de filmes de Al_2O_3 por anodização, sendo que as várias conclusões são sumarizadas a seguir.

- O processo de anodização permite preparação de filmes com bom controle de espessura, apresentando uma variação de $(2,5 \pm 0,8)\%$. A variabilidade da capacitância e $\tan \delta$, num mesmo slide, é muito pequena menos que 0,3%. No entanto, a variabilidade de lâminas diferentes é bastante significativa, é da ordem de $(12,1 \pm 6,1)$ nF.
- Na etapa II não predomina nenhum processo de corrosão. É observada apenas a corrente devido ao adensamento somada com a corrente de condução. Este processo é observado mesmo para períodos longos (de 1000 s) de aplicação de tensão constante. Também não se observa variação significativa em função do tempo de cura.
- Os óxidos por anodização apresentam constante dielétrica de ~ 7 , $\tan \delta$ na ordem de 10^{-3} , a resistividade na ordem de $10^{13} \Omega\text{cm}$ e campo de ruptura de ~ 5 MV/cm

- Os tratamentos com HMDS, OPA e OTS não alteram a capacitância, a tensão de *flatband* e nem o campo de ruptura. No entanto, a densidade de portadores e o comprimento de Debye variam com o tratamento. O tratamento por OTS, também apresentou uma diminuição no número de portadores e um aumento no comprimento de Debye.
- Observa-se que em média filmes de Al_2O_3 recobertos com PMMA apresentam correntes de duas ordens de grandeza menores que nos não tratados.

Em síntese demonstra-se com este trabalho que os filmes de óxido de alumínio crescidos por anodização com tratamento de superfície pelo recobrimento com PMMA é um material dielétrico apropriado para o uso em OFETs

6. BIBLIOGRAFIA

1. M. Pope, M.; H. P. Kallmann; P. Magnante. *Electroluminescence in organic crystals*. Journal of Chemical Physics, v. 38, p. 2042 (1963).
2. E. Gurnee ; R. Fernandez. US Patent 3172862 (1965).
3. W. Helfrich, W. G. Schneider. *Recombination radiation in anthracene crystals*. Physical Review Letters, v.14, p., 229-231 (1965).
- 4 R. Faez; C. Reis, C.; P. S. Freitas, O. K. Kosima; G. Ruggeri e M.A. De Paolim. *Polímeros condutores*. Química Nova na Escola, v. 11, p. 13-18 (2000).
- 5 C, Tang, S. V Slyke. *Eletrônica Orgânica : contexto e proposta de ação para o Brasil*. CGEE p.15 (2007).
- 6-E. Becker, , R. Parashkov, , G. Ginev, , D.Schneider, , S. Hartmann, F. Brunetti, T. Dobbertin, D. Metzdorf, T. Riedl, H. H. Johannes, and W. Kowalsky *All-organic thin-film transistors patterned by means of selective Electropolymerization*. Applied Physics Letters, v. 83, p.1910 (2003).
- 7-I. T. Almarza. *Interfacial Effects in Polymer MIS Devices*. PhD thesis, University of Wales, Bangor. (2004).
- 8- L. Wang, D. Fine, S. I. Khondaker , T. Jung, A. Dodabalapur. *Sub 10 nm conjugated polymer transistors for chemical sensing*. Sensors and actuators. v. 113, p.539 (2006).
- 9- G. Wang, D. Moses, A. J. Heeger, H.M.Zhang, M. Narasimhan, R. E. Demaray. *Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high dielectric constant gate insulator..* Journal of Applied Physics, v. 95, p.11 (2004).
- 10 J. Chen, et al. *High Definition Digital Fabrication Of Active Organic Devices by Molecular Jet Printing*; Advanced. Functional. Materials. v. 17, p. 2722-2727 (2007).
- 11 - S.H. Eom, et al. *Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer*; Organic Electronic, v. 10, p. 536-542 (2009).
- 12 C.N. Hoth, et al. *High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends*; Advanced Materials, v.19, p.3973-3978 (2000).
- 13 C.N. Hoth, et al. *On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells*; Journal of Material Chemistry, v. 19, p. 5398-5404 (2009).
- 14 T. Kawase, et al. *Inkjet printing of polymer thin film transistors*; Thin Solid Films, p. 279-287 (2003).
- 15 D. Kim, et al. *Organic Thin Film Transistor Using Silver Electrodes By The Ink-Jet Printing Technology*; Thin Solid Films, v.515, p. 7692-7696 (2005).
- 16 http://www.printedelectronicsworld.com/articles/emagin_building_next_generation_oled_deposition_machine_00002537.asp (acessado em 17/02/2012).
- 17 <http://news.bbc.co.uk/2/hi/technology/7085166.stm> (acessado em 17/02/2012).
- 18 http://www.printedelectronicsworld.com/articles/uks_first_printed_lighting_panel_to_start_in_november_2010_00002532.asp (acessado em 17/02/2012).
- 19 Polymer Data Handbook, edited by J. E. Mark, Oxford University Press, New York, 1999.
- 20.H, Klauk., Organic Electronic: Materials, Manufacturing and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2006)

-
- 21 N. Alves, D. M. Taylor, *Determining the interfacial density of states in metal-insulator-semiconductor devices based on poly (3-hexylthiophene)*, Applied. Physics. Letters, v. 92 (2008).
 - 22 P. Vicca, S. Steudel, S. Smout, A. Raats, J. Genoe, P. Heremans, *A low-temperature-cross-linked poly(4-vinylphenol)gate-dielectric for organic thin film transistors*. Thin Solid Films v.519, p. 391-393(2010).
 - 23 E. M. Lopes, R. S. Ywata, N. Alves, F. M. Shimizu, D. M. Taylor, C. P. Watson, A. J. F. Carvalho, J. A. Giacometti, *Electrical characterization of poly(amide-imide)application in organic field effect devices*. Organic Electronics, v.13, p.2109-2117 (2012).
 - 24 M. Kaltenbrunner et al. *Anodized Aluminum Oxide Thin Films for Room-Temperature-Processed, Flexible, Low-Voltage Organic Non-Volatile Memory Elements with Excellent Charge Retention*; Advanced. Materials, v. 23, p. 4892-4896 (2011).
 - 25 A. Facchetti, M.H. Yoon, T.J. Marks; *Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics*; Advanced. Materials, v. 17, p. 1705-1725 (2005).
 - 26 .M.M. Lohrengel, Mater.Sci.Eng.R 11,243 (1993)
 - 27 - P. Firek, et al.*Electric Characterization And Selective Etching of Aluminum Oxide*; Plasma Process. Polym., v. 6, p. 840–843 (2009).
 - 28 A. Ortiza, et al; *Characterization Of Amorphous Aluminum Oxide Prepared by The Pyrosol Process.*; Thin Solid Films, v. 368, p. 74-79 (2000).
 - 29 M. Hasan, et al. *Low Temperature Aluminum Oxide Gate Dielectric On Plastic Film For Flexible Device Application*; Japanese Journal of Applied Physics, v. 49, p. 05EA01-1 05EA01-3 (2010).
 - 30 L.A. Majewski¹, R. Schroeder, M. Grell; *Flexible High Capacitance Gate Insulators For Organic Field Effect Transistors*; Journal. Physics D: Applied. Physics, v. 37, p. 21–24 (2004).
 - 31 E. Hourdakakis, A.G. Nassiopoulou; *High performance MIM capacitor using anodic alumina dielectric*; Microelectronic Engineering, v. 90, p. 12-14 (2012).
 - 32 A. Ionut, et al; *Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics*; Physica. Status Solid A, v. 209, p. 813-818 (2012).
 - 33 X.D. Dang, et al; *Aluminum oxide film as gate dielectric for organic FETs: Anodization and characterization*; v. 205, p. 626-632 (2008).
 - 34 M. Li, et al.*Gate bias stress stability under light irradiation for indium zinc oxide thin-film transistors based on anodic aluminium oxide gate dielectrics*; Journal of. Physics. D: Applied Physics, v. 44, p. 455102-455106 (2001).
 - 35 M. Kaltenbrunner et al; *Anodized Aluminum Oxide Thin Films for Room-Temperature-Processed, Flexible, Low-Voltage Organic Non-Volatile Memory Elements with Excellent Charge Retention*; Advanced. Materials, v. 23, p. 4892-4896 (2011).
 - 36 - C.-H. Huang, et al; *Charge trapping behavior of SiO₂-Anodic Al₂O₃-SiO₂gate dielectrics for nonvolatile memory applications*; Solid-State Electronics, v. 53, p. 279–284 (2009).
 - 37 T.W. Hicckmott; *Voltage-dependent dielectric breakdown and voltage-controlled negative resistance in anodized Al–Al₂O₃–Au diodes*; Journal of. Applied. Physics. v. 88, p. 2805-2812 (2000).

-
- 38 C.Y. Chang, G-J. Wang; *Anodic oxide aluminum diodes*; Japanese Journal of Applied Physics, v. 50, p. 075201-075204 (2001).
 - 39 T. T. Tang, et al; *Strong vertical alignment of liquid crystal on porous anodic aluminum oxide film*; Journal of. Display. Technology, v. 5, p. 350–354 (2009).
 - 40 C. Hong, et al; *Liquid crystal alignment in nanoporous anodic aluminum oxide layer for LCD panel applications*; Nanotechnology, v. 21,p. 285201 (2010).
 - 41 K.P.Pernstich, S.Hass, D.Oberhoff, C.Goldmann, D.J.Gundlach, B.Batlogg, A.N.Rashid, G.Schitter, Journal of Applied Physics, v. 96, p.6431-6438 (2004).
 - 42 T.W. Kelly, L.D. Boardman, T.D. Dunbar, D.V. Muyres, M.J. Pellerite, T.P. Smith, *High-Performance OTFTs Using Surface-Modified Alumina Dielectrics*, Journal of Physical Chemistry B, V.107, p. 5877-5881(2003).
 - 43 L.A. Majeswski, R. Schroeder, M.Grell, P.A. Glarvey, M.L. Turner, *High capacitance organic field-effect transistors with modified gate insulator surface*; Journal of Applied Physics, v.. 96, p.5781-5787(2004).
 - 44 J.Tate, J.A. Rogers, C.D.W. Jones, B. Vyas, D.W.Murphy, W.Li, Z. Bao, R. E. Slusher, A. Dodabalapur, H. E. Katz, *Anodization and Microcontact Printing on Electroless Silver: Solution-Based Fabrication Procedures for Low-Voltage Electronic Systems with Organic Active Components*. Langmuir, v.16, p.6054-6060 (2000)
 - 45 Y.Iino, Y Inoue, Y. Fujikake, H. Sato, M. Kawakita, S. Tokito, H. Kikuchi, Jpn. J. Appl.Phys., part 1 2003, 42,299.
 - 46 K.Shimizu, G.E. Brown, H. habazaki, K.Kobayashi, P.Skeldon, G.E. Thompson, and G.C. Wood, Electrochim. Acta ,v.44,p. 2297 (1999).
 - 47 J.R. Morlidge, K. Shimizu, P.Skeldon, G.E. Thompson, and G.C. Wood: *Formation of anodic alumina films in tungstate/ethylene glycol electrolyte*. Thin Solid Films, v.258, p.341-346 (1995).
 - 48 H.Y.Choi, S.H.Kim, J.Jang, : *Self-Organized Organic Semiconductor: From Materials to Device Applications*. Advanced Materials., v.16, p.732(2004).
 - 49 A.W. Hassel, D.Diesing, Thin Solid Films, v.414, p.296 (2000).
 - 50 Y.Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, T.N. Jackson. *Pentacene-Based Organic Thin-film Transistor*, IEEE Transactions on. Electron Devices, v.44, p.1325-1331 (1997).
 - 51 D. Knipp, R.A. Street, A. Volkel, J. Ho: *Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport*. Journal of. Applied. Physics, v.93, p.347(2003)
 - 52 . J.Lee. K. Kim, J.H. Kim, S. Im, D.Y. Jung: *Optimum channel thickness in pentacene-based thin-film transistor*. Applied Physics. Letters, v.82, p.4169 (2003).
 - 53 L.Fumagalli, D. Natali, M. Sampietro, E. Peron, F. Perissinotti, G.Tallarida, S. Ferrari; *Al₂O₃ as gate dielectric for organic transistors: Charge transport phenomena in poly-(3 hexythiophene) based devices*. Organic Electronics, v.9, p.198-208 (2008).
 - 54 A.Deiy; A.Singh; A Kalita; D.Das ; P.K.Yyer. *High Performance, Low Operating Voltage n-Type Organic Field Effect Transistor based on Inorganic-Organic Bilayer Dielectric System*. Journal of Physics, v.704, p.1-8 (2016)

-
- 55 T.W.Hicmott; *Electrolyte effects on charge, polarization, and conduction in thin anodic Al_2O_3 films.I. Initial charge and temperature-dependent polarization.* Journal of Applied Physics, v.102, p.093706 (2007)
 - 56 J. E Brady; G. E., Humiston: *Química Geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. V. 1,2.
 - 57 C. A., Ross; *Properties of radio frequency – sputtered alumina films on flat and grooved substrates.* Journal of Vacuum Science & Tecnology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 2511, p. 1996, (2014).
 - 58 . H.,J. OH;G.,S Park.,J.,G.Kim , Y.Jeong, C.,S.Chi, *Materials Chemistry and Physics*,(2005).
 - 59 J.W.Diggle; C.W.Downie; C.W.Goulding. *Anodic oxide films on aluminium.* Chem.Rev., v.69,p.365 (1969).
 - 60 L.A. Majeswski; R.Schroeder;M. Voigt.; M.Grell , *High performance organic transistors on cheap, commercial substrates.* Journal of Physics D: Applied Physics, v.37, p.3367(2004).
 61. L.A. Majeswski; M.Grell.; S.,D.Ogier; J.Veress. *A novel gate insulator for flexible electronics.Organic.Electronics.*,v.4,p.27-32 (2003).
 - 62 J.R. Morlidge, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, G.C. Wood. *Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium.* Electrochimica Acta, v.44 p.2423-2435(1999).
 - 63 A.C. Harkness, L. Young. *High Resistance Anodic Oxide Films on Aluminium.*Canadian. Journal of Chemistry, v.44, p. 2409-2413(1966).
 - 64 I. T. Almarza. *Interfacial Effects in Polymer MIS Devices.* PhD thesis, University of Wales,Bangor. (2004).
 - 65 E.Itoh; K.Miyairi. *Interfacial charge phenomena at the semiconductor/gate insulator interface in organic field effect transistor.* Thin Solid Films, v.499,p.95-103(2006).
 - 66.S. M. Sze; K. Ng. Kwork; *Physics of semiconductor devices*; New Jersey; Wily-Interscience;v.3; (2007).
 - 67 N. Alves; *Capacitores MIS baseados no poli(3-hexiltiofeno).* Tese (Livre Docência) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente,(2010).
 - 68 J.P.Colling; C. A.Colling; *Physics of semiconductor devices*; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow; Kluwer Academic Publishers; (2005).
 - 69 E. H. Nicollian; J. R. Brews; *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, Editora John Wiley & Sons, (2003).
 - 70 I. Torres; D. M. Taylor; *Interface states in polymer metal-insulator-semiconductor devices.* Journal of Applied Physics, v.98, p.073710 (2005).
 - 71 D. M. Taylor;N Alves; *Separating interface state response from parasitic effects in conductance.* Journal of Applied Physics, v.103, p.1-6 (2008).
 - 72 E.H. Nicollian; A. Goetzberger; *MOS study of interface-state time constant dispersion.* Applied Physics Letters, v.10, p.60 (1966).
 - 73 H,Minemawari et al. *Inkjet printing of single-cristal films.*Nature,v.475,p 364-367(2011).

-
- 74 J.A Martino; M.A Pavanello; P.B Verdonck. *Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, p. 75-106 (2003)
- 75 N. N. Tse, et al. *Persistent photoconductivity effects in printed n-channel organic transistors*. Journal of Applied Physics, v.113 p.094506 (2013)
- 76 B. E. Deal, *Standardized Terminology for Oxide Charge Associated with Thermally Oxidized Silicon*. IEEE Transactions. Electron Devices, v.27,p.606-60 (1980).
- 77 K.Piskorski; H.M. Przewlocki: *The methods to determine flat-band voltage V_{FB} in semiconductor of a MOS structure*. MIPRO (2010).
- 78 F.P. Sabino. *Estudo da foto capacitância em dispositivos MIS orgânicos*. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, (2012).
- 79 D.H. Kim, Y.D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y. H. Kim, J. I. Han, D.G. Moon, S. Park, T. Chang, C. Chang, M. Joo, C.Y. Ryu, K. Cho. *Enhancement of Field-Effect Mobility Due to Surface-Mediated Molecular Ordering in Regioregular Polythiophene Thin Film Transistors*. Advanced Functional Materials, v.15, p.77-82(2005).
- 80 L.A. Majewski, R. Schroeder, M.Grell,P.A. Glarvey, M.L. Turner, Journal of Applied Physics V.96, p.5781-5787 (2004).
- 81 R. J. Kline, M.D. McGehee, M. F. Toney. *Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors*.Nature Materials, v.5 p.222-228(2006).
- 82 Z.Jana, H. Sirringhaus. *Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors*. Chemical reviews, v.107 p.1296-1323(2007).
- 83 P.K. Karim. *Semiconductor junction gas sensors*. Chemical reviews, v.108 p.367-399(2008).
- 84 T. P. Silverstein. *Polarity, miscibility and surface tension of liquids*, Journal of Chemical. Education, v.70, p.253(1993).
- 85L. Yao;J HE. *Recent progress in antireflection and- self-cleaning technology from surface engineering to functional surfaces*. Progress in Materials Science, v.61, p. 94-143(2014).
- 86 S. Hoeiland,, et al. *The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles*. Journal of Petroleum Science and Engineering,v.30 p.91-103(2001).
- 87 D. J. Shaw.*Introdução à Química de Colóides e Superfícies*; Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed., 1975, S.P.;
- 88 A. W. Adamson, , A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*; A Wiley-Interscience Publication, 6ª Ed., 1997, N.Y.;
- 89 Xu, Li-Chong, and Christopher A. Siedlecki. *Effects of surface wettability and contact time on protein adhesion to biomaterial surfaces*. Biomaterials ,V.28, p.3273-3283(2007).
90. E.Barsoukov; J. RMacdonald.; *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley Interscience (2005).
- 91 N. W.Ashcroft; Mermin, N. D. *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers (1976).
- 92 L. A. Dissado; J.C. Fothergill. *Electrical degradation and breakdown in polymers*. v. 9. IET, (1992).

-
- 93 P. N. Murgatroyd. *Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect*. Journal of Physics D: Applied Physics. v. 3, p.151(1970).
 - 94 Hwang, Jaehyung, Alan Wan, and Antoine Kahn. *Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment of the field*. Materials Science and Engineering: R: Reports, v.64 p.1-31(2009).
 - 95 Simmons, John G. *Transition from electrode-limited to bulk-limited conduction processes in metal-insulator-metal systems* Physical Review, .v.166, p.912(1968).
 - 96 Ahmed, Mohammad, and Ivo Hummelgen. *Determination of electron and hole mobility in poly (3-hexylthiophene) using space-charge-limited-current measurements*. International Journal of Electroactive Materials, v.1,p.60-63(2013).
 - 97 J. G.Simmons. *Poole-Frenkel Effect in Metal-Insulator-Metal Systems*, Physical Review, v. 155, p. 657 (1967).
 - 98 Roberts, Gareth Gwyn, Norman Apsley, and Robert W. Munn. *Temperature dependent electronic conduction in semiconductors*. Physics Reports, v. 60, p.59-150(1980).
 - 99 Livshits, Alexander I., et al. *Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces*. Physical Review B, v. 59, p. 2436(1999).
 - 100 M. Flores; R.Rodriguez; R.Arroyo. Materials Letters,v.39,p.329,(1999)
 - 101 Moura,A.P.*Estudo das Propriedades Térmicas e Luminecentes de Blendas de PC\PMMA Dopadas com Complexos de Er⁺³,Tb⁺³ e Eu⁺³*. Dissertação de Mestrado.Maringá, PPGQ-UEM,(2006).
 - 102 A. M. Mark;,J.I. Kroschwitz. *In:Encyclopedia of polymer science and Engineering*.New York: Willey,(1986)
 - 103 R. Bonzanini. *Avaliação de propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)\argila processados por mistura no estado fundido*,(2004)
 - 104 D. S.Badu; K. G.Badu; W.T.Huan. *Effect of polystyrene aggregate size on strength and moisture migration characteristics of lightweight concrete*. Cement & Concrete Composites, v. 28, p. 520 – 527 (2006).
 - 105 V. G.Grassi; M. M. C.Forte; M. F.Dalpizzol. *Aspectos morfológicos e relaçãoestrutural-propriedades de poliestireno de alto impacto*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.11, p. 158-168 (2001).
 - 106 C. Wisniewski; G. F. L.Ferreira; R. M.Faria; J. A Giacometti. *Stable and metastable ferroelectric polarization analysed by the ramp voltage technique.Proceedings of 11th International Symposium on Electrets*. Melbourne: Piscatway, p.215 – 218 (2002).
 - 107 E.Fukada. *History e recent Progress in Piezoeletric Polymers*. IEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, v. 47 (2000).
 - 108 B.Zeytuncu et al. *Preparation and characterization of UV-Cured Hybrid polyvinyl Alcohol nanofiber membranes by electrospinninnig*. Materials Research, v. 17, p.565-569 (2014).
 - 109 F. L.Marten. *Vinyl alcohol polymers*, In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Overberger & Menges, v. 17 (1985).

-
- 110 I. B.Aranha; E. F.Lucas. *Poli(Ácool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocabônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 174-181 (2001).
- 111.T.Yamamoto; K.Sanechika; A.Yamamoto, Journal of Polymer Science: Polymer Letters, v.18 (1980).
- 112 J. W. P Lin.; L. P.Dudek, Journal of PolymerScience: Polymer Chemistry, v.18, p.2869 (1980).
- 113 C.W.Liang; T.C.Luo; M.S.Feng; H.C. Cheng; D.Su, Mater.Chem.Phys. v.43,p.166 (1996).
- 114.X.D.Dang;W.Plieth; ,S.Richter; M.Plotner; ,W.J.Fischer, Physics. State.Solid.,v.205,p. 626-632 (2008).
- 115 R.S.Yawata. *Caracterização de filmes finos de polímeros entrecruzáveis como camada dielétrica em dispositivos de eletrônica orgânica*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente (2012).
- 116 L.Anna, et al. *Molecular imaging of thermochromic carbohydrate-modified polydiacetylene thin films*. Langmuir , v.13 p.6524-6532 (1997).
117. F. M.Shimizu. *Fabricação e caracterização de filmes finos e ultrafinos de coroas de éter com azobenzene incorporado e estudo da birrefringência fotoinduzida*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente (2008).
- 118 R. Brown. *Pyrolytic methods in organic chemistry: application of flow and flash vacuum pyrolytic techniques*. Elsevier, V. 41. (2012).
- 119 G. Perednis; L. Gauckler. *Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis*; Solid States Ionics; v. 166, p 229-239 (2004).
- 120 P. Charpentier; P. Fragnaud; D. M. Schleich;E. Gehain. *Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature*; Solid States Ionics; v.135, p.373-380 (2000).
- 121 J. Will; et al. *Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, v.131 p.79-96 (2000).
- 122 P. Skeldon, K. Shimizu, G.E. Thompson, G.C. Wood,Surf. Interface Anal.v 5, p.247(1983).
- 123 C.W.Liang, T.C. Luo, M. S. Feng, H. C. Cheng, and D. Su, Mater.Chem. Phys. v.43,p.166 (1996).
124. GEEL,W.Ch.van, B. J. J.Schelen, Philips Research Rept. v.12, p.240 (1957).
- 125 L. Eckertova. *Physics of thin films*. Springer Science & Business Media, (2012).
- 126 A.K. Jonscher, Nature (London) v.264, p.673(1977).
- 127 A. k. Jonscher; *A new understanding of the dielectric relaxation of solids*; Journal of Materials Science, v.16, p. 2037-2060 (1981)
- 128 R. C. Buchanan. *Ceramic Materials for Electronics -Processing, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, NewYork (1986)
- 129 M.G.Say. *Eletricidade Geral: Fundamentos*, editora:Hemus,v.3 (2004).
- 130 M.Voigt,M.Sokolwski,.*Electrical properties of thin rf sputtered aluminium oxide films*. Materials Science e Engeneering B (2004).

-
- 131 A.Ortiz,J.C.Alonso,V.Pankov,A.Huanosta, E.Andrade.,Characterization of amorphous aluminium oxide films prepared by the pyrosol process. Thin Solid Films, v.368,p. 74-79 (2000).
- 132 Y.Q.Wu,H.C.Lin,P.D.Ye,G.D.Wilk.,Current transport and maximum dielectric strength of atomic-layer-deposited ultrathin Al_2O_3 on GaAs. Applied Physics Letters, v.90 (2007).
- 133J.Kolodzey,E.A.Chowdhury,T.Adam,G.Qui,I.Rau,J.O.Olowolafe,J.S.Suehle,andY.Chen.,Electrical Conduction and Dielectric Breakdown in Aluminium Oxide Insulators on Silicon.IEEE Transactions on Electron devices.,v.47,(2000).
- 134 MiozzoL.,Yassar A., Horowitz G., Surface engineering for high performance organic electronic devices: the chemical approach. Journal of materials Chemistry, 2010.